



HEINRICH HEINE
UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

**Triazol- und Imidazolylidene – von
elektronenarmen Carbenen zu lumineszenten
Komplexen**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Torsten Hölzel
aus Ratingen

Düsseldorf, Oktober 2019

aus dem Institut für Anorganische Chemie I, Abteilung für Metallorganik
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

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

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Christian Ganter

2. PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 22.11.2019

Diese Arbeit wurde in der Zeit von August 2016 bis Oktober 2019 am Institut für Anorganische Chemie I in der Abteilung für Metallorganik im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Christian Ganter angefertigt. In der Zeit von März 2018 bis Oktober 2019 wurde diese Arbeit finanziell von der Jürgen Manchot Stiftung durch ein Stipendium unterstützt.



Veröffentlichungen:

T. Hölzel, M. Otto, H. Buhl, C. Ganter, *Organometallics* **2017**, 36, 4443-4450. DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00670

„An extremely electron poor cationic triazoliumylidene N-heterocyclic carbene: Experimental and computational studies.“

A. Liske, L. Wallbaum, T. Hölzel, J. Föllner, M. Gernert, B. Hupp, C. Ganter, C. Marian, A. Steffen, *Inorg. Chem* **2019**, 58, 5433-5445. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00337

„Cu-F Interactions between Cationic Linear N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Pyridine Complexes and Their Counterions Greatly Enhance Blue Luminescence Efficiency“

Weitere Veröffentlichungen:

M. Hartmann, T. Zeier, F. Bernsdorff, V. Reichel-Deland, D. Kim, M. Hohmann, N. Scholten, S. Schuck, A. Bräutigam, T. Hölzel, C. Ganter, J. Zeier, *Cell* **2018**, 173, 456-469. DOI: 10.1016/j.cell.2018.02.049

„Flavin Monooxygenase-Generated N-Hydroxypipicolinic Acid Is a Critical Element of Plant Systemic Immunity“

Vortragsbeiträge:

Torsten Hölzel, 16th Ferrocene Colloquium **2018**, Freie Universität Berlin, Deutschland.

„Extremely Electron Poor Cationic Triazoliumylidene NHCs“

Posterbeiträge:

Torsten Hölzel, J. Nellesen, M. Pütz, C. Ganter, 17th Ferrocene Colloquium **2019**, Universität Rostock, Deutschland.

„Novel triazolylidenebased Ir(III) complexes as phosphorescent emitters“

Betreute Abschlussarbeiten:

Maximillian Otto, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität, **2017**.

„Beiträge zur Chemie der 1,2,4-Triazolylidene“

Philipp Schmeinck, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität, **2017**.

„Beiträge zur Chemie von NHC-Kupferkomplexen“

Maurice Pütz, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität, **2017**.

„Lumineszente cyclometallierte Iridium-NHC-Komplexe“

Meryem Terzi, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität, **2018**.

„Synthese und Eigenschaften neuartiger lumineszenter Kupfercarben-Komplexe“

Joscha Nellesen, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität, **2018**.

„Cyclometallierungsreaktionen zur Darstellung stark lumineszenter Ir(III)-NHC-Komplexe.“

Jasper Guhl, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität, **2018**.

„Cyclometallierungsreaktionen Triazolol-basierter Iridium-NHC-Komplexe“

Laura Stenzel, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität, **2019**.

„Synthese und Eigenschaften von N-Aryl, N'-Trityl-substituierten Imidazolen und deren Carbenkomplexen“

Egor Iwaschko, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität, **2019**.

„Beiträge zur Chemie von triazolbasierten lumineszenten Iridium-NHC-Komplexen“

Die folgende Tabelle und folgenden Abbildungen sind bereits in englischer Sprache veröffentlicht worden. Mit der Genehmigung der American Chemical Society sind diese entweder in die Arbeit übernommen oder für diese Arbeit übersetzt und abgeändert worden.

Tabelle: 5

Abbildungen: 36-41, 46-49, 50

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Hilfe und Unterstützung von zahlreichen Personen nicht möglich gewesen. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen involvierten Personen bedanken:

Mein größter Dank geht an Prof. Dr. *Christian Ganter* für die herzliche Aufnahme in das Institut. Für die hervorragende Betreuung und ausgesprochen große Hilfe während der gesamten Doktorarbeit möchte ich mich auch in aller Form bedanken. Neben seiner ständigen Ansprechbarkeit für wissenschaftliche Fragen war seine Tür auch zu jeder Zeit offen für private Anliegen. Noch einmal vielen Dank für diese Zeit!

PD Dr. *Klaus Schaper* möchte ich zunächst für die Bereitschaft danken das Zweitgutachten dieser Arbeit anzufertigen. Außerdem möchte ich mich bei Ihm für die Hilfestellungen bezüglich der NMR-Spektroskopie und anderer wissenschaftlicher Fragen bedanken. Zu guter Letzt waren auch die beiden Wanderausflüge unserer Arbeitskreise eine schöne und erholsame Abwechslung.

Für die tolle Arbeitsatmosphäre möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen bedanken, welche innerhalb der letzten Jahre im Institut waren: Dr. *Sebastian Appel*, *Peter Brüggemann*, *Linda Kronenberg*, *Annika Liske*, *Marius Molter*, *Victoria Pfennig*, *Sven Polle*, *Maurice Pütz* und *Philipp Schmeinck*.

Auch bei meinen Bachelorabsolventen *Maximilian Otto*, *Philipp Schmeinck*, *Maurice Pütz*, *Joscha Nellesen*, *Meryem Terzi*, *Jasper Guhl*, *Laura Stenzel* und *Egor Iwaschko* möchte ich mich herzlich für ihr Engagement und die sehr fleißige und ausgezeichnete Mitarbeit im Labor bedanken. Zusätzlich möchte ich mich noch bei den weiteren Forschungspraktikanten *Leonard Karl* und *Christian Wulkesch* für die Umsetzung meiner teils ambitionierten Ideen bedanken.

Alle chemischen Synthesen wurden durch verschiedene analytische Methoden überprüft. Für diese unzähligen Messungen danke ich Frau *Maria Beuer* (NMR-Spektroskopie), Herrn Dr. *Peter Tommes* und Herrn *Ralf Bürgel* (beide Massenspektrometrie) und Frau *Gaby Zerta* (Elementaranalyse).

Kristoffer Thom aus dem Arbeitskreis von Prof Dr. *Peter Gilch* danke ich für die Hilfe bei den Fluoreszenzmessungen.

Lars May aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* danke ich für die Hilfe bei den CV-Messungen.

Prof. Dr. *Andreas Steffen* und seinen Mitarbeitern danke ich für die Festkörperfluoreszenzmessungen meiner lumineszenten Komplexe und die damit verbundene Interpretation der Ergebnisse.

Ein weiterer Dank an Prof. Dr. *Christel Marian* für quantenchemische Rechnungen meiner Komplexe.

Vor allem für die Beantwortung von technischen Fragen und die Bereitstellung von weiteren Glasmaterialien und Chemikalien danke ich den technischen Mitarbeitern des Institutes der Anorganischen Chemie 1 *Birgit Tommes, Annette Ricken* und *Marcell Demandt*.

Ein weiterer ganz großer Dank geht an meine Familie und Freunde, die mich während der gesamten Zeit des Studiums und der Promotion unterstützt haben. Letztendlich möchte ich mich bei meiner Freundin *Vanessa* für alle Unterstützung in den letzten Jahren bedanken. Danke, dass du immer für mich da bist.

Der beste Weg, eine gute Idee zu haben, ist, viele Ideen zu haben.

Linus Pauling

Inhaltverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	XI
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Allgemeiner Teil	7
2.1 Historischer Überblick der Carbene	7
2.2 Stabilisierung von NHCs	11
2.3 Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften	13
2.4 Darstellung von NHC Vorläufern und deren Metallkomplexen	15
2.5 Cyclometallierungen	20
2.6 Lumineszenz in Metallkomplexen	22
2.6.1 Allgemeine Einführung.....	22
2.6.2 Lumineszenz in Iridium(III)-Komplexen	25
2.6.3 Lumineszenz in Kupfer(I)-Komplexen	27
3 Stand der Forschung	29
3.1 Elektronenarme <i>N</i> -heterocyclische Carbene.....	29
3.2 Lumineszente Kupfer(I)-Komplexe.....	34
3.3 Cyclometallierte Iridium(III)-Komplexe	39
4 Ergebnisse und Diskussion	47
4.1 Triazol(ium) basierte elektronenarme Carbene	47
4.1.1 Synthese der Carbenvorläufer	47
4.1.2 Einfluss der Substituenten auf das Carbenzentrum	53
4.2 IPr-Kupfer(I)-Pyridin-Komplexe	68
4.2.1 Linear vs. Trigonal-planar	68
4.2.2 Photophysikalische Eigenschaften.....	75
4.3 <i>N</i> -Tritylimidazolylienkupfer(I)-Komplexe.....	78
4.3.1 Synthese der Vorläufer und elektronische Eigenschaften	78
4.3.2 Kupfer(I)-Komplexe des <i>N,N</i> -Bistritylimidazolylidens	82
4.3.3 Photophysikalische Eigenschaften.....	94
4.3.4 Kupfer(I)-Komplexe der <i>N</i> -Tritylimidazolylidene	98

4.4	Cyclometallierte Iridium(III)-Komplexe auf Basis von Triazolonen	104
4.4.1	Synthese der Vorläufer und elektronische Eigenschaften	104
4.4.2	Cyclometallierungsreaktionen	109
4.5	Lumineszente Iridium(III)-Komplexe auf Basis von Triazolen	115
4.5.1	Synthese der Triazoliumvorläufer	115
4.5.2	Elektronische Eigenschaften der 1,2,4-Triazolylidene	118
4.5.3	Umsetzung zu Iridium(I)/Iridium(III)-Komplexen	124
4.5.4	Darstellung der lumineszenten Iridium(III)-Komplexe	136
4.5.5	Photophysikalische Eigenschaften der lumineszenten Iridium(III)-Komplexe	150
5	Ausblick	155
6	Zusammenfassung	157
6.1	Summary	167
7	Experimenteller Teil	177
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken	177
7.2	Verwendete Analytik	177
7.3	Verwendete Chemikalien	178
7.4	Synthesen und spektroskopische Daten	180
7.4.1	Darstellung von 5-(Dimethylamino)-1,4-dimethyl-1,2,4-triazol-1-iumiodid (4.4)	180
7.4.2	Darstellung von 3-(Dimethylamino)-1,2,4-trimethyl-1,2,4-triazol-1,2-diumdinitrat (4.2c)	181
7.4.3	Darstellung von 1,4-Dimethyl-3-nitro-1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.3d)	182
7.4.4	Darstellung von 1,2,4-Trimethyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dithion (4.5)	183
7.4.5	Darstellung von 1,2,4-Trimethyl-1,2,4-triazolidin-3,5-diselenon (4.6)	184
7.4.6	Darstellung von 1,2,4-Trimethyl-3-(methylselenoxy)-5-seleno-4,5-dihydro-1 <i>H</i> - 1,2,4-triazol-2-ium (4.7)	185
7.4.7	Darstellung von 1,2,3,4-Tetramethyl-5-seleno-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-2- iumtriflat (4.8)	186
7.4.8	Darstellung von Verbindung 4.9	187
7.4.9	Darstellung von Verbindung 4.10	188
7.4.10	Darstellung von Verbindung 4.11	189

7.4.11	Darstellung von Verbindung 4.12	190
7.4.12	Darstellung von Verbindung 4.14	191
7.4.13	Darstellung von Verbindung 4.15	192
7.4.14	Darstellung von Verbindung 4.16	193
7.4.15	Darstellung von Verbindung 4.17	194
7.4.16	Darstellung von Verbindung 4.18	195
7.4.17	Darstellung von Verbindung 4.19	196
7.4.18	Darstellung von 5-(Dimethylamino)-1,4-dimethyl-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-ium-3-selenolat (4.20).....	197
7.4.19	Darstellung von 5-(Dimethylamino)-1,4-dimethyl-3-(methylselenoxy)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.21).....	198
7.4.20	Darstellung von Verbindung 4.22	199
7.4.21	Darstellung von Verbindung 4.23	200
7.4.22	Darstellung von 2,4-Dimethyl-5-nitro-2,4-dihydro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-selenon (4.24).....	201
7.4.23	Darstellung von Verbindung 4.25	202
7.4.24	Darstellung von Verbindung 4.26	203
7.4.25	Darstellung von Verbindung 4.28a	204
7.4.26	Darstellung von Verbindung 4.28b	206
7.4.27	Darstellung von Verbindung 4.28c	208
7.4.28	Darstellung von 1,3-Bistritylimidazolium tetrafluoroborat (4.29).....	210
7.4.29	Darstellung von 1,3-Bistritylimidazol-2-selenon (4.30).....	211
7.4.30	Darstellung von 1-Methyl-4-trityl-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-ium triflat (4.31).....	212
7.4.31	Darstellung von 1-Phenyl-3-tritylimidazol-2-selenon (4.33a).....	213
7.4.32	Darstellung von 1-(4-Methoxyphenyl)-3-tritylimidazol-2-selenon (4.33b).....	214
7.4.33	Darstellung von 1-(4-Fluorphenyl)-3-tritylimidazol-2-selenon (4.33c).....	215
7.4.34	Darstellung von Verbindung 4.34	216
7.4.35	Allgemeine Darstellungsvorschrift zur Synthese der ITrCu(Pyridin/Chinolin)BF ₄ -Komplexe (4.35a-j).....	217
7.4.36	Darstellung von Verbindung 4.35a	218
7.4.37	Darstellung von Verbindung 4.35b	219

7.4.38	Darstellung von Verbindung 4.35c	220
7.4.39	Darstellung von Verbindung 4.35d	221
7.4.40	Darstellung von Verbindung 4.35e	222
7.4.41	Darstellung von Verbindung 4.35f	223
7.4.42	Darstellung von Verbindung 4.35g	224
7.4.43	Darstellung von Verbindung 4.35h	225
7.4.44	Darstellung von Verbindung 3.35i	226
7.4.45	Darstellung von Verbindung 4.35j	227
7.4.46	Darstellung von Verbindung 3.36	228
7.4.47	Darstellung von Verbindung 4.39a	229
7.4.48	Darstellung von Verbindung 4.41a	230
7.4.49	Darstellung von Verbindung 4.41b	231
7.4.50	Darstellung von 4-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-1,2,4-triazol-3-on (4.43b).....	232
7.4.51	Darstellung von 4-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-1,2,4-triazol-3-on (4.43c).....	233
7.4.52	Darstellung von 4-(4-Methoxyphenyl)-1,2-dimethyl-1,2,4-triazol-5-on-2-ium triflat (4.44b).....	234
7.4.53	Darstellung von 4-(4-Fluorphenyl)-1,2-dimethyl-1,2,4-triazol-5-on-2-ium triflat (4.44c).....	235
7.4.54	Darstellung von 4-(4-Methoxyphenyl)-1,2-dimethyl-5-selenoxo-1,2,4-triazolidin-3-on (4.45b).....	236
7.4.55	Darstellung von 4-(4-Fluorphenyl)-1,2-dimethyl-5-selenoxo-1,2,4-triazolidin-3-on (4.45c).....	237
7.4.56	Darstellung von Verbindung 4.46b	238
7.4.57	Darstellung von Verbindung 4.46c	239
7.4.58	Darstellung von Verbindung 4.47b	240
7.4.59	Darstellung von Verbindung 4.47c	241
7.4.60	Darstellung von Diphenyl-(4,6-dimethyl-1,3-phenylen)dicarbamat (4.48).....	242
7.4.61	Darstellung von <i>N,N'</i> -(4,6-Dimethyl-1,3-phenylen)bis-semicarbazid (4.49) ...	243
7.4.62	Darstellung von 4,4'-(4,6-Dimethyl-1,3-phenylen)bis(2,4-dihydro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on) (4.50).....	244

7.4.63	Darstellung von 4,4'-(4,6-Dimethyl-1,3-phenylen)bis(2-methyl-2,4-dihydro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on) (4.51)	245
7.4.64	Darstellung von 4,4'-(4,6-Dimethyl-1,3-phenylen)bis(1,2-dimethyl-5-oxo-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-2-ium)ditriflat (4.52).....	246
7.4.65	Darstellung von Verbindung 4.53	247
7.4.66	NMR-Versuche zur Darstellung der Verbindungen 4.54a-c	248
7.4.67	Darstellung von Verbindung 4.54b	249
7.4.68	Darstellung von Verbindung 4.54c	250
7.4.69	Darstellung von 4-(2,4-Difluorphenyl)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol (4.56d).....	251
7.4.70	Darstellung von 4-(3,5-Difluorphenyl)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol (4.56e)	252
7.4.71	Darstellung von 4-(3,4-Difluorphenyl)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol (4.56f).....	253
7.4.72	Darstellung von 1-Methyl-4-phenyl-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.57a)	254
7.4.73	Darstellung von 4-(4-Methoxyphenyl)-1-methyl-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.57b).....	255
7.4.74	Darstellung von 4-(4-Fluorphenyl)-1-methyl-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.57c).	256
7.4.75	Darstellung von 4-(2,4-Difluorphenyl)-1-methyl-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.57d).....	257
7.4.76	Darstellung von 4-(3,5-Difluorphenyl)-1-methyl-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.57e).....	258
7.4.77	Darstellung von 4-(3,4-Difluorphenyl)-1-methyl-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.57f).....	259
7.4.78	Darstellung von 4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-1-methyl-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.57g)	260
7.4.79	Darstellung von 1-Methyl-4-(4-(trimethylammonium)phenyl)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-iumditriflat (4.57h).....	261
7.4.80	Darstellung von 4-(4-Bromphenyl)-1-methyl-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.57i)	262
7.4.81	Darstellung von 2-Methyl-4-phenyl-2,4-dihydro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-selenon (4.58a).....	263
7.4.82	Darstellung von 4-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-2,4-dihydro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-selenon (4.58b)	264

7.4.83	Darstellung von 4-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2,4-dihydro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-selenon (4.58c).....	265
7.4.84	Darstellung von 4-(2,4-Difluorphenyl)-2-methyl-2,4-dihydro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-selenon (4.58d).....	266
7.4.85	Darstellung von 4-(3,5-Difluorphenyl)-2-methyl-2,4-dihydro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-selenon (4.58e).....	267
7.4.86	Darstellung von 4-(3,4-Difluorphenyl)-2-methyl-2,4-dihydro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-selenon (4.58f)	268
7.4.87	Darstellung von 4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-2-methyl-2,4-dihydro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-selenon (4.58g).....	269
7.4.88	Darstellung von 4-(4-Bromphenyl)-2-methyl-2,4-dihydro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-selenon (4.58i).....	270
7.4.89	Darstellung von Verbindung 4.59a	271
7.4.90	Darstellung von Verbindung 4.59b	272
7.4.91	Darstellung von Verbindung 4.59c	273
7.4.92	Darstellung von Verbindung 4.59d	274
7.4.93	Darstellung von Verbindung 4.59e	275
7.4.94	Darstellung von Verbindung 4.59f	276
7.4.95	Darstellung von Verbindung 4.60a	277
7.4.96	Darstellung von Verbindung 4.60b	278
7.4.97	Darstellung von Verbindung 4.60c	279
7.4.98	Darstellung von Verbindung 4.60d	280
7.4.99	Darstellung von Verbindung 4.60e	281
7.4.100	Darstellung von Verbindung 4.60f	282
7.4.101	NMR-Versuche zur Darstellung der Verbindungen 4.61a-d	283
7.4.102	Darstellung von Verbindung 4.62a	284
7.4.103	Darstellung von Verbindung 4.62b	286
7.4.104	Darstellung von Verbindung 4.62c	287
7.4.105	Darstellung von Verbindung 4.62d	288
7.4.106	NMR-Versuch zur Darstellung von 4.63	289
7.4.107	Darstellung von Verbindung 4.65a	290

7.4.108	Darstellung von Verbindung 4.65b	291
7.4.109	Darstellung von Verbindung 4.65c	292
7.4.110	Darstellung von Verbindung 4.65d	293
7.4.111	Darstellung von Verbindung 4.66a	294
7.4.112	Darstellung von Verbindung 4.66b	295
7.4.113	Darstellung von Verbindung 4.66c	296
7.4.114	Darstellung von Verbindung 4.66d	297
7.4.115	Darstellung von Verbindung 4.66ac	298
7.5	Daten der Einkristallstrukturanalyse	299
7.5.1	Verbindung 4.2c	299
7.5.2	Verbindung 4.4	300
7.5.3	Verbindung 4.5	301
7.5.4	Verbindung 4.6	302
7.5.5	Verbindung 4.7	303
7.5.6	Verbindung 4.9	304
7.5.7	Verbindung 4.10	305
7.5.8	Verbindung 4.12	306
7.5.9	Verbindung 4.13	307
7.5.10	Verbindung 4.14	308
7.5.11	Verbindung 4.15	309
7.5.12	Verbindung 4.20	310
7.5.13	Verbindung 4.28b	311
7.5.14	Verbindung 4.28c	312
7.5.15	Verbindung 4.30	313
7.5.16	Verbindung 4.33a	314
7.5.17	Verbindung 4.33b	315
7.5.18	Verbindung 4.33c	316
7.5.19	Verbindung 4.34	317
7.5.20	Verbindung 4.35a	318
7.5.21	Verbindung 4.35b	319

7.5.22	Verbindung 4.35c	320
7.5.23	Verbindung 4.35d (triklin).....	321
7.5.24	Verbindung 4.35d (monoklin).....	322
7.5.25	Verbindung 4.35e	323
7.5.26	Verbindung 4.35f	324
7.5.27	Verbindung 4.35g	325
7.5.28	Verbindung 4.35i	326
7.5.29	Verbindung 4.35j	327
7.5.30	Verbindung 4.38	328
7.5.31	Verbindung 4.39a	329
7.5.32	Verbindung 4.41a	330
7.5.33	Verbindung 4.41b	331
7.5.34	Verbindung 4.44c	332
7.5.35	Verbindung 4.48	333
7.5.36	Verbindung 4.57a	334
7.5.37	Verbindung 4.57b	335
7.5.38	Verbindung 4.57c	336
7.5.39	Verbindung 4.57d	337
7.5.40	Verbindung 4.57e	338
7.5.41	Verbindung 4.57h	339
7.5.42	Verbindung 4.57i	340
7.5.43	Verbindung 4.58d	341
7.5.44	Verbindung 4.59a	342
7.5.45	Verbindung 4.59b	343
7.5.46	Verbindung 4.59c	344
7.5.47	Verbindung 4.61d	345
7.5.48	Verbindung 4.62a	346
7.5.49	Verbindung 4.62b	347
7.5.50	Verbindung 4.62c	348
7.5.51	Verbindung 4.62d	349

7.5.52	Verbindung 4.63	350
7.5.53	Verbindung 4.65a	351
7.5.54	Verbindung 4.65b	352
7.5.55	Verbindung 4.65c (grüne Lumineszenz)	353
7.5.56	Verbindung 4.65c (blaue Lumineszenz).....	354
7.5.57	Verbindung 4.65d	355
7.5.58	Verbindung 4.66a	356
7.5.59	Verbindung 4.66b	357
7.5.60	Verbindung 4.66c	358
7.5.61	Verbindung 4.66d	359
7.5.62	Verbindung 4.66ac	360
8	Literaturverzeichnis	361

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
% V _{bur}	Verdecktes Volumen
λ_{abs}	Absorptionswellenlänge
λ_{em}	Emissionswellenlänge
λ_{ex}	Anregungswellenlänge
λ_{Fl}	Fluoreszenzwellenlänge
λ_{Ph}	Phosphoreszenzwellenlänge
Å	Ångström [10^{-10}]
Aliph	Aliphatisch
Ar	Aryl
avg	Average
bipy	2,2'-Bipyridin
CAAC	Cyclic Alkyl Amino Carbene
CCD	Charge-Coupled Device
Chin	Chinolin
cm^{-1}	Wellenzahl
COD	Cyclooctadien
cp	Cyclopentadienyl
CV	Cyclovoltametrie
δ	Chemische Verschiebung
DAC	Diamidocarbon
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
ϵ	Extinktionskoeffizient [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation

EQE	External Quantum Efficiency
equiv.	Äquivalente
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
eV	Elektronenvolt
Fc	Ferrocen
GC	Gaschromatographie
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HOTf	Trifluormethansulfonsäure
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
IC	Internal Conversion
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
ITr	1,3-Bis-trimethylphenylimidazol-2-yliden
IR	Infrarot
ISC	Intersystem Crossing
ITO	Indium Tin Oxide
IYPT	International Year of Periodic Table
ⁿ J	Kopplungskonstante über n Bindungen
KO ^t Bu	Kalium- <i>tert.</i> -butanolat
k _r	strahlende Ratenkonstante [s ⁻¹]
LEP	Lever Electronic Parameter
LC	Ligandzenriert
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer

LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Molar [mol/L]
MALDI-TOF	Matrix-assited Laser Desorption Ionization
MC	Metallzentriert
Me	Methyl
Mes	1,3,5-Trimethylphenyl (Mesityl)
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
MO	Molecular Orbital
MRCI	Multireference Configuration Interaction
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowelle
NaHMDS	Natrium-bis(trimethylsilyl)amid
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
Nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OAc ⁻	Acetatanion
OLED	Organic Light Emitting Diode
Olef	Olefinisch
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
OTf	Trifluormethansulfonat (Triflat)
Φ	Quantenausbeute
pK _s	Säurekonstante
pm	Pikometer [10 ⁻¹² m]
ppm	Parts per million
ppy	2-Phenylpyridin
reflux	Refluxieren
R _f	Retentionsfaktor
rt	Raumtemperatur
rISC	Reverse Intersystem Crossing

Abkürzungsverzeichnis

S_n	Singulettzustand ($n = 1,2,3\dots$)
SOC	Spin Orbit Coupling
τ	Lebensdauer
θ	Beugungswinkel
TADF	Thermally Activated Delayed Fluorescence
t^{Bu}	tert. Butyl
TEP	Tolman Electronic Parameter
THF	Tetrahydrofuran
T_n	Triplettzustand ($n = 1,2,3\dots$)
UNESCO	United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization
usw.	Und so weiter
UV	Ultraviolett
Vis	Sichtbarer Spektralbereich (400-800 nm)
z.B.	Zum Beispiel

1 Einleitung und Zielsetzung

Vor genau 150 Jahren waren lediglich 63 der heute 118 chemischen Elemente bekannt.^[1] Da diese Elemente zum damaligen Zeitpunkt keiner Systematik untereinander folgten, versuchten viele Wissenschaftler eine Ordnung in die Elemente zu bringen. So waren es maßgeblich der Russe *Dimitri Mendelejew* und der Deutsche *Lothar Meyer*, welche in den 1860er Jahren eine periodische Ordnung der Elemente postulierten und schließlich *Mendelejew*, der 1869 die erste Version unseres heutigen Periodensystems veröffentlichte.^[2,3] Er sortierte dabei die damals bekannten Elemente nach steigendem Atomgewicht (Abbildung 1). Ein erstes Problem bestand in der Reihung der heutigen vierten Periode, da vier (Scandium, Gallium, Germanium und Krypton) der insgesamt 18 Elemente dieser Periode zu diesem Zeitpunkt noch nicht entdeckt wurden.

Das Bild zeigt zwei Periodensysteme. Links ist Mendelejews 1869er System dargestellt, bei dem Elemente nach steigendem Atomgewicht angeordnet sind. Es enthält 63 Elemente, wobei einige als Fragezeichen markiert sind, da sie zu dem Zeitpunkt noch nicht entdeckt waren. Rechts ist das heutige Periodensystem mit allen 118 bekannten Elementen dargestellt, geordnet nach steigender Ordnungszahl.

Abbildung 1: Das von *Mendelejew* vorgeschlagene erste Periodensystem mit 63 Elementen aus dem Jahr 1869 (links) und das heutige Periodensystem mit allen 118 bekannten Elementen (rechts).^[2,4]

Diese Idee der Anordnung ermöglichte es jedoch vorherzusagen, dass es Elemente geben muss, die diese Lücken ausfüllen. Innerhalb der nächsten 20 Jahre trat genau diese Vermutung ein und die vier fehlenden Elemente konnten entdeckt und die Lücken des Periodensystems ausgefüllt werden. Wie wichtig und bahnbrechend diese neue Art und Weise der Anordnung der Elemente für alle Naturwissenschaften ist, konnte zu damaliger Zeit noch nicht abgesehen und eingeschätzt werden. Das jetzige Jahr 2019 wurde deswegen von der Generalversammlung der Vereinten Nationen und der UNESCO zum Internationalen Jahr des Periodensystems (IYPT) ausgerufen. Auch noch heute beschäftigen sich viele Wissenschaftler mit der Erforschung unbekannter, künstlicher schwerer Elemente, sodass das Periodensystem stetig mit neuen, meist sehr kurzlebigen Elementen ergänzt wird. Die letzte Namensgebung von vier erzeugten Elementen wurde 2016 durchgeführt. Für die Chemie ist das Periodensystem in seiner heutigen Form unerlässlich, denn durch die Einordnung der Elemente in Gruppen und Perioden ergibt sich in vielen Fällen eine Vorhersage der Reaktivität der jeweiligen Elemente.

Neben einem sehr kleinen Teil von Forschern, die sich mit der Entdeckung von neuen Elementen beschäftigen, ist das Ziel der heutigen Wissenschaft viel mehr, Lösungen zu finden, die die globalen Problemstellungen und Risiken zu verringern. Eines der aktuell größten diskutierten Probleme ist der nahende Klimawandel. Dazu wurden bereits Anfang der 2000er mit dem Kyoto-Protokoll erstmals verbindliche Grenzwerte für die Emission von Treibhausgasen beschlossen. In dem 2015 beschlossenen Pariser Übereinkommen haben sich 195 Länder dazu geeinigt die Erderwärmung auf deutlich weniger als 2 °C zu begrenzen.^[5] Zu dieser Erderwärmung tragen verschiedene Faktoren bei. Zum einen ist die Verbrennung von fossilen Brennstoffen immer noch verantwortlich für eine große Menge des Treibhausgases Kohlenstoffdioxid, zum anderen spielen aber auch die Abholzung von Wäldern, verstärkte Viehzucht oder fluoridierte Gase eine entscheidende Rolle.^[6] Eine allgemeine Lösung für alle Probleme gibt es nicht, aber es ist möglich durch eine effektivere Energienutzung dazu beizutragen, dass die Ziele der Abkommen erreicht werden können.

Die Chemie als Wissenschaft kann in der Lage sein bei verschiedenen Problemen vielversprechende Ansätze zu liefern. Als ein Aspekt kann die Gewinnung von Energie aus erneuerbaren Energien genannt werden. Neben den herkömmlichen siliciumbasierten Solarzellen bestehen bereits vielversprechende neue Möglichkeiten zur Verwendung von anorganischen Solarzellen, meist auf Basis verschiedener Galliumlegierungen oder der Verwendung von rein organischen Solarzellen, welche jedoch eine geringere Effizienz zeigen.^[7] Da sich diese Arbeit vermehrt auf die Darstellung von lumineszenten Verbindungen konzentriert und dies bei Solarzellen unerwünscht ist, soll der Fokus auf der effizienteren Nutzung von Energie durch Emission stehen. Der geringere Verbrauch an Energie bei gleichbleibender Helligkeit in Bezug auf Beleuchtungstechnik kann durch die Verwendung von organischen Leuchtdioden (organic light emitting diode, OLED) erreicht werden. OLEDs finden heutzutage schon Anwendung in der Displaytechnologie, wie Handys oder Fernsehern. Bei einer OLED wird Licht durch Elektrolumineszenz erzeugt. Aufgrund ihres Aufbaus ist es möglich besonders dünne und flexibel einsetzbare OLEDs zu bauen. Für schematischen Aufbau einer OLED werden eine dünne Glasschicht, eine durchsichtige Anode aus ITO (indium tin oxide), verschiedene organische Matrices zum Loch- und Elektronentransport und eine Kathode aus einem unedlen Metallen, wie Magnesium, Calcium oder Aluminium benötigt (Abbildung 2).

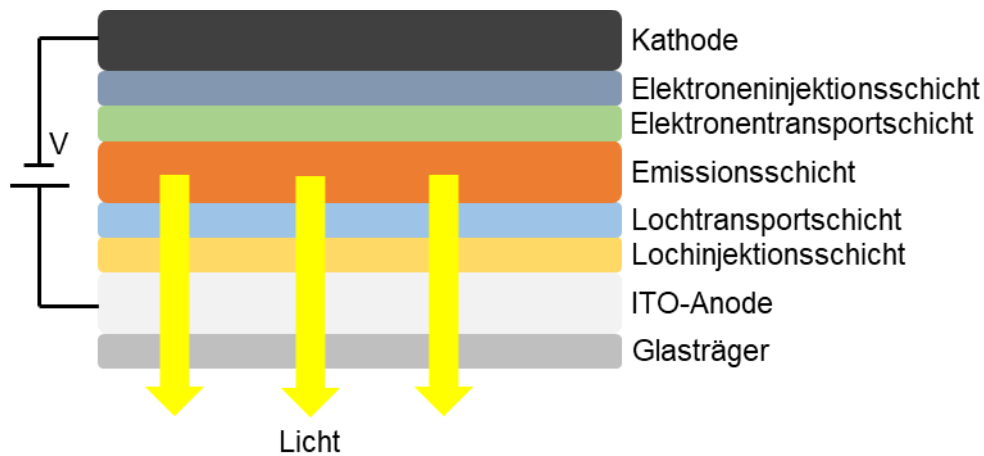


Abbildung 2: Aufbau einer mehrschichtigen OLED.^[8]

In einer OLED-Zelle kommt es durch das Anlegen einer Spannung zur Entstehung von so genannten Löchern an der Anode und an der Kathode werden Elektronen in die Zelle injiziert. Diese Löcher und Elektronen wandern durch die verschiedenen Schichten, bis sich beide in der Emissionsschicht treffen und dort rekombinieren. Durch die Rekombination entsteht ein ungeladenes Elektronen-Loch-Paar in einem angeregten Zustand. Das Resultat der Rekombination wird Exziton genannt. Aufgrund der statistischen Verteilung der Zustände nach der Rekombination sind 25 % der Exzitonen Singulett- und 75 % Triplettzustände (Abbildung 3).^[9] Aufgrund dieser Verteilung ist die Quantenausbeute für die Fluoreszenz auf maximal 25 % beschränkt und die restlichen 75 % Triplettexzitonen würden ungenutzt durch strahlungslose Desaktivierung relaxieren. Es bestehen nun aber zwei Möglichkeiten auch diese Zustände zu nutzen und die Quantenausbeute bis auf 100 % zu steigern. Durch den Einsatz von Schweratomen wird das Spinverbot gelockert und es kann ein ISC-Prozess stattfinden, bei welchem der angeregte S_1 -Zustand in den T_1 -Zustand übergeht. Aus diesem angeregten Triplettzustand ist nun eine Phosphoreszenz möglich und 100 % der gebildeten Exzitonen können genutzt werden. Typische Emittiermaterialien für eine solche Art der OLED sind z.B. Iridiumkomplexe. Eine weitere Möglichkeit zur Nutzung aller entstanden Exzitonen ist die thermische aktivierte verzögerte Fluoreszenz (thermally activated delayed fluorescence, TADF). Bei dieser Variante liegen die beiden Zustände S_1 und T_1 in einer energetischen Nähe, sodass durch ausreichende thermische Energie die Interkombination von T_1 zu S_1 möglich ist. Dadurch wird der Singulettzustand populierte und es kann eine Fluoreszenz mit einer möglichen Quantenausbeute von 100 % stattfinden.

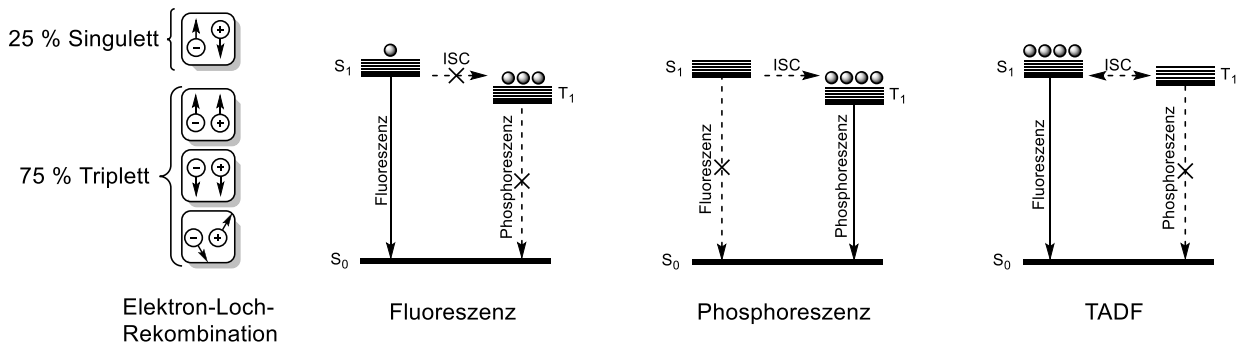


Abbildung 3: Die verschiedenen Möglichkeiten der Rekombination^[9] und die daraus entstehenden Arten der Emission in einer OLED von reinen Fluoreszenzemitern über Phosphoreszenzemitern bis TADF-Emittern.

Ein Ansatz an welchem die metallorganische Chemie nun eingreifen kann, ist die Synthese neuartiger Emitter, welche entweder eine hohe Quantenausbeute der Phosphoreszenz zeigen oder über einen TADF-Mechanismus fluoreszieren. Für die iridiumbasierten Emitter sind in der Literatur eine Vielzahl von Komplexen bekannt. So werden im allgemeinen oktaedrische cyclometallierte Iridium(III)-Komplexe mit einer guten Quantenausbeute der Phosphoreszenz verwendet.^[10,11] Dabei zeichnen sich diese Komplexe meist durch eine hohe thermische und chemische Stabilität, sowie eine gute Einstellbarkeit der Emissionswellenlänge aus.^[12] Da Iridium mit einem aktuellen Preis von etwa 1300 € je Feinunze zu einem der teureren Metalle zählt, sind in den letzten Jahren viele Bemühungen angestellt worden Iridium gegen kostengünstigere Metalle zu ersetzen. Ein vielversprechendes Metall ist dabei Kupfer, welches mit etwa 0.17 € pro Feinunze deutlich günstiger ist. Im Allgemeinen ist die ISC-Rate bei Kupferkomplexen deutlich geringer als bei Iridiumkomplexen, sodass eine Vielzahl der Komplexe fluoreszent und nicht phosphoreszent sind. Kupferkomplexe sind dennoch vielversprechend, da oftmals ein TADF-Mechanismus möglich ist und somit auch alle Exzitonen zur Lumineszenz beitragen können.^[13]

Sowohl Iridium- als auch Kupferionen müssen zur Stabilisierung durch verschiedene Liganden koordiniert werden. Lange Zeit wurden dazu verschiedene Pyridine, für Iridium(III) häufig 2-Phenylpyridin^[14], Phosphane und andere Stickstoffliganden verwendet. Mit der Synthese des ersten stabilen *N*-heterocyclischen Carbens (NHC) im Jahr 1991 durch *Arduengo* gelang der Durchbruch für eine bisher relativ wenig erforschte Ligandenklasse.^[15] *N*-heterocyclische Carbene zeichnen sich durch hervorragende Ligandeneigenschaften aus, sodass diese aus der heutigen Chemie nicht mehr wegzudenken sind.^[16–18] Die Anzahl an wissenschaftlichen Publikationen, in denen NHCs verwendet wurden, nahm seit den 1990er Jahren stetig zu, erreicht aber mittlerweile ein Plateau bei etwa 1500 Publikationen pro Jahr (Abbildung 4).

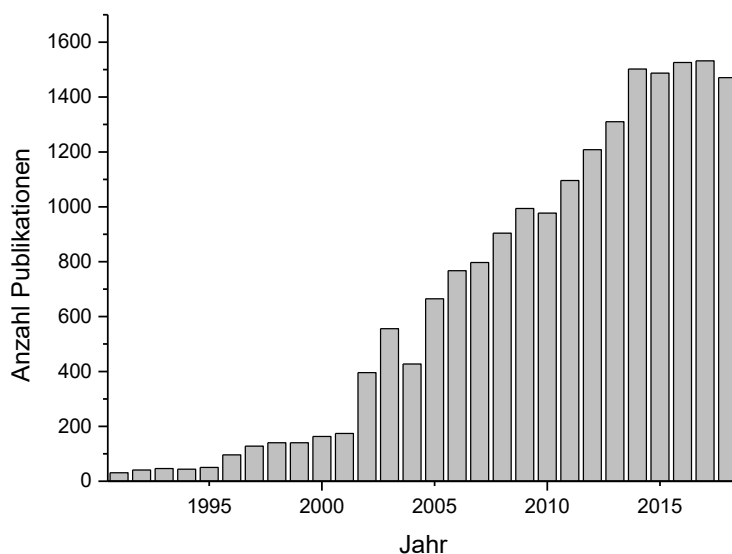


Abbildung 4: Die Anzahl der Publikationen mit dem Suchbegriff „N-heterocyclic carbene“ bis zum Jahr 2018 (Reaxys, September 2019).

Die sehr große Variabilität von NHCs ermöglicht es die sterischen und elektronischen Eigenschaften maßgeschneidert einzustellen. Ein bekanntes Anwendungsbeispiel von NHCs als Liganden zeigt sich in den *Grubbs*-Katalysatoren der zweiten Generation für die Olefinmetathese. So wurde der Phosphanligand in den Katalysatoren der ersten Generation gegen ein NHC substituiert, was zu einer deutlichen Erhöhung der Stabilität und Reaktivität führte. Für ihre Arbeiten zur Entdeckung der Katalysatoren und deren Anwendung in der Olefinmetathese wurden *Grubbs*^[19], *Schrock*^[20] und *Chauvin*^[21] im Jahr 2005 mit dem Chemienobelpreis ausgezeichnet.

Das Ziel dieser vorliegenden Arbeit ist zum einen die Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften neuartiger Carbene und die Darstellung von möglichst elektronenarmen Carbenen. In den letzten Jahren hat sich herausgestellt, dass NHCs nicht nur sehr gute σ -Donorliganden sind, sondern auch über einen gewissen π -Akzeptoranteil verfügen.^[22–25] Um diesen Rückbindungsanteil zu erhöhen, können z.B. kationische Ladungen eingeführt oder das Carben mit elektronenziehenden Gruppen erweitert werden.^[26] Ein vielversprechender Baustein für ein kationisches Carben ist das 1,2,4-Triazol, da nach der vollständigen Methylierung aller Stickstoffatome ein dikationischer Carbenvorläufer entsteht (Abbildung 5).

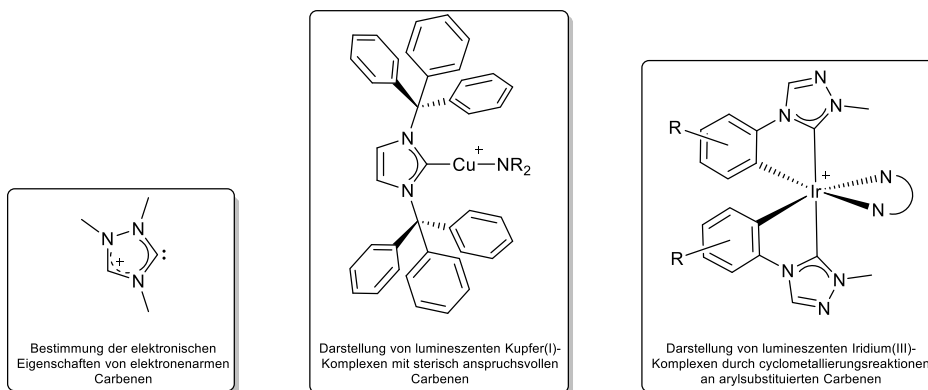


Abbildung 5: Themengebiete, welche in dieser Arbeit behandelt werden sollen.

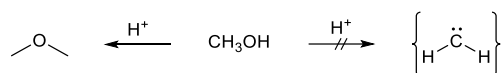
Ein weiterer großer Teil dieser Arbeit soll die Synthese neuer lumineszenter Iridium(III)- und Kupfer(I)-NHC-Komplexe sein. Bei den in diesen Komplexen verwendeten Carbenen sollen zunächst ebenfalls die elektronischen Eigenschaften bestimmt und so ein möglicher Einfluss auf die Lumineszenz erklärt werden. Eine zentrale Reaktion zur Darstellung von lumineszenten Iridium(III)-Komplexen soll die Cyclometallierung sein. Diese Reaktion soll neben der Nutzung zur Synthese von lumineszenten Komplexen auch mechanistisch untersucht werden. Bei der Darstellung von lumineszenten Kupfer(I)-Komplexen sollen sterisch möglichst anspruchsvolle Carbene verwendet werden, da diese das Kupferzentrum gut abschirmen sollen. Um die Lumineszenz variieren zu können, sollen verschiedene Stickstoffsubstituenten eingesetzt werden.

2 Allgemeiner Teil

In diesem Teil der Arbeit sollen die grundlegenden Eigenschaften und die verschiedenen synthetischen Aspekte der Carbenchemie dargestellt werden. Der zentrale Aspekt dieser Arbeit ist die Chemie von verschiedenen substituierten *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs). Unter einem Carben lassen sich Moleküle zusammenfassen, welche an einem zweiwertigen Kohlenstoffatom über ein Elektronensextett verfügen. Dieses Elektronensextett sorgt in klassischen Carbenen, wie Methylen (:CH₂) oder Dichlorcarben (:CCl₂) für eine elektrophile Reaktivität des Carbenzentrums, welche schon im Jahr 1954 von *Hoffmann* et al. untersucht wurde.^[27] Diese Reaktivität lässt sich dennoch verändern, wenn in Nachbarschaft zu dem Carbenzentrum flankierende Stickstoffatome zu finden sind. Dadurch wird, trotz des formalen Elektronenmangels, eine nucleophile Reaktivität beobachtet.^[18] Meilensteine in dieser Chemie gelangen *Bertrand* und *Arduengo* Anfang der 1990er Jahre, welche unser heutiges Verständnis von NHCs prägen.^[15,28] Aufbauend auf diesen Entdeckungen soll im Folgenden ein Überblick über die Chemie, Stabilität und Eigenschaften von NHCs gegeben werden.

2.1 Historischer Überblick der Carbene

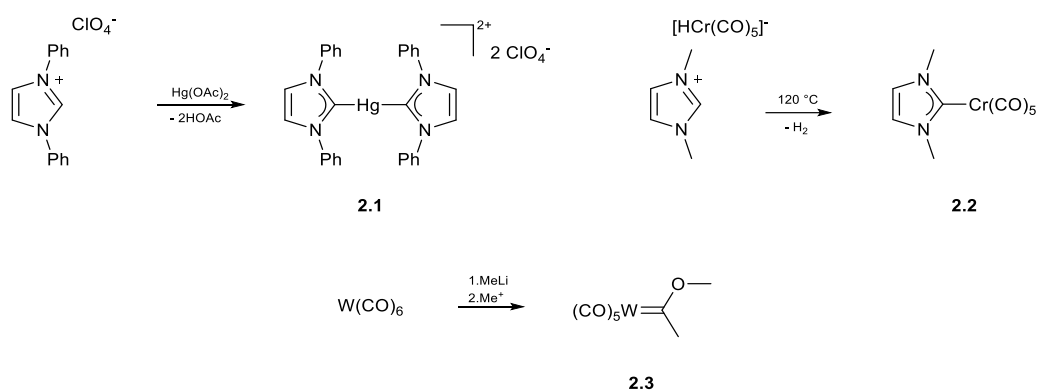
Bevor sich die oben genannten Arbeitsgruppen intensiv mit der Chemie verschiedener Carbene befasst haben, reichen die ersten Untersuchungen an Carbenen (nach unserem heutigen Verständnis) bis ins Jahr 1835 zurück.^[29] Dort versuchte *Dumas* durch die Dehydratisierung von Methanol das gewünschte Methylen zu erhalten. Wie wir heute wissen, findet diese Reaktion nicht statt. Stattdessen wird Dimethylether aus dieser Reaktion gewonnen. Später beschäftigte sich auch *Nef* mit den Versuchen zur Darstellung von Methylen (Schema 1).^[30]



Schema 1: Versuchte Darstellung des Methylens aus Methylalkohol.

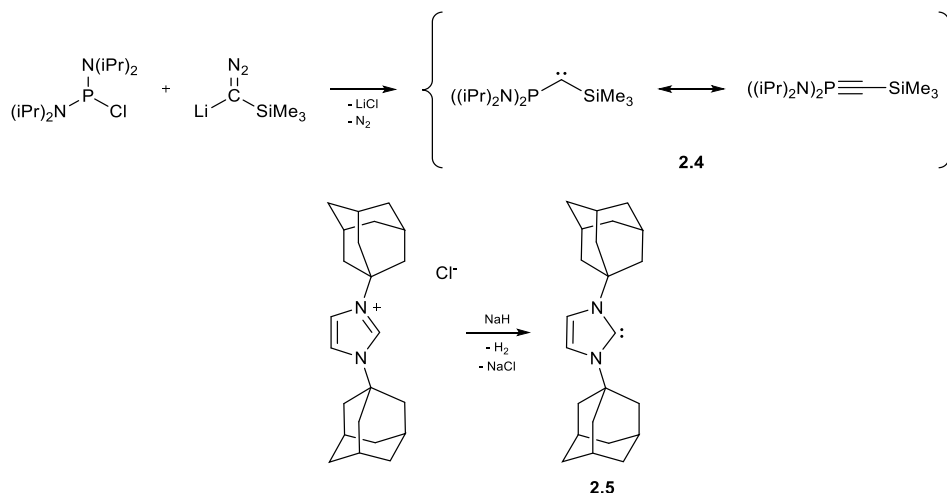
Mitte des 19. Jahrhunderts entwickelten *Reimer* und *Tiemann* eine Möglichkeit aromatische Aldehyde aus Chloroform in alkalischer Lösung zu gewinnen.^[31] In dieser Synthese ist die unerlässliche Zwischenstufe die Bildung des Dichlorcarbens, welches elektrophil von einem Aromaten angegriffen wird. Diese *Reimer-Tiemann*-Reaktion dient z.B. der Darstellung von Vanillin aus Guajacol. Anfang des 20. Jahrhunderts konnte *Tschugajeff* ausgehend von Tetrachloroplatinat, Methylisocyanid und Hydrazin einen ersten Metall-Diaminocarbon Komplex darstellen, welcher von ihm aber nicht als ein Carben Komplex klassifiziert wurde.^[32] Es dauerte etwa weitere 40 Jahre bis die Chemie der Carbene weiteren Aufschwung erhielt.

In dieser Zeit, Mitte und Ende der 1960er Jahre, waren es *E.O. Fischer*^[33], *Wanzlick*^[34] und *Öfele*^[35], welche die ersten Carben-Metallkomplexe synthetisierten und beschrieben (Schema 2). Dabei gelang *Wanzlick* die Darstellung über die Reaktion des 1,3-Diphenylimidazolium perchlorats mit Quecksilber(II)acetat, wobei das Acetat als Base dient. *Öfele* hingegen erhitze ein Salz aus einem Imidazoliumkation und einem Hydridochromat und durch Abspaltung von Wasserstoff gelang die Darstellung des Carben-Chrom Komplexes. *Wanzlick* postulierte schon im Jahr 1960 ein Gleichgewicht zwischen dem freien Bis-phenylimidazolyliden Carben und dessen Dimer.^[36] Dieses Gleichgewicht konnte jedoch einige Jahre später von *Lemal*^[37] und *Winberg*^[38] durch Kreuzmetatheseexperimente widerlegt werden. Einen weiteren Carbenkomplex stellte *Lappert* durch Reaktion eines Entetraamins des ungesättigten Imidazolins mit $[\text{PtCl}(\mu\text{-Cl})(\text{PEt})_3]_2$ her.^[39]



Schema 2: Darstellung der NHC-Carbenkomplexe (**2.1** und **2.2**) nach *Wanzlick* und *Öfele* und ein Beispiel eines Fischercarbena (**2.3**).

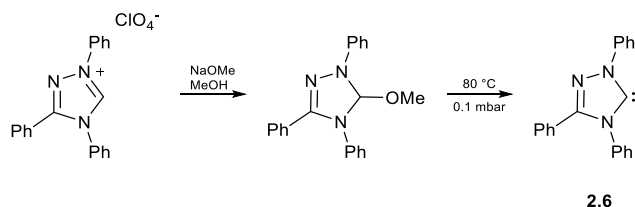
Es gelang jedoch niemandem bis zu diesem Zeitpunkt ein freies stabiles Carben zu isolieren. Im Jahr 1988 berichteten *Bertrand* et al. über die Darstellung eines stabilen heteroatomstabilisierten Carbens (**2.4**).^[28] Das erste kristalline NHC (**2.5**) lieferte *Arduengo* im Jahr 1991, welches durch den großen sterischen Anspruch der beiden Adamantylsubstituenten in freier Form persistent ist (Schema 3).^[15] Beide Errungenschaften sorgten für einen enormen Aufschwung in der Chemie der *N*-heterocyclischen Carbene.



Schema 3: Darstellung der ersten stabilen Carbene nach *Bertrand* (2.4) und *Arduengo* (2.5).

Diese beiden Carbene **2.4** und **2.5** zeigten nun erstmals, dass es möglich war eine so reaktive Spezies, wie ein Carben, isolieren zu können. Es war nun diese Erkenntnis, welche dafür sorgte, dass das Interesse und die Forschung an NHCs einen enormen Aufschwung erhielt. Dabei ist der Art der *N*-Heterocyclen nahezu keine Grenze gesetzt. Es lassen sich mittlerweile eine sehr große Anzahl an neuen Carbenen aufzählen, welche in ihrer Ringgröße^[40], Anzahl und Art der Heteroatome^[17] verändert sind. Dazu kommen weitere Möglichkeiten der Variation im Rückgrat des Carbens, sowie an den Stickstoffsubstituenten selber.^[16]

Da in dieser Arbeit ein großer Teil der synthetisierten Carbene auf Basis des 1,2,4-Triazolylidens aufgebaut ist, sollen diese in einem Überblick erwähnt werden. So gelang zum ersten Mal *Enders*^[41] die Darstellung eines stabilen Carbens auf Basis von 1,2,4-Triazol. Dazu setzte er seinen Vorläufer (1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazoliumperchlorat) in Gegenwart von Natriummethanolat in Methanol um und erhielt 5-Methoxy-1,3,4-triphenyl-1,2,4-triazol (Schema 4). Diese Verbindung eliminierte unter leichtem Erwärmen auf 80 °C und unter Vakuum Methanol, sodass das freie Carben **2.6** entstand.

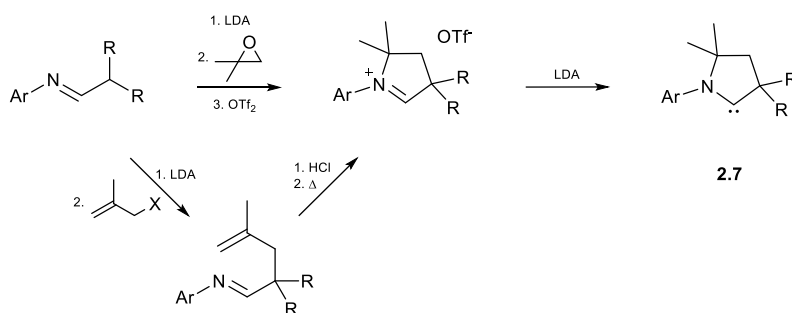


Schema 4: Darstellung des ersten triazolbasierten Carbens nach *Enders* (2.6).

Das freie Carben **2.6** reagierte sowohl mit Alkoholen als auch mit Aminen unter einer Insertion in die entsprechende O-H bzw. N-H Bindung. Eine Umsetzung mit Fumar- oder Maleinsäure führte nach der stattfindenden [2+1]-Cycloaddition zu einem Cyclopropanssystem, welches sich unter Ringöffnung zu einem Allylsystem stabilisierte.

Eine letzte Reaktion, welche mit **2.6** gezeigt wurde, war die Reaktion mit den Chalkogenen Sauerstoff und Schwefel, wobei die daraus resultierenden Harnstoffe und Thioharnstoffe erhalten wurden. Die Chemie triazolbasierter Carbene wurde durch weitere Arbeiten von *Bertrand* am Ende des letzten Jahrhunderts und zu Beginn des jetzigen weiter fortgeführt. Dabei wurden eindimensionale Koordinationspolymere durch das 1,2,4-Triazol-bisyliden, sowie erste Erfolge in der Synthese von kationischen Carbenen dargestellt und gezeigt.^[42,43]

Ein weiteres großes Forschungsgebiet begann durch die Variation der Stickstoffatome, welche das Carben flankieren, zu anderen Atomen. So ist es für die Stabilität der Carbene nicht zwingend notwendig von zwei Stickstoffatomen umgeben zu sein, es ist auch ein einzelnes Stickstoffatom ausreichend. Es war auch *Bertrand*, welcher im Jahr 2005 eine neue Klasse von Carbenen vorstellte. Die sogenannten cyclischen Alkyl(amino)carbene, kurz CAACs, beinhalten nur noch ein Stickstoffatom in direkter Nachbarschaft zum Carbenzentrum, sowie ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom. Durch diese Substitution verändern sich die Eigenschaften solcher Carbene sehr stark im Vergleich zu den klassischen Carbenen auf Imidazolbasis.



Schema 5: Darstellung des CAACs **2.7** nach *Bertrand*.

Eine mögliche Synthese für das Carben **2.7** ist in Schema 5 gezeigt. Es etablierten sich verschiedene Synthesewege. Zum einen war es möglich ausgehend von Azaallylanionen durch die Reaktion mit Epoxiden und anschließender Zugabe von Trifluormethansulfonsäureanhydrid den Carbenvorläufer zu generieren.^[44] Alternativ war eine verbesserte Route beschrieben worden, in welcher HCl zum Ringschluss durch die Protonierung eines Olefins benutzt wurde.^[45] Diese Art der Synthese ließ sich bis in den Kilogramm Maßstab durchführen.

Neben dieser kleinen Auswahl an verschiedenen Carbenen wurden über die letzten drei Jahrzehnte noch viele weitere neue verschiedene Carbene synthetisiert. Durch die sehr leichte Variation und die Möglichkeit der genauen Einstellung ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften sind Carbene heutzutage nicht mehr aus der Chemie wegzudenken. Sie werden in der modernen Chemie als Liganden immer mehr den Phosphanen vorgezogen und wurden z.B. in *Grubbs*-Katalysatoren der zweiten Generation verwendet.^[46] Ein weiteres Feld in welchem Carbene Anwendung finden, ist die Organokatalyse. Dabei sind die Carbene

selber der Katalysator in der Reaktion und werden nicht als Ligand an ein Metallzentrum koordiniert.^[47]

2.2 Stabilisierung von NHCs

Diese ungewöhnliche Stabilität von NHCs wird durch verschiedene Effekte beeinflusst. Einen Teil zur Stabilität tragen sterisch anspruchsvolle Substituenten an den Stickstoffatomen bei, aber einen viel entscheidenderen Einfluss hat die elektronische Stabilisierung des Carbenzentrums. Dies zeigt sich am stabilen 1,3,4,5-Tetramethylimidazolylden, welches trotz der geringen sterischen Abschirmung in freier Form isolierbar ist.^[48] Bei der elektronischen Stabilisierung wechselwirken die Elektronenpaare der flankierenden Stickstoffatome mit dem leeren p-Orbital des sp^2 -hybridisierten Carbenzentrums. In der folgenden Abbildung ist die Mesomerie bei freien Carbenen gezeigt.

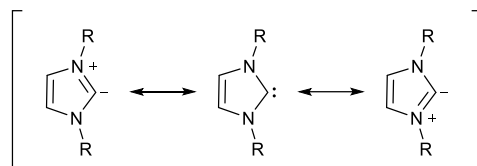


Abbildung 6: Mesomere Stabilisierung des Carbenzentrums.

Diese beiden Resonanzstrukturen zeigen außerdem, warum nicht die typische elektrophile Reaktivität von Elektronenmangelverbindungen erwartet werden kann, sondern ein nucleophiler Charakter. Jedoch ist die Resonanzstruktur des freien Carbens nicht vernachlässigbar, sondern bedeutend, was durch den NCN-Winkel und die Bindungslängen in Molekülstrukturen gezeigt werden konnte.^[49] Neben diesem $+M$ -Effekt („push“-Effekt) der Stickstoffatome verursachen diese Stickstoffatome aufgrund ihrer hohen Elektronegativität einen $-I$ -Effekt auf das Carben-Kohlenstoffatom („pull“-Effekt). Diese beiden Effekte sorgen für eine erhöhte Stabilität der NHCs. Für Carbene lassen sich prinzipiell zwei verschiedene Arten von Multiplizitäten im Grundzustand beschreiben: ein lineares sp -hybridisiertes Triplett-Carben, sowie ein gewinkeltes sp^2 -hybridisiertes Singulett-Carben. Im Falle des Triplett-Carbens sind die beiden p-Orbitale (p_x , p_y) entartet und jeweils mit einem Elektron gefüllt. Für den Fall des Singulett-Carbens wird diese Entartung aufgehoben und das neue sp^2 -Hybridorbital (σ -Orbital) energetisch abgesenkt, die Multiplizität des Grundzustandes wird über den energetischen Abstand der beiden Orbitale (σ und p_π) bestimmt (Abbildung 7). Bei einem energetischen Abstand von mehr als 1.5 eV ist das Singulett-Carben bevorzugt.^[50]

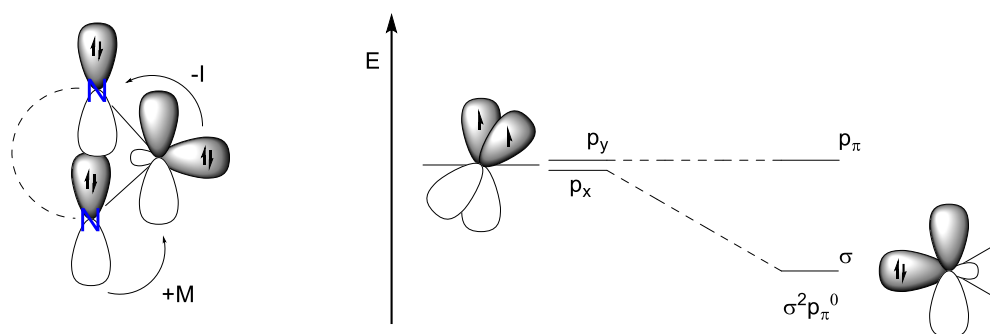


Abbildung 7: Darstellung des push-pull-Effektes (links) und Grenzorbitale und Elektronenkonfiguration des Carbenkohlenstoffs (rechts).^[18]

In der Regel werden für NHCs Singulett-Carbene mit einer großen energetischen Aufspaltung der beteiligten Grenzorbitale gefunden. Auch wenn diese thermodynamisch stabil sind, neigen sie je nach Art des Carbens zu einer Dimerisierung zu einem Entetraamin. Um diese Dimerisierung zu verhindern, werden häufig sterisch anspruchsvolle *N*-Substituenten, wie Diisopropylphenyl (Dipp) oder Mesityl (Mes) gewählt. Durch die trigonal planare Geometrie der sp^2 -hybridisierten Stickstoffatome zeigen beide Substituenten in Richtung des Carbenzentrums (Abbildung 8).

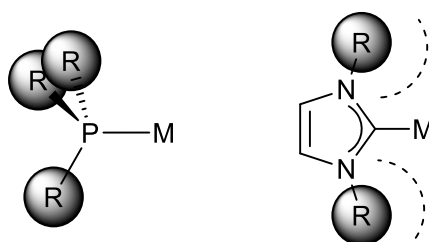


Abbildung 8: Sterischer Anspruch von Phosphanen (links) und NHCs (rechts) in Metallkomplexen.

Im Gegensatz zu klassischen Phosphanen ergibt sich somit ein erhöhter sterischer Anspruch für das NHC. Dieser sterische Anspruch konnte, in Analogie zum Tolman-Kegelwinkel^[51], durch das Modell des verdeckten Volumens ($\% V_{bur}$) durch *Cavallo*^[52] und *Nolan*^[53] bestimmt werden. Zur schnellen Berechnung des verdeckten Volumens wurde in der Arbeitsgruppe um *Cavallo* das Programm (*SambVca 2*) geschrieben.^[54] Für die Berechnung werden lediglich die Atomkoordinaten des Liganden benötigt. In der aktuellen Literatur finden sich Werte bis hin zu 57 % V_{bur} für ein NHC.^[55]

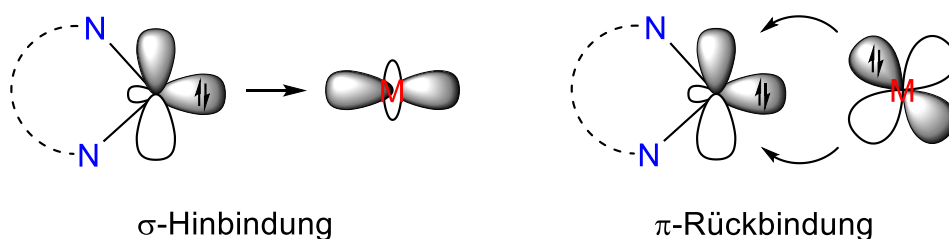


Abbildung 9: Bindungswechselwirkung zwischen einem Carben und einem Metallfragment.

Die hohe Stabilität der Carben-Metall-Bindung folgt zum einen aus dem starken σ -Donorcharakter, sowie dem nicht vernachlässigbaren π -Akzeptorcharakter des Carbens. Für diese synergetische Wechselwirkung doniert das Carben aus dem besetzten σ -Orbital Elektronendichte zum Metallzentrum. Auf der anderen Seite kann das leere p_{π} -Orbital des Carbens für eine π -Bindung zur Verfügung stehen, diese Art der Bindung nennt sich π -Akzeptorbindung (Abbildung 9). Über einen langen Zeitraum wurde angenommen, dass NHCs reine σ -Donoren wären, diese Auffassung konnte mittlerweile aber zahlreich widerlegt werden.^[22–24,56]

2.3 Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften

Die gezielte Synthese neuer maßgeschneiderter Liganden setzt ein genaues Wissen über die elektronischen Eigenschaften voraus. Im Zuge dessen gibt es mittlerweile eine Vielzahl an komplementären Messmethoden, um verschiedene Größen zu bestimmen. Im Mittelpunkt dieser Messmethoden steht immer die Bestimmung der Elektronendichte/des Elektronenreichtums auf dem Carbenzentrum. Dieser Elektronenreichtum lässt sich, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, in zwei verschiedene Bindungsmodi gliedern. Für die Bestimmung des σ -Donorcharakters lassen sich verschiedene Methoden nutzen. Zum einen lassen sich nach *Huynh* die ^{13}C -NMR-Verschiebungen des Carbenkohlenstoffs in Palladium(II)-Komplexen miteinander korrelieren.^[57] Zum anderen lassen sich die Donoreigenschaften nach *Lever* elektrochemisch über die Bestimmung der E_0 -Werte von $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Komplexen messen. Die einzelnen E_0 -Werte werden in den *Lever electronic parameter* (LEP) umgerechnet.^[58] Für diese Methode wurden jedoch nur wenige Liganden vermessen. Eine weitere und die am meisten verwendete Methode ist die IR-spektroskopische Bestimmung des *Tolman electronic parameter* (TEP). Dazu werden Komplexe des Typs $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{NHC})]$ synthetisiert und anschließend über die Messung der CO-Streckschwingungen ein Wert für die Summe aller Bindungsbeiträge bestimmt.^[51] Aufgrund der einfacheren Synthese und Nichttoxizität haben sich Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{NHC})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) zur Bestimmung des TEP-Wertes durchgesetzt. Die erhaltenen CO-Streckschwingungen können in den TEP-Wert umgerechnet werden (s.u.). Die verschiedenen Messmethoden sind in der folgenden Abbildung gezeigt und die genaue Messmethode wird im Folgenden erläutert.

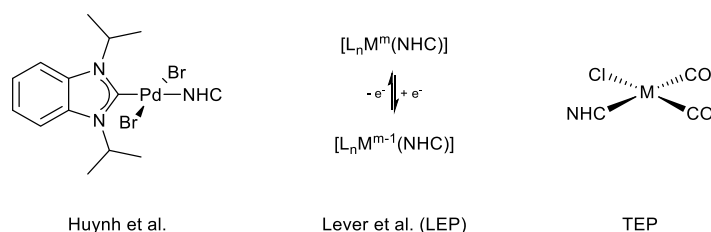


Abbildung 10: Verschiedene Methoden zur Bestimmung des Donorcharakters von NHC-Liganden.^[16]

Die Messmethode nach *Huynh* beruht auf der Bestimmung der ^{13}C -NMR-Verschiebung des nicht variierenden 1,3-Bisisopropylbenzimidazolylidens. Durch die Variation des anderen NHCs im quadratisch planaren Pd(II)-Komplex wird die chemische Verschiebung des Benzimidazolylidens beeinflusst. Es korreliert dabei eine Hochfeldverschiebung des Signals mit einer Abnahme des Donorcharakters des zu bestimmenden Carbens. Die Verschiebungen für klassische NHCs wurden im Bereich zwischen 180 ppm und 176 ppm beobachtet.^[57]

Die IR-Spektroskopische Bestimmung des TEP-Wertes wird genutzt, um die Gesamtdonorstärke eines Carbens zu ermitteln. Sowohl der σ -Donor- als auch der π -Akzeptorcharakter haben einen Einfluss auf die Streckschwingung des Kohlenstoffmonoxid Liganden. Je höher das Donorvermögen eines Carbens ist, desto höher ist die Elektronendichte auf dem Metall und somit verstärkt sich die π -Rückbindung des Metalls auf das Kohlenstoffmonoxid, in Folge dessen die Bindungsstärke im CO abnimmt und die Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird (Abbildung 11).

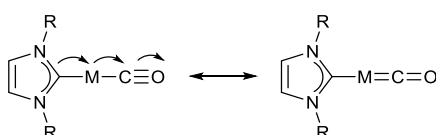


Abbildung 11: Veranschaulichung des Donorcharakters auf die Bindungsstärke des CO-Liganden.

Um mit den oben beschriebenen Komplexen des Typs $[\text{M}(\text{NHC})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) einen Vergleich zu den Nickelkomplexen zu ermöglichen, haben sich einige Arbeitsgruppen damit beschäftigt Korrelationsgleichungen zu entwickeln. Dabei waren es vor allem *Plenio*^[59], *Crabtree*^[60] und *Nolan*^[61], welche die Korrelationsgleichungen (1) und (2) aufstellten um somit einen Vergleich zu den Nickelkomplexen geben zu können.

$$\text{Rh zu Ni:} \quad \text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0.8001\nu_{\text{CO},\text{avg}} [\text{cm}^{-1}] + 420.0 [\text{cm}^{-1}] \quad (1)$$

$$\text{Ir zu Ni:} \quad \text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0.8475\nu_{\text{CO},\text{avg}} [\text{cm}^{-1}] + 336.2 [\text{cm}^{-1}] \quad (2)$$

Durch die leichte Zugänglichkeit dieser Komplexe wurden in den vergangenen Jahren eine große Anzahl an NHCs durch den TEP-Wert charakterisiert.^[62] Durch die bisher vorgestellten Methoden lassen sich jedoch keine Aussagen über die reine σ -Donorstärke, sowie das reine π -Akzeptorvermögen treffen. Alle Methoden werden durch beide Größen beeinflusst, sodass immer nur die Summe der Einflüsse beobachtet wird. Eine einfache Möglichkeit um die σ -Donorstärke zu bestimmen, ist die Messung der $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante der entsprechenden Azoliumvorläufer.^[63] Es lassen sich dabei jedoch nur Azoliumvorläufer aus der gleichen Klasse, wie Diaminocarbone oder Diamidocarbone miteinander vergleichen.

Zur Bestimmung des reinen π -Akzeptorcharakters haben sich in den letzten Jahren zwei NMR-spektroskopische Methoden etabliert. So stellten *Bertrand* et al.^[22] Phosphinidenaddukte der

Carbene her und bestimmten die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung. Durch *Ganter et al.*^[23,24] konnte diese Methode auf die $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Messung von Carben-Selenoharnstoffen übertragen werden.

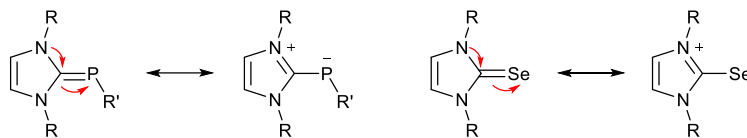


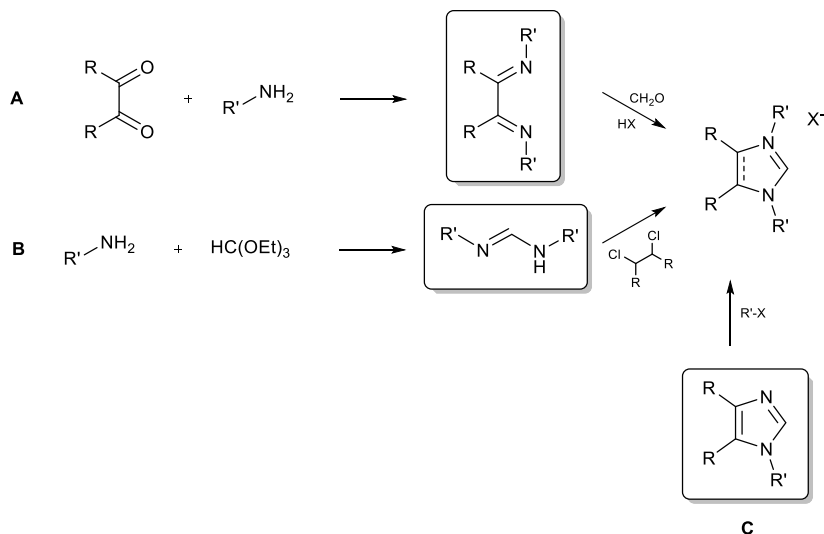
Abbildung 12: Mögliche Resonanzstrukturen von Phosphiniden-NHC- und Selen-NHC-Addukten.

Beide Methoden beruhen auf der Messung der chemischen Verschiebung der ^{31}P - bzw. ^{77}Se -Kerne. Diese Verschiebung ist abhängig vom π -Rückbindungscharakter des jeweiligen Carbens. In Abbildung 12 sind jeweils die zwei möglichen Grenzstrukturen gezeigt. Bei einem Carben mit einer starken π -Rückbindung liegt zu einem großen Anteil die Resonanzstruktur mit der Doppelbindung zwischen C-P und C-Se vor. Dementsprechend liegt die betainische Resonanzstruktur vor, wenn der Rückbindungscharakter des Carbens gering ausfällt. Durch einen hohen Doppelbindungscharakter kommt es in der jeweiligen Messmethode zu einer Entschirmung der Kerne und dadurch zu einer Tieffeldverschiebung. Im Falle der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie erstreckt sich der Messbereich auf etwa 200 ppm. Es finden sich bei einer chemischen Verschiebung von 125 ppm Carbene mit besonders hohem Rückbindungsanteil, sowie bei -60 ppm Carbene mit einem eher geringen Rückbindungsanteil.^[22] Die Skala der chemischen Verschiebungen bei der $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie erstreckt sich auf etwa 1200 ppm. Auch hier finden sich bei 0 ppm Addukte eines Carbens mit geringem Rückbindungsanteil und bei 1180 ppm Carbene mit besonders hohem Rückbindungsanteil. Die Methode über die entsprechenden Selenoharnstoffe bietet mehrere Vorteile im Vergleich zu der Synthese der Phosphinidene. Die Darstellung der Selenoharnstoffe zeigt sich als deutlich einfacher, da die Carbene hier *in situ* erzeugt werden und mit elementarem Selen umgesetzt werden können. Außerdem ist durch den deutlich größeren Messbereich eine genauere Einteilung der π -Akzeptorfähigkeit möglich. Einen Nachteil für die Methode gibt es bezüglich der Messzeit der NMR-Spektren. Da Phosphor ein isotopenreines Element ist, dauert die Messung nur wenige Minuten, wo hingegen das ^{77}Se -Isotop lediglich eine Häufigkeit von 7,6 % aufweist und die Messzeit dadurch deutlich länger ist.

2.4 Darstellung von NHC Vorläufern und deren Metallkomplexen

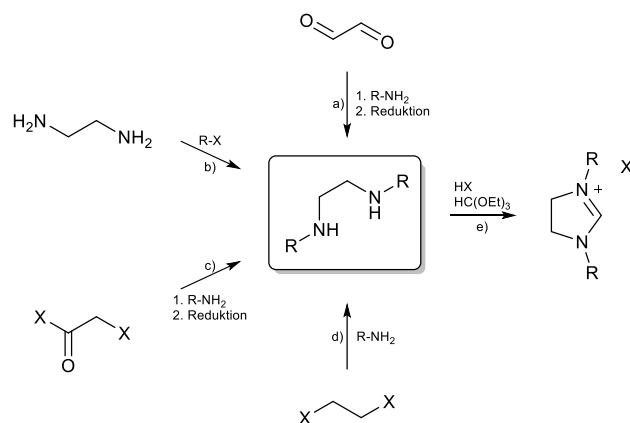
Die Synthese von NHC-Vorläufern kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Die bekanntesten Syntheserouten sind in einigen Übersichtsartikeln gut zusammengefasst worden.^[16,18,40] Es

lassen sich prinzipiell drei Verschiedene Reaktionswege zu Imidazolium- und Imidazoliniumvorläufern beschreiben.



Schema 6: Verschiedene Routen zur Darstellung von Imidazolium- und imidazoliniumsalzen.

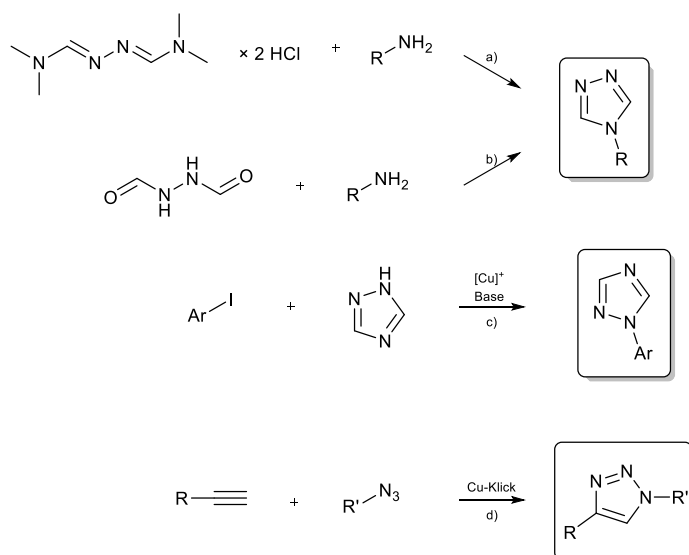
In Schema 6 sind drei Routen zur Darstellung imidazolium- und imidazoliniumbasierter Vorläufer gezeigt (**A-C**). Bei der Route **A** wird von einer 1,2-Dicarbonyl-Verbindung ausgegangen, welche durch Umsetzung mit einem primären Amin zum Diazabutadien reagiert. Anschließend wird der Ringschluss durch Reaktion von Formaldehyd unter sauren Bedingungen durchgeführt. Eine alternative Route zeigt **B**, bei welcher zuerst das primäre Amin mit Triethylorthoformiat umgesetzt wird. Das so entstandene Formamidin kann unter Reaktion mit z.B. 1,2-Dichlorethanen zu den entsprechenden Imidazoliniumvorläufern umgesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit bietet die Route **C**. Hierbei wird von einem bereits aufgebauten substituierten Imidazol ausgegangen und der Stickstoff in einer weiteren Reaktion quarternisiert. Mögliche Reagenzien zur Quarternisierung des Stickstoffes sind Methyltriflat, Trimethyloxonium tetrafluoroborat, Triphenylmethyl tetrafluoroborat oder Alkylhalogenide. Dabei können Methyl- bzw. Tritylgruppen in das Molekül eingeführt werden. Eine weitere Methode zur Darstellung von Imidazoliniumvorläufern geht von der Synthese eines 1,2-Diaminoethans aus (Schema 7).



Schema 7: Darstellungsmöglichkeiten von substituierten Diaminen zur Synthese von Imidazoliumsalzen.^[40]

Es konnte dabei von verschiedenen Edukten ausgegangen werden. Im obigen Schema sind vier Routen gezeigt, welche alle zu dem gleichen Diaminoethanstrukturmotiv gelangen. Eine Möglichkeit besteht in der Reaktion von Glyoxal mit einem primären Amin und anschließender Reduktion durch z.B. NaBH₄ (a). Ausgehend von 1,2-Diaminoethan kann durch Reaktion mit zwei Äquivalenten Alkylhalogenid durch eine nucleophile Substitution der Grundbaustein gewonnen werden (b). Die Reaktion eines α-Halogenäurechlorides mit zwei Äquivalenten eines primären Amins und anschließender Reduktion durch z.B. LiAlH₄ führt zu dem Baustein des Diaminoethans (c). Eine weitere Möglichkeit ist die nucleophile Substitution von Dihalogenalkanen mit zwei Äquivalenten eines primären Amins (d). Der Synthesebaustein des substituierten 1,2-Diaminoethans lässt sich durch Reaktion mit Triethylorthoformiat unter Anwesenheit von Säure zu den Imidazoliumvorläufern umsetzen (e).

Neben den bekanntesten und am weitesten untersuchten imidazoliumbasierten Vorläufern besteht die Möglichkeit zur Synthese weiterer *N*-Heterocyclen, wie die Klasse der Triazole. Bei den Triazolen besteht die Möglichkeit zwischen zwei Konstitutionsisomeren, dem 1,2,3-Triazol, sowie dem 1,2,4-Triazol. Beide Triazole liegen weiterhin in zwei tautomeren Formen vor. Retrosynthetisch werden beide Isomere verschieden aufgebaut und ihre mögliche Synthese wird im Folgenden erläutert.

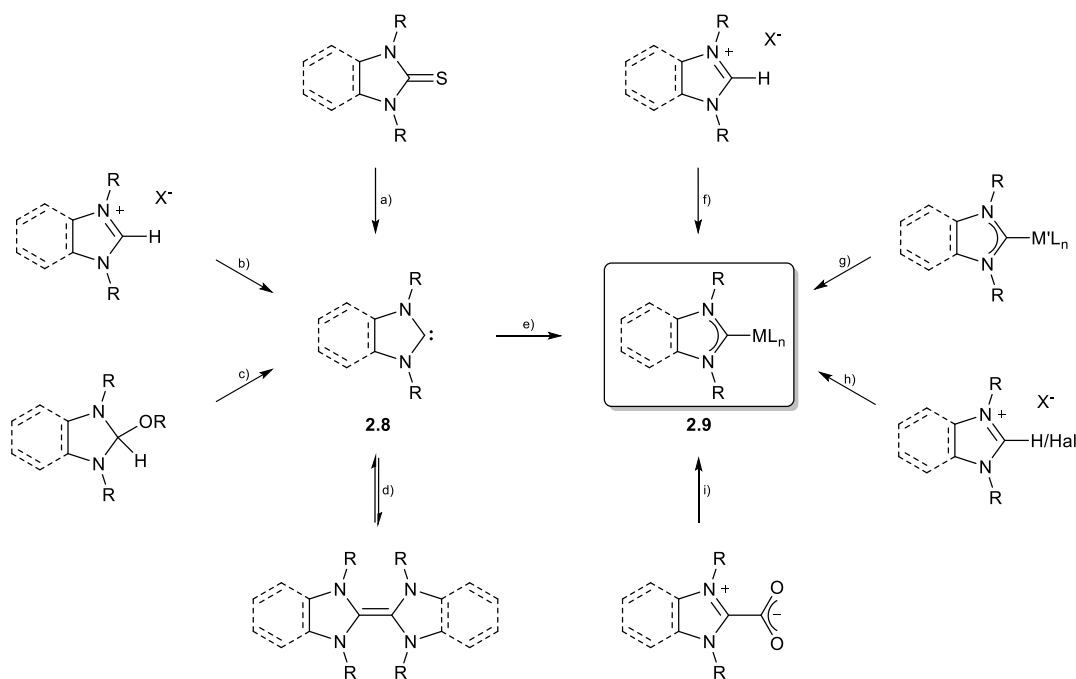


Schema 8: Darstellung von 1,2,4- und 1,2,3-Triazolen.

Für die Synthese von 1,2,4-Triazolen wurden in der Literatur zwei Routen etabliert. Ausgehend von *N,N*-Dimethylformamidazin dihydrochlorid, welches in hohen Ausbeuten aus kommerziell erhältlichem Thionylchlorid, Dimethylformamid und Hydrazin hergestellt werden kann, wurden in Anwesenheit von primären Aminen selektiv 4-substituierte 1,2,4-Triazole erhalten **(a)**.^[64] Die gleichen Produkte wurden bei der Reaktion von 1,2-Diformylhydrazin mit primären Aminen erhalten **(b)**.^[65] Eine nahezu regioselektive Route zu 1-Aryl-substituierten 1,2,4-triazolen wurde von mehreren Gruppen berichtet.^[66,67] Die Reaktion läuft in allen Fällen mit katalytischen Mengen verschiedener Kupferspezies (Cu^{II}(OAc)₂, Cu₂O oder Cu⁰@Molekularsieb) und unter basischen Bedingungen, meist Cs₂CO₃, ab **(c)**. Um eine gute Regioselektivität zu erzielen, wurde der α -Effekt ausgenutzt, welcher besagt, dass die Nucleophilie eines Atoms durch die Nachbarschaft eines freien Elektronenpaares erhöht wird.^[68] Durch diese Reaktionswege war es möglich selektiv 1- bzw. 4-substituierte 1,2,4-Triazole zu erhalten. Die gezeigten 1,2,4-Triazole können anschließend über die Quarternisierung eines Stickstoffatoms zu Triazoliumvorläufern umgesetzt werden.

1,2,3-Triazole konnten selektiv über die Reaktion eines Alkins mit einem Azid erhalten werden **(d)**. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine 1,3-dipolare Cycloaddition, der *Huisgen*-Reaktion.^[69] Der Nachteil dieser Reaktionsführung liegt in der hohen Temperatur, welche für die Reaktion benötigt wird, sowie den verschiedenen Regioisomeren, welche bei asymmetrischen Alkinen erhalten werden. Zu Beginn der 2000er hatte sich die Gruppe um *Sharpless* mit einer kupferkatalysierten Reaktion von Alkinen mit Aziden beschäftigt. Diese Reaktion lief unter sehr milden Bedingungen und regioselektiv ab.^[70] Es wurde außerdem gezeigt, dass unter Verwendung eines Ruthenium-basierten Katalysators selektiv das andere mögliche Regioisomer entsteht.^[71] Die verschiedene Regioselektivität konnte über den Unterschied der Katalysezyklen erklärt werden.

Für die Darstellung von NHC-Metallkomplexen gibt es viele verschiedene Möglichkeiten. In der folgenden Abbildung sind die unterschiedlichen Möglichkeiten der Darstellung von freien Carbenen und den zugehörigen NHC-Metallkomplexen gezeigt. Diese Auswahl beschränkt sich auf Imidazol-basierte Systeme, da diese am umfassendsten untersucht sind. Diese Reaktionswege können auf die meisten anderen Systeme übertragen werden.



Schema 9: Verschiedene Darstellungsmöglichkeiten von Carbenen und den entsprechenden NHC-Metallkomplexen.^[18]

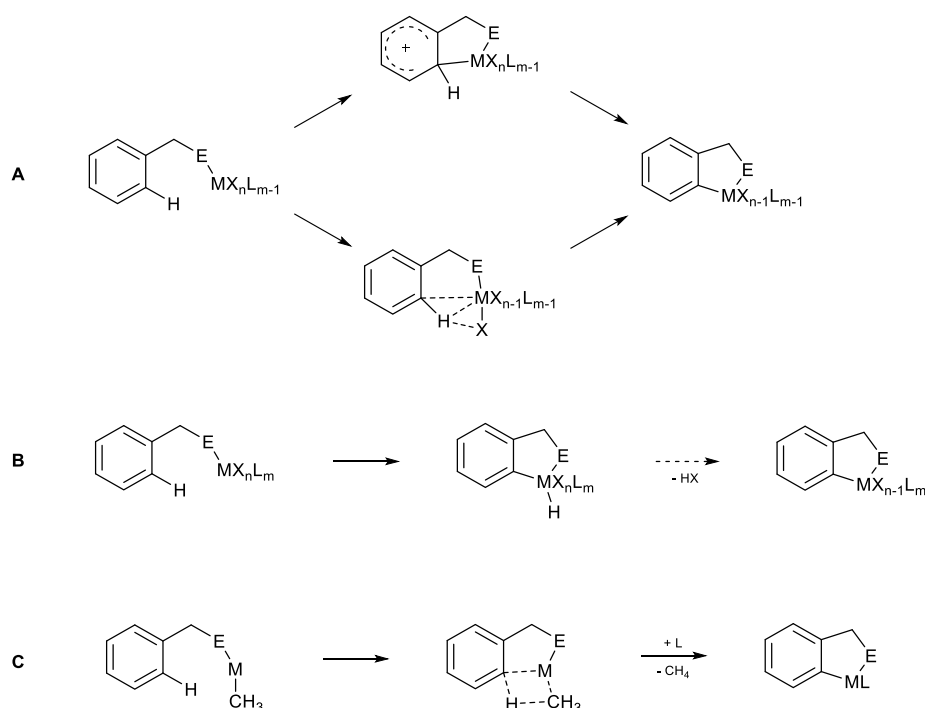
Eine Syntheseroute ging von den entsprechenden Thioharnstoffen aus, welche unter Einwirkung von elementarem Kalium reduktiv entschweifelt wurden. Dabei wurden die freien Carbene erhalten (a).^[72] Die meist verwendete Methode ist die Deprotonierung eines Azoliumsalses mit einer starken Base (b). Da die Azoliumsalses pK_s Werte von ca. 20 besitzen, muss die Base eine entsprechend hohe Basizität aufweisen.^[73] Basen die typischerweise Verwendung finden sind Kalium-*tert.*-butanolat oder Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (NaHMDS). Neben einer hohen Basizität weisen diese Basen einen großen sterischen Anspruch auf, da der nucleophile Angriff der Base an das Azoliumsalses verhindert werden soll. Zusätzlich konnten freie Carbene durch eine α -Eliminierung eines primären Alkoholes erzeugt werden (c).^[41] Für Dibenzotetraazafulvalene wurde gezeigt, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem freien Carben **2.8** und der dimeren Form vorliegt (d).^[74] Durch die Zugabe eines passenden Metallfragmentes konnten sowohl das freie Carben als auch seine dimere Form zu den entsprechenden NHC-Metallkomplexen **2.9** umgesetzt werden (e).^[75] Diese Komplexe konnten über viele verschiedene Routen dargestellt werden. Auch hier war die beliebteste Methode die Deprotonierung und *in situ* Erzeugung des freien Carbens aus einem Azoliumsalses in Anwesenheit von koordinativ ungesättigten Metallfragmenten (f). Eine alternative Route

bestand in der Transmetallierung eines NHC-Silber-Komplexes zu dem gewünschten Carben-Metallkomplex **2.9**. Der NHC-Silber-Komplex konnte dabei durch die Reaktion eines Azoliumsalses mit basischem Ag_2O erhalten werden.^[76] Diese erhaltenen Komplexe konnten anschließend mit edleren Metallfragmenten umgesetzt werden und die Komplexe **2.9** erhalten werden (**g**). Diese Route ist mittlerweile zu einer Standardmethode geworden, es gibt jedoch auch Berichte, welche von erfolglosen Transmetallierungen über diese Route schreiben.^[77] Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Metallcarbenkomplexen war die oxidative Addition eines Azoliumsalses, dabei konnten sowohl C-H-Bindungen, als auch C-Halogen-Bindungen zur Reaktion genutzt werden (**h**). Es wurden dabei meist d^8 - oder d^{10} -Metallkomplexe von Iridium, Palladium oder Platin verwendet.^[78,79] Eine letzte vorzustellende Methode war die Eliminierung von funktionellen Gruppen, wie z.B. Carboxylaten (CO_2 Eliminierung) in Anwesenheit von Metallfragmenten (**i**).

2.5 Cyclometallierungen

Unter einer Cyclometallierung wird eine Übergangsmetallvermittelte Aktivierung einer C-R-Bindung verstanden, bei welcher ein Metallacyclus mit einer neuen Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung gebildet wird. Die Cyclometallierung verläuft im Allgemeinen in zwei aufeinanderfolgenden Schritten. Zuerst muss durch eine Koordination, wie z.B. Donoratome, das Metallzentrum in die Nähe der C-R-Bindung gebracht werden, wobei dann anschließend die intramolekulare Aktivierung der C-R-Bindung stattfinden kann. Der größte Teil der bekannten Cyclometallierungen fand durch Reaktion einer C-H-Bindung statt.^[80] Diese Art von Reaktion ist bereits zu Beginn der 1960er Jahre beschrieben worden und ist mittlerweile eine etablierte Methode zur Darstellung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen.^[81] Aufgrund des großen synthetischen Gewinns und des enormen Interesses an Cyclometallierungen wurden über die Jahrzehnte viele Übersichtsartikel, Bücher sowie Veröffentlichungen geschrieben.^[82,83]

Mechanistisch sind Cyclometallierungsreaktionen sehr gut untersucht worden und es konnten drei relevante Arten von Mechanismen beschrieben werden (Schema 10).^[84]



Schema 10: Drei ausgewählte Mechanismen zur Cyclometallierung. **A:** elektrophile Bindungsaktivierung; **B:** oxidative Addition; **C:** σ -Bindungsmetathese. (E = Donorligand).^[83]

Eine mögliche Art der Aktivierung einer *ortho*-C-H-Bindung ist die elektrophile Bindungsaktivierung (**A**). Dieser Mechanismus wurde häufig bei elektronenarmen späten Übergangsmetallen, wie Palladium(II) oder Platin(II), beobachtet. Es wurde gezeigt, dass die Geschwindigkeit der Aktivierung der Bindung durch die Substitution des Aromaten beeinflusst werden kann. Bei Verwendung von elektronendonierenden Gruppen wurde die Aktivierung beschleunigt, wie es in der organischen Chemie für elektrophile Substitutionen beobachtet wird.^[83] Eine weitere elektrophile Aktivierung konnte durch agostische Wechselwirkungen zwischen dem Wasserstoffatom und dem Metallzentrum geschehen (Route **A**, Schema 10). Diese Art der Aktivierung konnte in theoretischen Rechnungen gezeigt werden.^[85]

Neben der gezeigten elektrophilen Bindungsaktivierung **A** kann die C-H-Bindung durch eine oxidative Addition gespalten werden (Route **B**). Diese Aktivierung wurde häufig für elektronenreichere Metallzentren, wie Rhodium(I) oder Iridium(I), beobachtet.^[86] Dieser Mechanismus verläuft durch eine Übertragung von zwei Elektronen des Metalls in das unbesetzte σ^* -Orbital der C-H-Bindung, dabei wird die Oxidationsstufe des Metalls um zwei Einheiten erhöht. Dieser Hydrido-Metallkomplex kann anschließend HX reaktiv eliminieren. Der Mechanismus der oxidativen Addition kann von der elektrophilen Bindungsaktivierung durch die unterschiedliche Rolle der C-H-Bindung unterschieden werden. Im Falle der elektrophilen Aktivierung dominieren elektronendonierende Wechselwirkungen und im Falle der oxidativen Addition ist die C-H-Bindung ein Elektronenakzeptor. Diese These wird durch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Substituenten des Aromaten gestützt.

Durch die Substitution mit elektronenziehenden Gruppen (-F, -COOR) kann die Geschwindigkeit, anders als bei der elektrophilen Aktivierung, erhöht werden.

Eine weitere C-H-Bindungsaktivierung kann durch die σ -Bindungsmetathese geschehen (Route **C**). Diese Art der Aktivierung wurde vermehrt für sehr elektronenreiche frühe Übergangsmetalle beobachtet. Der Mechanismus der Bindungsmetathese ist für einen Methylkomplex gezeigt (Schema 10). Innerhalb des Mechanismus kommt es durch die Wechselwirkung der C-H-Bindung mit der M-CH₃-Bindung zu einem viergliedrigen Übergangszustand. Anschließend wird durch Verschieben der Elektronen Methan eliminiert und die neue Metall-Kohlenstoff-Bindung geknüpft.

Cyclometallierungsreaktionen konnten für fast alle Übergangsmetalle beobachtet werden und bieten somit eine hervorragende Möglichkeit neue Metall-Kohlenstoff-Bindungen zu knüpfen. Die Anwendungen solcher Komplexe finden sich heutzutage in der Sensorik^[87], Antikrebsmittel^[88], OLEDs^[89], Photovoltaikzellen^[90] und vielen weiteren.

2.6 Lumineszenz in Metallkomplexen

2.6.1 Allgemeine Einführung

Das Phänomen der Lumineszenz beschreibt die Fähigkeit eines Stoffes Licht zu emittieren. Diese Emission geschieht aus den angeregten Zuständen der Moleküle und wird generell in zwei Kategorien unterteilt. Je nach angeregtem Zustand ergibt sich die Fluoreszenz oder die Phosphoreszenz. Geschieht die Emission aus einem angeregten Singulettzustand (S_n) - das Elektron im angeregten Zustand hat den gegensätzlichen Spin zu dem verbleibenden Elektron im Grundzustand - ergibt sich die Fluoreszenz. Findet die Emission jedoch aus einem angeregten Triplettzustand (T_n) - beide Elektronen haben den gleichen Spin - statt, wird die Phosphoreszenz beobachtet. Diese beiden Arten der Emission unterscheiden sich stark in ihren strahlenden Ratenkonstanten und daraus folgend ihren Lebensdauern. Für die Fluoreszenz werden typischerweise Ratenkonstanten im Bereich von 10^8 s^{-1} gefunden, dadurch ergeben sich Lebensdauern im Nanosekundenbereich (10^{-9} s). Die Ratenkonstanten für die Phosphoreszenz liegen im Bereich von 10^3 bis 10^0 s^{-1} und die Lebensdauern im Bereich von Millisekunden bis Sekunden. Diese großen Unterschiede ergeben sich aus dem Spinverbot für den Übergang eines Triplettzustandes in den Singulettgrundzustand.

Fluoreszenz wird meist in aromatischen Molekülen beobachtet. Zwei bekannte Fluorophore sind in der folgenden Abbildung gezeigt.

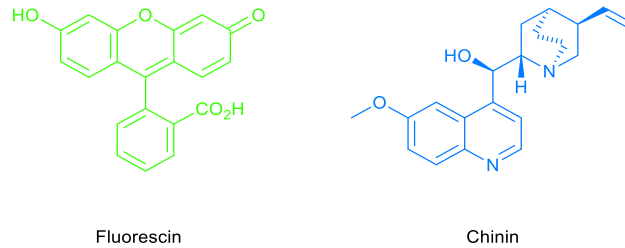


Abbildung 13: Darstellung der Fluorophore Fluorescein und Chinin.

Fluorescein emittiert bei einer Wellenlänge von etwa 520 nm grünes Licht. Die Anwendung von Fluorescein reicht von Fluoreszenzmarkern in biologischen Proben bis hin zur medizinischen Anwendung zur Diagnose von Augenkrankheiten. Chinin hingegen emittiert nach Anregung blaues Licht im Bereich von 460 nm.^[91] Im Alltag findet sich Chinin z.B. in Tonic Water, was sich durch die leichte Blaufärbung der Lösung beobachten lässt.

Alle Prozesse der Absorption und Emission von Licht lassen sich sehr anschaulich in einem *Jablonski*-Diagramm zusammenfassen (Abbildung 14).^[92]

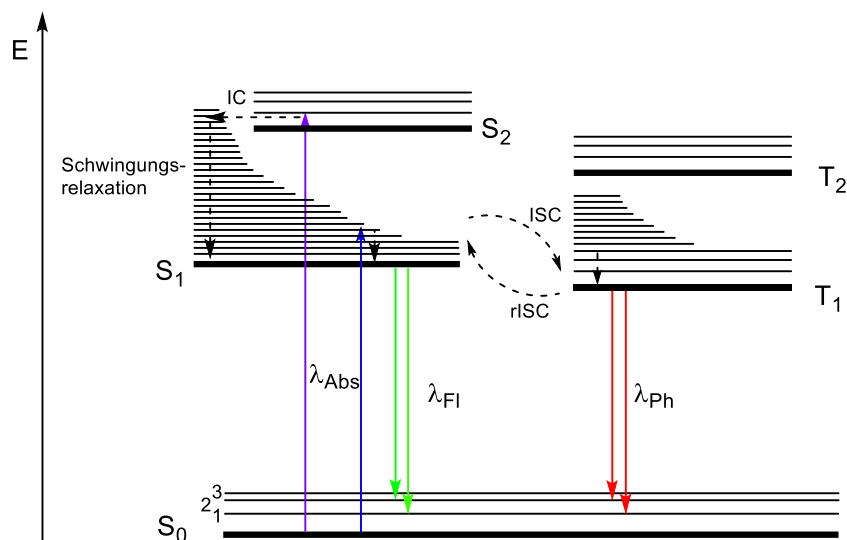


Abbildung 14: Jablonski Diagramm mit der energetischen Lage der Spinzustände und Aufspaltung der Schwingungsniveaus.^[93] IC: internal conversion; ISC: intersystem crossing; rISC: reverse intersystem crossing.

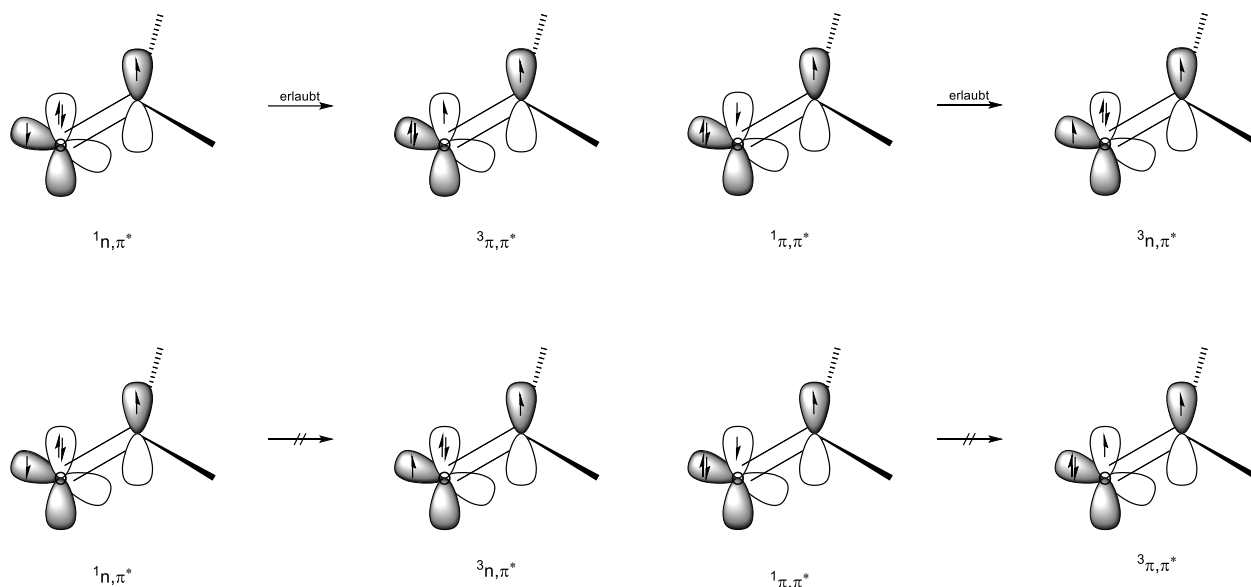
In diesem schematischen *Jablonski*-Diagramm sind drei Singulettzustände gezeigt, der Grundzustand (S₀), der erste angeregte Singulettzustand (S₁) und der zweite angeregte Singulettzustand (S₂). Zusätzlich zu den elektronischen Zuständen sind weitere Schwingungsniveaus der jeweiligen Zustände eingezeichnet. Eine Absorption von Licht regt das Molekül in einen angeregten Singulettzustand an (lila bzw. blauer Pfeil) und verläuft quasi instantan mit einer Ratenkonstante von etwa 10¹⁵ s⁻¹. Aufgrund dieser schnellen Reaktion verlaufen die Anregung in dem *Jablonski*-Diagramm vertikal, da sich in dieser kurzen Zeit die Kernkoordinaten nicht verschieben (*Franck-Condon*-Prinzip).^[94] Diese Anregung führt in den

meisten Fällen nicht in den Schwingungsgrundzustand, sondern in angeregte Schwingungszustände. Durch eine schnelle Schwingungsrelaxation relaxieren die Moleküle nach der Anregung aber letztendlich im Schwingungsgrundzustand des jeweiligen energetischen Zustandes. Wird das Molekül durch Absorption in einen höheren Singulettzustand angeregt, findet häufig eine isoenergetische „*internal conversion (IC)*“ (S_n zu S_{n-1}) statt. Nach der *internal conversion* wird ein höherer Schwingungszustand besetzt auf welchem eine schnelle vibronische Relaxation folgt. Die Geschwindigkeit dieses IC Prozesses ist von dem energetischen Abstand zweier Niveaus abhängig und verläuft schneller je kleiner der Abstand zwischen zwei Niveaus ist. Der energetische Abstand zwischen zwei Niveaus nimmt mit Zunahme der Energie ab. Aus diesem Grund relaxieren alle Moleküle, bis auf wenige Ausnahmen, in den ersten angeregten Zustand und können von dort aus Licht emittieren. Dies wurde unter der *Kasha-Regel* bekannt.^[95]

Zusätzlich zur Fluoreszenz, welche unter Spinerhalt abläuft, ist es möglich durch ein „*intersystem crossing (ISC)*“ aus dem S_1 in einen angeregten Triplettzustand zu wechseln. Dieser Prozess läuft, wie der IC-Prozess isoenergetisch ab. Innerhalb der Triplettspinmultiplizität können die gleichen Prozesse ablaufen, wie für die Singulettmultiplizität beschrieben. Der strahlende Übergang von T_1 zu S_0 wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Sobald der energetische Abstand zwischen dem T_1 - und dem S_1 -Zustand gering ist, ist auch die Möglichkeit für ein „*reverse intersystem crossing (rISC)*“ vorhanden. Dieser Reaktionspfad ermöglicht den Zugang zu „*thermally activated delayed fluorescence (TADF)*“-Emittlern, auf welche in späteren Kapiteln eingegangen werden soll.

Im Allgemeinen ist die Absorption energiereicher als die Emission, da in höhere Schwingungszustände angeregt wird und der strahlende Übergang auch in einen höheren Schwingungszustand des niedrigeren energetischen Zustandes verläuft. Diese Verschiebung zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum nennt sich *Stokes-Verschiebung*. Der ISC-Prozess ist ein spinverbotener Übergang, dennoch wird er, vor allem für die schweren Elemente, häufig beobachtet. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick gegeben werden, welche Effekte dafür sorgen, dass der ISC stattfindet und welche Auswirkungen er auf Metallkomplexe und deren Lumineszenzeigenschaften hat. Ein Grund für die Lockerung des Verbotes ist die Spin-Bahn-Kopplung (SOC, spin orbit coupling) in Molekülen. Die Spin-Bahn-Kopplung selbst ist ein relativistischer Effekt und hängt proportional von der effektiven Kernladungszahl der Atome ab.^[96] Sie beruht auf der Wechselwirkung des Spins der Elektronen mit seinem Bahndrehimpuls. Durch diese Abhängigkeit der Geschwindigkeit des ISC und der Größe der Spin-Bahn-Kopplung ist es nicht verwunderlich, dass für organische Moleküle meist nur kleine ISC-Raten gefunden werden.^[97] Eine Ausnahme bilden meist Carbonylverbindungen, welche mit besonders hohen ISC-Quantenausbeuten von bis zu 100 % gefunden werden. Um dies zu

verstehen, muss die Bedingung gelten, dass ein SOC unter dem Erhalt des Drehimpulses des Systems abläuft. Die Änderung des Spin-Drehimpulses muss durch die Änderung eines anderen Drehimpulses kompensiert werden.



Schema 11: Darstellung der *El-Sayed* Regeln für Carbonylverbindungen.

Die Erklärung für diesen Prozess liefern die *El-Sayed* Regeln, welche besagen, dass ein ISC besonders schnell abläuft, wenn sich im Zuge des ISC der Orbitaltyp ändert (Schema 11).^[98] Demnach sind die Übergänge $1n,\pi^* \rightarrow 3\pi,\pi^*$ und $1\pi,\pi^* \rightarrow 3n,\pi^*$ schnell, da sich mit Änderung des Spins des Elektrons auch der Orbitaltyp ändert und langsam sind die Übergänge $1n,\pi^* \rightarrow 3n,\pi^*$ und $1\pi,\pi^* \rightarrow 3\pi,\pi^*$.

2.6.2 Lumineszenz in Iridium(III)-Komplexen

In Übergangsmetallkomplexen sind aufgrund der großen Spin-Bahn-Kopplung (für Iridium: $\xi = 3909 \text{ cm}^{-1}$)^[99] durch das Schweratom ISC-Prozesse äußerst wichtig und treten häufig auf. Im Folgenden soll kurz auf die Möglichkeiten der Anregung in Metallkomplexen eingegangen werden. In einem schematisch dargestellten MO-Diagramm eines oktaedrischen Komplexes sollen die verschiedenen Arten der Anregung kurz erläutert werden (Abbildung 15).

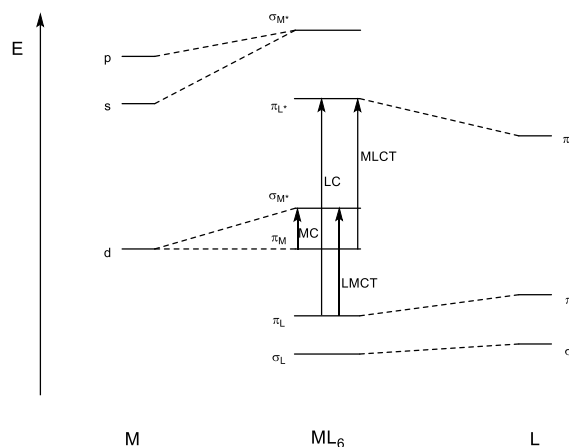


Abbildung 15: Schematisches MO-Diagramm für einen oktaedrischen Metallkomplex. Die Pfeile stehen für die verschiedenen Arten des Überganges.^[93]

Die vier möglichen Arten der Anregung bestehen aus: Metallzentrierten-Übergängen (MC) für die Anregung von $\pi_M \rightarrow \sigma_{M^*}$; Ligandzentrierten-Übergängen (LC) $\pi_L \rightarrow \pi_{L^*}$; Metall-Ligand-charge-transfer-Übergänge (MLCT) $\pi_M \rightarrow \pi_{L^*}$; Ligand-Metall-charge-transfer-Übergänge (LMCT) $\pi_L \rightarrow \sigma_{M^*}$. Dieses Schema dient nur der Veranschaulichung eines idealisierten oktaedrischen Ligandenfeldes, jedoch sieht es in der Realität bei Metallkomplexen meist anders aus.

Für Ir(III)-Komplexe sind in der heutigen Literatur eine große Anzahl an lumineszenten Komplexen bekannt.^[99,100] Im Allgemeinen sind in allen Komplexen cyclometallierte oder chelatisierende Liganden, wie 2-Phenylpyridin (ppy) oder 2,2'-Bipyridin (bipy) vorhanden. Beide Arten von Liganden sind im Hinblick auf die „spektrochemische Reihe“ starke Liganden und sorgen für eine große Ligandenfeldaufspaltung. Zusätzlich sorgt Iridium als 5d Metall und hochgeladen im Ir^{III} auch für eine große Aufspaltung. In Summe verhindern diese beiden Effekte, dass MC-Übergänge stattfinden und die Lumineszenz beeinträchtigen würden.

Ein Beispiel für einen lumineszenten Ir(III)-Komplex, welcher gut untersucht ist, ist *fac*-Ir(ppy)₃. Bei diesem ist die niederenergetischste Anregung ein ¹MLCT-Übergang und die Emission findet aus einem ³MLCT-Zustand statt. Dieser Übergang entspricht der Anregung eines Elektrons aus dem metallzentrierten HOMO in das LUMO, welches dem π^* -Orbital eines Liganden entspricht. Für den Ir(ppy)₃-Komplex wurden Quantenausbeuten von $\Phi = 0.38$ gefunden.^[101] Ein weiterer Vorteil zur Verwendung von Ir(III)-Komplexen für lumineszente Anwendung ist die einfache Variation der spektralen Emission. In der Literatur haben sich drei Strategien durchgesetzt, um eine blaue Emission der Komplexe zu ermöglichen:

(a) Die Einführung von elektronenziehenden Gruppen, z.B. Fluor, am cyclometallierten Aromaten. Durch diese Substitution wird das HOMO Niveau energetisch stabilisiert und die MLCT Übergänge werden höher energetisch.^[102]

(b) Durch die Substitution eines Liganden des $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ durch einen Hilfsliganden LL' kann das Oxidationspotential stark variiert werden, welches mit dem HOMO korreliert.^[103] Dieser Ligand sollte über elektronenziehende Eigenschaften verfügen.

(c) Der Austausch des heterocyclischen Fragmentes der C^N Liganden durch z.B. N-heterocyclische Carbene sorgt für ein höher liegendes LUMO des Liganden und erhöht die Energie der MLCT-Übergänge, was zu einer hypsochromen Verschiebung der Emission führt.^[104]

2.6.3 Lumineszenz in Kupfer(I)-Komplexen

Eine Alternative zu den teuren Ir(III)-Komplexen sind seit nicht allzu langer Zeit lumineszente Cu(I)-Komplexe.^[105] Kupfer in seiner Oxidationsstufe +1 besitzt 10 d-Elektronen und dadurch werden metallzentrierte d-d*-Übergänge ausgeschlossen. Diese können in den bekannten d⁶ oder d⁸ Metallen nichtstrahlende Zerfallswege eröffnen. Ein anderer Aspekt, welcher mit einer d¹⁰ Konfiguration einher geht, ist die nicht festgelegte Koordinationsgeometrie am Metallzentrum. So können sich lineare, trigonal planare oder auch tetraedrische Komplexe bilden. Die bisher am meisten untersuchte Ligandensphäre für Kupfer(I)-Komplexe ist tetraedrisch.

Die ersten Untersuchungen an tetraedrischen Cu(I)-Komplexen gehen bis in die 1970er Jahre zurück, dort präsentierte *McMillin* viele Daten zu homoleptischen [Cu(I)diimin]-Komplexen.^[106] Diese Komplexe bildeten nach Absorption in einen ¹MLCT Zustand schnell einen durch ISC ermöglichten ³MLCT Zustand. Diese formale Oxidation des Cu(I) zu Cu(II) resultierte in einer geometrischen Verzerrung des Tetraeders, da Cu(II) die oktaedrische Koordination bevorzugt. Zusätzlich erhöhte die Verzerrung die Ratenkonstante für nicht strahlende Prozesse, sodass die Quantenausbeute des strahlenden Prozesses gering war.

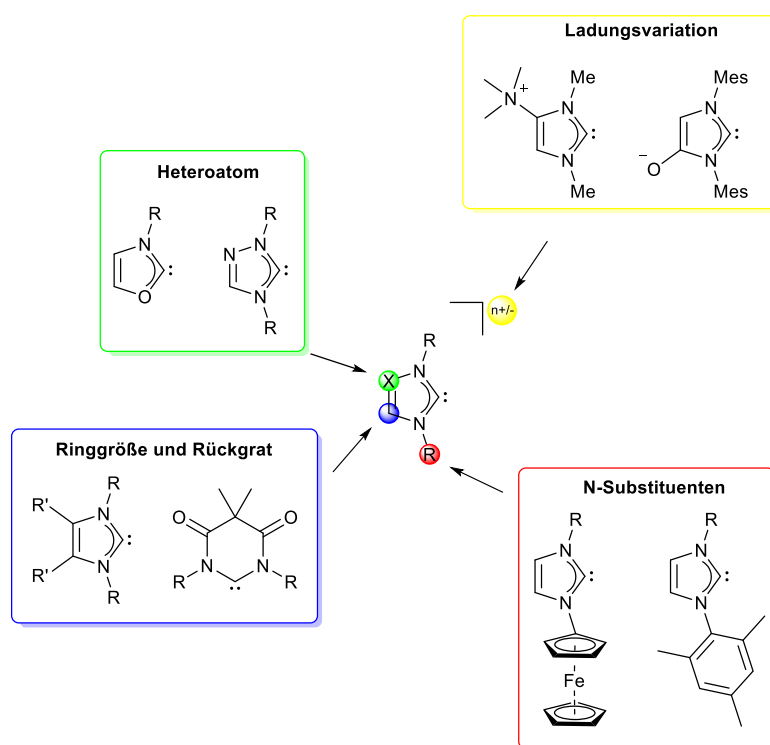
Ein weiterer Prozess, der bei vielen Cu(I)-Komplexen eine wichtige Rolle spielt, ist das Phänomen der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (TADF). Bei diesem Mechanismus wird nach erfolgtem ISC in den T₁ Zustand, durch die energetische Nähe des S₁, dieser S₁ Zustand wieder populierte. Dieser Prozess nennt sich „*reverse intersystem crossing* (rISC)“ und ist im oben beschriebenen *Jablonski*-Diagramm gezeigt (Abbildung 14). Dieser TADF-Prozess hängt stark vom energetischen Abstand der beiden Zustände S₁ und T₁ ab. Um durch thermische Energie einen schnellen rISC zu gewährleisten, sollte der energetische Abstand zwischen den beiden Zuständen 10³ cm⁻¹ nicht überschreiten.^[9] Als Folge dieses Prozesses können hohe Fluoreszenzquantenausbeuten mit kurzen Lebensdauern erhalten werden.

3 Stand der Forschung

Die Inhalte dieser Arbeit gliedern sich, wie auch schon in den vorherigen Kapiteln gezeigt in drei Teile. Dabei soll nun folgend auf die wichtigsten Forschungsergebnisse und Meilensteine aus der Chemie der elektronenarmen und/oder kationischen Carbene, sowie der lumineszenten Kupfer(I)- und Iridium(III)-Komplexe eingegangen werden. Im Bereich der lumineszenten Komplexe soll in diesem Kapitel der Fokus auf die synthetischen Aspekte und die Modifikationen zur Verbesserung der lumineszenten Eigenschaften gelegt werden.

3.1 Elektronenarme *N*-heterocyclische Carbene

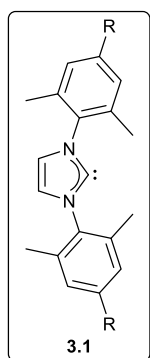
Wie schon in Kapitel 2.1 erläutert sind im Laufe der letzten Jahrzehnte die Entwicklungen im Bereich der *N*-heterocyclischen Carbene immer weiter fortgeschritten. Durch die leichten Modifikationsmöglichkeiten am oder im Heterocyclus sind den Ideen der Chemiker keine Grenzen gesetzt. In diesem Abschnitt soll erläutert werden, welche Möglichkeiten bestehen, dem typischen elektronenreichen nucleophilen *N*-heterocyclischen Carben einen nicht unerheblichen elektrophilen Charakter zu geben.



Schema 12: Variationen an *N*-heterocyclischen Carbenen zur Modifikation der elektronischen Eigenschaften.

Die Substitutionen, welche die elektronischen Eigenschaften beeinflussen, können durch Rückgratmodifikation, Heteroatome im Heterocyclus, Ringgröße, Stickstoffsubstituenten oder die Ladung durchgeführt werden (Schema 12). All diese Modifikationen eignen sich

hervorragend um die elektronischen Eigenschaften zu beeinflussen. Dabei werden zur Beurteilung der elektronischen Eigenschaften die TEP-Werte bzw. die entsprechenden ^{77}Se -NMR-Verschiebungen verglichen (s. Kapitel 2.3). Den Einfluss von verschiedenen *N*-Substituenten auf das Donorvermögen imidazolyliidenbasierter Carbene beschrieb *Plenio* im Jahr 2007.^[107]



R	TEP [cm^{-1}]
NEt ₂	2049
Me	2051
H	2052
Br	2053
SOAr	2055
SO ₂ Ar	2056

↑
zunehmender Donorcharakter

Schema 13: Einfluss der *para*-Substitution auf das Carbenzentrum.^[107] TEP-Wert bestimmt durch die Komplexe [(3.1)IrCl(CO)₂]. Werte umgerechnet nach $\text{TEP} = 0.8475 \times \nu_{\text{avg}} + 336.2$ ^[62]

Plenio fand heraus, dass durch die Veränderung der *para*-Position des Aromaten das Donorvermögen des Carbens beeinflusst werden kann. Dabei zeigte sich, dass Substituenten, die einen elektronenschiebenden Charakter haben (-NEt₂, -Me) die Elektronendichte auf dem Carben erhöhen und dadurch das Carben zu einem besseren Donor werden ließen. Andersherum sorgen elektronenziehende Substituenten (-Br, -SOAr, -SO₂Ar) für eine geringere Elektronendichte auf dem Carben und einen höheren TEP-Wert (Schema 13). Die TEP-Werte wurden durch die bessere Korrelation einer neuen Regressionsgraden angepasst, um die Vergleichbarkeit mit den gemessenen Werten in dieser Arbeit zu gewährleisten.^[62] Neben der Variation der Substitution bei gleichbleibendem Aromaten konnten weitere verschiedene Carbene dargestellt werden, welche in ihren elektronischen Eigenschaften variiert worden sind.

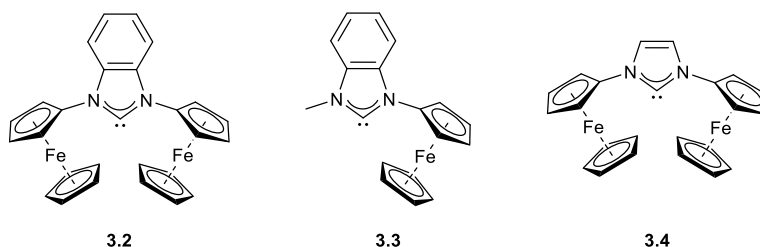


Abbildung 16: Dargestellte *N*-Ferrocenyl substituierte Imidazolyliidene (3.2-3.4).

Eine Substitution des Stickstoffes konnte durch die Einführung von Ferrocenylgruppen gezeigt werden. Dabei konnten die entsprechenden TEP-Werte für die reduzierte und oxidierte Form bestimmt werden. Durch die Oxidation zum Ferroceniumfragment wird eine kationische Ladung eingeführt (Abbildung 16). Die Carbene werden dadurch elektronenärmer und der

TEP-Wert erhöht sich um etwa 12 cm^{-1} (**3.2** 2050 cm^{-1} zu 2061 cm^{-1} (oxidierte Form); **3.3** 2050 cm^{-1} zu 2064 cm^{-1} ; **3.4** 2047 cm^{-1} zu 2060 cm^{-1}).^[62,108] Diese Substitution zeigt nicht nur den Einfluss des Substituenten, sondern zeigt auch, dass die elektronischen Eigenschaften durch Ladungen beeinflusst werden können.

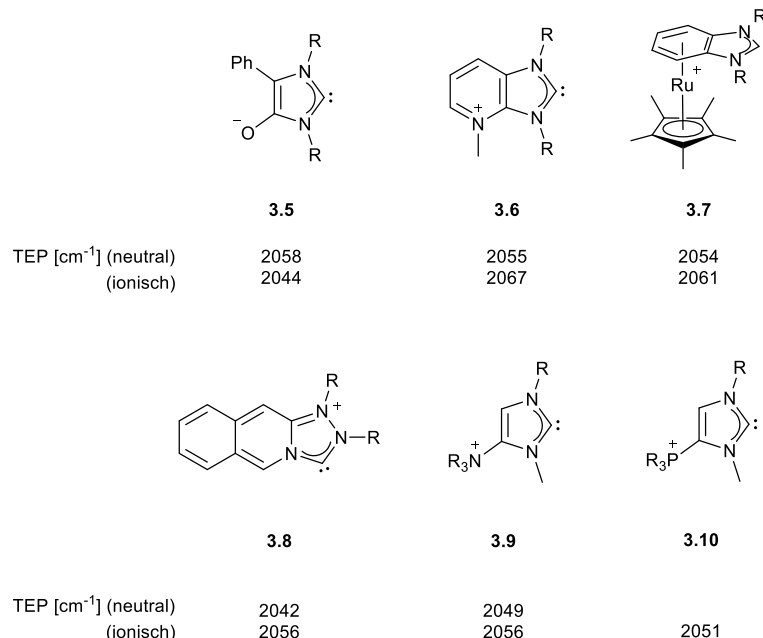
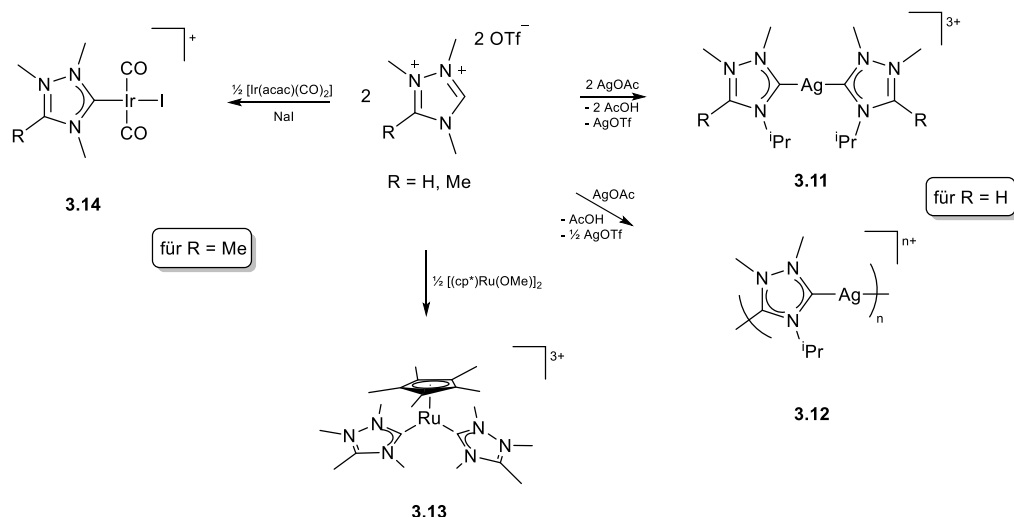


Abbildung 17: Eine Auswahl an neutralen und ionischen Carbenen (**3.5**^[109], **3.6**^[110], **3.7**^[26], **3.8**^[111], **3.9**^[112], **3.10**^[92]) und deren literaturbekannten TEP-Werten.

In Abbildung 17 sind einige literaturbekannte Imidazol- und Triazolylidene gezeigt. Durch die Einführung einer anionischen Ladung durch Deprotonierung konnte der Donorcharakter deutlich erhöht werden (**3.5**). Im Gegensatz dazu konnte eine kationische Ladung an unterschiedlichen Positionen eingeführt werden. Durch Quarternisierung des endocyclischen Stickstoffes konnte eine kationische Ladung eingeführt werden, welche dann mesomer über das Molekül stabilisiert wurde (**3.6** und **3.8**). Außerdem wurde gezeigt, dass auch die Quarternisierung einer exocyclischen Amino-/Phosphangruppe zur entsprechenden Ammonium-/Phosphoniumgruppe einen Einfluss auf das Donorvermögen hat (**3.9** und **3.10**). Letztlich konnte über die Koordination eines kationischen Metallfragmentes der Donorcharakter reduziert werden (**3.7**). Zusammenfassend lässt sich erkennen, dass die Einführung einer Ladung einen sehr großen Einfluss auf die elektronische Situation in einem Carben hat und dass eine anionische Ladung durch die Erhöhung der Elektronendichte auf dem Carbenzentrum das Donorvermögen verstärkt und eine kationische Ladung das Donorvermögen herabsetzt. Diese gezeigten ionischen Carbene waren nicht die ersten ihrer Art, denn schon zum Ende des letzten und Beginn des jetzigen Jahrhunderts hatte sich *Bertrand* mit der Synthese kationischer Triazoliumylidene beschäftigt. Zu diesem Zeitpunkt wurden keine elektronischen Eigenschaften per TEP-Wert oder der ^{77}Se -NMR-Verschiebung quantifiziert, dennoch sollen diese Forschungsergebnisse nicht unerwähnt bleiben.



Schema 14: Eine Übersicht über die von *Bertrand* synthetisierten kationischen Triazoliumylidene.^[42,43,113]

Es zeigte sich für die Verbindungen (**3.11-3.14**), dass die Triazoliumylidene mit vielen verschiedenen Metallfragmenten reagierten. Dabei wurde eine doppelte Deprotonierung im Falle des 1,2,4-Trimethyl-1,2,4-triazoldiiums durch Silber(I)acetat erreicht (**3.12**). Da diese doppelte Deprotonierung für die Erzeugung eines kationischen Carbens nicht erwünscht war, wurde eine der C-H Positionen durch eine Methylgruppe ersetzt. Dadurch gelang es selektiv den Vorläufer nur einmal zu deprotonieren und das kationische Triazoliumyliden zu erhalten (**3.13** und **3.14**). Weitere triazolylidenbasierte Carbene konnten bereits von einigen weiteren Gruppen dargestellt werden.^[114,115,116] Da für dieses kleine kationische Carben in der Literatur keine Daten zu den elektronischen Eigenschaften zu finden sind, ist es Ziel dieser Arbeit diese zu ermitteln und in die Literatur einzuordnen.

Die elektronischen Eigenschaften von Carbenen lassen sich weiterhin auch durch die Substitution des Rückgrates variieren, dazu besteht die Möglichkeit elektronenziehende Gruppen (-F, -Cl, -CN, usw.) einzuführen oder die Aminofunktionalität in eine Amidofunktionalität zu überführen. Beide Varianten sorgen dafür, dass der Donorcharakter der Carbene geschwächt wird und für die Amidocarbene werden, wie folgend erläutert, auch völlig neue Reaktivitäten der Carbene gefunden.

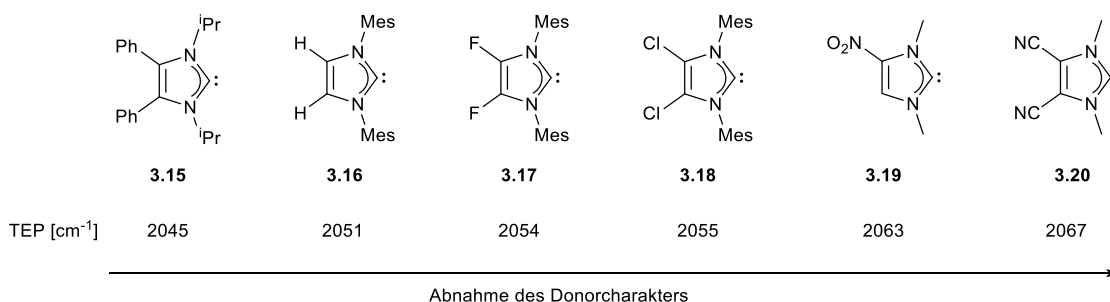
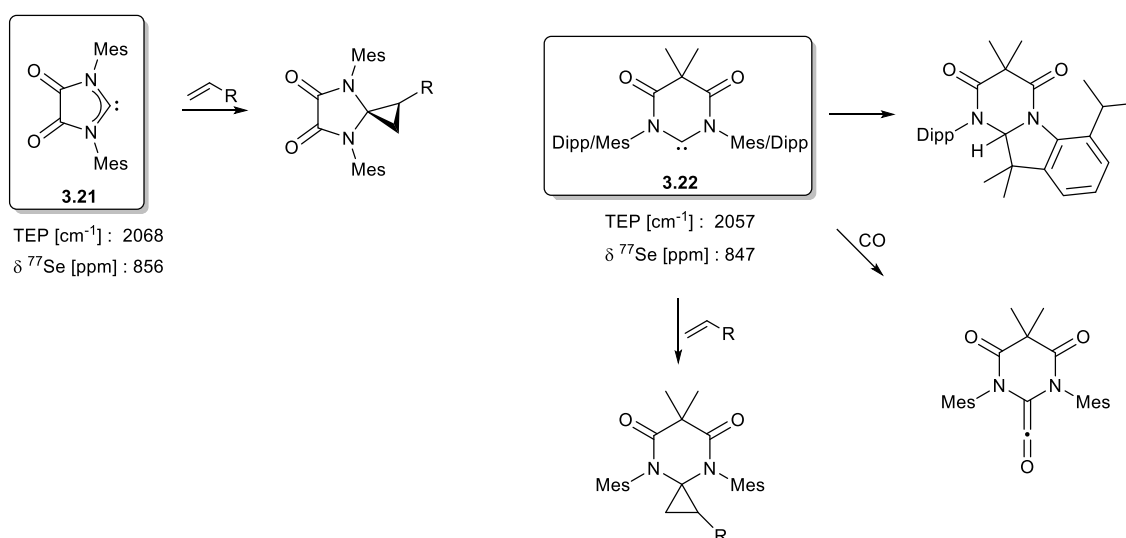


Abbildung 18: Rückgratmodifikationen zur Darstellung elektronenärmerer Carbene (**3.15**^[117], **3.16**^[107], **3.17**^[118], **3.18**^[118], **3.19**^[119], **3.20**^[119]).

Durch die Substitution des IMes (**3.16**) durch elektronenziehende Gruppen im Rückgrat konnte der TEP-Wert um 16 cm^{-1} gesteigert werden (**3.20**). Das 4,5-Dicyanomimidazolylidene (**3.20**) gehört zu den elektronenärmsten Carbenen, die es zurzeit gibt. Über eine weitere Reaktion konnten in diesem Jahr die Gruppen um *César* und *Valyaev* 4,5-Difluorimidazolylidene herstellen (**3.17**). Dazu nutzten sie die Koordination an ein chemisch inertes Metallfragment ($\text{cpMn}(\text{CO})_2$) aus und konnten an diesem Metallkomplex in einem ersten Schritt das Rückgrat lithieren und anschließend mit *N*-Fluorbenzulfonimid die gewollte Fluorierung erreichen. Anschließend konnte der Imidazoliumvorläufer durch Zugabe einer starken Säure (HOTf) aus dem Komplex protoniert werden.^[118]

Über die letzten Jahre haben sich weitere Klassen an *N*-heterocyclischen Carbenen entwickelt, eine von ihnen ist die Klasse der Diamidocarbene. Diese wurde vor allem durch die von Arbeiten *Bielawski* et al. ab dem Jahr 2009 erforscht.^[120,121] Darüber hinaus stellten *Ganter* et al. das entsprechende Fünfringdiamidocarben (**3.21**) her.^[25] Es zeigten sich für diese Art von Carbenen im Vergleich zu den vorher beschriebenen Diaminocarbenen neben den starken nucleophilen Eigenschaften auch elektrophile Eigenschaften. Besonders Insertionen in nichtaktivierte C-H-Bindungen, die Aktivierung von Wasserstoff, Cyclopropanierung von Olefinen und die Reaktion von CO zu dem entsprechenden Keten sind hier besonders zu erwähnen (Schema 15). Die elektronischen Eigenschaften der Carbene **3.21** und **3.22** konnten über den TEP-Wert bzw. die ^{77}Se -NMR-Verschiebung quantifiziert werden. Der TEP-Wert zeigte, dass es sich bei Carben **3.21** um eines der elektronenärmsten Carbene bis zu diesem Zeitpunkt handelte und auch eine ^{77}Se -NMR-Verschiebung von 856 ppm ist bemerkenswert hoch. Für das Carben **3.22** zeigte sich ein etwas geringerer TEP-Wert bei gleichbleibender ^{77}Se -NMR-Verschiebung.



Schema 15: Übersicht von ausgewählten Insertionsreaktionen der Diamidocarbene **3.21**^[25] und **3.22**^[120].

Durch die Modifikation des Rückgrates mit der Einführung der Amidfunktionalität konnten die Reaktivitäten der Carbene stark variiert werden. So konnten elektrophile Reaktivitäten, wie es von klassischen Carbenen, wie Methylen erwartet wird, beobachtet werden. Neben diesen Diamidocarbenen mit einem extrem hohen π -Akzeptorcharakter wurde durch *Bertrand* et al. eine weitere Klasse an *N*-heterocyclischen Carbenen begründet. Wie schon in Kapitel 2.1 beschrieben, handelt es sich um Cyclische(alkyl)(amino)carbene (CAACs) (Schema 5).^[122] Diese CAACs zeichnen sich durch einen guten σ -Donorcharakter (geringer TEP-Wert) bei gleichzeitig hohem π -Akzeptorcharakter (hohe ^{77}Se -NMR-Verschiebung) aus. Durch diesen Synergismus konnten sowohl nucleophile Reaktivitäten, als auch elektrophile Reaktivitäten beobachtet werden. Diese besonderen Carbene eignen sich zur Stabilisierung fast aller Metall- und Nichtmetallfragmente. So konnten z.B. Koordinationen an Be^0 ^[123] oder die Stabilisierung von Borradikalen^[124] gezeigt werden. Auch für die Verwendung als Liganden in Übergangsmetallkomplexen und als Liganden an Katalysatoren zeigten sich CAACs als besonders erfolgreich. Die genauen Reaktionen sollen in diesem Teil der Arbeit nicht genauer besprochen werden und es soll auf einen umfassenden Übersichtsartikel von *Bertrand* verwiesen werden.^[122]

Dieses Kapitel zeigte die Möglichkeiten auf, ein Carben in seinen elektronischen Eigenschaften zu verändern. Als besonders effizient für elektronenarme Carbene zeigten sich die Einführung einer kationischen Ladung, sowie die Modifikation mit elektronenziehenden Gruppen im Rückgrat. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, wie sich dieses Prinzip auf 1,2,4-Triazolylidene anwenden lässt und in wie weit sich der σ -Donor- und der π -Akzeptorcharakter modifizieren lassen.

3.2 Lumineszente Kupfer(I)-Komplexe

Die Chemie der lumineszenten Kupfer(I)-Komplexe begann mit der Darstellung von tetraedrischen Komplexen. Diese unterliegen jedoch meist einer geometrischen Verzerrung im angeregten Zustand, was in einer geringen Quantenausbeute der Lumineszenz resultiert (s. Kapitel 2.6.3). Die ersten Versuche dies zu verhindern, wurde durch die Substitution eines Phenanthrolinliganden in 2- und 9-Position mit sterisch anspruchsvollen Resten erreicht.^[125,126]

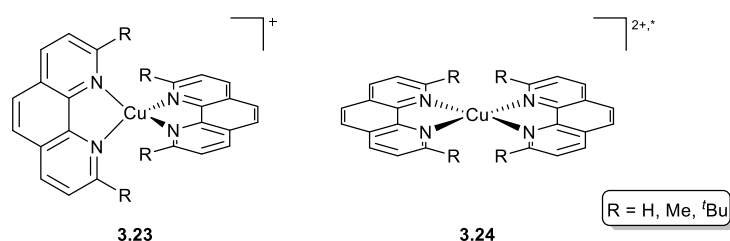


Abbildung 19: Darstellung der Grundzustandsstruktur **3.23** und der Verzerrung im angeregten Zustand **3.24**.

Sind die Substituenten des Phenanthrolins sterisch nicht anspruchsvoll, ist die geometrische Änderung im angeregten Zustand (**3.24**) deutlich größer und die Quantenausbeute geringer. In einer Reihe von verschiedenen Substituenten zeigte sich für R = H, dass quasi keine Lumineszenz beobachtet werden kann. Für R = Me erhöhte sich die Quantenausbeute auf $\Phi = 4 \times 10^{-4}$ und für R = ^tBu auf $\Phi = 1 \times 10^{-2}$.^[125] Neben den kationischen Bis(phenanthrolin)-kupfer(I)-Komplexen zeigten sich stark verbesserte Lumineszenzeigenschaften für neutrale Kupfer(I)-Komplexe. Die Liganden für solche heteroleptischen Komplexe sind in den meisten Fällen einerseits Bisphosphane oder andererseits chelatisierende Pyrazolate oder Thiolate.

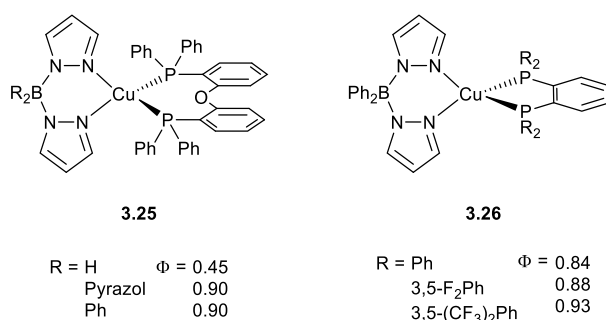


Abbildung 20: Ausgewählte Beispiele für neutrale tetraedrische lumineszente Kupfer(I)-Komplexe.

Es konnten dabei von *Yersin* et al. die Komplexe des Typs **3.25** erhalten und im Pulver Quantenausbeuten der Lumineszenz von bis zu 90 % beobachtet werden.^[127] Das Emissionsmaximum wurde für die verschiedenen Komplexe bei 436 nm (R = H), 447 nm (R = Pyrazol) und 464 nm (R = Ph) detektiert. Durch den geringen Abstand zwischen S₁ und T₁ (800 cm⁻¹) findet bei diesen Komplexen ein TADF Mechanismus statt und sie eignen sich zudem für die Anwendung in OLEDs. 2013 stellte die Gruppe um *Osawa* weitere tetraedrische Kupfer(I)-Komplexe (**3.26**) vor, welche auf der Seite der Phosphanliganden variiert wurden. Für die grün lumineszierenden Komplexe konnten Quantenausbeuten von bis zu 93 % in 2-MeTHF bei 77 K gefunden werden. Durch die Substitution mit Fluoraromaten konnte die Emission hypsochrom verschoben werden. Sie berichteten weiterhin von sehr hohen EQEs (external quantum efficiencies) mit bis zu 17.7 % in der Anwendung von OLEDs. Dieser Befund wurde durch die Fähigkeit der Komplexe erklärt, sowohl Singulett- als auch Triplettexzitonen für die Emission nutzen zu können.^[128] In den letzten Jahren wurde die Chemie von lumineszenten tetraedrischen Komplexen vor allem durch weitere Arbeiten von *Yersin* et al. weiterentwickelt. Moderne tetraedrische Kupfer(I)-Komplexe zeichnen sich weitestgehend über haloverbrückte dinukleare Kupfereinheiten aus.^[129]

Kupfer(I) ist in seiner d¹⁰-Konfiguration nicht auf eine tetraedrische Koordinationsgeometrie beschränkt. Ist der sterische Anspruch der Liganden groß genug, sind auch niedervalente Geometrien, wie trigonal planar und linear denkbar. Die Menge an trigonal planaren lumineszenten Kupfer(I)-Komplexen hat im Zuge der letzten Jahre sehr stark zugenommen.

Arbeiten auf diesem Gebiet wurden vor allem durch *Thompson* et al. veröffentlicht. Erst etwa 20 Jahre nach der Veröffentlichung^[130] des ersten trigonal planaren Komplexes, welcher jedoch eine sehr kleine Quantenausbeute der Lumineszenz zeigte, wurde diese Chemie wieder aufgegriffen. Allen voran waren es *Peters* und *Thompson*, welche verschiedene Ansätze verfolgten, um eine trigonale Koordinationsgeometrie zu erhalten. *Peters* stellte 2010 verschiedene neutrale Bisphosphan-Amido-Kupfer(I)-Komplexe her, welche je nach Substituentenmuster eine Emission im blauen Spektralbereich bis in den gelben Spektralbereich zeigten. Er konnte dabei Quantenausbeuten in Lösung (MeCy) von bis zu 24 % erhalten (Abbildung 21).^[131]

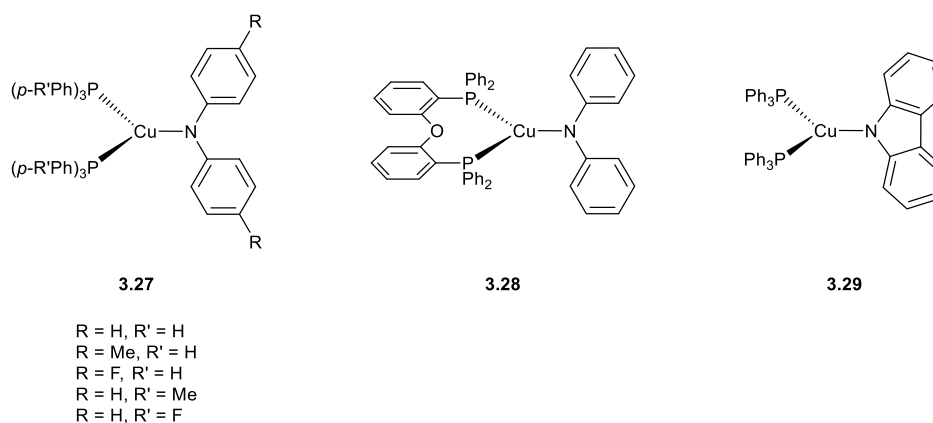


Abbildung 21: Trigonal planare Kupfer(I)-Komplexe nach *Peters*.^[131]

Synthetisch sind die Komplexe **3.27**, **3.28** und **3.29** über die Reaktion von $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ in Benzol mit zwei Äquivalenten Phosphan und anschließender Salzmetathese durch das entsprechende Lithiumamid leicht zugänglich. Es wurde berichtet, dass die Komplexe thermisch zwar stabil, aber gegen Sauerstoff und Wasser sehr empfindlich sind. Alle Komplexe zeigten außerdem in der Cyclovoltametrie eine irreversible Oxidation im Bereich von etwa +600 mV (Ausnahme für **3.27** R = Me, Reversible Oxidation +420 mV). Diese ersten Ergebnisse im Bereich der lumineszenten trigonal planaren Kupfer(I)-Komplexe zeigten, dass sich auch diese Koordinationsgeometrie hervorragend für neue lumineszente Komplexe eignet. Später war es *Thompson*, der durch seine Arbeiten viele innovative trigonal planare Komplexe darstellte. Dabei wurden auch erstmals *N*-Heterocyclische Carbene als Liganden an lumineszenten Kupfer(I)-Komplexen verwendet. Durch den hohen sterischen Anspruch des 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolylidens (IPr) ist in etwa die Hälfte der Koordinationssphäre des Kupfers besetzt und die andere Hälfte wurde vor allem durch neutrale oder anionische Stickstoffliganden abgesättigt. In der folgenden Abbildung ist eine Auswahl an neutralen und kationischen Kupfer(I)-Komplexen gezeigt, welche über die Jahre durch die Gruppe um *Thompson* dargestellt wurden (Abbildung 22).

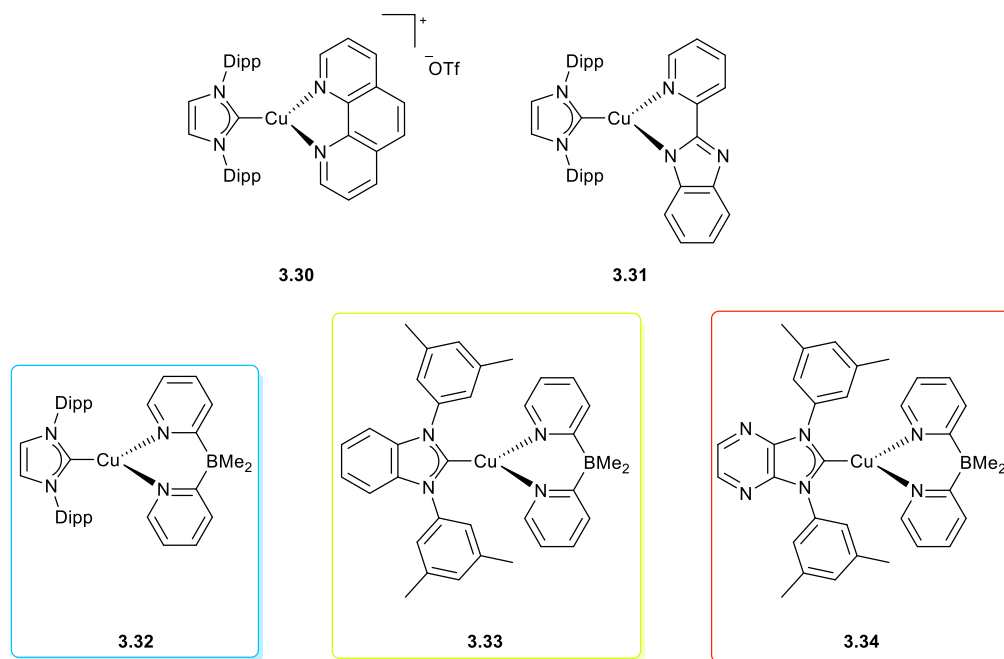


Abbildung 22: Lumineszente trigonal planare Kupfer-Komplexe nach *Thompson*. Darstellung der Emissionsfarbe der Komplexe **3.32**, **3.33** und **3.34** durch Variation des NHCs.

Die ersten Komplexe (**3.30**, **3.31**) von *Thompson* wurden bereits 2010 dargestellt.^[132] Beide Komplexe zeigen sowohl in Lösung (entgastem Dichlormethan) als auch im Festkörper eine Lumineszenz, wobei die Quantenausbeuten in Lösung mit 0.1 % (**3.30**) und 0.5 % (**3.31**) sehr gering sind. Im Gegensatz zu diesen Befunden ist die Quantenausbeute für **3.31** im kristallinen Zustand mit 35 % deutlich höher und die Lebensdauer $\tau = 24.7 \mu\text{s}$ spricht für eine Emission aus dem T_1 . Eine weitere Serie stark lumineszenter neutraler Kupfer(I)-Komplexe konnte *Thompson* 2014 durch die Variation des NHC-Liganden darstellen (**3.32-3.34**).^[133] Es konnte dabei eine Veränderung der Emissionswellenlänge um 200 nm erreicht werden, je nachdem welches Carben verwendet wurde. Komplex **3.32** zeigte ein Emissionsmaximum bei 476 nm. Nach erfolgter Benzannelierung wurde eine bathochrome Verschiebung für Komplex **3.33** bei 570 nm beobachtet und durch weitere Anellierung eines elektronenarmen Pyrazins wurde das Emissionsmaximum bis zu 638 nm verschoben (**3.34**). Zusätzlich zu der Einstellung der Emissionswellenlänge wurden Quantenausbeuten von bis zu 80 % (**3.32**) gemessen. Die Abhängigkeit der Emissionswellenlänge mit der Größe des π -Systems des Carbenliganden konnte durch theoretische Rechnungen gezeigt werden. In allen drei Komplexen ist das HOMO auf dem Boratliganden zentriert und bleibt energetisch quasi unverändert. Das LUMO hingegen ist auf dem Carben zentriert und korreliert sehr stark mit der Anellierung. Für den Fall der Benzannelierung wird das LUMO um 0.4 eV abgesenkt und für die Pyrazinanellierung um weitere 1.1 eV. Dieser geringere HOMO-LUMO Abstand sorgt für die bathochrome Verschiebung der Emission in den drei Komplexen.

Eine letzte und weitere zugängliche Geometrie von Kupfer(I)-Komplexen ist die lineare Geometrie von zwei Liganden. Für diese Art von Komplexen sind in der Literatur bisher am wenigsten Beispiele bekannt. In Abbildung 23 sind einige lineare Komplexe (**3.35-3.38**) dargestellt, welche in den letzten Jahren veröffentlicht wurden. Auffällig ist, dass zur Stabilisierung der linearen Komplexe starke π -Akzeptorcarbene (CAACs und Diamidocarbene) verwendet wurden.

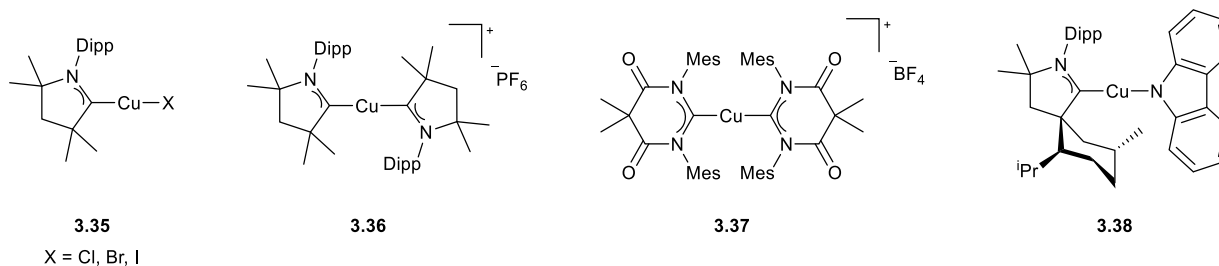
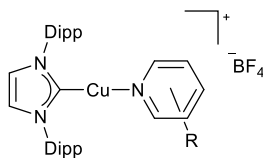


Abbildung 23: Ausgewählte lineare Kupfer(I)-Komplexe mit CAACs und Diamidocarbenliganden.

Die Gruppen um *Steffen*^[134] und *Bochmann*^[135] synthetisierten unabhängig voneinander die Komplexe **3.35**. Diese Komplexe emittierten Licht einer Wellenlänge von etwa 500 nm mit Quantenausbeuten von bis zu 60 % im Festkörper. Der Bis(CAAC)Cu(I)-Komplex **3.36** konnte zusätzlich von *Steffen* et al. synthetisiert werden, welcher eine Emission bei 398 nm und eine gute Quantenausbeute von 65 % im Festkörper zeigte.^[134] In Analogie zu den Bis(CAAC)Cu(I)-Komplex konnte *Thompson* den kationischen Bis(DAC)Cu(I)-Komplex **3.37** darstellen.^[136] Dieser emittierte mit einer Quantenausbeute von 85 % im Festkörper bei einem Emissionsmaximum von 456 nm. Eine weitere hervorzuhebende Arbeit gelang *Thompson* und *Bertrand* dieses Jahr mit der Synthese des Komplexes **3.38**.^[137] Für den neutralen Komplex **3.38** wurde eine Quantenausbeute von 100 % ($\lambda_{em} = 474$ nm) mit einer Lebensdauer des angeregten Zustandes von 2.4 μ s gefunden. Neben diesen ausgewählten Komplexen wurden in der Literatur einige weitere lineare Komplexe dargestellt und deren Lumineszenzeigenschaften bestimmt.^[138,139] Lineare Cu(I)-Komplexe eignen sich hervorragend für die Synthese neuartiger Emittiermaterialien in Ergänzung zu bereits bestehenden Emittieren auf Basis von Ir^{III} und Pt^{II}.

Unsere Arbeitsgruppe beschäftigt sich seit einiger Zeit auch mit der Synthese neuer linearer kationischer Kupfer(I)-Komplexe. In ihren Masterarbeiten konnten *Lars Wallbaum*^[140] und *Annika Liske*^[141] bereits erste stark lumineszente lineare Kupfer(I)-Komplexe (**3.39**) darstellen. Zur sterischen Abschirmung des Kupferzentrums diente IPr und die lineare Koordinationsgeometrie wurde durch verschiedene Pyridinliganden vervollständigt (Abbildung 24).



3.39

Abbildung 24: Strukturmotiv der linearen Kupfer(I)-Komplexe nach *Liske*.

Es konnte dabei auch gezeigt werden, dass die Emissionswellenlänge von der Wahl des Pyridinliganden abhängt. Diese Komplexe zeigen in Lösung quasi kein Emissionsverhalten, jedoch konnte im Festkörper gute Lumineszenz beobachtet werden.

Ziel dieser Arbeit ist es neue lineare lumineszente Kupfer(I)-Komplexe des Typs $[(\text{NHC})\text{Cu}(\text{Pyridin})]^+$ darzustellen und deren Eigenschaften zu bestimmen. Die Wahl der Carbene soll dazu auf sterisch möglichst anspruchsvolle Carbene fallen um das Kupferzentrum möglichst gut abzuschirmen.

3.3 Cyclometallierte Iridium(III)-Komplexe

Im Vergleich zu der Chemie der lumineszenten Kupfer(I)-Komplexe ist die Chemie der cyclometallierten Ir(III)-Komplexe intensiver erforscht und begann bereits in den 1970er Jahren. Nachfolgend sind drei der ersten Komplexe (**3.40-3.42**) gezeigt, welche über eine Kohlenstoff-Iridium-Bindung verfügen, die durch die Aktivierung einer C-H-Bindung entstanden ist (Abbildung 25).^[142]

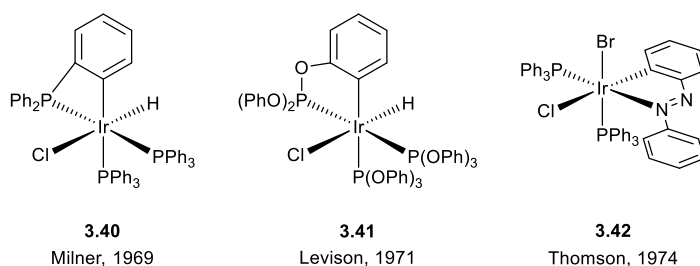


Abbildung 25: Einige der ersten cyclometallierten Iridium(III)-Komplexe.

Einige Jahre später beschrieb die Arbeitsgruppe um *Watts* die Synthese eines chlorverbrückten Iridium(III) Dimers (**3.43**). Die oktaedrische Koordinationsgeometrie wurde durch zwei cyclometallierte Phenylpyridinliganden vervollständigt.^[143] Ein Jahr später beschrieb die gleiche Arbeitsgruppe den zufälligen Fund des ersten lumineszenten Iridium(III) Komplexes. Es wurden dabei die Waschlösungen der Synthese von **3.43** im Hochvakuum getrocknet und durch Lösen in Dichlormethan wieder vereint. Nach saurer Aufarbeitung mit 1 M HCl und trocknen über MgSO_4 wurde ein gelber Feststoff in 10 % Ausbeute erhalten.

Dieser Feststoff konnte nach der Elementaranalyse eindeutig einem Tris(2-phenylpyridin)iridium(III)-Komplex (**3.44**) zugeordnet werden (Abbildung 26). Da bei dieser Art von Komplexen zwei Isomere möglich sind, konnte zunächst nicht festgestellt werden, ob es sich um das meridionale (*mer*) oder faciale (*fac*) Isomer handelt. Nach Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnte eindeutig die faciale Anordnung postuliert werden.^[14]

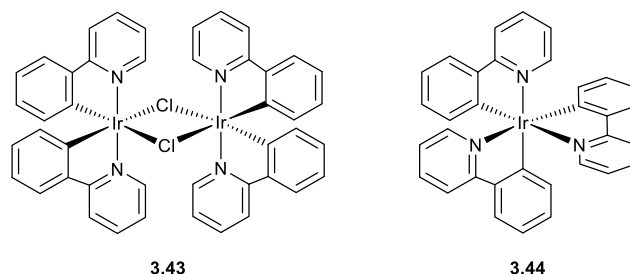


Abbildung 26: Von Watts dargestellte cyclometallierte Phenylpyridin Iridium(III)-Komplexe.

Für den Komplex **3.44** wurden verschiedene Lumineszenzmessungen durchgeführt. Ein Emissionsmaximum von etwa 500 nm und eine Lebensdauer von 5.0 μs konnte für die Messung in Ethanol/Methanol 4:1 bei 77 K gefunden werden und bei Raumtemperatur in Toluol konnte eine Lebensdauer von 2.0 μs bei einem Emissionsmaximum von etwa 515 nm beobachtet werden. Neben cyclometallierten Phenylpyridinliganden wurden auch 2,2'-Bipyridine häufig zur Synthese von lumineszenten Komplexen verwendet. Eine der ersten Synthesen des kationischen Tris(2,2'-bipyridin)iridium(III)-Komplexes geht auf *Demas* im Jahr 1974 zurück.^[144] Durch die Verwendung von Phenylpyridin und 2,2'-Bipyridin konnten so in der Literatur eine sehr große Anzahl an lumineszenten Komplexen gewonnen werden. Dabei ist es möglich durch die Wahl der Stöchiometrie und Synthesebedingungen die verschiedenen oktaedrischen Komplexe zu erhalten: $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_3$, $\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2$, $\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2(\text{C}^{\wedge}\text{N})$ und $\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3$. $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ steht hierbei für einen chelatisierenden Distickstoffligand, wie 2,2'-Bipyridin und $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ steht für einen chelatisierenden cyclometallierten Kohlenstoff-Stickstoffliganden, wie 2-Phenylpyridin. Durch die Substitution der $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ - oder $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ -Liganden konnte gezeigt werden, dass es möglich ist die Emissionsfarbe zu variieren (Abbildung 27). So zeigte sich für Komplex **3.46** eine grüne Emission, da keiner der Liganden durch eingeführte Substituenten beeinflusst wurde.^[145] Eine hypsochrome Verschiebung konnte für den Komplex **3.45** erreicht werden, da das Phenylpyridinfragment mit elektronenziehenden Fluoratomen substituiert wurde.^[146] Letztlich konnte durch die Vergrößerung des π -Systems des Bipyridinliganden in Komplex **3.47** eine bathochrome Verschiebung erreicht werden, da dadurch das LUMO des Komplexes herabgesetzt wurde.^[147]

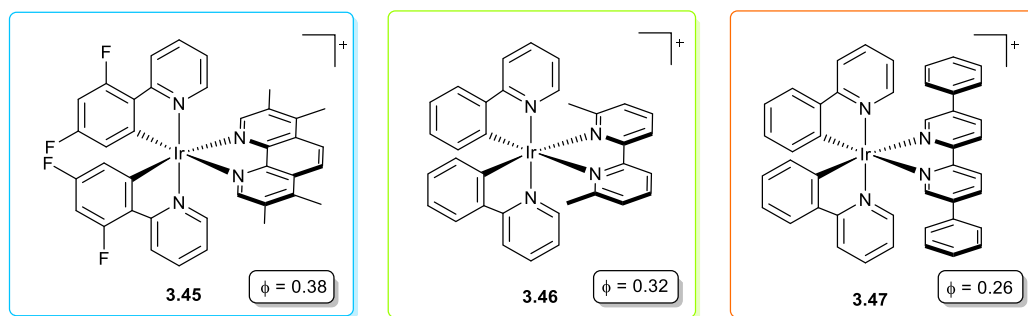


Abbildung 27: Cyclometallierte Ir(N^N)(C^N)₂-Komplexe und der Einfluss der Substitution auf die Emissionswellenlänge. Die Farbe des Kastens entspricht der Emissionsfarbe. Angegeben sind außerdem die Quantenausbeuten der Phosphoreszenz.

Eine weitere Arbeit stellte *Thompson* im Jahr 2003 vor.^[11] Es wurden die entsprechenden facialen und meridionalen Komplexe des Typs Ir(C^N)₃ synthetisiert und deren photophysikalischen Eigenschaften verglichen. Im Allgemeinen zeigt sich für die *fac*-Ir(C^N)₃ Komplexe eine um den Faktor 10 größere Quantenausbeute der Lumineszenz. Es konnte durch weiteres Heizen in Lösung für 24 h außerdem synthetisch das meridionale, welches als kinetisches Produkt beschrieben wurde, in das faciale umgewandelt werden.

Neben der Nutzung von 2-Phenylpyridinen als monoanionische cyclometallierte Liganden haben sich in der heutigen Literatur auch NHCs etabliert. Durch die Verwendung von NHCs werden deren bessere Bindungseigenschaften im Vergleich zu Pyridinen ausgenutzt. Etwa zehn Jahre bevor *Arduengo* das erste isolierbare Carben beschrieb und die Chemie der Carbene revolutioniert hat, wurde bereits der erste tris cyclometallierte Iridium(III) Komplex mit Carbenen dargestellt (Abbildung 28).^[148]

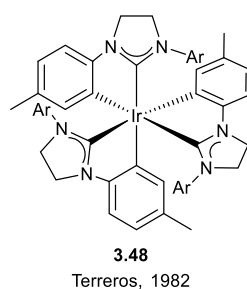


Abbildung 28: Struktur des ersten NHC-basierten cyclometallierten Iridium-Komplexes.

Für die Synthese des Komplexes **3.48** wurde das elektronenreiche Carbendimer (Entetraamin) mit [Ir(COD)Cl]₂ in Toluol für 3 h bei 120 °C umgesetzt. Der nach Aufarbeitung resultierende weiße Feststoff war bis zu einer Temperatur von 320 °C stabil. Seit dem Beginn der Carbenchemie in den 1990er Jahren wurden eine sehr große Anzahl an cyclometallierten Iridium-Komplexen synthetisiert, welche mindestens einen Carbenliganden beinhalten. Die Möglichkeiten neue oktaedrische Tris-Chelat-Komplexe mit einem, zwei oder drei Carbenliganden dazustellen sind nahezu grenzenlos, da sowohl die Carbeneinheit, sowie die

anderen Liganden substituiert werden können. Aus diesem Grund und der meist guten Zugänglichkeit der Komplexe haben sich in den letzten Jahrzehnten viele Arbeitsgruppen mit der Synthese neuer Komplexe und deren photophysikalischen Eigenschaften befasst. Nachfolgend soll die Entwicklung der Komplexe mit der Zeit dargestellt werden und ausgewählte Arbeiten hervorgehoben werden. Für eine generelle Übersicht an lumineszenten Carben-Iridium-Komplexen dient ein Artikel von *Gimeno* aus dem Jahr 2014.^[149]

Nachfolgend sind drei ausgewählte Komplexe gezeigt, welche sich in der Anzahl ihrer Carbenliganden unterscheiden (Abbildung 29). Diese Auswahl zeigt, wie hoch die Variabilität an solchen Komplexen sein kann und wie durch leichte Veränderungen neue Komplexe dargestellt werden können. Zusätzlich zu neutralen Komplexen können durch Substitution eines anionischen Liganden gegen einen Neutralliganden, wie z.B. 2,2'-Bipyridin, auch kationische Komplexe erhalten werden.

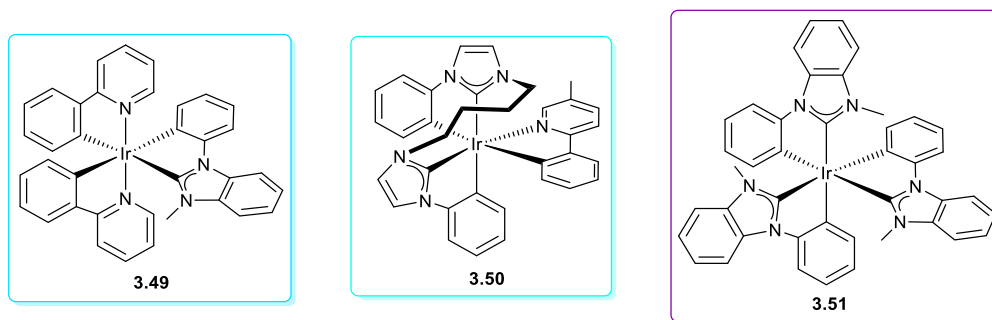
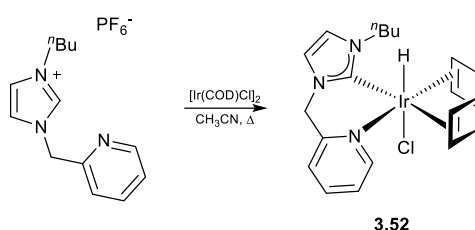


Abbildung 29: Beispiele für lumineszente neutrale Iridium(III) Komplexe mit einem, zwei oder drei Carbenliganden. Die Farbe der Kästen entspricht der Wellenlänge des Emissionsmaximums.

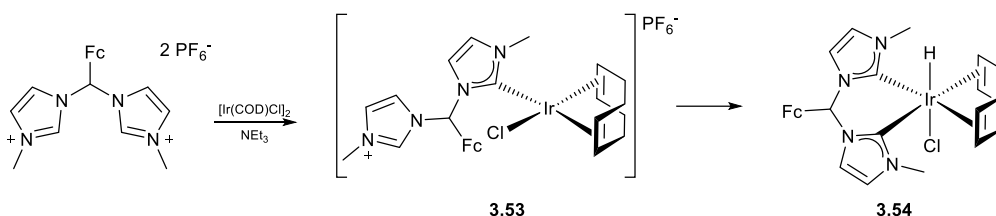
Bielawski et al. konnten den blau lumineszierenden Komplex **3.49** aus dem Chlorido-verbrückten cyclometallierten Phenylpyridiniridium(III)-Dimer ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$) mit Silber(I)oxid als Base und äquimolaren Mengen des entsprechenden Benzimidazoliumvorläufers darstellen.^[150] Das dabei für den Komplex gefundene Emissionsmaximum bei 77 K in 2-MeTHF lag bei 482 nm mit einer Quantenausbeute von 82 %. Erst im letzten Jahr gelang der Gruppe um *Xia* die Synthese des Bis(carben)-Komplexes **3.50**.^[151] Die beiden Imidazolylideneinheiten wurden dabei durch eine Butylenbrücke miteinander verbunden, sodass die beiden Carbene im resultierenden Komplex *cis*-ständig sein müssen. Für diesen Komplex wurde für die Messung in 2-MeTHF bei Raumtemperatur eine Quantenausbeute von >99 % und ein Emissionsmaximum von 492 nm gefunden. Letztlich konnten auch die photophysikalischen Eigenschaften eines tris(carben)-Komplexes **3.51** ermittelt werden.^[104,152] Es zeigte sich dabei in Lösung ein sehr schlechtes Emissionsverhalten mit einem Emissionsmaximum bei etwa 400 nm und einer Quantenausbeute von 1 %. Jedoch konnte dieser Komplex genutzt werden, um vielversprechende Ergebnisse in der Elektrophosphoreszenz zu erzielen.^[152]

Zusätzlich zu diesen bisher vorgestellten Arbeiten, welche sich alle mit der Bildung neuer Iridium-Arylbindingen beschäftigt haben, sind viele weitere Veröffentlichungen zu finden, welche sich mit Iridium-Hydrid-Verbindungen auseinandersetzen, welche durch eine Cyclometallierung im ersten Schritt entstehen müssen. Eine einfache Möglichkeit eine neue Iridium-Wasserstoff-Bindung zu knüpfen ist die oxidative Addition einer C-H-Bindung. So gelang es *Peris* et al. durch refluxieren eines pyridinhaltigen Imidazoliumsalzes in Acetonitril in Gegenwart von $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ innerhalb von 2 h den Komplex **3.52** zu erhalten.^[153] Durch die Koordination des Pyridins ist der Carbenvorläufer in einer räumlichen Nähe zum Metallzentrum und dann kann anschließend durch oxidative Addition die neue Carbenbindung und Hydridbindung gebildet werden (Schema 16).



Schema 16: Darstellung des Komplexes **3.52** durch oxidative Addition einer C-H-Bindung.

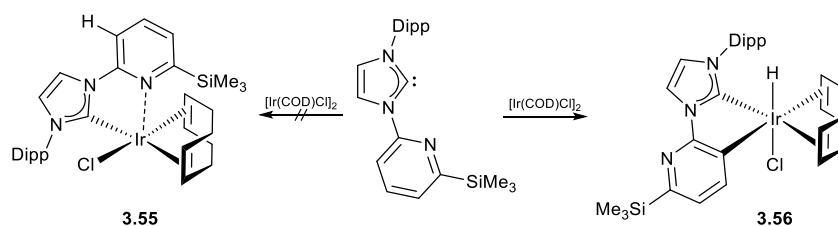
Eine weitere Möglichkeit zeigten wieder *Peris* und Mitarbeiter bei der Reaktion von verbrückten Imidazoliumsalzen mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in Gegenwart von Triethylamin auf (Schema 17).^[79] Der erste Reaktionsschritt zu Komplex **3.53** fand nur in Anwesenheit von Triethylamin statt. Da Triethylamin jedoch nur eine schwache Base ist, wurde dieser Befund trotzdem über eine oxidierende Addition und nicht über die Deprotonierung des Carbenvorläufers und anschließender Koordination erklärt. Der Komplex **3.53** konnte jedoch nicht isoliert werden und reagierte vollständig zum stabilen Komplex **3.54** ab. Dieser Komplex zeigte keine reduktive Eliminierung von HCl zum entsprechenden quadratisch planaren Iridium(I)-Komplex, wohingegen eine Verlängerung der Brücke zwischen den beiden Imidazolylideneinheiten zu eben diesen Komplexen führte.^[154]



Schema 17: Darstellung eines Bis(carben)iridium-Komplexes durch doppelte Cyclometallierung.

Die Isolierung eines Hydridokomplexes konnte nicht nur für die oxidierende Addition eines Carbenvorläufers gezeigt werden, sondern auch für die oxidierende Addition einer $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$ -

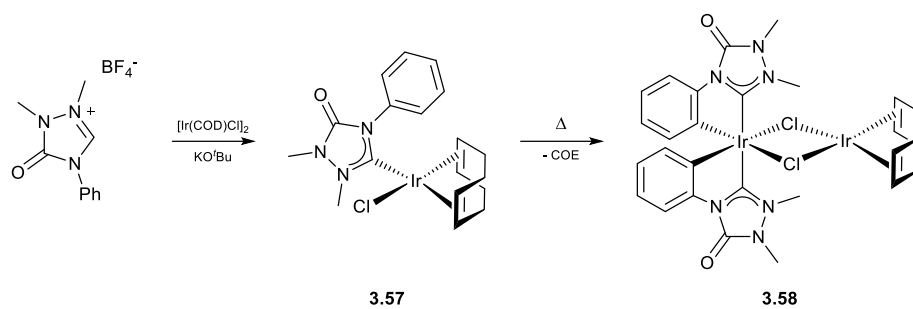
Bindung (Schema 18). *Danopoulos* konnte zeigen, dass bei Verwendung eines *N*-Pyridyl-substituierten Imidazolylidens bereits bei Raumtemperatur eine C-H-Bindungsaktivierung zum Komplex **3.56** stattfindet.^[155] Den eindeutigen Beweis, dass es sich um einen Iridium-Hydrido-Komplex handelt, lieferte das ¹H-NMR-Spektrum, da die Resonanz des Hydrids bei -15.5 ppm zu erkennen ist. Es ließ sich kein Indiz für das Vorhandensein der nicht cyclometallierten Verbindung **3.55** finden. Für die analoge Rhodiumverbindung konnte bei Raumtemperatur keine Cyclometallierung beobachtet werden, jedoch zeigte die Röntgenstrukturanalyse eine Wechselwirkung des Wasserstoffatoms am Pyridin mit dem Rhodium durch einen kurzen Bindungsabstand von 2.532 Å.



Schema 18: Oxidierende Addition einer C_{aryl}-H-Bindung bei Raumtemperatur.

Die Möglichkeiten der Cyclometallierungsreaktionen von Carbenliganden ist nicht auf das Imidazolylidens beschränkt. Carbene auf Basis des 1,2,4-Triazolylidens sind zum einen in Cyclometallierungsreaktionen in Rutheniumkomplexen untersucht worden^[156], sowie vielfach für die Anwendung in lumineszenten cyclometallierten Pt(II)-Komplexen verwendet worden.^[157] Mit der Synthese von Pt(II)-Komplexen beschäftigt sich insbesondere die Arbeitsgruppe um *Strassner*.

Eine besondere Reaktivität der Cyclometallierung konnte *Jonek* im Laufe seiner Promotion beobachten. Er synthetisierte dazu ein 1,2,4-Triazol-3-onium, welches er mit einer geeigneten Base in Gegenwart von [Ir(COD)Cl]₂ zu Reaktion brachte. Der entstandene Komplex **3.57** konnte anschließend durch Erhitzen in Toluol zu Komplex **3.58** umgesetzt werden (Schema 19). In diesem Komplex sind zwei verschiedene Iridiumatome in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen +I und +III vorhanden. Der Mechanismus dieser Reaktion konnte bis dahin nicht aufgeklärt werden, nur das Freiwerden von Cycloocten konnte über GC/MS nachgewiesen werden.^[158]



Schema 19: Darstellung des Iridium(I)/Iridium(III)-Komplex nach *Jonek*.

Das Ziel dieser Arbeit in Bezug auf die Synthese von Iridium-Komplexen wird sein, zum einen neue lumineszente Ir(III)-Verbindungen auf Basis von 1,2,4-Triazolen, sowie die Reaktivität dieser besonderen Art der Cyclometallierung aufzuklären und zu verstehen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die im Laufe der Dissertation erzielten Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln erläutert und diskutiert. Dieser Teil der Arbeit gliedert sich, wie auch schon die Kapitel vorher, in mehrere Teile. Im ersten Abschnitt des folgenden Kapitels werden die elektronischen Eigenschaften von triazol- und triazoliumbasierten Carbenen diskutiert. Anschließend sollen neue lumineszente Kupfer(I)-Komplexe vorgestellt werden. In einem letzten Teil der Arbeit werden Cyclometallierungsreaktionen an Iridium behandelt. Dabei liegt ein Schwerpunkt auf der Synthese neuer Carbene, sowie der Darstellung lumineszenter Iridium(III)-Komplexe aus diesen Carbenen und in einem kleineren Teil der Arbeit soll auf den Mechanismus der Bildung des bereits vorgestellten Iridium(I)/Iridium(III)-Komplexes eingegangen werden. An dieser Stelle möchte ich mich nochmals herzlich bei allen meinen betreuten und angeleiteten Bachelor- und Forschungsstudenten bedanken, die zu einigen der hier vorgestellten Synthesen beigetragen haben.

4.1 Triazol(ium) basierte elektronenarme Carbene

4.1.1 Synthese der Carbenvorläufer

Die Chemie der 1,2,4-Triazolylidene und 1,2,4-Triazoliumylidene ist, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, bereits Ende der 1990er und Anfang des jetzigen Jahrhunderts umfänglich beschrieben worden. Jedoch finden sich in der Literatur keine Eingliederungen der elektronischen Eigenschaften dieser kationischen Carbene. Diese sind allerdings von besonderem Interesse, da eine kationische Ladung in direkter Nähe zum Carbenzentrum zum einen den Donorcharakter drastisch herabsenken, sowie gleichzeitig den Akzeptorcharakter des Carbens erhöhen sollte.

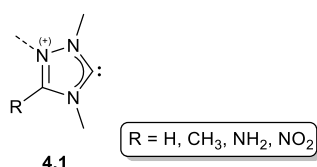
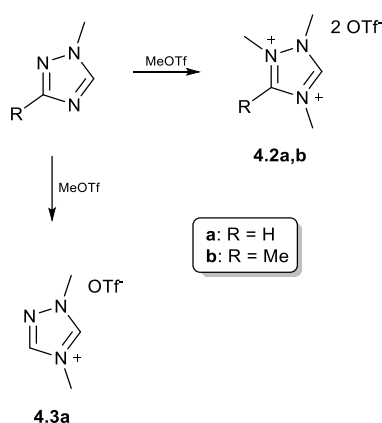


Abbildung 30: Strukturmotiv der zu synthetisierenden Carbene auf 1,2,4-Triazol(ium)basis.

Darüber hinaus wird der Einfluss der Substitution am anderen Arylkohlenstoff des Triazols auf die elektronischen Eigenschaften des Carbens bestimmt. Die Substitution von elektronenziehenden und elektronendonierenden Gruppen sollte einen Einfluss auf das Carbenzentrum bewirken. Durch die Einführung einer Aminogruppe wird potentiell eine weitere

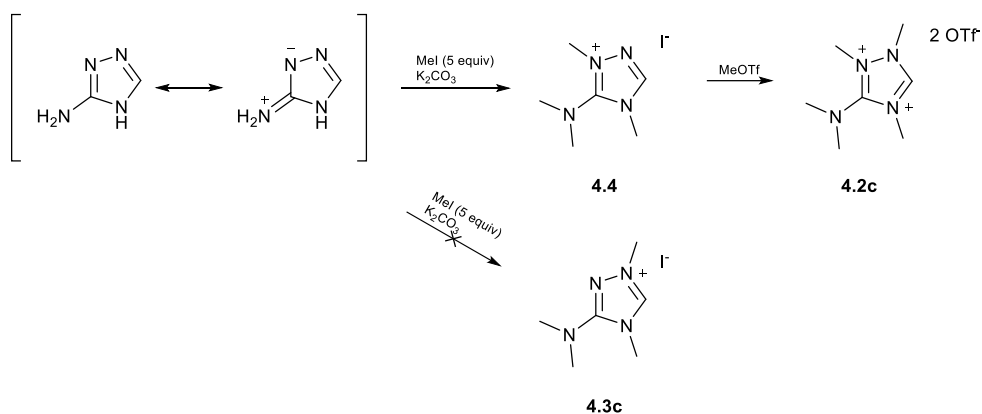
Stelle geschaffen, an welcher der Stickstoff quarternisiert wird, um eine weitere kationische Ladung zu erzeugen.

Um die elektronischen Eigenschaften der Carbene zu bestimmen, ist es notwendig die entsprechenden kationischen und dikationischen Triazoliumvorläufer darzustellen. Für den Fall des unsubstituierten Triazols und des methylsubstituierten Triazols wurden diese Vorläufer nach den Vorschriften von *Huynh* und *Katritzky* dargestellt (**4.2a,b**).^[159,160] Zur späteren Vergleichbarkeit und Quantifizierung des Einflusses der kationischen Ladung wurde der monokationische Vorläufer **4.3a** nach *Connon* dargestellt (Schema 20).^[161] Als eine erste Einschätzung über den Donorcharakter eines Carbens haben sich die entsprechenden $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten der ionischen Vorläufer etabliert.^[24,162] Dabei korreliert eine hohe Kopplungskonstante mit einem schwächeren Donorcharakter. Für typische NHCs wurden Werte zwischen 200 und 230 Hz gefunden.^[163] Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der dikationischen Vorläufer **4.2a,b** konnten Kopplungskonstanten von 239 bzw. 238 Hz bestimmt werden, für den monokationischen Vorläufer **4.3a** 226 Hz.



Schema 20: Darstellung des kationischen und der dikationischen Carbenvorläufer.

Die Methylierung des kommerziell erhältlichen 3-Amino-1,2,4-triazols in Gegenwart von Methyljodid führte zum kationischen Vorläufer **4.4** (Schema 21). Dazu wurde das Triazol in Acetonitril gelöst und mit K_2CO_3 sowie fünf Äquivalenten Methyljodid versetzt und für mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung wurde in einer guten Ausbeute von 70 % der farblose Feststoff **4.4** erhalten.



Schema 21: Methylierung von 3-Amino-1,2,4-triazol.

Beide Stickstoffatome wurden in Nachbarschaft zu der Aminogruppe methyliert und nicht das andere Stickstoffatom zur Darstellung eines klassischen Carbenvorläufers. Die Bildung des Produktes **4.4** kann durch die in Schema 21 gezeigte Mesomerie erklärt werden. Das freie Elektronenpaar der Aminogruppe kann in Richtung des Triazols verschoben werden, was in einer negativen Ladung auf dem benachbarten Stickstoffatom und einer dadurch erhöhten Nucleophilie resultiert. Anschließend findet selektiv die Methylierung dieses Stickstoffes statt. Die selektive Methylierung konnte durch ein HMBC-Experiment bestätigt werden (Abbildung 31). Die $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstante des Vorläufers **4.4** beträgt 224 Hz.

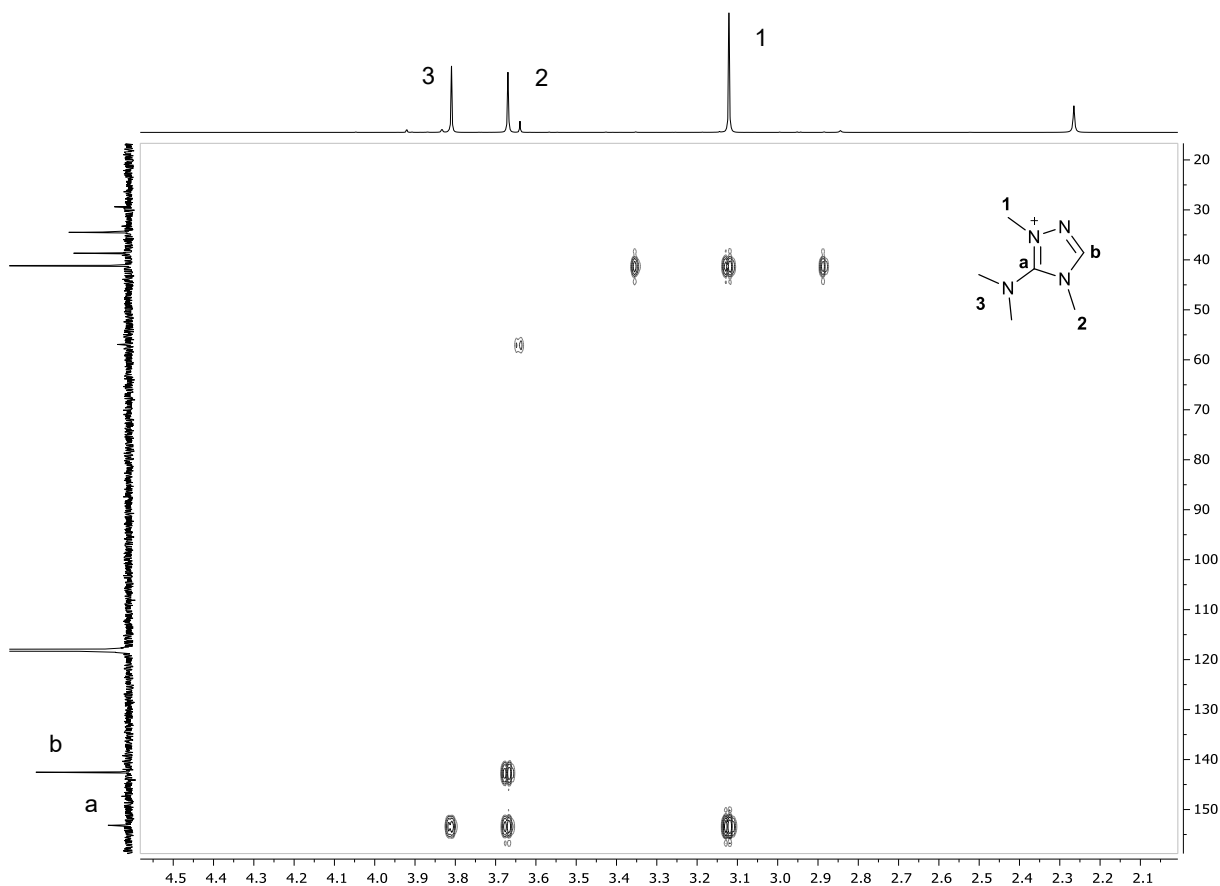


Abbildung 31: Ausschnitt des HMBC-Experimentes von **4.4** in CD_3CN (298 K, 300 MHz). Einschub: Strukturformel von **4.4** mit dem Lokantensatz zur Zuordnung der Signale.

In dem gezeigten Ausschnitt des HMBC-Experimentes von Verbindung **4.4** sind die entsprechenden $^2J_{\text{CH}}$ und $^3J_{\text{CH}}$ Kopplungen zu erkennen. Es wird die $^3J_{\text{CH}}$ Kopplung zwischen dem Kohlenstoffatom **b** und dem Protonensignal **2** beobachtet. Für das hypothetische Produkt **4.3c** würden zwei Kreuzsignale im HMBC-Spektrum für das Kohlenstoffatom **b** zu zwei Methylgruppen zu erkennen sein. Jedoch werden für das Kohlenstoffatom **a** drei verschiedene Kreuzsignale im Spektrum beobachtet. So zeigen sich Kreuzsignale zwischen **a** und den beiden Methylgruppen der Dimethylaminogruppe **3**, sowie zwei weitere Kreuzsignale für die Kopplung mit den Methylgruppen **1** und **2**. Die eindeutige Zuordnung der Kohlenstoffsignale **a** und **b** erfolgte durch das aufgenommene HSQC-Experiment, in welchem für das Kohlenstoffatom **b** ein Crosspeak entsprechend einer $^1J_{\text{CH}}$ Kopplung zu erkennen ist. Darüber hinaus konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse aus einer gesättigten Dichlormethanolösung durch Diffusion von *n*-Hexan in diese Lösung erhalten werden. Die folgende Abbildung bestätigt das Ergebnis der Auswertung der NMR-Spektren (Abbildung 32).

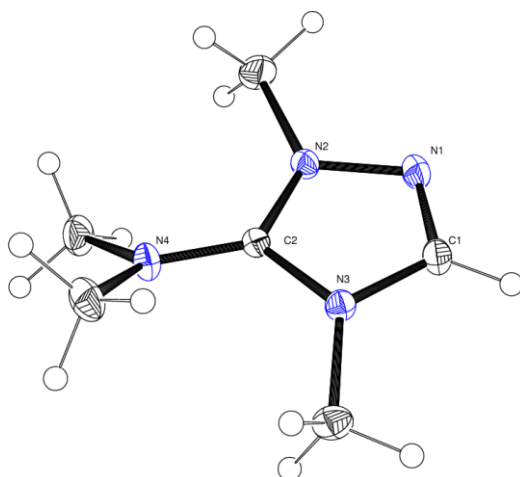


Abbildung 32: Molekülstruktur des Monokations **4.4**. Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Gegenion ist der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Verbindung **4.4** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Zu erkennen ist, dass die Dimethylaminogruppe nicht coplanar zum Heterocyclus zu finden ist, sondern um einen Winkel von $36.67(10)^\circ$ tordiert ist. Die Bindungslänge N4-C2 ist mit $133.55(11)$ pm im Vergleich zu einer C-N-Einfachbindung etwas verkürzt, was für einen leichten vorhandenen Doppelbindungscharakter spricht. Die weiteren Bindungslängen und ausgewählte Innenwinkel sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung **4.4**.

	Bindungslänge [pm]	Bindungswinkel [°]
N1-N2	137.45(11)	
N2-C2	133.87(10)	
C2-N3	135.76(10)	
N3-C1	136.77(12)	
C1-N1	129.88(13)	
N2-C2-N3		105.99(7)
N3-C1-N1		112.09(8)

Eine Betrachtung der Bindungslängen zeigt vor allem für die Bindung N1-C1 einen sehr hohen Doppelbindungscharakter, wie er auch aus der Strukturformel zu erwarten ist. Dazu kommen durch Mesomerie die etwas verkürzten Bindungen N2-C2 und N3-C1 mit etwa 134 bis 136 pm. Die längsten Bindungen werden für die N-N-Einfachbindung und die C-N-Einfachbindung N3-C1 gefunden. Die beiden gezeigten Innenwinkel unterscheiden sich sehr stark voneinander. Für das Fragment N2-C2-N3, in welchem die kationische Ladung mesomer stabilisiert ist, wird ein kleinerer Innenwinkel von 106° gefunden, wohingegen für N3-C1-N1 ein aufgeweiteter Winkel von 112° beobachtet wird.

Die weitere Umsetzung von **4.4** mit einem Überschuss an Methyltriflat in siedendem 1,2-Dichlorethan resultierte in der Bildung von **4.2c** (Schema 21). Im Laufe der Reaktion fiel **4.2c** als farbloser elementaranalysenreiner Feststoff aus, welcher abgefiltert und mit *n*-Hexan gewaschen wurde. Das Produkt fiel als Bistriflat-Salz aus. Das ¹H-NMR-Spektrum in CD₃CN zeigte bei 9.40 ppm die Resonanz des aciden Protons, welches im Vergleich zu **4.4** um 1.1 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. Außerdem ist in diesem Spektrum eine ¹J_{CH} Kopplungskonstante von 235 Hz zu finden. Für den dikationischen Vorläufer **4.2c** konnten aus einer gesättigten Acetonitrillösung durch Diffusion von Diethylether in diese Lösung geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse gewonnen werden. Die Abbildung 33 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung.

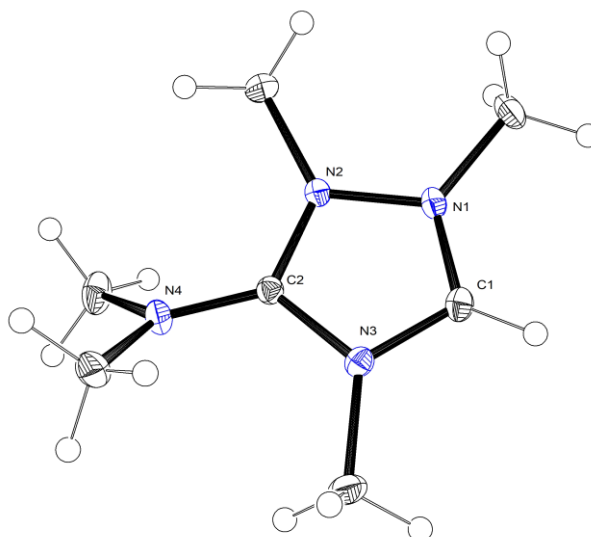


Abbildung 33: Molekülstruktur des Dikations **4.2c**. Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Gegenionen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Für die Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **4.2c** werden einige strukturelle Unterschiede verglichen mit **4.4** beobachtet. So erhöht sich der Torsionswinkel zwischen der Dimethylaminogruppe und dem Heterocyclus auf $47.99(8)^\circ$, wohingegen die Bindungslänge mit $132.46(9)$ pm beinahe unverändert bleibt. Zur besseren Vergleichbarkeit der restlichen Bindungslängen und Winkel werden diese in der folgenden Tabelle auch für Verbindung **4.2c** zusammengefasst.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung **4.2c**.

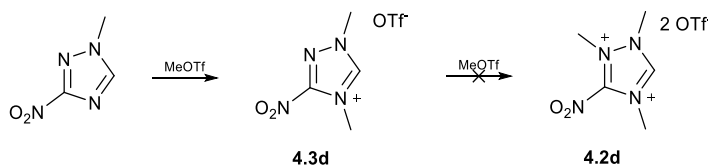
	Bindungslänge [pm]	Bindungswinkel [°]
N1-N2	136.59(8)	
N2-C2	133.57(8)	
C2-N3	136.53(9)	
N3-C1	134.01(9)	
C1-N1	130.087(9)	
N2-C2-N3		106.90(6)
N3-C1-N1		108.98(6)

Die Summe aller Bindungslängen des Heterocyclus verringert sich durch die Einführung der zweiten kationischen Ladung im Vergleich zum Monokation nur um knapp 3 pm. Verglichen mit **4.4** sind dennoch zwei große Veränderungen zu beobachten. Zum einen verringert sich die Bindungslänge zwischen N3-C1 um mehr als 2.5 pm auf 134 pm, da diese Bindung nun in Mesomerie mit der Bindung N1-C1 steht, welche sich gleichzeitig minimal verlängert. Zum anderen ist der Innenwinkel N3-C1-N1 nun deutlich spitzer mit etwa 109° verglichen zu den 112° im Monokation **4.4**.

Die Dimethylaminofunktionalität der Verbindung **4.2c** ermöglicht in der Theorie eine weitere potentielle Methylierung zu einem trikationischen Molekül. Es konnte zu keiner Zeit oder unter

drastischeren Bedingungen, wie refluxieren in Methyltriflat und refluxieren in Methyltriflat mit Zugabe von Methylmerweinsalz, die Bildung einer Trimethylammoniumgruppe beobachtet werden.

1-Methyl-3-nitro-1,2,4-triazol wurde nach der Vorschrift von *Shadyro*^[164] et al. dargestellt und konnte anschließend durch Umsetzung mit Methyltriflat in Acetonitril in der Mikrowelle bei 120 °C innerhalb von 15 min zu **4.3d** methyliert werden. **4.3d** wurde dabei als dunkles Öl erhalten.



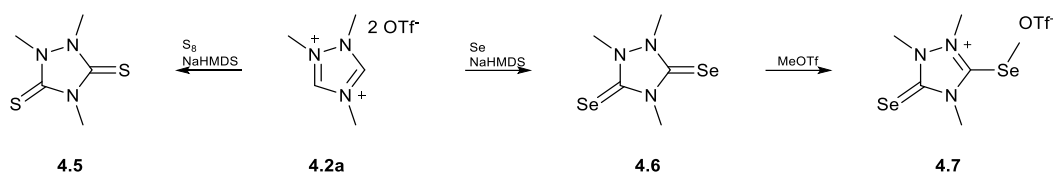
Schema 22: Methylierung von 1-Methyl-3-nitro-1,2,4-triazol.

Die erfolgreiche Synthese des Produktes **4.3d** konnte durch NMR-Messungen unterstrichen werden. Dabei konnte das Signal des aciden Protons im ¹H-NMR-Spektrum bei 9.55 ppm detektiert werden, sowie zwei Signale für die beiden vorhandenen Methylgruppen bei 4.18 und 4.17 ppm. Die ¹J_{CH} Kopplungskonstante dieses Vorläufers beträgt 233 Hz.

4.1.2 Einfluss der Substituenten auf das Carbenzentrum

Die erfolgreich dargestellten Carbenvorläufer **4.2a-c**, **4.3a,d** und **4.4** wurden im Folgenden verwendet, um über die ⁷⁷Se-NMR-Verschiebung und den TEP-Wert den Einfluss des Substituenten und der kationischen Ladung auf das Carbenzentrum zu evaluieren. Wie schon in den einleitenden Kapiteln dieser Arbeit erläutert, können die elektronischen Eigenschaften eines Carbens durch den heutigen Stand der Forschung verlässlich beurteilt werden. Dabei spiegelt die ⁷⁷Se-NMR-Verschiebung des korrespondierenden Selenoharnstoffes den π-Akzeptorcharakter wider und über den TEP-Wert kann das Gesamtdonorvermögen eines Carbens bestimmt werden. Bei der ⁷⁷Se-NMR-Verschiebung entspricht eine Tieffeldverschiebung einer Erhöhung des Akzeptorcharakters und eine Erhöhung des TEP-Wertes korreliert mit einer Verringerung des Donorvermögens.

Die Deprotonierung des dikationischen unsubstituierten Carbenvorläufers **4.2a** durch NaHMDS in Gegenwart von elementarem Schwefel oder Selen führte zu den Verbindungen **4.5** und **4.6** (Schema 23). Die Verwendung eines Äquivalentes Base führte zu einer Ausbeute von 44 % des Diselenoharnstoffes und es konnte keine Monodeprotonierung beobachtet werden. Das stöchiometrische Anpassen der Base resultierte in einer Erhöhung der Ausbeute auf 72 %.



Schema 23: Deprotonierungsversuche von **4.2a** in Anwesenheit der Chalkogene Schwefel und Selen.

Die erfolgreiche Synthese zeigte sich in der Abwesenheit des Signals des aciden Protons im ^1H -NMR-Spektrum und der lediglich vorhandenen zwei Methylgruppensignale der Intensitäten sechs und drei. Das ^{77}Se -NMR-Spektrum von **4.6** zeigte ein Signal bei einer Verschiebung von 115 ppm. Aus dieser Verschiebung lässt sich ableiten, dass das Carben keinen großen π -Akzeptorcharakter besitzt. Diese Route verdeutlichte außerdem, dass es nicht möglich war aus dem Vorläufer **4.2a** selektiv ein kationisches Carben darzustellen. Dennoch konnte ein kationischer Selenoharnstoff aus **4.6** gewonnen werden. Dazu konnte in einem NMR-Versuch **4.6** mit äquimolaren Mengen an Methyltriflat bei Raumtemperatur umgesetzt werden und quantitativ **4.7** erhalten werden. Die erfolgreiche Methylierung eines Selenatoms zeigte sich im ^1H -NMR-Spektrum durch ein zusätzliches Singulett, welches die charakteristischen ^{77}Se -Satelliten mit einer $^2J_{\text{HSe}}$ Kopplungskonstante von 12 Hz zeigte. Die nun verschiedenen Selenatome verursachten im ^{77}Se -NMR-Spektrum zwei verschiedene Signale, eines bei 183 ppm und eines bei 159 ppm. Da beide Signale im ^{77}Se -NMR-Spektrum als Singulett zu erkennen waren, war eine Zuordnung alleine aus diesem Spektrum nicht möglich. Die Erkenntnis, dass im ^1H -NMR-Spektrum die Wasserstoff-Selen Kopplung zu sehen war, konnte genutzt werden, um ein ^1H - ^{77}Se -HMBC-Experiment durchzuführen. In diesem Spektrum konnte ein Kreuzsignal zwischen der Methylgruppe (bei 2.75 ppm im ^1H -NMR-Spektrum) und dem Selensignal bei 183 ppm gefunden werden (Abbildung 34).

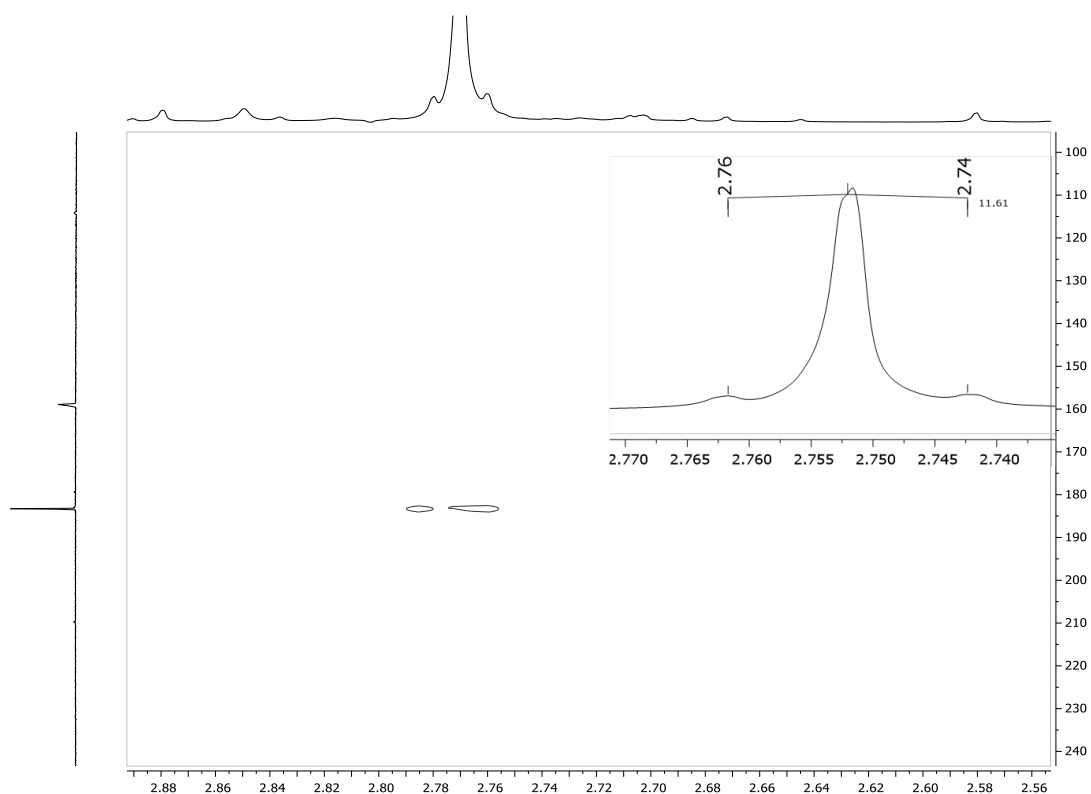


Abbildung 34: Ausschnitt des ^1H - ^{77}Se -HMBC-Experimentes von **4.7** in Aceton- d_6 . Einschub: Veranschaulichung der $^2J_{\text{HSe}}$ -Kopplung im ^1H -NMR-Spektrum von **4.7**.

Daraus folgend konnte der Einfluss der Methylierung auf das verbliebene doppelbindige Selenatom bestimmt werden. Durch die Methylierung und gleichzeitige Einführung der kationischen Ladung wird der Akzeptorcharakter des Carbens erhöht, da das Signal des Selenoharnstoffes um 44 ppm zum tieferen Feld verschoben ist (Abbildung 35).

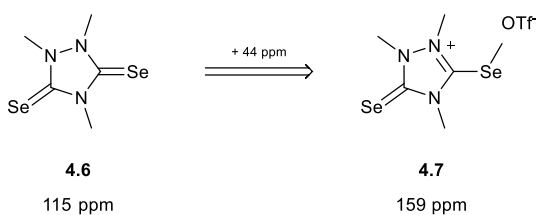


Abbildung 35: Einfluss der Methylierung auf das Carbenzentrum.

Von den Verbindungen **4.5**, **4.6** und **4.7** konnten durch Lösungsmitteldiffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse gewonnen werden (Abbildung 36).

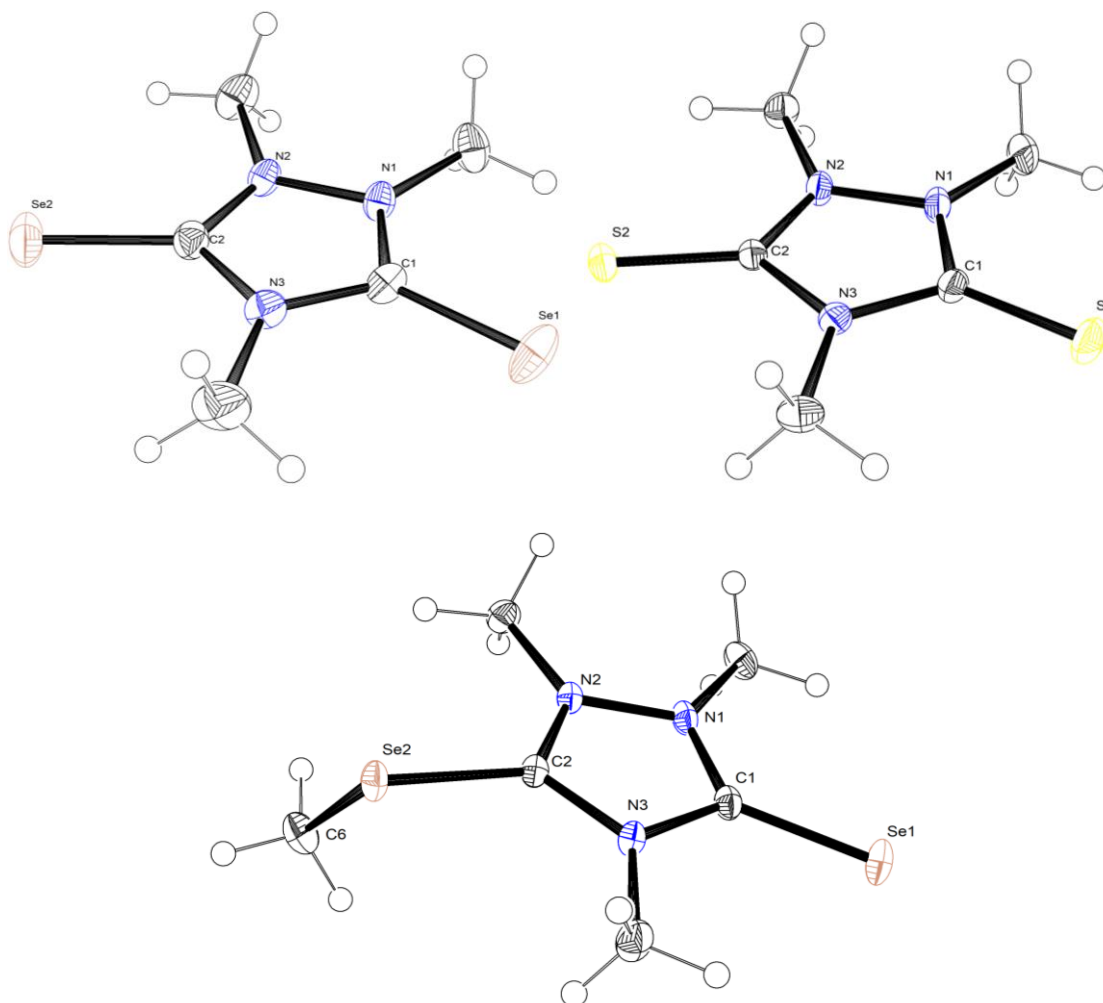


Abbildung 36: Molekülstrukturen der Verbindungen **4.5** (oben rechts), **4.6** (oben links) und **4.7** (unten). Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bei **4.7** ist das Triflatgegenion der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

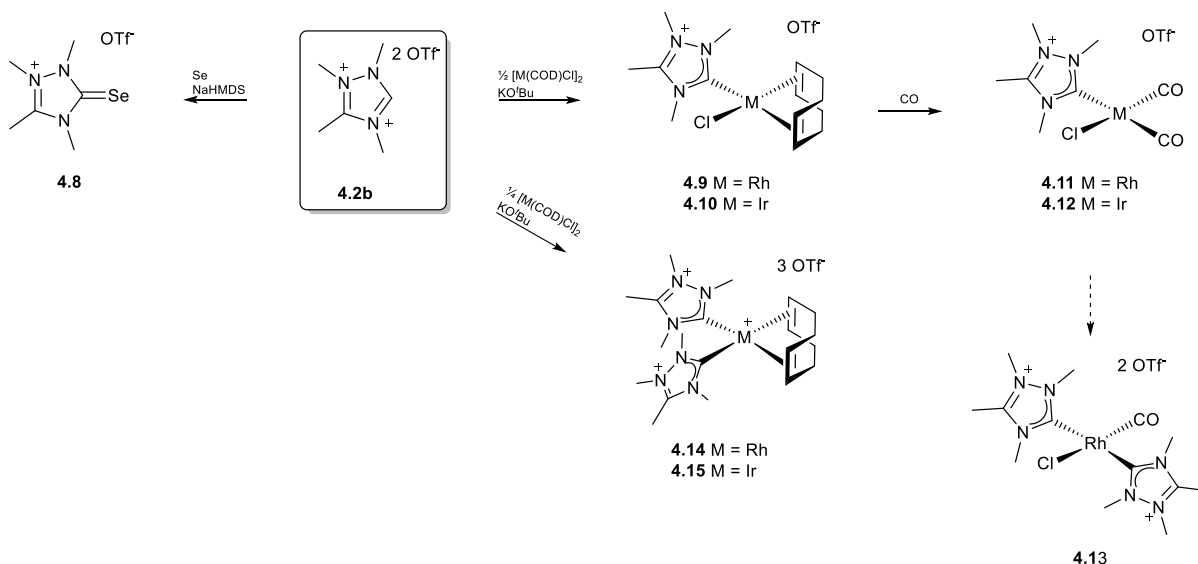
Die Molekülstrukturen der drei Verbindungen zeigen in allen Fällen einen komplett planaren Heterocyclus mit nahezu identischen Bindungslängen für **4.5** und **4.6** (Abbildung 36). Die Bindungslängen für die Kohlenstoff-Selen Bindung ist im Bereich für klassische nicht elektronenarme Carbene.^[23] Jedoch zeigen sich einige deutliche strukturelle Unterschiede für **4.7** verglichen mit **4.6**. Die Methylierung des Selenatoms bewirkt eine Verlängerung der Bindung C2-Se2 um 7 pm, was für einen höheren Einfachbindungscharakter spricht. Diese Bindung ist aber im Vergleich mit der Bindung Se2-C6, welche einer richtigen Einfachbindung entspricht, noch um etwa 6 pm kürzer. Dieser Vergleich zeigt, dass in der Carben-Selen Bindung immer noch ein Anteil einer Doppelbindung vorhanden ist. Mit $96.86(7)^\circ$ ist der Bindungswinkel am methylierten Selenatom nah an 90° , da für die Atome höherer Perioden keine Hybridisierung des s- und der p-Orbitale zu erwarten ist. Innerhalb des Heterocyclus verkürzen sich die beiden Bindungen, welche am C2-Kohlenstoff beteiligt sind, da durch die nun wieder vorhandene kationische Ladung diese mesomer stabilisiert werden kann. Gleichzeitig wird die Bindung N3-C1 um etwa 2 pm verlängert. Ein Blick auf die beiden Carbeninnenwinkel zeigt, dass der Winkel N2-C2-N3 um zwei Grad aufweitet, wohingegen

sich der Winkel N3-C1-N1 um ein Grad zuspitzt. Diese Aufweitung des Winkels entspricht dem Vergleich zwischen einem Azoliumvorläufer und dem entsprechenden Carben, bei welchem der Winkel im Azoliumvorläufer größer ist.

Tabelle 3: Übersicht der Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **4.5**, **4.6** und **4.7**.

	Bindungslänge [pm]			Bindungswinkel [°]		
	4.5	4.6	4.7	4.5	4.6	4.7
N1-N2	138.28(9)	137.8(3)	137.17(16)			
N2-C2	134.46(10)	133.3(3)	131.89(19)			
C2-N3	137.75(9)	136.8(3)	134.95(18)			
N3-C1	137.48(10)	136.4(3)	138.46(17)			
C1-N1	134.28(9)	133.0(3)	133.65(19)			
C1-Se1	166.61(8)	182.8(2)	182.02(14)			
C2-Se2	165.98(8)	182.4(3)	189.76(13)			
Se2-C6			195.20(18)			
N2-C2-N3				104.94(6)	105.2(2)	107.61(12)
N3-C1-N1				105.33(6)	105.60(19)	104.85(11)
C2-Se2-C6						96.86(7)

Die Verwendung des Vorläufers **4.2a** zeigte, dass es nicht möglich war eine gezielte Einfachdeprotonierung des Dikations zu erreichen. Aus diesem Grund wurde der gezeigte Vorläufer **4.2b** synthetisiert, bei welchem eine C-H-Einheit gegen eine C-CH₃-Einheit substituiert wurde, welche nicht mehr deprotoniert werden kann.



Schema 24: Carbenabfangreaktionen ausgehend von **4.2b** zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften.

Dieser Vorläufer konnte erfolgreich verwendet werden, um den ersten kationischen Selenoharnstoff **4.8** zu synthetisieren (Schema 24). In Gegenwart der Base NaHMDS und einem Überschuss an grauem elementarem Selen wurde **4.2b** bei -80 °C zu **4.8** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung resultierte weiterhin noch Kaliumtriflat in der Probe, welches nicht

entfernt werden konnte. Daher war es nicht möglich eine passende Elementaranalyse von **4.8** zu erhalten. Das ^{77}Se -NMR-Spektrum von **4.8** zeigte ein Signal bei 138 ppm für das Selenatom. Dieser Wert ließ sich mit der ^{77}Se -NMR-Verschiebung des neutralen 2,4-Dimethyl-1,2,4-triazol-3-selenons vergleichen, welches von *Murai* et al. dargestellt wurde.^[162] Sie berichteten von einer Verschiebung von 20 ppm in CDCl_3 . Zur besseren Vergleichbarkeit wurde diese Verbindung auch in Aceton- d_6 vermessen und ein Wert von 25 ppm gefunden. Dementsprechend führt die kationische Ladung zu einer Tieffeldverschiebung von 113 ppm, jedoch ist das resultierende Carben auf einer Skala von etwa 0 bis 1200 ppm ein relativ schwacher π -Akzeptor.

Darüber hinaus konnte **4.2b** verwendet werden, um die kationischen Rhodium- und Iridium-Komplexe **4.9** und **4.10** darzustellen. Dazu wurde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ der Vorläufer in Gegenwart von $[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) mit Kalium-*tert.*-butanolat deprotoniert. Die gelben Feststoffe konnten nach Aufarbeitung in guten Ausbeuten elementaranalysenrein erhalten werden. Für das Rhodiumderivat **4.9** wurde im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 193.3 ppm das typische Dublett mit einer $^1J_{\text{CRh}}$ Kopplungskonstante von 54 Hz beobachtet. Für **4.10** war ein Singulett bei 187.9 ppm für die erfolgreiche Synthese zu erkennen. Die Molekülstrukturen konnten durch Einkristallröntgendiffraktometrie für beide Komplexe bestimmt werden. Für beide Komplexe wird die erwartete quadratisch planare Koordinationsgeometrie der d^8 -Metalle gefunden, welche mit einem Bindungswinkel der Atome C1-M-Cl1 von $87.97(12)$ und $89.09(7)^\circ$ nah an 90° liegt (Abbildung 37).

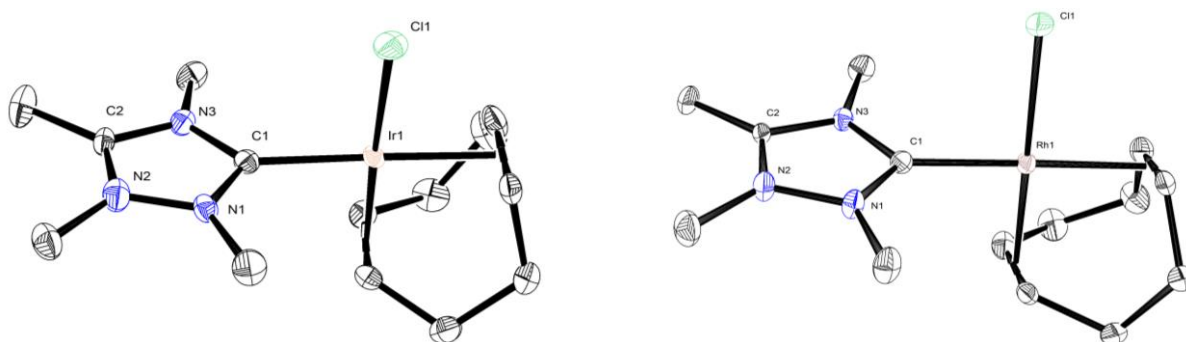


Abbildung 37: Molekülstrukturen der Verbindungen **4.10** (links) und **4.9** (rechts). Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Gegenion der Verbindungen ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, sowie vorhandenes Lösungsmittel bei **4.9**.

Strukturell unterscheiden sich die beiden Komplexe nicht wesentlich voneinander. Die Bindungslängen im Heterocyclus sind, wie bereits in anderen Strukturen erläutert in einem Bereich von 134-137 pm zu finden. Eine besonders kurze Bindung findet sich jedoch für die Bindung C2-N2 mit 130.5(6) (**4.9**) und 131.3(4) pm (**4.10**), da hier durch die positive Ladung auf dem Stickstoffatom der Doppelbindungscharakter sehr stark ausgeprägt ist. Des Weiteren zeigt sich für die Metall-Carben-Bindung eine relativ kurze Bindung mit 199.6(4) (**4.9**) und 200.9(3) pm (**4.10**), welche verglichen mit ähnlichen Komplexen eher am kürzeren Ende des

typischen Bereiches für Metall-Carben-Bindungen liegt.^[25,59,116,120,165] Durch die sterisch nicht sehr anspruchsvollen Methylgruppen an den Stickstoffatomen ergibt sich ein verdecktes Volumen von 25.7 % und die Torsion des Heterocyclus zur Bindungsebene des Metalls beträgt in beiden Komplexen etwa 81° und die Carbene stehen daher fast orthogonal zur Bindungsebene.

Zur Bestimmung des Donorcharakters des kationischen Carbens wurden die Komplexe **4.9** und **4.10** mit Kohlenstoffmonoxid zu den kationischen Komplexen **4.11** und **4.12** umgesetzt. Dazu wurde eine kleine Menge des Ir(COD)Cl(NHC)-Komplexes in wenig Dichlormethan gelöst und für wenige Minuten einem kontinuierlichen Strom an Kohlenstoffmonoxid unterworfen. Der Austausch des Cyclooctadien Liganden konnte über einen Farbumschlag von hellgelb zu blassgelb verfolgt werden. Die ¹³C-NMR-Spektren zeigten kein koordiniertes Cyclooctadien und die Carbonylliganden verursachten zwei Signale im Bereich von etwa 180 ppm, welche im Fall des Rhodiumderivates als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 46 Hz auftraten. Die IR-spektroskopische Untersuchung der Komplexe zeigte die erwarteten zwei Schwingungsbanden der Carbonylliganden bei 2100 und 2028 cm⁻¹ für den Komplex **4.11** und bei 2088 und 2010 cm⁻¹ für Komplex **4.12**. Über die im allgemeinen Teil beschriebenen Korrelationsgeraden konnte der TEP-Wert für das kationische Carben zu 2072 (**4.11**) bzw. 2073 cm⁻¹ (**4.12**) bestimmt werden. Dieser TEP-Wert ist der bis dato höchste gemessene für ein *N*-heterocyclisches Carben. Es ist somit das elektronenärmste Carben, was unseres Wissens nach in der Literatur zu finden ist.^[166] Mittlerweile konnte in unserem Arbeitskreis ein weiteres elektronenarmes kationisches Carben mit einem TEP-Wert von 2073 cm⁻¹ dargestellt werden, welches jedoch gleichzeitig ein sehr guter π-Akzeptor mit einer ⁷⁷Se-NMR-Verschiebung von 768 ppm ist.^[167] Durch Eindampfen einer Chloroformlösung von **4.12** konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Molekülstruktur zeigt die erwartete quadratische Koordination des Iridium(I) Atoms und eine *trans*-Stellung des Carbens zu einem der Carbonylliganden (Abbildung 38).

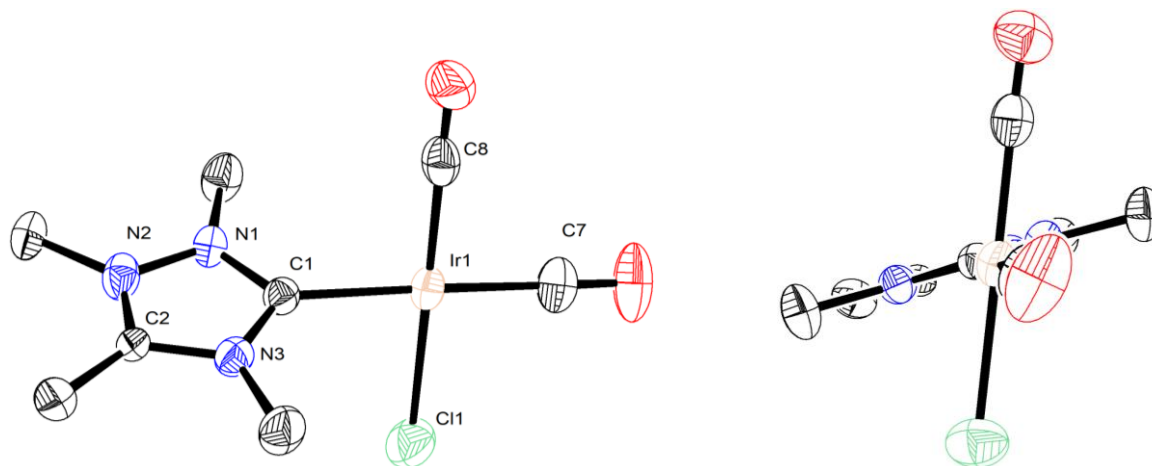


Abbildung 38: Molekülstruktur von **4.12**. Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Gegenion der Verbindung ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Frontansicht zur Darstellung des nahezu orthogonal stehenden Carbens zur Bindungsebene (rechts).

Die Bindungslängen innerhalb des Heterocyclus unterscheiden sich nicht wesentlich von denen in den analogen COD-Komplexen. Jedoch ist die Bindungslänge zwischen dem Carbenkohlenstoff und dem Iridiumatom mit 205.8(4) pm um etwa 6 pm verlängert. Außerdem ist die Bindungslänge von Ir1-C7 (189.1(6) pm) etwas länger als Ir1-C8 (185.8(7) pm), was auf das bessere Donorvermögen des Chloridoliganden im Vergleich zu dem kationischen Carben zuzuschreiben ist. Dadurch erhöht sich der π -Rückbindungsanteil und die Bindung Ir1-C8 wird kürzer. Für den analogen Rhodiumkomplex **4.11** konnten keine Einkristalle erhalten werden, jedoch kristallisierte der Komplex des Typs $\text{Rh}(\text{NHC})_2\text{CO}(\text{Cl})^{2+}$ aus. Dessen Molekülstruktur konnte bestimmt werden und ist in der folgenden Abbildung 39 dargestellt. Diese Struktur zeigt den Austausch eines Carbonylliganden gegen ein kationisches Carben, welches in Lösung jedoch nicht beobachtet werden konnte und nur bei der Kristallisation stattfand. Das Rhodiumatom liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum, was dafür sorgt, dass eine Fehlordnung zwischen CO und Cl zu etwa 50 % vorliegt (Abbildung 39).

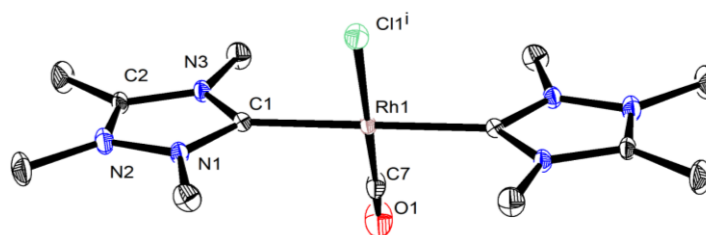
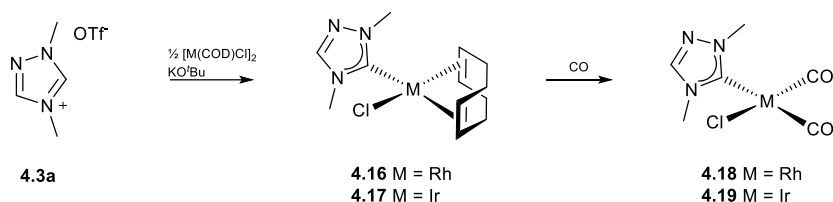


Abbildung 39: Molekülstruktur von **4.13**. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Gegenionen der Verbindung sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Darstellung eines Moleküls der Fehlordnung.

Der Vergleich dieser Struktur mit **4.9** zeigt wiederum keine Abweichungen der Bindungslängen im Heterocyclus, jedoch ist die Bindung zwischen dem Carbenkohlenstoff und dem Rhodiumatom mit 204.2(2) pm um 4 pm länger. Etwas stärker verkürzt ist die Bindung Cl1-Rh1, welche um 8 pm verkürzt wird verglichen mit **4.9**. Die Torsion des Carbens zur

Cl1-Rh1-C7 Ebene beträgt etwa 84° und ist damit nah an einer orthogonalen Stellung des Carbens.

Um den Einfluss der kationischen Ladung auch auf den TEP-Wert bewerten zu können, wurden die analogen neutralen Derivate **4.16** und **4.17** dargestellt und daraus durch Einleiten von Kohlenstoffmonoxid die Komplexe **4.18** und **4.19** (Schema 25).



Schema 25: Neutrale Rhodium- und Iridium-Komplexe des Vorläufers **4.3a** zur Bestimmung des Einflusses der kationischen Ladung auf den TEP-Wert.

Die Reaktion von **4.3a** mit $[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) und KO^tBu bei tiefen Temperaturen führte zur Bildung der elementaranalysenreinen Komplexen **4.16** und **4.17**. Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnte die erfolgreiche Synthese anhand der gefundenen Carbonsignale bei 186.0 (**4.16**) und 183.3 ppm (**4.17**) verifiziert werden. Für den Komplex **4.15** fand sich das typische Dublett für das Carbenkohlenstoffatom mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CRh}} = 51$ Hz. Die Umsetzung der Komplexe mit Kohlenstoffmonoxid führte zur Bildung der Komplexe des Typs $\text{M}(\text{NHC})(\text{CO})_2\text{Cl}$ **4.18** und **4.19**. Die IR-spektroskopische Messung der Komplexe zeigte die erwarteten zwei Banden für die symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung der CO-Liganden. Für den Rhodiumkomplex konnten die Banden bei 2088 und 2007 cm^{-1} und für den Iridiumkomplex bei 2075 und 1991 cm^{-1} detektiert werden. Aus dem Mittelwert dieser Banden konnten die folgenden TEP-Werte berechnet werden. Für **4.18** und **4.19** ergibt sich ein TEP-Wert von 2059 cm^{-1} . Der Vergleich mit literaturbekannten triazolbasierten Carbenen zeigte eine sehr gute Übereinstimmung der Werte. Für das 1,3,4-triphenyltriazolylid wurde ein TEP-Wert von 2057 cm^{-1} berichtet^[61], sowie für das elektronenarme 2,4-Dinitrophenyl substituierte Triazolylid ein TEP-Wert von 2064 cm^{-1} .^[116] Für das analoge neutrale Diyliden des Triazols wurde durch *Peris* ein TEP-Wert von 2056 cm^{-1} beschrieben.^[168] Die kationische Ladung bewirkt eine Erhöhung des TEP-Wertes um 14 cm^{-1} und zeigt, dass das kationische Carben immens elektronenärmer wird.

Um den Effekt der kationischen Ladung auf die Orbitalenergien, welche direkt mit dem Donor- und Akzeptorvermögen korrelieren zu bestimmen, wurden in Zusammenarbeit mit *Hannes Buhl* DFT Rechnungen durchgeführt. Die Rechnungen wurden auf einem def2-TZVP/B3LYP Level durchgeführt. In der folgenden Abbildung sind die drei zu vergleichenden Carbene **A**, **B** und **C** gezeigt (Abbildung 40). Die beiden neutralen Carbene **A** und **B** unterscheiden sich kaum in ihren Energien des HOMOs und LUMOs, jedoch ist ein sehr großer Effekt für die Einführung

der kationischen Ladung zu erkennen. Bei dem neutralen Biscarben **A** liegt das HOMO bei einer Energie von -5.8 eV, das des neutralen Monocarbens **B** bei -6.1 eV und nach der Einführung der kationischen Ladung zum Carben **C** wird das HOMO um 4.74 eV auf eine Energie von -10.84 eV herabgesenkt. Diese Absenkung des HOMOs korreliert mit einem stark reduzierten Donorvermögen des Carbens, was über den TEP-Wert schon belegt werden konnte. Für die Energie des LUMOs ergibt sich ein gleicher Trend. Die Differenz der Energie beträgt 4.55 eV von 0.75 eV (**B**) auf -3.8 eV (**C**). Diese Veränderung der Energie korreliert mit einem erhöhten π -Akzeptorcharakter, wie es durch die ^{77}Se -NMR-Spektroskopie gefunden werden konnte. Nichtsdestotrotz wird bei der niedrigen Lage des LUMOs ein deutlich höherer Akzeptorcharakter erwartet.

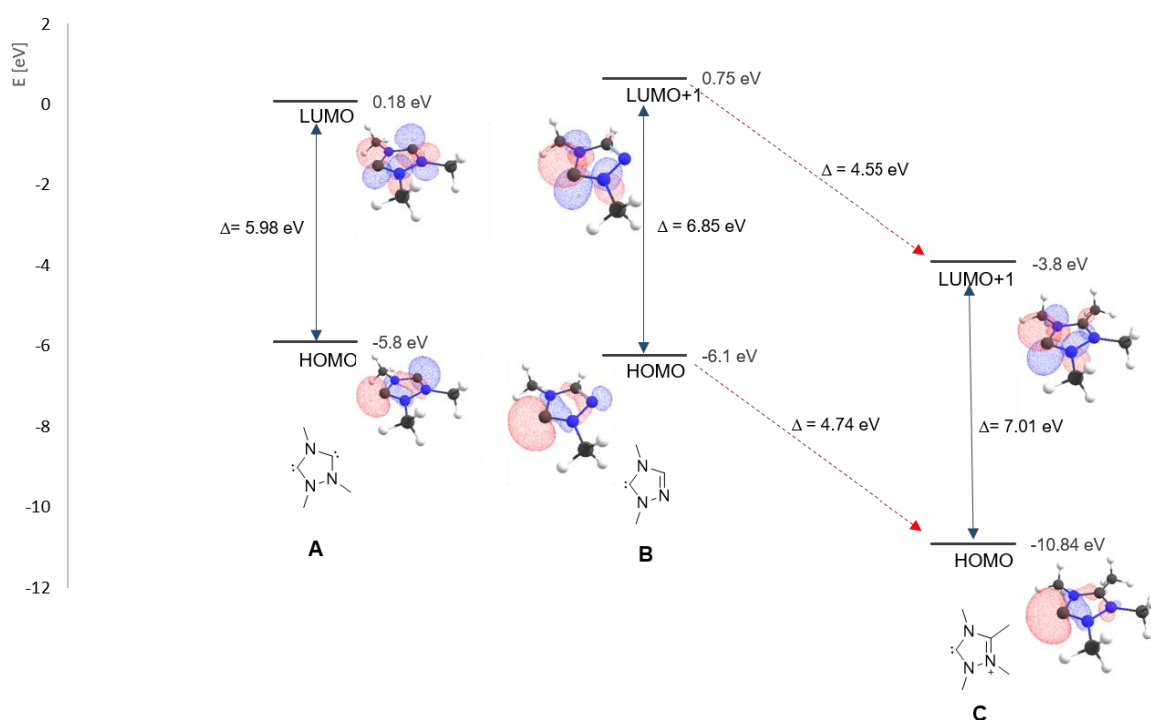


Abbildung 40: Konturdiagramm und Energieniveaus der HOMOs und LUMOs der diskutierten Carbene.^[166] Das LUMO+1 ist gewählt, da im LUMO keine Elektronendichte auf dem Carben zu finden ist.

Neben der Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften des kationischen Carbens zeigte sich durch den Zufallsfund der Kristallisation von **4.13**, dass es möglich sein sollte zwei Carbene gezielt an ein Metall zu koordinieren. Wie schon in Schema 24 gezeigt, ist es möglich durch die Wahl der richtigen Stöchiometrie von zwei Carbene auf ein Metallatom die Komplexe **4.14** und **4.15** darzustellen. Durch die kationische Ladung, welche das Carben trägt, sowie der kationischen Ladung des Metalls ergibt sich dadurch ein hochgeladener trikationischer Komplex. Die Komplexe **4.14** und **4.15** wurden jeweils elementaranalysenrein als Tristriflatsalz erhalten. Der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren zeigte für die trikationischen Komplexe nur noch ein Signal für die olefinischen Cyclooctadien Protonen, welche in den Komplexen **4.9** und **4.10** noch als zwei Signale zu je zwei Protonen zu erkennen waren. Das

Signal der Carbenkohlenstoffatome war weiterhin in einem Bereich von 180-190 ppm zu erkennen und es zeigte sich keine Verschiebung zu tieferem Feld durch die erhöhte kationische Ladung. Für beide Komplexe konnten aus einer gesättigten Acetonitrillösung durch Eindiffundieren von Diethylether Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie gewonnen werden. Die beiden Komplexe kristallisieren in der gleichen tetragonalen Raumgruppe $P4/n$ mit jeweils zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 41).

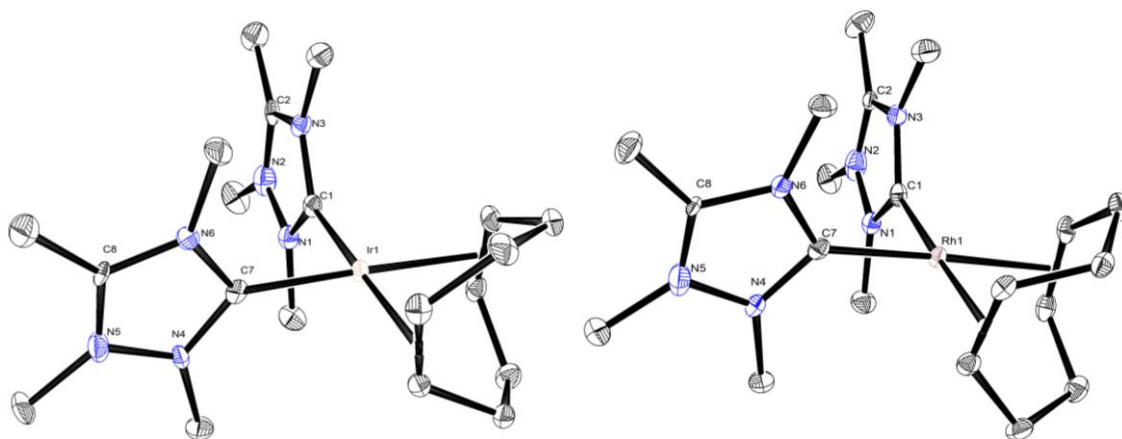
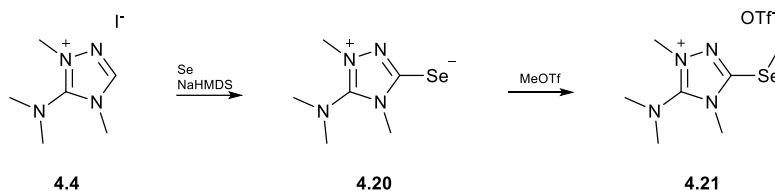


Abbildung 41: Molekülstrukturen der Verbindungen **4.15** (links) und **4.14** (rechts). Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Gegenionen der Verbindungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die abgebildeten Molekülstrukturen zeigen die Koordination von zwei kationischen Carbenen an Rhodium(I) (**4.14**) bzw. Iridium(I) (**4.15**). Die Bindungslängen innerhalb des Triazoliumylidens liegen, wie auch schon für die anderen Metallkomplexe berichtet in einem Bereich von 129-137 pm. Dabei ist die Bindung N2-C2 bzw. N5-C8 durch den hohen Doppelbindungscharakter die kürzeste. Die Länge der Metall-Carben-Bindung ist im Vergleich mit den monokationischen Komplexen **4.9** und **4.10** um wenige pm verlängert. Im Rhodiumderivat betragen diese Bindungslängen 203.4(3) bzw. 202.6(3) pm und für den Iridiumkomplex sind beide Bindungslängen mit 202.9(5) pm gleich lang. Darüber hinaus stehen beide Carbene nahezu orthogonal auf der Bindungsebene des Metalls, die Torsionswinkel betragen zwischen $86.9(3)^\circ$ und $89.76(19)^\circ$. Eine weitere interessante Tatsache ist, dass aufgrund der hohen kationischen Ladung des Komplexes jeweils ein Triflatanion mit 286 pm einen sehr kurzen Abstand zu einem der positiv geladenen Stickstoffe zeigt.

Nachdem der große Einfluss der kationischen Ladung auf die elektronischen Eigenschaften diskutiert wurde, stellt sich die Frage, ob es zusätzlich möglich ist durch die Wahl der Substituenten am Heterocyclus das Carben noch elektronenärmer zu gestalten. Wie schon in Kapitel 4.1.1 erläutert, wurden Triazole mit einer Amino- bzw. einer Nitrogruppe verwendet. Bei der Verwendung des monokationischen Vorläufers **4.4** konnte eine Deprotonierung mit NaHMDS in Gegenwart von elementarem Selen zu Verbindung **4.20** durchgeführt werden

(Schema 26). Dabei lässt sich in der Valenzstrichformel kein ungeladenes Molekül zeichnen und somit handelt es sich bei **4.20** um ein Betain.



Schema 26: Reaktionen von **4.4** mit elementarem Selen und anschließender Methylierung.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung zeigte noch drei Singulets in einem Bereich von 3.7 bis 3.0 ppm, welche den *N*-Methylgruppen zugeordnet werden konnten. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum lag das Signal des Carbens bei einer Verschiebung von 159.2 ppm und lag damit in einem ähnlichen Bereich, wie für die Selenoharnstoffe im obigen Text beschrieben. Für die Verbindung konnte im $^{77}\text{Se-NMR}$ -Spektrum trotz einer Konzentration an der Löslichkeitsgrenze kein Signal neben dem Standard (KSeCN) gefunden werden. In einem NMR-Versuch konnte durch Zugabe eines Äquivalentes Methyltriflat zu **4.20** die Verbindung **4.21** erhalten werden. Die Methylierung fand aufgrund der hohen Elektronendichte auf dem Selen bei Raumtemperatur quasi spontan statt, sodass direkt nach der Zugabe im NMR kein Edukt mehr zu erkennen war. Die neu eingeführte Methylgruppe ließ sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, sowie dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zweifelsfrei durch die Kopplung zum Selenatom zuordnen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde das Signal bei 2.54 ppm detektiert und gleichzeitig war die $^2J_{\text{HSe}}$ Kopplung mit 12 Hz zu erkennen. Analog dazu fand sich im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum das Signal der Methylgruppe bei 8.1 ppm und zusätzlich war eine $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplung in der Größe von 54 Hz zu erkennen. Auch hier konnte im $^{77}\text{Se-NMR}$ -Spektrum neben dem gut zu erkennenden Standard kein Signal für das Selenatom detektiert werden, sodass keine Einschätzung über die Verschiebung getroffen werden kann. Alle Reaktionen des Vorläufers **4.4** mit den typischen Metallfragmenten und verschiedenen Basen, wie KO^tBu oder NaHMDS führte zu keinen auswertbaren Ergebnissen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass es sich nach der Deprotonierung nicht um ein neutrales Carben handelt, sondern immer ein Betain entsteht.

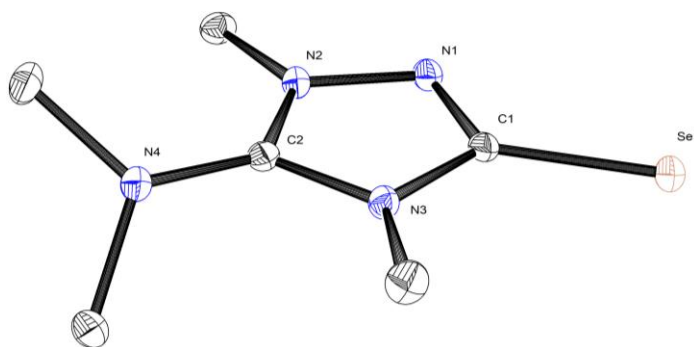
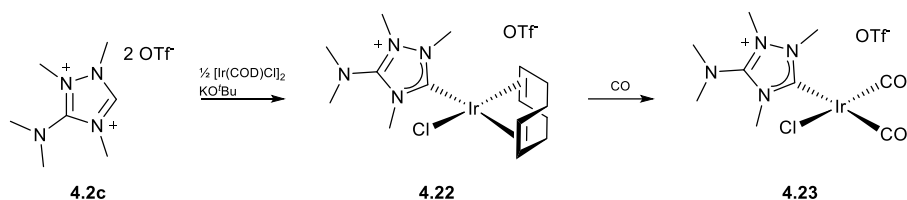


Abbildung 42: Molekülstruktur von **4.20**. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

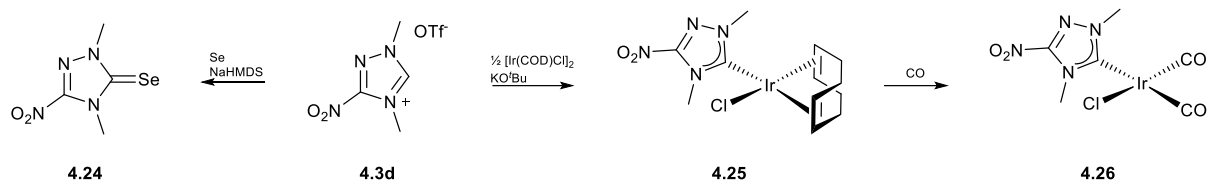
Von Verbindung **4.20** konnten durch Lösungsmitteldiffusion aus Dichlormethan und *n*-Hexan geeignete Einkristalle zur Bestimmung der Molekülstruktur erhalten werden (Abbildung 42). Durch den betainischen Charakter der Verbindung gibt es keine andere mesomere Grenzstruktur als die gezeigte. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass es deutliche Unterschiede in den Bindungslängen innerhalb des Heterocyclus gibt. Die längsten Bindungen finden sich mit 139.07(1) und 139.67(19) pm zwischen den Atomen N1-N2 und N3-C1, bei welchen auch in der Strukturformeln Einfachbindungen gezeigt sind. Die kürzeste Bindung wird zwischen den Atomen C1 und N1 mit einer Länge von 131.6(2) pm gefunden. Die Dimethylaminogruppe steht mit einem Torsionswinkel von 44.93(17)° nicht für eine mesomere Konjugation zur Verfügung. Die interessanteste Bindungslänge findet sich mit 185.88(15) zwischen C1-Se1. Da es sich bei dieser Bindung um eine Einfachbindung handelt, ist diese länger als die Bindungen, welche für die Verbindung **4.6** gefunden wurden. Die Bindung ist um etwa 4 pm kürzer als die der methylierten Verbindung **4.7**, was für einen höheren Doppelbindungscharakter spricht.



Schema 27: Carbenabfangreaktionen des Vorläufers **4.2c**.

Die Reaktionen des dikationischen Vorläufers **4.2c** mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und KO^tBu bei tiefen Temperaturen führte zur Bildung von **4.22** als orangener Feststoff (Schema 27). Die erfolgreiche Synthese zeigte sich im ^1H -NMR-Spektrum, da das Signal des aciden Protons im Vergleich zum Vorläufer nicht mehr vorhanden war. Dazu wurde das Carbenkohlenstoffsignal im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 185.6 ppm detektiert. Zur Bestimmung des TEP-Wertes wurde Verbindung **4.22** mit einem kontinuierlichen Strom von Kohlenstoffmonoxid in Dichlormethan versetzt. Der Austausch des Cyclooctadienliganden durch zwei Carbonylliganden konnte NMR-spektroskopisch nachvollzogen werden. So konnten die beiden Kohlenstoffsignale der Carbonyle im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 187.9 und 180.7 ppm gefunden werden. Die IR-spektroskopische Messung des Komplexes **4.23** in Dichlormethan zeigte die typischen zwei Banden der Carbonylliganden bei 2086 und 2009 cm^{-1} . Aus dem Mittelwert dieser beiden Schwingungswellenzahlen konnte ein TEP-Wert von 2072 cm^{-1} berechnet werden. Der Vergleich dieses TEP-Wertes mit dem Wert des kationischen Carbens, bei welchem die Methylgruppe als Substituent vorhanden ist, zeigte kein Einfluss der Dimethylaminogruppe. Lediglich um eine Wellenzahl ist der TEP-Wert kleiner geworden, was für leicht stärkere Donoreigenschaften spricht. Wie in allen Molekülstrukturen, bei welchen eine Dimethylaminogruppe vorhanden ist, zeigte sich, dass diese immer um mindestens 36° zum

Heterocyclus tordiert ist. Dadurch kann die Dimethylaminogruppe keinen mesomeren Effekt auf das Carbenzentrum bewirken, sondern nur einen induktiven Effekt und für einen starken Einfluss dieses Effektes ist die Dimethylaminogruppe über zu viele Bindungen vom Carbenzentrum entfernt.



Schema 28: Carbenabfangreaktionen zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften von **4.3d**.

Der Einfluss einer Nitrogruppe auf die elektronischen Eigenschaften des Triazolylidens wurde durch die Reaktion mit elementarem Selen und $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ mit anschließender Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid bestimmt. Dazu wurde **4.3d** mit grauem Selen und NaHMDS bei tiefen Temperaturen in THF zur Reaktion gebracht und nach säulenchromatographischer Aufreinigung der orangene Selenoharnstoff **4.24** erhalten. Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum wurde bei 168.3 ppm detektiert und die chemische Verschiebung des Selenatoms im ^{77}Se -NMR-Spektrum wurde bei 97 ppm beobachtet. Die Einführung der Nitrogruppe bewirkte eine Tieffeldverschiebung von etwa 70 ppm verglichen mit dem neutralen Selenoharnstoff, welcher von *Murai* beschrieben wurde.^[162] Der π -Akzeptorcharakter ist dennoch geringer als bei dem vergleichbaren kationischen Selenoharnstoff **4.8**. Die Bestimmung des TEP-Wertes wurde analog zu den vorher beschriebenen Reaktionen über die Darstellung des $(\text{NHC})\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}$ Komplexes **4.25** mit anschließender Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid durchgeführt. Das IR-Spektrum von **4.26** in Dichlormethan zeigte zwei Banden für die Carbonylliganden bei 2083 und 1998 cm^{-1} , was einem TEP-Wert von 2065 cm^{-1} entspricht. Auch beim TEP-Wert zeigt sich, dass der Donorcharakter geringer ist als bei dem neutralen unsubstituierten Carben **4.19**, jedoch deutlich stärker als bei dem kationischen Carben. Nachfolgend sind in einer Übersicht ein Teil der Ergebnisse dieses Kapitels noch einmal zusammengefasst und die jeweiligen Substituenteneinflüsse auf die $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstante, auf die ^{77}Se -NMR-Verschiebung und den TEP-Wert hervorgehoben (Abbildung 43).

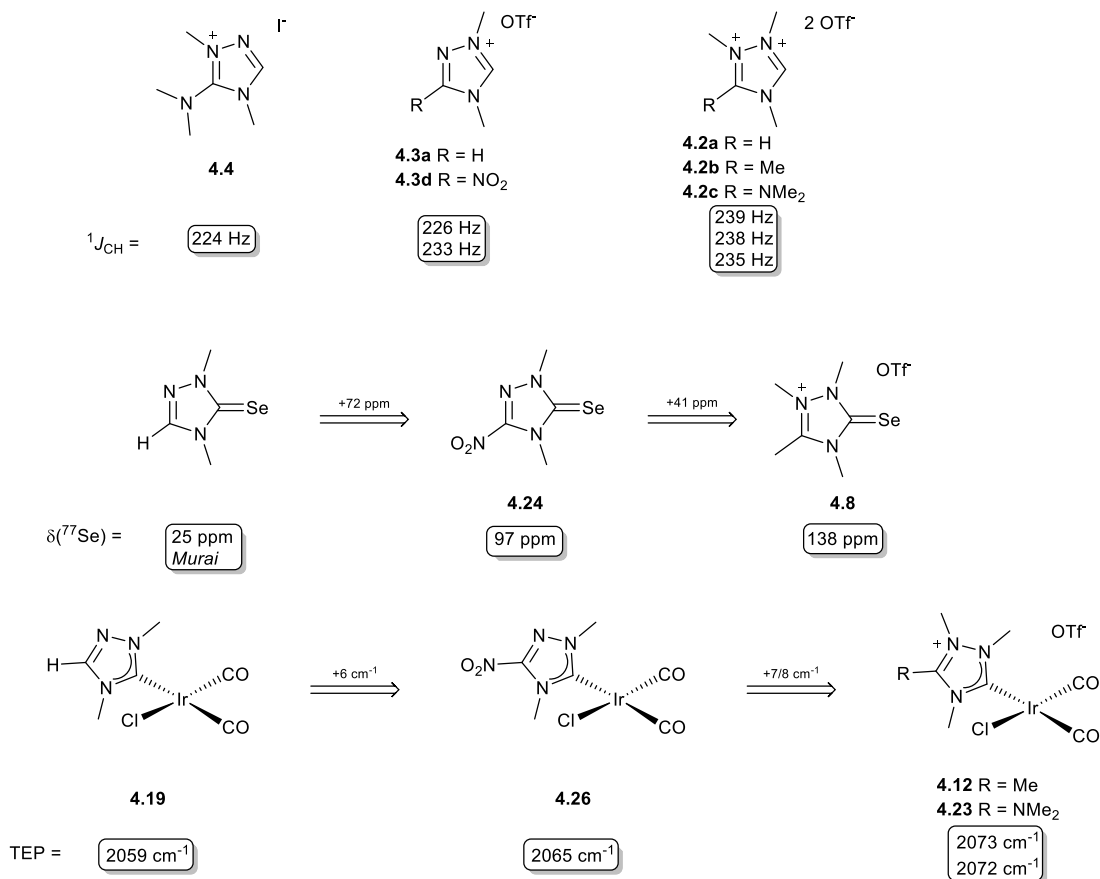


Abbildung 43: Übersicht über die Einflüsse der Substituenten und der kationischen Ladung auf die elektronischen Eigenschaften von Triazolylidenen.

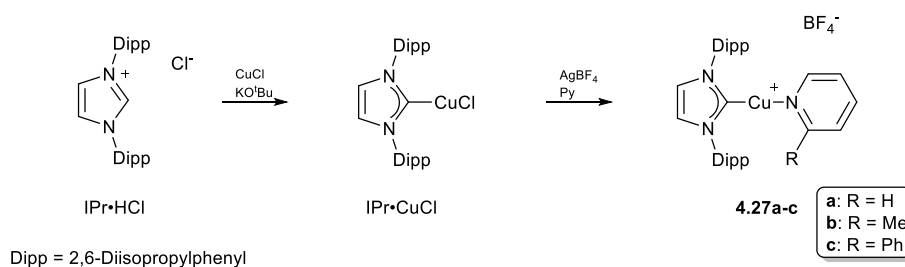
Wie in der obigen Abbildung zu erkennen, lassen sich die elektronischen Eigenschaften der Carbene über die Wahl der Substituenten beeinflussen. Die Einführung einer Nitrogruppe sorgt für ein elektronenärmeres Carbenzentrum, was über die höhere ^{77}Se -NMR-Verschiebung und den höheren TEP-Wert beobachtet werden konnte. Zusätzlich verringert die Einführung einer kationischen Ladung die Elektronendichte auf dem Carben noch weiter, sodass der π -Akzeptorcharakter weiter steigt und das Donorvermögen sinkt. Dies konnte auch über die entsprechenden Kopplungskonstanten der Vorläufer bestätigt werden, da diese durch die Nitrosubstitution, sowie durch die Einführung der kationischen Ladung steigen.

4.2 IPr-Kupfer(I)-Pyridin-Komplexe

Die im folgenden Kapitel dargestellten Ergebnisse bauen auf den Arbeiten von *Annika Liske* auf. Dazu stellte sie, wie schon im allgemeinen Teil erläutert, lineare Kupfer(I)-NHC-Komplexe her, welche in der Koordinationsgeometrie durch viele verschiedene Pyridin- oder Chinolinliganden abgesättigt wurden. Es zeigte sich jedoch, dass in den Emissionsmessungen von *Andreas Steffen* in manchen Verbindungen eine „Verunreinigung“ zu detektieren ist, wobei alle analytischen Methoden, wie NMR oder Elementaranalyse eine saubere Verbindung andeuten. Im Folgenden wurde diese „Verunreinigung“ als trigonal planarer Kupfer(I)-Komplex mit zwei Pyridinliganden identifiziert und dessen Eigenschaften bestimmt. Die Ergebnisse wurden dieses Jahr veröffentlicht.^[169]

4.2.1 Linear vs. Trigonal-planar

Zunächst wird ein kurzer Überblick über die Herstellung der für diese Arbeit bekannten und relevanten kationischen linearen Kupfer(I)-Komplexe gegeben, um die Bildung der trigonal planaren Komplexe besser erläutern zu können (Schema 29).



Schema 29: Darstellung der Komplexe **4.27a-c** ausgehend von IPr•HCl.

Die Darstellung von IPr•CuCl geschah durch die Umsetzung von IPr•HCl mit Cu(I)Cl und KO^tBu bei Raumtemperatur und anschließender Filtration über Silicagel mit THF als Lösungsmittel.^[170] Der so erhaltene weiße Feststoff konnte bei Raumtemperatur durch Zugabe von Silber(I)tetrafluoroborat als Chloridabfangreagenz und äquimolaren Mengen des entsprechenden Pyridins weiter zu den Komplexen **4.27a-c** umgesetzt werden. Die so dargestellten hoch lumineszenten Komplexe konnten alle analytisch rein gewonnen werden. Bei einem größeren Kristallisationsansatz aus THF/*n*-Hexan (~600 mg Komplex) für den 2-Methylpyridin-Komplex **4.27b** wurden verschiedene Kristallarten gefunden. So zeigte sich unter der Bestrahlung mit UV-Licht, dass ein Teil der Kristalle praktisch keine Lumineszenz

aufwies, wohingegen manche Kristalle eine sehr starke blaue Lumineszenz zeigten (Abbildung 44).

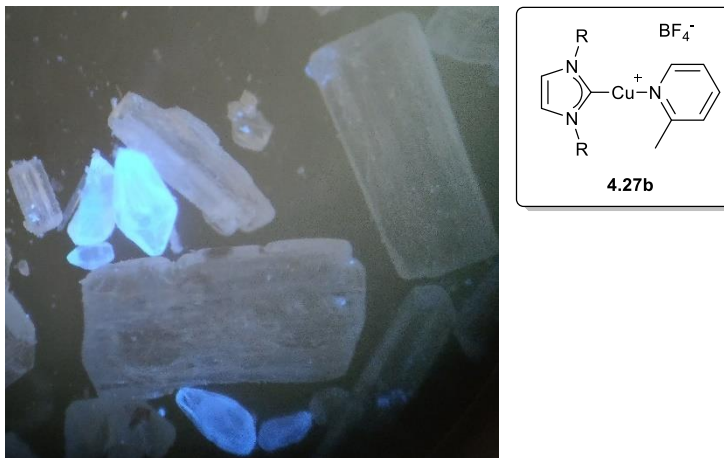


Abbildung 44: Gebildete Kristalle des Kristallisationsansatzes von **4.27b** unter UV-Licht.

Nach der Separation der Kristalle in die farblosen lumineszenten und farblosen nicht lumineszenten Kristalle konnten von beiden Kristallsorten sowohl NMR-Messungen, als auch Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden. In den NMR-Spektren war in allen Fällen nur ein Signalsatz zu erkennen. Es wurden jeweils ein lumineszenter und ein nicht lumineszenter Kristall vermessen, sowie eine Mischung aus beiden Kristallen (Abbildung 45). Die Integration der Signale zeigte, dass für den nicht lumineszenten Kristall (**1**) ein Verhältnis von 1:1 für 2-Methylpyridin und das Carben gefunden wurde. Zusätzlich kristallisierte ein Äquivalent an THF mit aus, welches sowohl im NMR als auch in der Elementarzelle gefunden wurde. Die Molekülstruktur wird in dieser Arbeit nicht abgebildet, da diese bereits durch *Annika Liske* ausführlich diskutiert wurde.^[141] Für das NMR-Spektrum des lumineszenten Kristalls (**2**) zeigte sich ein Verhältnis zwischen Methylpyridin und Carben und 2:1. Hier wurde kein zusätzliches Lösungsmittel im NMR-Spektrum beobachtet. Der Vergleich zwischen den Spektren **2** und **1** zeigte, dass die Verschiebung der Signale des Carbens unabhängig der Anzahl des Methylpyridins ist. Für die Signale des Methylpyridins zeigte sich eine große Veränderung für die Verschiebungen in Abhängigkeit der Stöchiometrie. Diese unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Methylpyridinsignale wurden noch deutlicher, wenn die Mischung (**3**) der beiden Kristalle betrachtet wurde. So wurden nicht zwei verschiedene Signalsätze für die zwei Kristallsorten beobachtet, sondern ein gemittelttes Spektrum, welches für die chemische Verschiebung der Methylpyridinsignale genau in der Mitte der jeweiligen anderen Spektren lag. Sehr gut wurde es anhand der Signallage der Methylgruppe deutlich, welche in Spektrum **2** bei 2.23 ppm zu erkennen war. Im Spektrum **1** für den nicht lumineszenten Kristall war sie bei 1.93 ppm zu erkennen und in der Mischung **3** wird das Signal der Methylgruppe zwischen den beiden Grenzfällen bei 2.09 ppm. Dieser Befund spricht für einen auf der NMR-Zeitskala

sehr schnellen Austausch der Pyridinliganden zwischen den beiden Komplexen. Außerdem wurde für jedes der Methylpyridinsignale eine Signalverbreiterung beobachtet.

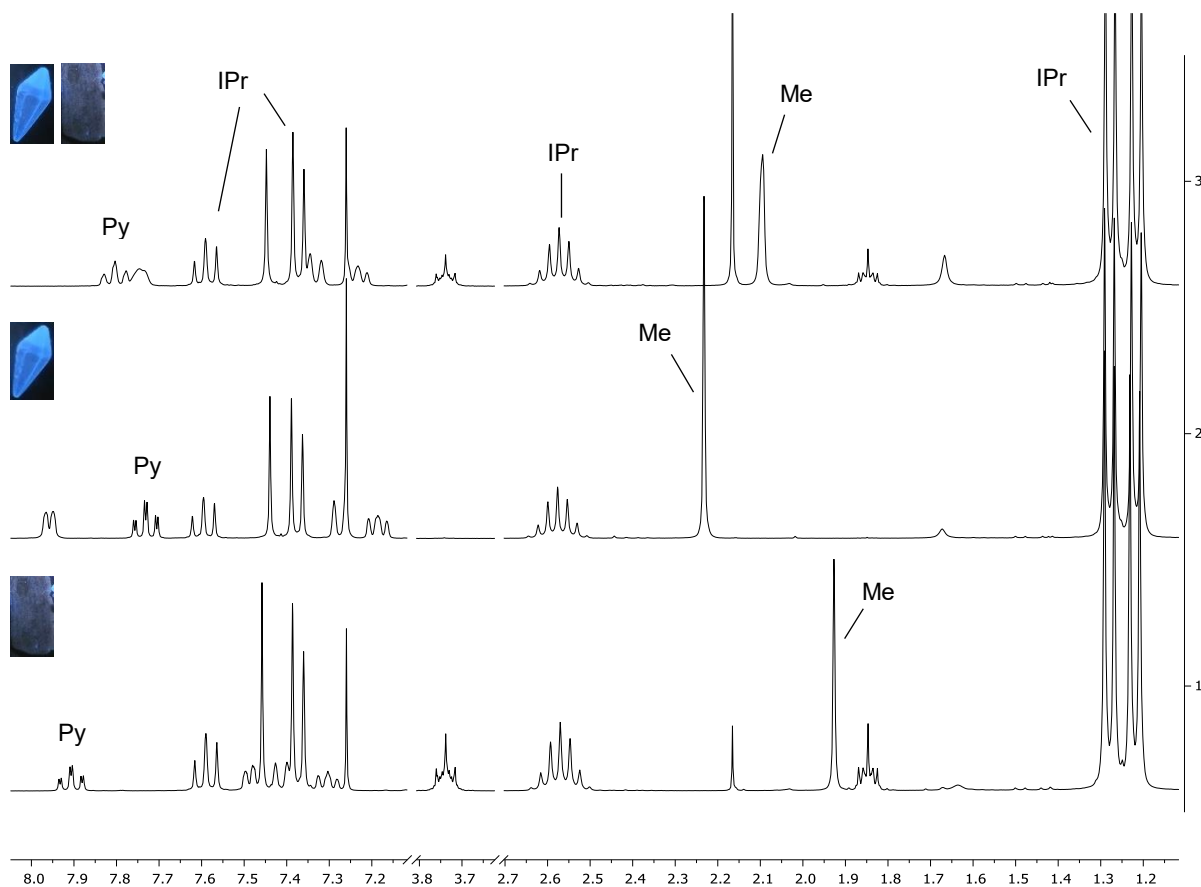
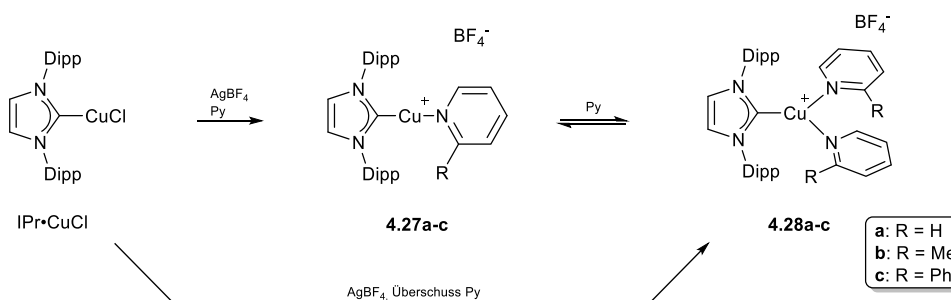


Abbildung 45: Ausschnitte der NMR-Spektren der verschiedenen Kristallsorten des Kristallisationsansatzes von **4.27b**. Oben: Mischung aus beiden Kristallen (**3**); Mitte: unter UV-Licht lumineszent (**2**); Unten: kaum lumineszente Kristalle (**1**). Alle Messungen in CDCl_3 . Ausgewählte Zuordnungen der Signale sind gezeigt zur Verdeutlichung der verschiedenen chemischen Verschiebung der Pyridinsignale.

Die gezielte Synthese der Komplexe **4.28a-c** konnte auf zwei verschiedene Weisen durchgeführt werden (Schema 30). Ausgehend von den isolierten Komplexen **4.27a-c** konnten durch Lösen in THF und Zugabe eines Überschusses des entsprechenden Pyridinliganden in nahezu quantitativer Ausbeute die Komplexe **4.28a-c** erhalten werden. Eine andere Möglichkeit stellte die direkte Synthese ausgehend von $\text{IPr}\cdot\text{CuCl}$ dar. Dabei wurde $\text{IPr}\cdot\text{CuCl}$ mit äquimolaren Mengen an AgBF_4 und einem zehnfachen Überschuss des Pyridinliganden bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach der Abtrennung des ausgefallenen Silberchlorids konnten die Komplexe **4.28a-c** durch Zugabe von *n*-Hexan analysenrein gewonnen werden. Alle Komplexe zeichneten sich durch eine intensive blaue Lumineszenz unter UV-Licht aus, welche jedoch in Lösung nahezu vollständig unterdrückt wurde.



Schema 30: Darstellungsmöglichkeiten der Komplexe **4.28a-c**.

Für die zwei Komplexe **4.28b,c** konnten durch Lösungsmitteldiffusion einer gesättigten THF Lösung und *n*-Hexan Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Einkristalle waren unter UV-Licht hoch lumineszent und wurden nahezu quantitativ durch die Kristallisation erhalten. In beiden Fällen zeigte sich eine trigonale Koordinationsgeometrie am Kupfer(I) mit je einem Carben und zwei Pyridinen in der Koordinationssphäre. Die folgende Abbildung 46 zeigt die verschiedenen Molekülstrukturen und jeweils einen oder mehrere Kristalle unter der Beleuchtung mit UV-Licht. Die Molekülstruktur von **4.28a** wurde bereits von *Annika Liske* durch einen Zufallsfund gemessen und ist aus diesem Grund nicht in der Abbildung dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel sind in der Veröffentlichung ausführlich diskutiert.^[169] Für die Einkristalle von **4.28b** zeigt sich eine ungewöhnliche Kristallform durch die gefundene verzerrte hexagonale Dipyramide. Diese hochsymmetrische Form spiegelt sich außerdem in der hohen Symmetrie der gefundenen Raumgruppe $P6_5$ wieder. Die gefundene chirale Raumgruppe zeigt, dass die Moleküle enantiomerenrein auskristallisieren und auch das entsprechende andere Enantiomer in der Raumgruppe $P6_1$ auskristallisieren muss. Diese Kristalle wurden jedoch nicht beobachtet.

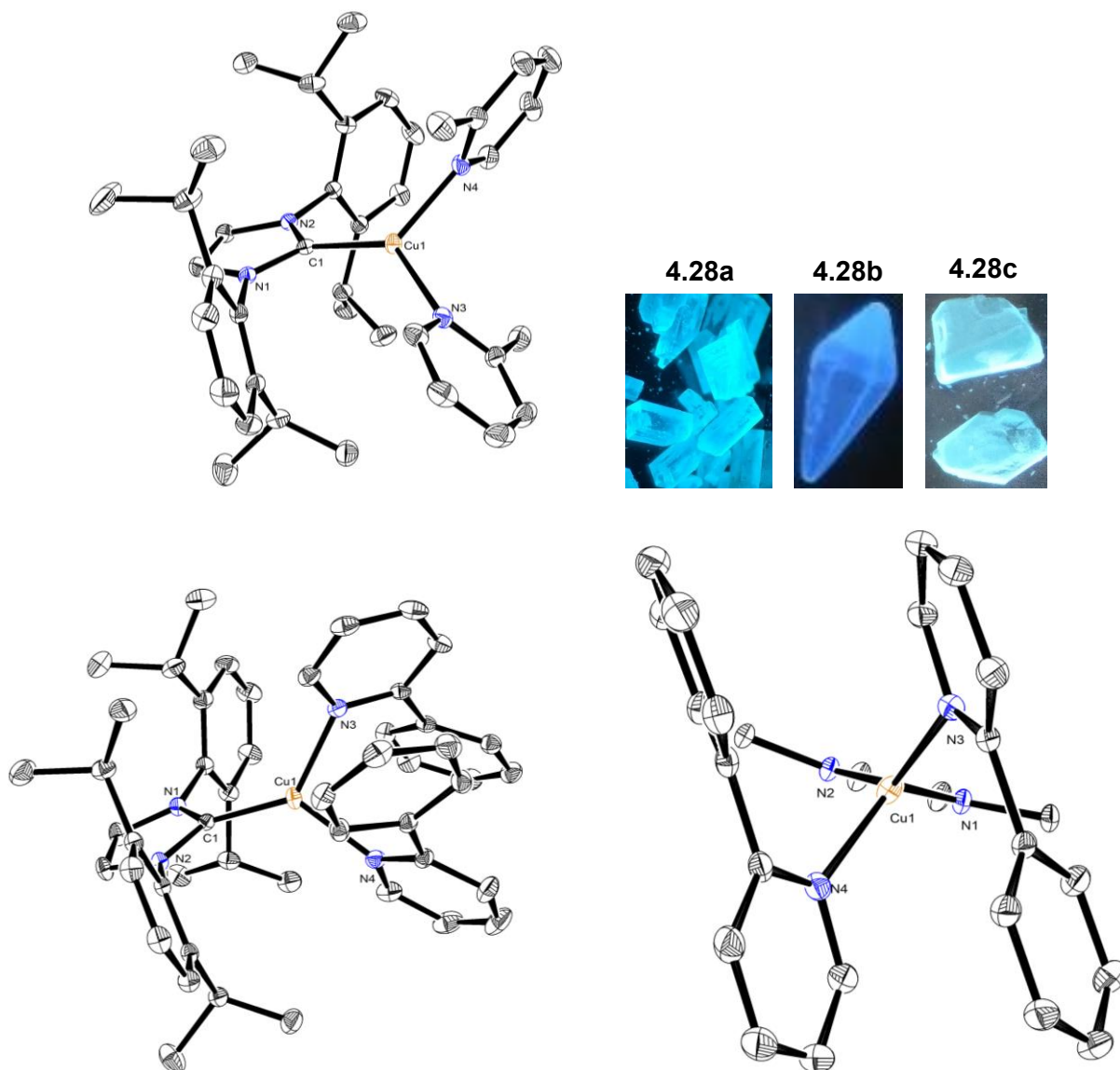


Abbildung 46: Molekülstrukturen der Komplexe **4.28b,c** und Einkristalle unter UV-Licht der Komplexe **4.28a-c**.
Oben links: Molekülstruktur **4.28b**. Schwingungsellipsoide für 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Gegenion nicht dargestellt. Oben rechts: Einkristalle der Komplexe **4.28a-c** unter Bestrahlung einer UV-Lampe (254 nm). Unten links: Molekülstruktur **4.28c**. Schwingungsellipsoide für 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Gegenion nicht dargestellt. Unten rechts: Frontansicht von **4.28c** zur Darstellung der trigonalen Bindungssituation (Dipp-Rest nicht dargestellt).

Die Betrachtung der Molekülstruktur von **4.28b** zeigt, dass die erwartete trigonal planare Geometrie gefunden wurde. Dabei sind die beiden Methylpyridinliganden um etwa 180° gegeneinander verdreht, sodass die Methylgruppen den weitesten Abstand zueinander einnehmen. Die Torsion des Carbens zu der Ebene N3-Cu1-N4 beträgt $35.00(13)^\circ$, da die Diisopropylphenylgruppen den vorhandenen Raum ansonsten vollständig ausfüllen. Die Verbindung **4.28c** zeigt ebenfalls eine trigonale Koordinationsgeometrie am Kupferzentrum, sodass die beiden Phenylpyridinliganden um etwa 180° gegeneinander verdreht sind. Dabei zeigt sich, dass die jeweiligen aromatischen Ringe nahezu coplanar zueinanderstehen. Der Torsionswinkel zwischen dem Pyridinring mit dem Stickstoffatom N3 zu dem Phenylring des anderen Phenylpyridins beträgt $5.28(8)^\circ$ und der Torsionswinkel des anderen Pyridins zum

Phenylring $8.90(8)^\circ$. Der Torsionswinkel zwischen dem Carben und der Ebene N3-Cu1-N4 beträgt in diesem Fall $67.09(8)^\circ$ und ist damit deutlich größer, als bei Verbindung **4.28b**. Zur Vervollständigung beträgt der Torsionswinkel in Verbindung **4.28a** zwischen dem Carben und der Ebene N3-Cu1-N4 43.69° und ist somit zwischen den beiden anderen Komplexen und es lässt sich keine Korrelation zwischen dem Torsionswinkel und der Größe des Substituenten erkennen. Weitere Bindungswinkel und -längen sind in der folgenden Tabelle aufgelistet und zeigen vergleichend die beiden Komplexe **4.28b,c**.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungswinkel und -längen der Verbindungen **4.28b,c**.

	Bindungslänge [pm]		Bindungswinkel [°]	
	4.28b	4.28c	4.28b	4.28c
N1-C1	136.1(3)	136.53(19)		
C1-N2	136.9(3)	136.30(18)		
C1-Cu1	192.1(2)	189.19(17)		
Cu1-N3	204.2(2)	202.71(14)		
Cu1-N4	204.9(2)	203.66(14)		
N1-C1-N2			102.95(18)	103.47(12)
C1-Cu1-N3			128.86(10)	132.33(5)
N3-Cu1-N4			105.31(9)	99.60(6)
N4-Cu1-C1			125.83(10)	128.08(6)

Die Bindungslängen innerhalb des Imidazolylidens sind in beiden gezeigten Komplexen im Bereich der Standardabweichungen identisch. Für die Bindung C1-Cu1 findet sich eine etwas kürzere Bindung für das Phenylpyridinderivat mit $189.19(17)$ pm. Außerdem sind die Bindungen zwischen dem Kupfer- und den Stickstoffatomen des Phenylpyridins auch kürzer als im entsprechenden Methylpyridinderivat **4.28b**. Ein Blick auf die Bindungswinkel am Kupferatom zeigt, dass der Winkel zwischen N3-Cu1-N4 in Verbindung **4.28c** deutlich kleiner ist als bei **4.28b**. Daraus folgt, dass die anderen beiden Bindungswinkel am Kupferatom jeweils um etwa 3° aufgeweitet sind. In der Reihe der Komplexe zeigt sich allerdings, dass die Geometrien der Verbindungen nicht signifikant voneinander abweichen und unabhängig des Pyridinliganden sind.

Da es für die Festkörperlumineszenz entscheidend ist, dass die Verbindungen nicht verunreinigt sind und phasenrein vorliegen, wurden von den Komplexen Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die Einkristallstruktur diente dabei als Referenz und Simulation für den Vergleich mit der gemessenen Probe. Bei den Komplexen **4.27a,c** zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der Simulation, sodass diese phasenrein erhalten werden konnten. Die Pulverdiffraktogramme dieser beiden Verbindungen sind nicht dargestellt, können jedoch in der Veröffentlichung beurteilt werden.^[169] Für die Verbindung

4.27b war es nicht möglich ein Pulverdiffraktogramm zu erhalten, welches mit der Simulation der Einkristalldaten übereinstimmte (Abbildung 47).

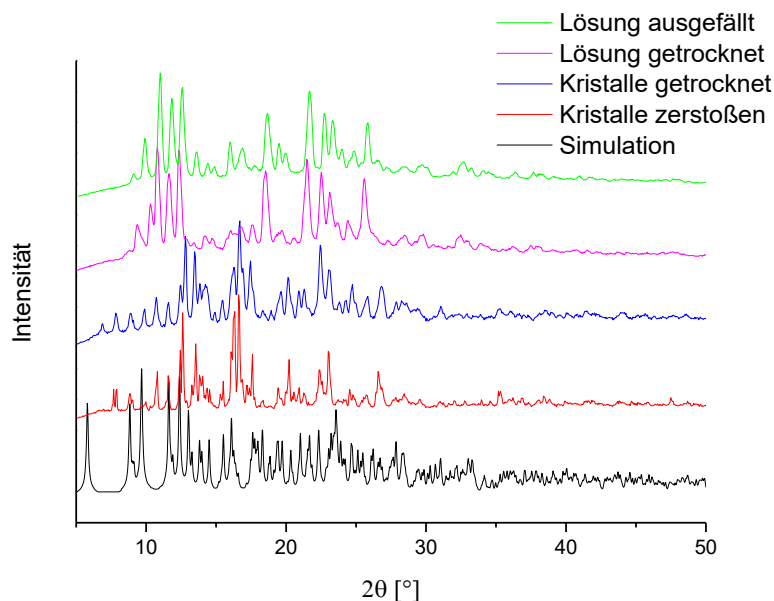


Abbildung 47: Darstellung der verschiedenen Pulverdiffraktogramme für Verbindung **4.27b**.^[169] Simulation (schwarz); erhaltene Kristalle gemörsert (rot); erhaltene Kristalle gemörsert und im Hochvakuum getrocknet (blau); Reaktionslösung von **4.27b** im Hochvakuum getrocknet (pink); Reaktionslösung durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt und im Hochvakuum getrocknet (grün).

Die verschiedenen gemessenen Pulverdiffraktogramme sind in der obigen Abbildung dargestellt. Ausgehend von der Reaktionslösung von **4.27b** wurde in einem Fall durch Zugabe von *n*-Hexan der Komplex ausgefällt (grün) und in einem anderen Fall wurde die Reaktionslösung nur im Hochvakuum getrocknet (pink). Die so erhaltenen Pulverdiffraktogramme sind untereinander identisch, jedoch zeigt sich keinerlei Übereinstimmung mit der Simulation der Einkristalldaten. Die durch einen Kristallisationsansatz erhaltenen Kristalle wurden ebenfalls auf zwei Arten gemessen. Zum einen wurden die erhaltenen Kristalle im Hochvakuum über längere Zeit getrocknet (blau) und zum anderen wurden die Kristalle nur im Mörser zerkleinert und anschließend direkt vermessen (rot). Auch hier ist die Übereinstimmung der beiden Diffraktogramme untereinander gut, jedoch die Übereinstimmung mit der Simulation nicht hoch. Außerdem sind die Diffraktogramme des Pulvers aus der Reaktionslösung verglichen mit den Einkristallen unterschiedlich. Die geringe Übereinstimmung mit der Simulation kann auf das vorhandene Lösungsmittel in den Einkristallen zurückgeführt werden, welches nie vollständig entfernt werden konnte. Zusätzlich ist auch die Möglichkeit der Polymorphie nicht ausgeschlossen und könnte ein Grund für die geringe Übereinstimmung sein.

Für die trigonal planaren Komplexe **4-28a-c** konnten in allen drei Fällen phasenreine Pulver erhalten werden, was durch die Pulverdiffraktogramme bestätigt werden konnte (Abbildung 48).

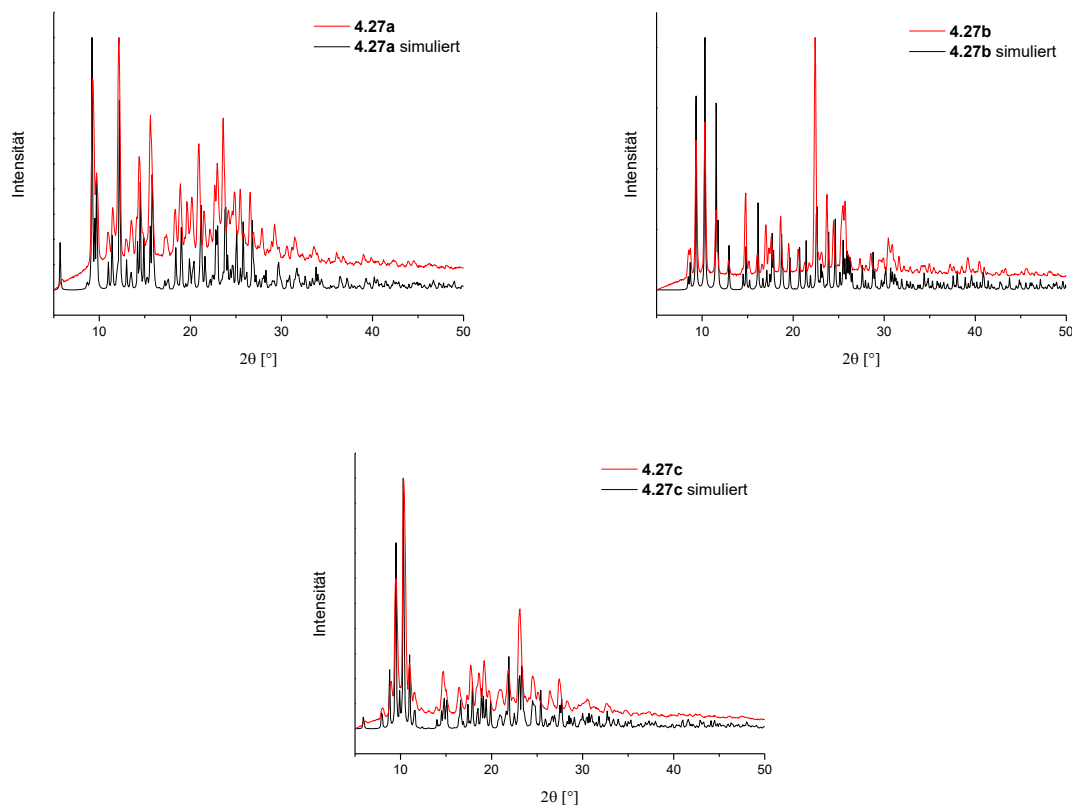


Abbildung 48: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen **4.28a-c**.^[169]

Die gute Übereinstimmung der erhaltenen Pulver mit der Simulation der Einkristalldaten lässt sich über die lösungsmittelfreie Struktur erklären im Vergleich zu **4.27b**, bei welcher ein THF Molekül mit auskristallisiert ist. Die so erhaltenen phasenreinen Pulver wurden im Folgenden verwendet, um die photophysikalischen Eigenschaften zu bestimmen.

4.2.2 Photophysikalische Eigenschaften

Die hier vorgestellten und diskutierten photophysikalischen Eigenschaften der Komplexe **4.27a-c** und **4.28a-c** wurden in Kooperation mit der Gruppe von *Andreas Steffen* gemessen. Die folgenden abgebildeten Absorptions- und Emissionsspektren sind in dieser Form bereits veröffentlicht und aus der Veröffentlichung entnommen worden.^[169] Die Absorptionsspektren der Komplexe **4.27a-c** zeigen eine typische Form für CT Übergänge einer sehr breiten und strukturlosen Form. Die Absorptionsmaxima liegen bei 255 bzw. 260 nm mit Extinktionskoeffizienten von 12×10^3 (**4.27a**) und $15 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (**4.27b**). Für **4.27c** führt der Phenylpyridinligand zu einer deutlich breiteren Absorption auf bis über 300 nm mit einem Maximum bei etwa 260 mit einem Extinktionskoeffizienten von $17 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 49). Es wurden außerdem Absorptionsspektren der Pulverproben gemessen, bei welchen ebenfalls eine breite Absorption im Bereich von 300 bis 400 nm gefunden wurde.

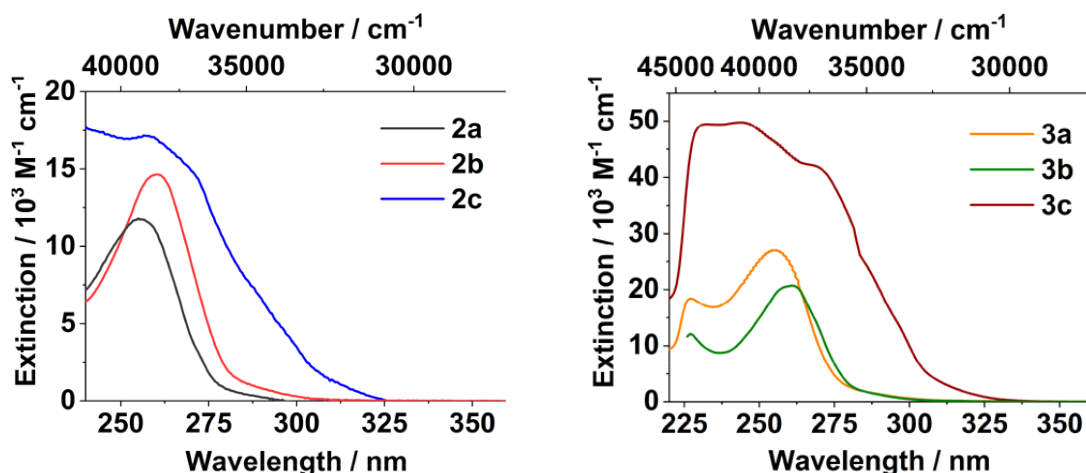


Abbildung 49: Absorptionsspektren der linearen Komplexe **4.27a-c** (2a-c, links) und der trigonalen Komplexe **4.28a-c** (3a-c, rechts) in Dichlormethan.^[169]

Die Absorptionsspektren der trigonal planaren Komplexe zeigen einen ähnlichen strukturlosen Verlauf, jedoch mit deutlich höheren Extinktionskoeffizienten bei den entsprechenden Maxima. Dieser ähnliche Kurvenverlauf spricht für eine schnelle Dissoziation eines Pyridinliganden, wodurch in Lösung die Komplexe jeweils linear vorliegen könnten. Für **4.28a** liegt das Absorptionsmaximum bei 255 nm und einem Extinktionskoeffizienten von $27 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Für **4.28b** etwas niedriger bei $21 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und einem Maximum bei 261 nm. In einem ähnlichen Bereich des Maximums bei 269 nm wird für **4.28c** ein Extinktionskoeffizient von $42 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gefunden.

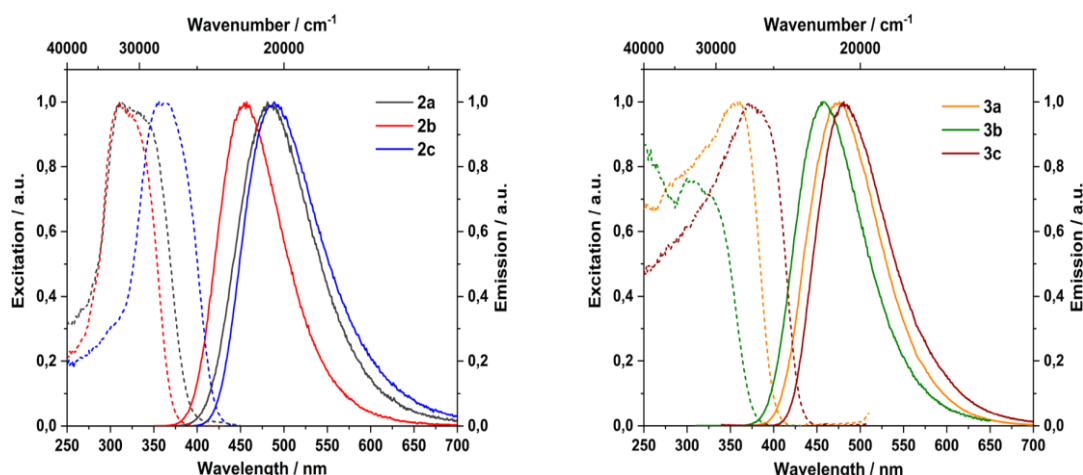


Abbildung 50: Anregungsspektren (gestrichelte Linie) und Emissionsspektren (durchgezogene Linie) im Festkörper bei Raumtemperatur. Links: Komplexe **4.27a-c** (2a-c); Rechts: Komplexe **4.28a-c** (3a-c).^[169]

Die entsprechenden Lumineszenzmessungen wurden im Festkörper an den Pulverproben durchgeführt, da alle Komplexe in Lösung keine Lumineszenz zeigen (Abbildung 50). Die Komplexe **4.27a-c** zeigen sehr hohe Quantenausbeuten von 0.3-0.87 für die Lumineszenz bei Emissionsmaxima von 484 (**4.27a**), 455 (**4.27b**) und 488 nm (**4.27c**). Es wurden dabei Lebensdauern des angeregten Zustandes zwischen 15 und 24 μs ermittelt. Für die analogen trigonalen Komplexe **4.28a-c** konnten ebenfalls sehr hohe Quantenausbeuten zwischen 0.51

und 0.83 gefunden werden. Dabei zeigen auch diese Komplexe eine blaue Lumineszenz mit Emissionsmaxima von 457-481 nm und die Lebensdauern des angeregten Zustandes wurden zwischen 15 und 23 μs gemessen. Die folgende Tabelle zeigt die wichtigsten Daten der Absorptions- und Emissionsmessungen.

Tabelle 5: Übersicht über die wichtigsten gemessenen und berechneten photophysikalischen Eigenschaften der Komplexe **4.27a-c** und **4.28a-c**.

Verbindung	Medium	λ_{abs} [nm]	ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	λ_{em} [nm]	λ_{ex} [nm]	τ [μs]	ϕ
4.27a	DCM	255	12				
	Pulver	270, 300-360		484	314	16	0.30
4.27b	DCM	260	15				
	Pulver	270, 310-360		455	310	24	0.87
4.27c	DCM	258	17				
	Pulver	280, 350-400		488	308	15	0.41
4.28a	DCM	255	27				
	Pulver	-		476	358	16	0.76
4.28b	DCM	261	21				
	Pulver	-		457	307, 331	23	0.83
4.28c	DCM	269	42				
	Pulver	-		481	372	15	0.51

Zusätzlich zu den lumineszenten Pulverproben der Komplexe **4.27a-c** wurden wie schon erwähnt nicht lumineszente Kristalle, sowie ebenfalls nicht lumineszente Pulverproben erhalten. Diese Beobachtungen schließen auf strukturelle Veränderungen der linearen Komplexe, welche dafür sorgen, dass sich die Lumineszenz ändert. Eine mögliche Ursache für die unterschiedliche Lumineszenz könnte im Tetrafluoroboratanion liegen. Dazu gibt es in der Literatur einige Veröffentlichungen zum Einfluss des Anions auf d^{10} Übergangsmetalle und deren Lumineszenz.^[139,171] Das Mahlen des nicht lumineszenten Komplexes **4.27b** führte zu einer Erhöhung der Lumineszenzquantenausbeute auf 0.11. Der Austausch des BF_4^- Anions gegen das größere Anion BPh_4^- führte zu keinem einheitlichen Produkt. Darüber hinaus wurden Festkörper NMR Experimente der lumineszenten Pulverprobe von **4.27b** durchgeführt und diese Probe zeigte im Anschluss an die Messung nahezu keine Lumineszenz mehr. Durch die hohen Temperaturen und den hohen Druck während der Messungen kam es zu einer Phasenänderung, welche Ähnlichkeiten mit der Einkristallstruktur aufweisen sollte.

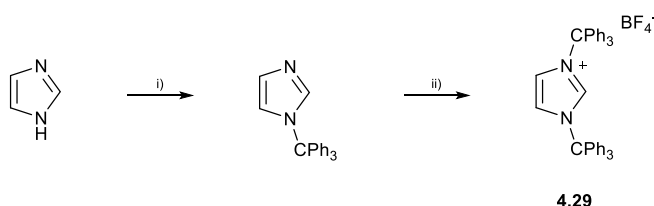
Trotz der schwierigen Bestimmung der lumineszenten Eigenschaften der linearen Komplexe **4.27a-c** konnte gezeigt werden, dass diese mit sehr hohen Quantenausbeuten blaues Licht emittieren. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass sie in Anwesenheit von ungebundenem Pyridinliganden im Gleichgewicht mit dem trigonal planaren Komplexen **4.28a-c** standen. Diese zeigten zudem eine vielversprechende blaue Lumineszenz mit Quantenausbeuten bis zu 81 %.

4.3 N-Tritylimidazolylidenkupfer(I)-Komplexe

Wie sich in dem vorherigen Kapitel gezeigt hat, gab es eine Möglichkeit lineare oder trigonal planare Komplexe zu erhalten. Der sterische Anspruch von IPr ist mit 44.5 % anscheinend zu gering, um die Koordinationssphäre genügend auszufüllen.^[53] Um das Problem der verschiedenen Koordinationsgeometrien zu umgehen, wurde das sterisch anspruchsvollere Carben ITr (1,3-Bistritylimidazolyliden) verwendet. Dabei sollen lineare Kupfer(I) Komplexe erhalten werden, welche durch die Variation der Pyridinliganden in ihren lumineszenten Eigenschaften eingestellt werden können.

4.3.1 Synthese der Vorläufer und elektronische Eigenschaften

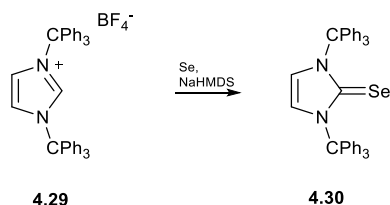
Die Synthese des sterisch anspruchsvollsten Carbens geht auf die Gruppe um *Rivard* im Jahr 2017 zurück,^[55,172] welches mit einem verdeckten Volumen von 57.3 % mehr als die Hälfte der Koordinationssphäre abschirmt. Aufgrund dieses hohen sterischen Anspruchs sollte das Carben bestens geeignet sein, um lineare Kupfer(I) Komplexe zu stabilisieren und anders als bei dem IPr Carben werden keine trigonalen Komplexe erwartet.



Schema 31: Darstellung des Bistritylimidazolium Vorläufers **4.29**. i) 1 eq Imidazol, 1 eq Tritylchlorid, 1 eq Triethylamin, Toluol reflux, 2h; ii) 1 eq N-Tritylimidazol, 1 eq Trityltetrafluoroborat, Benzol RT 3 d.

Die Synthese des Vorläufers **4.29** wurde nach literaturbekannten Vorschriften durchgeführt. Dabei wurde zunächst N-Tritylimidazol ausgehend von Imidazol, Tritylchlorid und Triethylamin nach *Baratzadeh* et al. dargestellt.^[173] Für die Umsetzung des N-Tritylimidazols mit dem Tritylkation wurde in Analogie zur Vorschrift von *Rivard* et al. Trityltetrafluoroborat gewählt, da dessen Synthese besser gelingt verglichen mit dem Triflatsalz (Schema 31). Der Vorläufer **4.29** fiel in der Reaktion als weißer elementaranalysenreiner Feststoff aus und konnte nach Filtration und Waschen mit *n*-Hexan in Ausbeuten von bis zu 85 % erhalten werden. Neben den sterischen Aspekten dieses Carbens sind ebenfalls die elektronischen Eigenschaften von großem Interesse. Dazu berichteten *Rivard* et al. über einen TEP-Wert von 2034 cm⁻¹, was für einen guten Donor spricht, da die strukturell vergleichbaren IPr und IMes Carbene im Bereich um 2050 cm⁻¹ liegen. Dieser sehr niedrige TEP-Wert wurde durch geringe Ph-Rh Kontakte von 2.93(1) Å erklärt. Diese Phenylringe je eines Tritylrestes flankieren das Rhodiumatom von oben und unten, sodass die Elektronendichte auf dem Rhodiumatom deutlich erhöht wird, was zu einer drastischen Verringerung des TEP-Wertes führt. Zusätzlich zu dem Donorvermögen

dieses Carbens ist der π -Akzeptorcharakter über den Selenoharnstoff ein zu analysierender Aspekt. Zur Synthese des Selenoharnstoffes **4.30** wurde **4.29** in Gegenwart von elementarem grauem Selen mit NaHMDS bei tiefen Temperaturen deprotoniert. Nach der Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wurde **4.30** in 82 % Ausbeute elementaranalysenrein erhalten. Im ^1H -NMR-Spektrum wurde für die beiden Tritylreste lediglich ein großes Multipllett im Bereich von 7.31-7.21 ppm beobachtet. Zusätzlich wurden die beiden Rückgratprotonen bei 6.85 ppm als Singulett detektiert. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte die erwarteten sieben Signale, wobei das Carbenkohlenstoffatom bei einer chemischen Verschiebung von 163.0 ppm zu finden war. Zur Interpretation des π -Akzeptorcharakters wurde ein $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR in Aceton- d_6 aufgenommen und das Signal des Selenatoms wird bei 444 ppm detektiert. Der Vergleich mit den ähnlichen Carbenen IPr (87 ppm) und IMes (35 ppm) zeigte,^[23,24] dass es sich bei dem Bistritylimidazolylden ITr um einen sehr viel stärkeren Akzeptor handelte.



Schema 32: Darstellung des Selenoharnstoffes **4.30**.

Zur Erklärung des unerwartet hohen π -Akzeptorcharakters konnten durch Lösungsmittel-diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung von **4.30** geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie gewonnen werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 51 dargestellt.

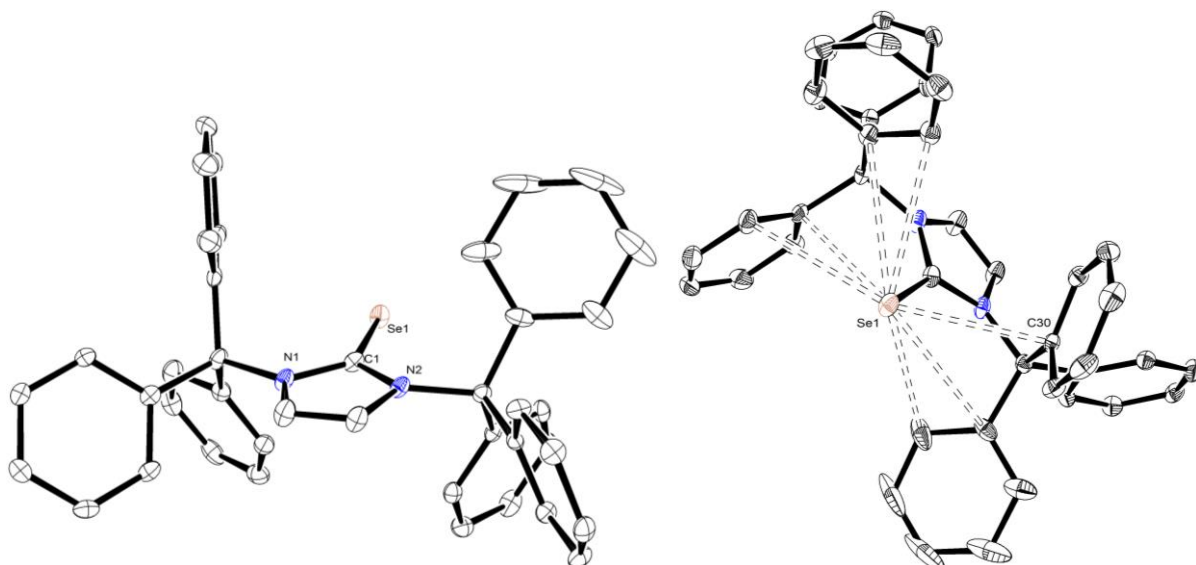
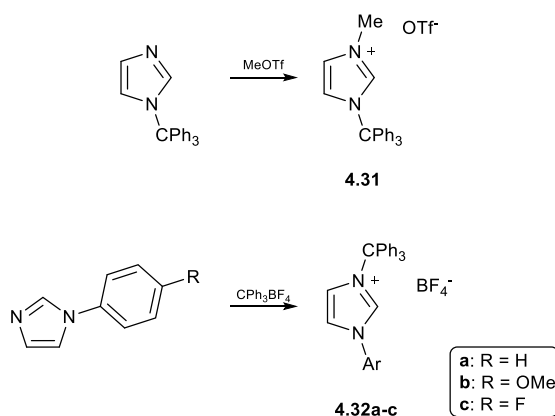


Abbildung 51: Molekülstruktur von **4.30** in verschiedenen Ansichten. Hervorgehobene gestrichelte Bindungen sind Kohlenstoff-Selen-Kontakte unterhalb der Summe der van der Waals Radien. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Der Selenoharnstoff **4.30** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Zu erkennen ist, dass der Heterocyclus wie erwartet komplett planar ist und die beiden sp^3 hybridisierten Kohlenstoffatome der Tritylreste in der Ebene des Imidazolylidens liegen. Die Bindungslängen des Heterocyclus liegen im erwarteten Bereich von 133 bis 138 pm und die Kohlenstoff-Selen-Bindung ist mit 182.3(2) pm ebenfalls im Bereich für Standardcarbene.^[23,24] Diese Geometrien erklären den hohen Akzeptorcharakter des Carbens nicht ausreichend. In der Molekülstruktur finden sich einige Kohlenstoff-Selen-Kontakte der Kohlenstoffe der Phenylringe, welche einen Abstand aufweisen, der kleiner als die Summe der van der Waals Radien von 360 pm ist.^[174] Der kürzeste gefundene Abstand beträgt 325.6(2) pm für die Atome Se1 und C30. Durch diese Wechselwirkungen wird die Elektronendichte auf dem Selenatom erhöht, was den Doppelbindungscharakter der Bindung verstärkt und zu einer Tieffeldverschiebung des Signals führt.

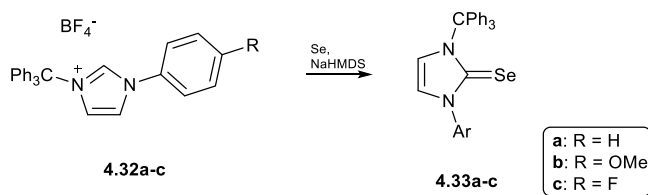
Zusätzlich zu dem Bistritylimidazolium Vorläufer **4.29** wurden weitere *N*-Tritylsubstituierte Imidazoliumsalze dargestellt. Zum einen konnte durch die Methylierung von *N*-Tritylimidazol mit Methyltriflat der kationische Vorläufer **4.31** dargestellt werden. Weitere Vorläufer konnten durch die Reaktion der literaturbekannten *N*-Arylimidazole^[67,175,176] mit 1.1 Äquivalenten Trityltetrafluoroborat in Benzol nach 72 h erhalten werden (Schema 33). Die Vorläufer **4.32a-c** konnten in guten Ausbeuten erhalten werden, jedoch zeigte sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jeweils ein doppelter Signalsatz. Der zweite Signalsatz konnte zu weiten Teilen in den ersten Signalsatz überführt werden, wenn das NMR-Rohr bei erhöhter Temperatur gelagert wurde und anschließend noch einmal vermessen wurde. Es gelang jedoch nicht, nur einen Signalsatz im NMR zu beobachten, daher wurden die Vorläufer wie erhalten verwendet.



Schema 33: Darstellung verschiedener *N*-Trityl substituierter Carbenvorläufer.

Durch die *para*-Substitution des *N*-Arylsubstituenten soll der Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Carbens bestimmt werden. Dazu wurden die Vorläufer **4.32a-c** in Gegenwart von elementarem Selen mit der Base NaHMDS deprotoniert und die Selenoharnstoffe **4.33a-c** in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten (Schema 34). In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -

NMR-Spektren wurde das Signal des Carbenkohlenstoffatoms jeweils bei etwa 161 ppm detektiert, sodass die Wahl des Substituenten keinen großen Einfluss auf dessen Verschiebung hatte. Im $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet, sodass die chemische Verschiebung des Selenatoms hier zwischen 247 (**4.33b**) und 250 ppm (**4.33c**) variierte. Bezogen auf die spektrale Breite des Selen-NMRs sind alle drei Verschiebungen nicht signifikant verschieden, daher gibt es keinen Einfluss der *para*-Substituenten auf das Carbenzentrum in diesen Fällen. Die chemischen Verschiebungen lassen sich passend in die literaturbekannten Verschiebungen einordnen. Das Signal ist deutlich weiter im Hochfeld, als für den Selenoharnstoff **4.30** beobachtet, sowie durch den einen Tritylsubstituenten weiter im Tieffeld verglichen mit einem Bisarylimidazol-selenon (IMes 35 ppm).^[23,24]



Schema 34: Darstellung der Selenoharnstoffe **4.33a-c**.

Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten durch die Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung der Verbindungen **4.33a-c** erhalten werden (Abbildung 52). Die drei Verbindungen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Bindungslängen und -winkel unwesentlich voneinander. Für die Carben-Selen-Bindung liegen die Bindungslängen in den Molekülen bei 181.77(16) pm (**4.33a**), 183.32(12) pm (**4.33b**) und 182.75(19) pm (**4.33c**). Der jeweils kürzeste Abstand des Selenatoms zu einem der aromatischen Kohlenstoffatome beträgt zwischen 331 und 332 ppm und ist damit ebenfalls kürzer als die Summe der van der Waals Radien. Dieser kurze Abstand erklärt auch hier die relativ hohe Tieffeldverschiebung des ^{77}Se -NMR-Signals von etwa 250 ppm.

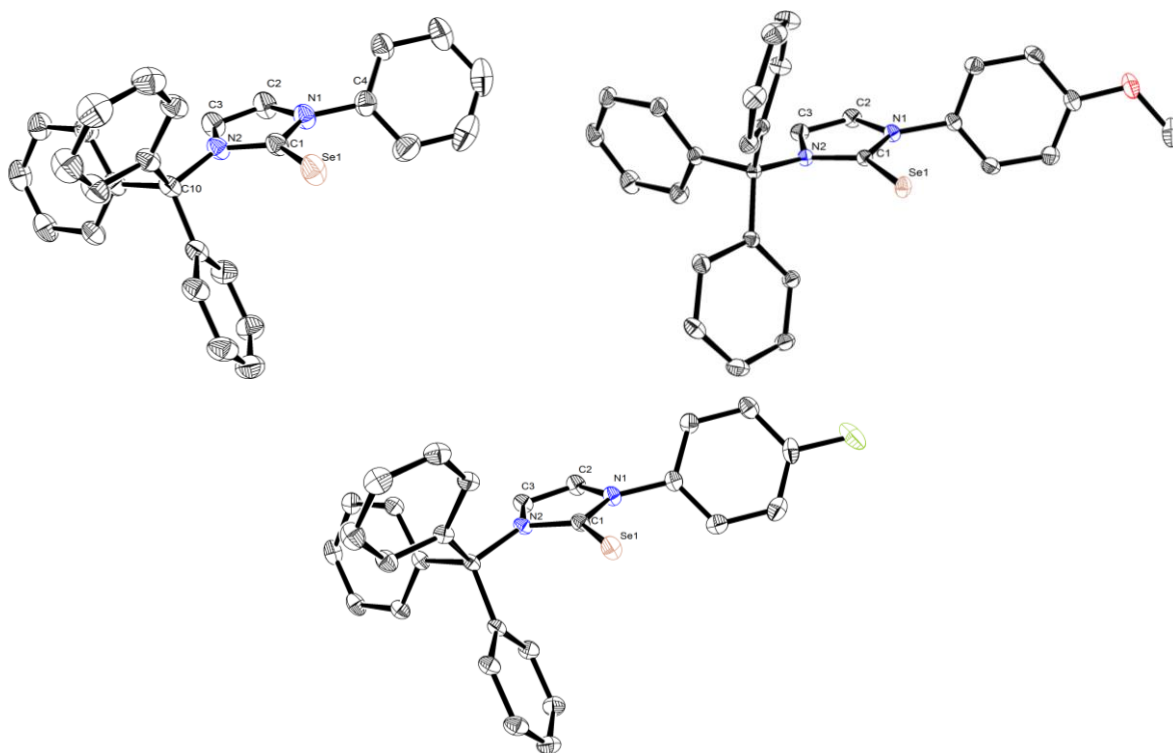
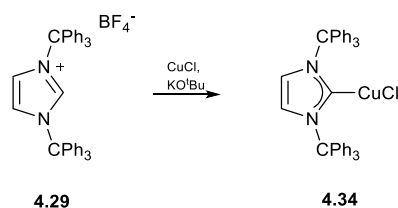


Abbildung 52: Molekülstrukturen der Verbindungen **4.33a-c**. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die hier vorgestellten sterisch sehr anspruchsvollen Carbene sind eine vielversprechende Alternative als Liganden für lineare Kupfer(I)-Komplexe. Neben diesem sterischen Anspruch liegt die elektronische Situation der Carbene ebenfalls im Fokus, da sie gleichzeitig sehr gute σ -Donoren, sowie gute π -Akzeptoren sind. In dem folgenden Kapitel werden die Reaktionen der *N*-Tritylimidazolium Vorläufer mit Kupfer(I)-Spezies und denen daraus resultierenden Komplexen diskutiert.

4.3.2 Kupfer(I)-Komplexe des *N,N*-Bistritylimidazolylidens

Die Deprotonierung des Vorläufers **4.29** mit KO^tBu in Gegenwart von Cu(I)Cl führte zur Darstellung des linearen $(\text{I}Tr)\text{CuCl}$ -Komplexes **4.34**. Die Aufreinigung dieses Komplexes geschah durch eine Filtration über SiO_2 im Lösungsmittel THF und anschließendem Ausfällen des Komplexes durch die Zugabe von *n*-Hexan (Schema 35). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte für das Carbenkohlenstoffatom kein Signal detektiert werden, jedoch zeigte sich ein Kreuzsignal im HMBC-Experiment zwischen dem Carbenkohlenstoff und den Rückgratprotonen bei 188.0 ppm.



Schema 35: Darstellung des Kupfer(I)-Komplexes **4.34**.

Es konnten Einkristalle von **4.34** durch Lösungsmitteldiffusion von *n*-Hexan in eine Dichlormethanolösung des Komplexes erhalten werden (Abbildung 53). In der Struktur zeigt sich die erwartete lineare Struktur mit einem Bindungswinkel von knapp 180° zwischen den Atomen C1-Cu1-Cl1. Die Bindungslänge zwischen C1-Cu1 beträgt 189.25(16) pm und der Carbeninnenwinkel beträgt 103.87(13)°.

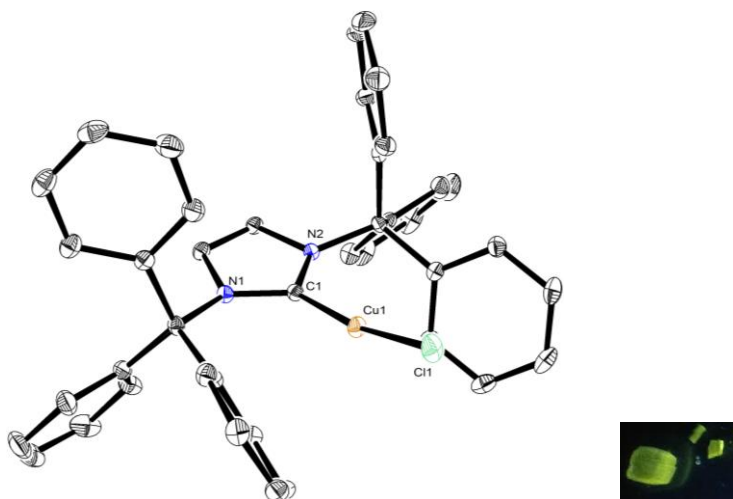
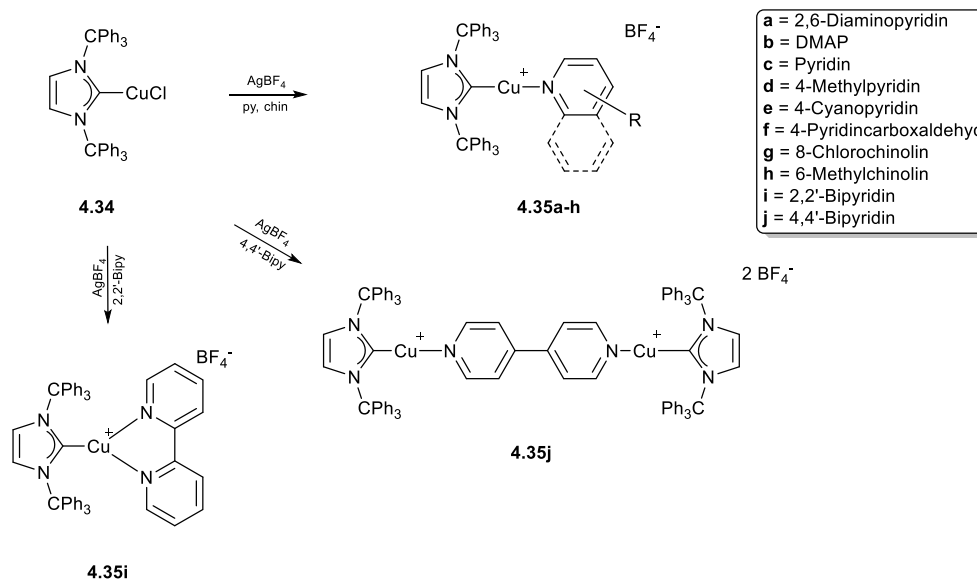


Abbildung 53: Molekülstruktur von **4.34**. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Foto: Kristalle unter UV-Licht.

Der große sterische Anspruch der Tritylreste wird dadurch ersichtlich, dass die Atome Cl1 und Cu1 deutlich aus der Ebene des Carbens herausragen. Die Bindung Cu1-Cl1 ist um etwa 21° gegen die Ebene des Heterocyclus tordiert. Es wird zusätzlich ein sehr kurzer Abstand von 283 pm von einem der Phenylkohlenstoffe zum Kupferatom gefunden, welcher deutlich kürzer ist als die Summe der van der Waals Radien mit 370 pm. Diese Beobachtungen decken sich mit der Geometrie des literaturbekannten CuI-Derivates.^[55] Die Einkristalle der Verbindung **4.34** sind unter der UV-Lampe gelb lumineszierend. Diese Lumineszenz wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersucht, da sie relativ schwach erscheint.

Nach der erfolgreichen Synthese von **4.34** konnte durch die Reaktion mit AgBF₄ das Chloridion entfernt werden und die Koordinationsstelle mit einem Stickstoffliganden besetzt werden. Dazu wurde das entstandene AgCl abfiltriert und die gewünschten Komplexe **4.35a-j** als meist farblose Pulver mittels *n*-Hexan ausgefällt. Als Stickstoffliganden wurden verschiedene Pyridine sowie Chinoline untersucht (Schema 36). Im Zuge der Untersuchungen wurden bis

auf zwei Ausnahmen nur lineare Komplexe erhalten. Bei den Ausnahmen handelte es sich um die Komplexe **4.35e** und **4.35i**, beide liegen trigonal planar vor. Die Strukturen der Komplexe werden im Folgenden erläutert. Alle Komplexe mit Ausnahme von **4.35i** zeigen unter UV-Licht lumineszentes Verhalten, welches je nach Art des Liganden spektral verschoben ist.



Schema 36: Synthesen der Komplexe **4.35a-j** des Typs (ITr)Cu(Py/Chin).

Die Analyse aller Komplexe **4.35a-j** geschah mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse, Cyclovoltammetrie und UV/Vis-Spektroskopie. Im Allgemeinen konnte im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kein Signal für das Carbenkohlenstoffatom identifiziert werden, jedoch konnte das Signal indirekt über ein Kreuzsignal im HMBC-Experiment bestimmt werden. In den Massenspektren konnte kein Molpeak gefunden werden, da der Stickstoffligand in allen Fällen nicht gebunden blieb. Die Einkristalle der Komplexe konnten in durch Lösungsmitteldiffusion von *n*-Hexan in die gesättigte Dichlormethanlösung der jeweiligen Verbindung erhalten werden. Im Folgenden sollen zunächst die unterschiedlichen Molekülstrukturen der Komplexe diskutiert werden.

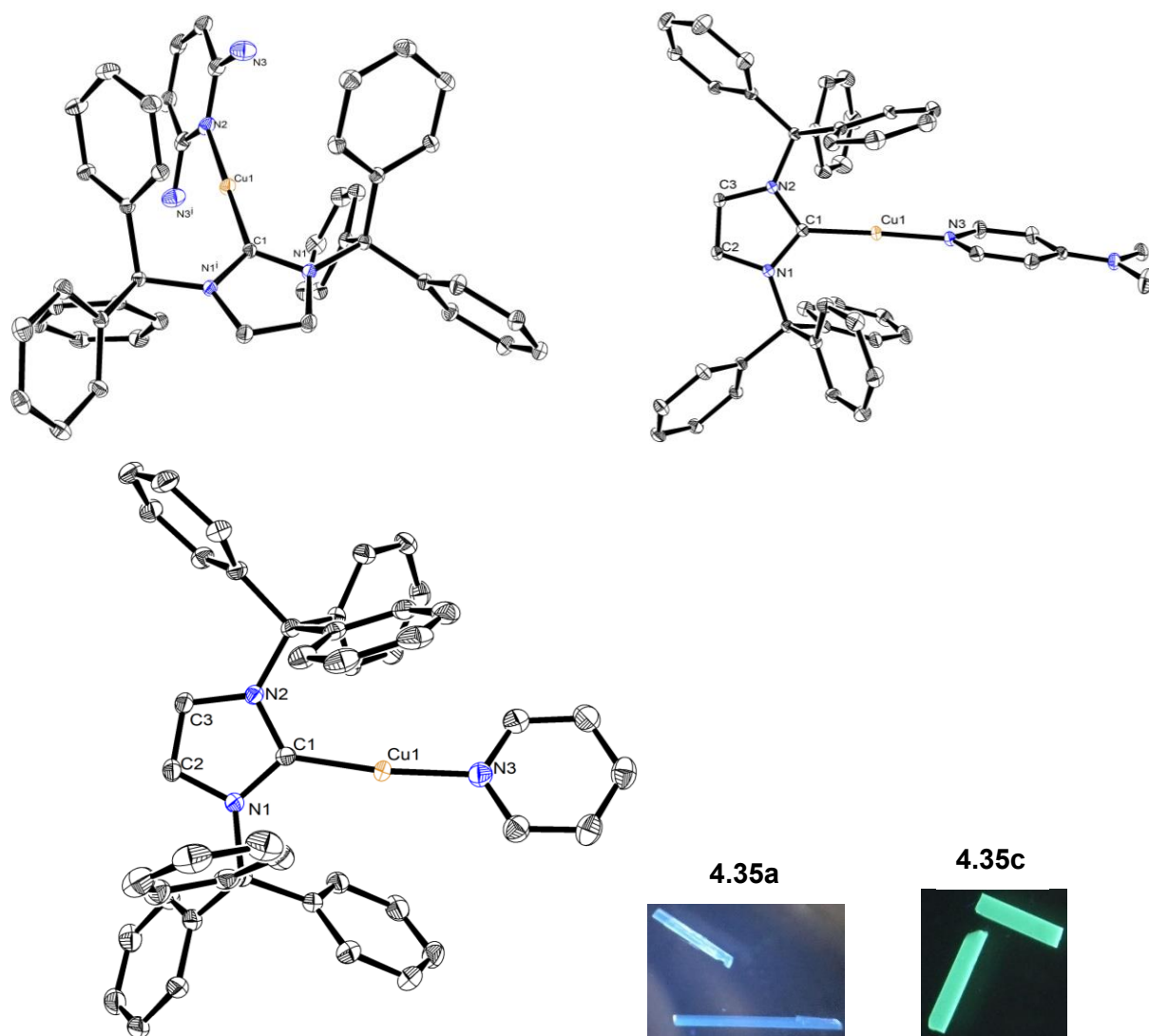


Abbildung 54: Molekülstrukturen von **4.35a** (oben links), **4.35b** (oben rechts) und **4.35c** (unten links). Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sowie die Gegenionen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Fotos: Kristalle unter UV-Licht.

Die gezeigten Molekülstrukturen von **4.35a-c** weisen eine fast lineare Koordinationsgeometrie am Kupferzentrum auf, was durch die Bindungswinkel zwischen 173° (**4.35c**) bis 180.0° (**4.35a**) bestätigt wird. Die Einkristalle zeigten unter der Bestrahlung mit UV-Licht eine blaue (**4.35a**) bis blaugrüne (**4.35b,c**) Lumineszenz (Abbildung 54). Schon hier zeigte sich, dass die Emissionswellenlänge durch die Wahl der Pyridinliganden beeinflusst werden kann. Der größte geometrische Unterschied innerhalb der drei Strukturen ist die Torsion des Pyridinliganden gegen das Carben. Diese Winkel betragen $71.77(7)^\circ$ (**4.35a**), $68.78(9)^\circ$ (**4.35b**) und $23.12(10)^\circ$ (**4.35c**). Es zeigt sich dabei die größte Torsion für das 2,6-Diaminopyridin, welches in beiden *ortho*-Positionen Substituenten trägt und dadurch sterisch am anspruchsvollsten ist. Die Kupfer-Carben-Bindungslängen liegen mit 188 bis 191 pm in einem Bereich, welcher schon für die Verbindung ITrCuCl (**4.34**) gefunden wurde. Ebenfalls befinden sich die Bindungslängen zwischen dem Kupferatom und dem Pyridinstickstoff im gleichen Bereich von 189 bis 191 pm.

Bei der Verwendung von 4-Methylpyridin als Stickstoffligand konnten zwei verschiedene polymorphe Einkristalle erhalten werden. Zum einen kristallisierte **4.35d** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ aus, zum anderen fanden sich Einkristalle mit der Raumgruppe $P2_1/m$. Die beiden Molekülstrukturen zeigten große Unterschiede in Bezug auf die Ausrichtung des Methylpyridins (Abbildung 55). Die beiden Polymorphen zeigten optisch keine unterschiedliche Lumineszenz, da der gesamte Kristallisationsansatz, aus welchem die Polymorphe erhalten wurden, in einem einheitlichen Grün luminesziert und so keine Kristalle sortiert werden konnten.

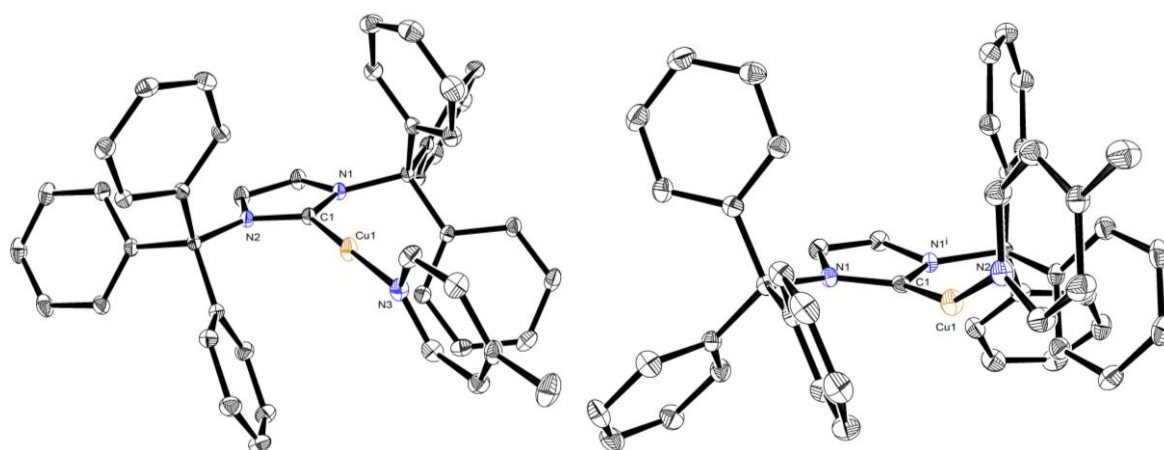


Abbildung 55: Molekülstruktur von **4.35d**. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und das Gegenion sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Links: Raumgruppe $P\bar{1}$. Rechts: Raumgruppe $P2_1/m$.

Bei dem triklinen Polymorph ist der Methylpyridinligand um $79.02(8)^\circ$ gegenüber der Carbenebene tordiert. Der Bindungswinkel C1-Cu1-N3 beträgt $174.20(6)^\circ$ und ist damit nahezu linear, da hier in diesem Polymorph der kürzeste Kupfer-Kohlenstoffabstand $314.02(13)$ pm beträgt, wird das Pyridin nicht aus der Ebene herausgedrängt. Für die Bindung C1-Cu1 beträgt die Länge $188.50(14)$ pm und weicht damit ebenfalls nicht von den vorher vorgestellten Verbindungen ab, dies trifft auch für die Bindung Cu1-N3 mit $189.52(13)$ pm zu. Die Bindungslängen im Heterocyclus betragen alle zwischen 135 und 138 pm, wobei die Rückgrat Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung mit $135.2(2)$ pm die kürzeste ist.

Eine andere Geometrie wurde für die polymorphen Kristalle gefunden, welche in der Monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ auskristallisierten. Die Atome C1, Cu1 und N3 liegen hierbei auf einer kristallographischen Spiegelebene, wodurch der Torsionswinkel zwischen dem Methylpyridin und dem Carben 90.0° betragen muss. In dieser Struktur zeigt sich jedoch, dass der Methylpyridinligand sehr stark aus der Ebene heraus verschoben ist und das spiegelt sich in dem kleinen Bindungswinkel C1-Cu1-N3 von $154.50(18)^\circ$ wider. Bezogen auf die Bindungsachse ist das Kupfer aus Symmetriegründen exakt linear koordiniert. Die Bindungslänge zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und dem Kupferatom ist hier ebenfalls mit $188.7(4)$ pm nicht auffällig kurz oder lang zu beurteilen, die Bindung Cu1-N2 ist hier mit

190.8(4) pm nur um etwa 1 pm verlängert. Die Bindungen im Heterocyclus zeigen bis auf eine Bindung keine Auffälligkeiten im Vergleich zu der triklinen Struktur. Die einzige Bindung, welche eine große Abweichung aufweist, ist die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung im Rückgrat mit 132.5(4) pm, welche damit 3 pm kürzer ist als in der triklinen Struktur. Die Erklärung für den extrem kleinen Bindungswinkel von 154° liefert die Betrachtung der Abstände der Phenylkohlenstoffatome zum Kupferatom. Die zwei kürzesten Bindungen sind mit 277.1(3) und 285.2(3) pm um knapp 40 bzw. 30 pm kürzer als im triklinen Fall mit 314 pm. Die beiden Tritylreste füllen die Seite unterhalb des Methylpyridins sehr gut aus, sodass es keine andere Möglichkeit gibt außer den Bindungswinkel deutlich zu verkleinern. Diese Art der Bindungswinkelverkleinerung zeigte sich bereits bei der Verbindung **4.34**.

Ein ungewöhnliches Strukturmotiv konnte bei der Kristallisation von **4.35e** beobachtet werden. Hierbei fungierte der 4-Cyanopyridinligand nicht wie erwartet als monodentater Ligand, sondern er verbrückte zwei Kupferzentren miteinander. Dabei fand die Koordination zum einen über den Pyridinstickstoff, als auch zum anderen über den Nitrilstickstoff statt. Es wurde somit jedes Kupferatom durch ein Carben und zwei 4-Cyanopyridine koordiniert, was zu einer trigonal planaren Struktur führte. Außerdem wurde durch die verbrückende Koordination des Pyridins ein 1D-Koordinationspolymer ausgebildet. Dabei setzte sich die Kette entlang der Pyridine fort und die Ecken der Kette wurden mit dem sterisch anspruchsvollen ITr abgesättigt (Abbildung 56). In der Literatur ist ein Kupfer(I) Polymer bekannt, welches durch freies Cyanid verbrückt wurde und die Koordinationssphäre wurde durch Phenanthrolinliganden vervollständigt.^[177]

Die Betrachtung der Kristalle unter UV-Licht zeigte deutlich, dass durch die Verwendung eines elektronenziehenden Substituenten die Emissionswellenlänge stark bathochrom verschoben werden kann, da eine orangene Lumineszenz zu erkennen war. Bei der Bindungslänge C1-Cu1 von 191.6(3) pm kann ebenfalls kein Unterschied zu den bereits vorgestellten Komplexen festgestellt werden. Zusätzlich unterscheiden sich die Bindungslängen des Kupferatoms zum Pyridinstickstoff (201 pm) nicht wesentlich von der Bindungslänge zum Nitrilstickstoff (200 pm). Jedoch zeigt sich hier eine deutliche Verlängerung der Bindungslänge um etwa 10 pm verglichen mit den anderen vorgestellten Strukturen. Diese Aufweitung der Bindung liegt vermutlich an der trigonalen Koordination, da der Platz bei einer kürzeren Bindung nicht ausreichend zur Verfügung steht. Der Carbenligand steht fast orthogonal (80° Torsion) zu der Ebene der Pyridinliganden. Die hervorragende Kristallisation dieses Polymers kann durch starke Wechselwirkungen innerhalb der Struktur erklärt werden. So finden sich kurze Abstände zwischen einem der Pyridinringe und einem der Phenylringe des Tritylrestes mit 340 pm wieder. Diese π - π -Wechselwirkungen sorgen für eine Fixierung innerhalb der Molekülstruktur und erhöhen die Kristallinität. Die Kupfer-Kupfer Abstände sind mit 929.57(12)

(Cu1-Cu2) und 1404.98(16) pm (Cu1-Cu1^x) sehr lang, sodass kein Kupfer-Kupfer Kontakt in dieser Struktur vorliegt.

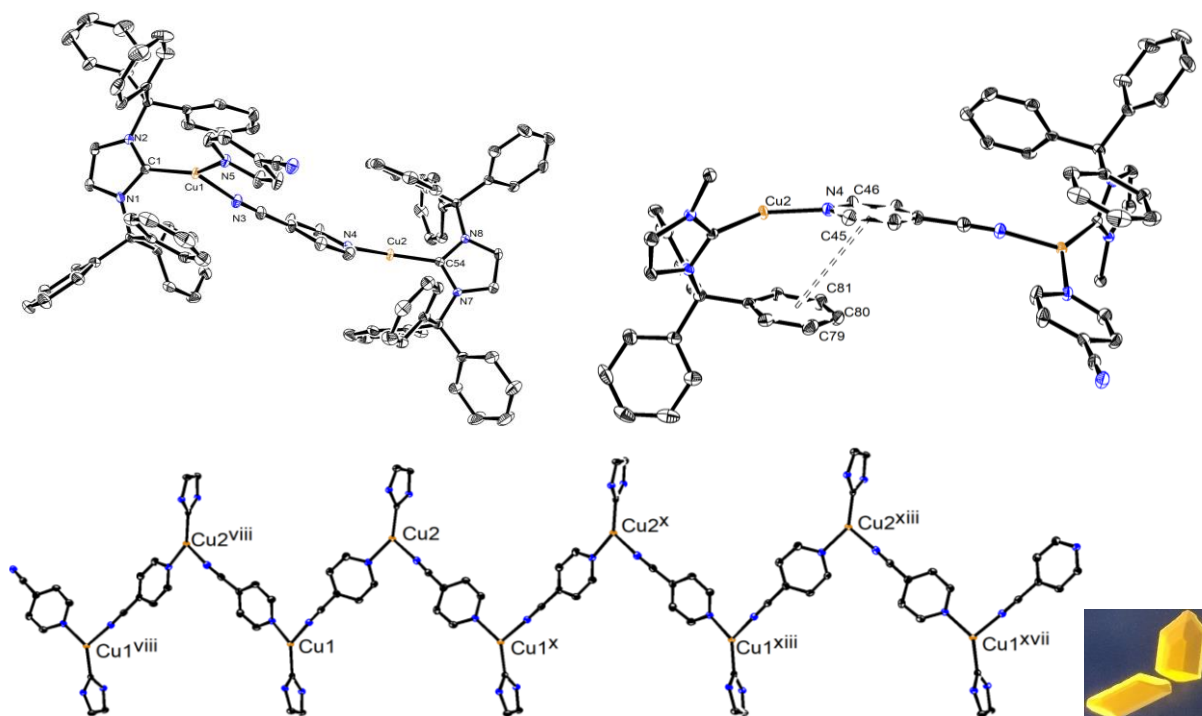


Abbildung 56: Molekülstruktur von **4.35e**. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und Gegenionen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Oben links: Darstellung zweier Wiederholungseinheiten; Oben rechts: Darstellung der π - π -Wechselwirkungen der Aromaten; Unten links: Darstellung des 1D-Polymers, die Tritylreste sind zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt; Unten rechts: Kristalle unter UV-Licht.

Für die Darstellung linearer Komplexe mit einem elektronenarmen Pyridin wurde 4-Pyridincarboxaldehyd gewählt, da hier keine Polymerbildung zu erwarten ist. Von der Verbindung **4.35f** konnten ebenfalls Einkristalle erhalten werden und die Molekülstruktur zeigt die erwartete lineare Struktur des Komplexes (Abbildung 57). Die Kristalle zeigen unter Bestrahlung mit der UV-Lampe eine orangene Lumineszenz. Bei dieser Struktur zeigt sich ebenfalls eine Abknickung des Winkel C1-Cu-N3 zu $167.60(11)^\circ$, da hier wieder sehr kurze Kohlenstoff-Kupfer Abstände von 271.3(3) bzw. 275.0(3) pm gefunden werden. Die Torsion des Pyridinliganden zum Carben ist daher ebenfalls mit $74.80(15)^\circ$ sehr hoch und die Carbonylgruppe ist mit $8.1(2)^\circ$ kaum zum Pyridinring tordiert, sodass der negative mesomere Effekt besonders ausgeprägt ist. Die Bindungslängen am Kupferatom entsprechen mit 188.8(3) pm zum Carbenkohlenstoff und 190.7(2) pm zum Pyridinstickstoff den Erwartungen für die linearen Kupfer(I)-Komplexe.

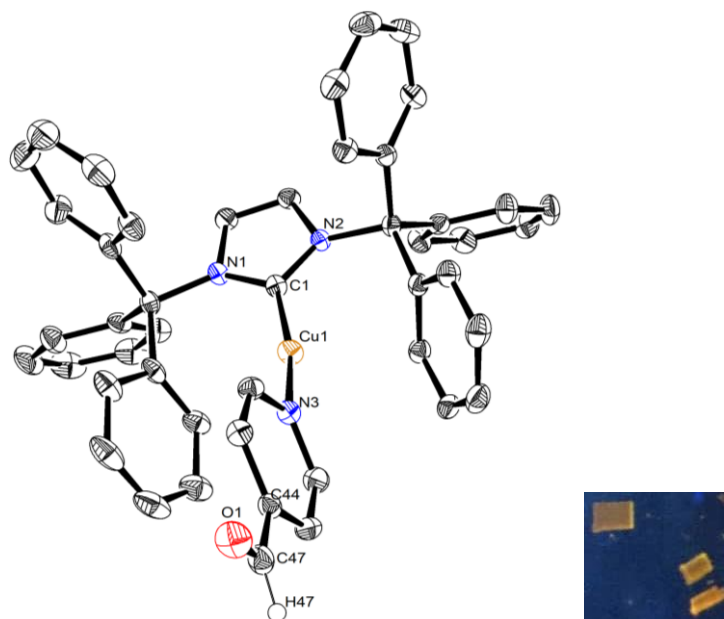


Abbildung 57: Molekülstruktur von **4.35f**. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome bis auf den Aldehydwasserstoff sowie das Gegenion sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Neben den verschiedenen Pyridinliganden konnten auch unterschiedliche Chinoline, wie 8-Chlorchinolin und 6-Methylchinolin zur Darstellung von linearen Kupfer(I)-Komplexen verwendet werden. Dabei gelang ebenfalls die Kristallisation des grün lumineszierenden Komplexes **4.35g**. In der abgebildeten Molekülstruktur ist die lineare Geometrie des Kupferzentrums deutlich zu erkennen (Abbildung 58). Durch den großen sterischen Anspruch des 8-Chlorchinolins ist die Torsion mit $75.53(10)^\circ$ bezogen auf die Carbenebene fast orthogonal. Ferner kommt es durch den sterischen Anspruch des Chloridatoms zu einer Abwinklung des C1-Cu1-N3 Winkels zu $161.30(8)^\circ$. Der Abstand des Kupferatoms zum Chloridatom ist mit $263.26(7)$ pm ist deutlich kürzer als die Summe der van der Waals Radien von 350 pm,^[174] sodass dort eine Wechselwirkung vorhanden sein kann. Da die Koordinationssphäre des Kupfers durch die Liganden sehr gut ausgefüllt wird, ist die Bindung Cu1-N3 mit $194.45(18)$ pm wenige pm länger als in den exakt linearen Komplexen. Die Bindungslänge C1-Cu1 ist mit $189.44(17)$ pm nicht beeinflusst.

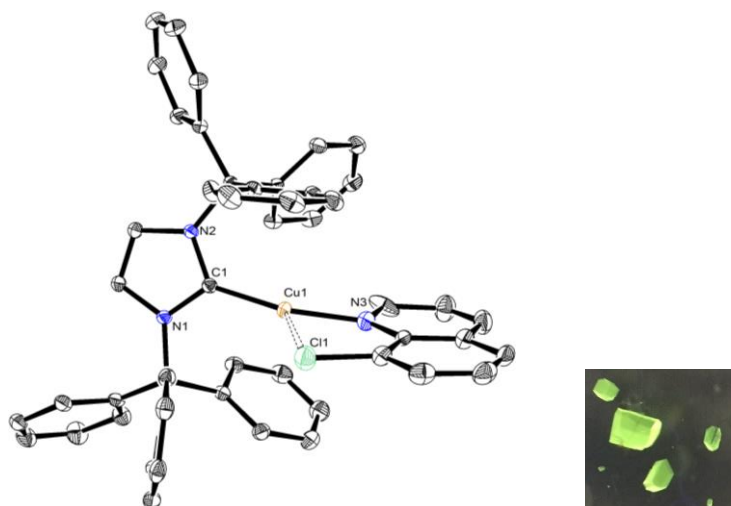


Abbildung 58: Molekülstruktur von **4.35g**. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome, das Gegenion und ein Dichlormethan sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die letzten beiden Pyridine, welche erfolgreich an das Fragment (ITr)Cu⁺ koordiniert werden konnten, sind 2,2'-Bipyridin und 4,4'-Bipyridin. Für den Fall des 2,2'-Bipyridins wurde der trigonal planare nicht lumineszente Komplex **4.35i** erhalten. Die Tatsache, dass dieser Komplex nicht luminesziert, steht im Einklang mit dem bekannten IPrCu(2,2'-Bipyridin)-Komplex.^[140] Bei der Verwendung von 4,4'-Bipyridin stellt sich die Frage, welche Stöchiometrie des Pyridins gewählt wird, um einen stabilen Komplex zu erhalten. Die äquimolare Reaktion von 4,4'-Bipyridin und **4.34** führte in schlechten Ausbeuten zu dem Dikupfer-Komplex **4.35j** und nicht wie ursprünglich erwartet zu einem Komplex, in welchem nur ein Stickstoffatom an ein Kupferatom koordiniert. Es wurden keine Ergebnisse gefunden, die darauf hinweisen, dass sich bei der Verwendung von 4,4'-Bipyridin ein trigonal planarer Komplex in Analogie zu **4.35e** gebildet hat. In Abbildung 59 sind die beiden Molekülstrukturen der Bipyridinkomplexe dargestellt. In der trigonal planaren Struktur des Komplexes **4.35i** zeigt sich erneut die Verlängerung der Cu-N-Bindungen auf 205 pm im Vergleich zu den etwa 190 pm langen Bindungen in den linearen Komplexen. Die Bindung C1-Cu1 liegt erneut im erwarteten Bereich mit 190.18(14) pm. Die beiden Bindungswinkel C1-Cu1-N3 und C1-Cu1-N4 sind mit 140 bzw. 139° nah an den idealen 120° für einen trigonalen Komplex. Zusätzlich kommt es zu einer Torsion von 79.08(6)° zwischen dem Carben und dem Bipyridin. Die Molekülstruktur von **4.35j** zeigt den erhaltenen linearen Dikupfer(I)-Komplex, bei welchem durch ein Inversionszentrum kristallographisch die eine Hälfte in die andere überführt wird und sich dadurch die gleichen Geometrien für beide Kupferzentren ergeben. Die Torsion des Pyridinringes ist mit 35.8(2)° zur Carbenebene ähnlich klein, wie es für Verbindung **4.35c** gefunden wurde. In dieser Struktur sind die Bindungen C1-Cu1 und Cu1-N3 wieder im erwarteten Bereich um 190 pm für die linearen Komplexe. Auch der Bindungswinkel C1-Cu1-N3 ist mit 177.92(15)° sehr nah an 180°. Dieser Komplex unterscheidet sich erwartungsgemäß in der Geometrie nicht stark von **4.35c**.

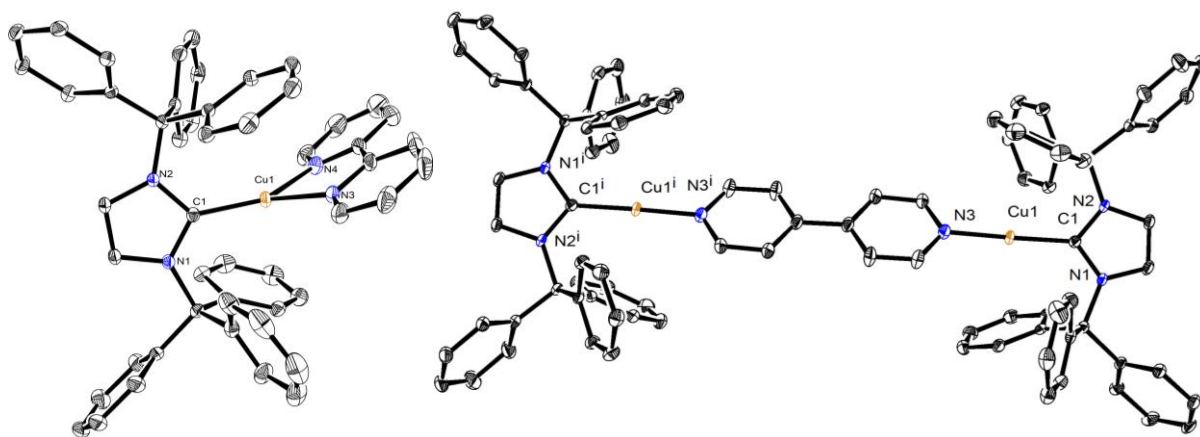
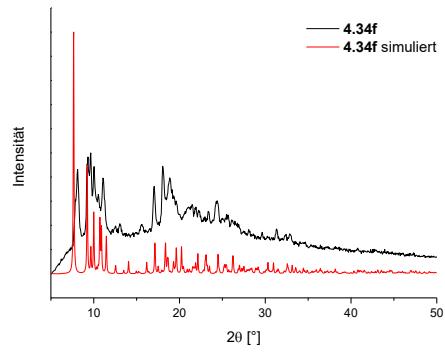
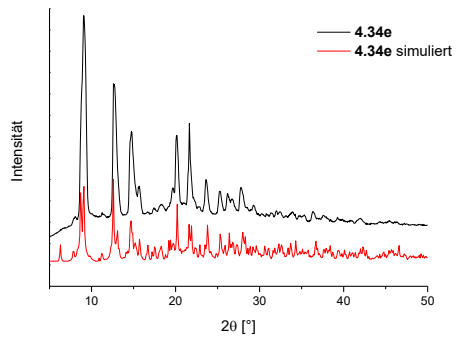
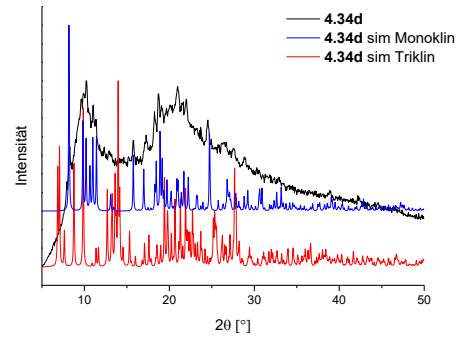
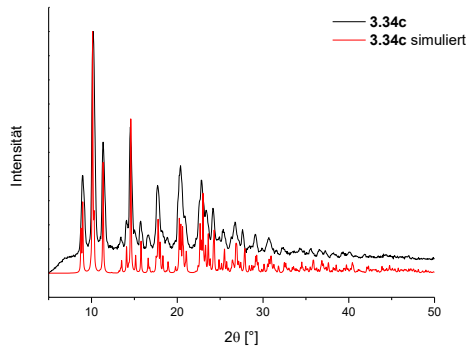
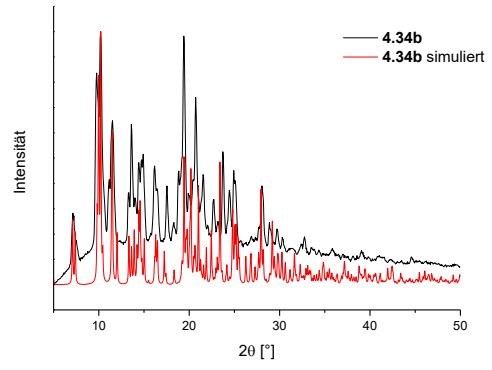
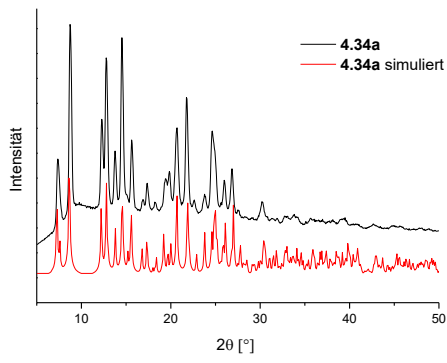


Abbildung 59: Molekülstrukturen von **4.35i** (links) und **4.35j** (rechts). Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome, die Gegenionen und Dichlormethanmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die diskutierten Molekülstrukturen der ITr-Kupfer-Komplexe zeigen, dass die strukturelle Vielfalt bei diesen Komplexen ebenfalls sehr hoch ist und auch in Ausnahmefällen trigonale Komplexe erhalten werden können. Es zeigte sich zusammenfassend, dass es bei den linearen Komplexen im Allgemeinen sehr kurze Kohlenstoff-Kupfer Kontakte, aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Tritylreste, gab. Die beiden trigonalen Komplexe **4.35e,i** zeichneten sich durch eine Verlängerung der Kupfer-Stickstoff Bindungen aus. Ebenfalls konnte für manche Komplexe eine Abwinklung des Bindungswinkels C1-Cu1-N durch die Tritylreste beobachtet werden (**4.35d** monoklin, **4.35f**).

Die Kristalldaten von den meisten Komplexen konnten genutzt werden, um die Phasenreinheit der erhaltenen Produkte mittels Pulverröntgendiffraktometrie zu bestimmen. Die Reinheit der Proben war für die Messung der lumineszenten Eigenschaften, wie schon in Kapitel 4.2 erläutert, von entscheidender Bedeutung. Die folgende Abbildung zeigt die Ergebnisse der PXRD-Messungen der lumineszenten Komplexe (Abbildung 60). Die Übereinstimmung der Messdaten mit den Simulationen ist im Allgemeinen sehr gut. Für das Pulver von Komplex **4.35d** zeigte sich eher eine Übereinstimmung mit der monoklinen Phase, als mit der triklinen Phase, jedoch wies diese Probe einen hohen amorphen Anteil auf.

Ergebnisse und Diskussion



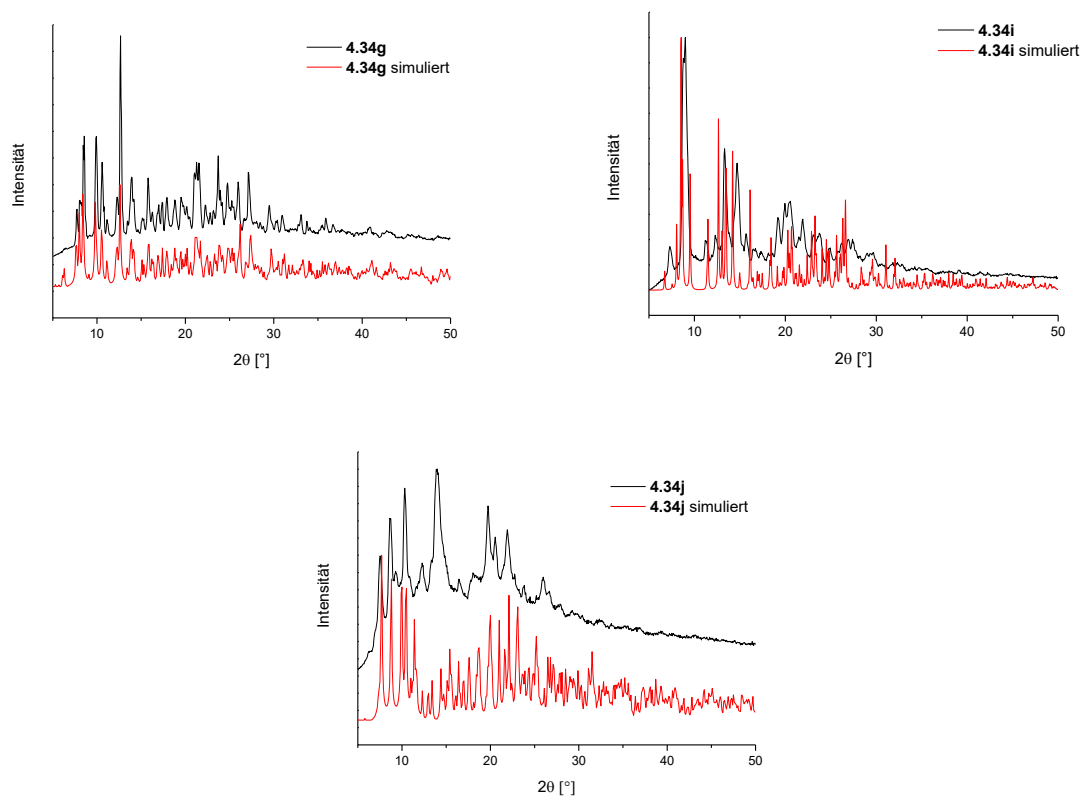


Abbildung 60: Pulverdiffraktogramme der Kupferkomplexe **4.35**. Die Simulation geschah mit dem Programm *Mercury* auf Grundlage der Einkristalldaten.

Der Einfluss des Pyridinliganden auf die Lumineszenz konnte optisch durch die Bestrahlung der Kristalle mit einer UV-Lampe beobachtet werden. Da die Emissionswellenlänge maßgeblich von der Lage der beteiligten Orbitale abhängt, hier HOMO und LUMO, sollte durch die Messung von Cyclovoltammogrammen ein Unterschied der Oxidations- und Reduktionspotenziale zu erkennen sein. Denn auch die Oxidation und die Reduktion hängen von der energetischen Lage der Orbitale ab. So ist eine Oxidation schwieriger möglich, wenn das HOMO energetisch abgesenkt ist und für eine Reduktion gilt, wenn das LUMO energetisch abgesenkt ist, ist diese Reduktion leichter möglich. Für die Messung wurde jeweils eine Spatelspitze der zu untersuchenden Substanz in das Reaktionsgefäß gefüllt, in drei mL Dichlormethan gelöst und das Leitsalz $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ hinzugegeben. Gemessen wurde mit einer Platin Arbeits- und Gegenelektrode und einer Ag/AgCl Referenzelektrode. Die Scangeschwindigkeit konnte dabei variiert werden, hier wurde für die Messung nur eine Scangeschwindigkeit von 0.1 V/s verwendet. Im Anschluss an die Messung wurde eine geringe Menge an Ferrocen hinzugegeben, um anschließend auf dieses zu referenzieren. Die abgebildeten Voltammogramme sind jeweils so gezeigt, dass die Referenz Fc/Fc^+ auf 0 V gesetzt wurde. Lediglich für Komplex **4.35i** konnte eine reversible Oxidation bei +589 mV beobachtet werden (Abbildung 61). Einen ähnlichen Komplex untersuchten *Costa et al.* im Jahr 2018.^[178] Bei diesem Komplex handelte es sich um $[\text{IPrCu}(2\text{-Medpa})]^+$

(2-Medpa = 2,2'-(3-methylpyridyl)amin). Dieser trigonal planare Komplex zeigte eine quasi-reversible Oxidation bei +950 mV. In der Literatur lassen sich noch vereinzelte Veröffentlichungen von linearen Kupfer(I)-Komplexen, welche mit Cyclovoltammetrie vermessen wurden, finden. Diese Cyclovoltammogramme zeigten im Allgemeinen, dass keine reversiblen oder quasireversiblen Oxidationen im Bereich von 0 bis 2 V beobachtet wurden.^[136,179] Dieses Ergebnis konnte bei den hier vorgestellten Komplexen bestätigt werden und in der folgenden Abbildung ist exemplarisch das Cyclovoltammogramm von Komplex **4.35e** gezeigt, welches zwischen -1.5 V und 1.5 V keinen reversiblen Prozess zeigt.

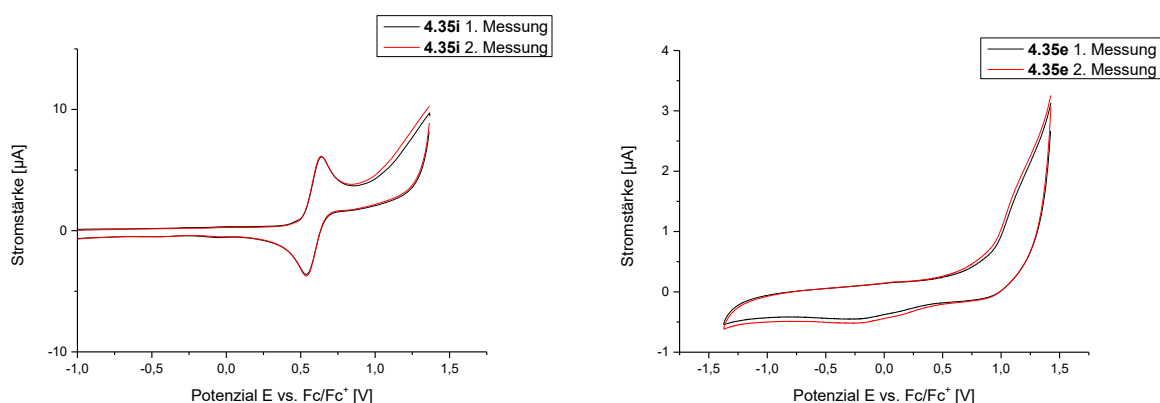


Abbildung 61: Cyclovoltammogramme der Verbindung **4.35i** und **4.35e** (aufgenommen in CH_2Cl_2 , rt, Elektrolyt 0.1 M $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$; $\nu = 0.1$ V/s; Pt Arbeits- und Gegenelektrode, Ag/AgCl Referenzelektrode, referenziert gegen E_0 (Fc/Fc^+) = 0 V).

4.3.3 Photophysikalische Eigenschaften

Die kationischen Komplexe **4.35** wurden weiterhin mittels Absorptions- und Emissionsmessungen untersucht, da diese unter der Bestrahlung der UV-Lampe im Festkörper eine Lumineszenz zeigten. Die Lösungen der Komplexe zeigen mit bloßem Auge keine erkennbare Lumineszenz, es wurden trotzdem Absorptions- und Emissionsmessungen in Lösung durchgeführt. Die entsprechenden Festkörpermessungen wurden durch *Andreas Steffen* durchgeführt.

Die Absorptions- und Emissionsmessungen wurden in Dichlormethanolösungen der entsprechenden Komplexe durchgeführt. In den Absorptionsspektren werden Extinktionskoeffizienten zwischen 2500 und 35000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ in einem Bereich von 280 bis 400 nm gefunden. Die Absorptionen um 300 nm können den $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen (^1LC) der Aromaten in den Komplexen zugeordnet werden. Diese führen im Regelfall zu einer strahlungslosen Relaxation, sodass dieser Bereich für die Lumineszenz nicht bedeutend ist.^[180] Entscheidender ist der längerwellige Absorptionsbereich bis hin zu über 400 nm, bei welchem maßgeblich MLCT-Übergänge für eine Absorption sorgen (Abbildung 62). Verbindung **4.35a** zeigte eine Absorption mit einem Maximum bei 330 nm und quasi keine weitere Absorption im

länger welligen Bereich. Für die Verbindungen **4.35b** und **4.35c** zeigte sich eine strukturlose Absorption, welche ab etwa knapp unter 350 nm beginnt und bis zu 280 nm kein Maximum zeigte. Zwei verschiedene Absorptionsbanden wurden für die Verbindung **4.35e** beobachtet. So zeigte dieser Komplex eine Absorption mit einem Maximum von 380 nm, sowie die Aromatenabsorption ab 320 nm. Die beiden Chinolinderivatkomplexe **4.35g** und **4.35h** zeigten eine breitere Absorption bis hin zu 350 nm, sowie eine kleine Absorptionsbande bei etwa 400 nm. Das Absorptionsspektrum des Komplexes mit 2,2'-Bipyridin **4.35i** zeigte ein Absorptionsmaximum bei 300 nm und eine leichte Absorption bis über 420 nm, da die Lösung durch den gelben Komplex leicht eingefärbt war. Letztlich entsprach das Absorptionsspektrum von Verbindung **4.35j** in seiner Form und dem Absorptionsbereich dem des Pyridinderivates **4.35c**.

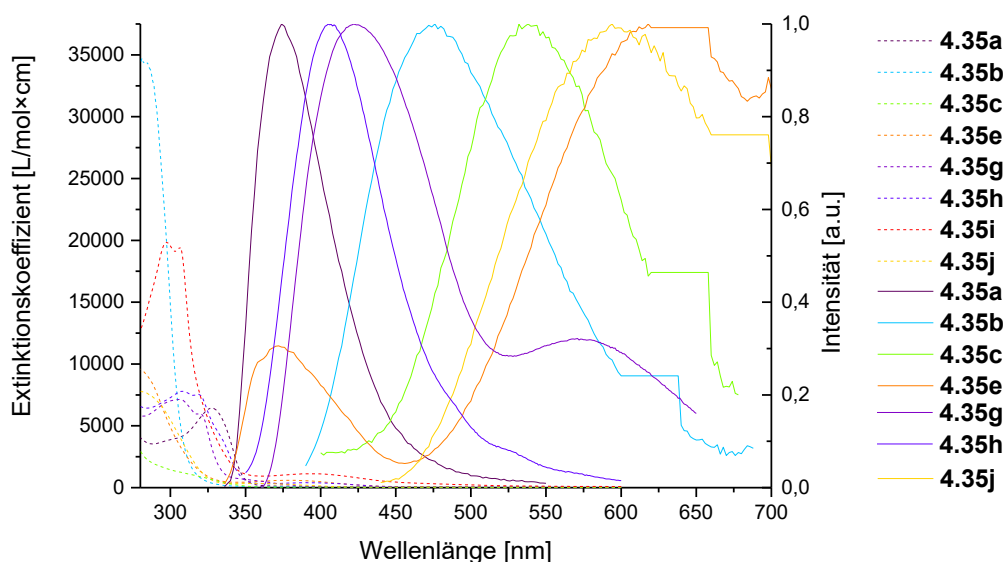


Abbildung 62: Absorptionsspektren (gestrichelte Linien) der Komplexe **4.35a-c,e,g-j** in Dichlormethan und Emissionsspektren (durchgezogene Linien) der Komplexe **4.35a-c,e,g,h,j** in Dichlormethan. Die Anregungswellenlängen für die Emissionsspektren betragen: 310 nm (**4.35b**), 320 nm (**4.35e**), 330 nm (**4.35a,c,h**), 340 nm (**4.35j**) und 350 nm (**4.35g**).

Die Emissionsspektren der Komplexe zeigten einen großen Einfluss der Substituenten auf die Emissionswellenlänge. Die Emission konnte durch die Variation der Stickstoffliganden in einem Bereich zwischen 370 bis 650 nm variiert werden. Eine hypsochrome Verschiebung der Emission wurde für elektronenreiche Pyridine beobachtet, sodass der Komplex **4.35a** ein Emissionsmaximum bei 374 nm aufwies. Wurde die Elektronendichte im Pyridin verringert, verschob sich die Emission zu längeren Wellenlängen und dies wurde durch das Emissionsmaximum von **4.35e** bei 618 nm belegt. Jedoch lag bei diesem Komplex eine duale Emission vor, da auch bei 370 nm ein Emissionsmaximum detektiert wurde. Die beiden Komplexe **4.35g** und **4.35h**, welche ein Chinolinderivat als Stickstoffsubstituenten besitzen, zeigten jeweils ein Emissionsmaximum bei 405 nm (**4.35h**) und 422 nm (**4.35g**). Zusätzlich zu

dieser Emissionsbande wurde bei Verbindung **4.35g** eine weitere Emission bei 586 nm beobachtet, welche mit der Emissionsfarbe der Einkristalle unter UV-Licht übereinstimmt. Für den Komplex **4.35i** ist kein Absorptionsspektrum abgebildet, da dieser in Lösung, wie auch schon die Kristalle, keine Emission zeigte.

Die folgenden Messungen an den Festkörperproben, welche nun diskutiert werden, wurden durch *Andreas Steffen* gemessen und zur Verfügung gestellt. In diesen Messungen wurden die Emissionsmaxima, die Lebensdauern des angeregten Zustandes, sowie die Quantenausbeute der Emission bestimmt. Zunächst sind in der folgenden Abbildung die Emissionsspektren der Komplexe im Festkörper gezeigt. Der Komplex **4.35a** wurde bisher nicht gemessen, da das erhaltene Pulver keine hohe Stabilität aufweist und auch nach wenigen Tagen unter Schutzgas im Dunklen eine braune Verfärbung aufwies.

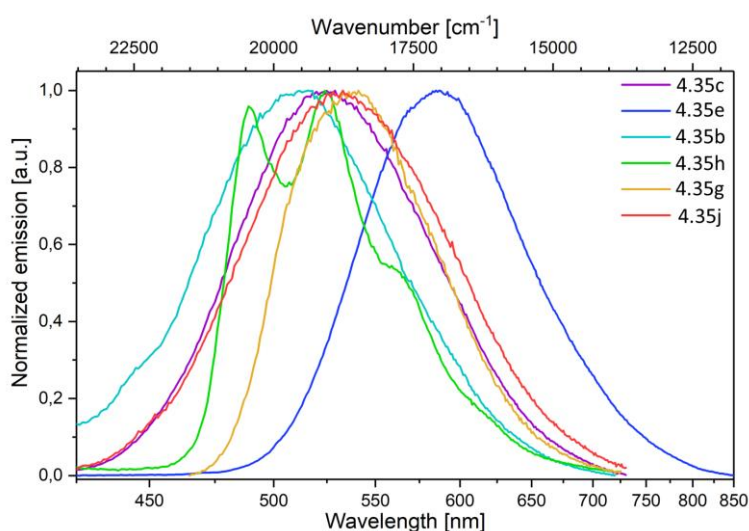


Abbildung 63: Emissionsspektren der Komplexe **4.35b,c,e,g,h,j** im Festkörper bei Raumtemperatur.

Die dargestellte Abbildung 63 zeigt das Emissionsverhalten der Komplexe im Festkörper bei Raumtemperatur. Die untersuchten Komplexe emittierten in einem Bereich zwischen 500 und 550 nm grünes Licht, außer **4.35e**, welcher ein Emissionsmaximum bei etwa 620 nm zeigte. Es zeigte sich außerdem, dass durch elektronenschiebende Substituenten am Stickstoffliganden eine hypsochrome Emission auftrat (**4.35b** zu **4.35c**). Aus weiteren Messungen an den Proben konnten zudem die Lebensdauern und strahlenden Ratenkonstanten bestimmt werden. Diese Ergebnisse und die Ergebnisse der Messungen in Dichlormethanolösungen sind in der folgenden Tabelle 6 zusammengefasst. Für die Quantenausbeuten der Festkörperemissionen konnten Werte von bis zu 51 % (**4.35g**) gemessen werden (Tabelle 6). Die strahlenden Ratenkonstanten lagen in einem Bereich von 1 bis $25 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, mit Ausnahme der Verbindungen **4.35e** und **4.35h**. Für die Verbindungen waren die Ratenkonstanten deutlich größer 1×10^5 (**4.35e**) oder deutlich kleiner $k_r = 59 \text{ s}^{-1}$ (**4.35h**). Die starke Rotverschiebung der Emission von **4.35e** im Festkörper kann vermutlich

auf die trigonal planare Koordination des Kupferatoms und den dadurch veränderten Emissionsmechanismus zurückgeführt werden. Aus der Korrelation der Emissionswellenlänge mit der Art des Pyridins können Rückschlüsse auf die Lagen der beteiligten Orbitale gezogen werden. So führt ein elektronenreiches Pyridin zu einer energetischen Erhöhung der Orbitale. Da eine Blauverschiebung für diese Komplexe beobachtet wird, ist das LUMO vermutlich pyridinzentriert, da sich dadurch der HOMO-LUMO Abstand erhöht und die Emission hypsochrom verschoben wird.

Tabelle 6: Ausgewählte photophysikalische Daten der Komplexe **4.35a-c,e,g-j** in Lösung und im Festkörper.

Komplex	Medium	λ_{abs} [nm]	ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	λ_{em} [nm]	λ_{ex} [nm]	τ [μs]	ϕ	k_r [10^3 s^{-1}]
4.35a	DCM	330	6.5	374	330			
	Pulver							
4.35b	DCM	280 - 325	35	476	310			
	Pulver	312		513		8.8	0.22	25
4.35c	DCM	280 - 350	0.01 - 3	538	330			
	Pulver	340		502		151	0.40	2.65
4.35e	DCM	280 - 325, 380	1 - 9.5, 0.6	360, 750	320			
	Pulver	430		587		1.9	0.22	115.8
4.35g	DCM	308, 319	7.8, 7.5	432, 586	350			
	Pulver	440		539		133	0.51	3.83
4.35h	DCM	307, 320	7.1, 6	405	340			
	Pulver	366		489, 524, 564		2219 ^a	0.13	0.059
4.35i	DCM	297, 306	19.8, 19.4					
	Pulver							
4.35j	DCM	280 - 350	0.01 - 8	594	340			
	Pulver	320, 375		533		12.5	0.18	14.4

^agemessen bei $\lambda_{\text{em}} = 525 \text{ nm}$

Ein weiterführendes Verständnis über die elektronische Situation in den angeregten Zuständen der jeweiligen Komplexe konnte durch Rechnungen von *Christel Marian* erhalten werden. So werden folgend die verschiedenen angeregten Zustände von **4.35c** und **4.35g** erläutert.

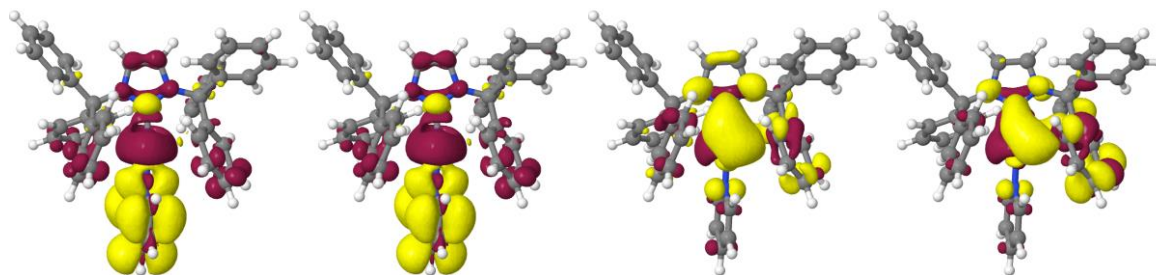


Abbildung 64: DFT/MRCI Differenzdichten der verschiedenen angeregten Zustände von **4.35c**. Bereiche, welche im Zuge der Anregung Elektronendichte verlieren sind rot gekennzeichnet. Bereiche, welche Elektronendichte gewinnen sind gelb gekennzeichnet. V.l.n.r.: $S_1 @ S_0$, $T_1 @ S_0$, $S_2 @ S_0$, $T_2 @ S_0$. @ S_0 bedeutet: Jeweilige Zustände gerechnet an der Geometrie des Zustandes S_0 .

Der S_1 und T_1 Zustand von Komplex **4.35c** zeigt, dass Elektronendichte vom Kupferatom und dem Carbenliganden in das π^* -Orbital des Pyridins übertragen wird (Abbildung 64). Diese beiden Zustände unterscheiden sich in der Verteilung der Elektronen kaum voneinander, da bei der Betrachtung der Differenzdichten in beiden Fällen Elektronendichte auf das Pyridin übertragen wird.

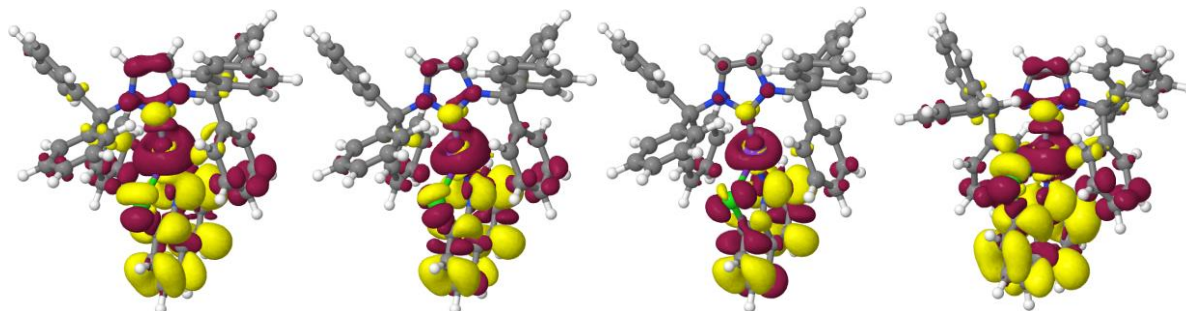
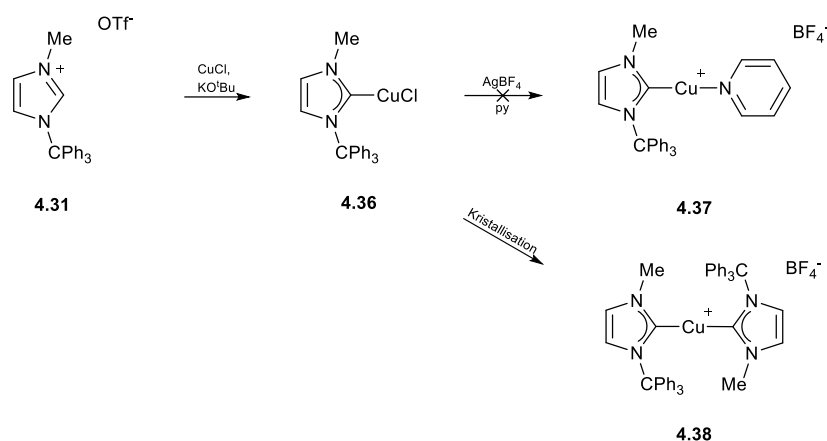


Abbildung 65: DFT/MRCI Differenzdichten der verschiedenen angeregten Zustände von **4.35g**. Bereiche, welche im Zuge der Anregung Elektronendichte verlieren sind rot gekennzeichnet. Bereiche, welche Elektronendichte gewinnen sind gelb gekennzeichnet. V.l.n.r.: $S_1 @ S_0$, $T_1 @ S_0$, $T_2 @ S_0$, $T_1 @ T_1$.

Für den Komplex **4.35g** zeigt sich bereits in der Berechnung des Grundzustandes, dass der Chlorsubstituent eine koordinative Bindung zum Kupferatom ausübt. Daher kann dieser Komplex schon eher als trigonal planarer Komplex angesehen werden. Der S_1 Zustand zeigt eindeutig den MLCT/ILCT-Charakter dieses Zustandes (Abbildung 65). Dabei wird Elektronendichte aus dem Carben und dem Kupferatom auf das Chlorchinolin übertragen. Der T_1 Zustand weist eine ähnliche Verteilung der Elektronen auf. Auch die Berechnung der Differenzdichten im T_1 Zustand bei der zugehörigen T_1 Geometrie zeigt eine Erhöhung der Elektronendichte auf dem Chinolinliganden. Prinzipiell zeigen diese beide Fälle, dass in den angeregten Zuständen Elektronendichte auf den Stickstoffliganden übertragen wird. Dies stimmt gut mit der Erwartung aus den Emissionsspektren überein, dass dort das LUMO lokalisiert ist.

4.3.4 Kupfer(I)-Komplexe der *N*-Tritylimidazolylidene

Neben den bereits ausführlich diskutierten Kupferkomplexen des Bistritylimidazolylidens konnten, wie in Kapitel 4.3.1 erläutert, die weiteren Vorläufer **4.31** und **4.32a-c** synthetisiert werden. Im Folgenden sollen von diesen Vorläufern die Versuche der Darstellung zu Kupferkomplexen thematisiert werden. Zunächst wurde der Vorläufer **4.31** analog zu den bisher beschriebenen Kupfer(I)-Komplexen mit Kupfer(I)chlorid und KO^tBu zu Verbindung **4.36** umgesetzt. Anschließend sollte durch die Reaktion mit $AgBF_4$ das Chloridion abgefangen werden und durch die Gegenwart von Pyridin die freie Koordinationsstelle besetzt werden (Schema 37).



Schema 37: Versuchte Darstellung des kationischen Kupfer(I)-Komplexes **4.37**.

Diese Reaktion gelang nicht, denn statt des Komplexes **4.37** wurde in einem Kristallisationsansatz der Bis(NHC)Cu(I)-Komplex **4.38** gefunden. Auch die NMR-Spektren des Reaktionsansatzes zeigten keine Signale eines Pyridinliganden im aromatischen Bereich des Spektrums. Die abgebildete Molekülstruktur zeigt eindeutig die Koordination von zwei Carbenliganden, wobei die beiden Tritylreste aus sterischen Gründen entgegengesetzt zueinander orientiert sind (Abbildung 66).

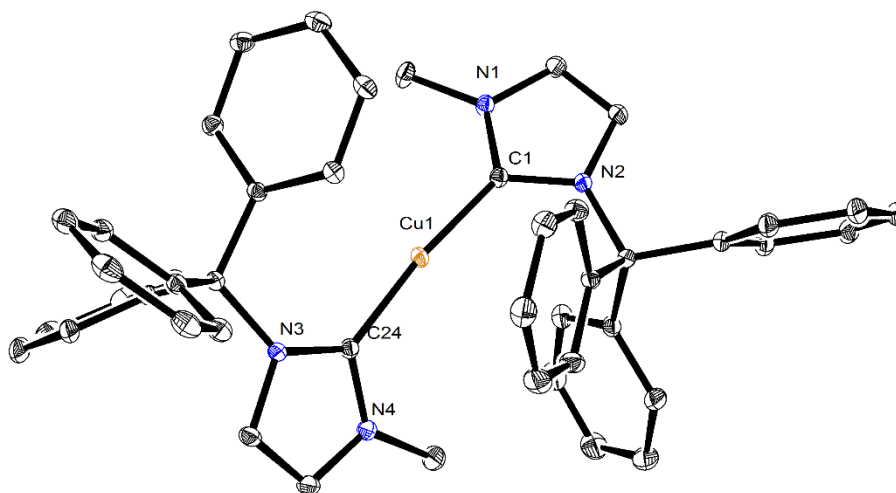
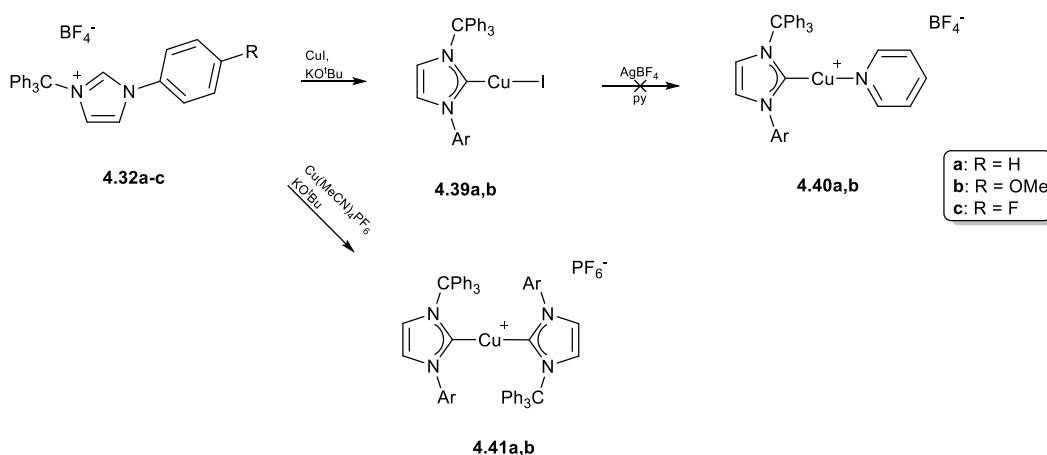


Abbildung 66: Molekülstruktur von **4.38**. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und das Gegenion sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die beiden Carbenebenen sind dabei um $43.93(8)^\circ$ gegeneinander tordiert und der Bindungswinkel am Kupferatom ist mit $173.07(5)^\circ$ nahezu linear. Die Bindungslängen der Carben-Kupfer-Bindungen liegen mit $192.16(12)$ (C1-Cu1) und $191.85(12)$ pm (C24-Cu1) in einem ähnlichen Bereich, wie sie für die anderen linearen Kupferkomplexe gefunden worden sind. In dieser Struktur besteht ebenfalls ein sehr kurzer Abstand eines Phenylkohlenstoffatoms zum Kupferatom mit $282.11(12)$ pm. Der sterische Anspruch eines Tritylrestes ist nicht mehr groß genug, um die Bildung des Bis-NHC-Komplexes zu verhindern. Dieses Ergebnis

lässt sich über das geringere verdeckte Volumen von 41.3 % des *N*-Methyl-*N*-tritylimdazolylidens erklären.

Zusätzlich zu diesem Vorläufer wurden **4.32a-c** verwendet, um Kupfer(I)-Komplexe darzustellen. Dabei zeigte sich, dass die Verwendung von CuCl zu Komplexen führte, welche äußerst luft- und wasserempfindlich waren. Selbst die Lagerung unter Schutzgas über einige Zeit zeigte, dass die ehemals farblosen Pulver eine grünliche Farbe annahmen. Dies deutete auf eine Kupfer(II)-Spezies hin welche entweder über eine Disproportionierung oder Oxidation entstehen könnte. Eine deutlich bessere Kupfer(I)quelle für diesen Carbenliganden, war Kupfer(I)iodid. Dazu wurden die Vorläufer **4.32a-c** mit einem leichten Überschuss an CuI und KO^tBu in THF bei Raumtemperatur umgesetzt und es konnten die Komplexe **4.39a-c** als farblose Pulver erhalten werden (Schema 38). Die Pulver zeigten unter Bestrahlung mit einer UV-Lampe eine schwache grüne Lumineszenz.



Schema 38: Darstellung von Kupferkomplexen ausgehend von den Vorläufern **4.32a-c**.

Über Lösungsmitteldiffusion einer Lösung von **4.39a** in Dichlormethan und *n*-Hexan konnten geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Die abgebildete Molekülstruktur zeigt die erwartete lineare Koordinationsgeometrie am Kupferatom. Durch den großen sterischen Anspruch der Tritylgruppe ist die Bindung C1-Cu1-I1 nicht exakt linear, sondern mit 169.05(5)° in Richtung des Arylsubstituenten gekippt. In dieser Molekülstruktur zeigen die Atome Cu1 und I1 nicht aus der Ebene heraus und es findet sich lediglich ein Winkel von 2.5(3)° zwischen der Carbenebene und den Bindungen C1-Cu1-I1. Die Abknickung des Winkels kann außerdem über einen kurzen Abstand zwischen einem Phenylkohlenstoffatom des Tritylrestes und dem Kupferatom von 283.67(14) pm erklärt werden. Für die Bindungslänge C1-Cu1 wird ein Wert von 190.04(14) pm gefunden (Abbildung 67).

Weitere Reaktionen der Kupfer(I)iodid-NHC-Komplexe mit AgBF₄ in Anwesenheit von verschiedenen Pyridinliganden führten nicht zu der Bildung der erwarteten Komplexe **4.40**. In keiner der durchgeführten Reaktionen konnte die Koordination eines Pyridins an das

Kupferatom beobachtet werden, da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Signale des verwendeten Pyridins zu erkennen waren. Die massenspektrometrischen Analysen zeigten anstatt dessen einen Molekülpeak, welcher der Molmasse eines Bis-NHC-Kupferkomplexes entspricht. Ob jedoch die Bildung einer solchen Spezies erst unter den Bedingungen der Massenspektrometrie geschieht oder bereits vorher, lässt sich aus den zugehörigen NMR-Spektren nicht schließen.

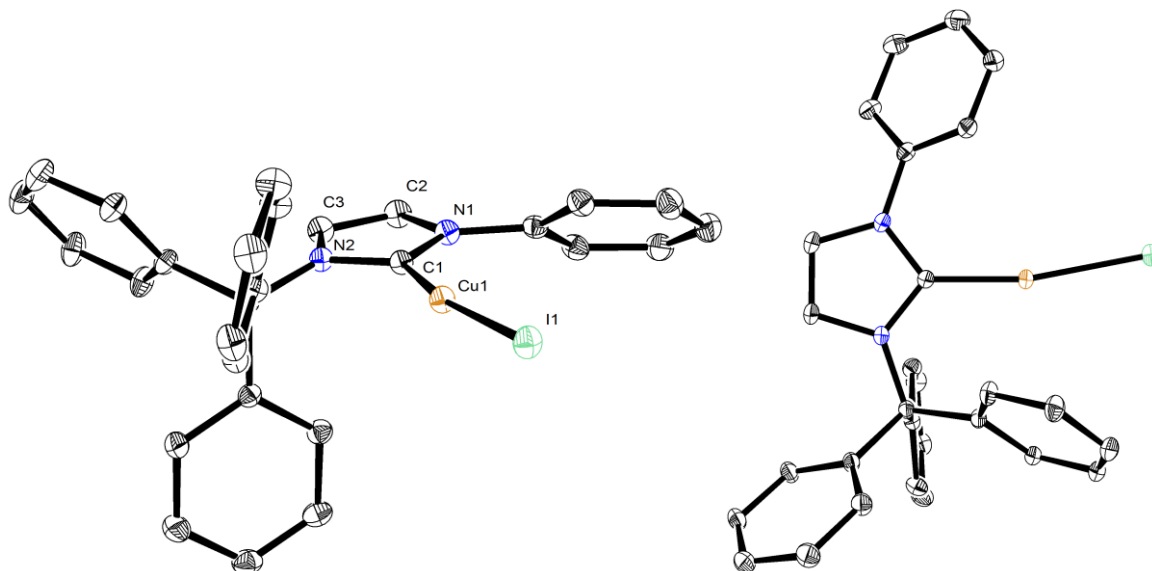


Abbildung 67: Molekülstruktur von **4.39a** aus verschiedenen Perspektiven. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Um gezielt einen solchen Bis-NHC-Kupferkomplex darzustellen, wurden die Vorläufer **4.32a,b** mit $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ und KO^tBu für 16 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ in THF umgesetzt. Da in beiden Fällen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Produkte **4.38a** und **4.40a** jeweils nur einen Signalsatz für das Carben zeigten, werden beide Spektren zur Unterscheidung vergleichend in der folgenden Abbildung dargestellt (Abbildung 68). Beide Komplexe zeigten in CDCl_3 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterschiedliche chemische Verschiebungen. Ausgewählt für den Vergleich sind jeweils die beiden Dubletts der Rückgratprotonen der Carbene, da diese leicht zuzuordnen sind. Die Signale spalten zum Dublett auf, da die beiden Protonen durch die verschiedenen *N*-Substituenten chemisch nicht äquivalent sind. Für den Komplex **4.39a** finden sich die beiden Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 7.25 und 7.14 ppm. Im Vergleich dazu sind die beiden Signale der Rückgratprotonen für den Komplex **4.41a** bei 7.27 und 6.68 ppm. Auch die Verschiebungen der restlichen Signale variieren stark im Vergleich der beiden Komplexe.

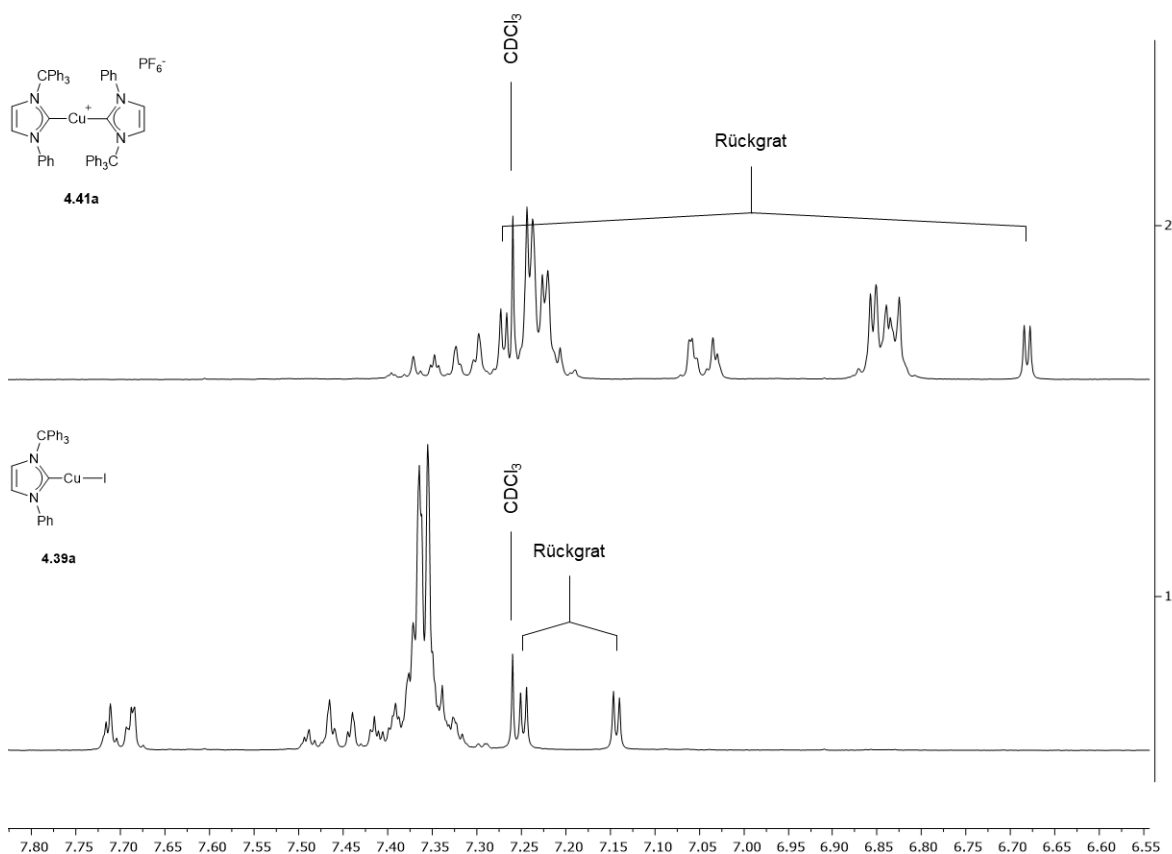


Abbildung 68: ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **4.39a** und **4.41a** im Vergleich.

Zusätzlich zu der hier gezeigten NMR-Analytik konnten von Verbindung **4.41a** und **4.41b** geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Die beiden Molekülstrukturen zeigen die Koordination von je zwei Carbenliganden an dem Kupferatom und eine nahezu lineare Koordinationsgeometrie, welche jedoch mit $154.42(7)^\circ$ (**4.41a**) und $148.72(13)^\circ$ (**4.41b**) sehr stark vom theoretischen Wert von 180° abweicht. Diese sehr große Abweichung vom theoretischen Bindungswinkel kann über die bisher kürzeste beobachtete Bindungslänge zwischen dem Kupferatom und einem Kohlenstoffatom des Tritylrestes erklärt werden. Das jeweils orthoständige Kohlenstoffatom eines Phenylringes des Trityls ist mit einem Abstand von $255.66(16)$ (**4.41a**) und $256.1(3)$ pm (**4.41b**) äußerst nah am Kupferatom lokalisiert (Abbildung 69, unten). Diese Bindungsabstände sind in etwa 110 pm kürzer als die Summe der van der Waals Radien der Elemente Kupfer und Kohlenstoff.^[174] Darüber hinaus ist der Abstand nur um etwa 50 pm länger als typische NHC-Metall-Bindungen. Die Molekülstrukturen zeigen außerdem, dass die Raumerfüllung der beiden Liganden äußerst groß ist. Über die Molekülstrukturen konnte ein verdecktes Volumen der beiden Liganden von 47.9% (**4.41a**) und 48.0% (**4.41b**) berechnet werden. Dieses Volumen deutet eine quasi vollständige Raumerfüllung bei Koordination von zwei Liganden an.

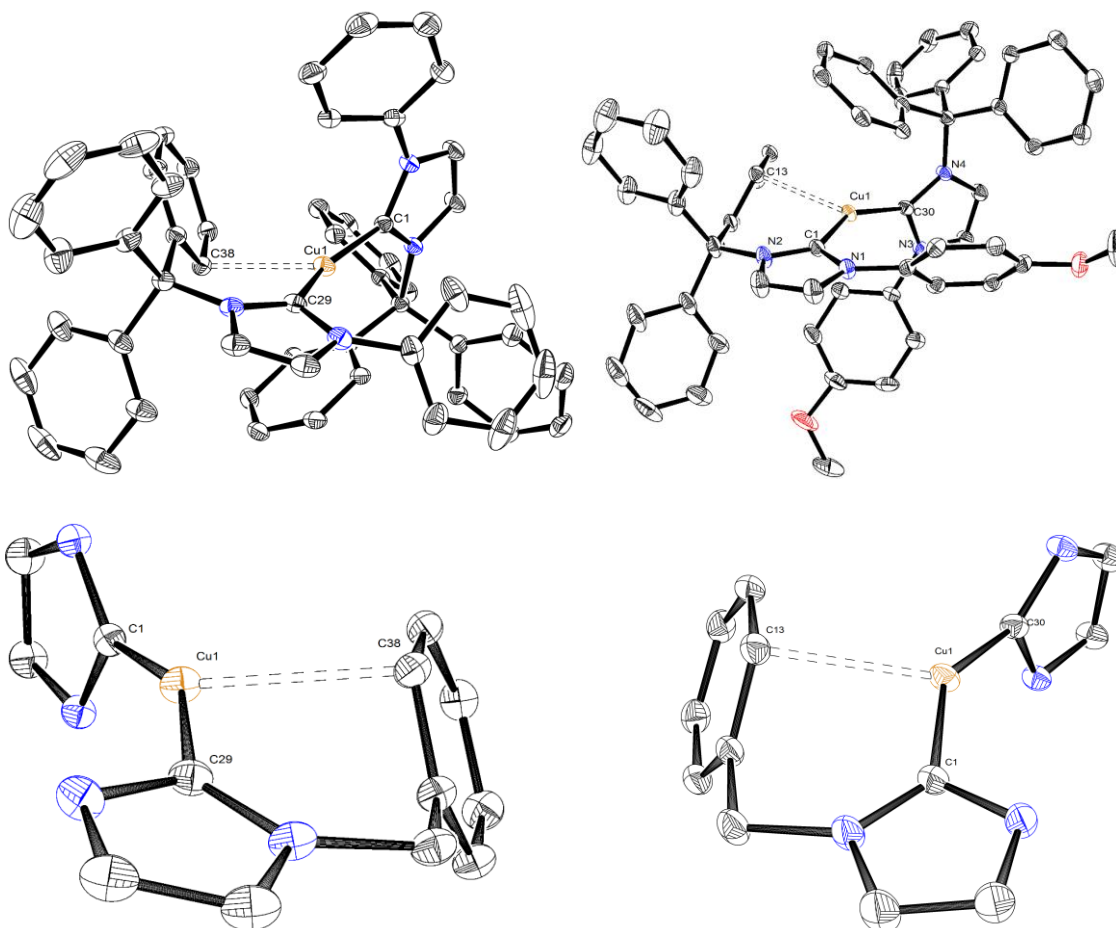


Abbildung 69: Molekülstrukturen von **4.41a** (oben links) und **4.41b** (oben rechts). Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sowie die Gegenionen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Unten: Detaillierte Ansicht zur Verdeutlichung der Wechselwirkung zwischen einem Phenylkohlenstoffatom und dem Kupferzentrum.

Die beiden Carbenliganden stehen in beiden Strukturen mit einem Winkel von $85.44(10)^\circ$ (**4.41a**) und $89.16(19)^\circ$ (**4.41b**) nahezu orthogonal zueinander, um den beiden Tritylresten den größtmöglichen Abstand zu ermöglichen. Die Bindungslängen zwischen den Carbenatomen und dem Kupferatom unterscheiden sich nicht stark von den bisher vorgestellten linearen Kupferkomplexen. Sie betragen für **4.41a** 191.29(16) und 191.99(16) pm bzw. für **4.41b** 191.9(3) und 191.8(3) pm.

4.4 Cyclometallierte Iridium(III)-Komplexe auf Basis von Triazolonen

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse reihen sich an die bereits bestehenden Ergebnisse aus der Doktorarbeit von *Markus Jonek* ein. Es wurden verschiedene 4-Aryl-1,2,4-triazol-3-one synthetisiert und der Einfluss des Substituenten auf die Geschwindigkeit der Cyclometallierung hin untersucht. Zusätzlich wird ein neuer Bistriazoloniumvorläufer vorgestellt, welcher für die Koordination an Iridium verwendet werden soll.

4.4.1 Synthese der Vorläufer und elektronische Eigenschaften

Die neutralen 1,2,4-Triazolone (**4.42b,c**) konnten ausgehend von den entsprechenden Anilinen in drei Schritten nach *Sheng* et al. dargestellt werden.^[181] **4.42a** und die entsprechenden Folgeprodukte **4.43a** und **4.44a** konnten bereits durch *Markus Jonek* dargestellt werden.^[182] Die anschließende Methylierung des Amids konnte durch die Reaktion von **4.42b,c** mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Acetonitril durchgeführt werden. Die Produkte **4.43b,c** wurden elementaranalysenrein in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Für die weitere Umsetzung wurden **4.43b,c** in 1,2-Dichlorethan suspendiert und mit einem kleinen Überschuss an Methyltriflat versetzt. Der Ansatz wurde anschließend für 16 h zum Rückfluss erhitzt, wobei nach Einengen der Lösungen und Zugabe von *n*-Hexan die Produkte **4.44b,c** in quantitativen Ausbeuten erhalten wurden (Abbildung 70). Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen zeigten das Signal des aciden Protons bei etwa 9 ppm in Acetonitril-d₃.

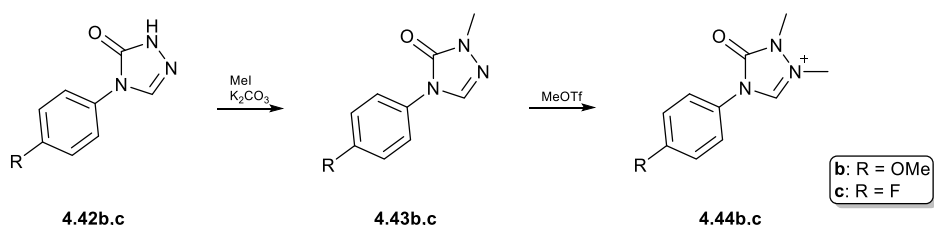


Abbildung 70: Darstellung der kationischen Triazoloniumvorläufer **4.44b,c**.

Durch Lösungsmitteldiffusion konnten Einkristalle der Verbindung **4.44c** erhalten werden. Die abgebildete Molekülstruktur zeigt, dass der gesamte Heterocyclus planar vorliegt (Abbildung 71). Zwischen den beiden Ringen liegt eine Torsion von $42.85(6)^\circ$ vor. Im Heterocyclus selbst variieren die Bindungslängen zwischen $130.19(13)$ (N1-C1) und $141.15(13)$ pm (N3-C2). Zusätzlich ist die Bindung C2-N2 durch die Amidresonanz ein wenig auf $135.89(13)$ pm verkürzt. Der N1-C1-N3 Bindungswinkel beträgt $108.83(9)^\circ$.

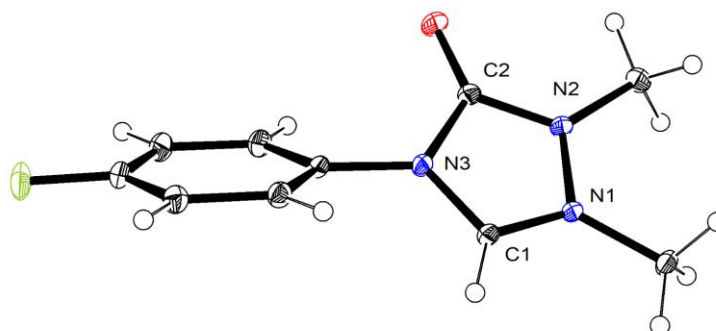
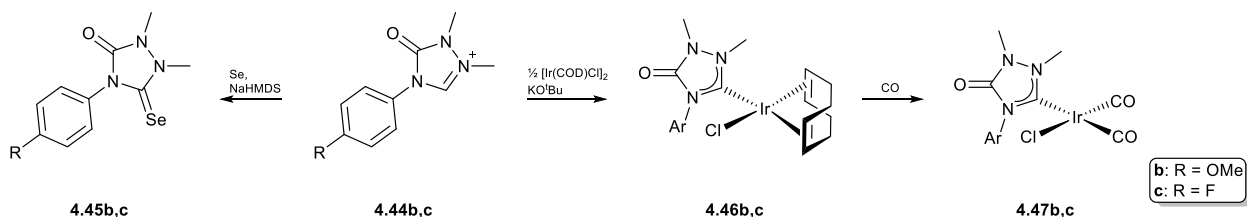


Abbildung 71: Molekülstruktur von **4.44c**. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Gegenstück ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften der beiden neuen Carbenvorläufer wurden beide mit elementarem Selen und NaHMDS zu den Selenoharnstoffen **4.45b,c** umgesetzt (Schema 39). Die erfolgreiche Synthese konnte über NMR-Spektroskopie belegt werden. Im ^1H -NMR-Spektrum wurde nach der Deprotonierung kein Signal für das acide Proton mehr beobachtet, dazu fand sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für beide Produkte bei etwa 165 ppm ein neues Signal für den selengebundenen Carbenkohlenstoff. Um den π -Akzeptorcharakter zu bestimmen, wurden ^{77}Se -NMR-Spektren aufgenommen und die chemische Verschiebung der Selenatome lag bei 136.7 (**4.45b**) und 137.5 ppm (**4.45c**). Der Vergleich des Spektrums mit dem des bekannten Phenylderivats **4.44a** veranschaulicht, dass dieses bei 137 ppm ein Signal zeigt und der Einfluss des *para*-Substituenten äußerst klein ist. Jedoch lässt sich der Trend erkennen, dass bei elektronschiebenden Substituenten (**4.45b**) das Signal etwas hochfeldverschoben und bei elektronenziehenden Substituenten (**4.45c**) etwas tieffeldverschoben ist. Zusätzlich zeigte sich jedoch eine Erhöhung der chemischen Verschiebung durch die Amidfunktionalität verglichen mit anderen triazolbasierten Selenoharnstoffen.^[166,183]

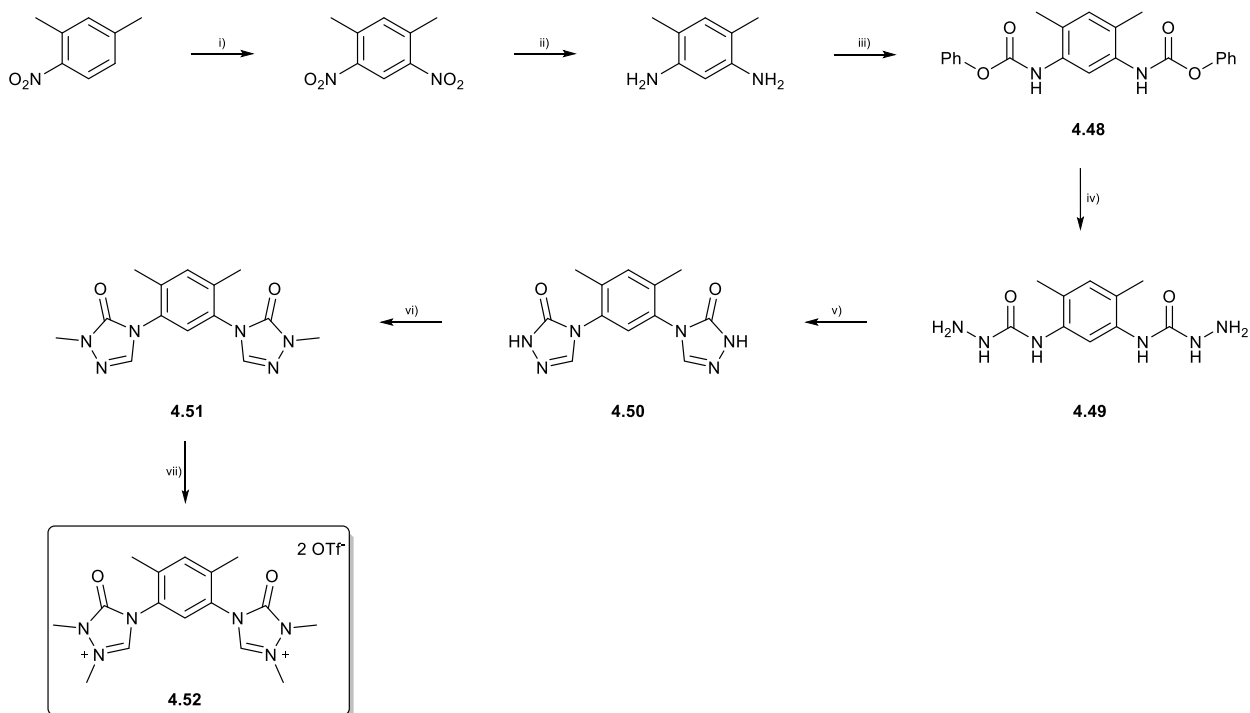


Schema 39: Darstellung der Verbindungen zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften der Triazolonylidene.

Um eine Aussage über die Gesamtdonorstärke der Carbene zu treffen, wurden die Vorläufer mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in Gegenwart der Base KO^tBu bei tiefen Temperaturen umgesetzt. Die gelben Feststoffe konnten nach säulenchromatographischer Aufreinigung elementaranalysenrein in guten Ausbeuten erhalten werden. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigten sich die typischen Signale des koordinierten COD Liganden, sowie die Abwesenheit des Signals des aciden Protons des Carbenvorläufers. Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms fand sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

Spektrum bei 185.2 (**4.46b**) und 185.1 ppm (**4.46c**). Die anschließende Umsetzung der Komplexe **4.46b,c** mit Kohlenstoffmonoxid in Dichlormethan bei Raumtemperatur führte zu den Dicarbonylkomplexen **4.47b,c** in quantitativer Ausbeute. Der Fortschritt des Ligandenaustauschs konnte optisch durch eine Aufhellung der Lösung beobachtet werden. Die Darstellung der Komplexe konnte zusätzlich durch NMR-Spektroskopie belegt werden. Die Signale des koordinierten CODs waren im ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum nicht mehr zu erkennen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum traten zusätzlich zwei Signale bei etwa 180 ppm für die Carbonylliganden auf. Die IR-spektroskopische Untersuchung von **4.47b** in Dichlormethan zeigte zwei Banden für die Carbonylliganden bei 2076 und 1993 cm^{-1} , sowie eine Bande bei 1746 cm^{-1} für die C=O-Schwingung der Amidgruppe. Aus den beiden Schwingungsbänden der Carbonylliganden ließ sich ein TEP-Wert von 2059 cm^{-1} berechnen. Sehr ähnliche Banden wurden für **4.47c** gefunden, bei 2077 und 1994 cm^{-1} die Absorptionsbanden der Carbonylliganden und bei 1749 cm^{-1} die Bande der Amidgruppe. Ebenfalls ließ sich hier ein TEP-Wert von 2061 cm^{-1} berechnen. Der Vergleich mit dem bekannten Phenylderivat zeigte, dass auch der Einfluss des *para*-Substituenten klein ist, jedoch ergibt sich eine Verringerung des Donorcharakters mit elektronenziehenden Substituenten, wie es auch erwartet werden kann.

Zusätzlich zu den Monotriazoloniumvorläufern **4.44b,c** wurde die Synthese des Bis-triazoloniumvorläufers **4.52** durchgeführt (Schema 40). Wie bereits in einer Veröffentlichung von *Braunstein* et al. über 1,3-Bisimidazol substituierte Benzole gezeigt, konnte eine anschließende Cyclometallierung nicht selektiv in eine *ortho* C-H-Bindung geschehen, sondern in alle drei vorhandenen Positionen.^[184] Aus diesem Grund sollen zwei der drei *ortho* Positionen mit Methylgruppen geschützt werden. Über insgesamt sieben Stufen konnte **4.52** in einer über alle Reaktionsschritte ermittelten Gesamtausbeute von 44 % erhalten werden. Als Edukt für die Synthese diente das kommerziell erhältliche 2,4-Dimethylnitrobenzol, welches in einem ersten Schritt nach literaturbekannter Vorschrift mit Nitriersäure nitriert wurde.^[185] Nach anschließender säulenchromatographischer Trennung konnte die Dinitroverbindung in 55 % Ausbeute erhalten werden. Die Hydrierung der Nitrogruppen zu Aminogruppen konnte durch Palladium auf Aktivkohle mittels Wasserstoff durchgeführt werden. Bei einer Katalysatorbeladung von 0.05 mol% war nach zwei Stunden bereits ein quantitativer Umsatz zu erkennen. Das Biscarbamat **4.48** konnte in sehr guten 93 % als elementaranalysenreiner farbloser Feststoff erhalten werden. Für die Reaktion wurde das Diamin mit Pyridin in Ethylacetat bei 0 °C gelöst und langsam Chlorphenylformiat hinzugegeben. Das freiwerdende HCl wurde über die Base Pyridin abgefangen.



Schema 40: Darstellung des Bistriazolonium Vorläufers **4.52**. i) H_2SO_4 , HNO_3 , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; ii) 0.05 mol% Pd/C, H_2 , $100\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h; iii) Chlorphenylformiat, Pyridin, Ethylacetat, $0\text{ }^\circ\text{C}$, 14 h; iv) Hydrazin-Monohydrat, Dimethoxyethan, reflux, 12 h; v) Formamidinacetat, 2 Tropfen HOAc, DMF, $65\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h; vi) Methylidid, K_2CO_3 , Acetonitril, reflux, 16 h; vii) Methyltriflat, Ethylacetat, reflux, 20 h.

Die Verbindung **4.48** konnte aus Chloroform kristallisiert werden und die erhaltenen Einkristalle am Röntgendiffraktometer analysiert werden. Abbildung 72 zeigt die Molekülstruktur des Biscarbamats. In dieser Molekülstruktur kann der Einfluss der Amidresonanz auf die C-N-Bindungslänge beispielhaft beobachtet werden. Die Bindungen N1-C9 und N2-C16 sind mit jeweils etwa 134 pm deutlich kürzer als die Bindungen C1-N1 und C3-N2 mit jeweils 142 pm.

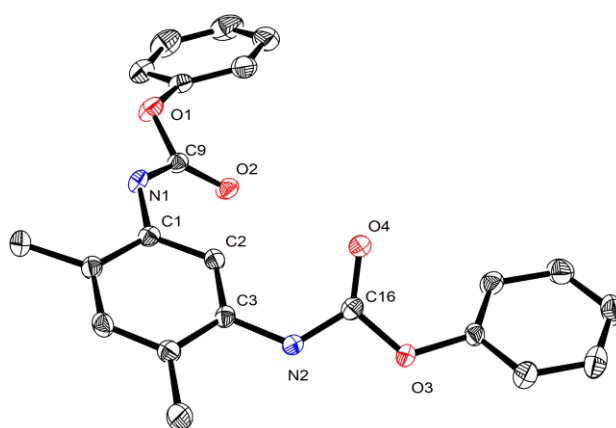
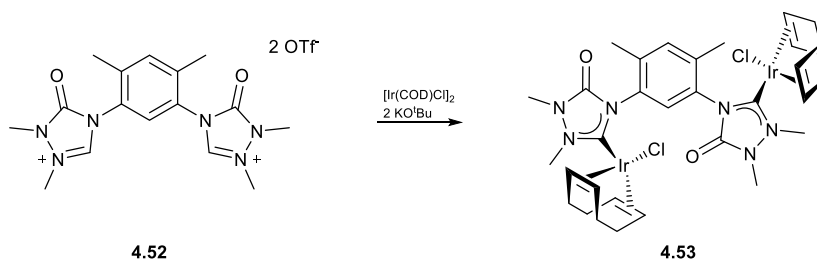


Abbildung 72: Molekülstruktur von **4.48**. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Das Biscarbamat **4.48** konnte weiterhin verwendet werden, um durch die Umsetzung mit Hydrazin-Monohydrat das Bissemicarbazid **4.49** zu erhalten. Der Reaktionsansatz wurde für 12 h zum Rückfluss erhitzt und das ausgefallene farblose Produkt anschließend isoliert.

Während der Reaktion fiel, dass sehr schwer in organischen Lösungsmitteln lösliche **4.49**, elementaranalysenrein in nahezu quantitativer Ausbeute aus. Der folgende Ringschluss zum Triazolon **4.50** mittels Formamidinacetat bedarf einer sorgfältigen Einhaltung der Reaktionsparameter. Für diese Reaktion wurden verschiedene Temperaturen von Raumtemperatur bis hin zu 80 °C getestet. Als eine optimale Reaktionstemperatur erwies sich 65 °C bei gleichzeitiger Reaktionszeit von 24 h. Bei höheren Temperaturen zersetzte sich das Produkt zu undefinierbaren Nebenprodukten und bei einer geringeren Temperatur kam es zu starken Ausbeuteverlusten. Über diese Reaktionsbedingungen konnte eine Ausbeute zwischen 50 und 60 % je nach Ansatz erzielt werden. Damit ist der Ringschluss zum Triazolon der limitierende Schritt in der Reaktionssequenz. Die erfolgreiche Synthese konnte über das beobachtete Singulett des Wasserstoffatoms im Triazolon bei 8.04 ppm bestätigt werden. Eine weiterführende quantitative Methylierung mit Methyljodid in Gegenwart von K_2CO_3 von **4.50** zu **4.51** konnte ebenfalls durchgeführt werden. Dazu wurde **4.50** in Acetonitril suspendiert und über Nacht mit Methyljodid zum Rückfluss erhitzt. Nach Filtration in Dichlormethan über Celite® und Zugabe von *n*-Hexan wurde **4.51** als farbloser Feststoff in 99 % Ausbeute erhalten. Im 1H -NMR-Spektrum waren die beiden Triazolonringe ebenfalls äquivalent und es wurde lediglich ein Singulett für die beiden neu vorhandenen Methylgruppen mit der Intensität von sechs beobachtet. Der letzte Reaktionsschritt zur Darstellung des dikationischen Vorläufers **4.52** ist die Umsetzung von **4.51** mit Methyltriflat, da Methyljodid nicht methylierend genug ist für den Iminstickstoff des Triazolons. Für diese Reaktion wurde **4.51** in Ethylacetat suspendiert und ein Überschuss an Methyltriflat hinzugegeben. Der Ansatz wurde für 20 h zum Rückfluss erhitzt, wobei im Fortgang der Reaktion ein farbloser Niederschlag ausfiel, welcher bei den vorhandenen Reaktionstemperaturen flüssig vorliegt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung und dem Abdekantieren des überstehenden Ethylacetats wurde der Feststoff sehr gründlich mit Diethylether gewaschen. Die Verbindung **4.52** konnte in 98 % Ausbeute erhalten werden und war äußerst hygroskopisch.

Der dikationische Vorläufer **4.52** wurde verwendet, um den Bis-Iridiumkomplex **4.53** darzustellen. Dazu wurden der dikationische Vorläufer, $[Ir(COD)Cl]_2$ und KO^tBu zusammen in THF bei -80 °C umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Säulenchromatographie konnte **4.53** in einer moderaten Ausbeute von 38 % erhalten werden. In den NMR-Spektren konnte die erfolgreiche Synthese des Produktes nachgewiesen werden. Dabei wurde im 1H -NMR-Spektrum kein Signal mehr für die aciden Protonen beobachtet und es fand sich ein Integralverhältnis zwischen dem Cyclooctadienliganden und Carben von 1:1. Die beiden Iridiumfragmente sind jedoch in Lösung chemisch nicht äquivalent. Die beiden Carbenkohlenstoffatome verursachten im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei verschiedene Signale bei 186.2 und 186.3 ppm.

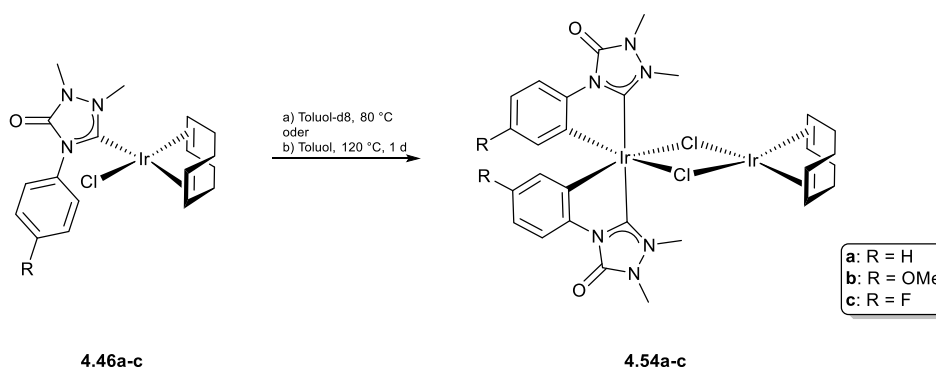


Schema 41: Darstellung des Bisiridium-Komplexes **4.53**.

Für weitere Umsetzungen wurde **4.53** in Toluol suspendiert und für einen Tag zum Rückfluss erhitzt. Unter diesen Bedingungen sollte eine Cyclometallierung in die vorhandene *ortho*-CH-Bindung stattfinden. Jedoch fand sich nach der Aufarbeitung der Reaktion, dass das Edukt ohne merkliche Veränderungen im NMR zurückgewonnen wurde. Aus diesem Grund wurde versucht lediglich einen der beiden Carbenvorläufer zu deprotonieren und so eine Koordinierung nur eines Iridiumatoms zu erhalten. Die Synthese dieses Komplexes konnte nicht in ausreichender Reinheit durchgeführt werden und auch die Variation der Reaktionsbedingungen brachte keine Verbesserung der Ausbeute und Reinheit. Des Weiteren zeigten Reaktionen des Vorläufers mit verschiedenen Basen und $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ keine auswertbaren Spektren, welche auf eine erfolgreiche Cyclometallierungsreaktion hingedeutet hatten. Aus diesen Gründen wurden keine weiteren Reaktionen mit diesem Vorläufer durchgeführt.

4.4.2 Cyclometallierungsreaktionen

Für die Cyclometallierungsreaktionen der Triazolonylidene wurden die oben beschriebenen Vorläufer **4.44a-c** verwendet. Zunächst wurde die beschriebene Reaktion des Phenylderivates **4.46a** zu **4.54a** für die beiden anderen *para*-Substituenten Methoxy und Fluor angewendet (Schema 42).



Schema 42: Darstellungsmöglichkeiten der gemischten Ir(I)/Ir(III)-Komplexe **4.54a-c**.

Dazu wurden **4.45b,c** in Toluol gelöst und für einen Tag zum Rückfluss erhitzt. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde isoliert und anschließend mit Diethylether gereinigt. Die erfolgreiche Cyclometallierung ist im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen (Abbildung 73). Von den

ehemals vier Protonen des Phenylringes im Edukt sind nun noch drei Protonen zu erkennen. Die drei Protonen des cyclometallierten Phenylringes sind nun chemisch nicht mehr äquivalent und spalten dementsprechend auf. Das Signal **c** spaltet als Dublett vom Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 6.01 ppm mit Kopplungskonstanten von 9.3 und 2.7 Hz, welche die $^3J_{\text{HF}}$ und $^4J_{\text{HH}}$ Kopplungen sind, auf. Dieses Signal erfährt die größte Hochfeldverschiebung im Vergleich zum Edukt, da sich dieses Proton formal am nächsten zur negativen Ladung des Phenylatliganden befindet. Das Signal **b** spaltet zu einem Dublett vom Dublett vom Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 6.53 ppm auf. Die Kopplungskonstanten betragen: $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz. Das letzte Signal des Aromaten **a** erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 7.85 ppm als Dublett vom Dublett. Hier sind lediglich die $^3J_{\text{HH}}$ Kopplung von 8.7 Hz und die $^4J_{\text{HF}}$ Kopplung von 5.4 Hz zu erkennen. Alle Signale des Aromaten erfahren im Vergleich zum Edukt eine Hochfeldverschiebung, da der Aromat nun eine erhöhte Elektronendichte durch die negative Ladung besitzt. Die beiden Methylgruppen **d,e** werden im Produkt ebenfalls als Singulett detektiert. Ein weiterer Unterschied zum Edukt ist die Anzahl der Signale für den Cyclooctadienliganden. Aufgrund der höheren Symmetrie des Produktes werden hier nur noch drei Signale zu je vier Protonen beobachtet, bei denen eines den olefinischen Protonen und die anderen beiden den aliphatischen Protonen des Cyclooctadiens zuzuordnen sind. Bei etwa 7.2 ppm finden sich noch Reste von Toluol.

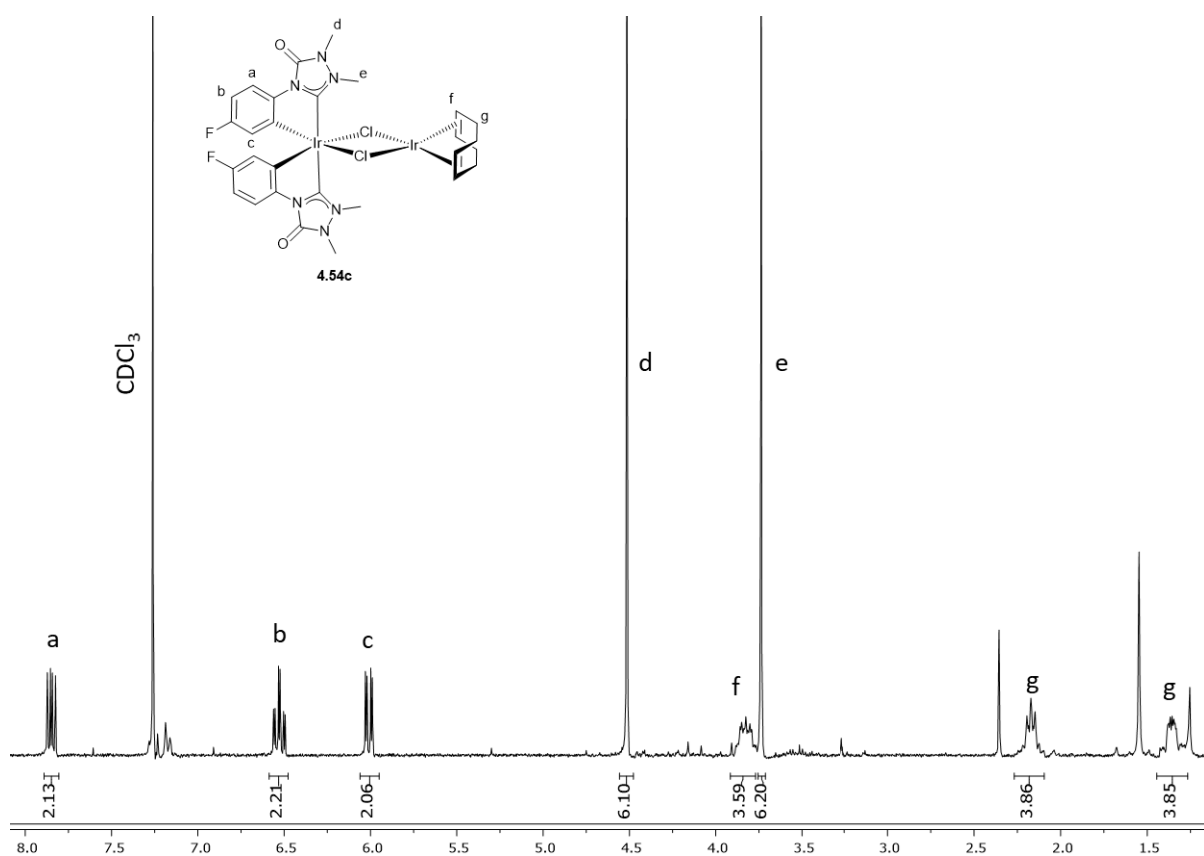


Abbildung 73: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4.54c** in CDCl_3 mit der Zuordnung der Signale. Signale bei etwa 7.2 ppm entsprechen Toluol, Singulett bei 2.3 ppm der Methylgruppe des Toluols und Singulett bei 1.56 ppm H_2O .

Wie eingangs in Kapitel 2.5 erläutert, bestehen drei verschiedene Mechanismen zur Bildung eines Metallacyclus über eine *ortho*-CH-Bindungsaktivierung. Die drei Mechanismen unterscheiden sich maßgeblich durch die Geschwindigkeit der Cyclometallierung in Abhängigkeit der Elektronendichte im Aromaten bzw. in der Abhängigkeit der Substituenten am Aromaten. Um zu untersuchen bei welchem der drei Ir(I)-Komplexe **4.46a-c** die Cyclometallierung am schnellsten vollzogen wird, wurden NMR-Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden die jeweiligen Komplexe in Toluol- d_8 gelöst und bei 80 °C für einige Zeit stehen gelassen. Nach jeweils einem Tag wurden ^1H -NMR-Spektren der Versuche aufgenommen und der Fortschritt der Reaktion anhand der Integralverhältnisse beurteilt (Abbildung 74). In der unten gezeigten Abbildung sind ausgewählte Signale des Eduktes und des Produktes farblich gekennzeichnet und zu erkennen. Zu Beginn der Reaktion im untersten gezeigten Spektrum ist ersichtlich, dass für den Aromaten zwei Signale zu je zwei Protonen zu erkennen sind, da die *ortho*- und *meta*-Protonen durch die Symmetrie chemisch äquivalent sind. Bereits nach einem Tag wurden neue Signale im Spektrum beobachtet und die Signale des Eduktes im Vergleich zum Produkt verringerten sich. Für die drei verbliebenen aromatischen Protonen wurden nun drei Signale beobachtet, wobei zwei zu höherem Feld verschoben waren und eins zu tieferem Feld. Das Signal der Methylgruppe war etwas ins Tieffeld verschoben, von etwa 3.2 zu 3.8 ppm. Der weitere Reaktionsverlauf wurde bis zu einer Reaktionszeit von drei Tagen verfolgt, bis schließlich kein Edukt mehr im Spektrum zu erkennen war. Auf die weiteren Signale, welche im Spektrum zu erkennen waren, wird in Kapitel 4.5.3 intensiv eingegangen. Außerdem werden dort mechanistische Überlegungen diskutiert und weiter erläutert. Daher wird an dieser Stelle nur auf das entsprechende Kapitel verwiesen.

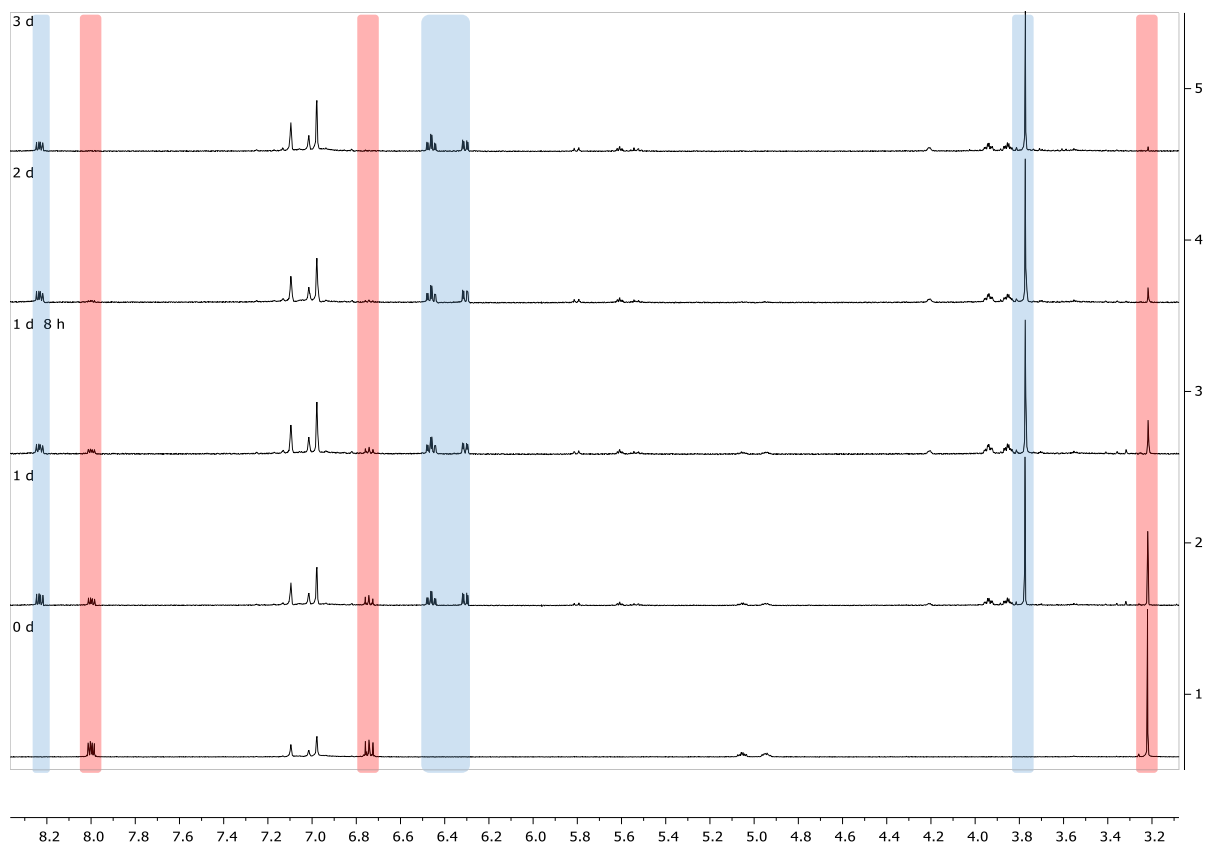
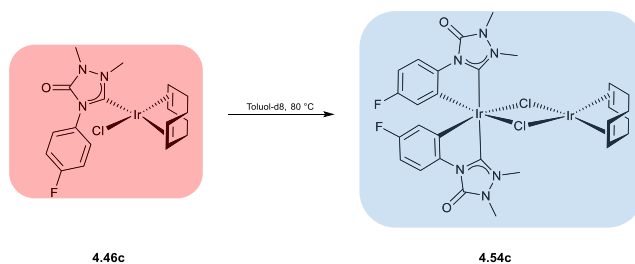


Abbildung 74: NMR Versuch der Reaktion von **4.46c** zu **4.54c** nach. ^1H -NMR-Spektren nach 0 d, 1 d, 1 d 8 h, 2 d und 3 d in Toluol- d_8 . Hervorgehobene Signale von **4.46c** (rot), Signale von **4.54c** (blau).

Für die anderen beiden Komplexe **4.46a,b** wurde die Reaktion ebenfalls durch NMR-Spektren beobachtet und nach einer definierten Zeit ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Aus diesen Spektren ließ sich eine Geschwindigkeit der Bildung des Iridium(I)/Iridium(III)-Komplexes bestimmen und der Umsatz der Bildung gegen die Zeit auftragen (Abbildung 75). Bei dieser Auftragung zeigte sich, dass die Bildung des Produktes sehr stark von der Art des Substituenten am Phenylring abhängt. So war die Umsetzung des Fluorderivates deutlich schneller und ein quasi vollständiger Umsatz wurde nach drei Tagen beobachtet. Die Reaktionszeit des Phenylderivates war länger und ein Umsatz von mehr als 90 % wurde nach etwa zehn Tagen beobachtet. Am längsten dauerte die Reaktion des Methoxyderivates, welcher nach einer Zeit von zehn Tagen nur einen Umsatz von knapp 80 % zeigt. Diese Beobachtungen deuteten auf einen Reaktionsmechanismus der Cyclometallierung durch eine oxidierende Addition hin. Durch den elektronenziehenden Substituenten Fluor wird die C-H-Bindung geschwächt und die entstehende negative Ladung des Phenylats stabilisiert. Beides

führt zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Art des Reaktionsmechanismus ist für elektronenreiche Metalle zu erwarten, da diese leicht eine Oxidationsstufenänderung von +2 durchlaufen können.

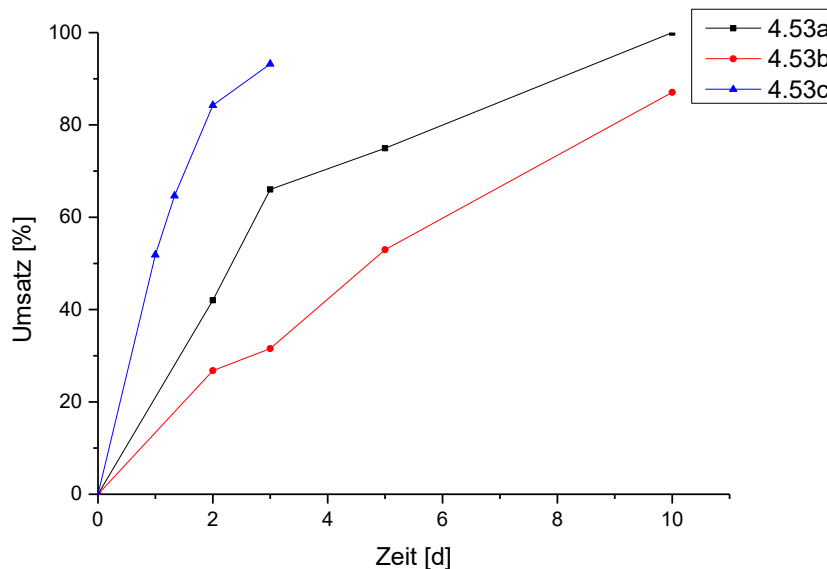
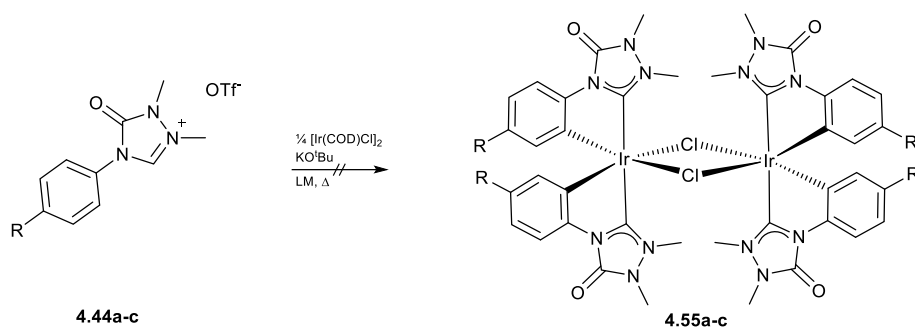


Abbildung 75: Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit für die Reaktion von **4.46a-c** zu **4.54a-c**.

Zusätzlich zu der Darstellung der gemischten Ir(I)/Ir(III)-Komplexe wurde die Bildung der symmetrischen Ir(III)-Dimere untersucht. Dazu wurden die Vorläufer **4.44a-c** mit $\frac{1}{4}$ [Ir(COD)Cl]₂ und äquimolaren Mengen an KO^tBu in verschiedenen Lösungsmitteln zur Reaktion gebracht (Schema 43). Die verschiedenen Lösungsmittel, welche untersucht wurden, waren Toluol, 1,4-Dioxan und *n*-Butanol. Alle Reaktionen wurden am Siedepunkt der entsprechenden Lösungsmittel durchgeführt. In keinen Reaktionen konnte nach Aufarbeitung das erfolgreich gebildete Produkt in mehr als Spuren im NMR-Spektrum beobachtet werden. Ebenfalls konnten die Verunreinigungen nicht durch eine säulenchromatographische Aufreinigung entfernt werden. Die geringe Ausbeute der Reaktion konnte zumindest zu Teilen erklärt werden, da es nicht möglich war, die kationischen (NHC)₂Ir(COD)-Komplexe zu synthetisieren. Es ist anzunehmen, dass diese Komplexe in der Bildung der Ir(III)-Dimerkomplexe der erste Schritt der Reaktion sind, da die Deprotonierung und Koordination des Carbens schneller stattfindet, als die Cyclometallierung eines Phenylringes. Dass die Koordination von zwei Triazolonylidinen an ein Iridiumatom nicht unmöglich ist, haben die gemischten Ir(I)/Ir(III)-Komplexe **4.54a-c** gezeigt.



Schema 43: Darstellungsversuche der Ir(III)-Dimere **4.55a-c**.

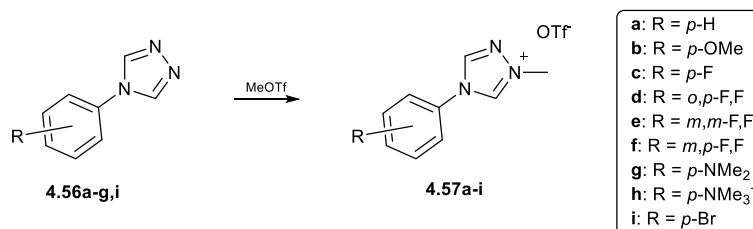
Da es durch die Variation der Reaktionsbedingungen nicht möglich war die Ir(III)-Dimerkomplexe zu bilden, wurden weiterführende Reaktionen der Triazolonylidene zu lumineszenten Komplexen nicht weiterverfolgt. Die Darstellung der Komplexe **4.55a-c** wäre der entscheidende Schritt zur Darstellung von lumineszenten Ir(III)-Komplexen.

4.5 Lumineszente Iridium(III)-Komplexe auf Basis von Triazolen

In diesem Kapitel wird ausführlich auf die Chemie von arylsubstituierten 1,2,4-Triazolen eingegangen. Dazu werden die entsprechenden Carbovorläufer vorgestellt und anschließend die elektronischen Eigenschaften durch den Einfluss der Substituenten diskutiert. Nach der Koordination an verschiedene Iridiumfragmente wird ebenfalls die Synthese und der Mechanismus der Bildung von Ir(I)/Ir(III)-Komplexen erläutert. In einem abschließenden Kapitel wird die Synthese von lumineszenten Iridiumkomplexen und deren Eigenschaften vorgestellt.

4.5.1 Synthese der Triazoliumvorläufer

Bei der Behandlung von *N*-Arylsubstituierten-1,2,4-triazolen sind prinzipiell zwei verschiedene Regioisomere denkbar, das 1-Aryl-1,2,4-triazol, sowie das 4-Aryl-1,2,4-triazol. Beide möglichen Isomere können durch die Wahl der Reaktanden und Reaktionsbedingungen quasi isomerenrein dargestellt werden. In dieser Arbeit wird auf die Synthese der 4-Aryl-1,2,4-triazole aus den entsprechenden Anilinen eingegangen. Diese Synthesen wurden in Anlehnung an eine Veröffentlichung von *Garcia et al.* durchgeführt.^[64] Lediglich die Aufarbeitung der Produkte geschah verändert, um die zu erhaltende Ausbeute zu erhöhen. Für die Reaktionen wurden jeweils ein Anilin mit *N,N*-Dimethylformamidazid dihydrochlorid^[64] in Toluol für einen Tag zum Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz im Hochvakuum getrocknet und anschließend in Dichlormethan aufgenommen und über Celite® filtriert. Danach wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet, sodass alle 1,2,4-Triazole als Feststoffe rein erhalten wurden.



Schema 44: Synthese der 4-Aryl-1-Methyl-1,2,4-triazolium triflate **4.57a-i**.

Die Ausbeuten variierten je nach Substituenten zwischen 20 und 90 % und es zeigte sich, dass Substituenten in *ortho*-Position zur Aminogruppe des Anilins eine Verringerung der Ausbeute verursachten. Dies zeigte sich insbesondere bei dem Vergleich der Synthese ausgehend von *o*-Anisidin und *p*-Anisidin. Wohingegen bei der Synthese ausgehend von *p*-Anisidin ein hoher Umsatz von knapp 90 % von **4.56b** erzielt werden konnte, zeigte die Reaktion mit *o*-Anisidin keinen Umsatz. Der gleiche Einfluss der *ortho*-Position konnte bei den Reaktionen von 2,4-Difluoranilin und 3,4-Difluoranilin beobachtet werden. Für Produkt **4.56d**

ergab sich ein maximaler Umsatz von 20 % wohingegen **4.56f** in 72 % erhalten werden konnte. Der weitere Umsatz der neutralen Triazole zu den kationischen Carbenvorläufern geschah durch die Reaktion mit äquimolaren Mengen an Methyltriflat bei Raumtemperatur in Dichlormethan (Schema 44). Diese Reaktion verlief in allen Fällen quantitativ zu elementaranalysenreinen Feststoffen. Exemplarisch ist ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Synthese von **4.57d** gezeigt (Abbildung 76). Nach der Methylierung eines Stickstoffatoms des Triazols sind die beiden Protonen im Triazolium chemisch nicht mehr äquivalent und es werden zwei Signale beobachtet. Ein Signal bei 9.67 ppm für das Proton am Präcarbenkohlenstoff und ein weiteres Signal bei 8.89 ppm für das verbleibende Triazolproton. In dem Bereich zwischen 7.80 und 7.20 ppm befinden sich die drei aromatischen Protonen und bei 4.17 ppm werden die Protonen der Methylgruppe detektiert.

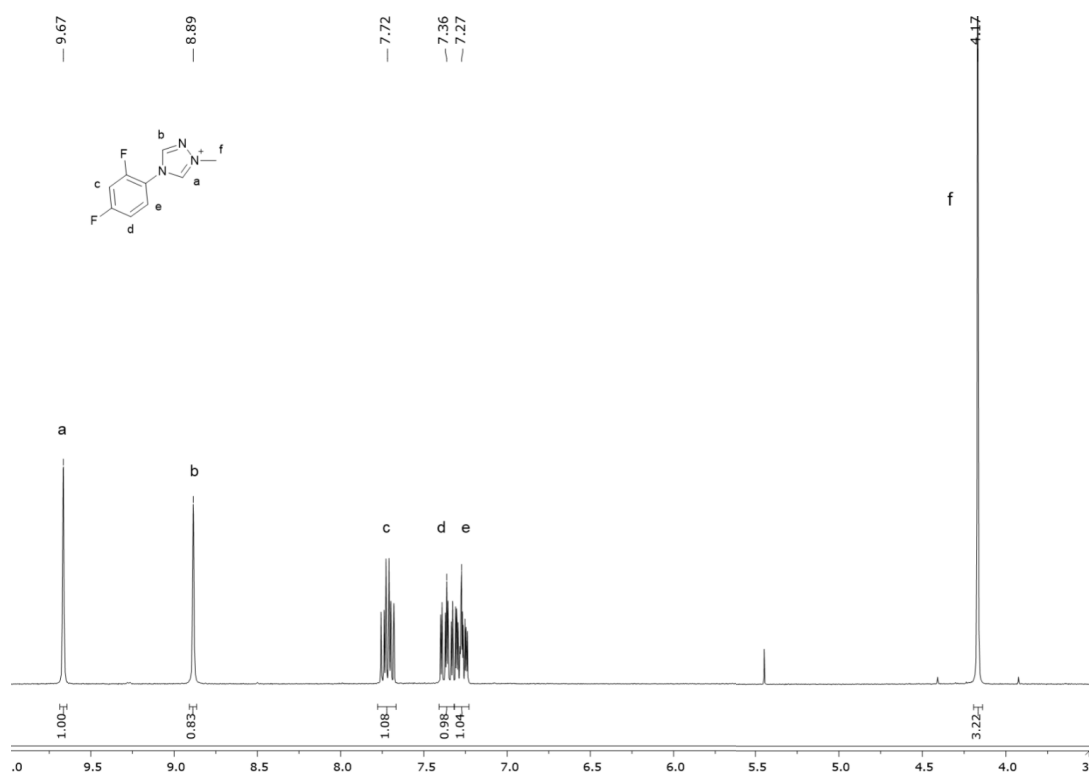


Abbildung 76: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4.57d** in Acetonitril- d_3 .

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Carbenvorläufer **4.57a-i** konnten die $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten bestimmt werden, welche einen ersten Überblick über den Donorcharakter des jeweiligen Carbens geben. Die Werte für die Kopplungskonstanten sind dabei wie folgt: 228 Hz (**4.57a**), 228 Hz (**4.57b**), 227 Hz (**4.57c**), 231 Hz (**4.57d**), 229 Hz (**4.57e**), 228 Hz (**4.57f**), 228 Hz (**4.57g**), 228 Hz (**4.57h**), 228 Hz (**4.57i**). Diese Kopplungskonstanten zeigen, dass es keinen großen Einfluss der Substituenten auf die Donorstärke gibt. Es werden für alle Triazoliumsalze in etwa die gleichen Werte gefunden und auch der dikationische Vorläufer **4.57h** weist keine höhere Kopplungskonstante auf.

Die Verbindungen **4.57a-e,h,i** konnten durch Lösungsmitteldiffusion aus einer gesättigten Acetonitrillösung mit Diethylether kristallisiert werden. Von den erhaltenen Molekülstrukturen werden der Übersichtlichkeit halber nur zwei diskutiert, da sich die Strukturen im Wesentlichen nicht voneinander unterscheiden. Dargestellt ist der monokationische Vorläufer **4.57d** und der dikationische Vorläufer **4.57h** (Abbildung 77). Die Bindungslängen im Heterocyclus der Verbindung **4.57d** liegen in einem Bereich zwischen 130.26(18) pm (N2-C2) und 137.27(17) pm (C2-N3), wohingegen bei der dikationischen Verbindung alle Bindungen um mindestens einen Pikometer kürzer sind. Hier liegen die Bindungslängen im Bereich von 129.8(3) pm (N2-C2) und 136.1(3) pm (C2-N3). Diese Verkürzung der Bindungslängen kann über den dikationischen Charakter der Verbindung erklärt werden, da durch die kationische Ladung alle Orbitale herabgesetzt werden und dadurch die Bindungen stärker werden. Der Bindungswinkel am Präcarbenkohlenstoffatom ist in beiden Verbindungen mit etwa 106 bzw. 107° nahezu identisch. Der Torsionswinkel zwischen den beiden Ringen variiert ebenfalls nicht stark, so findet sich ein Winkel von 46.64(7)° für **4.57d** und ein Winkel von 40.37(14)° für **4.57h**. Durch die weitere Methylierung der Dimethylaminogruppe wird für das Stickstoffatom eine tetraedrische Struktur gefunden, in welcher alle Bindungslängen mit 149-151 pm für Einfachbindungen sprechen.

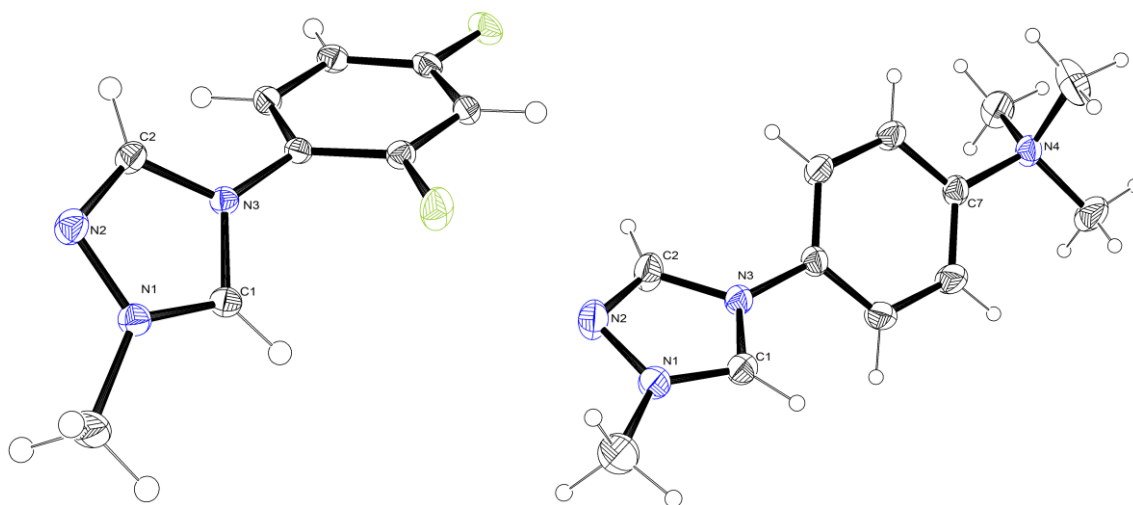


Abbildung 77: Molekülstrukturen der Verbindungen **4.57d** (links) und **4.57h** (rechts). Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Triflatgegenionen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

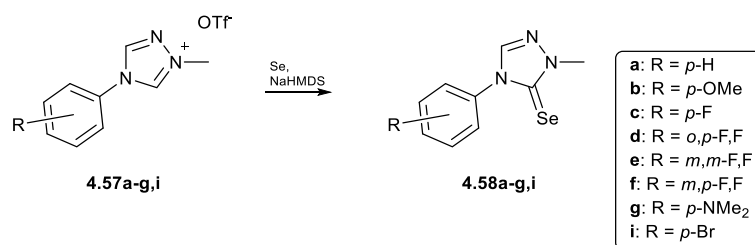
Im Rahmen dieser Arbeit wurden noch weitere Edukte mit Aminofunktionalitäten zur Darstellung von arylsubstituierten Triazolen verwendet, wobei viele der Edukte keine Reaktion zum Triazol zeigten. So war es nicht möglich 2-Aminopyridin und 3-Aminopyridin erfolgreich umzusetzen und es gelang lediglich die Rückgewinnung des Eduktes. Die gleiche Reaktion wurde bei der Verwendung von 4-Nitroanilin beobachtet. Evident ist, dass die Aminogruppen dieser Verbindungen nicht elektronenreich genug waren, um mit dem Azin reagieren zu können. Zusätzlich wurden alle vorhandenen Phenylendiamine in ihrer Reaktivität gegenüber *N,N*-Dimethylformamidazin dihydrochlorid getestet. Es zeigte sich, dass

o-Phenylendiamin nicht mit dem Azin reagierte. Für *m*-Phenylendiamin und *p*-Phenylendiamin konnte die Reaktion zu den Triazolen erfolgreich durchgeführt werden. Die anschließende Methylierung beider Triazole blieb erfolglos, da nur monokationische Produkte erhalten werden konnten, auch bei einer Verwendung eines großen Überschusses an Methylierungsmittel (Methyltriflat oder Methylmeerweinsalz) gelang keine Methylierung beider Triazole. Aus diesem Grund wurde die Chemie dieser Verbindungen nicht weiter untersucht.

4.5.2 Elektronische Eigenschaften der 1,2,4-Triazolylidene

Bevor die Chemie der cyclometallierten Iridium-Komplexe näher untersucht werden soll, werden die Einflüsse der verschiedenen Substituenten des *N*-Arylsubstituenten auf das Carbenzentrum untersucht. Dazu wurden die Carbenvorläufer zum einen mit Selen umgesetzt, um aus dem entstandenen Selenoharnstoff auf den π -Akzeptorcharakter zu schließen und zum anderen wurden die Vorläufer mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ umgesetzt und anschließend mit Kohlenstoffmonoxid versetzt um auf die Donorstärke des Carbens zu schließen. Ein erster Eindruck konnte, wie bereits oben erwähnt über die $^1\text{J}_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten der Vorläufer gewonnen werden, welche sich kaum in ihren Werten unterschieden.

Die Selenoharnstoffe **4.58a-g,i** wurden über dieselbe Route dargestellt, wie bereits in dieser Arbeit häufiger verwendet (Schema 45). Dazu wurden die Carbenvorläufer mit elementarem Selen zusammen auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und in THF suspendiert. Anschließend wurde eine äquimolare Menge an 2M NaHMDS Lösung hinzugegeben und der gesamte Ansatz für 16 h unter Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung geschah in allen Reaktionen auf dieselbe Weise, dass zunächst das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite[®] filtriert wurde. Die folgende säulenchromatographische Aufreinigung über Silicagel geschah in allen Fällen mit Diethylether als Eluent. Die Produkte wurden anschließend meist als farblose Pulver erhalten. Für den Carbenvorläufer **5.57h** konnte der entsprechende Selenoharnstoff nicht dargestellt werden.



Schema 45: Darstellung der Selenoharnstoffe **4.58a-g,i**.

Die analytische Reinheit wurde über NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestimmt. Da die ^1H -NMR-Spektren sich im Wesentlichen nicht voneinander

unterscheiden wird exemplarisch das Spektrum der Verbindung **4.58d** gezeigt und erläutert (Abbildung 78). Bei einer chemischen Verschiebung von 7.96 ppm wird das Signal des verbliebenen Triazolprotons detektiert. Es spaltet zu einem Dublett auf, da es über eine ${}^5J_{\text{HF}}$ Kopplung zu dem o-Fluoratom des Arylsubstituenten mit 1.6 Hz koppelt. Das nächste Signal etwas weiter im Hochfeld bei 7.69 ppm, ist das des Protons zwischen den beiden Fluoratomen. Dieses spaltet zu einem Dublett vom Dublett vom Dublett vom Dublett (dddd) auf, da es sowohl mit den beiden Fluoratomen, als auch mit den beiden anderen Protonen des Phenylringes koppelt. Es werden Kopplungskonstanten zwischen 8.8 Hz (${}^3J_{\text{HF}}$) und 0.6 Hz (${}^5J_{\text{HH}}$) gefunden. Die Signale der beiden anderen Protonen des Phenylringes überlagern sich in einem Bereich von 7.74 bis 7.64 ppm zu einem Multiplett. Für die Methylgruppe wird das erwartete Singulett mit einem Integral von drei Protonen bei einer chemischen Verschiebung von 3.97 ppm detektiert. In dem unten abgebildeten Spektrum ist außerdem das Dublett der ${}^{13}\text{C}$ -Satelliten links und rechts neben dem Signal der Methylgruppe zu erkennen. Das ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt für alle Phenylkohlenstoffatome eine Multiplizität eines Dubletts vom Dublett, da alle Kohlenstoffatome mit beiden Fluoratomen ($I = \frac{1}{2}$) koppeln. Das Signal des Carbenkohlenstoffs wird bei einer Verschiebung von 162.8 ppm detektiert. Die chemische Verschiebung des Selenatoms im ${}^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum beträgt 51 ppm. Für die weiteren Selenoharnstoffe der triazolbasierten Carbene konnten ebenfalls die ${}^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren gemessen werden. Die Auswertung dieser zeigt, dass die chemische Verschiebung der verschiedenen Produkte kaum variiert. Es wurden Werte zwischen 47 und 64 ppm gefunden und die genauen chemischen Verschiebungen der Selenoharnstoffe **4.58a-g,i** betragen: 52.5 (**4.58a**), 49.4 (**4.58b**), 52.2 (**4.58c**), 51.1 (**4.58d**), 64.4 (**4.58e**), 56.6 (**4.58f**), 47.4 (**4.58g**), 55.5 (**4.58i**) ppm. Es ließ sich aufgrund der geringen Unterschiede der chemischen Verschiebungen nur ein grober Trend der Abhängigkeit des Substituenten auf den Akzeptorcharakter ablesen. So zeigten der Methoxy- (**4.58b**) und der Dimethylaminosubstituent (**4.58g**) eine etwas ins Hochfeld verschobene chemische Verschiebung mit 49 bzw. 47 ppm. Dies passt zu der Erwartung, dass elektronenschiebende Substituenten die Elektronendichte auf dem Carben erhöhen und dadurch ein geringerer π -Akzeptorcharakter zu erwarten ist. Ebenso passt die chemische Verschiebung der Verbindung **4.58e** ins Bild, da die beiden Fluoratome einen negativen induktiven Effekt auf den Aromaten ausüben und dadurch die Elektronendichte auf dem Carben verringert wird. Dies führt zu einer Tieffeldverschiebung des Selensignals und einer Erhöhung des π -Akzeptorcharakters.

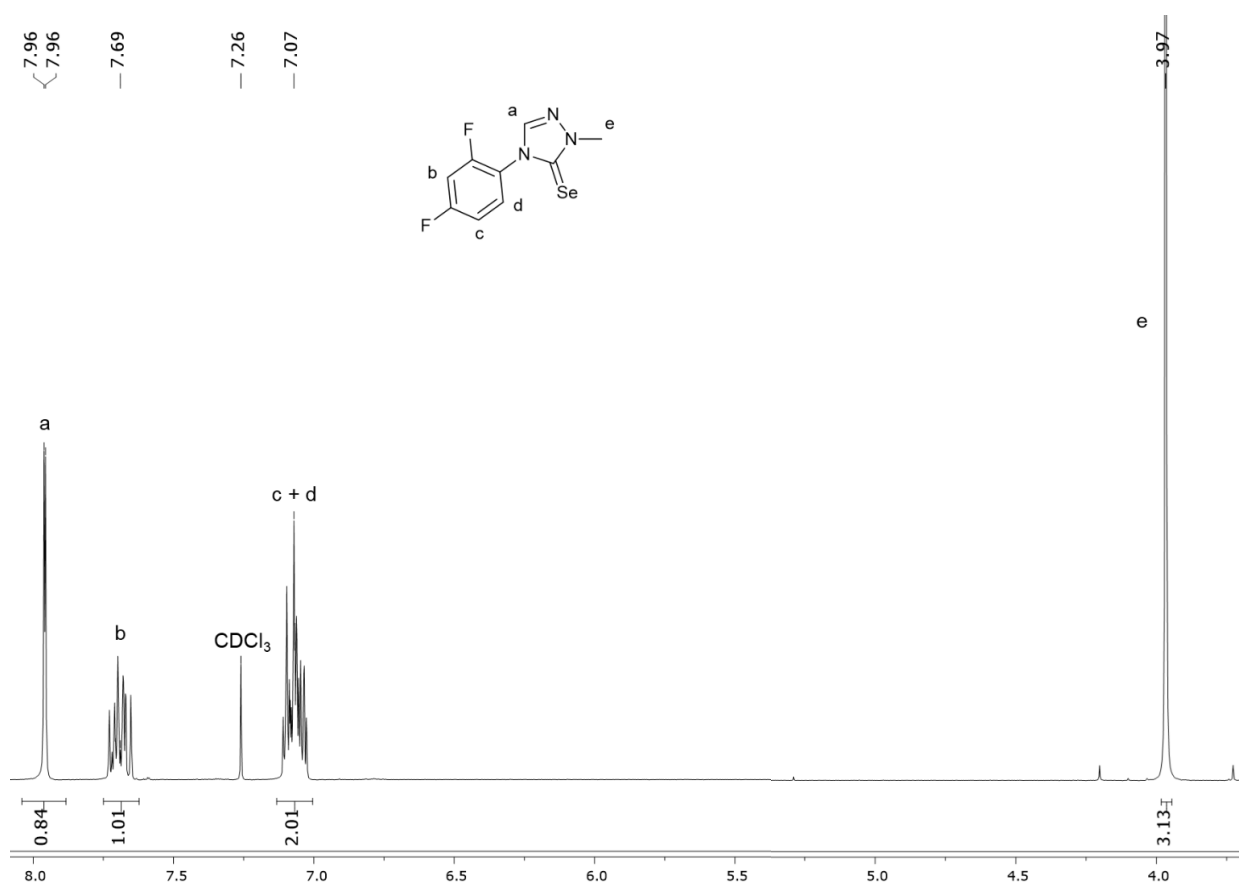


Abbildung 78: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **4.58d** in CDCl₃.

Von Verbindung **4.58d** gelang es durch Einengen einer Chloroformlösung geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie zu erhalten. Die Molekülstruktur ist in der folgenden Abbildung gezeigt (Abbildung 79). Es zeigt sich die erwartete planare Struktur des Heterocyclus mit einem Torsionswinkel von $49.29(7)^\circ$ zwischen den beiden Ringen. Die Bindungslänge der Carben-Selen-Bindung ist mit $183.27(13)$ pm im typischen Bereich für elektronenreiche Carbene mit einem geringen π -Akzeptorcharakter.^[24] Für den Heterocyclus werden ebenfalls typische Bindungslängen im Bereich von $129.98(15)$ (N2-C2) und $138.00(16)$ pm (N3-C1) gefunden.

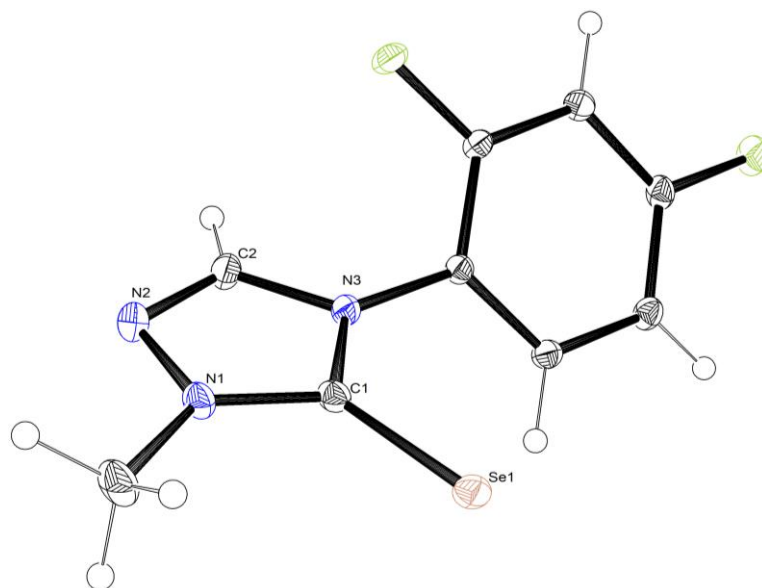


Abbildung 79: Molekülstruktur von **4.58d**. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der Trend der verschiedenen ^{77}Se -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **4.58** lässt sich über den Vergleich mit den jeweiligen Hammett-Parametern der Substituenten am Aromaten beschreiben.^[186] Es zeigte sich dabei, dass ein negativer Hammett-Parameter, wie er bei den Substituenten $-\text{NMe}_2$ und $-\text{OMe}$ vorliegt, zu einer Hochfeldverschiebung des NMR-Signals führte (Abbildung 80). Bei der Verwendung von Fluorsubstituenten, welche sowohl in *meta*- als auch in *para*-Position einen positiven Hammett-Parameter besitzen, wurde eine Tieffeldverschiebung beobachtet. Die deutlich höhere chemische Verschiebung des Derivates **4.58e** erklärte sich dabei durch den erhöhten Einfluss des Fluorsubstituenten in *meta*-Position verglichen mit der *para*-Substitution in **4.58c**, außerdem werden bei mehreren Substituenten die Einflüsse der Hammett-Parameter addiert. Auch für den Bromsubstituenten ist der Hammett-Parameter in *para*-Position deutlich größer (0.232 vs. 0.062 (F)) als bei einem Fluorsubstituenten, sodass für den Bromsubstituenten eine Tieffeldverschiebung beobachtet wurde.

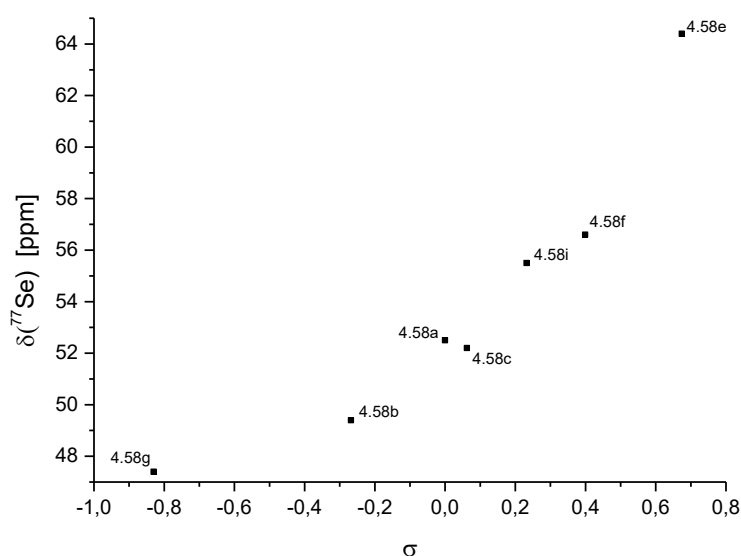
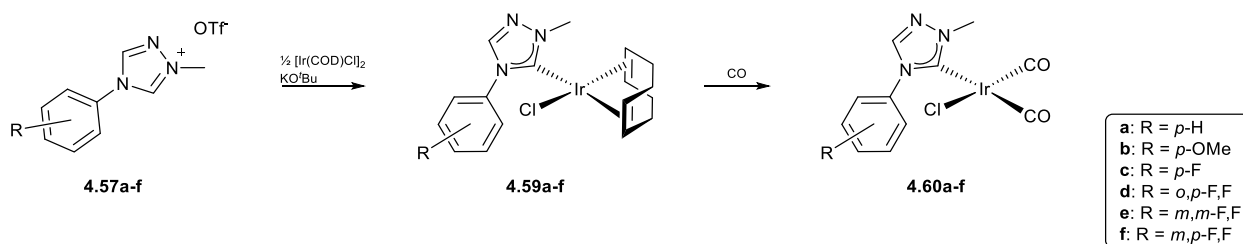


Abbildung 80: Auftragung der ^{77}Se -NMR-Verschiebung gegen den Hammett-Parameter der Substituenten des aromatischen Ringes.

Zusätzlich zur Bestimmung des π -Akzeptorcharakters über die ^{77}Se -NMR-Verschiebung wurden von einigen triazolbasierten Carbenen auch die TEP-Werte bestimmt. Dazu wurden, wie schon bereits in dieser Arbeit beschrieben, die entsprechenden Carbenvorläufer **4.57a-f** mit einem Äquivalent KO^tBu in Gegenwart von $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in THF bei tiefen Temperaturen umgesetzt (Schema 46). Die erhaltenen neutralen Komplexe **4.59a-f** konnten dabei über die üblichen analytischen Methoden eindeutig charakterisiert werden. In den jeweiligen ^{13}C -NMR-Spektren wurde das Signal für den gebildeten Carbenkohlenstoff im typischen Bereich von etwa 183 ppm beobachtet. Zusätzlich wurde im ^1H -NMR-Spektrum kein Signal mehr für ein acides Proton des Vorläufers beobachtet.



Schema 46: Darstellung der Komplexe **4.59a-f** und **4.60a-f**.

Von den Verbindungen **4.59a-c** konnten durch Lösungsmitteldiffusion einer Dichlormethanolösung der Komplexe in *n*-Hexan geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Nachfolgend sind nur zwei der drei Molekülstrukturen dargestellt, da sich diese nicht wesentlich in ihren Geometrien unterscheiden (Abbildung 81). Sehr gut zu erkennen ist die quadratisch planare Koordination des Iridium(I)atoms durch den Carbenliganden, das Chloratom und das Cyclooctadien.

Für die Carben-Iridium-Bindungslänge ergeben sich Werte von 201.6(2) pm (**4.59b**) und 202.7(3) pm (**4.59c**), welche damit in einem typischen Bereich für neutrale triazolbasierte Carbene liegen.^[115,187] Die quadratisch planare Koordination wird ebenfalls durch den Bindungswinkel C1-Ir1-Cl1 von nahezu 90° deutlich. Für die Torsion des Phenylringes zum Heterocyclus werden Werte von 55.43(16)° (**4.59b**) und 42.62(16)° (**4.59c**) gefunden.

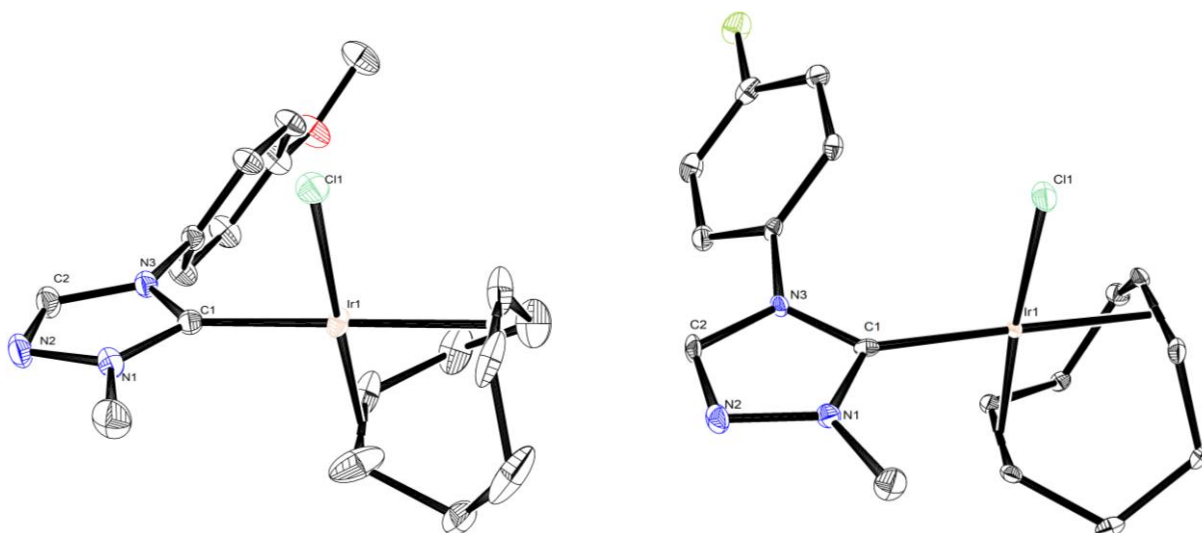
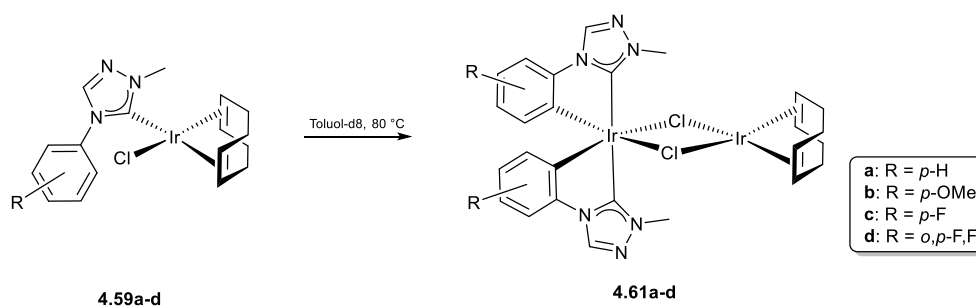


Abbildung 81: Molekülstruktur von **4.59b** (links) und **4.59c** (rechts). Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Im weiteren Verlauf wurden die Komplexe **4.59a-f** in Dichlormethan gelöst und einem kontinuierlichen Strom von Kohlenstoffmonoxid ausgesetzt. Dabei substituierten zwei Kohlenstoffmonoxide das Cyclooctadien, sodass die Dicarboxylkomplexe **4.60a-f** dargestellt wurden. Die erfolgreiche Synthese konnte durch die NMR-Spektren bestätigt werden, da in diesen keine Signale mehr für koordinierendes Cyclooctadien zu erkennen waren. Zusätzlich wurden dazu im ¹³C-NMR-Spektrum jeweils zwei neue Signale für die Carbonylliganden im Bereich von 180 ppm detektiert. Für die Bestimmung des TEP-Wertes der Carbene wurde von jedem Dicarboxylkomplex **4.60a-f** ein IR-Spektrum in Dichlormethan aufgenommen. Die beiden dort detektierten Schwingungsbanden der Carbonylliganden konnten über die in Kapitel 2.3 erläuterten Gleichungen in die folgenden TEP-Werte umgerechnet werden. Für die triazolbasierten Carbene ergaben sich die folgenden TEP-Werte: 2059 cm⁻¹ (**4.60a**), 2059 cm⁻¹ (**4.60b**), 2060 cm⁻¹ (**4.60c**), 2060 cm⁻¹ (**4.60d**), 2061 cm⁻¹ (**4.60e**), 2060 cm⁻¹ (**4.60f**). Diese Werte zeigten ebenfalls, dass der Einfluss der Substituenten des Aromaten auf die elektronischen Eigenschaften des Carbens sehr gering, bis nicht vorhanden ist. Es zeigte sich zwar der gleiche Trend, dass elektronenziehende Substituenten die Elektronendichte auf dem Carbenzentrum verringern, jedoch ist der Unterschied in den TEP-Werten nicht signifikant. Die Werte selber ließen sich gut in die Literatur von bekannten triazolbasierten Carbenen einordnen, wie z.B. das 1,4-Dimethyltriazolylden mit einem TEP-Wert von 2059 cm⁻¹.^[166]

4.5.3 Umsetzung zu Iridium(I)/Iridium(III)-Komplexen

Nach der erfolgreichen Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der 4-Aryl-1,2,4-triazolylidene werden in den folgenden Kapiteln die Reaktionen zur Cyclometallierung an Iridium diskutiert. Aufgrund der Ähnlichkeit der elektronischen Eigenschaften der verschiedenen Carbene wurden im Folgenden nur noch vier verschiedene Substituenten verwendet. In einer ersten Reaktion wurden die Komplexe **4.59a-d**, analog zu der Cyclometallierungsreaktion der Triazolonylidene in Kapitel 4.4.2, in Toluol-d₈ gelöst und bei 80 °C für eine gewisse Zeit umgesetzt (Schema 47). Diese Reaktion führte ebenfalls nicht zu den Hydridokomplexen, welche durch eine oxidierende Addition einer C-H-Bindung erwartet werden, sondern zu den bereits für die Triazolonylidene beschriebenen Ir(I)/Ir(III)-Komplexen **4.61a-d**.



Schema 47: Cyclometallierungsreaktion der Triazolylidene zu den gemischten Ir(I)/Ir(III)-Komplexen **4.61a-d**.

Es wurden jeweils zu bestimmten Zeitpunkten ¹H-NMR-Spektren der Reaktionen gemessen, sodass der Verlauf der Reaktion über die Zeit beobachtet werden konnte. Exemplarisch werden diese Spektren für das Derivat **4.61d** in der folgenden Abbildung 82 dargestellt. Zunächst wird der Bereich zwischen 8.7 und 5.9 ppm betrachtet. Im untersten Spektrum zu Beginn der Reaktion sind die drei Signale der aromatischen Protonen des Eduktes bei 8.55, 6.46. und 6.33 ppm zu erkennen. Diese drei Signale nehmen in ihrer Intensität im Laufe der Reaktion immer weiter ab und zwei andere Signale der aromatischen Protonen des Produktes bei 6.08 und 5.91 ppm erscheinen. Diese beiden Signale sind im Vergleich zu den Eduktsignalen weiter ins Hochfeld verschoben, da durch die formale negative Ladung des Phenylliganden die Elektronendichte im Aromaten erhöht ist. Das weitere Signal, welches sich bei 8.02 ppm im Lauf der Reaktion bildet, wird dem Triazolproton des Produktes zugeordnet. Weitere Signale, die zu erkennen sind, werden im weiteren Textverlauf erläutert, da diese zu einem Nebenprodukt gehören.

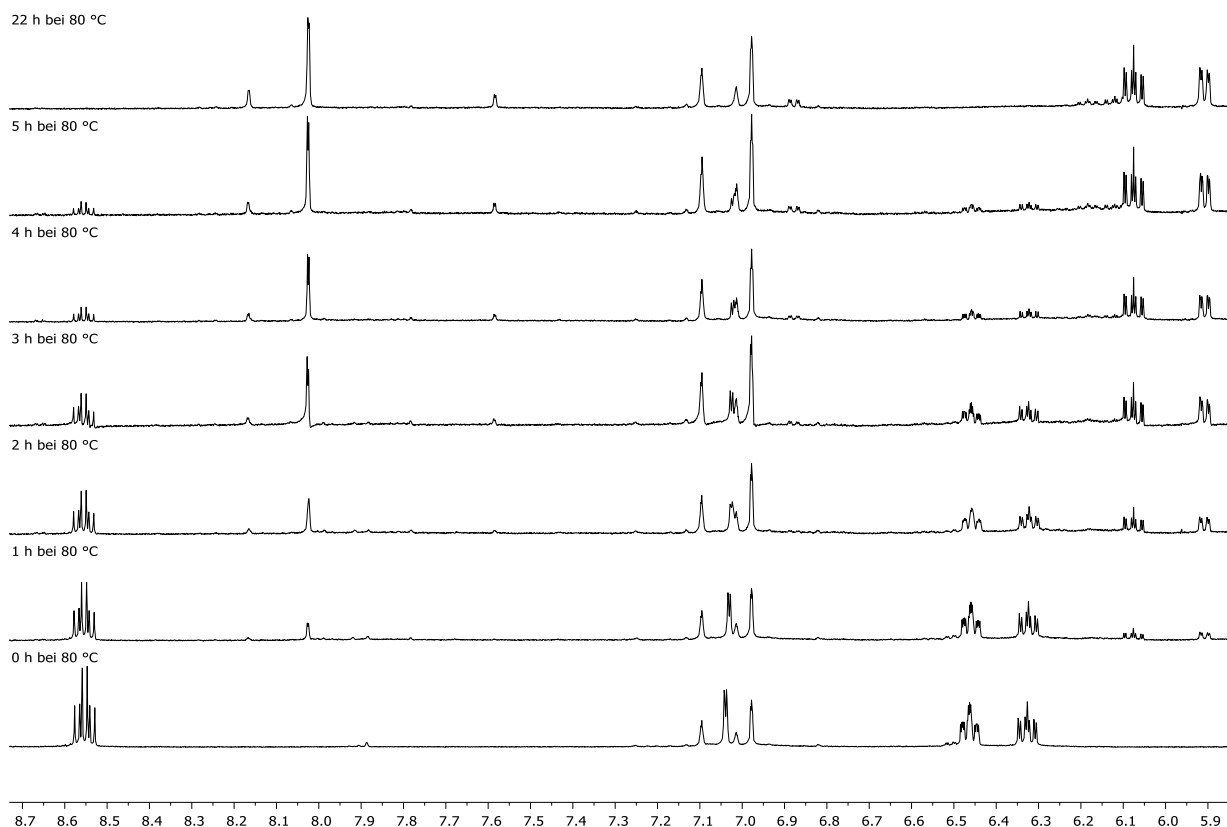


Abbildung 82: Ausschnitt der ¹H-NMR-Spektren der Reaktion von **4.59d** zu **4.61d** nach 0, 1, 2, 3, 4, 5 und 22 h.

In dem Bereich des Spektrums von 5.8 bis 2.4 ppm werden weitere Signale ersichtlich, welche im Fortschritt der Reaktion erscheinen und verschwinden. So können die beiden Multipletts bei 4.95 und 2.64 ppm den olefinischen Protonen des Cyclooctadiens im Edukt **4.59d** zugeordnet werden. Mit Fortschreiten der Reaktion werden diese beiden Signale in ihrer Intensität kleiner, bis sie schließlich nach 22 h nicht mehr zu erkennen sind und gleichzeitig wird ein neues Multiplett bei 3.81 ppm für die olefinischen Protonen des Produktes **4.61d** beobachtet. Diese Beobachtung trifft ebenfalls für das Signal der Methylgruppe des Eduktes bei 3.80 ppm zu, welches während der Reaktion verschwindet und sich ein neues Singulett bei 4.45 ppm für die Methylgruppen des Produktes bildet. In dem gezeigten Ausschnitt in Abbildung 83 sind einige weitere gebildete neue Signale zu erkennen. Zum einen sind zwei Multipletts bei 5.80 und 5.53 ppm zu erkennen, welche zweifelsfrei Cycloocten zugeordnet werden können. Dieses Cycloocten entsteht in der Reaktion durch die Reduktion eines Cyclooctadienliganden, da formal in der Reaktion Wasserstoff entsteht. Ein weiteres Multiplett in diesem Bereich bei 5.61 ppm kann 1,3-Cyclooctadien zugeordnet werden. 1,3-Cyclooctadien kann durch eine Isomerisierung ausgehend von dem 1,5-Cyclooctadienliganden gebildet werden (s. Mechanismus, Schema 48). Das Verhältnis zwischen gebildetem Cycloocten und 1,3-Cyclooctadien variiert bei den verschiedenen Liganden zwischen 1:1 (**4.61a**) und 2.5:1 (**4.61d**). Des Weiteren ist in diesem Ausschnitt auch ein Multiplett bei 4.21 ppm zu erkennen, welches $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ zuzuordnen ist, sowie auch ein Singulett bei

3.75 ppm, welches dem homoleptischen μ -Cl-Ir(III)-Dimer zuzuordnen ist. Das Singulett bei 3.85 ppm kann keinem Nebenprodukt zugeordnet werden.

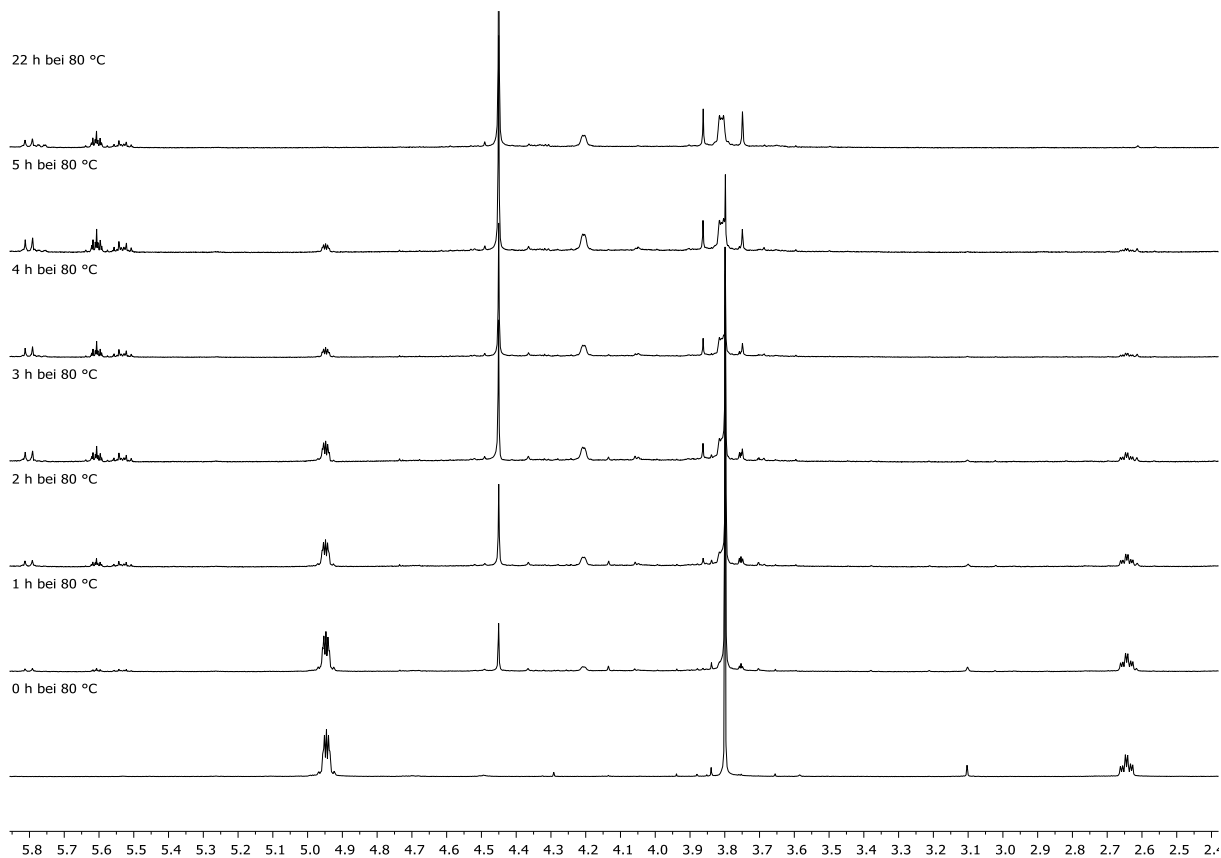


Abbildung 83: Weiterer Ausschnitt der ¹H-NMR-Spektren der Reaktion von **4.59d** zu **4.61d** nach 0, 1, 2, 3, 4, 5 und 22 h.

Diese NMR-Versuche wurden für die vier verschiedenen Komplexe **4.59a-d** durchgeführt und durch den Vergleich der Integrale des Eduktes und des jeweiligen Produktes konnte der zeitliche Verlauf der Reaktion untersucht werden. In der folgenden Abbildung ist der Umsatz der Reaktion gegen die Reaktionszeit aufgetragen. In dieser Abbildung zeigt sich, dass die Geschwindigkeit der Bildung der Produkte sehr stark von den Substituenten abhängt. Es wird der schnellste Umsatz bei der Reaktion des 2,4-Difluorphenylsubstituenten (**4.61d**) beobachtet, welcher bereits nach einem knappen Tag einen nahezu vollständigen Umsatz zeigt (Abbildung 82, Abbildung 83). Eine etwas langsamere Reaktion zeigt sich für das 4-Fluorphenylderivat (**4.61c**), welches nach etwa zwei Tagen einen fast kompletten Umsatz zeigt. Für die beiden anderen Reaktionen des Phenyl- und des 4-Methoxyphenylderivates (**4.61a** und **4.61b**) liegt nach sieben Tagen noch kein vollständiger Umsatz vor. Aufgrund der Tatsache, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch elektronenziehende Substituenten erhöhen lässt, kann von einem Mechanismus über eine oxidierende Addition ausgegangen werden, wie es bereits in Kapitel 2.5 erläutert wurde.

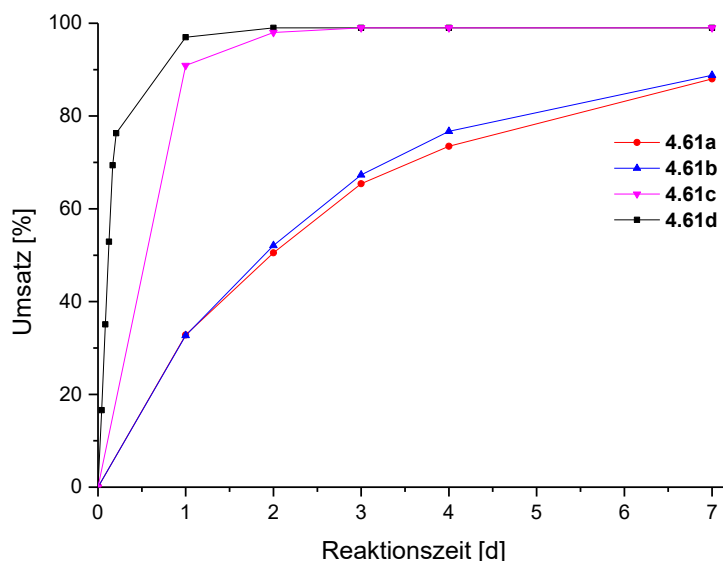


Abbildung 84: Auftragung des Reaktionsumsatzes der Bildung der Komplexe **4.61a-d** gegen die Zeit.

Der Komplex **4.61d** konnte aus einer gesättigten Lösung in Toluol kristallisiert werden und diese Einkristalle am Röntgendiffraktometer gemessen werden (Abbildung 85).

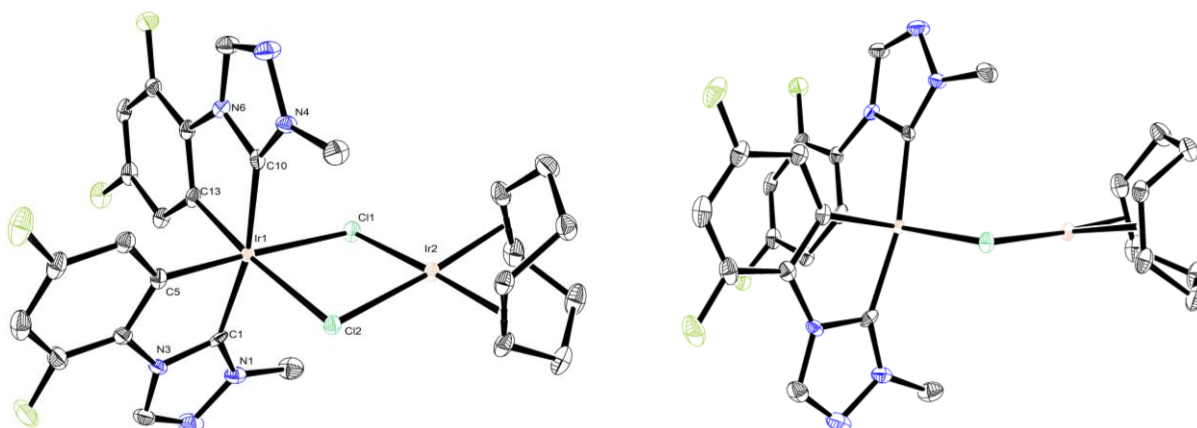
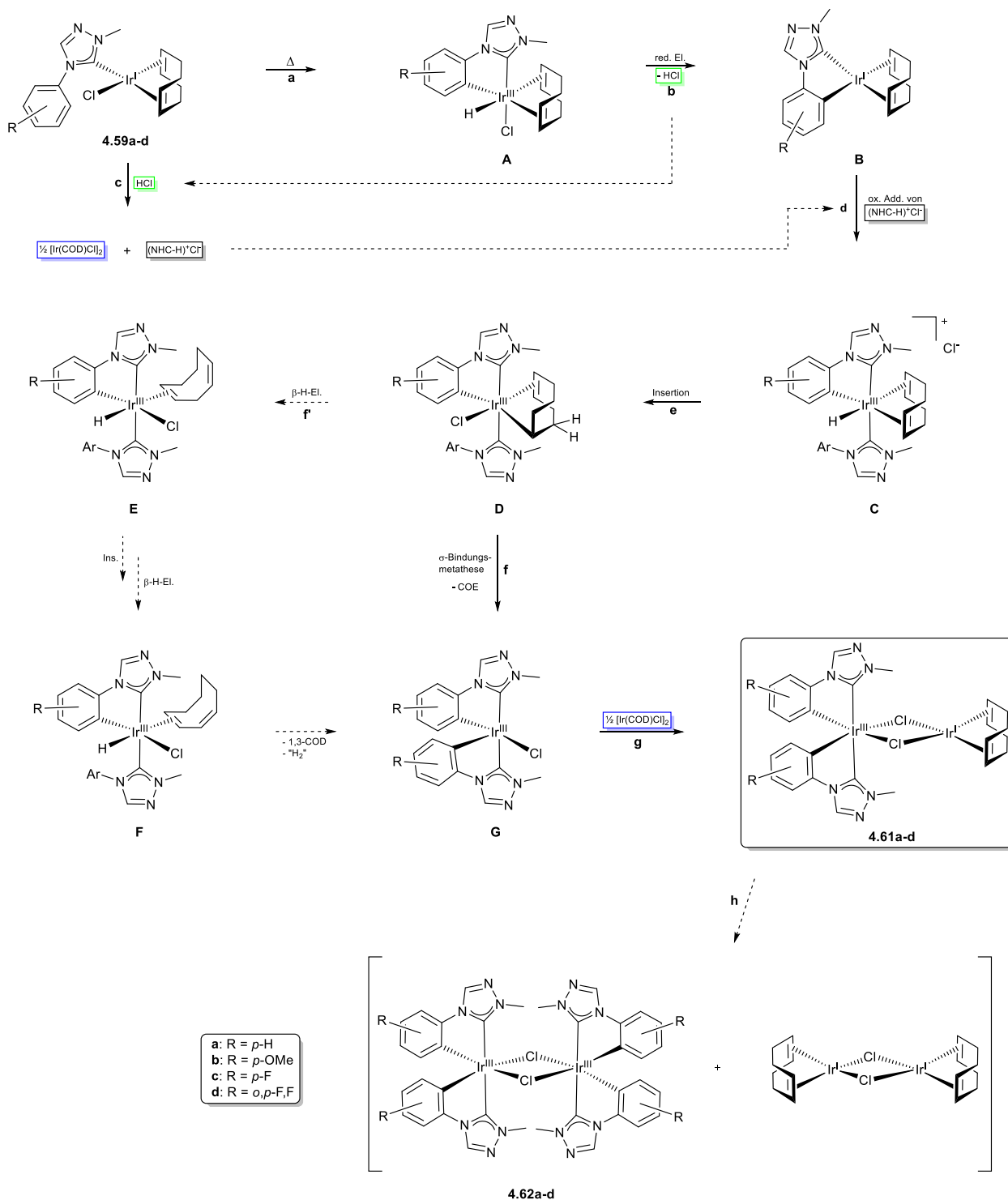


Abbildung 85: Molekülstruktur von **4.61d** aus zwei verschiedenen Perspektiven. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sowie auskristallisiertes Toluol sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die Molekülstruktur zeigt die oktaedrische Koordination des Iridium(III)atoms, sowie die quadratisch planare Koordination des anderen Iridium(I)atoms, was charakteristisch für ein d^6 bzw. d^8 Metall ist. Die beiden Metallatome und die Chloridoliganden liegen in diesem Komplex nicht in einer Ebene. Die Koordinationsebenen der beiden Metalle sind um $18.86(7)^\circ$ abgewinkelt, was in Abbildung 85 zu erkennen ist. Einen Unterschied gibt es in den Bindungslängen zwischen den Ir(III)-Cl-Bindungen und den Ir(I)-Cl-Bindungen. Es werden längere Bindungen zwischen dem Iridium(III)atom und den Chloridoliganden (249.21(15) und 249.82(14) pm) als bei dem Iridium(I)atom (237.75(15) und 239.12(15) pm) gefunden. Die beiden Bindungen zwischen den Carbenkohlenstoffatomen und dem Iridiumatom sind mit

203.3(6) (C1-Ir1) und 203.0(6) pm (C10-Ir1) unwesentlich verlängert im Vergleich zum Iridium(I)-Komplex **4.59c**. Die neu gebildeten Kohlenstoff-Iridium-Bindungen der Phenylsubstituenten weisen Bindungslängen von 202.1(6) (C5-Ir1) und 201.0(6) pm (C13-Ir1) auf. Die verzerrt oktaedrische Koordination am Iridium(III)atom zeigt sich durch die Bindungswinkel C1-Ir1-C5 von 79.4(2)° und C10-Ir1-C13 von 79.7(2)°.

Da die Bildung der Produkte **4.61a-d** nicht auf den ersten Blick nachvollziehbar ist, wurden einige mechanistische Überlegungen angestellt, um den Verlauf der Reaktion erklären zu können. Der nachfolgende Mechanismus beinhaltet sowohl Produkte, welche für die verschiedenen Signale in den NMR-Spektren verantwortlich sind, sowie Neben- und Zwischenprodukte, die über weiterführende Reaktionen untersucht werden sollen (Schema 48). In diesem Mechanismus ist der erste Schritt die oxidierende Addition der *ortho*-CH-Bindung durch das Iridium(I)atom (**a**). Der so gebildete Hydridokomplex **A** ist nicht stabil und spaltet in einer reduzierenden Eliminierung HCl ab (**b**). Dieses äquimolar gebildete HCl spaltet einen Eduktkomplex **4.59a-d** in den entsprechenden Carbenvorläufer und $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (**c**), denn innerhalb der Reaktion muss ein Carben von dem einen Iridiumatom auf das andere übertragen werden. Ein Reaktionsmechanismus über die Wanderung eines freien Carbens bei erhöhten Temperaturen ist unwahrscheinlich. Der aus dem Reaktionsschritt **b** gebildete quadratisch planare Iridium(I)-Komplex **B** reagiert mit dem gebildeten Carbenvorläufer in einer oxidierenden Addition des Vorläufers unter Ausbildung eines Hydrido-iridium(III)-Komplexes **C** (**d**). Ausgehend von diesem Komplex findet die Reduktion des Cyclooctadienliganden in mehreren Schritten statt. Zunächst inseriert eine der olefinischen Bindungen in die Ir-H-Bindung unter Ausbildung eines Alkyl-iridium-Komplexes **D** (**e**).

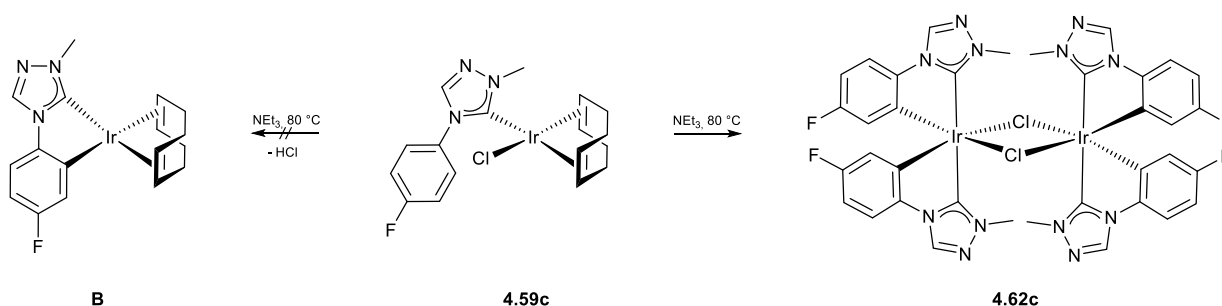


Schema 48: Potenzieller Mechanismus der Bildung der Komplexe **4.61a-d** und weiterführender Produkte.

Da nun in den NMR-Spektren (Abbildung 82, Abbildung 83) sowohl Signale für Cycloocten, sowie Signale für 1,3-Cyclooctadien gefunden worden sind, gibt es zwei mögliche Reaktionspfade. Eine Möglichkeit ist die σ -Bindungsmetathese zwischen der *ortho*-CH-Bindung des nicht cyclometallierten Phenylsubstituenten und der Ir-Alkyl-Bindung (**f**). Durch diese Reaktion wird Cycloocten gebildet, sowie der zweite Phenylligand an das Iridium koordiniert. Ein alternativer Reaktionspfad zur Darstellung des 1,3-Cyclooctadiens ist zunächst

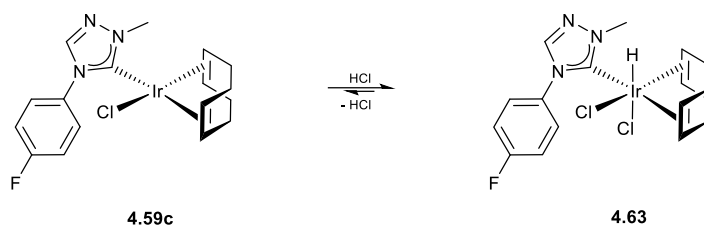
die β -H-Eliminierung einer der eingezeichneten CH-Bindungen, wobei zunächst 1,4-Cyclooctadien entsteht (**f'**). Der gebildete Hydrido-Olefin-Komplex **E** kann nun durch eine weitere Insertion gefolgt von einer weiteren β -H-Eliminierung 1,3-Cyclooctadien bilden. Durch die Abspaltung dieses Cyclooctadiens und formal einem Äquivalent Wasserstoff wird das gleiche Fragment **G** gebildet, wie es durch die Reaktion **f** entsteht. Dieses Fragment kombiniert schließlich mit dem vorher gebildeten $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ zu dem Zielkomplex **4.61a-d** (**g**). In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Reaktion wurde jeweils in gleichen Mengen freies $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und das Ir(III)-Dimer (**4.62a-d**) gefunden, sodass immer ein Teil der Komplexe **4.61a-d** dissoziiert (**h**). Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass in einer NMR-Lösung des Komplexes **4.62a** durch die Zugabe von $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ auch der Komplex **4.61a** zu erkennen ist. Diese Annahme bestätigt das Gleichgewicht aus den Komplexen **4.61** und **4.62** mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

Zur Validierung dieses vorgeschlagenen Mechanismus wurden verschiedene Experimente durchgeführt, um die Einzelschritte nachvollziehen zu können. Reaktionsschritt **a** konnte durch keine Reaktion überprüft werden, da zu keiner Zeit ein Hydridokomplex durch eine oxidierende Addition erhalten werden konnte. Es kann angenommen werden, dass es sich bei diesem Schritt um die erste Reaktion des Mechanismus handelt, denn ohne die oxidierende Addition findet keine Cyclometallierung statt. Zudem zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den verschiedenen Substituenten, dass es sich um eine oxidierende Addition handeln muss. Die folgende Abspaltung von HCl für Schritt **b** wurde durch die Zugabe einer Base zur Reaktion untersucht. Dazu wurde Komplex **4.59c** mit äquimolaren Mengen NEt_3 in Dioxan für mehrere Tage bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. In Dioxan findet ohne die Zugabe der Base die gleiche Reaktion zu den Komplexen **4.61** statt.



Schema 49: Umsetzung von **4.59c** bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ mit äquimolaren Mengen an NEt_3 .

Im Laufe der Reaktion mit NEt_3 fiel ein farbloser Niederschlag aus, welcher isoliert wurde. Bei diesem Niederschlag handelte es sich nicht um den gewünschten Komplex **B**, sondern um das entsprechende Ir(III)-Dimer **4.62c** (Schema 49). In der im Hochvakuum getrockneten Reaktionslösung fand sich das entsprechend gebildete $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$. Ein weiterer essenzieller Reaktionsschritt in dem potentiellen Mechanismus ist die Hydrolyse einer Ir-Carben-Bindung (**c**).



Schema 50: Umsetzung des Komplexes **4.59c** mit äquimolaren Mengen 4N HCl in Acetonitril-d₃.

Zu diesem Zweck wurde **4.59c** in Acetonitril-d₃ gelöst und mit einer äquimolaren Menge einer 4N HCl-Lösung in Dioxan versetzt. Bereits eine Minute nach der Zugabe der HCl-Lösung begann sich ein farbloser Niederschlag zu bilden. Dieser Niederschlag wurde abzentrifugiert und von diesem ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 86). In diesem Spektrum zeigte sich, dass sowohl das Edukt **4.59c** vorhanden war, sowie ein neu gebildeter Komplex und nicht der Carbenvorläufer **4.57c**. In dem Spektrum wurde ein Singulett bei -13.20 ppm detektiert, was für einen Hydridoliganden am Iridium spricht. Der Vergleich der Integrale zeigte, dass ein Hydridoligand auf einen NHC-Liganden und ein Cyclooctadien kommt. In der Reaktionslösung wurde nur noch das Edukt **4.59c** beobachtet. Da der Komplex **4.59c** sehr gut in Acetonitril-d₃ löslich ist, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Niederschlag um den sauberen Hydridokomplex handelt, welcher in Lösung jedoch wieder HCl durch eine reduktive Eliminierung abgibt. Die erhoffte Hydrolyse der Carben-Iridium-Bindung findet dementsprechend bei Raumtemperatur nicht statt, daher wurde die NMR-Probe des Niederschlags **4.63** für eine Stunde bei 70 °C gelagert und anschließend erneut ein ¹H-NMR-Spektrum gemessen. Auffällig war dabei, dass sich das Gleichgewicht der beiden Komplexe wieder auf die Seite von **4.59c** verschoben hatte. In keinem NMR-Spektrum konnte der Triazoliumvorläufer **4.57c** beobachtet werden, da die Eliminierung des HCl zuerst stattgefunden hat.

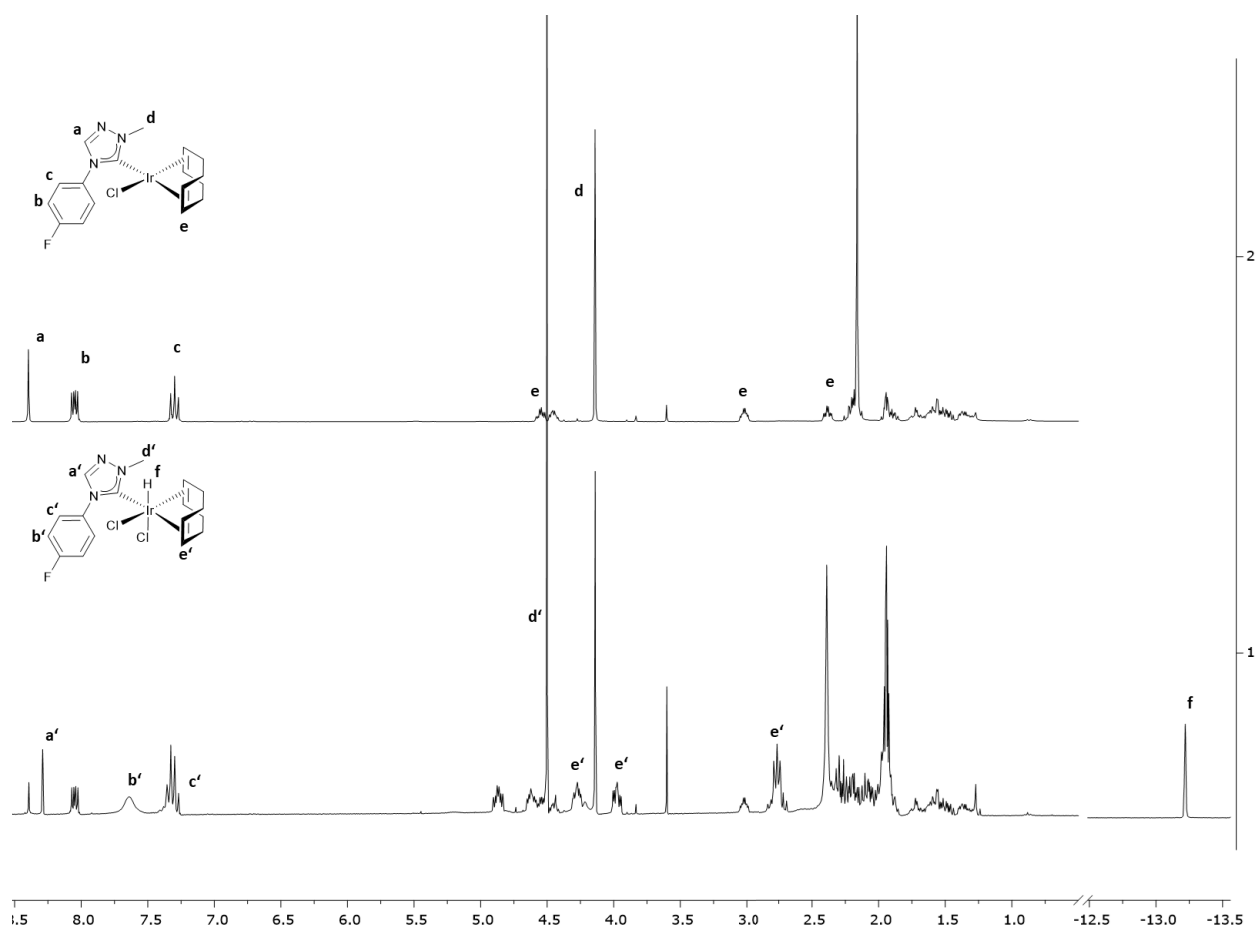


Abbildung 86: ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung **4.59c** (oben) und des ausgefallenen Feststoffes (unten) nach der Zugabe von HCl in Acetonitril-d₃. Die Zuordnung der relevanten Signale ist durch den Lokantensatz angegeben. Singulett bei etwa 3.6 ppm ist Dioxan auf der 4N HCl-Lösung in Dioxan.

Der Komplex **4.63** konnte aus Acetonitril kristallisiert werden und dabei konnten geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Die Molekülstruktur zeigt eindeutig den Hydridokomplex, sowie die Stereochemie des verzerrt oktaedrischen Komplexes (Abbildung 87). Dabei ist der Hydridoligand *trans* zu einem der beiden Chloridoliganden positioniert. Die Bindungslänge Ir1-H1 beträgt 135(3) pm und ist damit einem typischen Bereich für Iridium(III)-Hydrid-Bindungen. Diese Bindungslängen sind in der Literatur jedoch sehr variabel.^[188] Die Bindungslänge Ir1-C1 zeigt mit 204.23(17) pm eine Elongation um etwa 1.5 pm verglichen mit dem Komplex **4.59c**. Zwischen den beiden Ir-Cl Bindungslängen sind große Unterschiede zu erkennen. So ist die Bindungslänge Ir1-Cl1 mit 238.22(7) pm deutlich kürzer als die Bindungslänge Ir1-Cl2 mit 251.83(6) pm. Dieser Unterschied erklärt sich über den starken *trans*-Effekt des Hydridoliganden.^[189] Die verzerrt oktaedrische Koordination zeigt sich in den verschiedenen Bindungswinkel am Iridiumatom, welche zwischen 82.0(13)° (C1Ir1H1) und 93.03(5)° (C1Ir1Cl2) liegen.

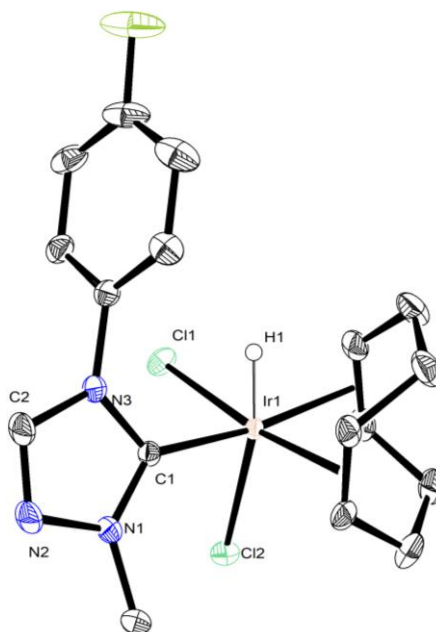


Abbildung 87: Molekülstruktur von **4.63**. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Ein weiterer Schlüsselschritt in dem vorgeschlagenen Mechanismus ist die oxidierende Addition eines Triazoliumvorläufers an den Komplex **B**. Da dieser Komplex nicht dargestellt werden konnte, wurde der kationische Vorläufer **4.57c** mit äquimolaren Mengen $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ohne Base in CD_3CN erhitzt. In einem Zeitraum von 16 Tagen wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktion gemessen und verglichen (Abbildung 88). Die Reaktion lief im Allgemeinen sehr langsam ab, aber es konnte eine oxidierende Addition der C-H-Bindung des Vorläufers an das Iridiumatom beobachtet werden. Ein Hydridokomplex, welcher formal nach der erfolgreichen Addition entsteht, wurde nicht detektiert. Stattdessen zeigte sich im Anschluss an die oxidierende Addition eine Cyclometallierungsreaktion, da für die aromatischen Protonen drei einzelne Signale mit gleicher Intensität gefunden wurden. Um welches Produkt es sich hierbei handelte, konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden, da alle anderen Spektren von vergleichbaren Produkten, wie dem Iridium(III)-Dimer **4.62c**, immer in CDCl_3 gemessen worden sind. Zu einer großen Wahrscheinlichkeit handelte es sich in dem hier vorgestellten Produkt aber um das Iridium(III)-Dimer, da kein koordinierendes Cyclooctadien mehr beobachtet wurde. Zudem zeigte sich in den Spektren auch das Signal der olefinischen Protonen von Cycloocten, welches im Anschluss an die Cyclometallierung entsteht. Das Ziel dieser Reaktion konnte erreicht werden und es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, ohne die Zugabe von Base einen Carbenkomplex zu erhalten und diesen im Anschluss ebenfalls zu cyclometallisieren. Eine oxidierende Addition eines Carbenvorläufers konnte auch schon in der Literatur an Ir(I) erfolgreich durchgeführt werden.^[153]

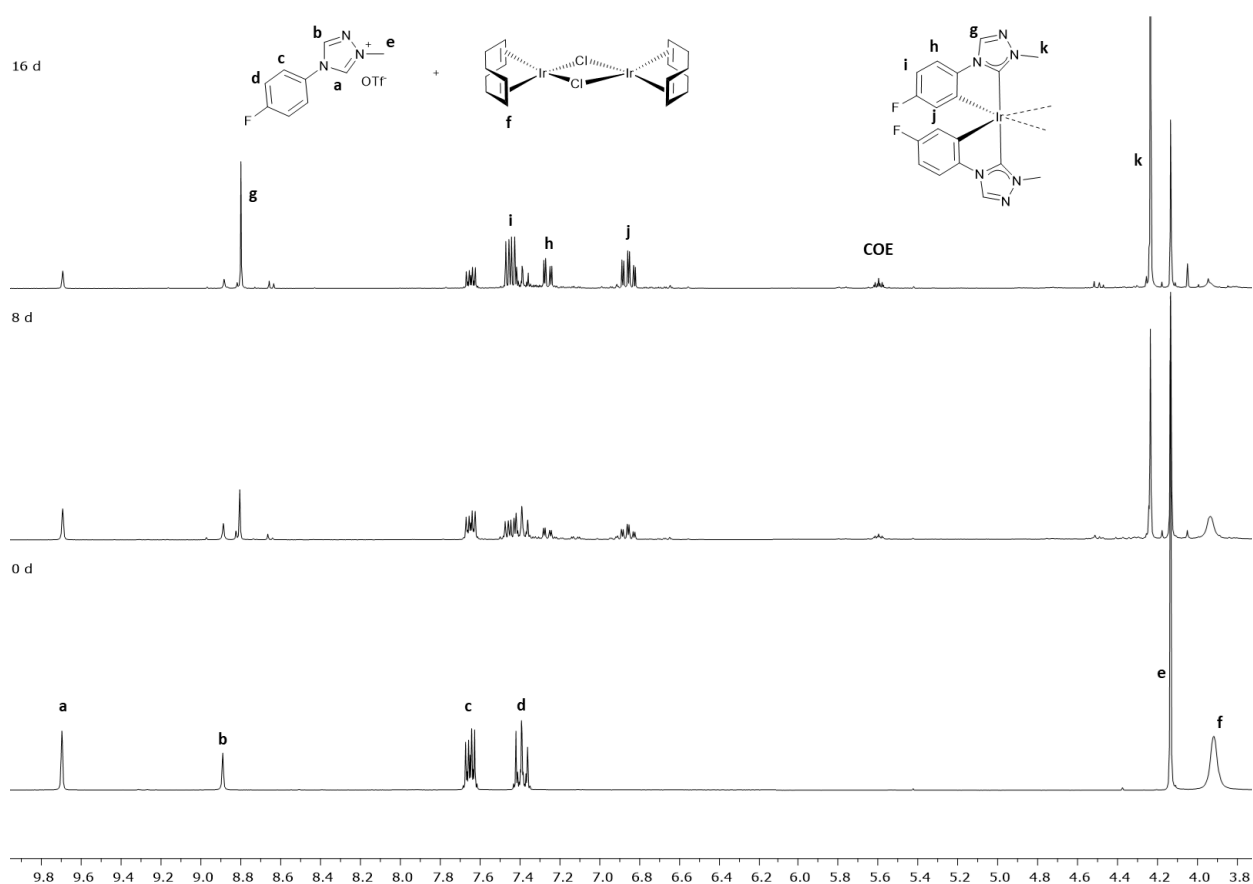


Abbildung 88: ^1H -NMR-Spektren der Reaktion des Vorläufers **4.57c** mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in Acetonitril- d_3 bei $70\text{ }^\circ\text{C}$.

Die weiteren Reaktionsschritte des oben gezeigten Mechanismus konnten bereits durch die NMR-Reaktion gezeigt werden. So fand eine Reduktion des Cyclooctadiens zu Cycloocten statt, sowie eine Isomerisierung des 1,5-Cyclooctadiens zu 1,3-Cyclooctadien. Des Weiteren war in den NMR-Spektren zu erkennen, dass sowohl immer ein Anteil Ir(III)-Dimer und ein Anteil $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ vorlag. Dies spricht für die Spaltung der Komplexe **4.61a-d** zu gewissen Anteilen in die Dimere **4.62a-d** und $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

Diese Beobachtung zeigte sich ebenfalls bei der Synthese der Komplexe **4.61a-d** in siedendem Toluol. Dazu wurden die Komplexe **4.59a-d** in Toluol gelöst und diese anfängliche Suspension für eine gewisse Zeit zum Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung dieses Ansatzes wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und eine Säulenchromatographie durchgeführt. Bei der Verwendung von Diethylether als Eluent war es möglich die Komplexe **4.61a-d** zu erhalten, da das gebildete Ir(III)-Dimer **4.62a-d** nicht durch Diethylether eluiert wird. Jedoch zeigte sich im Anschluss in den ^1H -NMR-Spektren, dass wieder ein Teil der Komplexe **4.61a-d** in **4.62a-d** und $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ dissoziierte. So konnten keine reinen NMR-Spektren der Ir(I)/Ir(III)-Komplexe erhalten werden.

Neben der Darstellung der Komplexe **4.61a-d** in Lösung war es ebenfalls möglich diese unbekannte Reaktion im Feststoff durchzuführen. So wurden in der Elektronenstoß-

Massenspektrometrie (EI-MS) bei verschiedenen Temperaturen sowohl das Edukt **4.59d** (120 °C), Cycloocten (190 °C) und das Produkt **4.61d** (250 °C) detektiert. Zusätzlich wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) der Edukte **4.59a-d** durchgeführt. Während dieser Messung wurde die Probe konstant erhitzt und der Verlust der Masse detektiert (Abbildung 89). Dabei ist auffällig, dass bei jeder Probe zwischen 150 °C und 200 °C etwa 10 % der Masse verloren gingen. Diese 10 % entsprechen in etwa einem C_8H_x -Fragment, welches Cycloocten oder Cyclooctadien zuzuordnen war. Mit den Ergebnissen der Massenspektrometrie kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um das freiwerdende Cycloocten handelt, welches im Laufe der Reaktion entsteht. Die Onsettemperaturen sind, bei welchen die Masseverluste starten, abhängig von dem Substituenten am Phenylring. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Beobachtungen in Lösung durch das Messen der 1H -NMR-Spektren (Abbildung 84). So beginnt das Freiwerden von Cycloocten bei **4.59d** bereits bei etwa 150 °C, wohingegen für **4.59a** der erste Masseverlust bei etwa 190 °C detektiert wird. Da die Reaktion für Fluorsubstituenten deutlich schneller abläuft, wird auch hier der Masseverlust bei geringeren Temperaturen beobachtet.

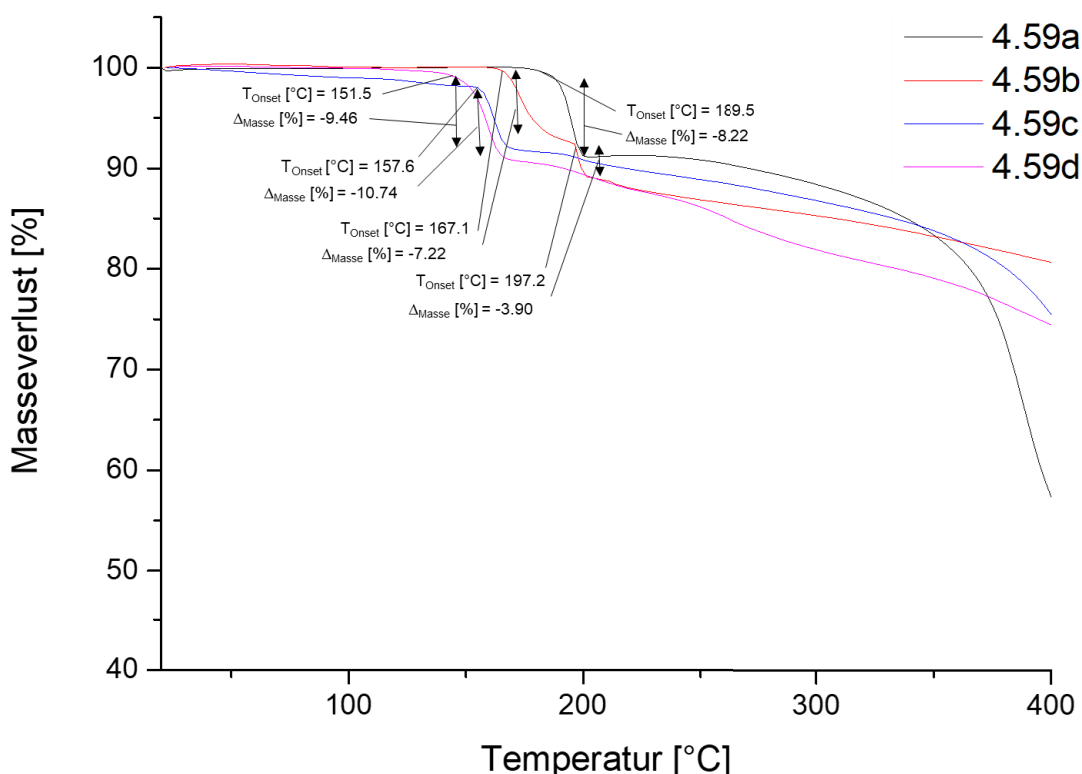


Abbildung 89: Thermogravimetrischeanalysen (TGA) der Reaktion von **4.59a-d** zu **4.61a-d**.

Durch die vielen Versuche und Messungen konnte die Reaktion im Ganzen gut verstanden werden. Der Mechanismus wurde durch die zusätzlich durchgeführten Experimente gestützt und einige der Zwischenschritte bestätigt. So konnte die oxidierende Addition eines Carbenvorläufers an ein Iridium(I)-Fragment gezeigt werden, sowie die Darstellung von Cycloocten und 1,3-Cyclooctadien beobachtet werden. Die Hydrolyse der Iridium-Carben-

Bindung konnte bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden, da das verwendete HCl an den Komplex addierte und einen Hydrido-Komplex ausbildete. Dieser eliminierte bei erhöhten Temperaturen wieder HCl bevor eine reduktive Eliminierung des Carbenvorläufers stattfand. Durch die Zugabe einer Base zu der Reaktionslösung konnte keine Zwischenstufe isoliert werden, sondern nur das Ir(III)-Dimer **4.62c**. Neben den Reaktionen in Lösung fand die Reaktion und die damit verbundene Wanderung eines Carbens von einem Iridium auf ein anderes Iridium ebenfalls im Festkörper statt, was durch EI-MS- und TGA-Messungen gezeigt werden konnte.

4.5.4 Darstellung der lumineszenten Iridium(III)-Komplexe

Für die Synthese von lumineszenten Ir(III)-Komplexen des in der folgenden Abbildung 90 gezeigten Strukturtyps sind die bereits vorgestellten Komplexe **4.61a-d** nicht ökonomisch geeignet. Durch die verschiedenen Oxidationsstufen der beiden Iridiumatome würden bei der Synthese der lumineszenten Komplexe 50 % nicht genutzte Iridiumatome verbleiben. Aus diesem Grund ist der nächste Schritt die gezielte Darstellung der Iridium(III)-Dimere **4.62a-d**, da dort beide Iridiumatome in der gleichen Oxidationsstufe +3 vorliegen und im weiteren Verlauf zu dem lumineszenten Komplexen umgesetzt werden können.

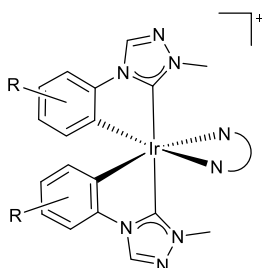
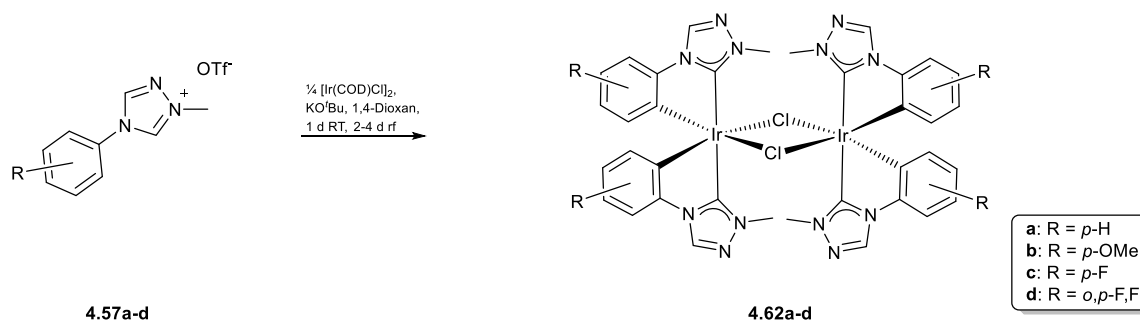


Abbildung 90: Strukturtyp der lumineszenten Ir(III)-Komplexe.

Für die Darstellung der Komplexe **4.62a-d** wurden vier Äquivalente der Carbenvorläufer **4.57a-d** mit einem Äquivalent $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in Gegenwart von vier Äquivalenten KO^tBu umgesetzt. Zunächst wurde die Reaktionslösung für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für, je nach Ansatz, zwei bis vier Tage zum Rückfluss erhitzt (Schema 51). Für diese Reaktion wurden verschiedene Lösungsmittel untersucht, da die Ausbeuten dieser Reaktion relativ gering ausfielen. An Lösungsmitteln wurden THF, Toluol, 2-Ethoxyethanol, Acetonitril, *n*-Butanol und 1,4-Dioxan verwendet. Diese wurden verwendet, da sie im Allgemeinen hohe Siedepunkte besitzen und fast alle aprotisch sind. Der hohe Siedepunkt wurde benötigt, da die Cyclometallierung erst bei erhöhter Temperatur stattfindet. Die besten Ergebnisse wurden mit 1,4-Dioxan als Lösungsmittel erzielt, dabei wurden Ausbeuten von bis zu 35 % für den Komplex **4.62d** erhalten. Alle Komplexe wurden nach dem Abtrennen des

entstandenen KOTfs während der Reaktion säulenchromatographisch mit einer Mischung von THF und *n*-Hexan aufgereinigt.



Schema 51: Darstellung der Ir(III)-Dimerkomplexe **4.62a-d**.

Die erfolgreiche Synthese konnte durch die NMR-Spektren bestätigt werden. Für das in Schema 51 gezeigte Isomer sind alle vier Carbenliganden identisch, sodass in den Spektren jeweils nur ein Signalsatz zu erwarten ist. Exemplarisch ist in der folgenden Abbildung das ¹H-NMR-Spektrum von **4.62c** in CDCl₃ gezeigt. Bei dem Singulett bei 8.56 ppm handelt es sich um das Signal der verbleibenden vier Triazolprotonen. Die folgenden Signale im Bereich von 7.1 bis 5.7 ppm sind den drei aromatischen Protonen der Phenylliganden zuzuordnen und das weitere Singulett der Intensität zwölf bei 4.06 ppm ist den vier Methylgruppen der Triazole zuzuordnen. In diesem Spektrum wird ersichtlich, dass das Produkt diastereomerenrein erhalten werden konnte. Neben den ¹H-NMR-Spektren wurden auch ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen, in welchen die erfolgreiche Synthese des Carbenkomplexes durch das Signal des Carbenkohlenstoffs im Bereich von 175 ppm gestützt werden kann. Für diese Art von Komplexen werden insgesamt 24 verschiedene Isomere erwartet. Die einzelnen Isomere dieser Komplexe sind übersichtlich in der Dissertation von *Markus Jonek*^[158], sowie erweitert in der Bachelorarbeit von *Joscha Nellesen*^[190] dargestellt, sodass diese verschiedenen Isomere hier nicht erneut diskutiert wird.

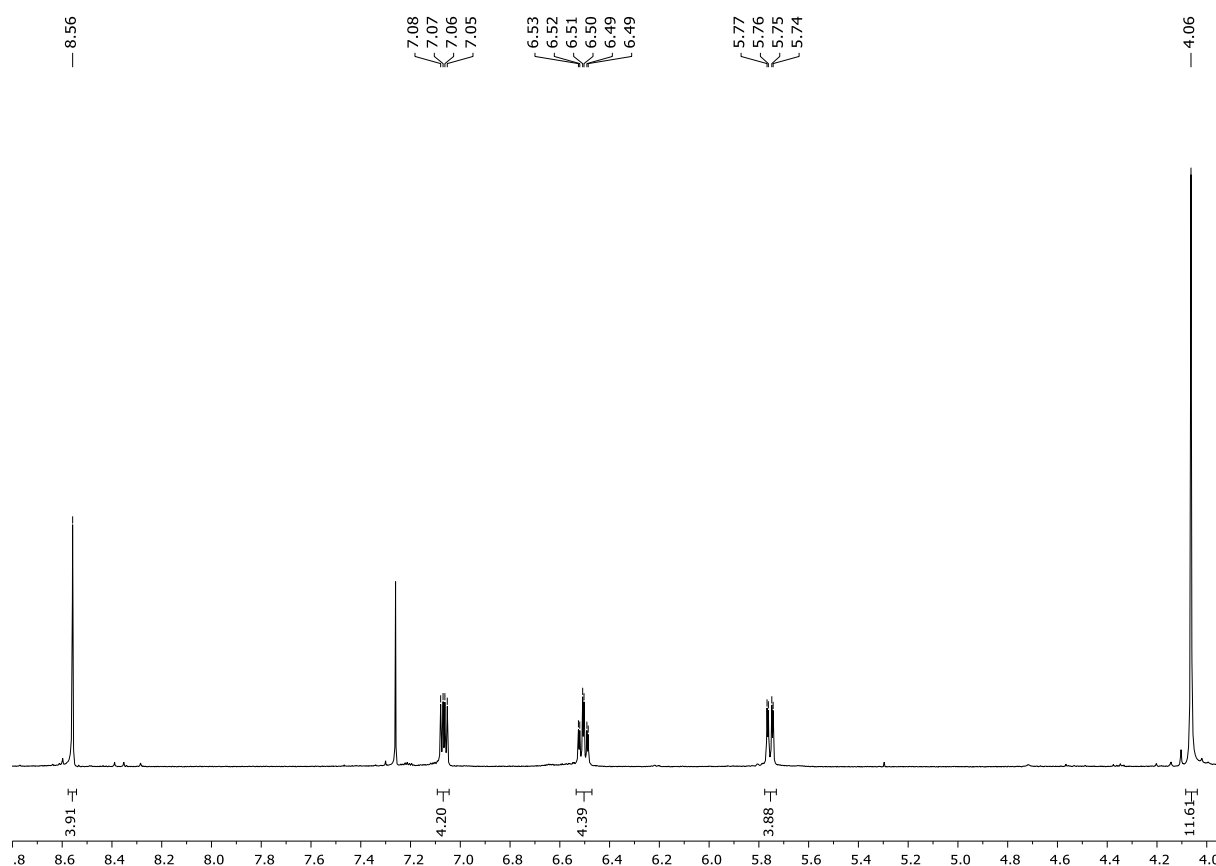


Abbildung 91: ^1H -NMR-Spektrum von **4.62c** in CDCl_3 .

Aus der gezeigten Reaktion von **4.57a** zu **4.62a** konnte ein weiterer Komplex in sehr geringen Ausbeuten isoliert werden. Bei diesem Komplex handelt es sich um den meridionalen trischelat Komplex **4.64a**. Dieser Komplex konnte als farbloses und nicht lumineszentes Pulver erhalten werden. Für die anderen verwendeten Carbovorläufer fiel dieser Komplex in zu geringen Ausbeuten an, sodass lediglich von **4.64a** NMR-Spektren angefertigt werden konnten. In dem zugehörigen ^1H -NMR-Spektrum von **4.64a** zeigt sich, dass die drei cyclometallierten Liganden nicht äquivalent sind, daher muss es sich bei diesem Isomer um den meridionalen Komplex handeln. Die Signale der drei verbliebenen Triazolprotonen werden bei 8.43, 8.38 und 8.30 ppm beobachtet (Abbildung 92). Für die insgesamt zwölf aromatischen Protonen der drei Phenylliganden werden zwölf Signale im Bereich von 7.3 bis 6.6 ppm beobachtet, welche sich zusätzlich überlagern. Für die Methylgruppen werden ebenfalls, wie bei den Triazolprotonen, drei Singulets bei 3.39, 3.29 und 3.23 ppm beobachtet. Da dieser Komplex bei der Bestrahlung mit UV-Licht keine Lumineszenz zeigte, wurde keine gezielte Synthese für diese Komplexe durchgeführt.

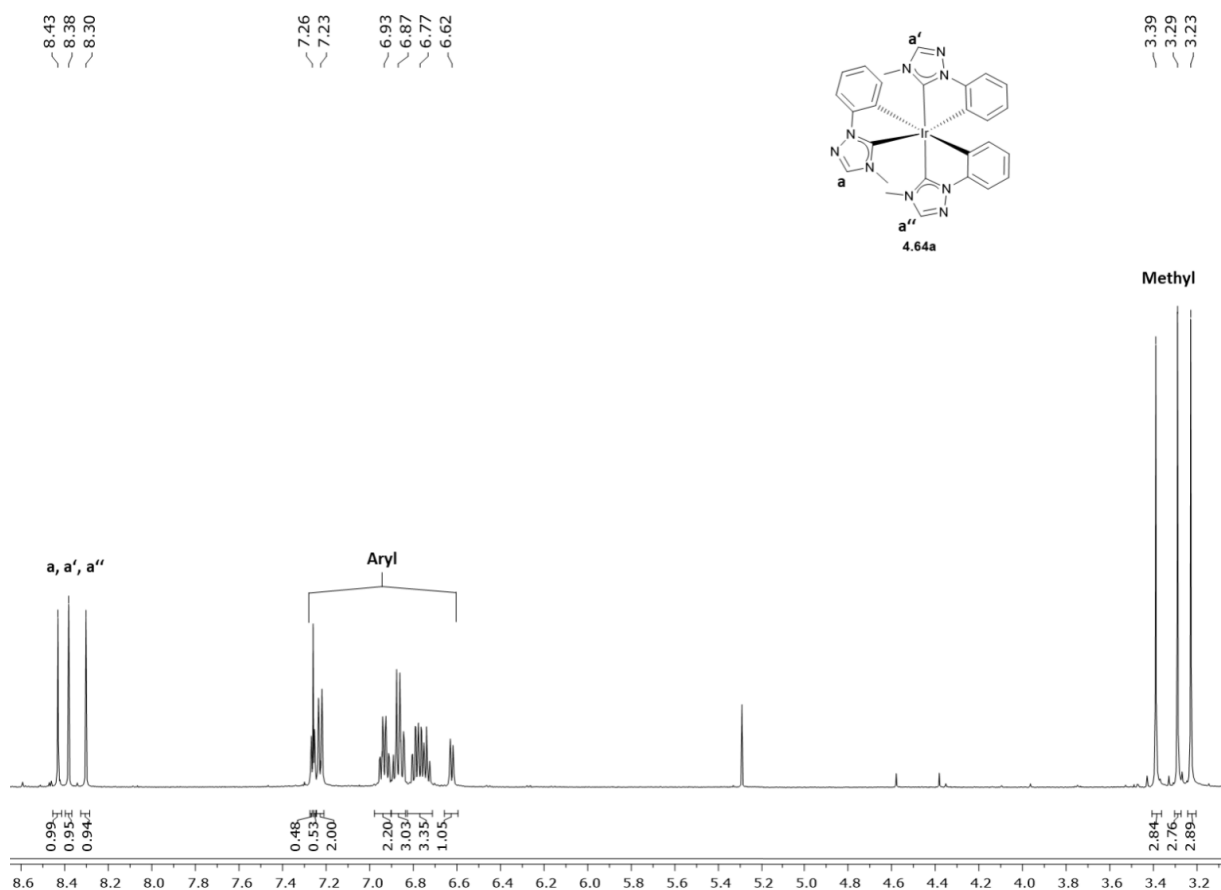


Abbildung 92: ¹H-NMR-Spektrum von **4.64a** in CDCl₃.

Von den Komplexen **4.62a,c,d** konnten durch Lösungsmitteldiffusion einer gesättigten Dichlormethanolösung der Komplexe in *n*-Hexan geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Für **4.62b** gelang die Darstellung von Einkristallen über langsames Verdampfen einer Chloroformlösung des Komplexes. Abbildung 93 zeigt die Molekülstrukturen der Komplexe **4.62a,c,d**. Dabei entsprechen die Molekülstrukturen den aus den NMR-Spektren erwarteten Ergebnissen. Zu erkennen ist die jeweils oktaedrische Geometrie der beiden Iridiumatome, welche durch zwei chelatisierende Phenyltriazolylidenliganden und zwei verbrückende Chloridoliganden koordiniert werden. Es zeigt sich dabei in allen Fällen, dass die Carbenliganden *trans* zueinanderstehen und dementsprechend die Phenylliganden in der Äquatorialebene liegen. Des Weiteren zeigt ein Blick auf die Carbenliganden der beiden Iridiumatome, dass diese parallel ausgerichtet sind, sodass der Abstand der Methylgruppen maximiert wird. Würden die beiden Methylgruppen in die gleiche Richtung zeigen, wäre dies sterisch sehr ungünstig und aus diesem Grund werden diese Isomere nicht gebildet.

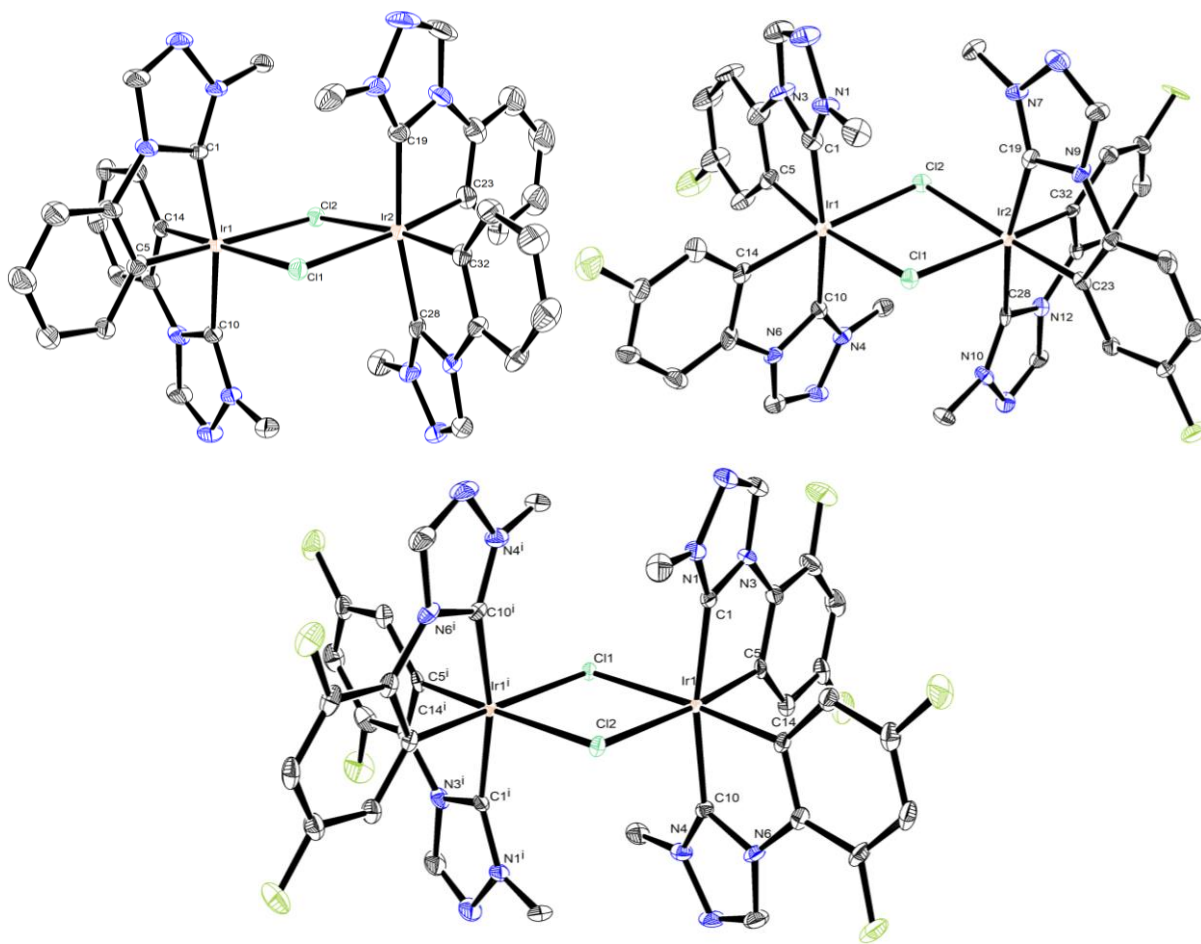


Abbildung 93: Molekülstrukturen der Komplexe **4.62a** (o. l.), **4.62c** (o. r.) und **4.62d** (u.). Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die Geometrien an den beiden Iridiumatomen in den gezeigten Komplexen unterscheiden sich nicht wesentlich von einander und liegen alle in einem ähnlichen Bereich. So finden sich für die Carben-Iridium-Bindungslängen Werte zwischen 202.7(7) und 205.1(7) pm und für die Bindungslängen des Kohlenstoffs des cyclometallierten Liganden Werte zwischen 199.0(7) und 202.9(5) pm (Tabelle 7). Es wird ebenfalls eine nur leicht verzerrt oktaedrische Geometrie gefunden, da die Bindungswinkel zwischen den Carbenen und dem Iridiumatom zwischen 168.05(18) und 170.9(3)° liegen und für den Bindungswinkel in der Äquatorialebene werden Werte zwischen 91.7(3) und 98.50(19)° gefunden. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb des Heterocyclus entsprechen den bisher vorgestellten Werten in den Triazolylidenkomplexen. Die Bindungslängen entsprechen ebenfalls denen der Literatur für ähnliche imidazolylidenbasierte Ir(III)-Dimerkomplexe.^[191]

Tabelle 7: Übersicht ausgewählter Bindungslängen und -winkel der Komplexe **4.62a,c,d**.

	Bindungslänge [pm]			Bindungswinkel [°]		
	4.62a	4.62c	4.62d	4.62a	4.62c	4.62d
C1-Ir1	204.1(4)	203.2(7)	203.0(4)			
C5-Ir1	201.6(4)	199.0(7)	200.9(5)			
C10-Ir1	204.3(5)	203.4(7)	202.7(4)			
C14-Ir1	202.9(5)	202.1(8)	202.7(5)			
C19-Ir2	202.2(5)	205.1(7)				
C23-Ir2	203.5(4)	201.2(7)				
C28-Ir2	202.8(5)	202.7(7)				
C32-Ir2	202.5(5)	201.6(7)				
C1-Ir1-C10				168.05(18)	170.9(3)	168.92(17)
C5-Ir1-C14				94.50(18)	92.6(3)	93.56(19)
C19-Ir2-C28				168.37(19)	169.0(3)	
C23-Ir2-C32				98.50(19)	91.7(3)	

Eine Ausnahme in den Molekülstrukturen der Komplexe **4.62** bildet das methoxysubstituierte Derivat **4.62b**. Die dabei gefundene Molekülstruktur zeigt nicht den erwarteten Strukturtyp eines Ir(III)-Dimers, sondern es bildet durch die Kristallisation ein Ir(III)-Tetramer in der Raumgruppe $I4_1/a$ (Abbildung 94). Im Vergleich zu den Dimerkomplexen wurde eine Bindung der verbrückenden Chloridoliganden gespalten, sodass diese nur noch monodentat an ein Iridiumatom koordinierten. Die nun freie sechste Koordinationsstelle wurde durch ein Stickstoffatom eines Triazolheterocyclus besetzt. Dabei werden in der gezeigten Struktur zwei verschiedene Chelatliganden unterschieden. Eine Sorte der Liganden koordiniert weiterhin zweizählig und sitzt auf den äußeren Ecken des Quadrats und die andere Art der Chelatliganden koordiniert nun insgesamt an drei Stellen an Iridiumatome. Zwei koordinative Bindungen werden weiterhin durch das Carben und den cyclometallierten Phenylring ausgebildet und die neue koordinative Bindung des Stickstoffatoms des Triazols wird zu einem anderen Iridiumatom ausgebildet. Aufgrund der Bindungswinkel wird ein Quadrat ausgebildet, bei welchem symmetriebedingt die Chloridoliganden alternierend in verschiedene Raumrichtungen zeigen. Der Abstand der Iridiumatome zueinander beträgt 648.77(18) pm (6.4877(18) Å), sodass sich die Größe des Quadrates auf 42.10 Å² beläuft. Für die Bindungslängen des Carbenliganden auf den Ecken finden sich Werte für die Bindung C1-Ir1 von 203.5(9) pm und für die Bindung C5-Ir1 202.8(6) pm. Diese Bindungslängen weichen unwesentlich von den oben beschriebenen Ir(III)-Dimerkomplexen ab.

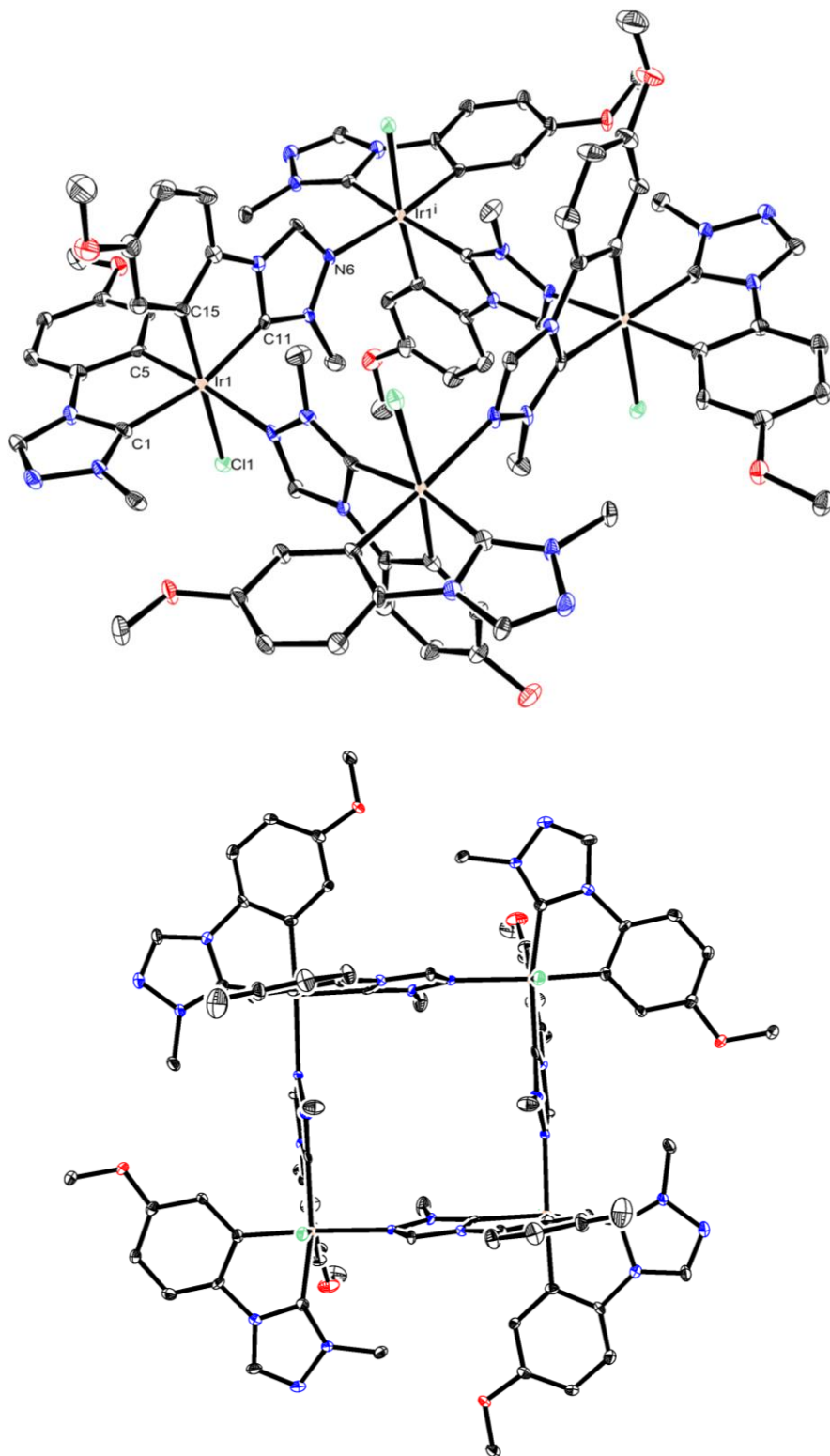
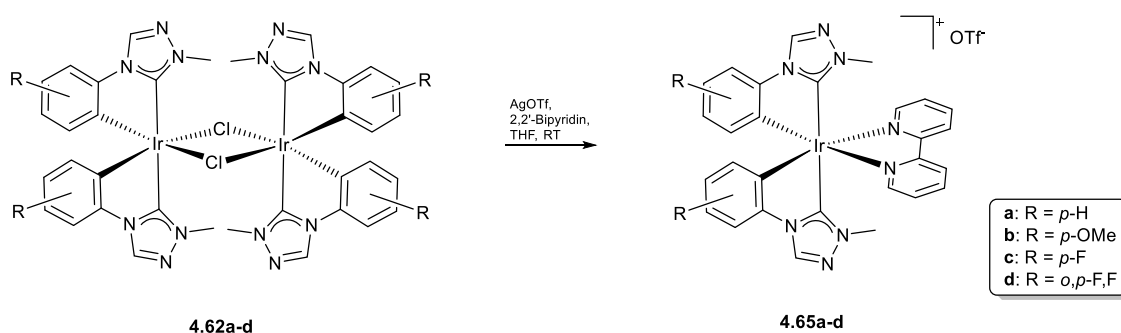


Abbildung 94: Molekülstruktur von **4.62b**. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittel sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die Bindungslängen des anderen chelatisierenden Carbenliganden betragen für C11-Ir1 204.4(6) pm und für C15-Ir1 203.6(7) pm und sind damit innerhalb des Komplexen minimal verlängert verglichen mit dem anderen Liganden. Diese leichte Verlängerung der Bindungslängen kann durch die weitere dritte Koordination des Liganden und der daraus

folgenden Verringerung der Elektronendichte des Liganden erklärt werden. Für die Bindung des Iminstickstoff N6 an das Iridium findet sich eine Bindungslänge von 222.8(6) pm, welche damit deutlich länger ist als der Rest der Kohlenstoff-Iridium Bindungen.



Schema 52: Darstellung der lumineszenten Ir(III)-Komplexe **4.65a-d**.

Die Komplexe **4.62a-d** konnten nun anschließend verwendet werden, um lumineszente Ir(III)-Komplexe darzustellen. Dazu wurden die Komplexe **4.62a-d** zusammen mit zwei Äquivalenten AgOTf und zwei Äquivalenten 2,2'-Bipyridin in THF gelöst (Schema 52). Durch das AgOTf wurden die Chloridoliganden abstrahiert und es fiel schwerlösliches AgCl aus. Die freigewordenen Koordinationsstellen füllte der Chelatligand 2,2'-Bipyridin aus. Der Ansatz wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, woraufhin das Lösungsmittel anschließend im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan über Celite® filtriert wurde. Um noch vorhandenes überschüssiges Bipyridin zu entfernen, wurde über eine kurze Säule aus Aluminiumoxid filtriert. Zunächst wurde mit Dichlormethan als Eluent, wobei in diesem Lösungsmittel nur das Bipyridin eluiert und anschließend wurde auf das Lösungsmittel Acetonitril gewechselt. Die vollständige Elution des Produktes konnte durch das Bestrahlen der Säule mit UV-Licht überprüft werden, da die Komplexe **4.65a-d** eine starke Lumineszenz in Lösung aufwiesen. Die Komplexe konnten in sehr guten Ausbeuten von bis zu 99 % elementaranalysenrein erhalten werden. Aufgrund der Symmetrie des Komplexes werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die beiden Carbenliganden ein Signalsatz, sowie für das Bipyridin vier Signale erwartet. Exemplarisch ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **4.65d** in der folgenden Abbildung gezeigt. Das Triazolproton (**a**) der Carbenliganden wird als Dublett bei 8.81 ppm detektiert. Das Dublett wird durch die räumliche Kopplung zu einem Fluoratom erzeugt. Die beiden übrigen aromatischen Protonen des cyclometallierten Phenylrings (**f**, **g**) werden als Dublett von Dublett von Dublett bei 6.76 und 6.01 ppm detektiert. Für die Methylgruppe (**h**) des Liganden wird ein Singulett bei 3.15 ppm beobachtet. Für den Bipyridinliganden (**b-e**) werden vier Signale im Bereich von 8.5 bis 7.5 ppm detektiert, wobei sich zwei der Signale überlagern.

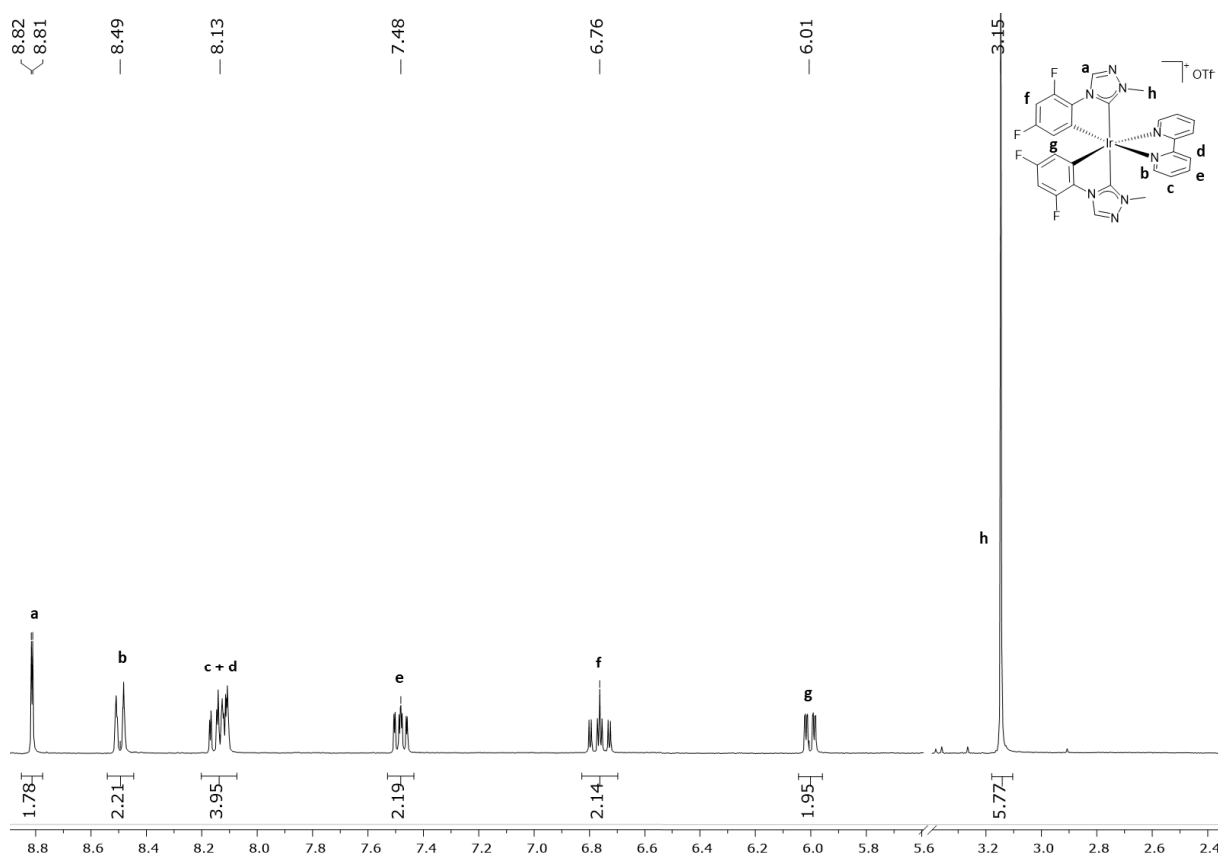


Abbildung 95: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **4.65d** in Acetonitril- d_3 .

Die Komplexe **4.65a-d** konnten durch Lösungsmitteldiffusion einer gesättigten Dichlormethanolösung des Komplexes und *n*-Hexan kristallisiert werden. Die Einkristalle eigneten sich für die Röntgendiffraktometrie, sodass die Molekülstrukturen aufgeklärt werden konnten. Im Folgenden werden nur zwei der Komplexe diskutiert, da diese sich in ihrer Geometrie wenig unterscheiden. Zusätzlich wurden jedoch für Verbindung **4.65c** zwei verschiedene Polymorphe gefunden, welche eine verschiedene Emissionswellenlänge im Festkörper aufweisen. In Abbildung 96 ist die Molekülstruktur von Verbindung **4.65d**, sowie zwei Einkristalle unter der Bestrahlung mit UV-Licht gezeigt. Die Einkristalle weisen eine starke blaue Lumineszenz auf. In der Molekülstruktur ist die verzerrt oktaedrische Koordination des Iridium(III)atoms gut zu erkennen. Die Längen der Carben-Iridium-Bindung betragen 203.4(4) (C1-Ir1) und 203.7(4) pm (C10-Ir1) und weisen damit keine Veränderung verglichen mit den Komplexen **4.62a-d** auf. Auch für die Kohlenstoff-Iridium-Bindungen des cyclometallierten Phenylringes werden keine Unterschiede zu dem Ir(III)-Dimerkomplexen gefunden (203.3(5) pm für C5-Ir1 und 204.6(4) pm für C14-Ir1). Die beiden Stickstoff-Iridium-Bindungen sind um ein wenige Pikometer länger als die restlichen Iridium-Bindungen (211.7(4) pm N7-Ir1 und 211.3(4) pm N8-Ir1). Der Bindungswinkel C1-Ir1-C10 ist mit 168.00(17)° in unverändert zu dem Ir(III)-Dimer **4.62d**.

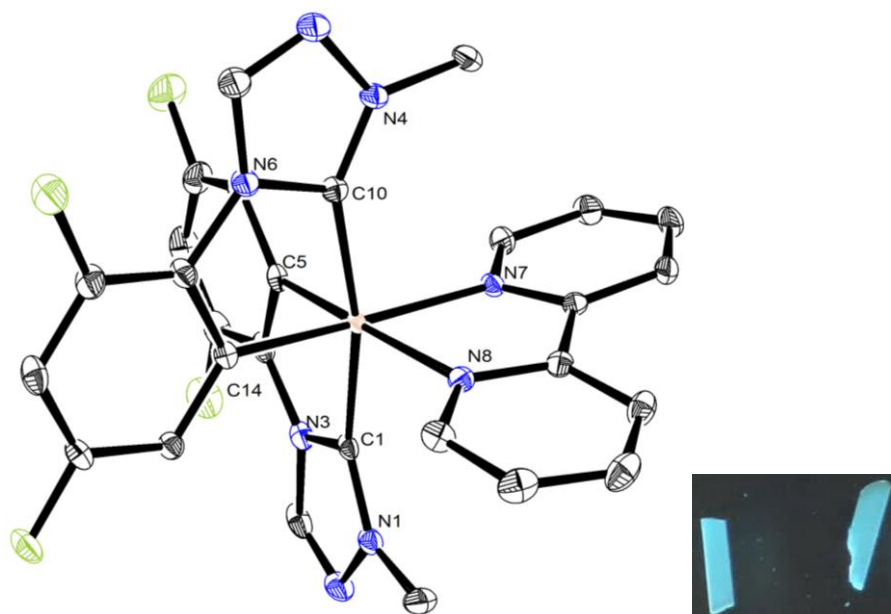


Abbildung 96: Molekülstruktur von **4.65d**. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und das Gegenion sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Rechts: Einkristalle unter Bestrahlung mit UV-Licht.

Eine weitere Beobachtung wurde bei der Kristallisation von Verbindung **4.65c** festgestellt. Die Bestrahlung der Einkristalle mittels UV-Licht zeigte, dass sowohl Kristalle blaues Licht emittierten, sowie Kristalle vorlagen, welche grünes Licht emittierten (Abbildung 97). Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich hierbei um den gleichen Komplex handelt, jedoch verschiedene Raumgruppen vorlagen. So kristallisierten die grün lumineszierenden Kristalle in der Monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und die blau lumineszierenden Kristalle in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$. Für die Bindungslängen an den Iridiumatomen ergeben sich kaum Unterschiede zwischen den beiden Komplexen. Im Rahmen der Messungengenauigkeit sind die Bindungen gleich lang und unterscheiden sich auch nicht wesentlich von den vorgestellten Bindungen der Verbindung **4.65d**. Im Bipyridinliganden liegt ein Unterschied in den beiden Strukturen vor, sodass der Torsionswinkel zwischen den beiden Aromaten in den grün lumineszierenden Kristallen $12.7(5)^\circ$ beträgt und in den blau lumineszierenden Kristallen $4.92(14)^\circ$. Jedoch ist der größte Unterschied, welcher ausschlaggebend für die unterschiedliche Lumineszenz sein kann, der Abstand des Triflatgegenions zum Bipyridinliganden. Für den grün lumineszierenden Einkristall wird ein kürzester Bindungsabstand eines Sauerstoffatoms des Triflats zu einem Proton des Bipyridins von 263.3 pm gefunden. Ein um 32 pm kürzerer Bindungsabstand von 230.8 pm wird für den blau lumineszierenden Kristall gefunden. Die nähere Koordination des Triflatanions scheint einen Einfluss auf die Energetische Lage des LUMOs zu haben, sodass dieses anscheinend in seiner Energie angehoben wird, was zu einer hypsochromen Verschiebung der Emission führt.

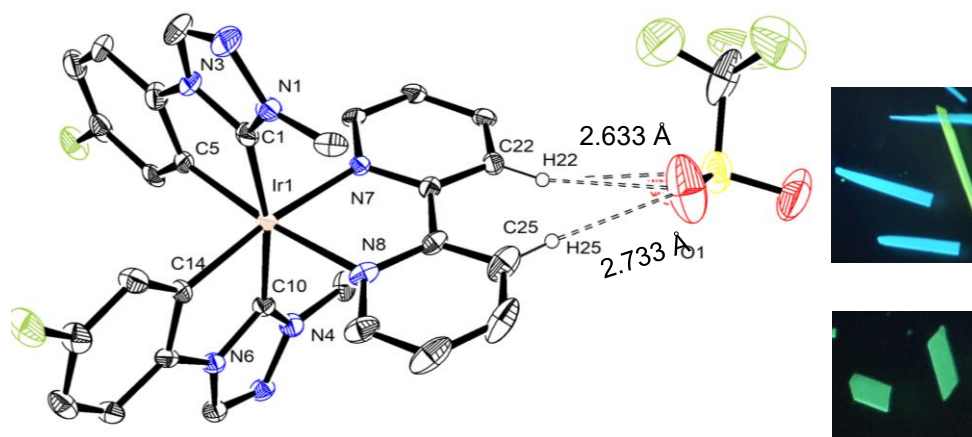


Abbildung 97: Molekülstruktur von **4.65c** der grün lumineszierenden Einkristalle. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Rechts oben: Ausschnitt des Kristallisationsansatzes unter UV-Licht. Rechts unten: Ausgewählte grün lumineszierende Einkristalle unter UV-Licht.

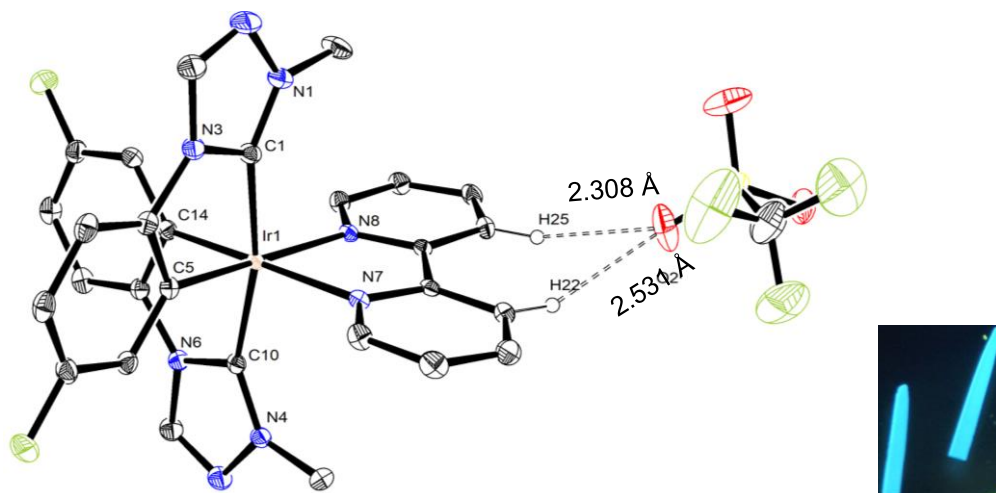


Abbildung 98: Molekülstruktur von **4.65c** der blau lumineszierenden Einkristalle. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Rechts: Einkristalle unter Bestrahlung mit UV-Licht.

Auch während der Synthese konnte festgestellt werden, dass in einem Fall ein grün lumineszierendes Pulver entstand und in einem anderen Fall ein blau lumineszierendes Pulver. Jedoch unterschieden sich die Synthesen in keinem Schritt und es wurde ebenfalls nicht durch Ausfällen mit *n*-Hexan erreicht, dass in einer Probe sowohl grün als auch blau lumineszierendes Produkt vorlagen. Die Phasenreinheit der jeweiligen Pulver wurde durch PXRD-Messungen untersucht. Dabei zeigte sich, dass das Pulver, welche eine blaue Lumineszenz zeigten als phasenreine Pulver erhalten werden konnten. Für das Pulver der Grün lumineszierenden Phase stimmt das Pulverdiffraktogramm nicht exakt mit der Simulation aus den Einkristalldaten überein (Abbildung 99).

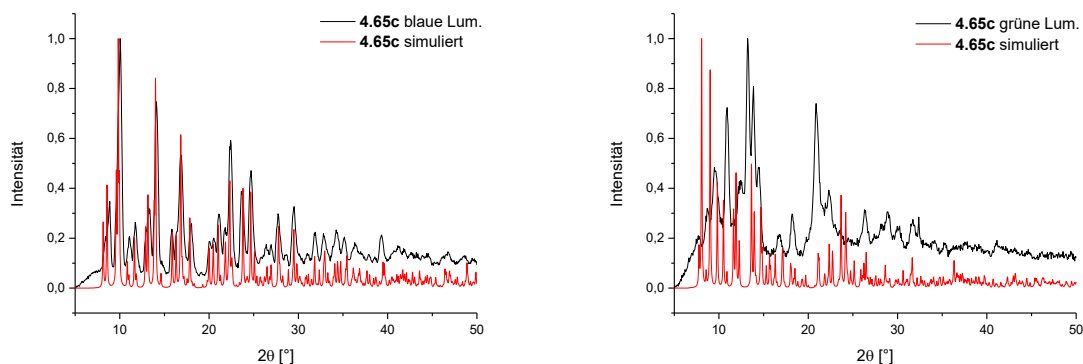
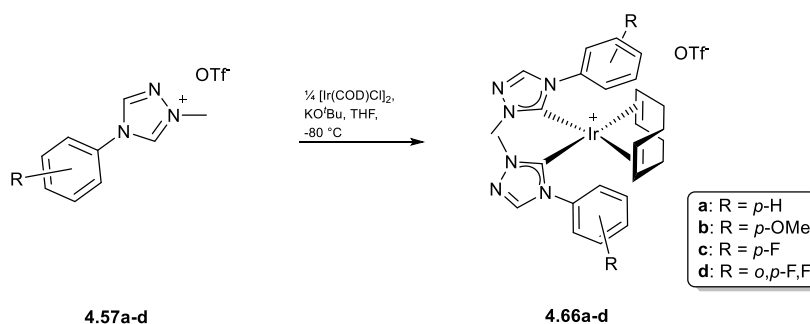


Abbildung 99: Pulverdiffraktogramme der verschiedenen lumineszierenden Pulver der Verbindung **4.65c**.

Da die Ausbeuten der Komplexe **4.62a-d** nicht erhöht werden konnten, wurde eine Alternative Route zur Darstellung der Komplexe **4.65a-d** untersucht. Dazu wurden Bis-NHC-Iridium(I)-Komplexe, wie sie für Imidazolidene schon häufig beschrieben wurden,^[192] dargestellt. Der Vorteil über diese Route könnte sein, dass bereits das richtige Verhältnis von Carben zu Iridium für die lumineszenten Komplexe vorhanden ist. Zur Synthese wurden die Carbenvorläufer **4.57a-d** mit $\frac{1}{4}$ $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und KO^tBu bei tiefen Temperaturen umgesetzt (Schema 53). Nach der Aufarbeitung konnten die kationischen Komplexe **4.66a-d** in sehr guten Ausbeuten elementaranalysenrein erhalten werden.



Schema 53: Darstellung der kationischen Komplexe **4.66a-d**.

In den ^1H -NMR-Spektren zeigte sich die zu erwartende Stöchiometrie von NHC zu Cyclooctadien von 2:1. Des Weiteren wurden aufgrund der erhöhten Symmetrie im Vergleich zu den Komplexen **4.59a-d** im ^1H -NMR-Spektrum für das Cyclooctadien nur noch vier Multipletts anstelle der acht Multipletts beobachtet. Außerdem wurde nur ein Signalsatz für die beiden Carbenliganden im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum detektiert. Zusätzlich zeichneten sich die Komplexe **4.66a-d** durch intensive Farben von Orange bis Rot aus. Von allen Komplexen **4.66a-d** konnten durch eine Lösungsmitteldiffusion einer Acetonitrillösung der Komplexe und Diethylether Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Da sich die Geometrien der Komplexe kaum voneinander unterscheiden, werden hier nur zwei der Molekülstrukturen diskutiert und die restlichen werden in Kapitel 7.5 aufgelistet. In Abbildung

100 sind die Molekülstrukturen der Komplexe **4.66b** und **4.66d** gezeigt. Gut zu erkennen ist die quadratisch planare Koordinationsgeometrie des Iridium(I)atoms und die Koordination der zwei Carbenliganden, welche noch nicht cyclometalliert sind. Die beiden Carbenliganden in den Strukturen liegen nahezu coplanar zu der gegenüberliegenden olefinischen Bindung des Cyclooctadiens. Die Torsionswinkel zwischen den Carbenen und den olefinischen Bindungen betragen zwischen $18.76(11)^\circ$ und $24.49(11)^\circ$. Für die Bindungslänge zwischen dem Carben und dem Iridiumatom werden in der Molekülstruktur **4.66b** Werte von $204.2(6)$ pm (C1-Ir1) und $204.8(6)$ pm (C11-Ir1) gefunden. Für das entsprechende Derivat **4.66d** betragen die Bindungslängen $203.28(14)$ pm (C1-Ir1) und $202.63(14)$ pm (C10-Ir1). Die quadratisch planare Koordination wird gut durch den Bindungswinkel zwischen den beiden Carbenen deutlich, welcher für **4.66b** $91.4(2)^\circ$ und für **4.66d** $89.34(11)^\circ$ beträgt.

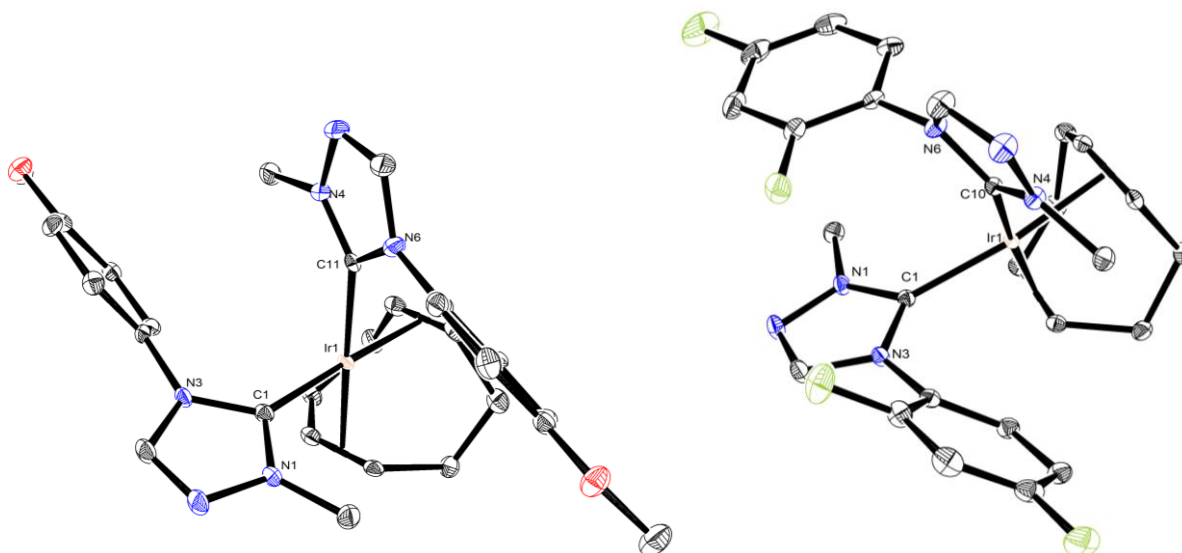
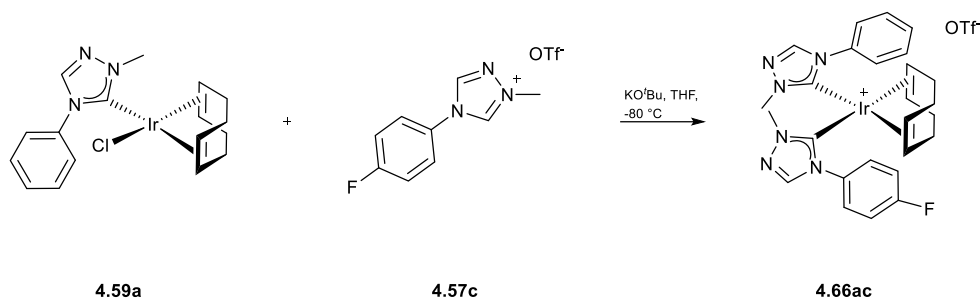


Abbildung 100: Molekülstrukturen von **4.66b** (links) und **4.66d** (rechts). Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und das Gegenion sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Neben den Komplexen **4.66a-d**, bei welchen beide Carbene identisch sind, war es möglich durch die Umsetzung von **4.59a** mit einem weiteren Äquivalent Carbenvorläufer **4.57c** und KO^tBu einen Bis-NHC-Iridium(I)-Komplex mit zwei verschiedenen Carbenen darzustellen (Schema 54). Die Ausbeute in dieser Reaktion betrug 82 % eines elementaranalysenreinen orangenen Pulvers.



Schema 54: Darstellung von Komplex **4.66ac**.

Die erfolgreiche Koordination von zwei verschiedenen Carbenen zeigte sich in den NMR-Spektren der Verbindung. Für die Methylgruppen sowie die Triazolprotonen wurden jeweils zwei Singulets der gleichen Intensität im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet. Im aromatischen Bereich des Spektrums überlagerten die Signale der aromatischen Protonen der beiden Phenylringe, sodass lediglich zwei Multipletts beobachtet wurden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte ebenfalls die Koordination von zwei verschiedenen Carbenen, da insgesamt 14 Signale für die beiden Carbene detektiert wurden. Auch von dieser Verbindung war es möglich durch Lösungsmitteldiffusion von Acetonitril und Diethylether geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie zu erhalten (Abbildung 101). Hier zeigt die Molekülstruktur die quadratisch planare Koordination des Iridiumatoms. Die beiden Heterocyclen sind dabei nahezu coplanar, mit einer Torsion von $19.4(5)^\circ$ und $21.3(5)^\circ$, zu den olefinischen Bindungen des Cyclooctadiens orientiert. Bei den Bindungslängen zeigt sich kein Unterschied zwischen den beiden unterschiedlichen Carbenen. Für die Bindung C1-Ir1 wird eine Bindungslänge von $203.7(6)$ pm gefunden und für C10-Ir1 eine Länge von $203.7(5)$ pm. Die restlichen Bindungslängen unterscheiden sich nicht von den vorher vorgestellten Komplexen.

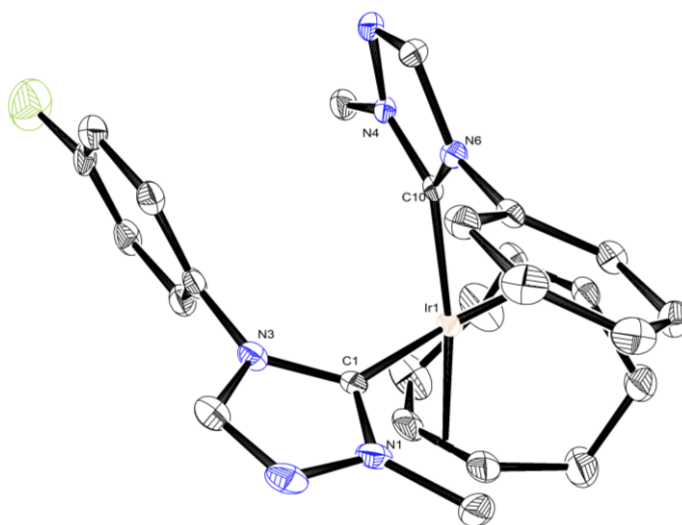
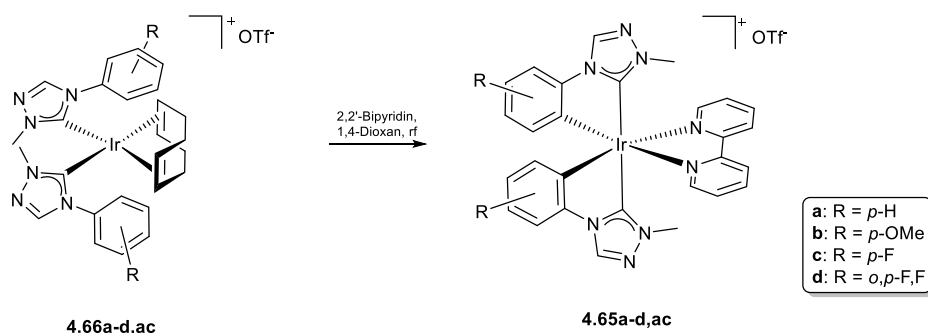


Abbildung 101: Molekülstruktur von **4.66ac**. Schwingungsellipsoide für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und das Gegenion sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Aus den Komplexen **4.66a-d,ac** wurde versucht durch die Umsetzung mit 2,2'-Bipyridin in 1,4-Dioxan die Komplexe **4.65a-d,ac** darzustellen (Schema 55). Dazu wurden die Verbindungen des Typs **4.66** zusammen mit äquimolaren Mengen 2,2'-Bipyridin in 1,4-Dioxan gelöst und zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der Ansatz analog zur anderen Synthese über Aluminiumoxid gesäut. Es konnte jedoch kein reines Produkt erhalten werden. Von den verschiedenen Komplexen **4.65** sind insgesamt drei verschiedene Diastereomere und deren Enantiomere denkbar, bei welchen zum einen die beiden Carbene *trans* zu einander stehen. In einem anderen Isomer stehen die beiden Phenylliganden *trans* zu einander und in einem dritten Diastereomer stehen sowohl die Carbene als auch die Phenylliganden *cis* zu einander. In der vorher beschriebenen Synthese in Schema 52 wurde nur ein Isomer erhalten, da die Ir(III)-Dimere **4.62a-d** schon in der Konfiguration der *trans*-ständigen Carbene vorlagen. In dieser hier beschriebenen Route ist keine präkonformativ in dem quadratisch planaren Komplex möglich, sodass alle möglichen Isomere in der Reaktion entstehen können.



Schema 55: Darstellung der Komplexe **4.65a-d,ac** ausgehend von den kationischen Iridium(I)-Komplexen **4.66a-d,ac**.

Die Auswertung der NMR-Spektren zeigt, dass alle Isomere gebildet wurden, sowie ein weiteres Nebenprodukt, welches nicht abgetrennt werden konnte. Auch die Säulenchromatographie zur Auftrennung der verschiedenen Isomere konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Es konnte kein Produkt isoliert werden, welches isomerenrein ist. Aus diesen Gründen wurde dieser Syntheseweg nicht weiterverfolgt.

4.5.5 Photophysikalische Eigenschaften der lumineszenten Iridium(III)-Komplexe

Die schon unter UV-Licht lumineszenten Iridiumkomplexe **4.65a-d** wurden verwendet, um in Lösung Absorptions- und Emissionsspektren zu messen. Die Bestrahlung der Pulver der entsprechenden Komplexe zeigte schon optisch, dass der Substituent am Phenylligand einen großen Einfluss auf die Emissionswellenlänge des Komplexes ausübte. Dabei bewirkte ein elektronenschiebender Substituent am Phenylring eine Rotverschiebung und ein elektronenziehender Substituent eine Blauverschiebung der Emission. So zeigte sich in den Kristallen, dass die Verbindungen **4.65a** und **4.65b** eine gelbe/orangene Lumineszenz aufwiesen. Die Verbindung **4.65c** kristallisierte in zwei verschiedenen Polymorphen, welche zum einen grünes

und zum anderen blaues Licht emittierte. Für den am stärksten elektronenziehenden Substituenten **4.65d** wurden nur blau lumineszierende Einkristalle erhalten. Für die Absorptions- und Emissionsmessungen wurden die Komplexe in Dichlormethan gelöst. Die Lösungen sind unter der Bestrahlung mit UV-Licht stark lumineszent und die unterschiedlichen Emissionsfarben können beobachtet werden (Abbildung 102).



Abbildung 102: Lösungen der lumineszierenden Ir(III)-Komplexe in Dichlormethan unter der Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm. V.l.n.r. **4.65d**, **4.65c**, **4.65a**, **4.65b**.

Für die genaue Bestimmung des Emissionsverhaltens der Komplexe wurden zunächst Absorptionsspektren und anschließend Emissionsspektren in Dichlormethan gemessen. Aus den Absorptionsspektren konnten die Wellenlängenbereiche detektiert werden, in welchem die Komplexe Licht absorbierten und daher dort angeregt werden können. Aus den Emissionsspektren wurde der Wellenlängenbereich deutlich, in welchem die Komplexe Licht emittierten. In der folgenden Abbildung 103 sind die Ergebnisse der Absorptions- und Emissionsmessungen dargestellt. Für alle Komplexe werden im Bereich zwischen etwa 470 und 300 nm Absorptionsbanden detektiert. Die Absorptionen im Bereich von 280 bis etwa 320 nm können $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen (^1LC) der aromatischen Liganden zugeordnet werden, wie es der Vergleich mit ähnlichen kationischen tris-cyclometallierten Komplexen in der Literatur zeigt.^[193] Für den Bereich der Absorption bis 450 nm werden $^1\text{MLCT}$ - und $^3\text{MLCT}$ -Übergänge erwartet.^[194] Diese zeigen einen deutlich geringeren Extinktionskoeffizienten als die ^1LC -Übergänge im kurzwelligeren Bereich. Durch die hohe ISC-Rate besitzen die MLCT Zustände sowohl Singulett- als auch Triplettcharakter. In den Absorptionsspektren wird zusätzlich deutlich, dass elektronenziehende Substituenten die Absorption zu kürzeren Wellenlängen verschieben (Bereich zwischen 350 und 400 nm), was ebenfalls in der Farbe der Pulver der Produkte deutlich wird, so konnten **4.65a** und **4.65b** als gelbe Pulver erhalten werden und **4.65c** und **4.65d** lediglich als blassgelbe Pulver.

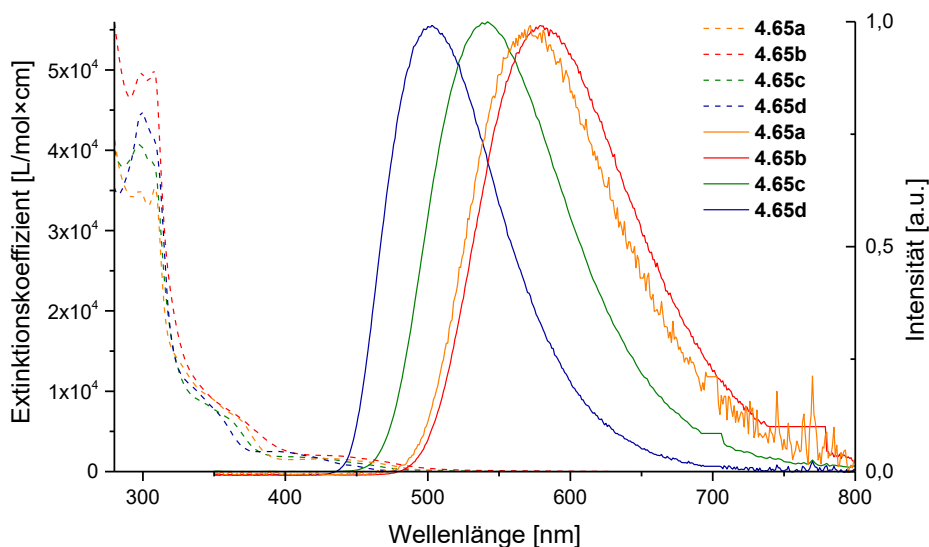


Abbildung 103: Zusammenstellung der Absorptionsspektren (gestrichelt) und der Emissionsspektren (durchgezogene Linien) der Komplexe **4.65a-d**. Die Emissionsspektren wurden bei einer Anregungswellenlänge (λ_{ex}) von 350 nm für **4.65b,c,d** und einer Anregungswellenlänge von 380 nm für **4.65a** ausgewählt.

In Abbildung 103 sind zusätzlich zu den Absorptionsspektren die jeweiligen Emissionsspektren gezeigt. Diese Emissionsbanden sind erwartungsgemäß zu höheren Wellenlängen verschoben verglichen mit der Absorption (*Stokes-Verschiebung*). Denn die Absorption führt zu einer Anregung in höhere Energieniveaus, aus welchen zunächst eine strahlungslose Schwingungsrelaxation in den Grundschwingungszustand des angeregten Zustandes erfolgt und aus diesem erfolgt die Fluoreszenz bzw. in diesen Fällen die Phosphoreszenz (Regel nach *Kasha*).

Die Komplexe **4.65a-d** zeigten eine breite Emission im Bereich von 450 bis 700 nm je nach Komplex. Dabei wurde deutlich, dass die elektronenziehenden Substituenten das Emissionsmaximum hypsochrom verschieben. Die Emissionsspektren wurden für die Komplexe bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm (**4.65b,c,d**) und einer Anregungswellenlänge von 380 nm (**4.65a**) aufgenommen. Bei der doppelten Anregungswellenlänge erscheint im Spektrum bei der Emission daher ein Plateau, da dort der Detektor abgeschaltet wurde, um zu vermeiden, dass zu viel Strahlung durch die Rayleigh-Streuung zweiter Ordnung auf den Detektor trifft. Für die Emissionsmaxima der Komplexe wurden die folgenden Werte gefunden: 579 nm (**4.65b**), 572 nm (**4.65a**), 542 nm (**4.65c**) und 503 nm (**4.65d**). Aus diesen Emissionsmaxima wird nochmal deutlich, dass die elektronische Struktur des Phenylliganden einen großen Einfluss auf die Lumineszenz ausübt und je elektronenärmer der Aromat ist, desto blauverschobener ist die Emission. Zusätzlich lassen sich aus diesen Gegebenheiten einige Rückschlüsse auf die elektronische Natur der Zustände schließen. Durch die hypsochrome Verschiebung der Emission durch elektronenziehende Substituenten am Phenylsubstituenten

ist es anzunehmen, dass das HOMO der Komplexe auf den Phenylliganden liegt. Die Substitution durch Fluoratome senkt die Orbitale ab, wodurch ein größerer Energieabstand zwischen HOMO und LUMO resultiert und dieser korreliert mit der Emissionswellenlänge.

Neben den Emissionsmessungen in Lösung wurden durch *Andreas Steffen* ebenfalls die beiden erhaltenen Polymorphe der Verbindung **4.65c** im Festkörper vermessen. Die Emissionsmessungen wurden jeweils an Pulvern der beiden Polymorphen durchgeführt (Abbildung 104). Zu erkennen ist, dass sich die beiden Emissionsspektren der verschiedenen Polymorphe stark unterscheiden. Für den blauen Polymorph wurde ein Emissionsmaximum von 480 nm ermittelt, für den grünen Polymorph ist das Emissionsmaximum bei 530 nm zu erkennen. Die Quantenausbeuten der Emission für die beiden Polymorphe liegen bei 38 % (blauer Polymorph) bzw. 24 % (grüner Polymorph). Des Weiteren konnte ein Vergleich mit dem Emissionsspektrum dieser Verbindung in Lösung angestellt werden. Dabei zeigt sich, dass das Lösungsemissionsspektrum eine gute Übereinstimmung mit dem Festkörperemissionsspektrum des grünen Polymorphen aufweist. Diese Übereinstimmung kann über die bereits oben diskutierten Molekülstrukturen erklärt werden. Bei dem grün lumineszierenden Polymorphen handelt es sich um die Molekülstruktur, bei welcher der Abstand des Triflats zum Bipyridin deutlich größer ist. Die Abstände in Lösung zwischen den Ionen sollten groß sein, da die Konzentration in Lösung deutlich geringer ist, sodass die geringere Wechselwirkung zwischen dem Triflatsanion und dem Bipyridin für die grüne Lumineszenz verantwortlich sein kann.

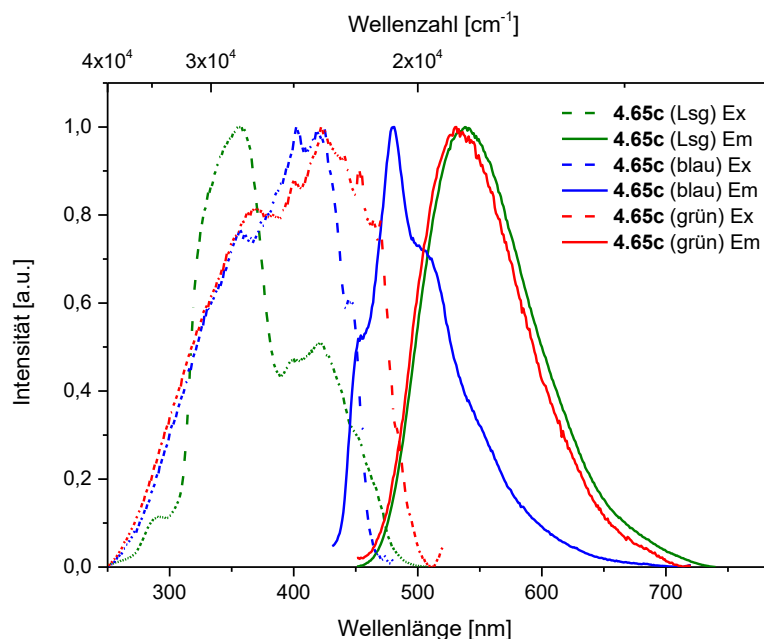


Abbildung 104: Vergleich der Anregungs- (gestrichelte Linien) und der Emissionsmessungen (durchgezogene Linien) der Verbindung **4.65c**. Die Farben der Linien entsprechen der folgenden Systematik: Blau: blauer Polymorph, Festkörpermessung; Rot: grüner Polymorph, Festkörpermessung; Grün: Lösungsmittelmessung der Verbindung **4.65c**.

Durch weiterführende quantenchemische Rechnungen von *Christel Marian* am Komplex **4.65c** konnte gezeigt werden, dass während der Anregung in den S_1 Zustand Elektronendichte vom Carbenliganden auf das Bipyridin übertragen wird (Abbildung 105). Dies deckt sich gut mit den Substituenteneinflüssen auf die Emission, da auch die Rechnung zeigt, dass das LUMO auf dem Bipyridinliganden zentriert ist. Dabei zeigt sich in der folgenden Abbildung, dass sich der unterste angeregte Singulett- und der unterste angeregte Triplettzustand in ihren Differenzdichten kaum unterscheiden.

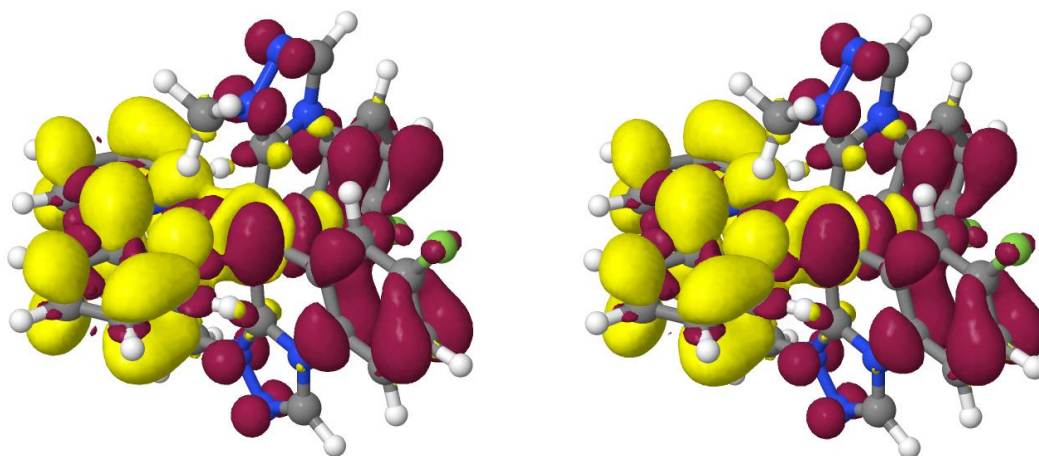
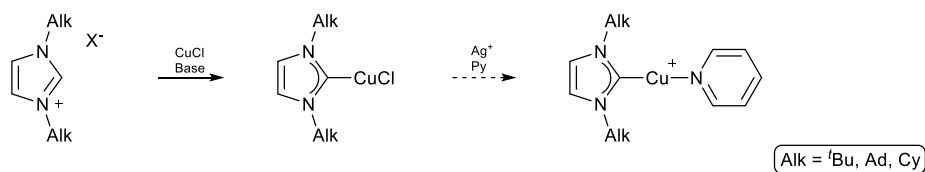


Abbildung 105: DFT/MRCI Differenzdichten der untersten angeregten Zustände des Komplexes **4.65c**. Bereiche, welche im Zuge der Anregung Elektronendichte verlieren sind rot gekennzeichnet. Bereiche, welche Elektronendichte gewinnen sind gelb gekennzeichnet. Links: $S_1 @ S_0$, Differenzdichten des S_1 Zustandes an der Geometrie des Grundzustandes S_0 . Rechts: $T_1 @ S_0$.

5 Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten chemischen Reaktionen sind grundlegend für weitere Synthesen und Verbesserungen im Hinblick auf lumineszente Komplexe auf Basis von Imidazol- und Triazolylidenen.

Quantenchemische Rechnungen von Prof. *Christel Marian* haben gezeigt, dass die Arylsubstituenten in den IPrCuPyridin-Komplexen zu einer strahlungslosen Relaxation führen und somit die Quantenausbeute der Lumineszenz verringern. Ein erster Ansatzpunkt diesen Pfad auszuschalten, wäre die Substitution der Stickstoffatome des Imidazols mit sterisch anspruchsvollen Alkylgruppen, wie *tert.*-Butyl oder Adamantyl. Die Stickstoffsubstituenten müssen einen gewissen sterischen Schutz aufweisen, um die Bildung von Bis-NHC-Kupfer-Komplexen zu verhindern. Erste Versuche mit solchen alkylsubstituierten Imidazolen zeigten hingegen, dass die Synthese des entsprechenden Kupferchlorid-Komplexes synthetisch durchzuführen war, jedoch die Koordination eines Pyridins nach der Chloridfällung nicht gelang (Schema 56). Für den Fall der *tert.*-butyl- und adamantylsubstituierten Imidazolylidene sind diese als freie Carbene zugänglich. Dies kann synthetisch genutzt werden, indem die freien Carbene direkt mit $\text{Cu(Py)}_4\text{PF}_6$ umgesetzt werden können.

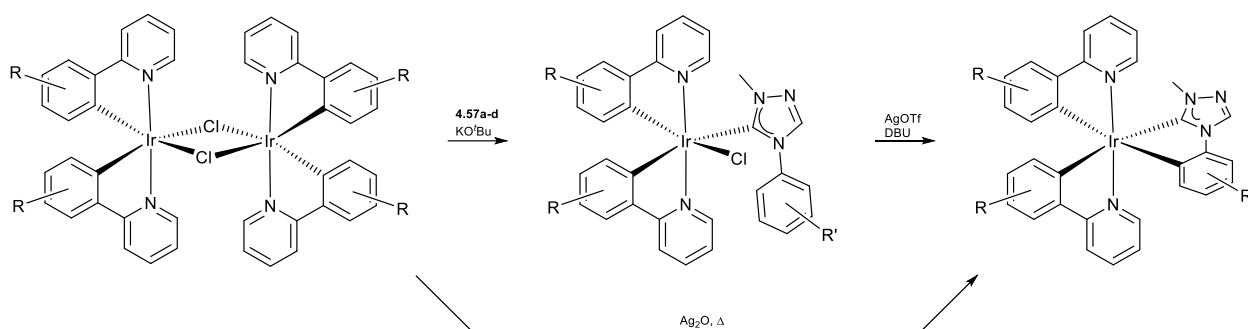


Schema 56: Mögliche Darstellung von alkylsubstituierten Imidazolylidenkupfer-Komplexen.

Eine Alternative zu den elektronenreichen Carbenen IPr und ITr könnte die Verwendung von Amidocarbenen sein. Dadurch dass bei den Amidocarbenen die Orbitalenergien deutlich niedriger liegen als bei den Aminocarbenen, kann es bei gleichbleibendem Pyridinligand zu einer Blauverschiebung der Emission kommen. Die Stickstoffsubstituenten sollten auch hier einen großen sterischen Schutz bieten, da sonst ungewollt der Bis-NHC-Komplex entsteht, wie er für das 6-DAC bekannt ist.^[134]

Die Möglichkeiten der Synthese neuer lumineszenter Iridium-Komplexe sind nicht geringer, als die der Kupferkomplexe. Die oktaedrische Koordinationsgeometrie ermöglicht bei der Verwendung von drei Chelatliganden eine große Vielfalt an Verhältnissen zwischen den Liganden. Neben den hier vorgestellten Komplexen mit zwei chelatisierenden Carbenliganden und einem Bipyridinliganden können auch ausgehend von $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ mit einem Carbenliganden neue lumineszente Komplexe erhalten werden. Für imidazolbasierte Carbene

konnte dies bereits von *Barnard* et. al gezeigt werden.^[195] Dabei zeigten die verschiedenen substituierten Carbene nur einen geringen Einfluss auf die Emissionswellenlänge. Dabei konnte das Emissionsmaximum zwischen 486 und 515 nm variiert werden. Eine ähnliche Möglichkeit ergibt sich durch die Verwendung der in dieser Arbeit vorgestellten Triazolylidene. Bei diesen Komplexen kann zusätzlich zum Carben auch das Phenylpyridin durch Substituenten variiert werden.



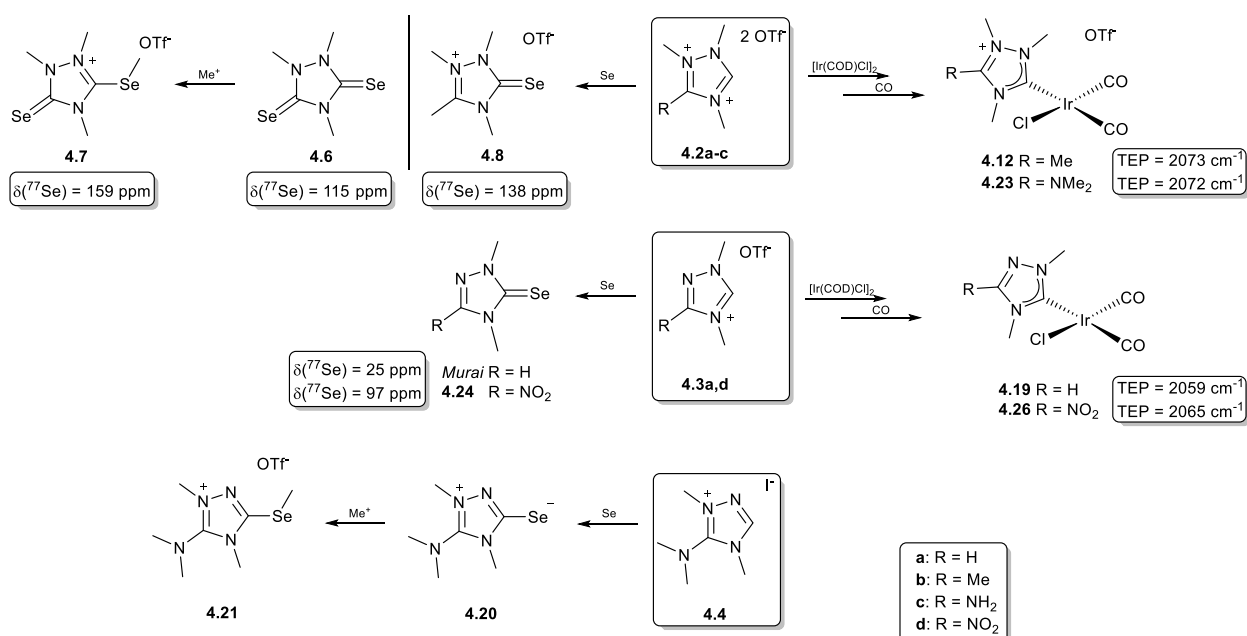
Dadurch, dass die dort entstehenden Komplexe verglichen zu den hier vorgestellten Komplexen neutral sind, könnte es einen Einfluss auf die Lumineszenz geben. In einigen ersten Versuchen konnte gezeigt werden, dass die Synthese ausgehend von $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ mit einem Carbenvorläufer und der Base KO^tBu zu den gewünschten nicht cyclometallierten Komplexen führt. Im Anschluss lässt sich dieser Komplex durch die Zugabe eines Silbersalzes und der Base DBU cyclometallisieren. Eine alternative Route könnte die Darstellung in einem Reaktionsschritt durch die Zugabe von Ag_2O , welches gleichzeitig als Base und als Chloridabfangreagenz wirkt, sein.

Neben der Variation der Liganden zwischen Bipyridinen, Phenylpyridinen oder jeglichen Carbenen besteht zusätzlich die Option durch Isomere unterschiedliche Lumineszenzen zu erhalten. Durch die mögliche *trans*- und *cis*-Stellung der Liganden untereinander können eine Vielzahl neuer Komplexe erhalten. Auch bei der Verwendung von 1,2,4-Triazolen ist es möglich die Arylierung nicht nur an der 4-Position, sondern auch an der 1-Position durchzuführen. Die Arylierung von 1,2,4-Triazol mit verschiedenen Iodbenzolen verläuft aufgrund des α -Effekts nahezu selektiv zur Bildung von 1-Aryl-1,2,4-triazolen. In ersten Versuchen konnte gezeigt werden, dass sich diese Triazole ebenfalls zu kationischen Vorläufern umsetzen lassen und sich die elektronischen Eigenschaften eines Beispiels nicht wesentlich von den bisher untersuchten 4-Aryl-1,2,4-triazolylidenen unterscheiden. Die Synthese von lumineszenten Komplexen wurde noch nicht durchgeführt, dort könnte die unterschiedliche Arylierungsposition jedoch einen Einfluss auf die Lumineszenz zeigen. Die Gruppe um *Strassner* konnte bereits in Platin(II)-Komplexen einen solchen Effekt auf die Lumineszenz zeigen.^[157]

6 Zusammenfassung

Die hier vorliegende Arbeit behandelt einige Aspekte der Chemie der *N*-heterocyclischen Carbene. In allen Betrachtungen spielt die elektronische Natur der Carbene eine große Rolle. So wurden in einem großen Teil dieser Arbeit die elektronischen Eigenschaften verschiedener Carbene bestimmt, bevor diese zum Teil genutzt wurden, um durch die Koordination an Kupfer(I) sowie Iridium(I)/(III) neuartige Komplexe zu bilden. Diese Komplexe wurden hinsichtlich ihrer lumineszenten Eigenschaften untersucht.

In dem ersten Ergebnisteil dieser Arbeit (Kapitel 4.1) lag der Schwerpunkt auf der Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften verschiedener 3-substituierter 1,2,4-Triazole. Das Ziel war die Darstellung möglichst elektronenarmer kationischer Carbene. Dazu wurden neben dem unsubstituierten 1,2,4-Triazol auch methyl-, amino- und nitrosubstituierte Triazole verwendet. Für die Darstellung von kationischen Carbenen wurden die entsprechenden dikationischen Vorläufer **4.2a-c** benötigt und durch Quarternisierung der Stickstoffatome dargestellt. Für das Nitrotriazolderivat war es nicht möglich den dikationischen Vorläufer dazustellen. Zur Beurteilung des Einflusses der kationischen Ladung auf das Carben wurden die entsprechenden monokationischen Vorläufer **4.3a,d**, sowie bedingt durch den Einfluss der Dimethylaminogruppe der Vorläufer **4.4** dargestellt.

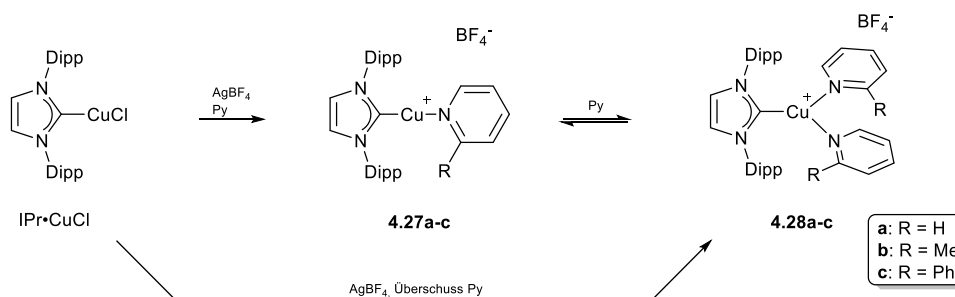


Scheme 57: Übersicht der Versuche zur Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften der substituierten 1,2,4-Triazole.

Der Einfluss der kationischen Ladung und des Nitrosubstituenten auf die elektronischen Eigenschaften des Carbenzentrums zeigte sich sowohl in der Tieffeldverschiebung der

^{77}Se -NMR-Signale, sowie in der Erhöhung des TEP-Wertes der betrachteten Komplexe. So zeigte der unsubstituierte Selenoharnstoff von *Murai* eine NMR-Verschiebung von 25 ppm, für **4.24** wurde eine Erhöhung um 72 ppm zu 97 ppm beobachtet und für das kationische Derivat **4.8** wurde eine NMR-Verschiebung von 138 ppm detektiert. Aus dem unsubstituierten dikationischen Vorläufer **4.2a** konnte keine selektive Einfachdeprotonierung durchgeführt werden, stattdessen wurde die doppelte Deprotonierung und Bildung des Diselenids **4.6** beobachtet. Dieser Selenoharnstoff ($\delta(^{77}\text{Se})$: 115 ppm) konnte durch die Zugabe von Methyltriflat an einem der Selenatome erneut methyliert (**4.7**) und so das ^{77}Se -NMR-Signal um weitere 44 ppm zu tieferem Feld verschoben werden. Ausgehend von dem monokationischen Vorläufer **4.4** konnte das Betain **4.20**, sowie anschließend das methylierte Derivat **4.21** synthetisiert werden. Beide Verbindungen zeigten in verschiedenen Lösungsmitteln keine Selen-NMR-Verschiebung. Zusätzlich zu den unterschiedlichen Selenoharnstoffen wurden die entsprechenden neutralen und kationischen Dicarboxyl-Komplexe **4.12**, **4.19**, **4.23** und **4.26** dargestellt. In diesen Komplexen zeigte sich der Trend, dass der neutrale Komplex **4.19** mit einem TEP-Wert von 2059 cm^{-1} das elektronenreichste Carben beinhaltet. Durch die Substitution des Protons durch eine Nitrogruppe konnte der TEP-Wert von Verbindung **4.26** auf 2065 cm^{-1} gesteigert werden. Eine weitere Erhöhung des TEP-Wertes konnte in den beiden Komplexen **4.12** und **4.23** erzielt werden. Es wurden für die beiden Komplexe TEP-Werte von 2073 und 2072 cm^{-1} bestimmt, womit diese die elektronenärmsten Carbene zum jetzigen Zeitpunkt darstellen, welche in der Literatur gefunden werden konnten.

In den folgenden zwei Kapiteln (4.2 und 4.3) wurde der Schwerpunkt auf die Synthese neuartiger lumineszenter Kupfer(I)-Komplexe gelegt. Zunächst wurden aufbauend auf den Arbeiten von *Annika Liske* IPrCuPyridin-Komplexe untersucht. Es zeigte sich, dass neben den linearen kationischen Monopyridinkomplexen **4.27a-c** auch die trigonal planaren kationischen Dipyridinkomplexe **4.28a-c** möglich sind.

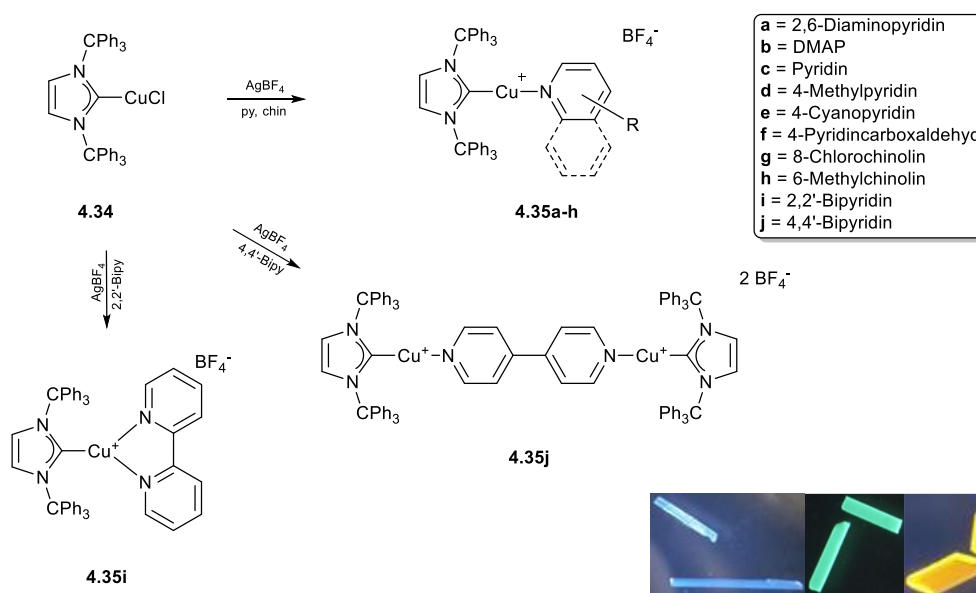


Schema 58: Verschiedene Darstellungsmöglichkeiten der lumineszenten Komplexe **4.28a-c**.

Die Synthese der Komplexe **4.28a-c** konnte über zwei Reaktionen realisiert werden. Zum einen konnten durch die Reaktion von IPrCuCl mit AgBF_4 und einem Überschuss des entsprechenden Pyridins die Komplexe **4.28a-c** erhalten werden und auf einem anderen Weg

konnten aus den Monopyridinkomplexen **4.27a-c** durch die Zugabe von weiterem Pyridin ebenfalls die trigonal planaren Komplexe erhalten werden.

Die trigonal planaren Komplexe **4.28b,c** konnten kristallisiert und die Molekülstrukturen bestimmt werden. In diesen ist die trigonal planare Geometrie gut zu erkennen. Des Weiteren wurden die stark lumineszenten Komplexe **4.28a-c** verwendet, um deren Festkörperfluoreszenzspektren zu messen. Alle drei Komplexe emittierten Licht im blauen Spektralbereich bei einer Emissionswellenlängen von 476 nm (**4.28a**), 457 nm (**4.28b**) und 481 nm (**4.28c**) und einer Quantenausbeute von bis zu 83 %. Bei den angeregten Zuständen handelt es sich um $^3\text{MLCT}$ -Zustände, bei welchen das LUMO auf den Pyridinliganden lokalisiert ist.

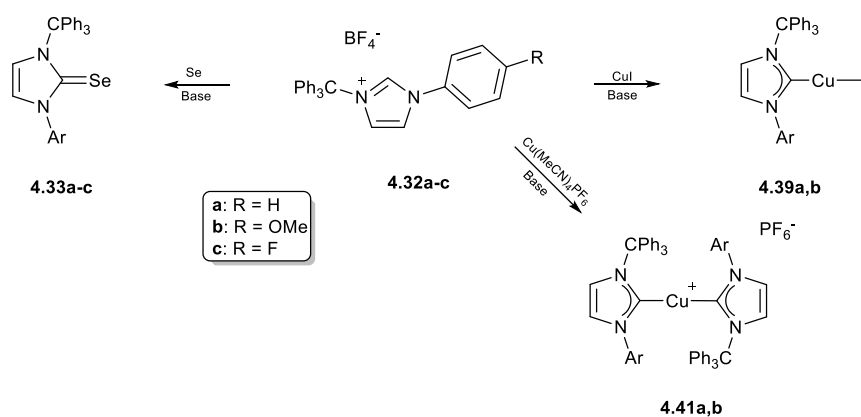


Schema 59: Darstellung von ITr basierten lumineszenten Kupfer(I)-Komplexen. Sowie ausgewählte lumineszente Einkristalle der Verbindungen.

Neben den sterisch anspruchsvollen Diisopropylphenylsubstituenten an den Stickstoffatomen wurde der sterisch anspruchsvollere Trimethylphenylrest (Trityl) verwendet. Durch den erhöhten sterischen Schutz des Carbenzentrums wurde verhindert, dass sich trigonal planare Komplexe ausbilden können. Durch die Reaktion des Carbenvorläufers **4.29** mit Cu(I)Cl und KO^tBu konnte der Kupfer(I)komplex **4.34** erhalten werden. Dieser wurde in Analogie zu den IPr basierten Komplexen mit AgBF_4 in Gegenwart von verschiedenen Pyridinen, Bipyridinen und Chinolinen zu den Komplexen **4.35a-j** umgesetzt. Die analytische Reinheit und Phasenreinheit dieser Komplexe wurde durch die typischen Methoden wie NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Pulverröntgendiffraktometrie bestimmt. Zusätzlich konnte von allen Komplexen mit Ausnahme von **4.35h** die Molekülstruktur bestimmt werden. Die Molekülstrukturen der Komplexe zeigten die erwartete lineare Koordinationsgeometrie mit Ausnahme der Verbindung **4.35e**, welche ein eindimensionales Koordinationspolymer ausbildet, bei dem die Kupferatome trigonal planar

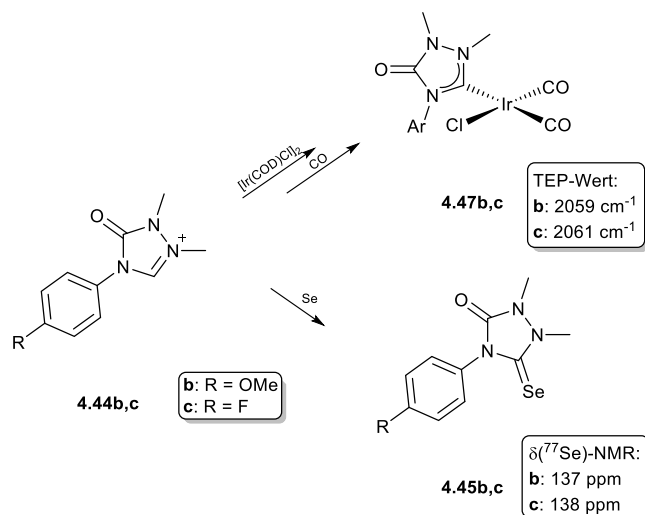
koordiniert sind. Die trigonale Koordination ergibt sich zum einen durch die Koordination des Pyridinstickstoffes und zum anderen durch die Koordination des Stickstoffes der Cyanogruppe eines zweiten 4-Cyanopyridins. Die im Festkörper stark lumineszierenden Komplexe wurden darüber hinaus in Fluoreszenzmessungen untersucht. Es zeigte sich in Lösung eine starke Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von der Art des Stickstoffliganden. So konnte das Maximum der Emission über den gesamten spektralen Bereich des sichtbaren Lichts variiert werden. Elektronenschiebende Substituenten am Pyridin sorgten für eine Blauverschiebung der Emission (**4.35a**, $\lambda_{em} = 374 \text{ nm}$) und elektronenziehende Substituenten für eine Rotverschiebung (**4.35e**, $\lambda_{em} = 750 \text{ nm}$). Diese Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von den Pyridinliganden zeigt, dass hier ebenfalls das LUMO auf den Pyridinliganden lokalisiert ist. Eine Erhöhung der Elektronendichte des Pyridins durch z.B. Aminosubstituenten führt zu einer energetischen Erhöhung des LUMOs, wodurch der Abstand zwischen HOMO und LUMO größer wird und die Emission blauverschoben wird. Dieser Trend konnte ebenfalls bei der Aufnahme der Festkörperfluoreszenzspektren beobachtet werden. Hier konnte für die Komplexe eine Quantenausbeute von bis zu 51 % (**4.35g**) bestimmt werden.

Neben dem symmetrischen Bistritylimidazolylden (ITr) wurden weitere Tritylimidazole synthetisiert, welche nur an einem der beiden Stickstoffatome einen Tritylsubstituenten tragen. Diese Substitution bewirkte sowohl eine Abnahme des sterischen Anspruchs, sowie eine Veränderung der elektronischen Eigenschaften. So verringert sich das verdeckte Volumen von 57.3 % (ITr) auf 48.0 % (bestimmt aus **4.41b**) und der π -Akzeptorcharakter verringert sich ebenfalls, was durch die ^{77}Se -NMR-Verschiebung bestimmt wurde (444 ppm (**4.30**) zu 249 ppm (**4.33a**)). Es konnten außerdem die entsprechenden Kupfer(I)iodidkomplexe **4.39a,b**, sowie die durch die Verringerung des verdeckten Volumens zugänglichen Bis-NHC-Kupfer(I)komplexe **4.41a,b** dargestellt werden. Aus den Komplexen **4.39a,b** konnten durch Silberiodidfällung und Zugabe von Pyridin keine heteroleptischen Kupferkomplexe erhalten werden.



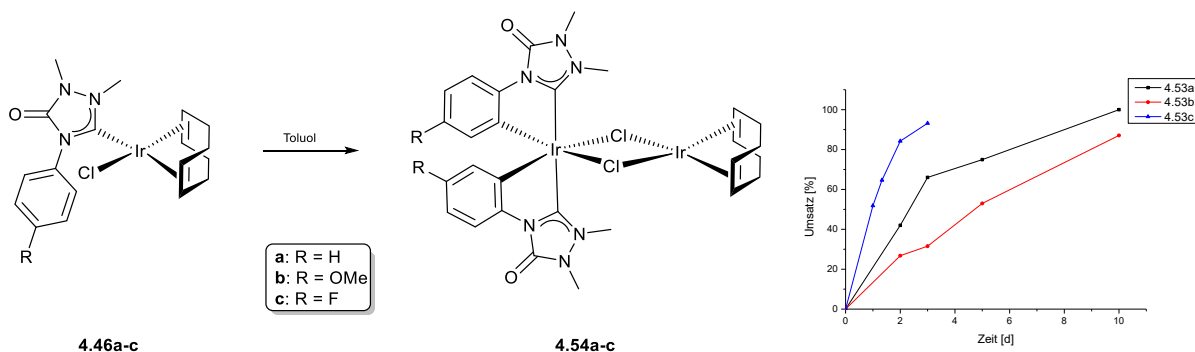
Schema 60: Darstellung der Verbindungen mit Trityl-Aryl substituierten Imidazolylden.

Die Weiteren beiden Kapitel dieser Arbeit beschäftigen sich mit Cyclometallierungsreaktionen an neuen Iridiumkomplexen. Die Auswahl der Carbene für diesen Teil der Arbeit beschränkte sich auf 4-Aryl-1,2,4-Triazolonylidene und 4-Aryl-1,2,4-Triazolylidene. Der Einfluss von unterschiedlichen Substituenten am Phenylring auf das Carbenzentrum wurde durch die Komplexe **4.47b,c** und die Selenoharnstoffe **4.45b,c** bestimmt. Sowohl die TEP-Werte, als auch die ^{77}Se -NMR-Verschiebungen zeigen keinen signifikanten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Carbens.



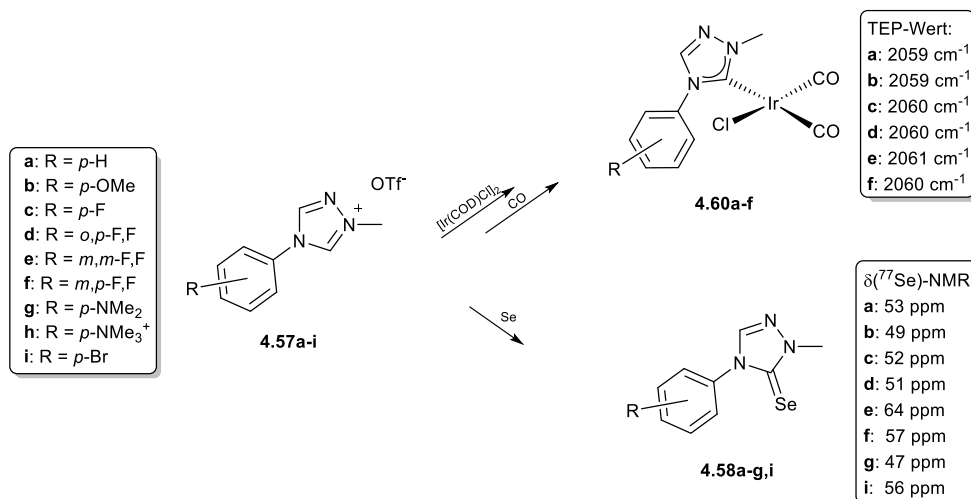
Schema 61: Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften der 4-Aryl-1,2,4-Triazolone.

Die Cyclometallierungsreaktion, welche *Markus Jonek*^[158] für das Derivat **4.46a** in seiner Arbeit beschrieben hat, wurde auf die anderen beiden Komplexe (**4.46a,b**) angewendet. Dabei wurde in allen Fällen ein gemischter Iridium(I)/Iridium(III)-Komplex **4.54a-c** erhalten. Der Einfluss des Phenylsubstituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde anhand von ^1H -NMR-Spektren untersucht. Es zeigte sich hierbei, dass die Art des Substituenten einen großen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Bildung der Komplexe hat. So beschleunigen elektronenziehende Substituenten (**4.54c**) die Reaktion, wohingegen die Reaktion mit elektronenschiebenden (**4.54b**) deutlich langsamer stattfindet.



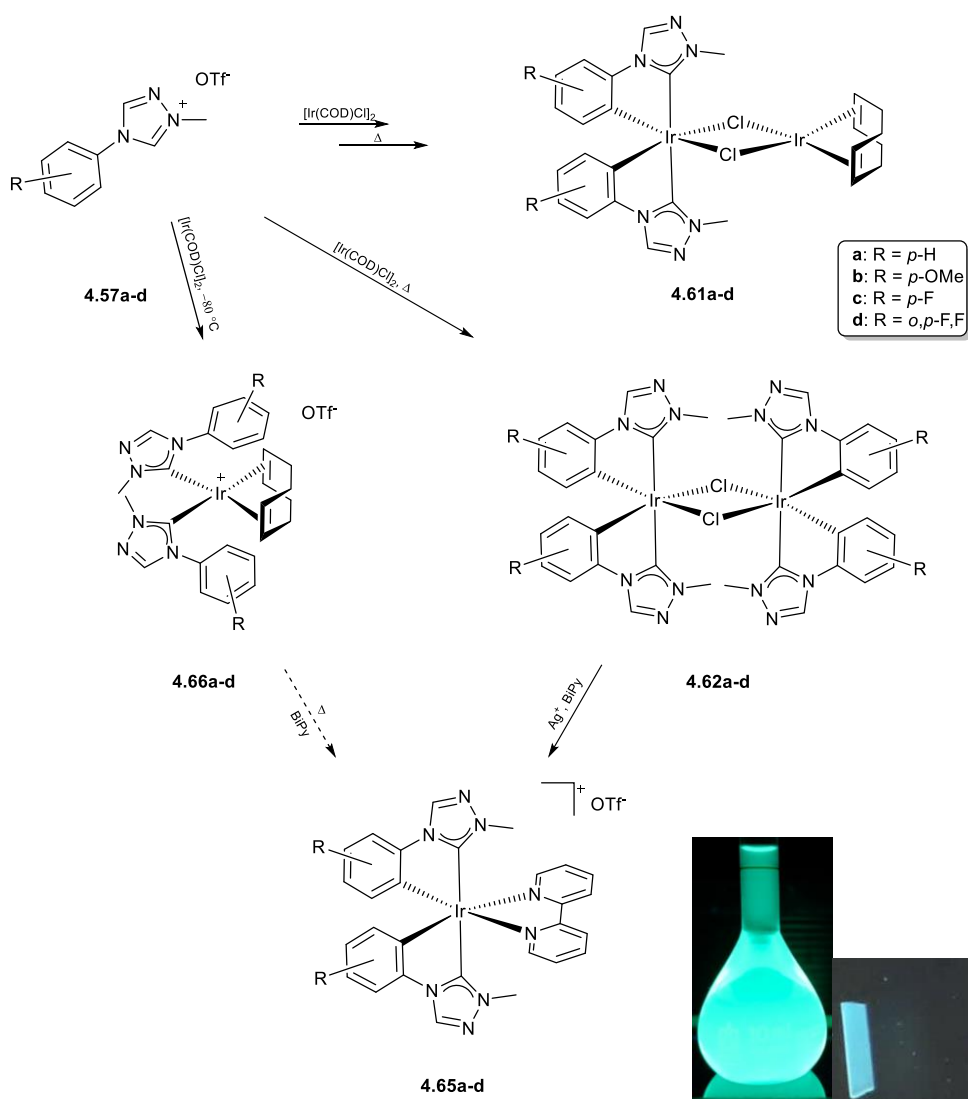
Schema 62: Cyclometallierungsreaktion zu den Komplexen **4.54a-c** und der zeitliche Umsatz dieser Reaktion (rechts).

Der größte Teil der Cyclometallierungsreaktionen wurde mit 4-Aryl-1,2,4-triazolbasierten Carbenen durchgeführt. In zwei Schritten konnten die dafür notwendigen Triazoliumsalze **4.57a-i** elementaranalysenrein in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Zunächst wurden für die triazolbasierten Carbene ebenfalls die elektronischen Eigenschaften über die ^{77}Se -NMR-Spektroskopie und den TEP-Wert ermittelt. Es zeigte sich dabei wiederum, dass die Phenylsubstitution keinen großen Einfluss auf das Carbenzentrum ausübt, jedoch können die ^{77}Se -NMR-Verschiebungen mit dem Hammett-Parameter der jeweiligen Substituenten korreliert werden.



Schema 63: Quantifizierung von verschiedenen 4-Aryl-1,2,4-Triazolylidenen.

Trotz des nur geringen Einflusses der Phenylsubstituenten auf das Carbenzentrum wurden große Unterschiede für die Bildung und Eigenschaften der cyclometallierten Komplexe beobachtet. Die Bildung der gemischten Iridium(I)/Iridium(III)-Komplexe **4.61a-d** wies die gleiche Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit, wie vorher für die Triazolonderivate beschrieben, auf. Ein potenzieller Mechanismus wurde postuliert und die einzelnen Teilschritte durch Modellreaktionen überprüft. Einige der Teilschritte konnten so bestätigt werden, während für andere nicht das erwartete Produkt erhalten wurde.



Schema 64: Darstellungen verschiedener 1,2,4-triazolyliedenbasierter Iridiumkomplexe. Bild: **4.65d** in CH_2Cl_2 unter UV-Licht und Einkristall unter UV-Licht.

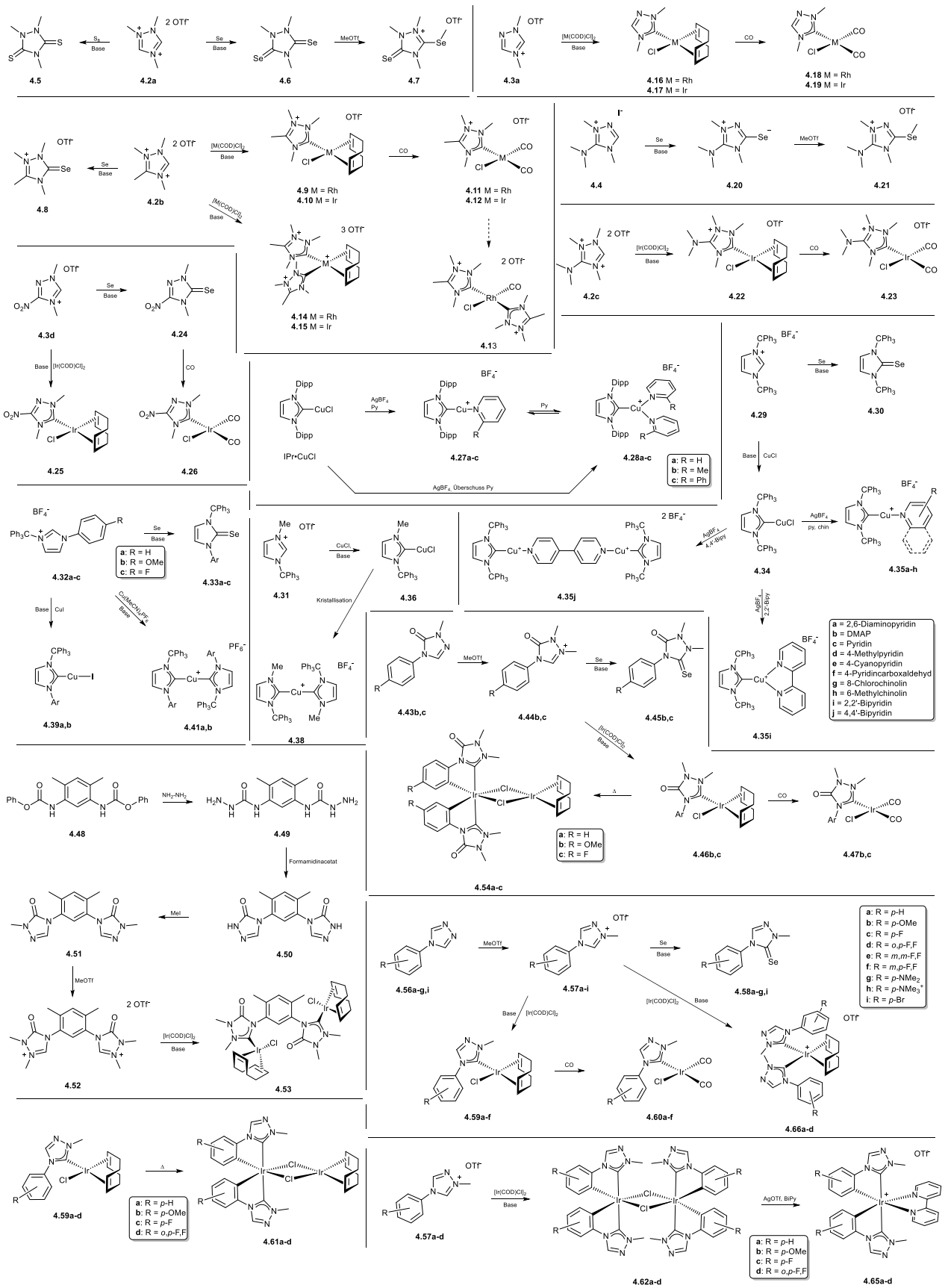
Zusätzlich zu gemischten Iridiumkomplexen konnten die homoleptischen Iridium(III)-Dimere **4.62a-d** erhalten werden. Diese wurden analytisch und kristallographisch untersucht und es zeigte sich, dass in allen erhaltenen Komplexen die Carbene *trans* zu einander positioniert sind. Diese Komplexe konnten weiterhin dazu verwendet werden, um die stark lumineszenten Komplexe **4.65a-d** durch die Reaktion mit Silbertriflat und Bipyridin zu erhalten. Die Komplexe konnten elementaranalysenrein erhalten und die Molekülstruktur jedes Komplexes bestimmt werden. Von Verbindung **4.65c** konnten zwei verschiedene Polymorphe beobachtet werden, welche im Festkörper eine stark voneinander verschiedene Lumineszenz zeigten. Für die Reaktion der kationischen Komplexe **4.66a-d** zu den lumineszenten Komplexen **4.65a-d** wurde die Bildung verschiedener Isomere beobachtet, welche nicht aufgetrennt werden konnten.

Die lumineszenten Eigenschaften der Komplexe **4.65a-d** wurden bisher nur in Lösung untersucht. Die Messungen zeigten eine starke Variation der Emissionswellenlänge durch die

verschiedenen Phenylsubstituenten. So konnte das Emissionsmaximum zwischen 503 nm (**4.65d**) und 579 nm (**4.65b**) eingestellt werden. Durch die Substitution mit elektronenziehenden Gruppen konnte das Emissionsmaximum blauverschoben werden. Bei den angeregten Zuständen handelt es sich um $^3\text{MLCT}$ -Zustände, bei welchen Elektronendichte vom Iridiumatom auf das Bipyridin geschoben wird. Die Blauverschiebung der Emission durch die Fluorsubstituenten am Phenylring weist auf die Lokalisierung des HOMO auf dem Phenylring oder dem Iridium hin. Denn durch die Fluoratome werden die Orbitale abgesenkt und so der energetische Abstand zwischen HOMO und LUMO vergrößert, was zu einer Blauverschiebung der Emission führt. Die Festkörperemissionsspektren werden in Kürze im Arbeitskreis von Prof. *Andreas Steffen* an der TU Dortmund gemessen.

Es konnten in dieser Arbeit verschiedene heterocyclische Strukturen genutzt werden, um *N*-heterocyclische Carbene darzustellen. Dabei gelang die Charakterisierung des zum jetzigen Zeitpunkt elektronenärmsten Carbens. Darüberhinaus wurden eine Vielzahl lumineszenter Kupfer(I)- und Iridium(III)-Komplexe synthetisiert. Die Lumineszenz dieser Komplexe konnte sowohl durch die Wahl der Carbenliganden als auch durch die Wahl der weiteren Liganden spektral variiert werden.

Zusammenfassung

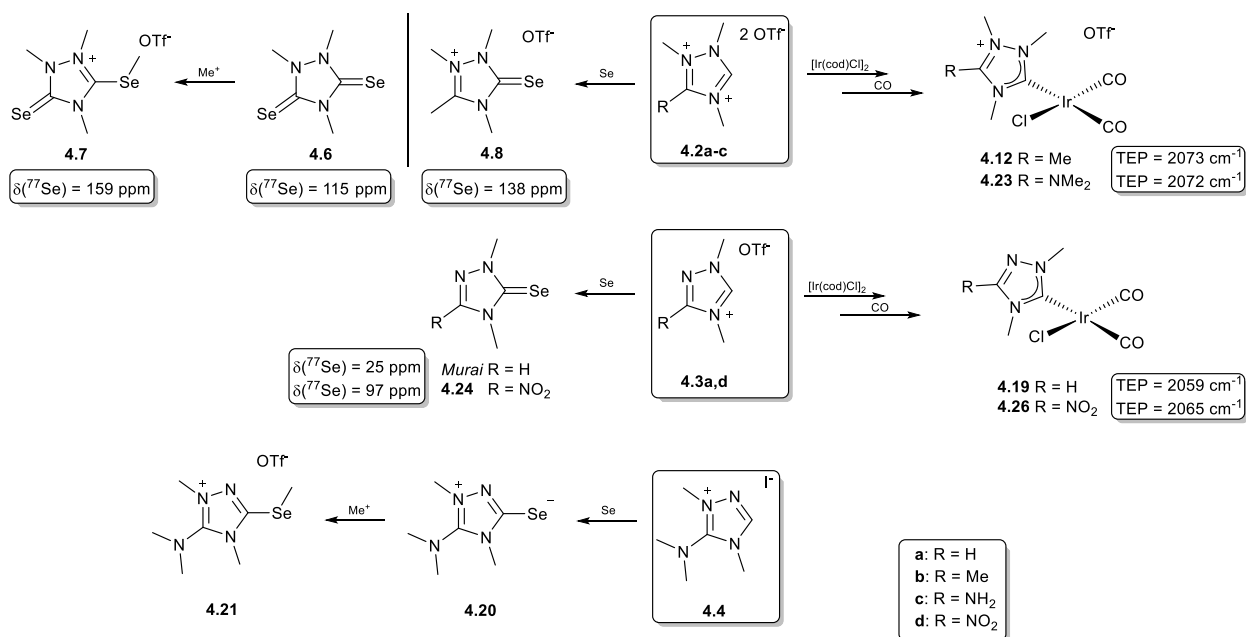


Schema 65: Übersicht über alle in der Arbeit durchgeführten Reaktionen.

6.1 Summary

The presented work deals with selected aspects of the chemistry of *N*-heterocyclic carbenes. In all considerations, the electronic nature of the carbene plays a role that cannot be neglected. Thus, in a large part of this work, the electronic properties of different carbenes were determined before they were partly used to form novel complexes by the coordination to copper(I) and iridium(I)/(III). The study primarily focused on their luminescent properties.

In the first part of the results (chapter 4.1), the focus was on quantifying the electronic properties of various 3-substituted 1,2,4-triazoles. The aim of the synthesis was the preparation of preferably electron poor cationic carbenes. In addition to the non-substituted 1,2,4-triazole the methyl, amino and the nitro substituted ones were used. The preparation of cationic carbenes required the corresponding dicationic precursors **4.2a-c** which were synthesized by quaternization of the nitrogen atoms. It was not possible to receive the dicationic precursor for the nitrotriazole derivative. The monocationic precursors **4.3a,d** were synthesized to evaluate the influence on the carbene center of the cationic charge. The precursor **4.4** was synthesized for the dimethylamino derivative.

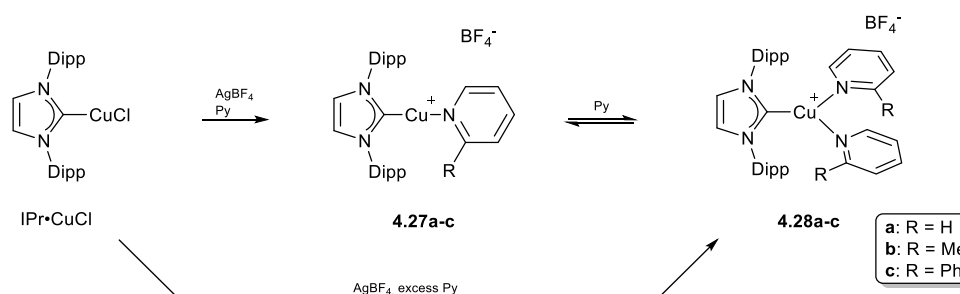


Scheme 56: Overview of the experiments for quantifying the electronic properties of substituted 1,2,4-triazoles.

The influence of the cationic charge and of the nitro substituent could be seen by a signal shift to lower field in the ⁷⁷Se-NMR and by an increase of the TEP-value. The unsubstituted selenourea of *Murai* featured an NMR-shift of 25 ppm while **4.24** showed a shift of 72 ppm to lower field to 97 ppm and for the cationic derivative **4.8** an NMR-shift of 138 ppm was observed. The single deprotonation of the unsubstituted dicationic precursor **4.2a** could not be

achieved but the diselenide **4.6** could be obtained instead after double deprotonation. This selenourea ($\delta(^{77}\text{Se})$: 115 ppm) could be methylated at one of the selenium atoms (**4.7**) by the addition of methyltriflate and the ^{77}Se -NMR-shift was shifted by 44 ppm to lower field. Starting with the monocationic precursor **4.4** the betaine **4.20** and the methylated one **4.21** were obtained. Both derivatives showed no signal in the ^{77}Se -NMR. Additionally, the cationic and neutral dicarbonyl complexes **4.12**, **4.19**, **4.23** and **4.26** were synthesized. These complexes showed the trend that the neutral complex **4.19** with a TEP value of 2059 cm^{-1} contained the most electron rich carbene. The substitution of the proton by a nitro group showed an increase of 6 cm^{-1} up to 2065 cm^{-1} for complex **4.26**. Furthermore, the TEP value could be increased much more by the complexes **4.12** and **4.23**. The TEP values for both complexes were measured to 2073 and 2072 cm^{-1} respectively. Both complexes feature the most electron poor carbenes up to date.

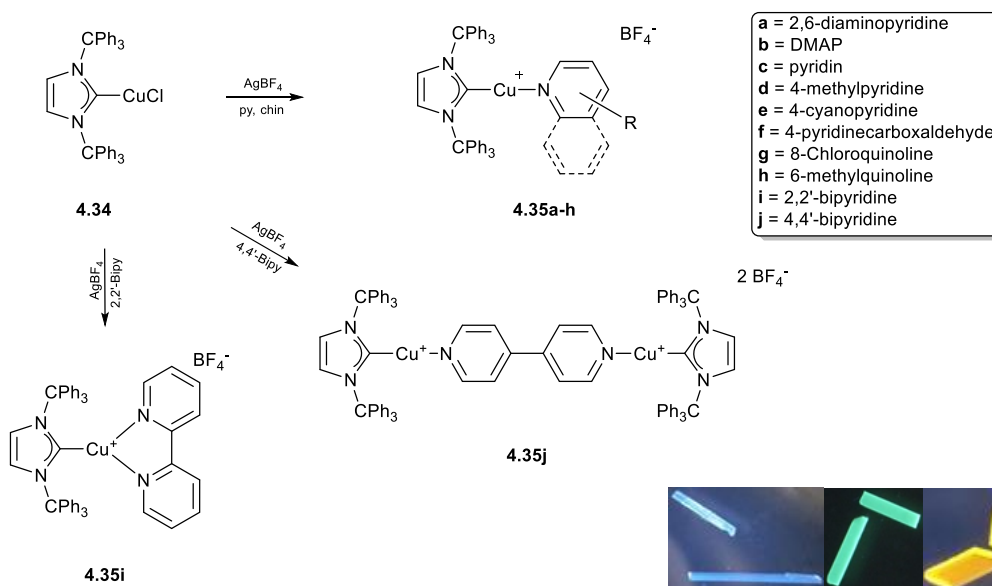
In the following two chapters (4.2 and 4.3) the focus was on the synthesis of novel luminescent copper(I) complexes. Initially, IPrCuPyridine complexes were investigated based on the work of *Annika Liske*. In addition to the cationic monopyridine complexes **4.27a-c** the trigonal planar cationic dipyridine complexes **4.28a-c** were obtained.



Scheme 57: Different ways for the synthesis of luminescent complexes **4.28a-c**.

The complexes **4.28a-c** could be synthesized in two different ways. On the one hand the reaction of IPrCuCl with AgBF₄ in the presence of an excess of the corresponding pyridine yielded **4.28a-c** and on the other hand the complexes could be obtained by the addition of the corresponding pyridine to the complexes **4.27a-c**.

The molecular structures of trigonal planar complexes **4.28b,c** could be determined from the single crystals. The strong luminescent complexes **4.28a-c** were further used to measure solid state fluorescence. All of the complexes emitted blue light with emission maxima of 476 nm (**4.28a**), 457 nm (**4.28b**) and 481 nm (**4.28c**) and quantum yields up to 83 %. The excited states are ³MLCT states and the LUMO is localized on the pyridine ligands.

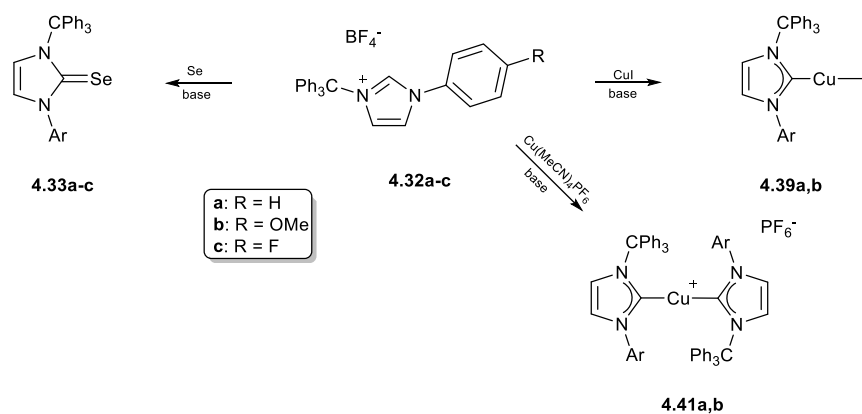


Scheme 58: Synthesis of ITr based luminescent copper(I) complexes. As well as selected luminescent single crystals of the compounds.

In addition to the sterically demanding diisopropylphenyl substituents at the nitrogen atoms, the more sterically demanding trimethylphenyl substituent (trityl) was used. The increased sterical protection of the carbene center prevented the formation of trigonal planar complexes in most cases. The reaction of the carbene precursor **4.29** with Cu(I)Cl and KO^tBu resulted in the formation of copper(I) complex **4.34**. The treatment of **4.34** with AgBF_4 in the presence of different pyridines, bipyridines and quinolines resulted in the formation of **4.35a-j** which was observed in an analogous way for the IPr based complexes. The analytical and phase purity of these complexes were determined by commonly used methods such as NMR spectroscopy, mass spectrometry, elemental analysis and powder X-ray diffraction. Moreover, the molecular structure of all complexes except **4.35h** could be determined. The molecular structures of the complexes showed the expected linear coordination geometry with the exception of **4.35e**, which forms a one-dimensional coordination polymer in which the copper atoms are trigonally planar coordinated. On the one hand the copper atom is coordinated by the nitrogen atom of the pyridine and on the other hand by the nitrogen atom of the cyano group of a second 4-cyanopyridine. Furthermore, the highly fluorescent complexes in the solid state were investigated in fluorescence measurements in solution and in the solid state. The results of the measurements in solution showed a strong dependence of the emission wavelength on the type of the nitrogen ligand. The emission maximum could be shifted over the complete spectral range of the visible light. Electron donating substituents at the pyridine caused a blue shift of the emission (**4.35a**, $\lambda_{\text{em}} = 374 \text{ nm}$) and electron withdrawing substituents led to a red shift (**4.35e**, $\lambda_{\text{em}} = 750 \text{ nm}$). This dependence of the emission wavelength on the pyridine ligands showed that the LUMO is also localized at the pyridine ligand. An increase of the electron density of the pyridine by e.g. amino substituents led to an energetic increase of the LUMO,

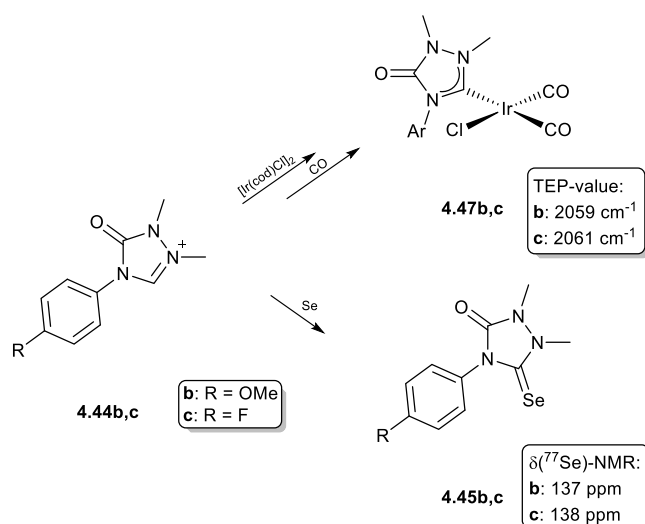
whereby the energetic distance between HOMO and LUMO increased and this led to a blue shift of the emission. This trend could also be observed by the recording of solid-state fluorescence spectra. A quantum yield of up to 51 % (**4.35g**) could be determined for the complexes.

In addition to the symmetric bis tritylimidazolylidene (ITr) other trityl substituted imidazoles were also prepared where only one of the nitrogen atoms is substituted by a trityl group. In comparison to ITr the steric demand was decreased and the substitution led to a change in the electronic properties. Thus, the buried volume decreased from 57.3 % (ITr) to 48.0 % (determined from **4.41b**) and the π -acceptor character also decreased from 444 ppm (**4.30**) to 249 ppm (**4.33a**). The corresponding copper(I) iodide complexes **4.39a,b** and the bis-NHC copper(I) complexes **4.41a,b** were synthesized. There was no possibility to get heteroleptic copper(I) complexes by silver iodide precipitation in the presence of pyridines.



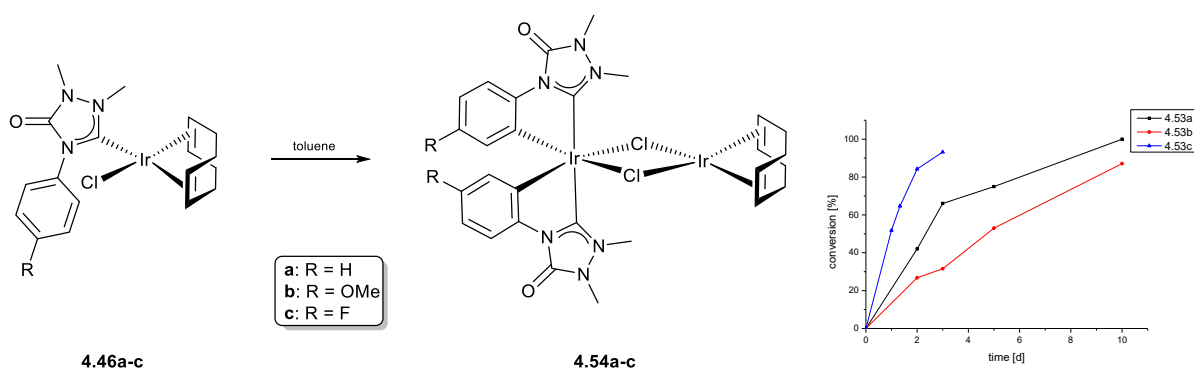
Scheme 59: Preparation of trityl aryl substituted imidazolyidenes.

The following two chapters of this thesis deal with cyclometalation reactions to receive new iridium complexes. Only two carbenes, the 4-aryl-1,2,4-triazolonylidenes and 4-aryl-1,2,4-triazolylidenes, were selected for further experiments. The influence of different substituents at the phenylring on the carbene center was determined by the complexes **4.47a,b** and the corresponding selenoureas **4.45b,c**. The TEP-values as well as the ⁷⁷Se-NMR shifts showed no significant influence on the electronic properties of the carbene center.



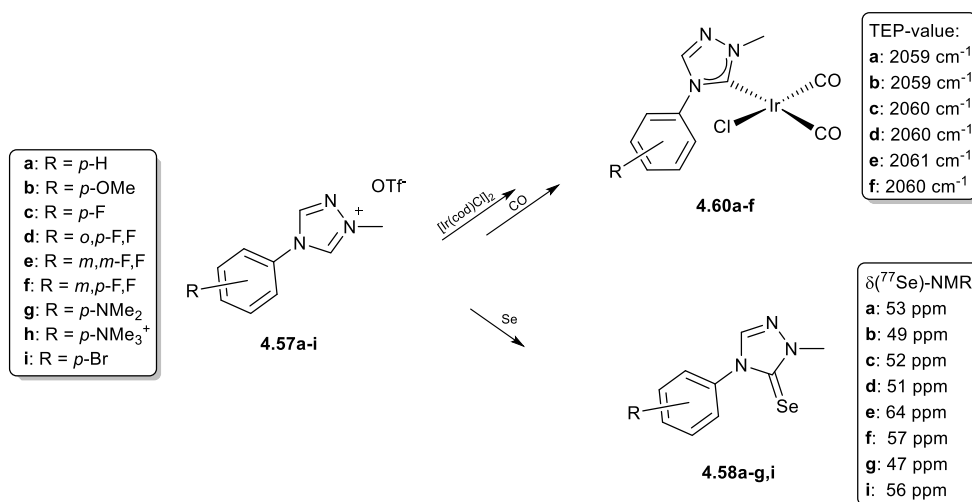
Scheme 60: Quantification of the electronic properties of 4-aryl-1,2,4-triazolones.

The cyclometalation reaction, which was first described by *Markus Jonek*^[158] in his thesis for the derivative **4.46a**, was applied on both other complexes (**4.46a,b**). In all cases, a mixed iridium(I)/iridium(III) complex **4.54a-c** was obtained. The influence of the phenyl substituent on the reaction rate was investigated using NMR-spectroscopy. It could be shown up, that the type of the phenyl substituent has a high influence on the reaction. Electron withdrawing substituents (**4.54c**) accelerate the reaction rate, whereas the reaction with electron donating substituents is much slower (**4.54b**).



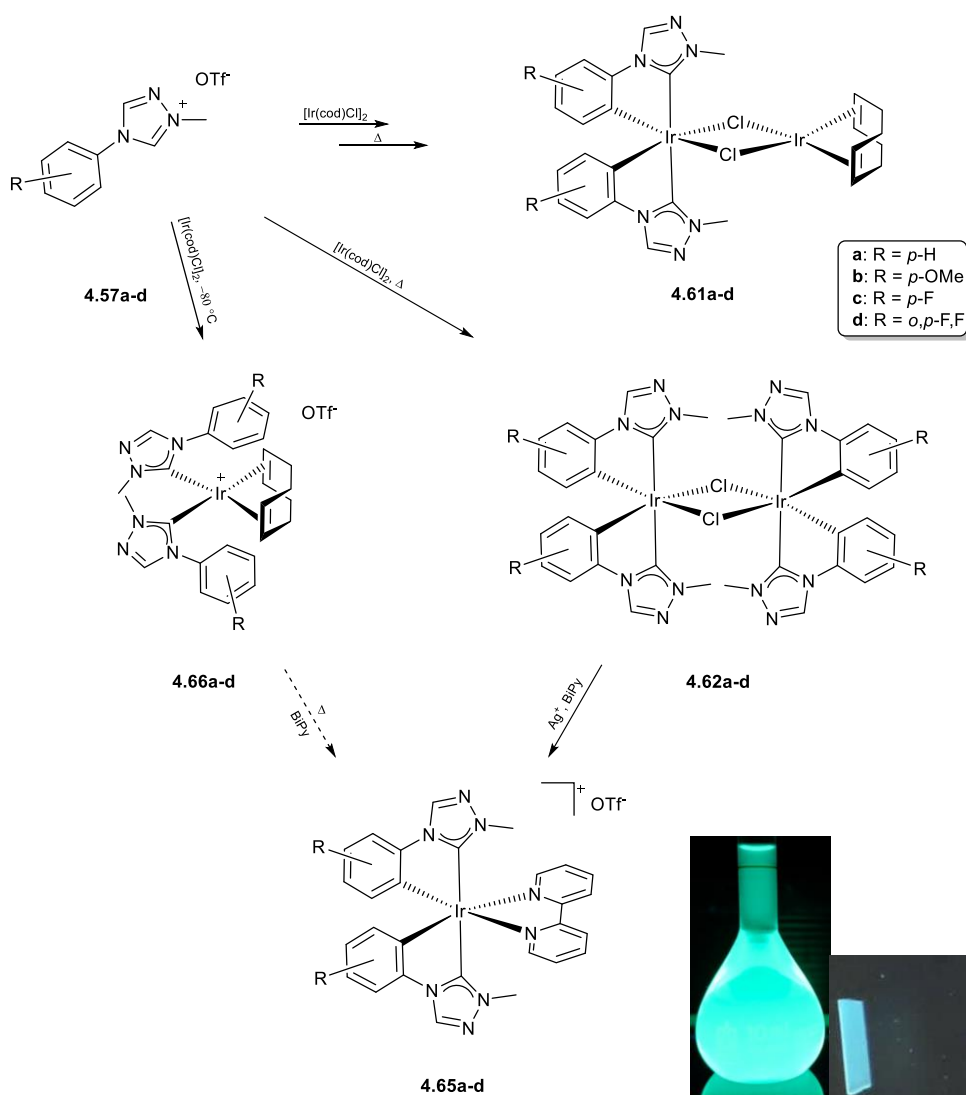
Scheme 61: The formation of complexes 4.54a-c and the temporal progression of the reactions (right).

The major part of the cyclometalation reactions was carried out with the 4-aryl-1,2,4-triazole based carbenes. The corresponding triazolium salts 4.57a-i could be synthesized in only two steps and could be obtained analytically pure and in high yields. First, the electronic properties of the triazole based carbenes were determined by the ⁷⁷Se-NMR spectroscopy and the TEP-value. Again, it was shown that the substituent on the phenyl ring did not have a major influence on the carbene center. Nevertheless, a correlation of the ⁷⁷Se-NMR shifts with the Hammett parameter of the respective substituents could be made.



Scheme 62: Quantification of the different 4-aryl-1,2,4-triazolylidenes.

Despite the little influence of the phenyl substituents on the carbene center high differences for the formation rate of the cyclometalated complexes were observed. The formation of the mixed iridium(I)/iridium(III) complexes **4.61a-d** showed the same dependency of the phenyl substituent which was described for the triazolone derivatives above. A potential mechanism was postulated and some of the substeps were verified with model reactions. Some of the reactions could be confirmed and for some other reactions different products were obtained.



Scheme 63: Synthesis of various 1,2,4-triazolylidene based iridium complexes. Figure: **4.65d** in CH_2Cl_2 under UV light and crystals under UV light.

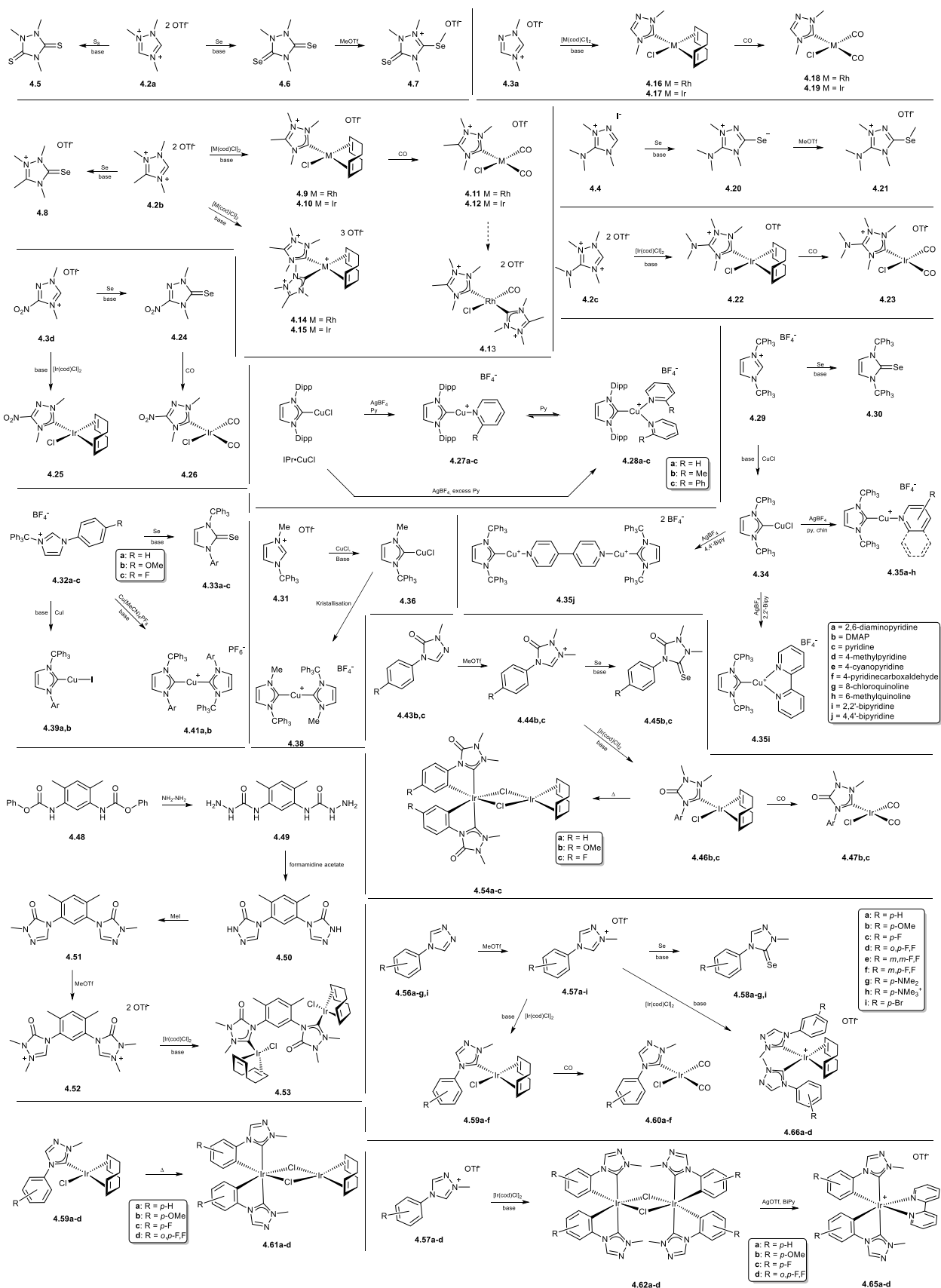
In addition to the mixed iridium complexes new homoleptic iridium(III) dimer complexes **4.62a-d** could be synthesized. All of these complexes were analytically and crystallographically investigated and in all complexes both carbenes are positioned *trans* to each other. The highly luminescent complexes **4.65a-d** could be obtained out of the dimer complexes by the reaction with silver triflate in the presence of bipyridine. The purity of these complexes was confirmed by elemental analysis and X-ray diffraction analysis. Compound **4.65c** could be obtained in two different polymorphs which showed a different emission color in the solid state. The reaction of **4.66a-d** to **4.65a-d** showed the formation of different isomers which could not be separated.

The luminescent properties of the complexes **4.65a-d** have only been investigated in solution so far. The measurements showed a strong dependency of the emission wavelength due to the different phenyl substituents. The emission maxima could be tuned between 503 nm (**4.65d**) and 579 nm (**4.65b**). The substitution with electron withdrawing groups led to a blue

shift of the emission maximum. The excited states of these complexes are $^3\text{MLCT}$ states in which electron density is shifted from the iridium atom to the bipyridine. For the reason that there is a blue shift by substitution with fluorine atoms indicates that the HOMO is located on the phenyl ring or on the iridium atom. Because the fluorine atoms lead to a lowering of the energy of the HOMO which leads to a larger energy gap between HOMO and LUMO and this results in a blue shifted emission. The emission behavior of the solid-state material will be measured shortly by Prof. *Andreas Steffen* at the TU Dortmund.

During this thesis different heterocyclic structures could be used to get *N*-heterocyclic carbenes. The characterization of the most electron poor carbenes was successful. Additionally, many different luminescent copper(I)- and iridium(III)-complexes could be synthesized. The luminescence of these complexes could be varied by the selection of the carbene ligand and the selection of the other ligands.

Summary



Scheme 64: Overview of all reactions within this thesis.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Synthesen wurden, wenn nicht explizit anders erwähnt, in mehrfach sekurierten Reaktionsgefäßen und einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff) mittels Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren unter Schutzgas getrocknet und destilliert und anschließend über Molekularsieb gelagert. Tetrahydrofuran, Diethylether, 1,4-Dioxan, Ethoxyethanol und Methanol wurden über Natrium/Benzophenon, Toluol und *n*-Hexan über Natrium und Chloroform und Dichlormethan über Calciumhydrid getrocknet. Aceton und Acetonitril wurden in einer Lösungsmittelrocknungsanlage der Firma *MBraun* getrocknet und anschließend unter Stickstoff und über Molekularsieb gelagert. Alle anderen benutzten Lösungsmittel wurden analytisch rein (p.a.) erworben und verwendet.

Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden getrocknet und unter Schutzgas in entsprechenden Gefäßen gelagert. Chloroform-d wurde über Aluminium(III)oxid der Aktivitätsstufe I vorgetrocknet und anschließend entgast und über Molekularsieb gelagert. DMSO-d₆, Acetonitril-d₃, Aceton-d₆, Toluol-d₈, Dioxan-d₈ wurden entgast und über Molekularsieb gelagert. Für Reaktionen bei tiefen Temperaturen wurden Mischungen aus Aceton und flüssigem Stickstoff verwendet.

Die für die Säulenchromatographie verwendeten stationären Phasen Aluminium(III)oxid und Siliciumdioxid (Kieselgel) wurden vor der Verwendung bei 200 °C getrocknet und anschließend unter Stickstoff gelagert. Das Aluminiumoxid wurde durch Zugabe von 5 gew.% Wasser deaktiviert.

7.2 Verwendete Analytik

Alle ¹H-, ¹³C-, ¹⁹F-, ³¹P-, ¹¹B-, ⁷⁷Se-NMR-Spektren wurden auf den Geräten Avance DRX 500, Avance III – 300 bzw. Avance III – 600 der Firma *Bruker* gemessen. Im Falle der ¹H und ¹³C{¹H}-NMR Spektren wurde auf das Restsignal der nicht vollständig deuterierten Lösungsmittel referenziert.^[196] Für die ⁷⁷Se{¹H}-NMR Spektroskopie wurde auf einen extern hinzugefügten KSeCN in D₂O Standard referenziert (4.0 M -316.5 ppm und 0.25 M - 329.0 ppm). Die Auswertung der NMR Signale erfolgte nach dem folgenden Schema: chemische Verschiebung in ppm (Multiplizität, Integral, Kopplungskonstante in Hz, Zuordnung). Die Multiplizitäten wurden mit den folgenden Abkürzungen angegeben: Singulett

(s), breites Singulett (brs), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Multiplett (m), Dublett vom Dublett (dd), Dublett vom Dublett vom Dublett (ddd).

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden entsprechend der benötigten Ionisierungsart an den folgenden Geräten durchgeführt: Elektronenstoßionisations-Massenspektrometrie an einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer TSQ 7000 der Firma *Finnigan MAT*, Elektronenspray-Ionisations-Massenspektren mittels eines Ion-Trap-API-Massenspektrometers der Firma *Finnigan LCQ*, hochaufgelöste Spektren durch ESI Ionisation an einem UHR-QTOF maXis 4g der Firma *Bruker DALTONICS* und MALDI-TOF Massenspektren an einem Ultraflex der Firma *Bruker DALTONICS*.

IR-Spektroskopische Messungen wurden an einem IR-Affinity-1 Spektrometer der Firma *Shimadzu* durchgeführt.

Die Absorptionsmessungen wurden an einem Shimadzu UV-2450 der Firma *Shimadzu* in Quarzglasküvetten durchgeführt. Fluoreszenzemissionsmessungen wurden an einem Fluoromax4 der Firma *Horiba* durchgeführt.

Cyclovoltammogramme wurden an einem *EG&G Princeton Applied Research Model 263A* Potentiostat unter Argon-Atmosphäre in trockenem Dichlormethan bei Raumtemperatur in einer 4 mL Messzelle aufgenommen. Als Elektrolyt wurde Tetra-*n*-butylammonium-hexafluorophosphat (0.1 M, 3mL CH₂Cl₂) verwendet. Die gemessenen Potentiale wurden gegen Ferrocen referenziert.

Alle Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität an einem Vario MICRO cube der Firma *Analysensysteme GmbH* durchgeführt.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden die erhaltenen Einkristalle in einem Öl auf einem Nylonloop befestigt. Die Datensammlung geschah auf einem Bruker APEX Duo CCD Röntgendiffraktometer mit Mo-K α Strahlung ($\lambda = 0.7101 \text{ \AA}$). Die erhaltenen Rohdaten wurden mit dem Programm shelXle verfeinert und die Molekülstrukturen mit dem Programm ORTEP-3 dargestellt.

7.3 Verwendete Chemikalien

Die folgenden literaturbekannten verwendeten Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nach der angegebenen Literatur synthetisiert.

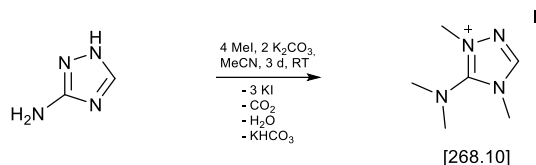
- a) 1,2,4-Trimethyl-4*H*-1,2,4-triazolium ditriflat (**4.2a**)^[159]
- b) 1,2,3,4-Tetramethyl-4*H*-1,2,4-triazolium ditriflat (**4.2b**)^[160]
- c) 1-Methyl-3-nitro-1*H*-1,2,4-triazol^[164]

- d) Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I) dimer^[197]
- e) Chloro(1,5-cyclooctadien)iridium(I) dimer^[198]
- f) 1,4-Dimethyl-1*H*-1,2,4-triazolium triflate (**4.3a**)^[161]
- g) 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium chlorid^[199]
- h) Chloro[1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden]kupfer(I) (IPr•CuCl)^[170]
- i) Trimethylphenyltetrafluoroborat^[200]
- j) 1-Trityl-1*H*-imidazol^[173]
- k) 1-Phenyl-1*H*-imidazol^[176]
- l) 1-(4-Methoxyphenyl)-1*H*-imidazol^[67]
- m) 1-(4-Fluorophenyl)-1*H*-imidazol^[175]
- n) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I) hexafluorophosphat^[201]
- o) 4-Phenyl-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on^[181]
- p) 4-(4-Methoxyphenyl)-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on^[181]
- q) 4-(4-Fluorophenyl)-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on^[181]
- r) **4.46a**^[158]
- s) 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazol (**4.56a**)^[64]
- t) 4-(4-Methoxyphenyl)-4*H*-1,2,4-triazol (**4.56b**)^[64]
- u) 4-(4-Fluorophenyl)-4*H*-1,2,4-triazol (**4.56c**)^[64]
- v) 4-(4-Dimethylaminophenyl)-4*H*-1,2,4-triazol (**4.56g**)^[64]
- w) 4-(4-Bromophenyl)-4*H*-1,2,4-triazol (**4.56i**)^[64]

Alle weiteren verwendeten Chemikalien wurden entweder kommerziell erworben oder waren in diesem Arbeitskreis vorhanden. Alle neuen Verbindungen wurden nach den folgenden Vorschriften erstmalig dargestellt und charakterisiert.

7.4 Synthesen und spektroskopische Daten

7.4.1 Darstellung von 5-(Dimethylamino)-1,4-dimethyl-1,2,4-triazol-1-iumiodid (4.4)



1.00 g (11.89 mmol, 1 equiv.) 3-Amino-1,2,4-triazol und 5.1 g (36.9 mmol, 3.1 equiv.) KO^tBu werden zusammen in 30 mL Acetonitril suspendiert. Anschließend werden 4.6 mL (10.5 g, 73.9 mmol, 6.2 equiv.) Methyljodid hinzugegeben und die Suspension für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und ein farbloser Feststoff durch Zugabe von 40 mL *n*-Hexan ausgefällt.

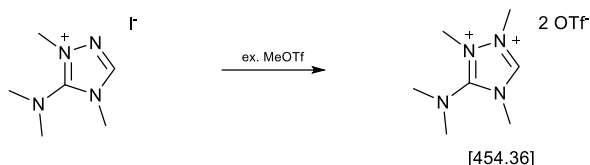
Ausbeute: 2.2 g (8.21 mmol, 70 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ 8.28 (s, 1H, NCHN), 3.81 (s, 3H, N-Me), 3.67 (s, 3H, N-Me), 3.12 (s, 6H, N-(Me)₂) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃CN): δ 153.2 (s, (Me)₂N-C), 142.5 (s, NCHN), 41.2 (s, N-(Me)₂), 38.7 (s, N-Me), 34.5 (s, N-Me) ppm.

MS (ESI[+], CH₃CN): m/z 141.2 [M]⁺

7.4.2 Darstellung von 3-(Dimethylamino)-1,2,4-trimethyl-1,2,4-triazol-1,2-diiumditriflat (4.2c)



500.0 mg (1.86 mmol, 1 equiv.) 5-(N,N-Dimethylamino)-1,4-dimethyl-4*H*-1,2,4-triazolium iodid werden in 30 mL 1,2-Dichlorethan suspendiert und anschließend werden 1.02 mL (1.53 g, 9.32 mmol, 5 equiv.) Methyltriflat hinzugegeben. Die entstandene Lösung wird für 16 h zum Rückfluss geheizt und nach Abkühlen der Lösung wird der entstandene farblose Feststoff abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 422.1 mg (0.90 mmol, 48 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ 9.40 (s, 1H, NCHN), 4.08 (d, 3H, J = 0.8 Hz, N-Me), 3.93 (s, 3H, N-Me), 3.89 (s, 3H, N-Me), 3.28 (s, 6H, N-(Me)₂) ppm.

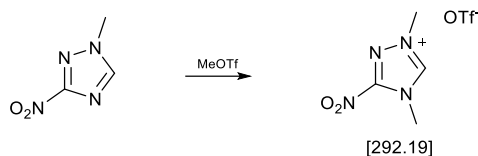
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃CN): δ 152.4 (s, (Me)₂N-C aus HMBC), 143.8 (s, NCHN), 40.8 (s, N-(Me)₂), 37.3 (m, N-Me), 36.4 (m, N-Me), 36.1 (m, N-Me) ppm.

Elementaranalyse für C₉H₁₆F₆N₄O₆S₂ (454.36)

berechnet C 23.79, H 3.55, N 12.33, S 14.11.

gefunden C 23.76, H 3.69, N 12.32, S 14.35.

7.4.3 Darstellung von 1,4-Dimethyl-3-nitro-1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.3d)



150 mg (1.17 mmol, 1 equiv.) 1-Methyl-3-nitro-1,2,4-triazol werden in 1 mL Acetonitril gelöst und 135 μ L (1.23 mmol, 1.05 equiv.) Methyltriflat hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird für 20 min bei 120 °C in der Mikrowelle erhitzt. Anschließend wird die dunkle Reaktionslösung in eine Mischung aus 20 mL Diethylether und 10 mL n-Hexan gegeben. Die abgesetzte ölige Phase wird separiert und im HV getrocknet.

Ausbeute: 205 mg (0.7 mmol, 60 %)

^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 9.55 (s, 1H, NCHN), 4.18 (s, 3H, N-Me), 4.17 (s, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_3CN): δ 146.4 (s, NCHN), 120.8 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320.4$ Hz, OTf), 40.4 (s, N-Me), 37.1 (s, N-Me) ppm.

MS (ESI[+], CH_3CN): m/z 143.2 [M] $^+$

7.4.4 Darstellung von 1,2,4-Trimethyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dithion (4.5)



300.4 mg (0.73 mmol, 1 eq) 1,2,4-Trimethyl-1,2,4-triazol-2,4-dium triflat (**4.2a**) und 78.6 mg (2.45 mmol, 3.4 eq) Schwefelpulver werden auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und in 10 mL THF suspendiert. Anschließend wird zu der Suspension 0.77 mL (1.54 mmol, 2.1 eq) einer 2 molaren NaHMDS Lösung in THF gegeben. Der Ansatz wird für 16 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Komponenten werden anschließend im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im HV eingeeengt und durch Zugabe von 40 mL *n*-Hexan wird ein Feststoff gefällt.

Ausbeute: 56.3 mg (0.32 mmol, 44 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.80 (s, 6H, N-Me), 3.63 (s, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 167.9 (s, C_{Carben}), 34.2 (s, N-Me), 33.5 (s, N-Me) ppm.

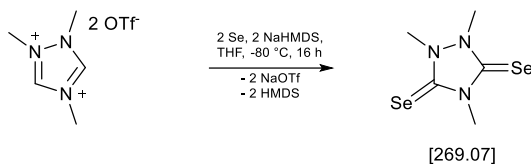
MS (EI): m/z 175 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse für $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2$ (175.27)

berechnet C 34.26, H 5.18, N 23.98, S 35.58

gefunden C 34.54, H 5.18, N 23.94, S 36.28

7.4.5 Darstellung von 1,2,4-Trimethyl-1,2,4-triazolidin-3,5-diselenon (4.6)



282.3 mg (0.69 mmol, 1 eq) 1,2,4-Trimethyl-1,2,4-triazol-2,4-dium triflat (**4.2a**) und 177.3 mg (2.5 mmol, 3.6 eq) graues Selen werden auf -80 °C gekühlt und in 10 mL THF suspendiert. Anschließend wird zu der Suspension 0.72 mL (1.44 mmol, 2.1 eq) einer 2 molaren NaHMDS Lösung in THF gegeben. Der Ansatz wird für 16 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Komponenten werden anschließend im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im HV eingeeengt und durch Zugabe von 40 mL *n*-Hexan wird ein Feststoff gefällt.

Ausbeute: 133.1 mg (0.50 mmol, 72 %)

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6): δ 4.04 (s, 6H, N-Me), 3.72 (s, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Aceton- d_6): δ 120.3 (s, C_{Carben}), 37.6 (s, N-Me), 36.5 (s, N-Me) ppm.

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (115 MHz, Aceton- d_6): δ 115 (s, C-Se) ppm.

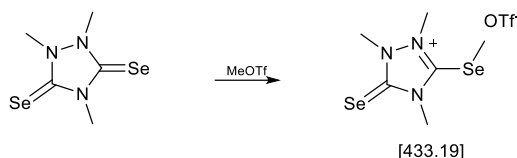
MS (EI): m/z 271 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse für $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{Se}_2$ (269.07)

berechnet C 22.32, H 3.37, N 15.67

gefunden C 22.43, H 3.25, N 15.64

7.4.6 Darstellung von 1,2,4-Trimethyl-3-(methylselenoxy)-5-seleno-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-2-ium (4.7)



177.4 mg (0.67 mmol, 1 eq) 1,2,4-Trimethyl-1,2,4-triazolidin-3,5-diselenon (**4.6**) werden in 15 mL Dichlormethan gelöst und 72 μ L (0.66 mmol, 1 eq) Methyltriflat hinzugegeben. Die Lösung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend werden alle flüchtigen Komponenten entfernt und es verbleibt ein brauner Rückstand.

Ausbeute: 224.5 mg (0.52 mmol, 77 %)

^1H NMR (600 MHz, Aceton- d_6): δ 4.46 (s, 3H, N-Me), 4.21 (s, 3H, N-Me), 4.00 (s, 3H, N-Me), 2.75 (s, Se-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Aceton- d_6): δ 166.1 (s, $\underline{\text{C}}\text{SeMe}$), 148.2 (s, $\underline{\text{C}}\text{Se}$), 122.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320$ Hz, OTf), 39.3 (s, N-Me), 38.3 (s, N-Me), 37.2 (s, N-Me), 10.8 (s, Se-Me) ppm.

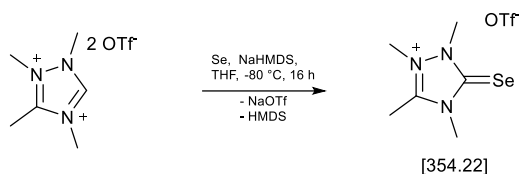
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (565 MHz, Aceton- d_6): δ -80.87 (s, OTf) ppm.

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (115 MHz, Aceton- d_6): δ 183 (s, C-SeMe), 159 (s, C-Se) ppm.

MS (ESI[+], MeCN): m/z 286.2 $[\text{M}]^+$, 192.1 $[\text{M-SeMe}]^+$

HRMS (ESI[+], MeCN): m/z 285.9356 berechnet 285.9358 für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Se}_2$, $[\text{M}]^+$.

7.4.7 Darstellung von 1,2,3,4-Tetramethyl-5-seleno-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-2-iumtriflat (4.8)



299.1 mg (0.70 mmol, 1 eq) 1,2,3,4-Tetramethyl-1,2,4-triazol-2,4-dium triflat, 489.4 mg (6.2 mmol, 8.9 eq) graues Selen und 89.3 mg (0.80, 1.15 eq) KO^tBu werden auf -80 °C gekühlt und in 15 mL THF suspendiert. Der Ansatz wird für 18 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Komponenten werden anschließend im HV entfernt und der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im HV eingeeengt und durch Zugabe von 40 mL Diethylether wird ein Feststoff gefällt.

Ausbeute: 303.2 mg (0.56 mmol, 79 %)

¹H NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 4.29 (s, 3H, N-Me), 4.16 (s, 3H, N-Me), 3.89 (s, 3H, N-Me), 3.03 (s, C-Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 165.6 (s, C_{Carben}), 153.9 (s, C-Me), 122.9 (q, ¹J_{CF} = 320 Hz, OTf), 36.4 (s, N-Me), 36.1 (s, N-Me), 35.4 (s, N-Me), 11.6 (s, C-Me) ppm.

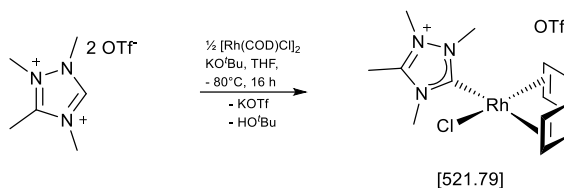
¹⁹F{¹H} NMR (565 MHz, Aceton-d₆): δ -79.02 (s, OTf) ppm.

⁷⁷Se{¹H} NMR (115 MHz, Aceton-d₆): δ 138 (s, C-Se) ppm.

MS (ESI[+], MeCN): m/z 206.2 [M]⁺

HRMS (ESI[+], MeCN): m/z 206.0193 berechnet für C₆H₁₂N₃Se 206.0196

7.4.8 Darstellung von Verbindung 4.9



200.4 mg (0.47 mmol, 1 eq) 1,2,3,4-Tetramethyl-1,2,4-triazol-2,4-dium triflat (**4.2b**), 56.0 mg (0.50 mmol, 1.05 eq) KO^tBu und 115.9 mg (0.24 mmol, 0.5 eq) [Rh(COD)Cl]₂ werden auf -80 °C gekühlt und in 15 mL THF suspendiert. Der Ansatz wird für 18 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Komponenten werden anschließend im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im HV eingeeengt und durch Zugabe von 50 mL *n*-Hexan wird ein hellgelber Feststoff gefällt.

Ausbeute: 151.1 mg (0.29 mmol, 62 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ 5.14-5.03 (m, 2H, CH_{olef}), 4.38 (s, 3H, N-Me), 4.18 (s, 3H, N-Me), 3.90 (s, 3H, N-Me), 3.54–3.44 (m, 2H, CH_{olef}), 2.61 (s, 3H, C-Me), 2.55–2.33 (m, 4H, CH_{aliph}), 2.11–2.00 (m, 4H, CH_{aliph}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃CN): δ 193.3 (d, ¹J_{CRh} = 54 Hz, C_{Carben}), 154.3 (s, C_{Me}), 122.0 (q, ¹J_{CF} = 320 Hz, OTf), 102.9 (d, ¹J_{CRh} = 7 Hz, C_{olef}), 102.7 (d, ¹J_{CRh} = 7 Hz, C_{olef}), 71.8 (d, ¹J_{CRh} = 14 Hz, C_{olef}), 71.2 (d, ¹J_{CRh} = 14 Hz, C_{olef}), 38.4 (s, N-Me), 37.6 (s, N-Me), 36.2 (s, N-Me), 33.2 (s, C_{aliph}), 33.0 (s, C_{aliph}), 29.5 (s, C_{aliph}), 29.3 (s, C_{aliph}), 11.3 (s, C-Me) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CD₃CN): δ -79.3 (s, OTf) ppm.

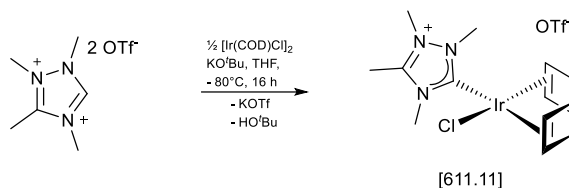
MS (ESI[+], MeCN): m/z 372.3 [M]⁺

Elementaranalyse für C₁₅H₂₄ClF₃N₃O₃RhS (521.79)

berechnet C 34.52, H 4.64, N 8.05, S 6.14

gefunden C 34.28, H 4.69, N 7.76, S 6.18

7.4.9 Darstellung von Verbindung 4.10



201.0 mg (0.47 mmol, 1 eq) 1,2,3,4-Tetramethyl-1,2,4-triazol-2,4-dium triflat (**4.2b**), 54.1 mg (0.48 mmol, 1.0 eq) KO^tBu und 158.6 mg (0.24 mmol, 0.5 eq) [Ir(COD)Cl]₂ werden auf -80 °C gekühlt und in 15 mL THF suspendiert. Der Ansatz wird für 18 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Komponenten werden anschließend im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im HV eingeeengt und durch Zugabe von 50 mL *n*-Hexan wird ein hellgelber Feststoff gefällt.

Ausbeute: 220.6 mg (0.36 mmol, 77 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ 4.80-4.67 (m, 2H, CH_{olef}), 4.24 (s, 3H, N-Me), 4.04 (s, 3H, N-Me), 3.92 (s, 3H, N-Me), 3.13–3.01 (m, 2H, CH_{olef}), 2.63 (s, 3H, C-Me), 2.11–2.00 (m, 4H, CH_{aliph}), 2.00–1.68 (m, 4H, CH_{aliph}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃CN): δ 187.9 (s, C_{Carben}), 153.1 (s, C-Me), 121.9 (q, ¹J_{CF} = 320 Hz, OTf), 91.1 (s, C_{olef}), 91.0 (s, C_{olef}), 55.3 (s, C_{olef}), 54.6 (s, C_{olef}), 36.6 (s, N-Me), 35.9 (s, N-Me), 34.8 (s, N-Me), 33.8 (s, C_{aliph}), 33.7 (s, C_{aliph}), 29.9 (s, C_{aliph}), 11.3 (s, C-Me) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CD₃CN): δ -79.3 (s, OTf) ppm.

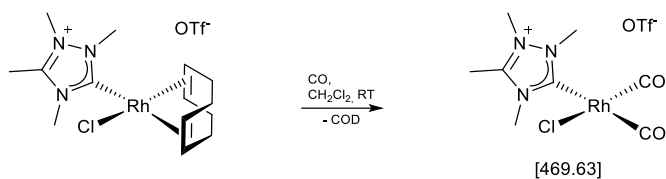
MS (ESI[+], MeCN): m/z 611.1 [M+OTf]⁺, 462.3 [M]⁺

Elementaranalyse für C₁₅H₂₄ClF₃IrN₃O₃S (611.1)

berechnet C 29.48, H 3.96, N 6.88, S 5.25

gefunden C 29.65, H 3.83, N 6.56, S 5.28

7.4.10 Darstellung von Verbindung 4.11



50.0 mg (0.1 mmol) von Verbindung **4.9** werden in 1 mL Dichlormethan gelöst und für mehrere Minuten in einem kontinuierlichen Kohlenstoffmonoxidstrom gerührt.

Ausbeute: quantitativ (NMR)

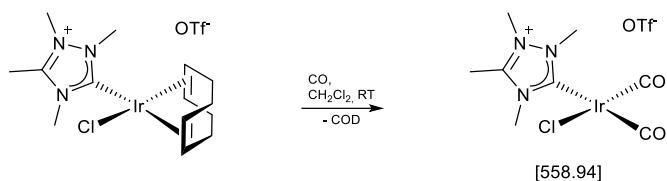
^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 4.27 (s, N-Me), 4.03 (s, N-Me), 4.01 (s, N-Me), 2.72 (s, C-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_3CN): δ 185.5 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 56.6$ Hz, CO), 185.5 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 46.4$ Hz, CO), 154.8 (s, C-Me), 121.9 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320$ Hz, OTf), 39.0 (s, N-Me), 38.1 (s, N-Me), 36.5 (s, N-Me), 11.5 (s, C-Me) ppm

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CD_3CN): δ -79.3 (s, OTf) ppm.

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2100 (s, $\nu_{\text{CO,sym}}$), 2028 (s, $\nu_{\text{CO,asym}}$)

7.4.11 Darstellung von Verbindung 4.12



40.0 mg (0.07 mmol) von Verbindung **4.10** werden in 1 mL Dichlormethan gelöst und für mehrere Minuten in einem kontinuierlichen Kohlenstoffmonoxidstrom gerührt.

Ausbeute: quantitativ (NMR)

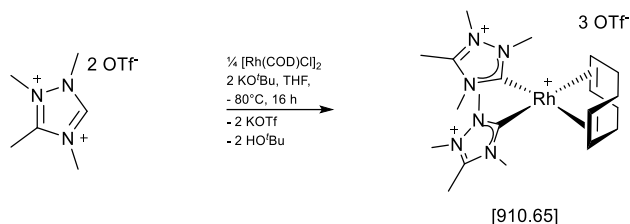
¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ 4.24 (s, N-Me), 4.03 (s, N-Me), 4.00 (s, N-Me), 2.74 (s, C-Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃CN): δ 181.6 (s, CO), 180.6 (s, CO), 167.4 (s, C_{Carben}), 155.9 (s, C-Me), 122.1 (q, ¹J_{CF} = 320 Hz, OTf), 39.6 (s, N-Me), 38.4 (s, N-Me), 36.9 (s, N-Me), 11.7 (s, C-Me) ppm

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CD₃CN): δ -79.3 (s, OTf) ppm.

IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2088 (s, $\nu_{\text{CO,sym}}$), 2010 (s, $\nu_{\text{CO,asym}}$)

7.4.12 Darstellung von Verbindung 4.14



300.0 mg (0.71 mmol, 4 equiv.) 1,2,3,4-Tetramethyl-1,2,4-triazol-2,4-dium triflat (**4.2b**), 79.2 mg (0.71 mmol, 4 equiv.) KO^tBu und 86.8 mg (0.18 mmol, 1 equiv.) [Rh(COD)Cl]₂ werden auf -80 °C gekühlt und in 20 mL THF suspendiert. Der Ansatz wird für 18 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Komponenten werden anschließend im HV entfernt und der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im HV eingengt und durch Zugabe von 50 mL Diethylether wird ein hellgelber Feststoff gefällt.

Ausbeute: 221.1 mg (0.25 mmol, 69 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ 4.76–4.65 (m, 4H, CH_{olef}), 4.34 (s, 3H, NCH₃), 4.33 (s, 3H, NCH₃), 4.13 (s, 3H, NCH₃), 4.12 (s, 3H, NCH₃), 3.90 (s, 6H, NCH₃), 2.61 (s, 6H, CCH₃), 2.58–2.51 (m, 4H, CH_{aliph}), 2.47–2.28 (m, 4H, CH_{aliph}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃CN): δ 189.2 (d, ¹J_{CRh} = 55 Hz, NCN), 189.0 (d, ¹J_{CRh} = 55 Hz, NCN), 155.5 (s, CCH₃), 122.0 (q, ¹J_{CF} = 320 Hz, CF₃), 97.4 (d, ¹J_{CRh} = 8 Hz, C_{olef}), 96.9 (d, ¹J_{CRh} = 8 Hz, C_{olef}), 96.7 (d, ¹J_{CRh} = 8 Hz, C_{olef}), 96.3 (d, ¹J_{CRh} = 8 Hz, C_{olef}), 39.6 (s, NCH₃), 39.5 (s, NCH₃), 38.7 (s, NCH₃), 36.5 (s, NCH₃), 36.4 (s, NCH₃), 31.3 (s, CH_{aliph}), 31.1 (s, CH_{aliph}), 31.0 (s, CH_{aliph}), 30.7 (s, CH_{aliph}), 11.5 (s, CCH₃) ppm.

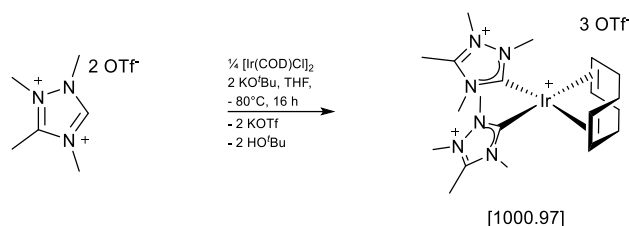
MS (ESI[+], MeCN): m/z 761.3 [M-OTf]⁺, 306.3 [M]²⁺

Elementaranalyse für C₂₃H₃₆N₆RhS₃O₉F₉ × 0.66 KOTf (1036.1)

berechnet C 27.44, H 3.50, N 8.11, S 11.35

gefunden C 27.38, H 3.39, N 8.31, S 11.43

7.4.13 Darstellung von Verbindung 4.15



300.0 mg (0.71 mmol, 4 equiv.) 1,2,3,4-Tetramethyl-1,2,4-triazol-2,4-dium triflat (**4.2b**), 79.2 mg (0.71 mmol, 4 equiv.) KO^tBu und 118.5 mg (0.18 mmol, 1 equiv.) [Rh(COD)Cl]₂ werden auf -80 °C gekühlt und in 20 mL THF suspendiert. Der Ansatz wird für 18 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Komponenten werden anschließend im HV entfernt und der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im HV eingeeengt und durch Zugabe von 50 mL Diethylether wird ein hellgelber Feststoff gefällt.

Ausbeute: 209.0 mg (0.25 mmol, 60 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ 4.40–4.32 (m, 4H, CH_{olef}), 4.23 (s, 3H, NCH₃), 4.22 (s, 3H, NCH₃), 4.02 (s, 3H, NCH₃), 4.01 (s, 3H, NCH₃), 3.92 (brs, 6H, NCH₃), 2.62 (brs, 3H, CCH₃), 2.49–2.36 (m, 4H, CH_{aliph}), 2.31–2.19 (m, 4H, CH_{aliph}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃CN): δ 183.6 (s, NCN), 155.4 (s, CCH₃), 121.9 (q, ¹J_{CF} = 320 Hz, CF₃), 85.7 (s, C_{olef}), 85.1 (s, C_{olef}), 85.0 (s, C_{olef}), 84.5 (s, C_{olef}), 39.2 (s, NCH₃), 39.1 (s, NCH₃), 38.2 (s, NCH₃), 38.1 (s, NCH₃), 36.3 (s, 2×NCH₃), 31.7 (s, CH_{aliph}), 31.5 (s, CH_{aliph}), 31.4 (s, CH_{aliph}), 31.1 (s, CH_{aliph}), 11.4 (s, 2×CCH₃) ppm.

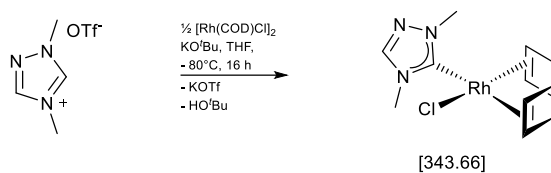
MS (ESI[+], MeCN): m/z 851.5 [M-OTf]⁺, 553.7 [M]⁺, 351.5 [M]²⁺

Elementaranalyse für C₂₃H₃₆F₉IrN₆O₉S₃ (999.95)

berechnet C 27.63, H 3.63, N 8.40, S 9.62

gefunden C 27.33, H 3.47, N 8.13, S 9.30

7.4.14 Darstellung von Verbindung 4.16



212.1 mg (0.86 mmol, 1 eq) 1,4-Dimethyl-1,2,4-triazol-4-ium triflat, 93.9 mg (0.84 mmol, 1 eq) KO^tBu und 210.5 mg (0.43 mmol, 0.5 eq) [Rh(COD)Cl]₂ werden auf -80 °C gekühlt und in 15 mL THF suspendiert. Der Ansatz wird für 18 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Komponenten werden anschließend im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im HV eingeeengt und durch Zugabe von 50 mL *n*-Hexan wird ein hellgelber Feststoff gefällt.

Ausbeute: 251.8 mg (0.73 mmol, 85 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.84 (s, CH_{Triz}), 5.16-5.02 (m, 2H, CH_{olef}), 4.22 (s, 3H, N-Me), 4.07 (s, 3H, N-Me), 3.38-3.24 (m, 2H, CH_{olef}), 2.52-2.29 (m, 4H, CH_{aliph}), 2.06-1.89 (m, 4H, CH_{aliph}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 186.0 (d, ¹J_{CRh} = 51 Hz, C_{Carben}), 142.9 (s, CH), 100.1 (d, ¹J_{CRh} = 7 Hz, C_{olef}), 99.9 (d, ¹J_{CRh} = 7 Hz, C_{olef}), 68.7 (d, ¹J_{CRh} = 14 Hz, C_{olef}), 68.4 (d, ¹J_{CRh} = 14 Hz, C_{olef}), 39.8 (s, N-Me), 35.2 (s, N-Me), 33.1 (s, C_{aliph}), 32.9 (s, C_{aliph}), 29.1 (s, C_{aliph}), 28.9 (s, C_{aliph}), 11.3 (s, C-Me) ppm.

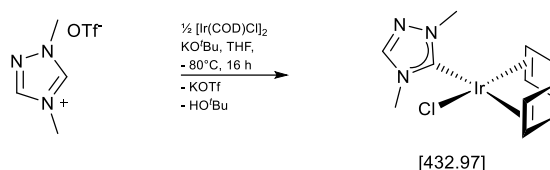
MS (MALDI, CH₂Cl₂): m/z 308.4 [M-Cl]⁺

Elementaranalyse für C₁₂H₁₉ClN₃Rh (343.66)

berechnet C 41.94, H 5.57, N 12.23

gefunden C 42.16, H 5.74, N 12.05

7.4.15 Darstellung von Verbindung 4.17



200.0 mg (0.81 mmol, 1 eq) 1,4-Dimethyl-1,2,4-triazol-4-ium triflat, 95.3 mg (0.85 mmol, 1 eq) KO^tBu und 285.0 mg (0.42 mmol, 0.5 eq) [Ir(COD)Cl]₂ werden auf -80 °C gekühlt und in 15 mL THF suspendiert. Der Ansatz wird für 18 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Komponenten werden anschließend im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im HV eingengt und durch Zugabe von 50 mL *n*-Hexan wird ein hellgelber Feststoff gefällt.

Ausbeute: 277.3 mg (0.64 mmol, 79 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.87 (s, CH_{Triz}), 4.74-4.61 (m, 2H, CH_{olef}), 4.09 (s, 3H, N-Me), 3.94 (s, 3H, N-Me), 2.98-2.85 (m, 2H, CH_{olef}), 2.32-2.13 (m, 4H, CH_{aliph}), 1.86-1.57 (m, 4H, CH_{aliph}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 183.3 (s, C_{Carben}), 142.7 (s, CH), 86.8 (s, C_{Olef}), 86.6 (s, C_{Olef}), 52.3 (s, C_{Olef}), 51.9 (s, C_{Olef}), 39.5 (s, N-Me), 34.9 (s, N-Me), 33.7 (s, C_{aliph}), 33.5 (s, C_{aliph}), 29.6 (s, C_{aliph}), 28.5 (s, C_{aliph}) ppm.

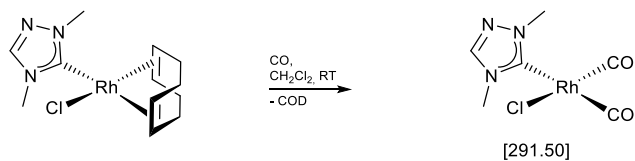
MS (MALDI, CH₂Cl₂): m/z 432.19 [M]⁺

Elementaranalyse für C₁₂H₁₉ClN₃Ir (432.97)

berechnet C 33.29, H 4.42, N 9.71

gefunden C 33.50, H 4.56, N 9.63

7.4.16 Darstellung von Verbindung 4.18



40.0 mg (0.12 mmol) von Verbindung **4.16** werden in 1 mL Dichlormethan gelöst und für mehrere Minuten in einem kontinuierlichen Kohlenstoffmonoxidstrom gerührt.

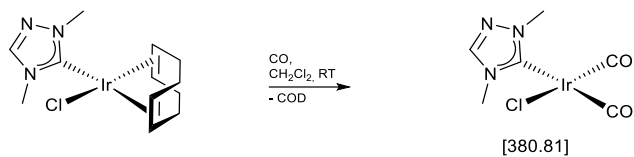
Ausbeute: quantitativ (NMR)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.01 (s, 1H, CH_{Tfz}), 4.12 (s, N-Me), 3.95 (s, N-Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 184.8 (d, ¹J_{CRh} = 55 Hz, CO), 182.1 (d, ¹J_{RhC} = 73 Hz, C_{Carben}), 178.2 (d, ¹J_{CRh} = 44 Hz, CO), 143.5 (s, CH), 40.6 (s, N-Me), 35.8 (s, N-Me) ppm

IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2088 (s, $\nu_{\text{CO,sym}}$), 2007 (s, $\nu_{\text{CO,asym}}$)

7.4.17 Darstellung von Verbindung 4.19



40.0 mg (0.09 mmol) von Verbindung **4.17** werden in 1 mL Dichlormethan gelöst und für mehrere Minuten in einem kontinuierlichen Kohlenstoffmonoxidstrom gerührt.

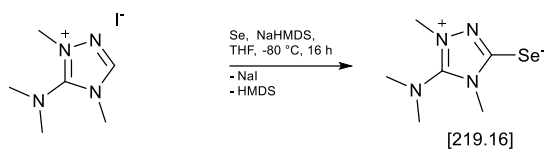
Ausbeute: quantitativ (NMR)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.01 (s, 1H, CH_{Trz}), 4.10 (s, N-Me), 3.94 (s, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 180.5 (s, C_{Carben}), 177.3 (s, CO), 167.5 (s, CO), 143.4 (s, CH), 40.6 (s, N-Me), 35.9 (s, N-Me) ppm

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2075 (s, $\nu_{\text{CO,sym}}$), 1991 (s, $\nu_{\text{CO,asym}}$)

7.4.18 Darstellung von 5-(Dimethylamino)-1,4-dimethyl-4*H*-1,2,4-triazol-1-ium-3-selenolat (4.20)



300.0 mg (1.12 mmol, 1 equiv.) 5-(N,N-Dimethylamino)-1,4-dimethyl-4*H*-1,2,4-triazolium iodid (**4.4**) und 114.9 mg (1.45 mmol, 1.3 equiv.) graues Selen werden zusammen auf -80 °C gekühlt und in 20 mL THF suspendiert. Anschließend werden langsam 0.62 mL (1.23 mmol, 1.1 equiv.) 2M NaHMDS Lösung in THF hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wird für 16 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum eingeeengt und durch Zugabe von *n*-Hexan ein Feststoff gefällt.

Ausbeute: 156 mg (0.71 mmol, 63 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.73 (s, 3H, N-Me), 3.63 (s, 3H, N-Me), 3.05 (s, 6H, N-(Me)₂) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 159.2 (s, CSe), 150.7 (s, C-NMe₂), 40.9 (s, N-(Me)₂), 36.8 (s, N-Me), 34.0 (s, N-Me) ppm.

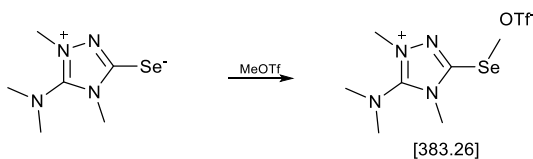
MS (EI): m/z 220 [M]⁺

Elementaranalyse für C₆H₁₂N₄Se (219.16)

berechnet C 32.88, H 5.52, N 25.57.

gefunden C 32.78, H 5.49, N 25.37.

7.4.19 Darstellung von 5-(Dimethylamino)-1,4-dimethyl-3-(methylselenoxy)-4H-1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.21)



17.9 mg (82 μmol , 1 equiv.) 5-(N,N-Dimethylamino)-1,4-dimethyl-1,2,4-triazolium-3-selenoat und 8.9 μl (13.4 mg, 82 μmol , 1 equiv.) Methyltriflat werden in 0.5 mL CDCl_3 gelöst und nach einer Stunde bei Raumtemperatur im NMR vermessen.

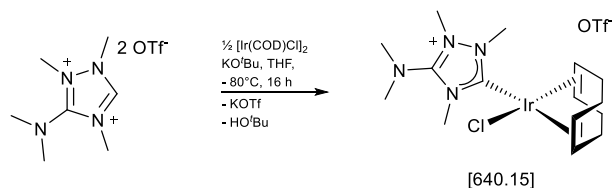
Ausbeute: quantitativ (NMR)

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 3.86 (s, 3H, N-Me), 3.60 (s, 3H, N-Me), 3.19 (s, 6H, N-(Me) $_2$), 2.54 (s + d, 3H, $^2J_{\text{HSe}} = 12.0$ Hz, Se-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 153.6 (s, C-NMe $_2$), 144.7 (s, C-Se), 120.8 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320.8$ Hz, OTf), 41.0 (s, N-(Me) $_2$), 38.2 (s, N-Me), 34.0 (s, N-Me), 8.09 (s + d, $^1J_{\text{CSe}} = 53.9$ Hz, Se-Me) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (564 MHz, CDCl_3): δ -80.41 (s, OTf) ppm.

7.4.20 Darstellung von Verbindung 4.22



200.0 mg (0.430 mmol, 1 equiv.) 3-(N,N-Dimethylamino)-1,2,4-trimethyl-1,2,4-triazoldium ditriflat, 143.1 mg (0.213 mmol, 1 equiv) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und 47.8 mg (0.430 mmol, 1 equiv.) KO^tBu werden zusammen auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und in 20 mL THF suspendiert. Über einen Zeitraum von 16 h wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum eingedunstet und durch Zugabe von 40 mL n-Hexan wird ein orangener Feststoff gefällt.

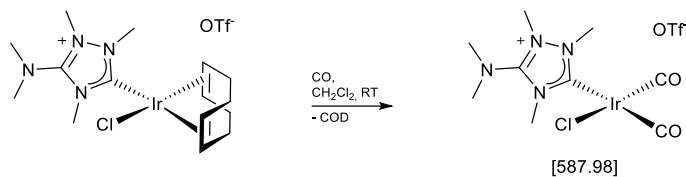
Ausbeute: 192 mg (0.30 mmol, 69 %).

^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 4.57-4.48 (m, 2H, CH_{olef}), 3.87 (s, 3H, N-Me), 3.50 (s, N-Me), 3.32 (s, 3H, N-Me), 3.11-3.01 (m, 2H, CH_{olef}), 2.30-2.17 (m, 4H, CH_{aliph}), 2.14 (s, 6H, N-(Me) $_2$), 1.86-1.63 (m, 4H, CH_{aliph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_3CN): δ 185.6 (s, C_{Carben}), 153.6 (s, C-NMe $_2$), 87.2 (s, C_{olef}), 87.1 (s, C_{olef}), 53.9 (s, C_{olef}), 53.1 (s, C_{olef}), 36.7 (s, N-Me), 33.9 (s, 2 \times C_{aliph}), 32.0 (s, N-Me), 30.5 (s, N-Me), 30.1 (s, C_{aliph}), 30.0 (s, C_{aliph}) ppm

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CD_3CN): δ -79.37 (s, OTf) ppm.

7.4.21 Darstellung von Verbindung 4.23



9.3 mg (14.5 μmol) von Verbindung **4.22** werden in 3 mL Dichlormethan gelöst und mit einem kontinuierlichen Strom an Kohlenstoffmonoxid versetzt.

Ausbeute: quantitativ (NMR)

^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 4.06 (s, N-Me), 3.92 (s, N-Me), 3.79 (s, N-Me), 3.17 (s, N-(Me)₂) ppm.

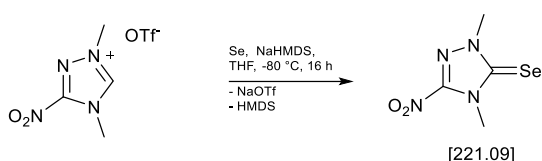
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_3CN): δ 187.9 (s, CO), 181.4 (s, C_{Carben}), 180.7 (s, CO), 154.5 (s, C-NMe₂ aus HMBC), 41.7 (s, N-(Me)₂), 39.2 (s, N-Me), 38.9 (s, N-Me), 36.9 (s, N-Me) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CD_3CN): δ -79.35 (s, OTf) ppm.

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2086 (s, $\nu_{\text{CO,sym}}$), 2009 (s, $\nu_{\text{CO,asym}}$)

TEP [cm^{-1}]: 2072

7.4.22 Darstellung von 2,4-Dimethyl-5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-selenon (4.24)



200.0 mg (0.68 mmol, 1 equiv.) 1,4-Dimethyl-3-nitro-1,2,4-triazolium triflat (**4.3d**) und 70.3 mg (0.89 mmol, 1.3 equiv.) graues Selen werden zusammen auf -80 °C gekühlt und in 20 mL THF suspendiert. Es werden langsam 0.36 mL (0.72 mmol, 1.05 equiv.) 2M NaHMDS in THF hinzugegeben und der Ansatz für 16 h unter erwärmen zur Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird dann im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Im Hochvakuum wird das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch (Eluent: Et₂O) aufgereinigt.

Ausbeute: 50.0 mg (0.23 mmol, 33 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 4.05 (s, 3H, N-Me), 4.00 (s, 3H, N-Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 168.3 (s, CSe), 100.2 (s, C-NO₂), 39.5 (s, N-Me), 36.9 (s, N-Me) ppm.

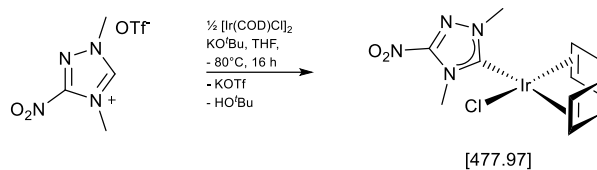
⁷⁷Se{¹H} NMR (114 MHz, Aceton-d₆): δ 97.0 (s, CSe) ppm.

Elementaranalyse für C₄H₆N₄O₂Se (221.09)

berechnet C 21.73, H 2.74, N 25.34.

gefunden C 22.34, H 2.73, N 24.74.

7.4.23 Darstellung von Verbindung 4.25



101.0 mg (0.35 mmol, 1 equiv.) 1,4-Dimethyl-3-nitro-1,2,4-triazolium triflat (**4.3d**), 116.1 mg (0.173 mmol, 0.5 equiv.) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und 38.8 mg (0.35 mmol, 1 equiv.) KO^tBu werden zusammen eingewogen und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und in 20 mL THF suspendiert. Über einen Zeitraum von 16 h wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und über eine kleine Schicht Celite filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Diethylether).

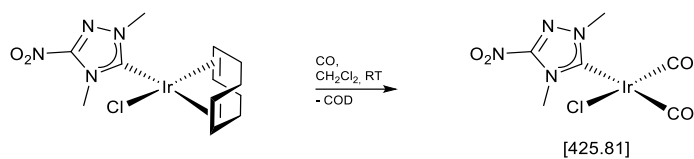
Ausbeute: 33.1 mg (0.07 mmol, 20 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 4.93–4.83 (m, 2H, CH_{olef}), 4.35 (s, 3H, N-Me), 4.23 (s, 3H, N-Me), 2.98–2.90 (m, 2H, CH_{olef}), 2.36–2.21 (m, 4H, CH_{aliph}), 1.97–1.85 (m, 2H, CH_{aliph}), 1.82–1.70 (m, 2H, CH_{aliph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 192.0 (s, C_{Carben} aus HMBC), 150.5 (s, C- NO_2 aus HMBC), 60.5 (s, C_{olef}), 90.4 (s, C_{olef}), 53.2 (s, C_{olef}), 53.0 (s, C_{olef}), 41.2 (s, N-Me), 37.9 (s, N-Me), 33.7 (s, C_{aliph}), 33.6 (s, C_{aliph}), 29.5 (s, C_{aliph}), 29.4 (s, C_{aliph}) ppm.

MS (MALDI-TOF, CH_2Cl_2): m/z 477.1 $[\text{M}]^+$

7.4.24 Darstellung von Verbindung 4.26



20.0 mg (47.0 μmol) von Verbindung **4.25** werden in 3 mL Dichlormethan gelöst und mit einem kontinuierlichen Strom an Kohlenstoffmonoxid versetzt.

Ausbeute: quantitativ (NMR)

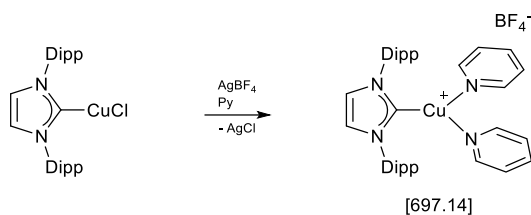
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 4.32 (s, N-Me), 4.23 (s, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 183.5 (s, C_{Carben}), 179.4 (s, CO), 166.9 (s, CO), 151.64 (s, C- NO_2 aus HMBC), 42.3 (s, N-Me), 38.8 (s, N-Me) ppm.

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2082.7 (s, $\nu_{\text{CO,sym}}$), 1997.8 (s, $\nu_{\text{CO,asym}}$)

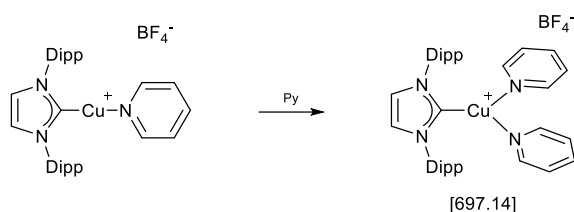
TEP [cm^{-1}]: 2065

7.4.25 Darstellung von Verbindung 4.28a



Methode A: Eine Lösung aus 31.3 mg (0.16 mmol, 1 equiv.) AgBF_4 in 5 mL THF wird langsam zu einer Lösung aus 78.0 mg (0.16 mmol, 1 equiv.) $\text{IPr}\cdot\text{CuCl}$ und 130.6 μL (1.61 mmol, 10 equiv.) Pyridin in 10 mL THF zugegeben. Das ausgefallene AgCl wird über Celite[®] abfiltriert und die Lösung im Hochvakuum eingeeengt. Durch Zugabe von 30 mL *n*-Hexan wird ein farbloser Niederschlag ausgefällt, welcher im Hochvakuum vollständig getrocknet wird.

Ausbeute: 110 mg (0.15 mmol, 99 %)



Methode B: Es werden 100.0 mg (0.16 mmol, 1 equiv.) des Komplexes **4.27a** in 2 mL THF gelöst und 130.6 μL (1.61 mmol, 10 equiv.) Pyridin hinzugegeben. Durch Zugabe von 30 mL *n*-Hexan wird ein farbloser Niederschlag ausgefällt, welcher im Hochvakuum vollständig getrocknet wird.

Ausbeute: 110 mg (0.15 mmol, 99 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.75 (tt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, Py), 7.62 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, CH), 7.53–7.43 (m, 4H, Py), 7.36 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, CH), 7.30 (s, 2H, CH_{Im}), 7.25–7.19 (m, 4H, Py), 2.59 (sep, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH), 1.23 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3), 1.05 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 148.9 (s, Py), 146.0 (s, Dipp), 138.3 (s, Py), 135.4 (s, Dipp), 130.8 (s, IPr), 125.3 (s, Py), 124.7 (s, IPr), 123.6 (s, CH_{Im}), 28.8 (s, CH_{Dipp}), 24.6 (s, CH_3), 24.0 (s, CH_3) ppm.

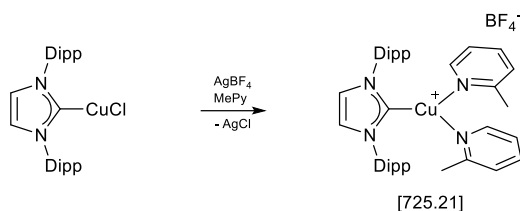
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 282 MHz): δ -154.22 (s, $^{10}\text{B-F}$), -159.27 (s, $^{11}\text{B-F}$) ppm.

Elementaranalyse für $C_{37}H_{46}BCuF_4N_4$ (697.14)

berechnet C 63.75, H 6.65, N 8.04.

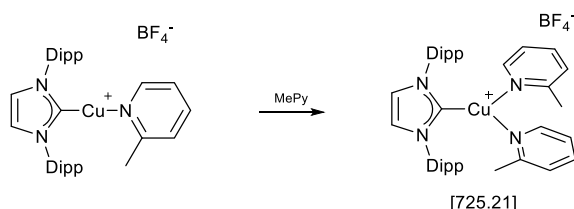
gefunden C 63.55, H 6.59, N 7.83.

7.4.26 Darstellung von Verbindung 4.28b



Methode A: Eine Lösung aus 30.8 mg (0.16 mmol, 1 equiv.) AgBF_4 in 5 mL THF wird langsam zu einer Lösung aus 77.0 mg (0.16 mmol, 1 equiv.) $\text{IPr}\cdot\text{CuCl}$ und 156.2 μL (1.58 mmol, 10 equiv.) 2-Methylpyridin in 10 mL THF zugegeben. Das ausgefallene AgCl wird über Celite® abfiltriert und die Lösung im Hochvakuum eingeeengt. Durch Zugabe von 30 mL *n*-Hexan wird ein farbloser Niederschlag ausgefällt, welcher im Hochvakuum vollständig getrocknet wird.

Ausbeute: 117 mg (0.16 mmol, 99 %)



Methode B: Es werden 100.0 mg (0.16 mmol, 1 equiv.) des Komplexes **4.27b** in 2 mL THF gelöst und 156.2 μL (1.58 mmol, 10 equiv.) 2-Methylpyridin hinzugegeben. Durch Zugabe von 30 mL *n*-Hexan wird ein farbloser Niederschlag ausgefällt, welcher im Hochvakuum vollständig getrocknet wird.

Ausbeute: 115 mg (0.15 mmol, 98 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.99–7.88 (m, 2H, Mepy), 7.76–7.68 (m, 2H, Mepy), 7.59 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, CH), 7.44 (s, 2H, CH_{Im}), 7.36 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, CH), 7.29–7.24 (m, 2H, Mepy), 7.21–7.13 (m, 2H, Mepy), 2.58 (sep, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH), 2.22 (s, 3H, CH_3), 1.27 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3), 1.20 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3) ppm.

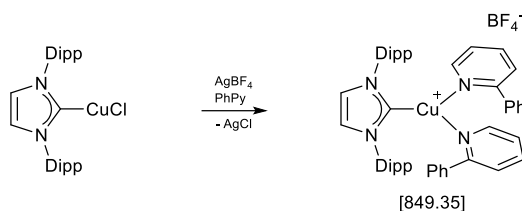
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 174.8 (s, NCN), 158.4 (s, Mepy), 148.6 (s, Mepy), 145.8 (s, Dipp), 138.8 (s, Mepy), 134.3 (s, Dipp), 131.3 (s, Dipp), 125.1 (s, Mepy), 124.7 (s, CH_{Im}), 124.6 (s, Dipp), 122.3 (s, Mepy), 28.9 (s, CH_{Dipp}), 25.0 (s, CH_3), 24.6 (s, Mepy- CH_3), 24.0 (s, CH_3) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 282 MHz): δ -154.04 (s, 10B-F), -159.14 (s, 11B-F) ppm.

Elementaranalyse für $C_{39}H_{50}BCuF_4N_4$ (725.21)

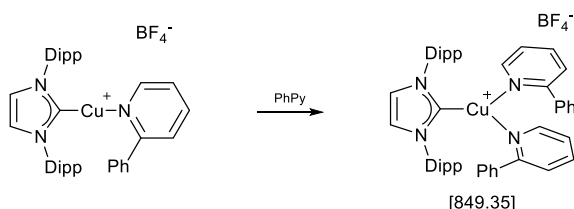
berechnet C 64.59, H 6.95, N 7.73.

gefunden C 64.60, H 6.68, N 7.70.

7.4.27 Darstellung von Verbindung 4.28c


Methode A: Eine Lösung aus 28.0 mg (0.14 mmol, 1 equiv.) AgBF_4 in 5 mL THF wird langsam zu einer Lösung aus 70.2 mg (0.14 mmol, 1 equiv.) $\text{IPr}\cdot\text{CuCl}$ und 205.9 μL (1.44 mmol, 10 equiv.) 2-Phenylpyridin in 10 mL THF zugegeben. Das ausgefallene AgCl wird über Celite[®] abfiltriert und die Lösung im Hochvakuum eingeeengt. Durch Zugabe von 30 mL *n*-Hexan wird ein farbloser Niederschlag ausgefällt, welcher im Hochvakuum vollständig getrocknet wird.

Ausbeute: 119 mg (0.14 mmol, 99 %)



Methode B: Es werden 100.0 mg (0.14 mmol, 1 equiv.) des Komplexes **4.27c** in 2 mL THF gelöst und 205.9 μL (1.44 mmol, 10 equiv.) 2-Phenylpyridin hinzugegeben. Durch Zugabe von 30 mL *n*-Hexan wird ein farbloser Niederschlag ausgefällt, welcher im Hochvakuum vollständig getrocknet wird.

Ausbeute: 119 mg (0.14 mmol, 99 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.98–7.90 (m, 2H, PhPy), 7.86–7.80 (m, 2H, PhPy), 7.73– 7.62 (m, 8H, 4H PhPy + 4H Dipp), 7.40–7.27 (m, 10H, 2H Dipp + 2H CH_{Im} + 6H PhpP), 7.22–7.14 (m, 4H, PhPy), 2.46 (sep, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH), 1.23 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3), 1.02 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 158.4 (s), 149.3 (s, PhPy), 145.8 (s), 139.4 (s, PhPy), 138.8 (s), 134.4 (s), 131.2 (s), 129.8 (s), 129.2 (s), 126.8 (s), 124.7 (s), 124.6 (s), 123.6 (s), 123.1 (s), 28.8 (s, CH_{Dipp}), 24.9 (s, CH_3), 23.8 (s, CH_3) ppm.

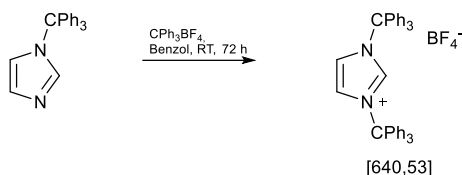
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 282 MHz): δ -154.14 (s, 10B-F), -159.19 (s, 11B-F) ppm.

Elementaranalyse für $C_{49}H_{54}BCuF_4N_4$ (849.35)

berechnet C 69.29, H 6.41, N 6.60.

gefunden C 68.79, H 6.46, N 6.36.

7.4.28 Darstellung von 1,3-Bis(tritylimidazolium) tetrafluoroborat (4.29)



2.60 g 1-Tritylimidazol (9.4 mmol, 1.15 eq) und 2.62 g Trityltetrafluoroborat (7.95 mmol, 1 eq) werden zusammen in 100 mL Benzol suspendiert und für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der gebildete weiße Niederschlag abfiltriert und gründlich mit Benzol und *n*-Hexan gewaschen. Das Produkt wird im HV getrocknet.

Ausbeute: 4.32 g (6.74 mmol, 85 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ 8.49 (dd, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, N^+CHN), 7.47-7.45 (m, 2H, CH_{Im}) 7.45-7.40 (m, 12H, CH_{Ph}), 7.30-7.20 (m, 18H, CH_{Ph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_3CN): δ 148.4 (s, NCHN), 140.9 (s, C_{Ph}), 140.7 (s, C_{Ph}), 130.5 (s, CH_{Ph}), 130.3 (s, CH_{Ph}), 130.1 (s, CH_{Ph}), 129.7 (s, CH_{Ph}), 128.8 (s, CH_{Ph}), 128.7 (s, CH_{Ph}), 128.0 (s, CH_{Ph}), 125.1 (s, CH_{Ph}), 125.0 (s, CH_{Ph}), 121.0 (s, CH_{Im}), 82.3 (s, CPh_3), 80.9 (s, CPh_3) ppm.

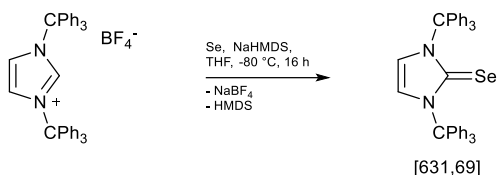
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -151.5 (brs, BF_4) ppm.

MS (MALDI-TOF, CH_2Cl_2) m/z 243.3 [CPh_3] $^+$

Elementaranalyse für $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{BF}_4\text{N}_2$ (640.53)

berechnet C 76.88, H 5.19, N 4.37

gefunden C 76.63, H 5.27, N 4.41

7.4.29 Darstellung von 1,3-Bistritylimidazol-2-selenon (4.30)


400 mg Bis-*N,N*-triphenylmethyliimidazolium tetrafluoroborat (**4.29**) (0.47 mmol, 1 eq) und 74 mg (0.94 mmol, 2 eq) graues Selen werden zusammen auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und in 20 mL THF suspendiert. Es werden langsam 0.23 mL (0.47 mmol, 1 eq) 2M NaHMDS Lösung in THF hinzugegeben und anschließend für 16 h gerührt. Nach Aufwärmen wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Anschließend wird das Filtrat im HV eingeeengt und durch Zugabe von *n*-Hexan ein Feststoff gefällt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 , Eluent: Et_2O , $R_f = 0.9$).

Ausbeute: 240 mg (0.38 mmol, 82 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.31-7.21 (m, 30H, CH_{Ph}), 6.85 (s, 2H, CH_{Im}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 163.0 (s, CSe), 141.5 (s, C_{Ph}), 131.2 (s, CH_{Ph}), 127.21 (s, CH_{Ph}), 127.19 (s, CH_{Ph}), 119.8 (s, CH_{Im}), 78.6 (s, CPh_3) ppm.

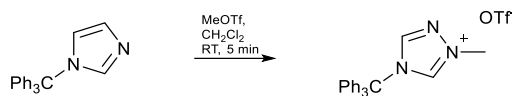
$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (114.5 MHz, Aceton- d_6): δ 444.5 (s, CSe) ppm.

Elementaranalyse für $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{SeN}_2$ (631.69)

berechnet C 77.96, H 5.11, N 4.43

gefunden C 77.76, H 5.07, N 4.33

7.4.30 Darstellung von 1-Methyl-4-trityl-4*H*-1,2,4-triazol-1-ium triflat (4.31)



500.0 mg (1.61 mmol, 1 equiv.) 1-Tritylimidazol werden in 15 mL Dichlormethan gelöst und mit 182.2 μL (1.61 mmol, 1 equiv.) Methyltriflat versetzt. Die Lösung wird für einige Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließen im HV eingengt. Durch Zugabe von *n*-Hexan wird ein farbloser Niederschlag ausgefällt.

Ausbeute: 748.9 mg (1.58 mmol, 98 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ 8.41 (t, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, NCHN), 7.48-7.43 (m, 9H, ArH), 7.42-7.41 (m, 1H, NCH), 7.21-7.20 (m, 1H, NCH), 7.20-7.16 (m, 6H, ArH), 3.80 (s, 3H, CH_3) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CD_3CN):** δ 141.1 (s, Ar^tC), 138.7 (s, NCHN), 130.7 (s, ArC), 130.2 (s, ArC), 129.8 (s, ArC), 125.2 (s, NCH), 124.8 (s, NCH), 80.2 (s, CPh₃), 37.4 (s, CH_3) ppm.

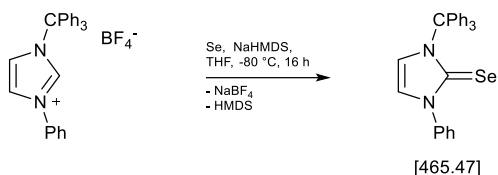
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CD_3CN): $\delta = -79.27$ (s, C-F) ppm.

MALDI-TOF (CH_2Cl_2 , (+)): $m/z = 243.7$ ([CPh₃]⁺, 100 %).

Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (474.5)

berechnet **C** 60.75 **H** 4.46 **N** 5.90 **S** 6.76

gefunden **C** 61.89 **H** 4.50 **N** 5.99 **S** 5.84

7.4.31 Darstellung von 1-Phenyl-3-tritylimidazol-2-selenon (4.33a)


200.0 mg N-Phenyl-N-tritylimidazolium tetrafluoroborat **4.32a** (0.42 mmol, 1 eq) und 66 mg (0.84 mmol, 2 eq) graues Selen werden zusammen auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und in 20 mL THF suspendiert. Es werden langsam 0.23 mL (0.47 mmol, 1.1 eq) 2M NaHMDS Lösung in THF hinzugegeben und anschließend für 16 h gerührt. Nach Aufwärmen wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Anschließend wird das Filtrat im HV eingeeengt und durch Zugabe von *n*-Hexan ein Feststoff gefällt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 , Eluent: THF/*n*-Hexan 1:2, $R_f = 0.5$).

Ausbeute: 42.0 mg (0.09 mmol, 21 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.55-7.50 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.47-7.37 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.36-7.27 (m, 15H, CH_{Tr}), 7.00 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.6\text{ Hz}$, CH_{Im}), 6.98 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.6\text{ Hz}$, CH_{Im}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 161.0 (s, NCN), 141.2 (s, C_{Tr}), 139.5 (s, C_{Tr}), 131.1 (s, C_{Tr}), 129.1 (s, C_{Ph}), 128.7 (s, C_{Ph}), 128.1 (s, C_{Ph}), 127.6 (s, C_{Tr}), 127.4 (s, C_{Ph}), 121.9 (s, CH_{Im}), 119.0 (s, CH_{Im}), 79.0 (s, CPh_3) ppm.

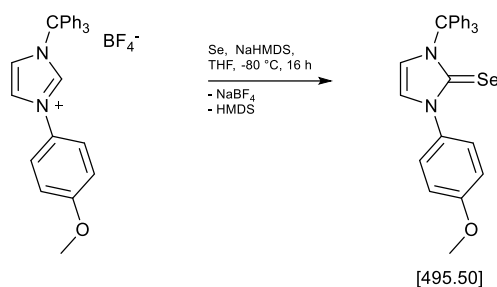
$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (114.5 MHz, Aceton- d_6): δ 249.5 (s, CSe) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z 446 $[\text{M}]^+$, 366 $[\text{M-Se}]^+$, 243 $[\text{CPh}_3]^+$

Elementaranalyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{SeN}_2$ (465.47)

berechnet C 72.25, H 4.76, N 6.02

gefunden C 72.12, H 4.51, N 5.98

7.4.32 Darstellung von 1-(4-Methoxyphenyl)-3-tritylimidazol-2-selenon (4.33b)


200.0 mg N-(4-Methoxyphenyl)-N-tritylimidazolium tetrafluoroborat **4.32b** (0.40 mmol, 1 eq) und 64 mg (0.81 mmol, 2.05 eq) graues Selen werden zusammen auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und in 20 mL THF suspendiert. Es werden langsam 0.22 mL (0.45 mmol, 1.15 eq) 2M NaHMDS Lösung in THF hinzugegeben und anschließend für 16 h gerührt. Nach Aufwärmen wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Anschließend wird das Filtrat im HV eingeeengt und durch Zugabe von *n*-Hexan ein Feststoff gefällt.

Ausbeute: 154.0 mg (0.31 mmol, 78 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.44-7.38 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.36-7.27 (m, 15H, CH_{Tr}), 6.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 1H, CH_{Im}), 6.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 1H, CH_{Im}), 6.96-6.90 (m, 2H, CH_{Ar}), 3.81 (s, 3H, O-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 161.2 (s, C_{Carben}), 159.5 (s, C-OMe), 141.3 (s, C_{Tr}), 132.4 (s, C_{Ar}), 131.1 (s, C_{Tr}), 128.6 (s, C_{Tr} oder C_{Ar}), 128.1 (s, C_{Tr} oder C_{Ar}), 127.6 (s, C_{Tr}) 121.6 (s, CH_{Im}), 119.2 (s, CH_{Im}), 114.2 (s, C_{Ar}), 79.0 (s, CPh_3), 55.6 (s, OCH_3) ppm.

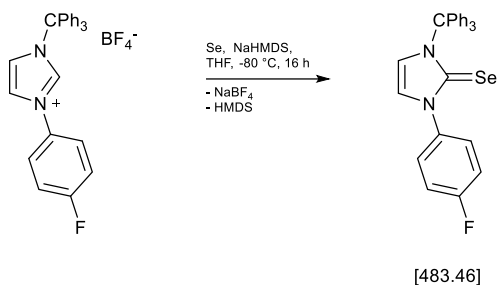
$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (114.5 MHz, Aceton- d_6): δ 247.5 (s, CSe) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z 506 $[\text{M}]^+$, 426 $[\text{M-Se}]^+$, 243 $[\text{CPh}_3]^+$

Elementaranalyse für $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{SeON}_2$ (495.50)

berechnet C 70.30, H 4.88, N 5.65

gefunden C 70.36, H 4.59, N 5.93

7.4.33 Darstellung von 1-(4-Fluorphenyl)-3-tritylimidazol-2-selenon (4.33c)


200.0 mg N-(4-Fluorphenyl)-N-tritylimidazolium tetrafluoroborat **4.32c** (0.41 mmol, 1 eq) und 64 mg (0.81 mmol, 2 eq) graues Selen werden zusammen auf -80 °C gekühlt und in 20 mL THF suspendiert. Es werden langsam 0.22 mL (0.45 mmol, 1.1 eq) 2M NaHMDS Lösung in THF hinzugegeben und anschließend für 16 h gerührt. Nach Aufwärmen wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Anschließend wird das Filtrat im HV eingeeengt und durch Zugabe von *n*-Hexan ein Feststoff gefällt.

Ausbeute: 71.0 mg (0.15 mmol, 36 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.54-7.46 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.36-7.27 (m, 15H, CH_{Tr}), 7.16-7.07 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.7\text{ Hz}$, 1H, CH_{Im}), 6.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.8\text{ Hz}$, 1H, CH_{Im}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 162.3 (d, $^1J_{\text{CF}} = 248.8\text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 161.4 (s, C_{Carben}), 141.1 (s, C_{Tr}), 135.4 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3.1\text{ Hz}$, C_{Ar}), 131.1 (s, C_{Tr}), 129.3 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.8\text{ Hz}$, C_{Ar}), 128.1 (s, C_{Tr}), 127.6 (s, C_{Tr}), 121.9 (s, CH_{Im}), 118.9 (s, CH_{Im}), 116.0 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23.1\text{ Hz}$, C_{Ar}), 79.1 (s, CPh_3) ppm.

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (114.5 MHz, Aceton- d_6): δ 250.5 (s, CSe) ppm.

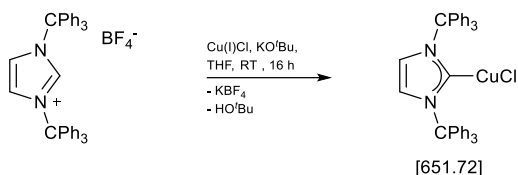
MS (EI, 70 eV): m/z 482 $[\text{M}]^+$, 402 $[\text{M-Se}]^+$, 243 $[\text{CPh}_3]^+$

Elementaranalyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{SeFN}_2$ (483.46)

berechnet C 69.56, H 4.38, N 5.79

gefunden C 69.64, H 4.26, N 5.33

7.4.34 Darstellung von Verbindung 4.34



500 mg Bis-*N,N*-triphenylmethylimidazolium tetrafluoroborat **4.29** (0.78 mmol, 1 eq), 84.2 mg Kupfer(I)chlorid (0.85 mmol, 1.1 eq) und 95.4 mg (0.85 mmol, 1.1 eq) KO^tBu werden zusammen vorgelegt und in 20 mL THF suspendiert. Die Suspension wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird im HV eingeeengt und mit 50 mL n-Hexan ein weißer Feststoff gefällt.

Ausbeute: 420.4 mg (0.64 mmol, 83 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.32-7.27 (m, 18H, CH_{Ph}), 7.27-7.21 (m, 12H, CH_{Ph}), 6.99 (s, 2H, CH_{Im}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 188.0 (s, N⁺CHN aus HMBC), 142.3 (s, C_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 128.3 (s, CH_{Ph}), 128.1 (s, CH_{Ph}), 120.3 (s, C_{Ph}), 120.2 (s, CH_{Im}), 78.3 (s, CPh₃) ppm.

MS (MALDI-TOF, CH₂Cl₂) m/z 243.3 [CPh₃]⁺, 615.2 [(M-Cl)]⁺

Elementaranalyse für C₄₁H₃₂CuClN₂ (651.72)

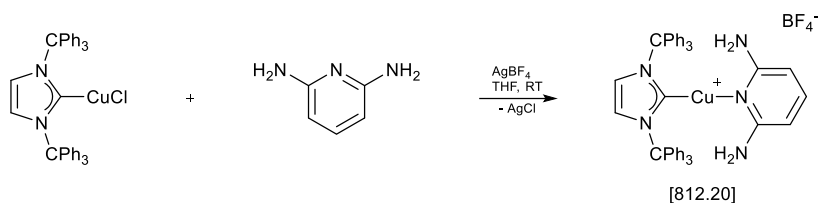
berechnet C 75.56, H 4.95, N 4.30

gefunden C 75.18, H 5.25, N 4.22

7.4.35 Allgemeine Darstellungsvorschrift zur Synthese der ITrCu(Pyridin/Chinolin)BF₄-Komplexe (4.35a-j)

1 equiv. ITrCuCl (**4.34**) werden zusammen mit 1 equiv. des entsprechenden Stickstoffliganden in 10 mL THF gelöst. In einem weiteren Kolben werden 1 equiv. AgBF₄ in 5 mL THF gelöst. Die Lösung von AgBF₄ wird zu der Lösung aus ITrCuCl (**4.34**) und Stickstoffliganden gegeben. Die anschließend erhaltene Suspension wird über Celite filtriert, eingeeengt und durch die Zugabe von *n*-Hexan ein Feststoff gefällt.

7.4.36 Darstellung von Verbindung 4.35a



Ansatzgröße:

150 mg (0.23 mmol) ITrCuCl **4.34**

25.1 mg (0.23 mmol) 2,6-Diaminopyridin

45.0 mg (0.23 mmol) AgBF₄

Ausbeute: 177.8 mg (0.22 mmol, 95 %)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.39-7.30 (m, 18H, CH_{Ph}), 7.25-7.19 (m, 1H, CH_{Py}), 7.19-7.14 (m, 12H, CH_{Ph}), 7.14 (s, 2H, CH_{Im}), 7.02-6.96 (m, 1H, CH_{Py}), 3.42-3.29 (brs, 4H, NH₂) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 184.7 (s, C_{Carben}), 156.3 (s, C_{Py}), 141.9 (s, C_{Ph}), 141.3 (s, C_{Py}), 130.0 (s, C_{Ph}), 129.1 (s, C_{Ph}), 128.7 (s, C_{Ph}), 120.9 (s, CH_{Im}), 97.9 (s, C_{Py}), 78.6 (s, CPh₃) ppm.

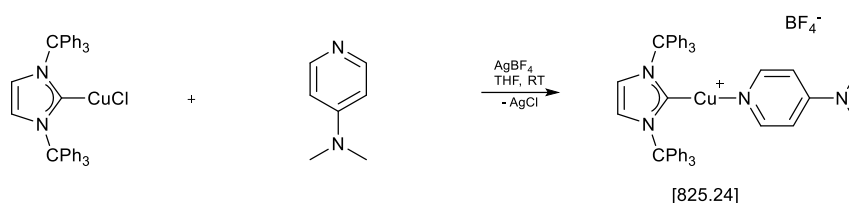
¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -153.12 (brs, BF₄) ppm.

MS (MALDI-TOF, CH₂Cl₂) m/z 243.1 [CPh₃]⁺, 615.2 [M-Py]⁺

Elementaranalyse für C₄₆H₄₀BCuF₄N₃ (813.21)

berechnet C 68.03, H 4.84, N 8.62

gefunden C 67.70, H 4.67, N 8.59

7.4.37 Darstellung von Verbindung 4.35b


Ansatzgröße:

200 mg (0.31 mmol) ITrCuCl **4.34**

57.5 mg (0.31 mmol) 4-N,N-Dimethylaminopyridin

59.7 mg (0.31 mmol) AgBF₄

Ausbeute: 212.0 mg (0.26 mmol, 84 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.44-7.35 (m, 2H, PyH), 7.35-7.27 (m, 18H, CH_{Ph}), 7.23-7.10 (m, 12H, CH_{Ph}), 7.05 (s, 2H, CH_{Im}), 7.01-6.80 (m, 2H, PyH), 2.96 (s, 6H, N-Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 185.7 (s, NCN, aus HMBC), 142.3 (s, C_{Ph}), 130.0 (s, C_{Py}), 129.9 (s, C_{Ph}), 128.7 (s, C_{Ph}), 128.6 (s, C_{Py}), 128.5 (s, C_{Ph}), 120.8 (s, CH_{Im}), 78.4 (s, CPh₃) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -152.0 (brs, BF₄) ppm.

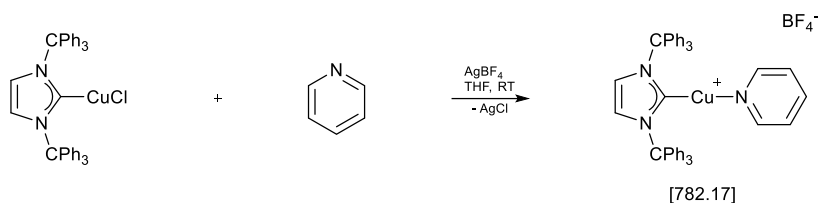
MS (MALDI-TOF, CH₂Cl₂) m/z 243.1 [CPh₃]⁺, 615.2 [M-Py]⁺

Elementaranalyse für C₄₈H₄₂BCuF₄N₄ × 0.8 CH₂Cl₂ (825.24)

berechnet C 65.62, H 4.92, N 6.27

gefunden C 65.70, H 5.11, N 6.25

7.4.38 Darstellung von Verbindung 4.35c



Ansatzgröße:

214 mg (0.32 mmol) ITrCuCl **4.34**

30.0 μ l (0.32 mmol) Pyridin

62.3 mg (0.32 mmol) AgBF₄

Ausbeute: 152 mg (0.19 mmol, 61 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.87 (tt, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, *p*-PyH), 7.45-7.34 (m, 2H, PyH), 7.34-7.27 (m, 18H, CH_{Ph}), 7.23-7.12 (m, 12H, CH_{Ph}), 7.08 (s, 2H, CH_{Im}), 7.06-7.00 (m, 2H, PyH) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 184.7 (s, NCN aus HMBC), 148.7 (s, CH_{Py}), 142.1 (s, C_{Ph}), 140.5 (s, *p*-C_{Py}), 129.8 (s, CH_{Ph}), 128.8 (s, CH_{Ph}), 128.6 (s, CH_{Ph}), 125.8 (s, CH_{Py}), 121.2 (s, CH_{Im}), 78.3 (s, CPh₃) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -154.2 (brs, BF₄) ppm.

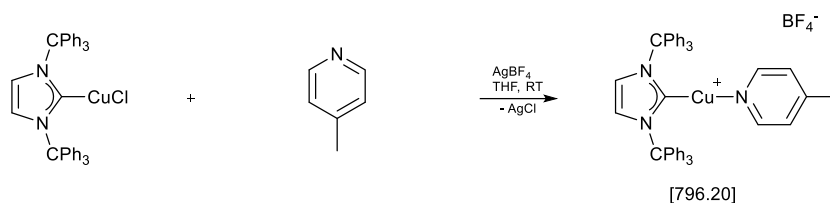
MS (MALDI-TOF, CH₂Cl₂) *m/z* 243.1 [CPh₃]⁺, 615.2 [M-Py]⁺

Elementaranalyse für C₄₆H₃₇BCuF₄N₃ (782.17)

berechnet C 70.64, H 4.77, N 5.37

gefunden C 70.39, H 5.06, N 5.10

7.4.39 Darstellung von Verbindung 4.35d



Ansatzgröße:

100 mg (0.15 mmol) ITrCuCl **4.34**

16.8 μ l (0.15 mmol) 4-Picolin

29.2 mg (0.15 mmol) AgBF₄

Ausbeute: 107.6 mg (0.13 mmol, 87 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.44-7.38 (m, 2H PyH), 7.37-7.27 (m, 18H, CH_{Ph}), 7.20-7.14 (m, 12H, CH_{Ph}), 7.10 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.1 Hz, PyH) 7.07 (s, 2H, CH_{Im}), 6.97-6.85 (m, 2H, PyH), 2.33 (s, 3H, C-Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 181.7 (s, NCN aus HMBC), 148.2 (s, C_{Py}), 142.1 (s, C_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Ph}), 129.5 (s, C_{Py}), 128.7 (s, CH_{Ph}), 128.5 (s, CH_{Ph}), 126.2 (s, C_{Py}), 121.0 (s, CH_{Im}), 78.3 (s, CPh₃), 21.5 (s, C-Me) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -151.7 (brs, BF₄) ppm.

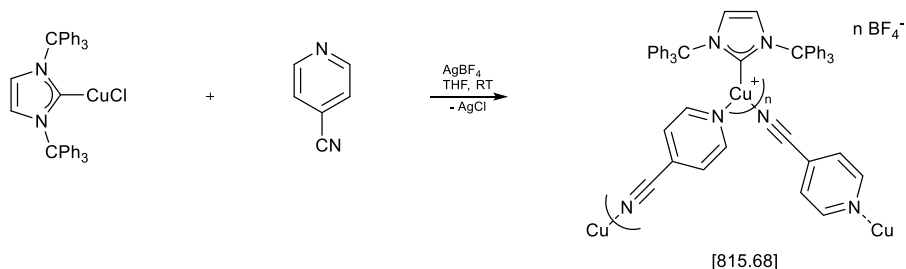
MS (MALDI-TOF, CH₂Cl₂) m/z 243.1 [CPh₃]⁺, 615.2 [M-Py]⁺

Elementaranalyse für C₄₇H₃₉BCuF₄N₃ (796.20)

berechnet C 70.90, H 4.94, N 5.28

gefunden C 70.54, H 4.78, N 5.17

7.4.40 Darstellung von Verbindung 4.35e



Ansatzgröße:

200 mg (0.31 mmol) ITrCuCl **4.34**

32.6 mg (0.31 mmol) 4-Cyanopyridin

59.7 mg (0.31 mmol) AgBF₄

Ausbeute: 135.3 mg (0.18 mmol, 54 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.75-7.61 (m, 2H, CH_{Py}), 7.34-7.23 (m, 18H, CH_{Tr}), 7.17-7.08 (m, 14H, CH_{Py} + CH_{Tr}), 6.99 (s, CH_{Im}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 182.9 (s, C_{Carben}), 150.7 (s, C_{Py}), 141.9 (s, C_{Tr}), 129.8 (s, C_{Py}), 129.8 (s, C_{Tr}), 129.5 (s, C_{Py}), 129.0 (s, C_{Tr}), 128.8 (s, C_{Tr}), 128.7 (s, C_{Py}), 121.7 (s, CH_{Im}), 78.4 (s, CPh₃) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -153.8 (brs, BF₄) ppm.

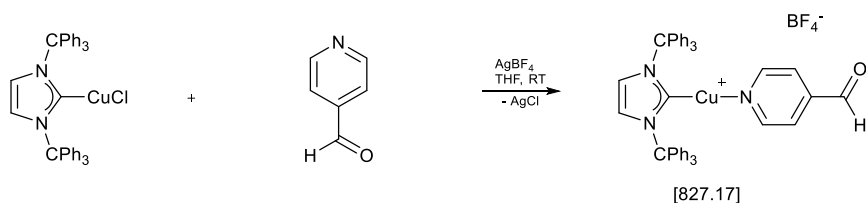
MS (MALDI-TOF, CH₂Cl₂) m/z 615.2 [M-Py]⁺

Elementaranalyse für C₄₇H₃₇BCuF₄N₄ × 0.1 CH₂Cl₂ (815.68)

berechnet C 69.36, H 4.47, N 6.87

gefunden C 69.30, H 4.62, N 6.57

7.4.41 Darstellung von Verbindung 4.35f



Ansatzgröße:

62.1 mg (0.1 mmol) ITrCuCl **4.34**

9.0 μ L (0.1 mmol) 2,6-Diaminopyridin

18.5 mg (0.1 mmol) AgBF₄

Ausbeute: 70.1 mg (0.08 mmol, 91 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.08 (s, 1H, CHO), 7.87-7.83 (m, 2H, PyH), 7.39-7.35 (m, 2H, PyH), 7.35-7.31 (m, 18H, CH_{Ph}), 7.22-7.16 (m, 12H, CH_{Ph}), 7.08 (s, 2H, CH_{Im}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 190.71 (s, CHO), 183.9 (s, NCN), 150.5 (s, C_{Py}), 143.4 (s, C_{Py}), 142.1 (s, C_{Ph}), 129.8 (s, C_{Ph}), 128.9 (s, C_{Ph}), 128.7 (s, C_{Ph}), 124.4 (s, C_{Py}), 121.4 (s, CH_{Im}), 78.5 (s, CPh₃) ppm.

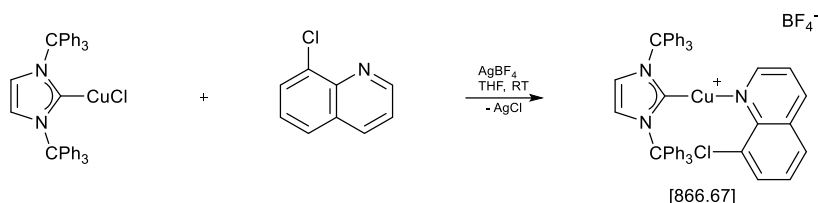
MS (MALDI-TOF, CH₂Cl₂) m/z 615.2 [M-Py]⁺

Elementaranalyse für C₄₇H₃₇BCuF₄N₃O \times 0.2 CH₂Cl₂ (827.17)

berechnet C 68.54, H 4.56, N 5.08

gefunden C 68.50, H 4.96, N 4.87.

7.4.42 Darstellung von Verbindung 4.35g



Ansatzgröße:

150.0 mg (0.23 mmol) ITrCuCl **4.34**

30.1 μ L (0.23 mmol) 8-Chlorchinolin

44.7 mg (0.23 mmol) AgBF₄

Ausbeute: 186.6 mg (0.030 mmol, 94 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.47 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, CH_{Chin}), 7.90 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, CH_{Chin}), 7.62-7.30 (m, 6H, XX), 7.25-7.09 (m, 30H, CH_{Ph} + CH_{Im}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 184.9 (s, NCN aus HMBC), 152.7 (s, CH_{Chin}), 141.8 (s, C_{Ph}), 140.7 (s, CH_{Chin}), 130.8 (s, CH_{Chin}), 130.3 (s, CH_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Chin}), 129.0 (s, CH_{Chin}), 128.6 (s, CH_{Ph}), 128.6 (s, C_{Chin}), 128.4 (s, CH_{Ph}), 127.6 (s, C_{Chin}), 122.9 (s, CH_{Chin}), 121.3 (s, CH_{Im}), 78.4 (s, CPh₃) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -153.9 (brs, BF₄) ppm.

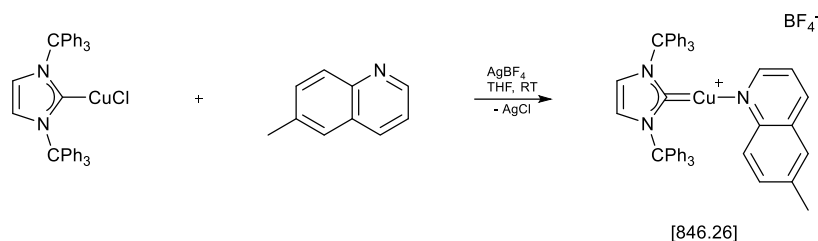
MS (MALDI-TOF, CH₂Cl₂) m/z 615.2 [M-Chin]⁺

Elementaranalyse für C₅₀H₃₈BClCuF₄N₃ (866.67)

berechnet C 69.29, H 4.42, N 4.85

gefunden C 69.10, H 4.58, N 4.79

7.4.43 Darstellung von Verbindung 4.35h



Ansatzgröße:

200.0 mg (0.31 mmol) ITrCuCl **4.34**

45.3 μ L (0.31 mmol) 6-Methylchinolin

59.7 mg (0.31 mmol) AgBF₄

Ausbeute: 157.6 mg (0.19 mmol, 60 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.25 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, CH_{Chin}), 7.57 (s, 1H, CH_{Chin}), 7.44-7.34 (m, 2H, CH_{Chin}), 7.31-7.21 (m, 18H, CH_{Ph}), 7.21-7.14 (m, 14H, CH_{Ph} + CH_{Im}), 7.13-7.03 (m, 2H, CH_{Chin}), 2.48 (s, 3H, C-Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 185.4 (s, NCN aus HMBC), 149.9 (s, CH_{Chin}), 141.9 (s, C_{Ph}), 139.3 (s, CH_{Chin}), 138.2 (s, C_{Chin}), 132.8 (s, CH_{Chin}), 129.9 (s, CH_{Ph}), 128.8 (s, C_{Chin}), 128.7 (s, CH_{Ph}), 128.4 (s, CH_{Ph}), 127.3 (s, CH_{Chin}), 126.9 (s, C_{Chin}), 121.8 (s, CH_{Chin}), 120.9 (s, CH_{Chin}), 78.3 (s, CPh₃), 21.4 (s, C-Me) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -154.0 (brs, BF₄) ppm.

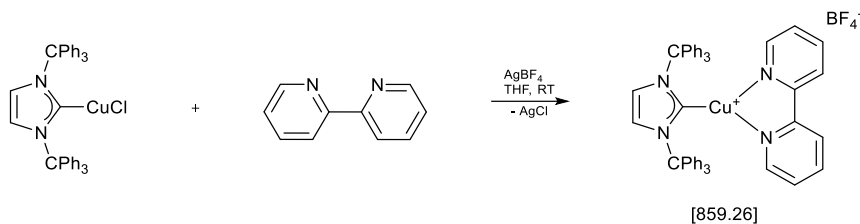
MS (MALDI-TOF, CH₂Cl₂) m/z 615.2 [M-Chin]⁺

Elementaranalyse für C₅₁H₄₁BCuF₄N₃ (846.26)

berechnet C 72.38, H 4.88, N 4.97

gefunden C 71.40, H 4.93, N 4.82

7.4.44 Darstellung von Verbindung 3.35i



Ansatzgröße:

200 mg (0.31 mmol) ITrCuCl **4.34**

48.7 mg (0.31 mmol) 2,2'-Bipyridin

59.7 mg (0.31 mmol) AgBF₄

Ausbeute: 176.0 mg (0.20 mmol, 67 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.12-8.07 (m, 2H, CH_{Py}), 7.96-7.86 (m, 2H, CH_{Py}), 7.30-7.27 (m, 1H, CH_{Py}), 7.19-7.03 (m, 34H, CH_{Py} + CH_{Im} + CH_{Ph}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 187.8 (s, NCN aus HMBC), 150.9 (s, C_{Py}), 149.0 (s, CH_{Py}), 142.3 (s, C_{Ph}), 139.4 (s, CH_{Py}), 130.2 (s, CH_{Ph}), 128.1 (s, CH_{Ph}), 125.2 (s, CH_{Ph}), 121.7 (s, CH_{Py}), 121.0 (s, CH_{Im}), 78.3 (s, CPh₃) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -154.01 (brs, BF₄) ppm.

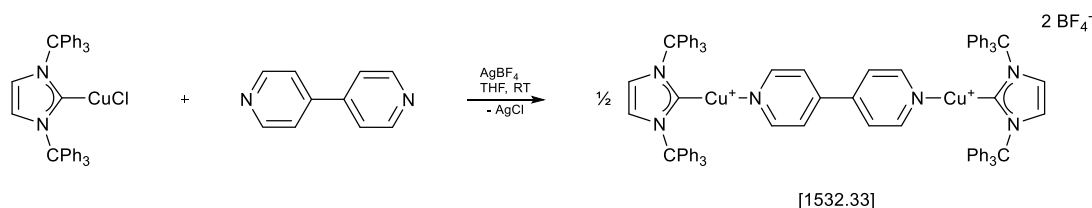
MS (MALDI-TOF, CH₂Cl₂) m/z 615.2 [M-Py]⁺

Elementaranalyse für C₅₁H₄₀BCuF₄N₄ (859.26)

berechnet C 71.29, H 4.69, N 6.52

gefunden C 71.04, H 4.97, N 6.27

7.4.45 Darstellung von Verbindung 4.35j



Ansatzgröße:

236.4 mg (0.36 mmol) ITrCuCl **4.34**

28.3 mg (0.18 mmol) 4,4'-Bipyridin

70.6 mg (0.36 mmol) AgBF₄

Ausbeute: 56.2 mg (0.03 mmol, 20 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.46-7.36 (m, 12H, CH_{Ph}), 7.31-7.21 (m, 30H, CH_{Ph} + CH_{Py}), 7.19-7.12 (m, 17H, CH_{Ph} + CH_{Im}), 7.04 (s, 2H, CH_{Im}), 6.96-6.90 (m, 8H, CH_{Ph}), 6.68 (t, 1H, ³J_{HH} = 1.6Hz, CH_{Py}), 6.32-6.29 (m, 1H, CH_{Py}), 5.88-5.84 (m, 2H, CH_{Py}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 142.2, 141.1, 129.8, 129.5, 129.0, 128.6, 128.6, 128.4, 121.0, 78.3 (s, CPh₃) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -154.4 (brs, BF₄) ppm.

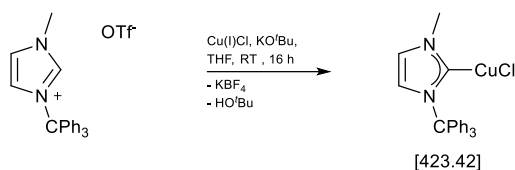
MS (MALDI-TOF, CH₂Cl₂) m/z 615.2 [M-Py]⁺

Elementaranalyse für C₉₂H₇₂B₂Cu₂F₈N₆ (1562.33)

berechnet C 70.73, H 4.65, N 5.38

gefunden C 70.08, H 5.10, N 5.04

7.4.46 Darstellung von Verbindung 3.36



500.0 mg (1.05 mmol, 1 equiv.) 1-Methyl-4-trityl-4H-1,2,4-triazol-1-ium triflat, 109.5 mg (1.10 mmol, 1.05 equiv.) Kupfer(I)chlorid und 123.4 mg (1.1 mmol, 1.05 equiv.) KO^tBu werden zusammen in 25 mL THF suspendiert und bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Anschließend wird die erhaltene Suspension über SiO₂ filtriert und im HV eingengt. Durch die Zugabe von 20 mL n-Hexan wird ein farbloser Niederschlag ausgefällt. Eine weitere Aufreinigung geschieht durch Säulenchromatographie (Eluent: Ethylacetat).

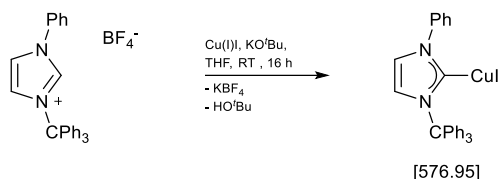
Ausbeute: 303.9 mg (0.72 mmol, 68 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.37-7.31 (m, 9H, ArH), 7.27-7.22 (m, 6H, ArH), 6.95 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, NCH), 6.89 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, NCH), 3.87 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 142.3 (s, Ar^tC), 130.0 (s, ArC), 128.5 (s, ArC), 128.3 (s, ArC), 123.0 (s, NCH), 120.4 (s, NCH), 39.5 (s, CH₃) ppm. ¹³C-Signal für NCN konnte nicht detektiert werden.

MALDI-TOF (CH₂Cl₂, (+)): m/z 387.1 ([M-Cl-H]⁺, 73 %), 243.3 ([CPh₃]⁺, 87 %).

7.4.47 Darstellung von Verbindung 4.39a



500 mg *N*-Phenyl-*N*-tritylimidazolium tetrafluoroborat **4.32a** (1.05 mmol, 1 eq), 221.2 mg Kupfer(I)iodid (1.16 mmol, 1.1 eq) und 177.4 mg (1.58 mmol, 1.1 eq) KO^tBu werden zusammen vorgelegt und in 20 mL THF suspendiert. Die Suspension wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird im HV eingengt und mit 50 mL *n*-Hexan ein weißer Feststoff gefällt.

Ausbeute: 523.0 mg (0.91 mmol, 86 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.73-7.67 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.50-7.40 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.40-7.28 (m, 15H, CH_{Tr}), 7.25 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, CH_{Im}), 7.14 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, CH_{Im}) ppm.

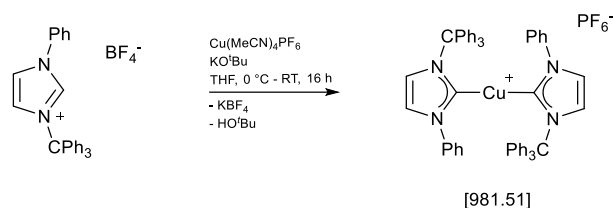
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 142.2 (s, C_{Tr}), 140.0 (s, C_{Ar}), 130.0 (s, C_{Tr}), 129.7 (s, C_{Ar}), 128.9 (s, C_{Tr}), 128.5 (s, C_{Tr}), 128.1 (s, C_{Ar}), 124.0 (s, C_{Ar}), 123.3 (s, CH_{Im}), 119.6 (s, CH_{Im}), 78.2 (s, CPh₃) ppm. ¹³C-Signal für das NCN-Atom wurden nicht detektiert.

MS (ESI(+), CH₂Cl₂): m/z 243.2 [CPh₃]⁺

Elementaranalyse für C₂₈H₂₂CuIN₂ (576.95)

berechnet C 58.29, H 3.84, N 4.86

gefunden C 58.00, H 4.07, N 5.14

7.4.48 Darstellung von Verbindung 4.41a


250.0 mg *N*-Phenyl-*N*-tritylimidazolium tetrafluoroborat **4.32a** (0.53 mmol, 1 eq), 98.0 mg $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (0.26 mmol, 0.5 eq) und 65.1 mg (0.58 mmol, 1.1 eq) KO^tBu werden zusammen vorgelegt auf 0 °C gekühlt und in 20 mL THF suspendiert. Die Suspension wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Nach Einengen des Filtrates wird durch Zugabe von 40 mL *n*-Hexan ein weißer FS ausgefällt.

Ausbeute: 190.0 mg (0.19 mmol, 74 %)

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.39-7.35 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.32-7.28 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.27 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2H, CH_{Im}), 7.26-7.20 (m, 18H, CH_{Tr}), 7.06-7.03 (m, 4H, CH_{Ar}), 6.86-6.82 (m, 12H, CH_{Tr}), 6.68 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2H, CH_{Im}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 178.3 (s, C_{Carben}), 142.2 (s, C_{Tr}), 140.4 (s, C_{Ar}), 129.4 (s, C_{Ar}), 129.3 (s, C_{Tr}), 129.1 (s, C_{Ar}), 128.8 (s, C_{Tr}), 128.3 (s, C_{Tr}), 125.1 (s, CH_{Im}), 124.4 (s, C_{Ar}), 121.1 (s, CH_{Im}), 77.9 (s, CPh_3) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -73.2 (d, $^1J_{\text{PF}} = 714.7$ Hz, PF_6) ppm.

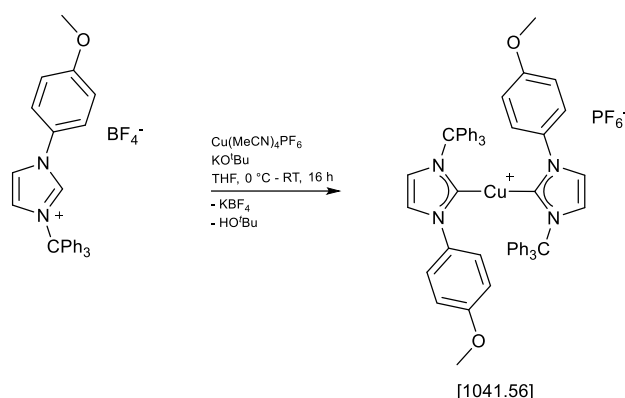
MS (ESI(+), CH_2Cl_2): m/z 835.6 $[\text{M}]^+$, 243.2 $[\text{CPh}_3]^+$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{CuPF}_6$ (981.51)

berechnet C 68.53, H 4.52, N 5.71

gefunden C 68.28, H 4.54, N 5.67

7.4.49 Darstellung von Verbindung 4.41b



250.0 mg N-(4-methoxyphenyl)-N-tritylimidazolium tetrafluoroborat (0.50 mmol, 1 eq), 92.0 mg $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (0.25 mmol, 0.5 eq) und 61.1 mg (0.54 mmol, 1.1 eq) KO^tBu werden zusammen vorgelegt auf 0 °C gekühlt und in 20 mL THF suspendiert. Die Suspension wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Nach Einengen des Filtrates wird durch Zugabe von 40 mL *n*-Hexan ein weißer FS gefällt.

Ausbeute: 221.0 mg (0.21 mmol, 85 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.25-7.22 (m, 18H, CH_{Tr}), 7.21 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, CH_{Im}) 7.00-6.94 (m, 4H, CH_{Ar}), 6.90-6.83 (m, 12H, CH_{Tr}), 6.83-6.78 (m, 4H, CH_{Ar}), 6.63 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2H, CH_{Im}), 3.88 (s, 6H, OCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 178.1 (s, C_{Carben}), 159.9 (s, C-OMe), 142.3 (s, C_{Tr}), 133.4 (s, C_{Ar}), 129.3 (s, C_{Tr}), 128.7 (s, C_{Tr}), 128.2 (s, C_{Tr}), 125.7 (s, C_{Ar}), 124.7 (s, CH_{Im}), 121.5 (s, CH_{Im}), 114.4 (s, C_{Ar}), 77.7 (s, CPh_3), 55.9 (s, OMe) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -73.2 (d, $^1J_{\text{PF}} = 714.7$ Hz, PF_6) ppm.

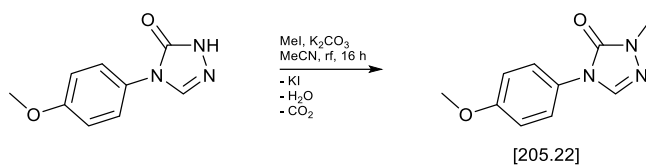
MS (ESI(+), CH_2Cl_2): m/z 895.5 $[\text{M}]^+$, 243.2 $[\text{CPh}_3]^+$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{CuO}_2\text{PF}_6$ (1041.56)

berechnet C 66.88, H 4.65, N 5.38

gefunden C 66.98, H 4.70, N 5.26

7.4.50 Darstellung von 4-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-1,2,4-triazol-3-on (4.43b)



Es werden 2.0 g 4-(4-Methoxyphenyl)-1,2,4-triazol-3-on **4.42b** (10.5 mmol, 1 equiv.) und 2.9 g Kaliumcarbonat (21.0 mmol, 2 equiv.) zusammen in 100 mL Acetonitril suspendiert. Zu dieser Suspension werden 1.0 mL Methyljodid (15.8 mmol, 1.5 equiv) gegeben und die Suspension für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite® filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und durch Zugabe von 50 mL *n*-Hexan wird ein farbloser Feststoff gefällt.

Ausbeute: 2.1 g (10.2 mmol, 98 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.60 (s, 1H, NCHN), 7.44 – 7.38 (m, 2H, *o*-phenyl-H), 7.01 – 6.95 (m, 2H, *m*-phenyl-H), 3.83 (s, 3H, O-CH₃), 3.53 (s, 3H, N-CH₃) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 159.1 (s, CH₃-O-C), 152.4 (s, N-C=O), 134.1 (s, NCHN), 126.9 (s, N-C_{Ph}), 124.2 (s, *o*-C_{Ph}), 114.9 (s, *m*-C_{Ph}), 55.7 (s, O-CH₃), 32.8 (s, N-CH₃) ppm.

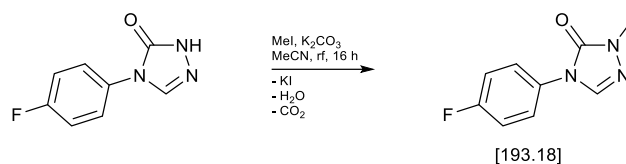
MS (EI): *m/z* 205.1 [M]⁺

Elementaranalyse für C₁₀H₁₁N₃O₂ (205.22)

berechnet C 58.53; H 5.40; N 20.48

gefunden C 58.25; H 5.43; N 20.32

7.4.51 Darstellung von 4-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-1,2,4-triazol-3-on (4.43c)



Es werden 2.2 g 4-(4-Fluorphenyl)-1,2,4-triazol-3-on **4.42c** (12.3 mmol, 1 equiv.) und 3.42 g Kaliumcarbonat (24.6 mmol, 2 equiv.) zusammen in 100 mL Acetonitril suspendiert. Zu dieser Suspension werden 1.13 mL Methyljodid (18.4 mmol, 1.5 equiv) gegeben und die Suspension für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite® filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und durch Zugabe von 50 mL *n*-Hexan wird ein farbloser Feststoff gefällt.

Ausbeute: 1.59 g (8.2 mmol, 67 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.64 (s, 1H, NCHN), 7.55 – 7.48 (m, 2H, *o*-C_{Ph}H), 7.22 – 7.13 (m, 2H, *m*-C_{Ph}H), 3.54 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 161.8 (d, ¹J_{CF} = 248.1 Hz, C-F), 152.2 (s, NCON), 133.6 (s, NCHN), 130.1 (d, ⁴J_{CF} = 4.07 Hz, N-C_{Ph}), 124.3 (d, ³J_{CF} = 8.57 Hz, *o*-C_{Ph}) 116.8 (d, ²J_{CF} = 23.0 Hz, *m*-C_{Ph}), 32.9 (s, CH₃) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -113.32 (s, C-F) ppm.

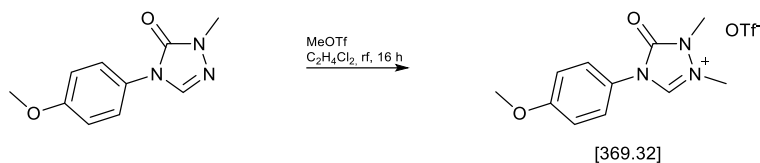
MS (EI): *m/z* 193.1 [M]⁺

Elementaranalyse für C₉H₈FN₃O (193.18)

berechnet C 55.96; H 4.17; N 21.75

gefunden C 55.69; H 4.16; N 21.55

7.4.52 Darstellung von 4-(4-Methoxyphenyl)-1,2-dimethyl-1,2,4-triazol-5-on-2-ium triflat (4.44b)



Es werden 1.55 g 4-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-1,2,4-triazol-3-on **4.43b** (7.55 mmol, 1 equiv) in 60 mL 1,2-Dichlorethan suspendiert. Anschließend werden 0.96 mL Methyltriflat (8.8 mmol, 1.2 equiv.) hinzugegeben und die Suspension für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird dann im Hochvakuum eingengt und durch die Zugabe von 50 mL n-Hexan wird ein farbloser Niederschlag ausgefällt.

Ausbeute: 2.79 g (7.6 mmol, 99 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ 9.08 (q, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 1H, N^+CHN), 7.49 – 7.43 (m, 2H, $\sigma\text{-C}_{\text{PhH}}$), 7.14 – 7.08 (m, 2H, $m\text{-C}_{\text{PhH}}$), 3.93 (d, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 3H, $\text{N}^+\text{-Me}$), 3.86 (s, 3H, O-Me), 3.58 (s, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_3CN): δ 161.9 (s, $\text{CH}_3\text{-O-C}$), 149.2 (s, C_{Amid}), 139.3 (s, NCN), 126.9 (s, $\sigma\text{-C}_{\text{Ph}}$), 124.5 (s, N-C_{Ph}) 116.0 (s, $m\text{-C}_{\text{Ph}}$), 56.5 (s, O- CH_3), 37.1 (s, $\text{N}^+\text{-CH}_3$), 30.6 (s, N- CH_3) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CD_3CN): δ -79.3 (s, triflat) ppm.

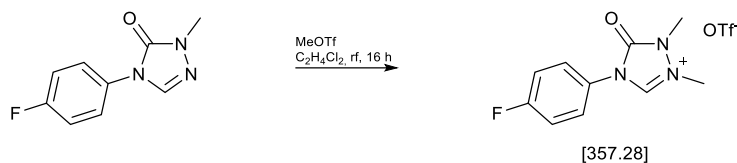
MS (EI): m/z 220.1 [M-OTf] $^+$

Elementaranalyse für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ (369.32)

berechnet C 39.03; H 3.82; N 11.38; S 8.68

gefunden C 38.04; H 3.80; N 11.00; S 8.66

7.4.53 Darstellung von 4-(4-Fluorphenyl)-1,2-dimethyl-1,2,4-triazol-5-on-2-ium triflat (4.44c)



Es werden 300 mg 4-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-1,2,4-triazol-3-on **4.43c** (1.55 mmol, 1 equiv) in 20 mL 1,2-Dichlorethan suspendiert. Anschließend werden 0.20 mL Methyltriflat (1.86 mmol, 1.2 equiv.) hinzugegeben und die Suspension für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird dann im Hochvakuum eingeeengt und durch die Zugabe von 40 mL n-Hexan wird ein farbloser Niederschlag ausgefällt.

Ausbeute: 547.0 mg (1.53 mmol, 99 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ 9.13 (brs, 1H, NCHN), 7.63 – 7.55 (m, 2H, *o*-C_{Ph}H), 7.40 – 7.31 (m, 2H, *m*-C_{Ph}H), 3.95 (d, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, 3H, N⁺-Me), 3.59 (s, 3H, N-Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃CN): δ 164.1 (d, ¹J_{CF} = 248.9 Hz, C-F), 148.9 (s, N_CON), 139.1 (s, NCHN), 128.2 (d, ⁴J_{CF} = 3.2 Hz, N-C_{Ph}), 127.7 (d, ³J_{CF} = 9.3 Hz, *o*-C_{Ph}) 117.9 (d, ²J_{CF} = 23.8 Hz, *m*-C_{Ph}), 37.2 (s, N⁺-Me), 30.0 (s, N-Me) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -79.4 (s, triflate), -111.5 (s, C-F) ppm.

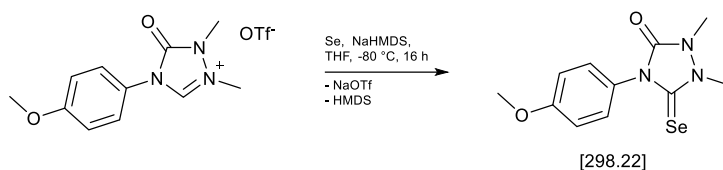
MS (EI): *m/z* 208.1 [M]⁺

Elementaranalyse für C₁₁H₁₁F₄N₃O₄S (357.28)

berechnet C 36.98; H 3.10; N 11.76; S 8.97

gefunden C 36.69; H 3.07; N 11.53; S 9.19

7.4.54 Darstellung von 4-(4-Methoxyphenyl)-1,2-dimethyl-5-selenoxo-1,2,4-triazolidin-3-on (4.45b)



100.0 mg 4-(4-Methoxyphenyl)-1,2-dimethyl-1,2,4-triazol-5-on-2-ium triflat **4.44b** (0.27 mmol, 1 eq) und 32.1 mg (0.41 mmol, 1.5 eq) graues Selen werden zusammen auf -80 °C gekühlt und in 20 mL THF suspendiert. Es werden langsam 0.14 mL (0.27 mmol, 1 eq) 2M NaHMDS Lösung in THF hinzugegeben und anschließend für 16 h gerührt. Nach Aufwärmen wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Anschließend wird das Filtrat im HV eingeeengt und durch Zugabe von *n*-Hexan ein Feststoff gefällt.

Ausbeute: 58.7 mg (0.2 mmol, 73 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.36-7.31 (m, 2H, *o*- C_{PhH}), 7.03-6.98 (m, 2H, *m*- C_{PhH}), 3.86 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-NCO}$), 3.84 (s, 3H, O- CH_3), 3.48 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-NCSe}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, Aceton- d_6): δ 166.8 and 160.3 (s, CSe oder C=O), 152.1 (s, O- C_{Ph}), 129.3 (s, C_{Ph}), 126.3 (s, N- C_{Ph}), 114.7 (s, C_{Ph}), 55.6 (s, $\text{CH}_3\text{-O}$), 35.3 and 32.0 (s, $\text{CH}_3\text{-NCO}$ oder $\text{CH}_3\text{-NCSe}$) ppm.

$^{77}\text{Se NMR}$ (114 MHz, Aceton- d_6): δ 136.7 (s) ppm.

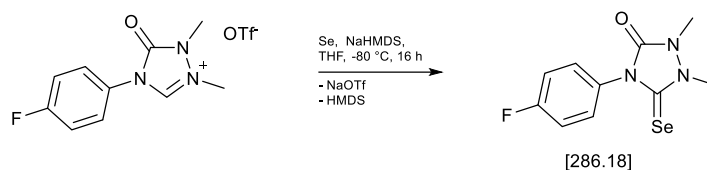
MS (EI): m/z 299.0 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{Se}$ (298.22)

berechnet C 44.31, H 4.39, N 14.09

gefunden C 43.68, H 4.32, N 13.81

7.4.55 Darstellung von 4-(4-Fluorphenyl)-1,2-dimethyl-5-selenoxo-1,2,4-triazolidin-3-on (4.45c)



100.0 mg 4-(4-Fluorphenyl)-1,2-dimethyl-1,2,4-triazol-5-on-2-ium triflat **4.44c** (0.28 mmol, 1 eq) und 33.1 mg (0.42 mmol, 1.5 eq) graues Selen werden zusammen auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und in 20 mL THF suspendiert. Es werden langsam 0.14 mL (0.28 mmol, 1 eq) 2M NaHMDS Lösung in THF hinzugegeben und anschließend für 16 h gerührt. Nach Aufwärmen wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Anschließend wird das Filtrat im HV eingeeengt und durch Zugabe von *n*-Hexan ein Feststoff gefällt.

Ausbeute: 60.0 mg (0.21 mmol, 75 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.52-7.48 (m, 2H, *o*- $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 7.29-7.24 (m, 2H, *m*- $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 3.88 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-NCO}$), 3.54 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-NCSe}$) ppm.

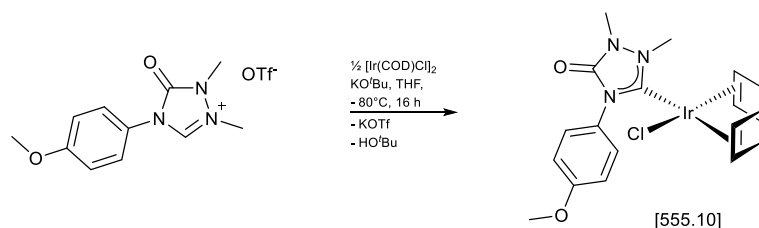
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, Aceton- d_6): δ 165.7 (s, C_{Carben}), 163.4 (s, C-F), 152.5 (s, C-OTrz), 131.9 (s, C-N $_{\text{Phenyl}}$), 131.7 (s, CH $_{\text{Phenyl}}$), 116.5 (s, CH $_{\text{Phenyl}}$), 35.2 oder 32.0 (s, $\text{CH}_3\text{-N-C-O}$), 35.2 oder 32.0 (s, $\text{CH}_3\text{-N-C-Se}$) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, Aceton- d_6): δ -114.12 (s, C-F) ppm.

^{77}Se NMR (114 MHz, Aceton- d_6): δ 137.5 (s) ppm.

MS (EI): m/z 287.0 $[\text{M}]^+$

7.4.56 Darstellung von Verbindung 4.46b



300.0 mg (0.81 mmol, 1 equiv.) 4-(4-Methoxyphenyl)-1,2-dimethyl-1,2,4-triazol-5-on-2-ium triflat **4.44b**, 275.0 mg (0.41 mmol, 0.5 equiv) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und 91.0 mg (0.81 mmol, 1 equiv.) KO^tBu werden zusammen auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und in 20 mL THF suspendiert. Über einen Zeitraum von 18 h wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum eingeeengt und durch Zugabe von 40 mL *n*-Hexan wird ein orangener Feststoff gefällt. Zur weiteren Aufreinigung wird eine Säulenchromatographie (SiO_2 , Eluent: Et_2O) durchgeführt.

Ausbeute: 240 mg (0.43 mmol, 43 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.81 – 7.74 (m, 2H, *o*- C_{PhH}), 7.03 – 6.95 (m, 2H, *m*- C_{PhH}), 4.78 – 4.69 (m, 1H, COD_{Olef}), 4.66 – 4.57 (m, 1H, COD_{Olef}), 4.07 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-N-C}_{\text{Carbene}}$), 3.87 (s, 3H, O- CH_3), 3.50 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-N-C}_{\text{Amide}}$), 2.98 – 2.90 (m, 1H, COD_{Olef}), 2.47 – 2.39 (m, 1H, COD_{Olef}), 2.20 – 2.10 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$), 1.92 – 1.62 (m, 3H, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$), 1.48 – 1.24 (m, 3H, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$) ppm.

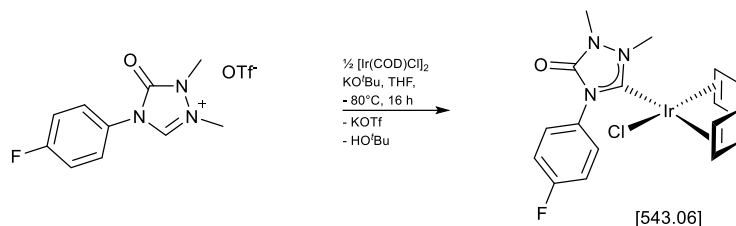
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 185.2 (s, N-C-N), 159.6 (s, $\text{CH}_3\text{-O-C}$), 152.0 (s, C_{Amid}), 128.4 (s, *o*- C_{Ph}), 127.9 (s, *N-C}_{\text{Ph}}), 113.9 (s, *m-C}_{\text{Ph}}), 87.8 (s, COD_{Olef}), 87.4 (s, COD_{Olef}), 55.8 (s, O- CH_3), 53.2 (s, COD_{Olef}), 53.1 (s, COD_{Olef}), 36.7 ($\text{CH}_3\text{-N-C}_{\text{Carben}}$), 33.9 (s, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$), 32.6 (s, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$), 30.4 ($\text{CH}_3\text{-N-C}_{\text{Amid}}$), 29.4 (s, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$), 29.2 (s, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$) ppm.**

MS (EI): m/z 555.0 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse für $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{ClIrN}_3\text{O}_2$ (555.10)

berechnet C 41.11, H 4.54, N 7.57

gefunden C 40.82, H 4.47, N 7.42

7.4.57 Darstellung von Verbindung 4.46c


100.0 mg (0.28 mmol, 1 equiv.) 4-(4-Fluorphenyl)-1,2-dimethyl-1,2,4-triazol-5-on-2-ium triflat **4.44c**, 94.0 mg (0.14 mmol, 0.5 equiv) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und 32.0 mg (0.28 mmol, 1 equiv.) KO^tBu werden zusammen auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und in 15 mL THF suspendiert. Über einen Zeitraum von 12 h wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum eingeeengt und durch Zugabe von 40 mL *n*-Hexan wird ein orangener Feststoff gefällt. Zur weiteren Aufreinigung wird eine Säulenchromatographie (SiO_2 , Eluent: Et_2O) durchgeführt.

Ausbeute: 90.0 mg (0.17 mmol, 60 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.93 – 7.85 (m, 2H, *o*- C_{PhH}), 7.22 – 7.13 (m, 2H, *m*- C_{PhH}), 4.81 – 4.73 (m, 1H, COD_{Olef}), 4.69 – 4.61 (m, 1H, COD_{Olef}), 4.08 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-N-C}_{\text{Carben}}$), 3.52 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-N-C}_{\text{Amid}}$), 2.98 – 2.90 (m, 1H, COD_{Olef}), 2.39 – 2.31 (m, 1H, COD_{Olef}), 2.22 – 2.09 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$), 1.90 – 1.59 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$), 1.44 – 1.32 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 185.1 (s, $\text{N}\underline{\text{C}}\text{N}$), 162.3 (d, $^1J_{\text{CF}} = 248.7\text{ Hz}$, F-C), 151.7 (s, C_{Amid}), 131.0 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3.0\text{ Hz}$, N- C_{Ph}), 128.9 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.8\text{ Hz}$, *o*- C_{Ph}), 115.6 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23.1\text{ Hz}$, *m*- C_{Ph}), 88.3 (s, COD_{Olef}), 88.0 (s, COD_{Olef}), 53.2 (s, COD_{Olef}), 36.8 (s, $\text{CH}_3\text{-N-C}_{\text{Carben}}$), 33.8 (s, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$), 32.6 (s, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$), 30.4 (s, $\text{CH}_3\text{-N-C}_{\text{Amid}}$), 29.3 (s, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$), 29.2 (s, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -112.32 (s, C-F) ppm.

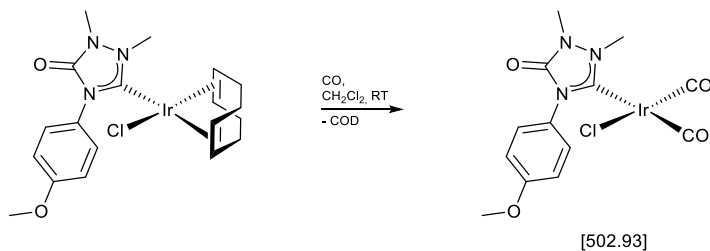
MS (EI): m/z 543.0 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ClIrN}_3\text{O}$ (543.06)

berechnet C 39.81, H 4.08, N 7.74

gefunden C 40.08, H 4.13, N 7.67

7.4.58 Darstellung von Verbindung 4.47b



39.0 mg (70.0 μmol) von Verbindung **4.46b** werden in 3 mL Dichlormethan gelöst und mit einem kontinuierlichen Strom an Kohlenstoffmonoxid versetzt.

Ausbeute: quantitativ (NMR)

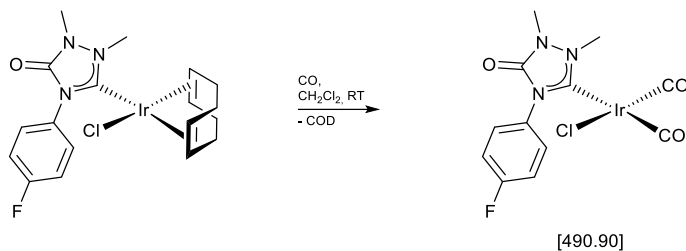
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.50 – 7.44 (m, 2H, *o*- $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 7.03 – 6.96 (m, 2H, *m*- $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 4.02 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-N-C}_{\text{Carben}}$), 3.86 (s, 3H, O- CH_3), 3.60 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-N-C}_{\text{Amid}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 179.8 (s, Ir-CO), 177.7 (s, Ir-CO), 166.9 (s, C_{Carben}), 160.4 (s, $\text{CH}_3\text{-O-C}_{\text{Ph}}$), 151.1 (s, C_{Amid}), 128.8 (s, *o*- C_{Ph}), 126.8 (s, *N*- C_{Ph}), 114.6 (s, *m*- C_{Ph}), 55.7 (s, O- CH_3), 37.5 (s, $\text{CH}_3\text{-N-C}_{\text{Carben}}$), 30.4 (s, $\text{CH}_3\text{-N-C}_{\text{Amid}}$) ppm.

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2076 (s, $\nu_{\text{CO,sym}}$), 1993 (s, $\nu_{\text{CO,asym}}$), 1746 ($\nu_{\text{CO,Amid}}$)

TEP [cm^{-1}]: 2059

7.4.59 Darstellung von Verbindung 4.47c



43.0 mg (79.0 μmol) von Verbindung **4.46c** werden in 3 mL Dichlormethan gelöst und mit einem kontinuierlichen Strom an Kohlenstoffmonoxid versetzt.

Ausbeute: quantitativ (NMR)

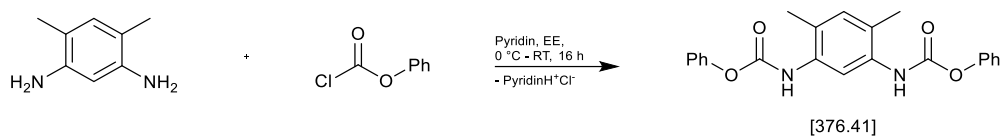
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.63 – 7.55 (m, 2H, $o\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 7.24 – 7.15 (m, 2H, $m\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 4.05 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-N-C}_{\text{Carben}}$), 3.62 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-N-C}_{\text{Amid}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 179.5 (s, Ir-CO), 177.4 (s, Ir-CO), 166.7 (s, C_{Carben}), 163.0 (d, $^1J_{\text{CF}} = 250.3$ Hz, C-F), 150.8 (s, C_{Amid}), 130.1 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3.1$ Hz, NC_{Ph}), 129.5 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9.0$ Hz, $o\text{-C}_{\text{Ph}}$), 116.5 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23.2$ Hz, $m\text{-C}_{\text{Ph}}$), 37.7 (s, $\text{CH}_3\text{-N-C}_{\text{Carben}}$), 30.4 (s, $\text{CH}_3\text{-N-C}_{\text{Amid}}$) ppm.

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2077 (s, $\nu_{\text{CO,sym}}$), 1994 (s, $\nu_{\text{CO,asym}}$), 1749 ($\nu_{\text{CO,Amid}}$)

TEP [cm^{-1}]: 2061

7.4.60 Darstellung von Diphenyl-(4,6-dimethyl-1,3-phenylen)dicarbamat (4.48)



3.6 g (26.4 mmol, 1 eq) 4,6-Dimethyl-1,3-diaminobenzol werden zusammen mit 3.9 ml (54.4 mmol, 2.05 eq) Pyridin in 200 mL Ethylacetat gelöst. Die Lösung wird im Eisbad auf 0 °C gekühlt und langsam 7.5 ml (59.4 mmol, 2.25 eq) Chlorphenylformiat hinzugeetropt. Die entstandene Suspension wird bei Raumtemperatur für 14 h gerührt. Danach werden 200 mL Wasser hinzugegeben und die organische Phase mit weiteren 3×150 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und im Hochvakuum eingeeengt und ein beiger Feststoff durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt.

Ausbeute: 9.27 g (24.6 mmol, 93 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.73 (s, 1H, C_{Ar}-H), 7.53 (brs, 2H, N-H), 7.41 (m, 4H, C_{Ar}-H), 7.25 (ddt, 2H, ³J_{HH} = 8.1, 6.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, C_{Ar}-H), 7.19 (m, 4H, C_{Ar}-H), 2.27 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 153.9 (s, C_NOO), 152.2 (s, C_O), 134.7 (s, C_{CH}), 133.3 (s, C₂), 130.4 (s, C_{Ph}), 126.5 (s, C_{Ph}), 122.9 (s, C_{Ph}), 17.5 (s, CH₃) ppm.

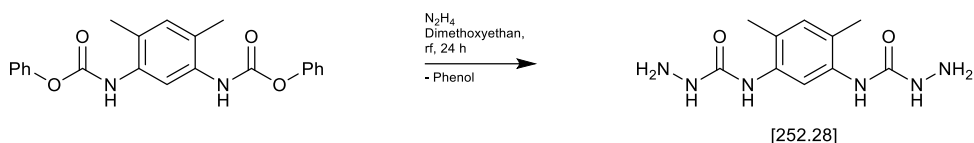
MS (ESI[+], MeCN): m/z 377,5 [M+H]⁺.

Elementaranalyse für C₂₂H₂₀N₂O₄ (376.41)

berechnet C 70.20, H 5.36, N 7.44

gefunden C 70.16, H, 5.24, N 7.43

7.4.61 Darstellung von *N,N'*-(4,6-Dimethyl-1,3-phenylen)bis-semicarbazid (**4.49**)



4.1 g (10.8 mmol, 1 eq) Diphenyl-(4,6-dimethyl-1,3-phenylen)dicarbamat **4.48** werden in 100 mL Dimethoxyethan gelöst und es werden 5 mL (100.5 mmol, 10 eq) Hydrazin-Monohydrat hinzugegeben. Nach ca. 10 min beginnt sich ein weißer Niederschlag zu bilden und die Lösung wird für 12 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird der Feststoff abfiltriert und mit kaltem Dimethoxyethan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.6 g (10.3 mmol, 96 %)

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ 8.15 (s, 1H, C_{Ar}-H), 8.11 (brs, 2H, N-H), 7.38 (s, 2H, N-H), 6.91 (s, 1H, C_{Ar}-H), 4.40 (brs, 4H, NH₂), 2.10 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ 157.3 (s, N_CON), 135.3 (s, C_{Ar}), 131.1 (s, C_{Ar}), 121.6 (s, C_{Ar}), 114.2 (s, C_{Ar}), 16.9 (s, CH₃) ppm.

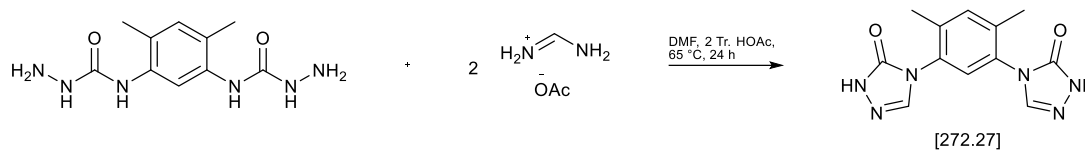
MS (EI): m/z 252 [M]⁺, 221 [M-NHNH₂]⁺, 163 [M-CH₃NHCONHNH₂]⁺

Elementaranalyse für C₁₀H₁₆N₆O₂ (252.28)

berechnet C 47.61, H 6.39, N 33.31

gefunden C 47.39, H, 6.27, N 33.04

7.4.62 Darstellung von 4,4'-(4,6-Dimethyl-1,3-phenylen)bis(2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on) (4.50)



1.0 g (3.9 mmol 1 eq) *N,N'*-(4,6-Dimethyl-1,3-phenylen)bis-semicarbazid **4.49** werden zusammen mit 0.91 g (8.72 mmol, 2.2 eq) Formamidinacetat in 7 mL DMF suspendiert. Die Lösung wird auf 65 °C erhitzt und nach vollständigem Lösen werden zwei Tropfen Essigsäure hinzugegeben. Nach 24 h wird die orangene-farbene Lösung im Hochvakuum eingeeengt und mit Eiswasser ein farbloses Produkt ausgefällt. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 593.0 mg (2.2 mmol, 55 %)

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ 11.91 (s, 2H, N-H), 8.04 (s, 2H, NCHN), 7.42 (s, 1H, C_{Ar}-H), 7.34 (s, 1H, C_{Ar}-H), 2.20 (s, 6H, CH₃) ppm.

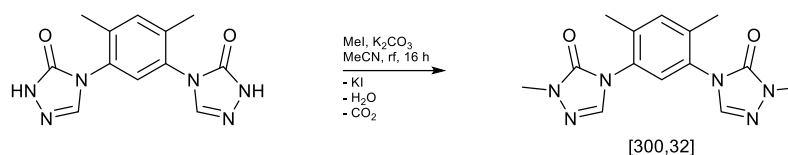
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ 153.3 (s, N_CON), 137.8 (s, N_CN), 135.8 (s, C_{Ar}), 133.1 (s, C_{Ar}), 130.6 (s, C_{Ar}), 126.4 (s, C_{Ar}), 17.1 (s, CH₃) ppm.

MS (EI): m/z 272 [M]⁺

Elementaranalyse für C₁₂H₁₂N₆O₂ (272.27)

berechnet C 52.94, H 4.44, N 30.87

gefunden C 52.85, H, 4.67, N 30.60

7.4.63 Darstellung von 4,4'-(4,6-Dimethyl-1,3-phenylen)bis(2-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on) (4.51)


200.0 mg (0.74 mmol, 1 eq) 4,4'-(4,6-Dimethyl-1,3-phenylen)bis(2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on) **4.50** werden mit 406.2 mg (2.94 mmol, 4 eq) Kaliumcarbonat eingewogen und in 10 mL Acetonitril suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.10 mL (1.61 mmol, 2.2 eq) Methyljodid gegeben. Die Suspension wird für 16 h bei 95 °C zum Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in 20 mL Dichlormethan aufgenommen und über Celite® filtriert. Die Lösung wird im Hochvakuum eingeeengt und mit *n*-Hexan anschließend ausgefällt.

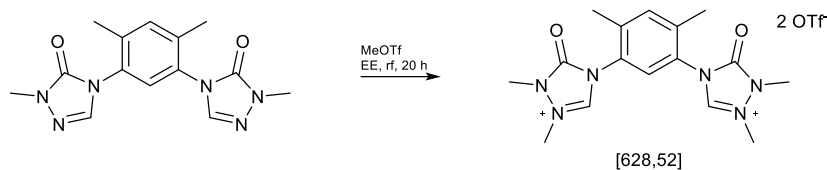
Ausbeute: 220.0 mg (0.73 mmol, 99 %)

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ 8.12 (s, 2H, NCHN), 7.44 (s, 1H, C_{Ar}-H), 7.35 (s, 1H, C_{Ar}-H), 3.39 (s, 6H, NCH₃), 2.20 (s, 6H, CCH₃) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ 151.6 (s, NCON), 136.1 (s, NCN), 133.2 (s, C_{Ar}), 130.7 (s, C_{Ar}), 126.4 (s, C_{Ar}), 32,3 (s, NCH₃) 17.1 (s, CCH₃) ppm.

MS (EI): m/z 300 [M]⁺

7.4.64 Darstellung von 4,4'-(4,6-Dimethyl-1,3-phenylen)bis(1,2-dimethyl-5-oxo-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-2-ium)ditriflat (4.52)



500.0 mg (1.66 mmol, 1 eq) 4,4'-(4,6-Dimethyl-1,3-phenylen)bis(2-methyl-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on) **4.51** werden in einem Schlenkkolben eingewogen und in 20 mL Ethylacetat suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.73 mL (6.66 mmol, 4 eq) Methyltriflat gegeben und die Suspension für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung des über dem am Boden gesammelten Feststoffes wird abdekantiert und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Der Feststoff wird mit Diethylether überschichtet und mit einem Glasstab zerstoßen. Anschließend wird das überstehende Lösungsmittel entfernt und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.03 g (1.63 mmol, 98 %)

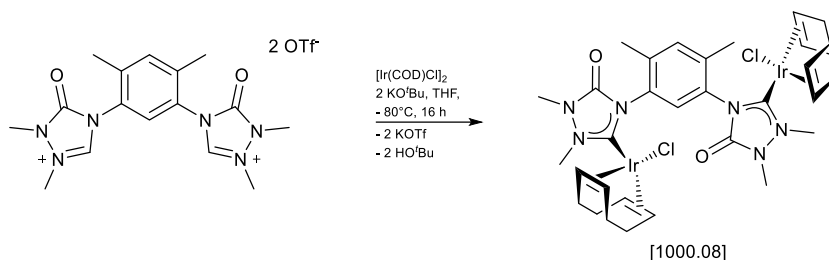
¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 9.97 (s, 2H, NCHN), 7.64 (s, 1H, C_{Ar}-H), 7.61 (s, 1H, C_{Ar}-H), 4.01 (s, 6H, NCH₃), 3.61 (s, 6H, NCH₃), 2.33 (s, 6H, CCH₃) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 147.8 (s, NCON), 139.4 (s, NCN), 138.4 (s, C_{Ar}), 134.3 (s, C_{Ar}), 128.1 (s, C_{Ar}), 126.5 (s, C_{Ar}), 120.5 (q, CF₃, ¹J_{CF}= 320 Hz), 36.2 (s, N⁺C_H3) 29.9 (s, NCH₃), 16.9 (s, CCH₃) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, DMSO-*d*₆): δ -77.76 (s, CF₃) ppm.

MS (ESI[+], CH₃CN): m/z 479.3 [M+OTf]⁺, 165.3 [M]²⁺.

7.4.65 Darstellung von Verbindung 4.53



200.0 mg (0.32 mmol, 1 equiv.) 4,4'-(4,6-Dimethyl-1,3-phenylene)bis(1,2-dimethyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-2-ium)ditriflat **4.52**, 213.7 mg (0.32 mmol, 1 equiv.) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und 72.0 mg (0.64 mmol, 2 equiv.) KO^tBu werden zusammen auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und in 15 mL THF suspendiert. Über einen Zeitraum von 16 h wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum eingengt und durch Zugabe von 40 mL *n*-Hexan wird ein orangener Feststoff gefällt. Zur weiteren Aufreinigung wird eine Säulenchromatographie (SiO_2 , Eluent: Et_2O , CH_2Cl_2 , MeOH) durchgeführt.

Ausbeute: 120.0 mg (0.12 mmol, 38 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.05 (s, 1H, CH), 7.28 (s, 1H, CH), 4.74 (m, 1H, $\text{C}_{\text{olef}}\text{H}$), 4.56 (m, 2H, $\text{C}_{\text{olef}}\text{H}$), 4.74 (m, 1H, $\text{C}_{\text{olef}}\text{H}$), 4.05 (s, 3H, NCH₃), 4.05 (s, 3H, NCH₃), 4.02 (s, 3H, NCH₃), 3.51 (s, 3H, NCH₃), 3.49 (s, 3H, NCH₃), 3.18 (m, 2H, $\text{C}_{\text{olef}}\text{H}$), 2.98 (m, 2H, $\text{C}_{\text{olef}}\text{H}$), 2.36 (s, 3H, CCH₃), 2.25 (s, 3H, CCH₃), 2.03 (m, 4H, $\text{C}_{\text{aliph}}\text{H}$), 1.82 (m, 3H, $\text{C}_{\text{aliph}}\text{H}$), 1.53 (m, 5H, $\text{C}_{\text{aliph}}\text{H}$), 1.32 (m, 4H, $\text{C}_{\text{aliph}}\text{H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 186.5 (s, N $\underline{\text{C}}\text{N}$), 186.4 (s, N $\underline{\text{C}}\text{N}$), 151.5 (N $\underline{\text{C}}\text{ON}$), 151.0 (N $\underline{\text{C}}\text{ON}$), 139.1 (s, C_{Ar}), 136.4 (s, C_{Ar}), 133.0 (s, C_{Ar}), 131.7 (s, C_{Ar}), 90.1 (s, C_{olef}), 89.7 (s, C_{olef}), 88.0 (s, C_{olef}), 86.8 (s, C_{olef}), 54.5 (s, C_{olef}), 53.3 (s, C_{olef}), 52.8 (s, C_{olef}), 52.4 (s, C_{olef}), 36.7 (s, NCH₃), 36.6 (s, NCH₃), 35.0 (s, C_{aliph}), 33.3 (s, C_{aliph}), 33.0 (s, C_{aliph}), 31.6 (s, C_{aliph}), 30.5 (s, NCH₃), 30.4 (s, NCH₃), 30.0 (s, C_{aliph}), 29.7 (s, C_{aliph}), 28.4 (s, C_{aliph}), 28.0 (s, C_{aliph}), 18.8 (s, CH₃), 18.3 (s, CH₃) ppm.

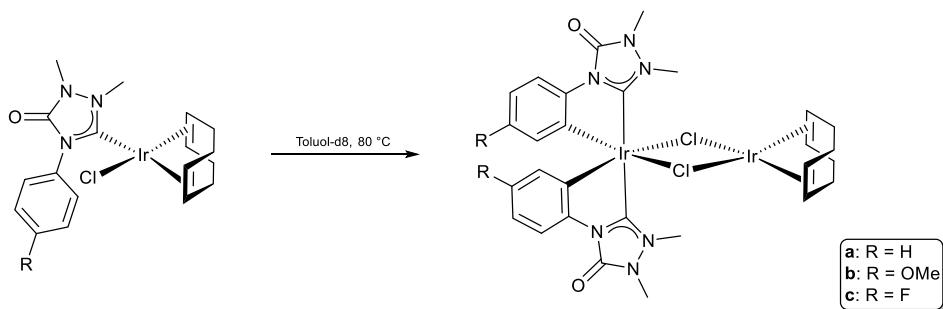
MS (MALDI-TOF, CHCl_3): m/z 999.2 $[\text{M}]^+$, 855.1 $[\text{M}-\text{Cl}-\text{COD}]^+$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_6\text{O}_2$ (1000.08)

berechnet C 38.43, H 4.43, N 8.40

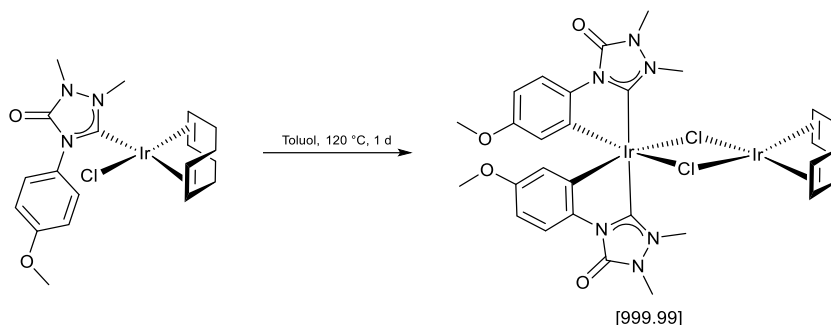
gefunden C 38.54, H, 4.65, N 8.11

7.4.66 NMR-Versuche zur Darstellung der Verbindungen 4.54a-c



Es werden etwa 15 mg der jeweiligen Verbindung **4.46a-c** in 0.5 mL Toluol-d8 gelöst. Die Lösung wird anschließend bei 80 °C gelagert. Nach bestimmten Zeitabständen werden ¹H-NMR-Messungen durchgeführt und der Umsatz der Reaktion über den Vergleich der Intensitäten der Edukt- bzw. Produktsignale bestimmt.

7.4.67 Darstellung von Verbindung 4.54b



Es werden 150.0 mg (0.27 mmol) von Verbindung **4.46b** in 15 mL Toluol suspendiert. Diese Suspension wird für 24 h zum Rückfluss erhitzt, wobei zunächst der Feststoff vollständig in Lösung geht und nach einiger Zeit ein gelbes Pulver ausfällt. Nach Abkühlen der Reaktion wird der ausgefallene Niederschlag isoliert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 85.0 mg (0.085 mmol, 63 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2H, C_{PhH}), 6.34 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 2H, C_{PhH}), 5.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 2H, C_{PhH}), 4.48 (s, 6H, CH_3), 3.81 (m, 4H, COD_{Olef}), 3.70 (s, 6H, CH_3), 3.62 (s, 6H, CH_3), 2.16 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$), 1.34 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 179.5 (s, NCN), 156.3 (s, C=O), 150.1 (s, $\text{C}_{\text{Ph-OMe}}$), 138.6 (s, C_{Ph}), 124.5 (s, C_{Ph}), 123.9 (s, C_{Ph}), 114.4 (s, C_{Ph}), 105.6 (s, C_{Ph}), 62.9 (s, COD_{Olef}), 62.6 (s, COD_{Olef}), 55.1 (s, N-CH_3), 36.1 (s, O-CH_3), 31.9 (s, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$), 31.8 (s, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$), 30.1 (s, N-CH_3).

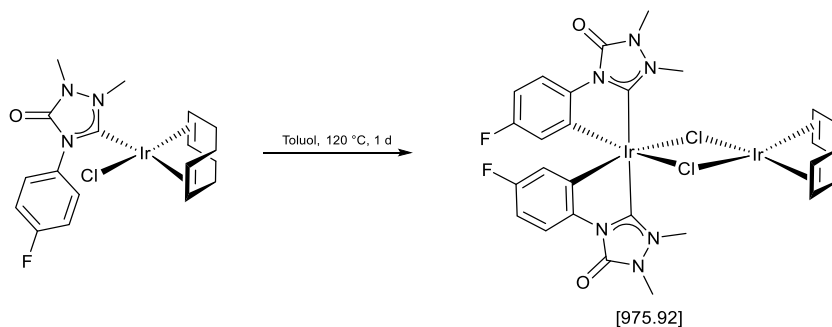
MS (EI): m/z 664 $[\text{M}-(\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl})]^+$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_4\text{Ir}_2\text{Cl}_2$ (999.99)

berechnet C, 35.96; H, 3.82; N, 8.39.

gefunden C, 36.45; H, 3.35; N, 8.23.

7.4.68 Darstellung von Verbindung 4.54c



Es werden 133.0 mg (0.25 mmol) von Verbindung **4.46c** in 12 mL Toluol suspendiert. Diese Suspension wird für 24 h zum Rückfluss erhitzt, wobei zunächst der Feststoff vollständig in Lösung geht und nach einiger Zeit ein gelbes Pulver ausfällt. Nach Abkühlen der Reaktion wird der ausgefallene Niederschlag isoliert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 55.0 mg (0.056 mmol, 46 %)

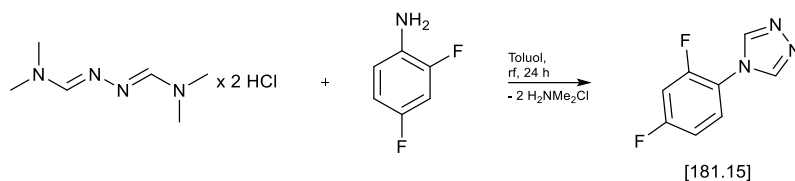
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.85 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 6.53 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 2.7$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 6.01 (dd, $^3J_{\text{HF}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 4.51 (s, 6H, CH_3), 3.89-3.76 (m, 4H, COD_{Olef}), 3.73 (s, 6H, CH_3), 2.20-2.12 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$), 1.42-1.30 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 178.1 (s, NCN), 159.2 (d, $^1J_{\text{CF}} = 245.4$ Hz, C-F) 149.8 (s, C=O), 140.6 (d, $^4J_{\text{CF}} = 1.9$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-N}$), 125.1 (d, $^3J_{\text{CF}} = 6.0$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-Ir}$), 122.7 (d, $^2J_{\text{CF}} = 19.2$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-H}$), 114.9 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.9$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-H}$), 109.1 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23.0$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-H}$), 63.1 (s, COD_{Olef}), 62.8 (s, COD_{Olef}), 36.0 (s, N- CH_3), 31.8 (s, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$), 31.7 (s, $\text{COD}_{\text{Aliph}}$), 29.8 (s, N- CH_3).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -117.36 (s, C-F) ppm.

MS (EI): m/z 974 $[\text{M}]^+$.

7.4.69 Darstellung von 4-(2,4-Difluorphenyl)-4H-1,2,4-triazol (4.56d)



1.00 g (7.75 mmol, 1 eq) 2,4-Difluoranilin und 1.67 g (7.75 mmol, 1 eq) *N,N*-Dimethylformamidazin dihydrochlorid werden zusammen in 30 mL Toluol für 24 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 20 mL Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird mit wenig Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und anschließend das Dichlormethan im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Eluent: Ethylacetat) aufgereinigt.

Ausbeute: 286 mg (1.58 mmol, 20 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.42 (brs, 2H, NCHN), 7.46-7.36 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.16-7.04 (m, 2H, CH_{Ph}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 162.8 (dd, ¹J_{CF} = 253.8 Hz, ³J_{CF} = 11.0 Hz, F-C_{Ph}), 155.5 (dd, ¹J_{C-F} = 254.4 Hz, ⁴J_{FF} = 12.5 Hz, F-C_{Ph}), 142.4 (s, NCHN), 126.6 (dd, ⁴J_{C-F} = 10.1 Hz, ⁵J_{FF} = 1.2 Hz, C_{Ph}), 112.9 (dd, ³J_{C-F} = 22.9 Hz, ⁵J_{FF} = 4.0 Hz, C_{Ph}), 106.2 (dd, ³J_{C-F} = 26.7 Hz, ³J_{FF} = 23.3 Hz, C_{Ph}) ppm.

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -106.11 (d, ⁴J_{FF} = 7.9 Hz, 1F, F-C_{Ph}), -118.43 (d, ⁴J_{FF} = 7.7 Hz, 1F, F-C_{Ph}) ppm.

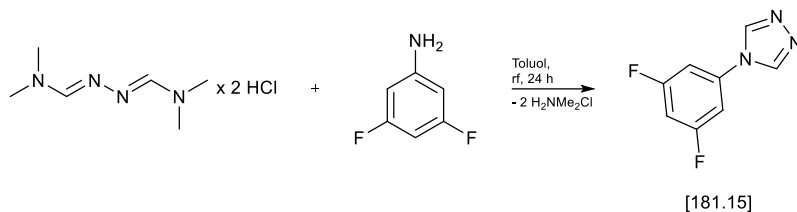
MS (EI) m/z (%): 181 ([M]⁺, 100 %).

Elementaranalyse für C₈H₅F₂N₃ (181.15)

berechnet C 53.03, H 2.78, N 23.20.

gefunden C 53.15, H 2.93, N 23.18.

7.4.70 Darstellung von 4-(3,5-Difluorphenyl)-4H-1,2,4-triazol (4.56e)



1.20 g (9.30 mmol, 1 eq) 3,5-Difluoranilin und 2.00 g (9.30 mmol, 1 eq) *N,N*-Dimethylformamidazin dihydrochlorid werden zusammen in 30 mL Toluol für 24 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 20 mL Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Eluent: Ethylacetat) aufgereinigt.

Ausbeute: 933 mg (5.15 mmol, 55 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.49 (brs, 2H, NCHN), 7.06-6.90 (m, 3H, CH_{Ph}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 163.8 (dd, ¹J_{CF} = 252.6 Hz, ³J_{CF} = 13.9 Hz, F-C_{Ph}), 141.1 (s, NCHN), 135.7 (t, ³J_{CF} = 12.3 Hz, C_{Ph,quart}), 106.2-105.8 (m, C_{Ph}), 104.7 (t, ²J_{CF} = 25.1 Hz, C_{Ph}) ppm.

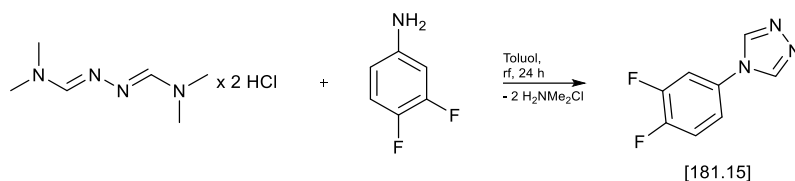
¹⁹F NMR (282 MHz, CD₃CN): δ -104.92 (s, 2F, C-F) ppm.

MS (EI) m/z (%): 181 ([M]⁺, 100 %).

Elementaranalyse für C₈H₅F₂N₃ (181.15)

Berechnet C 53.03, H 2.78, N 23.20.

Gefunden C 53.30, H 2.71, N 23.06.

7.4.71 Darstellung von 4-(3,4-Difluorphenyl)-4H-1,2,4-triazol (4.56f)


2.40 g (18.59 mmol, 1 eq) 3,4-Difluoranilin und 4.00 g (18.59 mmol, 1 eq) *N,N*-Dimethylformamidazin dihydrochlorid werden zusammen in 30 mL Toluol für 24 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 20 mL Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Eluent: Ethylacetat) aufgereinigt.

Ausbeute: 2.43 g (13.41 mmol, 72 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.44 (brs, 2H, NCHN), 7.41-7.27 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.22-7.16 (m, 1H, CH_{Ph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CD_3CN): δ 150.9 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 252.9$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 13.6$ Hz, F- C_{Ph}), 150.6 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 252.8$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 12.3$ Hz, F- C_{Ph}), 141.5 (s, NCHN), 130.2 (dd, $^4J_{\text{CF}} = 7.9$ Hz, $^5J_{\text{CF}} = 3.5$ Hz, F- C_{Ph}), 119.3-118.8 (m, $\text{C}_{\text{Ph}} + \text{C}_{\text{Ph}}$), 112.9-112.5 (m, C_{Ph}) ppm.

^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -132.18 (d, $^3J_{\text{FF}} = 21.4$ Hz, 1F, F- C_{Ph}), -135.12 (d, $^3J_{\text{FF}} = 21.1$ Hz, 1F, F- C_{Ph}) ppm.

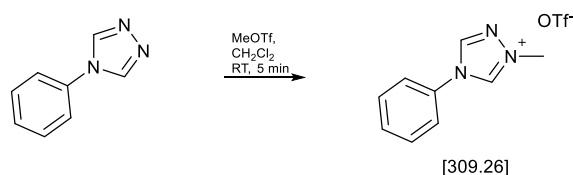
MS (EI) m/z (%): 181 ($[\text{M}]^+$, 100 %).

Elementaranalyse für $\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_2\text{N}_3$ (181.15)

Berechnet C 53.03, H 2.78, N 23.20.

Gefunden C 53.21, H 2.77, N 23.02.

7.4.72 Darstellung von 1-Methyl-4-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.57a)



1.04 g 4-Phenyl-1,2,4-triazol (7.14 mmol, 1 eq) werden in einen Schlenkkolben gegeben, sekuriert und in 30 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 0.82 mL Methyltriflat (7.49 mmol, 1.05 eq) unter Rühren hinzugegeben. Die entstandene Lösung wird für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert und anschließend mit 40 mL n-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 2.21 g (7.14 mmol, 99 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ 9.74 (s, 1H, Me- N^+CHN), 8.95 (s, 1H, NCHN), 7.70-7.60 (m, 5H, H_{Ph}), 4.16 (s, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_3CN): δ 143.9 (s, Me- NCHN), 142.4 (s, NCHN), 132.9 (s, N- C_{Ph}), 132.2 (s, C_{Ph}), 131.5 (s, C_{Ph}), 124.1 (s, C_{Ph}), 122.2 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320.4$ Hz, OTf), 40.2 (s, N-Me) ppm.

$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CD_3CN): δ -79.49 (s, OTf) ppm.

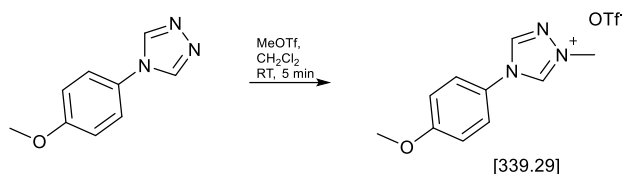
MS (ESI [+], CH_3CN): m/z 190.3 ($[\text{M}]^+$)

Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (309.26)

Berechnet C 38.84, H 3.26, N 13.59, S 10.37.

Gefunden C 38.93, H 3.43, N 13.63, S 10.29.

7.4.73 Darstellung von 4-(4-Methoxyphenyl)-1-methyl-4*H*-1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.57b)



750.0 mg 4-(4-Methoxyphenyl)-1,2,4-triazol (4.28 mmol, 1 eq) werden in einen Schlenkkolben gegeben, sekuriert und in 20 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 0.49 mL Methyltriflat (4.49 mmol, 1.05 eq) unter Rühren hinzugegeben. Die entstandene Lösung wird für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert und anschließend mit 40 mL n-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Aubeute: 1.27 g (3.74 mmol, 88 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ 9.62 (brs, 1H, Me-N⁺CHN), 8.86 (s, 1H, NCHN), 7.57-7.51 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.20-7.13 (m, 2H, CH_{Ph}), 4.14 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 0.7$ Hz, 3H, N-Me), 3.88 (s, 3H, O-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_3CN): δ 162.6 (s, O-C_{Ph}), 144.1 (s, Me-N⁺CHN), 142.4 (s, NCHN), 125.8 (s, C_{Ph}), 125.6 (s, N-C_{Ph}), 121.9 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320.5$ Hz, OTf), 116.4 (s, C_{Ph}), 56.6 (s, O-Me), 39.9 (s, N-Me) ppm.

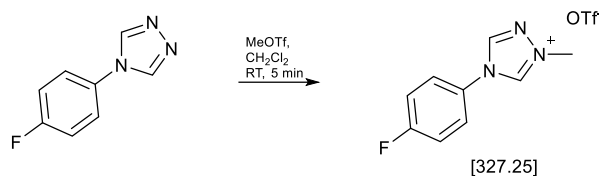
$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CD_3CN): δ -79.49 (s, OTf) ppm.

MS (ESI [+], CH_3CN): m/z 190.3 ([M]⁺)

Elementaranalyse für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (339.29)

Berechnet C 38.94, H 3.57, N 12.39, S 9.45.

Gefunden C 39.07, H 3.61, N 12.23, S 9.36.

7.4.74 Darstellung von 4-(4-Fluorphenyl)-1-methyl-4H-1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.57c)


647.0 mg 4-(4-Fluorphenyl)-1,2,4-triazol (3.97 mmol, 1 eq) werden in einen Schlenkkolben gegeben, sekuriert und in 20 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 0.46 mL Methyltriflat (4.17 mmol, 1.05 eq) unter Rühren hinzugegeben. Die entstandene Lösung wird für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert und anschließend mit 40 mL n-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 1.32 g (3.97 mmol, 99 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ 9.72 (brs, 1H, Me- N^+CHN), 8.91 (s, 1H, NCHN), 7.71-7.64 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.46-7.37 (m, 2H, CH_{Ph}), 4.16 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 0.7$ Hz, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_3CN): δ 164.7 (d, $^1J_{\text{CF}} = 251.4$ Hz, F- C_{Ph}), 144.1 (s, Me- N^+CHN), 142.7 (s, NCHN), 129.2 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3.1$ Hz, N- C_{Ph}), 126.9 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9.1$ Hz, C_{Ph}), 122.1 (d, $^1J_{\text{CF}} = 322.0$ Hz, OTf), 40.2 (s, N-Me) ppm.

$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CD_3CN): δ -79.49 (s, 3F, OTf), -110.68 (s, 1F, F- C_{Ph}) ppm.

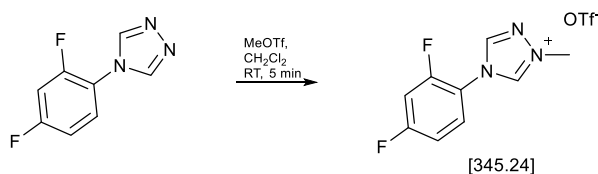
MS (ESI [+], CH_3CN): m/z 178.2 ($[\text{M}]^+$)

Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_4\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (327.25)

Berechnet C 36.70, H 2.77, N 12.84, S 9.80.

Gefunden C 36.78, H 2.74, N 12.76, S 9.84.

7.4.75 Darstellung von 4-(2,4-Difluorphenyl)-1-methyl-4H-1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.57d)



100.0 mg 4-(2,4-Difluorphenyl)-1,2,4-triazol (0.55 mmol, 1 eq) werden in einen Schlenkkolben gegeben, sekuriert und in 20 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 68 μ L Methyltriflat (0.60 mmol, 1.05 eq) unter Rühren hinzugegeben. Die entstandene Lösung wird für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert und anschließend mit 40 mL n-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 190.2 g (0.55 mmol, 99 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ 9.67 (brs, 1H, Me- N^+CHN), 8.89 (brs, 1H, NCHN), 7.77-7.67 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.40-7.24 (m, 2H, CH_{Ph}), 4.17 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 0.7$ Hz, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CD_3CN): δ 165.2 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 253.5$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 11.4$ Hz, F- C_{Ph}), 156.8 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 255.1$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 13.3$ Hz, F- C_{Ph}), 145.0 (d, $^5J_{\text{CF}} = 1.8$ Hz, N^+CHN), 143.7 (brs, NCHN), 129.3 (d, $^3J_{\text{CF}} = 10.7$ Hz, C_{Ph}), 122.2 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320.7$ Hz, OTf), 114.3 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 23.6$ Hz, $^5J_{\text{CF}} = 3.9$ Hz, C_{Ph}), 106.9 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 27.7$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 23.0$ Hz, C_{Ph}), 40.4 (s, N-Me) ppm.

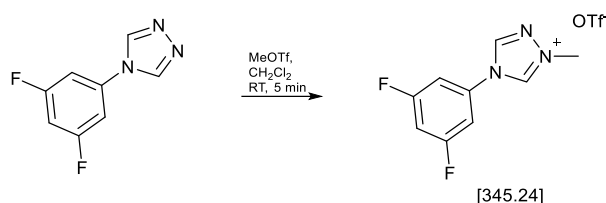
$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CD_3CN): δ -79.39 (s, 3F, OTf), -105.17 (d, $^4J_{\text{FF}} = 9.2$ Hz, 1F, F- C_{Ph}), -119.72 (d, $^4J_{\text{FF}} = 9.2$ Hz, 1F, F- C_{Ph}) ppm.

MS (ESI [+], CH_3CN): m/z 196.4 ($[\text{M}]^+$, 100).

Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_5\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (345.24)

Berechnet C 34.79, H 2.34, N 12.17, S 9.29.

Gefunden C 34.84, H 2.56, N 11.87, S 9.41.

7.4.76 Darstellung von 4-(3,5-Difluorphenyl)-1-methyl-4H-1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.57e)


500.0 mg 4-(3,5-Difluorphenyl)-1,2,4-triazol (2.76 mmol, 1 eq) werden in einen Schlenkcolben gegeben, sekuriert und in 20 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 0.33 mL Methyltriflat (2.89 mmol, 1.05 eq) unter Rühren hinzugegeben. Die entstandene Lösung wird für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert und anschließend mit 40 mL n-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 950.1 mg (2.75 mmol, 99 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ 9.86 (brs, 1H, Me-N⁺CHN), 9.00 (brs, 1H, NCHN), 7.44-7.35 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.29 (tt, 1H, ³J_{HF} = 9.0 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, CH_{Ph}), 4.17 (d, ⁴J_{H-H} = 0.7 Hz, 3H, N-Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃CN): δ 164.2 (dd, ¹J_{CF} = 250.3 Hz, ³J_{CF} = 14.0 Hz, F-C_{Ph}), 143.7 (s, N⁺CHN), 142.7 (s, NCHN), 134.5 (t, ³J_{CF} = 13.4 Hz, C_{Ph,quart}), 121.9 (q, ¹J_{CF} = 320.4 Hz, OTf), 108.9-108.4 (m, C_{Ph}), 107.7 (t, ²J_{CF} = 25.6 Hz, C_{Ph}), 40.3 (s, N-Me) ppm.

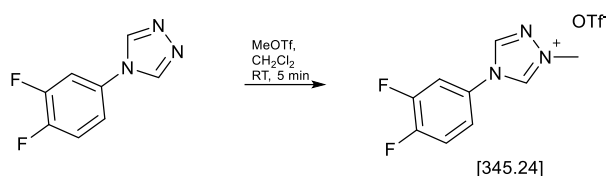
¹⁹F NMR (282 MHz, CD₃CN): δ -79.39 (s, 3F, OTf), -107.03 (s, F-C_{Ph}) ppm.

MS (ESI [+], CH₃CN): m/z 196.3 ([M]⁺, 100).

Elementaranalyse für C₁₀H₈F₅N₃O₃S (345.24)

Berechnet C 34.79, H 2.34, N 12.17, S 9.29.

Gefunden C 34.73, H 2.33, N 12.09, S 9.50.

7.4.77 Darstellung von 4-(3,4-Difluorphenyl)-1-methyl-4H-1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.57f)


750.0 mg 4-(3,4-Difluorphenyl)-1,2,4-triazol (4.14 mmol, 1 eq) werden in einen Schlenkkolben gegeben, sekuriert und in 20 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 0.45 mL Methyltriflat (4.14 mmol, 1.0 eq) unter Rühren hinzugegeben. Die entstandene Lösung wird für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert und anschließend mit 40 mL n-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 1.33 g (3.85 mmol, 93 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ 9.74 (brs, 1H, Me-N⁺CHN), 8.92 (brs, 1H, NCHN), 7.72-7.47 (m, 3H, CH_{Ph}), 4.16 (d, ⁴J_{H-H} = 0.6 Hz, 3H, N-Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CD₃CN): δ 151.3 (dd, ¹J_{CF} = 253.4 Hz, ⁴J_{CF} = 14.3 Hz, F-C_{Ph}), 149.9 (dd, ¹J_{CF} = 252.1 Hz, ⁴J_{CF} = 14.3 Hz, F-C_{Ph}), 142.7 (s, N⁺CHN), 141.4 (s, NCHN), 120.7 (q, ¹J_{CF} = 320.4 Hz, OTf), 120.4 (dd, ⁴J_{CF} = 6.8 Hz, ⁵J_{CF} = 4.8 Hz, F-C_{Ph}), 118.9 (dd, ³J_{CF} = 16.5 Hz, ⁵J_{CF} = 4.1 Hz, F-C_{Ph}), 113.6 (dd, ³J_{CF} = 15.6 Hz, ⁴J_{CF} = 7.7 Hz, F-C_{Ph}), 38.9 (s, N-Me) ppm.

¹⁹F NMR (282 MHz, CD₃CN): δ -79.40 (s, 3F, OTf), -134.79 - -134.96 (m, 2F, F-C_{Ph}) ppm.

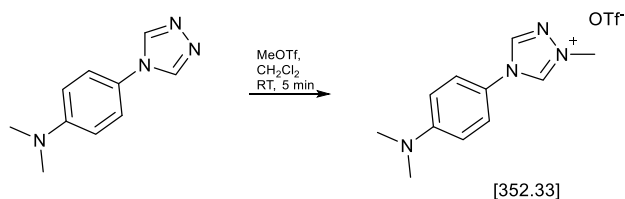
MS (ESI [+], CH₃CN): m/z 196.3 ([M]⁺)

Elementaranalyse für C₁₀H₈F₅N₃O₃S (345.24)

Berechnet C 34.79, H 2.34, N 12.17, S 9.29.

Gefunden C 34.83, H 2.28, N 12.12, S 9.45.

7.4.78 Darstellung von 4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-1-methyl-4H-1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.57g)



1.0 g 4-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-1,2,4-triazol (5.31 mmol, 1 eq) werden in einen Schlenkkolben gegeben, sekuriert und in 50 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 0.61 mL Methyltriflat (5.58 mmol, 1.05 eq) unter Rühren hinzugegeben. Die entstandene Lösung wird für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert und anschließend mit 40 mL *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 1.87 g (5.31 mmol, 99 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ 9.54 (brs, 1H, Me-N⁺CHN), 8.81 (brs, 1H, NCHN), 7.45-7.33 (m, 2H, CH_{Ph}), 6.93-6.82 (m, 2H, CH_{Ph}), 4.13 (s, 3H, N-Me), 3.03 (s, 6H, N(Me)₂) ppm.

7.4.79 Darstellung von 1-Methyl-4-(4-(trimethylammonium)phenyl)-4H-1,2,4-triazol-1-iumditriflat (4.57h)



500.0 mg 4-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-1,2,4-triazol (2.66 mmol, 1 eq) werden in einen Schlenkkolben gegeben, sekuriert und in 30 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 0.61 mL Methyltriflat (5.58 mmol, 2.1 eq) unter Rühren hinzugegeben. Die entstandene Lösung wird für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert und anschließend mit 50 mL *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 1.28 g (2.38 mmol, 90 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ 9.55 (s, 1H, Me-N⁺CHN), 9.08 (brs, 1H, NCHN), 8.14-8.09 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.96-7.90 (m, 2H, CH_{Ph}), 4.19 (s, 3H, N-Me), 3.63 (s, 9H, N⁺Me₃) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃CN): δ 149.1 (s, C_{quart}), 143.7 (s, NCHN), 142.7 (s, N⁺CHN), 134.2 (s, C_{quart}), 125.8 (s, CH_{Ph}), 123.9 (s, CH_{Ph}), 58.2 (s, N⁺Me₃), 40.2 (s, N-Me) ppm

¹⁹F NMR (282 MHz, CD₃CN): δ -79.35 (s, 3F, OTf), ppm.

MS (ESI [+], CH₃CN): m/z 367.2 ([M+OTf]⁺), 217.3 ([M]⁺)

7.4.80 Darstellung von 4-(4-Bromphenyl)-1-methyl-4H-1,2,4-triazol-1-iumtriflat (4.57i)



501.6 mg 4-(4-Bromphenyl)-1,2,4-triazol (2.24 mmol, 1 eq) werden in einen Schlenkcolben gegeben, sekuriert und in 20 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 0.26 mL Methyltriflat (2.35 mmol, 1.05 eq) unter Rühren hinzugegeben. Die entstandene Lösung wird für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert und anschließend mit 40 mL n-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 880.0 mg (2.24 mmol, 100 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ 9.73 (s, 1H, N^+CHN), 8.93 (s, 1H, NCHN), 7.86-7.81

(m, 2H, CH_{Ph}), 7.58-7.53 (m, 2H, CH_{Ph}), 4.16 (s, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CD_3CN): δ 143.8 (s, NCHN), 142.4 (s, N^+CHN), 134.4 (s, C_{Ph}), 132.0 (s, C_{Ph}), 126.0 (s, C_{Ph}), 125.6 (s, C_{Ph}), 122.0 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 320.1$ Hz, OTf), 40.1 (s, N-Me) ppm.

$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CD_3CN): δ -79.37 (s, OTf) ppm.

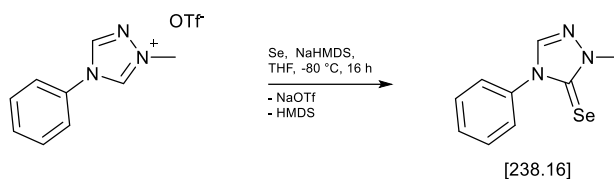
MS (ESI [+], CH_2Cl_2): m/z 238 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrF}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (388.16)

Berechnet C 30.94, H 2.34, N 10.83, S 8.26

Gefunden C 30.76, H 2.29, N 10.69, S 8.19

7.4.81 Darstellung von 2-Methyl-4-phenyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-selenon (4.58a)



250.0 mg 1-Methyl-4-phenyl-1,2,4-triazolium-triflat (0.81 mmol, 1 eq) und 95.8 mg graues Selen (1.21 mmol, 1.5 eq) werden vorgelegt und auf -80 °C gekühlt. Beide Feststoffe werden in 20 mL THF suspendiert und anschließend 0.41 mL 2M NaHMDS Lösung (0.81 mmol, 1 eq) zugegeben. Die Lösung wird für weitere 16 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in 15 mL Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird auf wenige Milliliter eingeeengt und mit 40 mL *n*-Hexan ein gelber Feststoff gefällt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Diethylether).

Ausbeute: 165.9 mg (0.69 mmol, 86 %)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 7.98 (s, 1H, NCHN), 7.54-7.39 (m, 5H, CH_{Ph}), 3.90 (s, 3H, N-Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (150 MHz, CDCl₃): δ 161.2 (s, C_{Carben}), 140.5 (s, NCHN), 134.9 (s, C_{Ph}), 129.6 (s, C_{Ph}), 129.4 (s, C_{Ph}), 125.9 (s, C_{Ph}), 38.5 (s, N-Me) ppm.

⁷⁷Se{¹H} NMR (114 MHz, Aceton-d₆): δ 52.5 ppm.

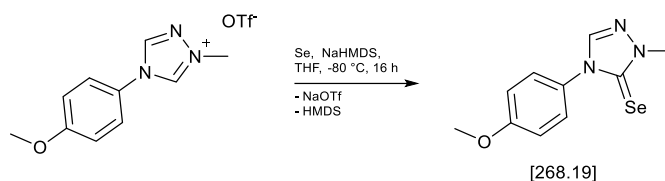
MS (EI): m/z 239 [M]⁺

Elementaranalyse für C₉H₉N₃Se (238.15)

Berechnet C 45.39, H 3.81, N 17.64.

Gefunden C 45.38, H 3.70, N 17.48.

7.4.82 Darstellung von 4-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-selenon (4.58b)



250.0 mg 1-Methyl-4-(4-methoxyphenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (0.74 mmol, 1 eq) und 87.3 mg graues Selen (1.11 mmol, 1.5 eq) werden vorgelegt und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Beide Feststoffe werden in 20 mL THF suspendiert und anschließend 0.37 mL 2M NaHMDS Lösung (0.74 mmol, 1 eq) zugegeben. Die Lösung wird für weitere 16 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in 15 mL Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird auf wenige Milliliter eingengt und mit 40 mL *n*-Hexan ein gelber Feststoff gefällt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Diethylether).

Ausbeute: 127.6 mg (0.48 mmol, 65 %)

^1H NMR (600 MHz, Aceton- d_6): δ 8.53 (s, 1H, NCHN), 7.59-7.54 (m, 2H, C_{Ph}), 7.10-7.06 (m, 2H, C_{Ph}), 3.88 (s, 3H, O-Me), 3.86 (s, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Aceton- d_6): δ 162.6 (s, C-O), 161.1 (s, C_{Carben}), 142.7 (s, NCHN), 129.5 (s, C_{Ph}), 128.6 (s, C_{Ph}), 115.1 (s, C_{Ph}), 125.9 (s, C_{Ph}), 56.1 (s, O-Me), 38.7 (s, N-Me) ppm.

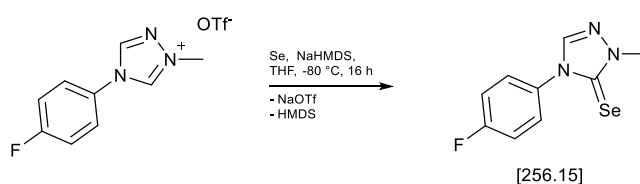
$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (114 MHz, Aceton- d_6): δ 49.4 ppm.

MS (EI): m/z 269 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OSe}$ (268.18)

Berechnet C 44.79, H 4.13, N 15.67.

Gefunden C 45.03, H 3.94, N 15.58.

7.4.83 Darstellung von 4-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-selenon (4.58c)


250.0 mg 1-Methyl-4-(4-fluorophenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (0.76 mmol, 1 eq) und 90.5 mg graues Selen (1.15 mmol, 1.5 eq) werden vorgelegt und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Beide Feststoffe werden in 20 mL THF suspendiert und anschließend 0.38 mL 2M NaHMDS Lösung (0.76 mmol, 1 eq) zugegeben. Die Lösung wird für weitere 16 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in 15 mL Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird auf wenige Milliliter eingengt und mit 40 mL *n*-Hexan ein gelber Feststoff gefällt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Diethylether).

Ausbeute: 94.9 mg (0.37 mmol, 49 %)

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 8.02 (s, 1H, NCHN), 7.62-7.56 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.32-7.25 (m, 2H, CH_{Ph}), 4.01 (s, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 163.1 (d, $^1J_{\text{CF}} = 251.0\text{ Hz}$, C-F), 162.0 (s, C_{Carben}), 140.5 (s, NCHN), 131.1 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3.0\text{ Hz}$, C_{Ph}), 128.3 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9.0\text{ Hz}$, C_{Ph}), 116.8 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23.2\text{ Hz}$, C_{Ph}), 38.9 (s, N-Me) ppm.

$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CDCl_3): δ -109.94 (s, C-F) ppm.

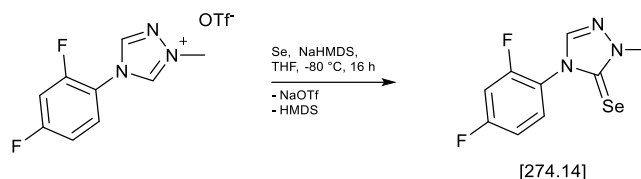
$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (114 MHz, Aceton- d_6): δ 52.2 ppm.

MS (EI): m/z 257 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3\text{FSe}$ (256.18)

Berechnet C 42.20, H 3.15, N 16.41.

Gefunden C 42.48, H 3.08, N 16.28.

7.4.84 Darstellung von 4-(2,4-Difluorphenyl)-2-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-selenon (4.58d)


150.0 mg 1-Methyl-4-(2,4-difluorphenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (0.43 mmol, 1 eq) und 76.5 mg graues Selen (0.97 mmol, 2 eq) werden vorgelegt und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Beide Feststoffe werden in 20 mL THF suspendiert und anschließend 0.238 mL 2M NaHMDS Lösung (0.48 mmol, 1.1 eq) zugegeben. Die Lösung wird für weitere 16 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in 15 mL Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird auf wenige Milliliter eingeeengt und mit 40 mL *n*-Hexan ein gelber Feststoff gefällt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Diethylether).

Ausbeute: 66.0 mg (0.24 mmol, 55 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.96 (d, 1H, $^5J_{\text{HF}} = 1.6$ Hz, NCHN), 7.74-7.64 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.12-7.02 (m, 2H, CH_{Ph}), 3.97 (s, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 163.5 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 254.4$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 11.1$ Hz, F- C_{Ph}), 162.8 (s, C_{Carben}), 157.0 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 255.8$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 12.7$ Hz, F- C_{Ph}), 140.9 (d, $^5J_{\text{CF}} = 1.9$ Hz, NCHN), 130.9 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 10.4$ Hz, $^5J_{\text{CF}} = 0.8$ Hz C_{Ph}), 119.2 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 12.3$ Hz, $^5J_{\text{CF}} = 4.1$ Hz, C_{Ph}), 112.6 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 22.9$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 3.9$ Hz, C_{Ph}), 105.7 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 26.6$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 22.9$ Hz, C_{Ph}), 40.4 (d, $^5J_{\text{CF}} = 1.6$ Hz, N-Me) ppm.

^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -104.53 (d, $^4J_{\text{FF}} = 8.7$ Hz, 1F, F- C_{Ph}), -116.25 (d, $^4J_{\text{FF}} = 8.6$ Hz, 1F, F- C_{Ph}) ppm.

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (114 MHz, Aceton- d_6): δ 51.1 ppm.

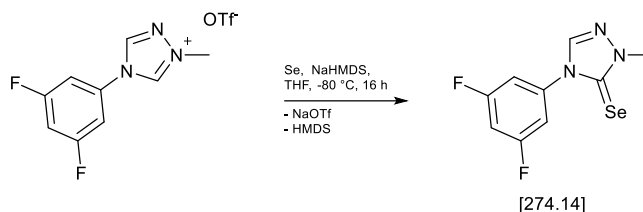
MS (EI): m/z 275 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse für $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{F}_2\text{Se}$ (274.13)

Berechnet C 39.43, H 2.57, N 15.33

Gefunden C 39.47, H 2.56, N 15.32

7.4.85 Darstellung von 4-(3,5-Difluorphenyl)-2-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-selenon (4.58e)



241.7 mg 1-Methyl-4-(3,5-difluorphenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (0.70 mmol, 1 eq) und 82.9 mg graues Selen (1.05 mmol, 1.5 eq) werden vorgelegt und auf -80 °C gekühlt. Beide Feststoffe werden in 20 mL THF suspendiert und anschließend 0.35 mL 2M NaHMDS Lösung (0.70 mmol, 1 eq) zugegeben. Die Lösung wird für weitere 16 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in 15 mL Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird auf wenige Milliliter eingengt und mit 40 mL *n*-Hexan ein gelber Feststoff gefällt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Diethylether).

Ausbeute: 87.6 mg (0.32 mmol, 46 %)

¹H NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 8.71 (s, 1H, NCHN), 7.60-7.55 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.26 (tt, 1H, ³J_{HF} = 9.1 Hz, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, CH_{Ph}), 3.39 (s, 3H, N-Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 162.7 (dd, ¹J_{CF} = 247.3 Hz, ³J_{CF} = 14.2 Hz, F-C_{Ph}), 161.2 (s, C_{Carben}), 141.3 (s, NCHN), 137.7 (t, ³J_{CF} = 13.4 Hz, C_{Ph,quart}), 110.5-110.0 (m, C_{Ph}), 104.6 (t, ²J_{CF} = 25.8 Hz, C_{Ph}), 37.8 (s, N-Me) ppm.

¹⁹F NMR (564 MHz, Aceton-d₆): δ -109.2 (s, F-C_{Ph}) ppm.

⁷⁷Se{¹H} NMR (114 MHz, Aceton-d₆): δ 64.4 ppm.

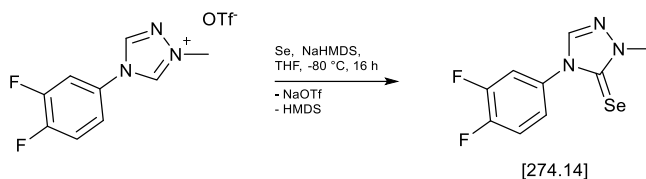
MS (EI): m/z 275 [M]⁺

Elementaranalyse für C₉H₇N₃F₂Se (274.13)

Berechnet C 39.43, H 2.57, N 15.33.

Gefunden C 39.73, H 2.51, N 15.24.

7.4.86 Darstellung von 4-(3,4-Difluorphenyl)-2-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-selenon (4.58f)



150.0 mg 1-Methyl-4-(3,4-difluorphenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (0.43 mmol, 1 eq) und 76.5 mg graues Selen (0.97 mmol, 2 eq) werden vorgelegt und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Beide Feststoffe werden in 20 mL THF suspendiert und anschließend 0.24 mL 2M NaHMDS Lösung (0.48 mmol, 1.1 eq) zugegeben. Die Lösung wird für weitere 16 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in 15 mL Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird auf wenige Milliliter eingengt und mit 40 mL *n*-Hexan ein gelber Feststoff gefällt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Diethylether).

Ausbeute: 45 mg (0.16 mmol, 38 %)

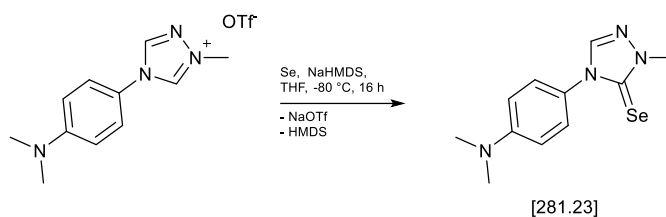
^1H NMR (600 MHz, Aceton- d_6): δ 8.67 (s, 1H, NCHN), 7.89-7.84 (m, 1H, CH), 7.62-6.53 (m, 2H, CH), 3.87 (s, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Aceton- d_6): δ 162.6 (s, C-Se), 151.3 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 249.1$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 12.3$ Hz, F- C_{Ph}), 150.6 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 247.5$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 13.4$ Hz, F- C_{Ph}), 142.5 (s, NCHN), 133.2 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 3.7$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph,quart}}$), 124.7 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 3.8$ Hz, CH_{Ph}), 118.7 (d, $^2J_{\text{CF}} = 18.8$ Hz, CH_{Ph}), 117.6 (d, $^2J_{\text{CF}} = 20.7$ Hz, CH_{Ph}), 38.8 (s, N-Me) ppm.

^{19}F NMR (282MHz, Aceton- d_6): δ 39.88 (d, $^3J_{\text{FF}} = 21.1$ Hz, C-F), 39.28 (d, $^3J_{\text{FF}} = 21.1$ Hz, C-F) ppm.

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (114 MHz, Aceton- d_6): δ 56.6 ppm.

MS (EI): m/z 275 $[\text{M}]^+$

7.4.87 Darstellung von 4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-2-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-selenon (4.58g)


250.0 mg 1-Methyl-4-(4-*N,N*-dimehtylaminophenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (0.68 mmol, 1 eq) und 80.1 mg graues Selen (1.02 mmol, 1.5 eq) werden vorgelegt und auf -80 °C gekühlt. Beide Feststoffe werden in 20 mL THF suspendiert und anschließend 0.34 mL 2M NaHMDS Lösung (0.68 mmol, 1 eq) zugegeben. Die Lösung wird für weitere 16 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in 15 mL Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird auf wenige Milliliter eingengt und mit 40 mL *n*-Hexan ein gelber Feststoff gefällt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Diethylether).

Ausbeute: 190.0 mg (0.68 mmol, 99 %)

^1H NMR (600 MHz, Aceton- d_6): δ 8.45 (s, 1H, NCHN), 7.43-7.39 (m, 2H, CH_{Ph}), 6.83-6.79 (m, 2H, CH_{Ph}), 3.86 (s, 3H, N-Me), 3.02 (s, 6H, N-(Me) $_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Aceton- d_6): δ 162.6 (s, C_{Carben}), 151.9 (s, $\underline{\text{C}}\text{N}-(\text{Me})_2$), 142.9 (s, NCHN), 127.9 (s, C_{Ph}), 125.4 (s, C_{Ph}), 112.8 (s, C_{Ph}), 40.6 (s, N-(Me) $_2$), 38.7 (s, N-Me) ppm.

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (114 MHz, Aceton- d_6): δ 47.4 ppm.

MS (EI): m/z 282 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Se}$ (281.22)

Berechnet C 46.98, H 5.02, N 19.92.

Gefunden C 46.71, H 4.96, N 19.76.

7.4.88 Darstellung von 4-(4-Bromphenyl)-2-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-selenon (4.58i)



250.0 mg 1-Methyl-4-(4-bromphenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (0.64 mmol, 1 eq) und 76.3 mg graues Selen (1.01 mmol, 1.5 eq) werden vorgelegt und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Beide Feststoffe werden in 20 mL THF suspendiert und anschließend 0.32 mL 2M NaHMDS Lösung (0.64 mmol, 1 eq) zugegeben. Die Lösung wird für weitere 16 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in 15 mL Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird auf wenige Milliliter eingengt und mit 40 mL *n*-Hexan ein gelber Feststoff gefällt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Diethylether).

Ausbeute: 96.4 mg (0.30 mmol, 47 %)

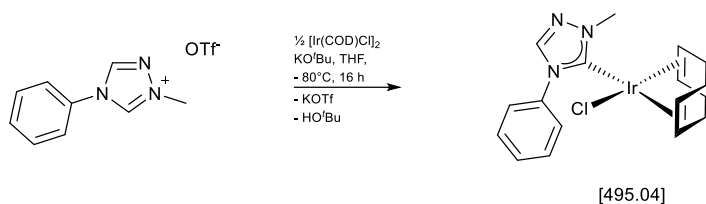
^1H NMR (600 MHz, Aceton- d_6): δ 8.64 (s, 1H, NCHN), 7.78-7.74 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.71-7.67 (m, 2H, CH_{Ph}), 3.87 (s, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Aceton- d_6): δ 162.4 (s, C_{Carben}), 142.4 (s, NCHN), 136.1 (s, C_{Ph}), 133.2 (s, C_{Ph}), 129.4 (s, C_{Ph}), 123.6 (s, C-Br), 38.8 (s, N-Me) ppm.

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (114 MHz, Aceton- d_6): δ 55.5 ppm.

MS (EI): m/z 317 $[\text{M}]^+$

7.4.89 Darstellung von Verbindung 4.59a



250.0 mg 1-Methyl-4-phenyl-1,2,4-triazolium-triflat (0.81 mmol, 1 eq), 271.7 mg $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.40 mmol, 0.5 eq) und 90.7 mg Kalium-*tert*-butanolat (0.81 mmol, 1 eq) werden vorgelegt und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es werden langsam 20 mL THF hinzugegeben und die Suspension über 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die Suspension wird über Celite filtriert und anschließend das Filtrat im HV eingeengt und mittels 40 mL *n*-Hexan ein oranger Feststoff gefällt. Zur weiteren Aufarbeitung wird dieser Feststoff säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Diethylether). Es verbleibt nach Entfernung des Lösungsmittels im HV ein gelber Feststoff.

Ausbeute: 345.0 mg (0.69 mmol, 86 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.12 (s, 1H, NCHN), 7.98-7.93 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.55-7.47 (m, 3H, CH_{Ph}), 4.76-4.68 (m, 1H, COD_{olef}), 4.65-4.57 (m, 1H, COD_{olef}), 4.22 (s, 3H, N-Me), 2.92-2.84 (m, 1H, COD_{olef}), 2.31-2.22 (m, 1H, COD_{olef}), 2.21-2.08 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.95-1.81 (m, 1H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.77-1.63 (m, 1H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.62-1.49 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.46-1.22 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 182.7 (s, C_{Carben}), 141.4 (s, NCHN), 136.1 (s, C_{Ph}), 129.2 (s, C_{Ph}), 129.1 (s, C_{Ph}), 125.2 (s, C_{Ph}), 86.2 (s, COD_{olef}), 86.1 (s, COD_{olef}), 52.6 (s, COD_{olef}), 52.5 (s, COD_{olef}), 40.3 (s, N-Me), 33.8 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 32.9 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 29.6 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 29.4 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

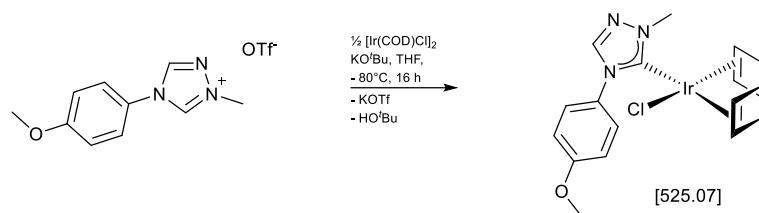
MS (MALDI, CH_2Cl_2): m/z 497.12 $[\text{M}]^+$, 456.13 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ClIrN}_3$ (495.04)

Berechnet: C 41.25, H 4.28, N 8.49.

Gefunden: C 41.07, H 4.51, N 8.52.

7.4.90 Darstellung von Verbindung 4.59b



250.0 mg 1-Methyl-4-(4-methoxyphenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (0.73 mmol, 1 eq), 247.6 mg $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.36 mmol, 0.5 eq) und 82.7 mg Kalium-*tert*-butanolat (0.73 mmol, 1 eq) werden vorgelegt und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es werden langsam 20 mL THF hinzugegeben und die Suspension über 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die Suspension wird über Celite filtriert und anschließend das Filtrat im HV eingeeengt und mittels 40 mL *n*-Hexan ein oranger Feststoff gefällt. Zur weiteren Aufarbeitung wird dieser Feststoff säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Diethylether). Es verbleibt nach Entfernung des Lösungsmittels im HV ein gelber Feststoff.

Aubeute: 313.6 mg (0.60 mmol, 80 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.05 (s, 1H, NCHN), 7.86-7.81 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.04-6.97 (m, 2H, CH_{Ph}), 4.74-4.57 (m, 2H, COD_{olef}), 4.21 (s, 3H, N-Me), 3.88 (s, 3H, O-Me), 2.93-2.85 (m, 1H, COD_{olef}), 2.39-2.30 (m, 1H, COD_{olef}), 2.27-2.09 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.95-1.85 (m, 1H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.79-1.68 (m, 1H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.64-1.44 (m, 3H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.38-1.22 (m, 1H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

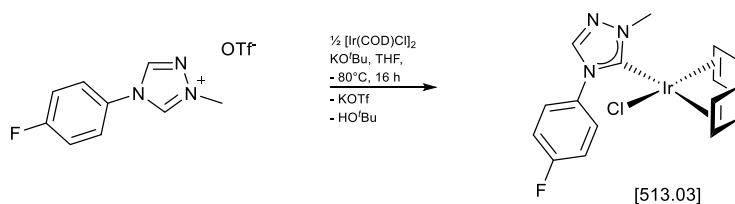
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 182.6 (s, C_{Carben}), 160.0 (s, C-O), 141.6 (s, NCHN), 129.4 (s, C_{Ph}), 126.6 (s, C_{Ph}), 114.3 (s, C_{Ph}), 86.1 (s, COD_{olef}), 86.0 (s, COD_{olef}), 55.9 (s, O-Me), 52.6 (s, COD_{olef}), 52.4 (s, COD_{olef}), 40.2 (s, N-Me), 33.8 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 33.0 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 29.7 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 29.4 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

MS (MALDI, CH_2Cl_2): m/z 525.13 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ClIrN}_3\text{O}$ (525.07)

Berechnet: C 41.18, H 4.42, N 8.00.

Gefunden: C 41.29, H 4.30, N 7.93.

7.4.91 Darstellung von Verbindung 4.59c


250.0 mg 1-Methyl-4-(4-fluorophenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (0.76 mmol, 1 eq), 256.6 mg $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.38 mmol, 0.5 eq) und 85.8 mg Kalium-*tert*-butanolat (0.76 mmol, 1 eq) werden vorgelegt und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es werden langsam 20 mL THF hinzugegeben und die Suspension über 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die Suspension wird über Celite filtriert und anschließend das Filtrat im HV eingeeengt und mittels 40 mL *n*-Hexan ein oranger Feststoff gefällt. Zur weiteren Aufarbeitung wird dieser Feststoff säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Diethylether). Es verbleibt nach Entfernung des Lösungsmittels im HV ein gelber Feststoff.

Aubeute: 319.5 mg (0.63 mmol, 82 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.14 (s, 1H, NCHN), 8.04-7.96 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.31-7.22 (m, 2H, CH_{Ph}), 4.82-4.64 (m, 2H, COD_{olef}), 4.26 (s, 3H, N-Me), 2.98-2.88 (m, 1H, COD_{olef}), 2.36-2.26 (m, 1H, COD_{olef}), 2.26-2.14 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 2.04-1.86 (m, 1H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.85-1.74 (m, 1H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.67-1.30 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 183.0 (s, C_{Carben}), 162.7 (d, $^1J_{\text{CF}} = 250.0$ Hz, C-F), 141.4 (s, NCHN), 132.5 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3.2$ Hz, C_{Ph}), 127.3 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.6$ Hz, C_{Ph}), 116.2 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23.1$ Hz, C_{Ph}), 86.8 (s, COD_{olef}), 86.7 (s, COD_{olef}), 52.7 (s, COD_{olef}), 40.3 (s, N-Me), 33.8 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 33.0 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 29.6 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 29.4 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -111.35 (s) ppm.

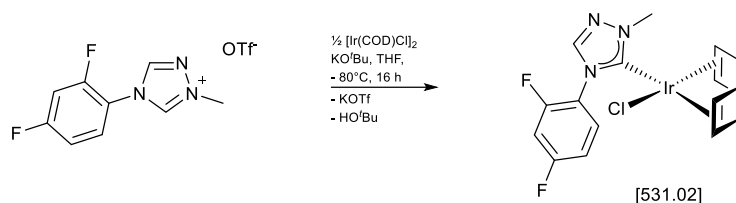
MS (MALDI, CH_2Cl_2): m/z 474.11 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ClIrN}_3$ (513.03)

Berechnet: C 39.80, H 3.93, N 8.19.

Gefunden: C 39.71, H 3.82, N 8.09.

7.4.92 Darstellung von Verbindung 4.59d



100.0 mg 1-Methyl-4-(2,4-difluorophenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (0.29 mmol, 1 eq), 97.3 mg $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.15 mmol, 0.5 eq) und 32.5 mg Kalium-*tert*-butanolat (0.29 mmol, 1 eq) werden vorgelegt und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es werden langsam 20 mL THF hinzugegeben und die Suspension über 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die Suspension wird über Celite filtiert und anschließend das Filtrat im HV eingengt und mittels 30 mL *n*-Hexan ein oranger Feststoff gefällt. Zur weiteren Aufarbeitung wird dieser Feststoff säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Diethylether). Es verbleibt nach Entfernung des Lösungsmittels im HV ein gelber Feststoff.

Aubeute: 153.0 mg (0.29 mmol, 99 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.59-8.49 (m, 1H, CH_{Ph}), 8.07 (d, 1H, $^5J_{\text{HF}} = 2.9\text{ Hz}$, NCHN), 7.15-6.98 (m, 2H, CH_{Ph}), 4.76-4.62 (m, 2H, COD_{olef}), 4.22 (s, 3H, N-Me), 3.00-2.92 (m, 1H, COD_{olef}), 2.34-2.26 (m, 1H, COD_{olef}), 2.25-2.12 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.92-1.72 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.69-1.56 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.51-1.37 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 183.7 (s, C_{Carben}), 142.4 (d, $^4J_{\text{CF}} = 4.2\text{ Hz}$, NCHN), 132.0 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9.7\text{ Hz}$, C_{Ph}), 120.65-120.45 (m, C_{Ph}), 112.0 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 22.6\text{ Hz}$, $^4J_{\text{CF}} = 3.9\text{ Hz}$, C_{Ph}), 104.5 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 26.9\text{ Hz}$, $^2J_{\text{CF}} = 23.4\text{ Hz}$, C_{Ph}), 87.4 (s, COD_{olef}), 87.3 (s, COD_{olef}), 52.8 (s, COD_{olef}), 52.4 (s, COD_{olef}), 40.0 (s, N-Me), 33.7 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 33.1 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 29.5 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 29.4 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm. Beide C-F Kohlenstoffe trotz verlängerter Messzeit nicht zu detektieren.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -106.09 (d, $^4J_{\text{FF}} = 7.4\text{ Hz}$, F), -120.54 (d, $^4J_{\text{FF}} = 7.4\text{ Hz}$, F) ppm.

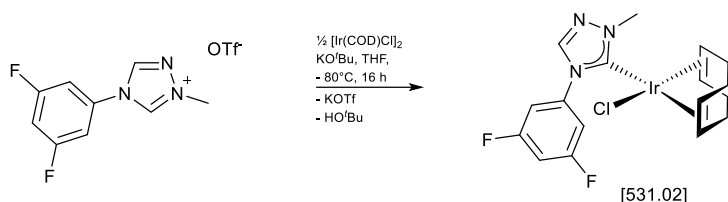
MS (EI): m/z 531 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ClF}_2\text{IrN}_3$ (531.02)

Berechnet: C 38.45, H 3.61, N 7.91.

Gefunden: C 38.16, H 3.66, N 7.63.

7.4.93 Darstellung von Verbindung 4.59e



150.0 mg 1-Methyl-4-(3,5-difluorophenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (0.43 mmol, 1 eq), 145.9 mg $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.21 mmol, 0.5 eq) und 48.8 mg Kalium-*tert*-butanolat (0.43 mmol, 1 eq) werden vorgelegt und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es werden langsam 20 mL THF hinzugegeben und die Suspension über 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die Suspension wird über Celite filtriert und anschließend das Filtrat im HV eingeeengt und mittels 30 mL *n*-Hexan ein oranger Feststoff gefällt. Zur weiteren Aufarbeitung wird dieser Feststoff säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Diethylether). Es verbleibt nach Entfernung des Lösungsmittels im HV ein gelber Feststoff.

Aubeute: 72.0 mg (0.14 mmol, 31 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.14 (d, 1H, NCHN), 7.81-7.69 (m, 2H, CH_{Ph}), 6.98 (tt, 1H, $^3J_{\text{HF}} = 8.6\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.3\text{ Hz}$, CH_{Ph}), 4.93-4.84 (m, 1H, COD_{olef}), 4.73-4.65 (m, 1H, COD_{olef}), 4.24 (s, 3H, N-Me), 2.98-2.90 (m, 1H, COD_{olef}), 2.34-2.27 (m, 1H, COD_{olef}), 2.26-2.13 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 2.10-1.97 (m, 1H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.83-1.59 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.47-1.34 (m, 1H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 183.4 (s, C_{Carben}), 162.8 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 251.2\text{ Hz}$, $^4J_{\text{CF}} = 13.6\text{ Hz}$, C-F), 140.8 (s, NCHN), 138.2 (t, $^3J_{\text{CF}} = 12.7\text{ Hz}$, C_{Ph}), 109.0 (m, C_{Ph}), 104.7 (t, $^2J_{\text{CF}} = 25.2\text{ Hz}$, C_{Ph}), 87.7 (s, COD_{olef}), 87.2 (s, COD_{olef}), 53.0 (s, COD_{olef}), 52.5 (s, COD_{olef}), 40.5 (s, N-Me), 34.0 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 32.9 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 29.7 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 29.3 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -106.45 (s) ppm

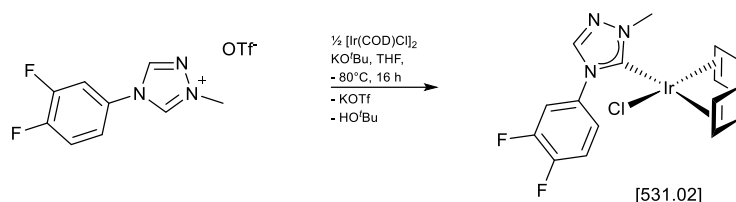
MS (EI): m/z 531 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ClF}_2\text{IrN}_3$ (531.02)

Berechnet: C 38.45, H 3.61, N 7.91.

Gefunden: C 38.54, H 3.52, N 7.81.

7.4.94 Darstellung von Verbindung 4.59f



300.0 mg 1-Methyl-4-(3,4-difluorophenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (0.87 mmol, 1 eq), 281.8 mg $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.44 mmol, 0.5 eq) und 97.5 mg Kalium-*tert*-butanolat (0.87 mmol, 1 eq) werden vorgelegt und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es werden langsam 20 mL THF hinzugegeben und die Suspension über 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die Suspension wird über Celite filtriert und anschließend das Filtrat im HV eingeeengt und mittels 30 mL *n*-Hexan ein oranger Feststoff gefällt. Zur weiteren Aufarbeitung wird dieser Feststoff säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Diethylether). Es verbleibt nach Entfernung des Lösungsmittels im HV ein gelber Feststoff.

Aubeute: 374.0 mg (0.70 mmol, 81 %)

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 8.10 (s, 1H, NCHN), 8.02 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HF}} = 10.6\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HF}} = 6.8\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.7\text{ Hz}$, CH_{Ph}) 7.76 (dddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HF}} = 3.6\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.7\text{ Hz}$, $^5J_{\text{HF}} = 1.8\text{ Hz}$, CH_{Ph}), 7.32 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HF}} = 9.7\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.8\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HF}} = 8.2\text{ Hz}$, CH_{Ph}) 4.85-4.75 (m, 1H, COD_{olef}), 4.72-4.63 (m, 1H, COD_{olef}), 4.22 (s, 3H, N-Me), 2.96-2.88 (m, 1H, COD_{olef}), 2.36-2.28 (m, 1H, COD_{olef}), 2.24-2.13 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.82-1.68 (m, 1H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.66-1.51 (m, 3H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.47-1.34 (m, 1H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 182.9 (s, C_{Carben}), 150.4 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 252.5\text{ Hz}$, $^4J_{\text{CF}} = 12.4\text{ Hz}$, C-F), 149.8 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 251.8\text{ Hz}$, $^4J_{\text{CF}} = 13.4\text{ Hz}$, C-F), 140.9 (s, NCHN), 132.3 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 8.1\text{ Hz}$, $^4J_{\text{CF}} = 3.6\text{ Hz}$, C_{Ph}), 121.4 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 6.5\text{ Hz}$, $^4J_{\text{CF}} = 3.9\text{ Hz}$, C_{Ph}), 117.6 (d, $^2J_{\text{CF}} = 18.3\text{ Hz}$, C_{Ph}), 115.1 (d, $^2J_{\text{CF}} = 21.4\text{ Hz}$, C_{Ph}), 87.1 (s, COD_{olef}), 87.0 (s, COD_{olef}), 52.8 (s, COD_{olef}), 52.7 (s, COD_{olef}), 40.1 (s, N-Me), 33.7 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 32.8 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 29.4 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 29.3 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -133.69 (d, $^4J_{\text{FF}} = 21.5\text{ Hz}$, C-F), -135.30 (d, $^4J_{\text{FF}} = 21.4\text{ Hz}$, C-F) ppm.

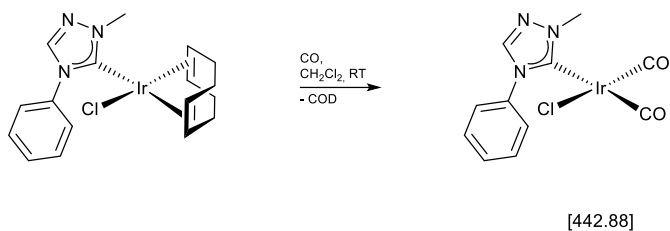
MS (EI): m/z 531 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ClF}_2\text{IrN}_3$ (531.03)

Berechnet: C 38.45, H 3.61, N 7.91.

Gefunden: C 38.49, H 3.83, N 7.77.

7.4.95 Darstellung von Verbindung 4.60a



20.0 mg (0.04 mmol) von Verbindung **4.59a** werden in 4 mL Dichlormethan gelöst und anschließend kontinuierlich Kohlenstoffmonoxid für 3 Minuten eingeleitet. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: quantitativ

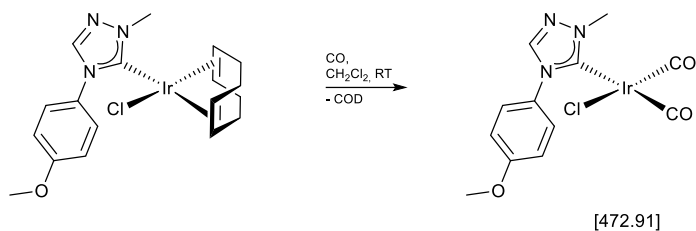
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 8.23 (s, 1H, NCHN), 7.69-7.65 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.58-7.53 (m, 3H, CH_{Ph}), 4.23 (s, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 180.2 (s, CO), 176.9 (s, C_{Carben}), 167.2 (s, CO), 142.2 (s, NCHN), 135.5 (s, C_{Ph}), 130.4 (s, C_{Ph}), 129.9 (s, C_{Ph}), 126.1 (s, C_{Ph}), 41.1 (s, N-Me) ppm.

IR (CH_2Cl_2 , $[\text{cm}^{-1}]$): $\tilde{\nu}$ 2074 (CO), 1991 (CO).

TEP $[\text{cm}^{-1}]$: 2059 cm^{-1} .

7.4.96 Darstellung von Verbindung 4.60b



20.0 mg (0.04 mmol) von Verbindung **4.59b** werden in 4 mL Dichlormethan gelöst und anschließend kontinuierlich Kohlenstoffmonoxid für 3 Minuten eingeleitet. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: quantitativ

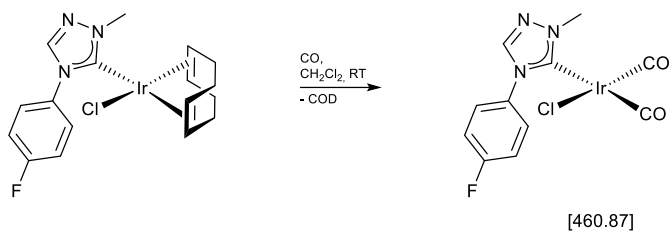
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.17 (s, 1H, NCHN), 7.57-7.52 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.05-7.00 (m, 2H, CH_{Ph}), 4.20 (s, 3H, N-Me), 3.89 (s, 3H, O-Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 180.4 (s, CO), 176.9 (s, C_{Carben}), 167.3 (s, CO), 160.9 (s, C-O), 142.5 (s, NCHN), 128.3 (s, C_{Ph}), 127.5 (s, C_{Ph}), 114.9 (s, C_{Ph}), 55.8 (s, O-Me), 40.9 (s, N-Me) ppm.

IR (CH₂Cl₂, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}$ 2074 (CO), 1992 (CO).

TEP [cm⁻¹]: 2059 cm⁻¹.

7.4.97 Darstellung von Verbindung 4.60c



20.0 mg (0.04 mmol) von Verbindung **4.59c** werden in 4 mL Dichlormethan gelöst und anschließend kontinuierlich Kohlenstoffmonoxid für 3 Minuten eingeleitet. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: quantitativ

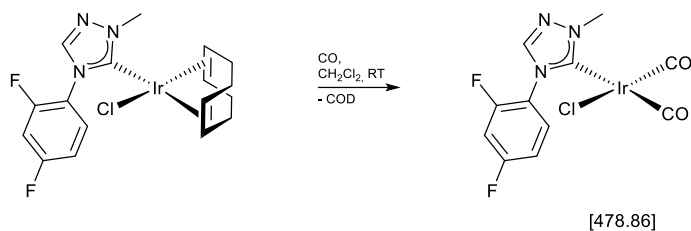
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 8.21 (s, 1H, NCHN), 7.67-7.63 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.27-7.22 (m, 2H, CH_{Ph}), 4.22 (s, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 180.1 (s, CO), 177.0 (s, C_{Carben}), 167.2 (s, CO), 163.4 (d, $^1J_{\text{CF}} = 251.8$ Hz, C-F), 142.3 (s, NCHN), 131.5 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3.2$ Hz, C_{Ph}), 128.2 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.9$ Hz, C_{Ph}), 116.9 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23.4$ Hz, C_{Ph}), 41.1 (s, N-Me) ppm.

IR (CH_2Cl_2 , $[\text{cm}^{-1}]$): $\tilde{\nu}$ 2075 (CO), 1992 (CO).

TEP $[\text{cm}^{-1}]$: 2060 cm^{-1} .

7.4.98 Darstellung von Verbindung 4.60d



10.0 mg (0.02 mmol) von Verbindung **4.59d** werden in 4 mL Dichlormethan gelöst und anschließend kontinuierlich Kohlenstoffmonoxid für 3 Minuten eingeleitet. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: quantitativ

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.20 (d, $^5J_{\text{HF}} = 1.8$ Hz, 1H, NCHN), 7.90-7.81 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.13-7.03 (m, 2H, CH_{Ph}), 4.23 (s, 3H, N-Me) ppm.

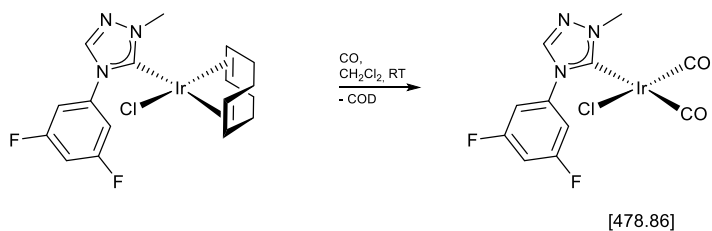
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 180.0 (s, CO), 178.0 (s, C_{Carben}), 167.0 (s, CO), 143.0 (s, NCHN), 131.5 (d, $^3J_{\text{CF}} = 10.2$ Hz, C_{Ph}), 112.6 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 22.9$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 3.9$ Hz, C_{Ph}), 105.5 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 26.8$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 22.8$ Hz, C_{Ph}), 41.0 (s, N-Me) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -103.84 (d, $^4J_{\text{FF}} = 8.6$ Hz, C-F), -118.19 (d, $^4J_{\text{FF}} = 8.7$ Hz, C-F) ppm.

IR (CH_2Cl_2 , $[\text{cm}^{-1}]$): $\tilde{\nu}$ 2075 (CO), 1993 (CO).

TEP $[\text{cm}^{-1}]$: 2060 cm^{-1} .

7.4.99 Darstellung von Verbindung 4.60e



10.0 mg (0.02 mmol) von Verbindung **4.59e** werden in 4 mL Dichlormethan gelöst und anschließend kontinuierlich Kohlenstoffmonoxid für 3 Minuten eingeleitet. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: quantitativ

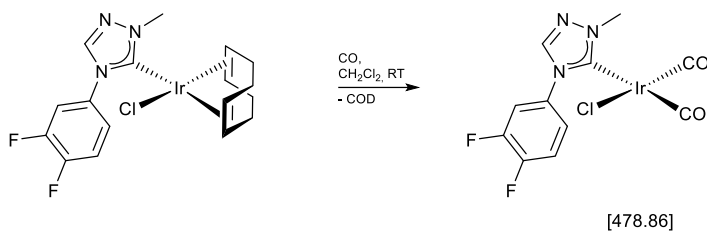
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.25 (s, 1H, NCHN), 7.37-7.29 (m, 2H, CH), 7.04 (tt, 1H, $^3J_{\text{HF}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, CH), 4.23 (s, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 179.7 (s, CO), 176.9 (s, C_{Carben}), 167.1 (s, CO), 163.0 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 253.1$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 13.7$ Hz, C-F), 141.9 (s, NCHN), 137.1-136.9 (m, C_{quart}), 110.4-110.2 (m, CH_{Ph}), 106.3 (t, $2J_{\text{CF}} = 25.0$ Hz, CH_{Ph}), 41.3 (s, N-Me) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -105.08 (s, C-F) ppm.

IR (CH_2Cl_2 , $[\text{cm}^{-1}]$): $\tilde{\nu}$ 2076 (CO), 1992 (CO).

TEP $[\text{cm}^{-1}]$: 2060 cm^{-1} .

7.4.100 Darstellung von Verbindung 4.60f


10.0 mg (0.02 mmol) von Verbindung **4.59f** werden in 4 mL Dichlormethan gelöst und anschließend kontinuierlich Kohlenstoffmonoxid für 3 Minuten eingeleitet. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: quantitativ

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.22 (s, 1H, NCHN), 7.58 (ddd, 1H, $J = 9.9$ Hz, 6.7 Hz, 2.6 Hz, CH), 7.47 (dddd, 1H, $J = 8.8$ Hz, 4.1 Hz, 2.6 Hz, 1.55 Hz, CH), 7.36 (ddd, 1H, $J = 9.0$ Hz, 8.9 Hz, 8.0 Hz, CH), 4.22 (s, 3H N-Me) ppm.

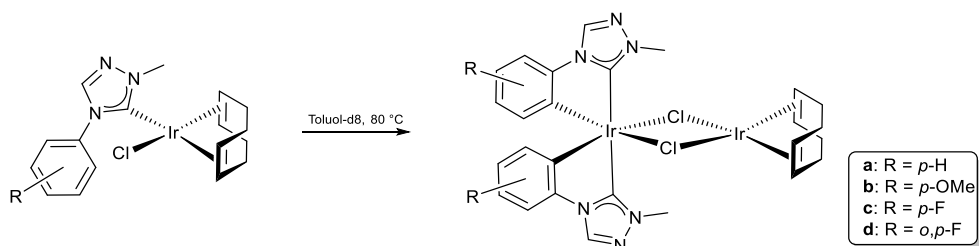
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 179.8 (s, CO), 177.0 (s, C_{Carben}), 167.1 (s, CO), 151.5 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 254.3$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 12.4$ Hz, C-F), 150.3 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 253.8$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 13.6$ Hz, C-F), 142.1 (s, NCHN), 131.4 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 3.6$ Hz, C_{quart}), 122.9 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 6.9$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 4.0$ Hz, CH_{Ph}), 118.5 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 18.9$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 1.1$ Hz, CH_{Ph}), 116.3 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 20.6$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 1.3$ Hz, CH_{Ph}), 41.2 (s, N-Me) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -132.19 (d, $^3J_{\text{FF}} = 21.3$ Hz, C-F), -133.12 (d, $^3J_{\text{FF}} = 21.4$ Hz, C-F) ppm.

IR (CH_2Cl_2 , $[\text{cm}^{-1}]$): $\tilde{\nu}$ 2077 (CO), 1993 (CO).

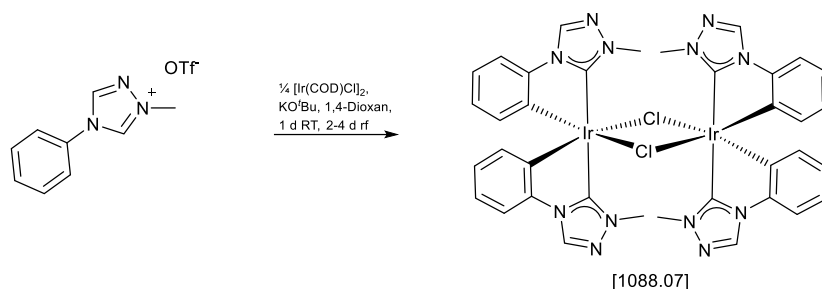
TEP $[\text{cm}^{-1}]$: 2061 cm^{-1} .

7.4.101 NMR-Versuche zur Darstellung der Verbindungen 4.61a-d



Es werden jeweils 20.0 mg der Komplexe **4.59a-d** in 0.5 mL Toluol-d8 gelöst und bei 80 °C umgesetzt. Nach gewissen Zeitintervallen werden ¹H-NMR-Spektren aufgenommen und der Umsatz durch den Vergleich der Edukt- und Produktsignale bestimmt.

Die Synthese der Komplexe **4.61a-d** in größeren Maßstäben konnte durchgeführt werden, jedoch liegen für die NMR-Spektren immer Gleichgewichte aus den Verbindungen **4.61a-d**, **4.62a-d** und [Ir(COD)Cl]₂ vor.

7.4.102 Darstellung von Verbindung 4.62a


500.0 mg 1-Methyl-4-phenyl-1,2,4-triazolium-triflat (1.61 mmol, 4.2 eq), 258.5 mg $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.38 mmol, 1.0 eq) und 181.4 mg Kalium-*tert*-butanolat (1.61 mmol, 4.2 eq) werden vorgelegt und in 20 mL absolutem 1,4-Dioxan gelöst. Der Reaktionsansatz wird für 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 3 d zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: THF:*n*-Hexan 1:2 \rightarrow 1:0). Alle erhaltenen Fraktionen werden im Hochvakuum getrocknet.

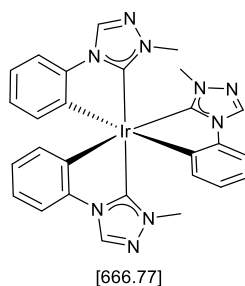
Ausbeute: 99.0 mg (0.092 mmol, 24 %)

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8.57 (s, 4H, NCHN), 7.08 (dd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, CH_{Ph}), 6.74 (ddd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, CH_{Ph}), 6.53 (ddd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, CH_{Ph}), 6.13 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH_{Ph}), 4.09 (s, 12H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 176.9 (s, C_{Carben}), 142.9 (s, NCHN), 137.4 (s, C_{Ph}), 136.9 (s, C_{Ph}), 127.8 (s, C_{Ph}), 126.4 (s, C_{Ph}), 122.3 (s, C_{Ph}), 111.9 (s, C_{Ph}), 38.5 (s, N-Me) ppm.

MS (EI): m/z 1088 $[\text{M}]^+$

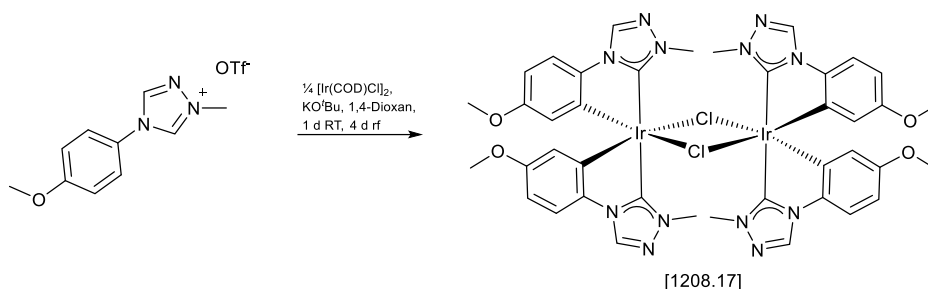
Analytik von **4.64a**:



^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8.43 (s, 1H, NCHN), 8.38 (s, 1H, NCHN), 8.30 (s, 1H, NCHN), 7.27-7.25 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.24-7.21 (m, 2H, CH_{Ph}), 6.96-6.91 (m, 2H, CH_{Ph}), 6.90-6.84 (m, 3H, CH_{Ph}), 6.81-6.72 (m, 3H, CH_{Ph}), 6.62 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, CH_{Ph}), 3.39 (s, 3H, N-Me), 3.29 (s, 3H, N-Me), 3.23 (s, 3H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 174.7 (s, C_{Carben}), 172.4 (s, C_{Carben}), 171.9 (s, C_{Carben}), 148.8 (s, C_{Ph}), 147.4 (s, C_{Ph}), 146.0 (s, C_{Ph}), 144.9 (s, C_{Ph}), 144.2 (s, C_{Ph}), 143.3 (s, C_{Ph}), 140.5 (s, NCHN), 140.0 (s, NCHN), 137.7 (s, NCHN), 136.8 (s, C_{Ph}), 136.6 (s, C_{Ph}), 136.5 (s, C_{Ph}), 126.9 (s, C_{Ph}), 126.8 (s, C_{Ph}), 126.5 (s, C_{Ph}), 121.7 (s, C_{Ph}), 121.23 (s, C_{Ph}), 120.9 (s, C_{Ph}), 111.6 (s, C_{Ph}), 111.6 (s, C_{Ph}), 111.1 (s, C_{Ph}), 39.0 (s, N-Me), 38.9 (s, N-Me), 37.9 (s, N-Me) ppm.

MS (MALDI, CH_2Cl_2): m/z 667.2 $[\text{M}]^+$

7.4.103 Darstellung von Verbindung 4.62b


200.0 mg 1-Methyl-4-(4-methoxyphenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (0.59 mmol, 4.2 eq), 94.0 mg $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.14 mmol, 1.0 eq) und 66.0 mg Kalium-*tert*-butanolat (0.59 mmol, 4.2 eq) werden vorgelegt und in 20 mL absolutem *n*-Butanol gelöst. Der Reaktionsansatz wird für 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 4 d zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: THF:*n*-Hexan 3:2). Alle erhaltenen Fraktionen werden im Hochvakuum getrocknet.

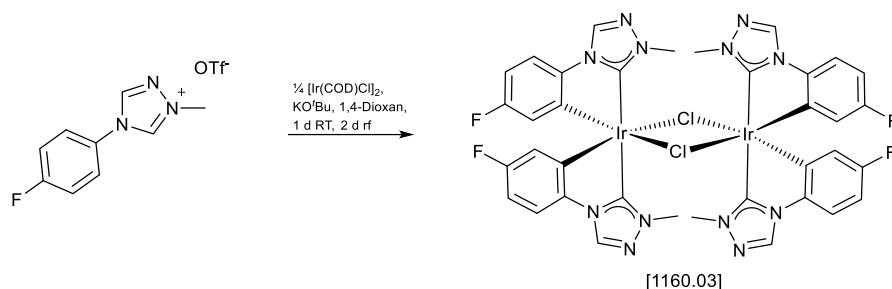
Ausbeute: 51.1 mg (0.042 mmol, 30 %)

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 8.50 (s, 4H, NCHN), 7.00 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, CH_{Ph}), 6.30 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, CH_{Ph}), 5.67 (d, 4H, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, CH_{Ph}), 4.07 (s, 12H, N-Me), 3.52 (s, 12H, O-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 175.3 (s, C_{Carben}), 157.1 (s, C_{Ph}), 136.6 (s, C_{Ph}), 136.2 (s, NCHN), 129.0 (s, C_{Ph}), 122.9 (s, C_{Ph}), 111.8 (s, C_{Ph}), 106.2 (s, C_{Ph}), 55.0 (s, O-Me), 38.1 (s, N-Me) ppm.

MS (MALDI, CH_2Cl_2): m/z 604.1 [$1/2 \text{ M}$] $^+$

7.4.104 Darstellung von Verbindung 4.62c



500.0 mg 1-Methyl-4-(4-fluorophenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (1.53 mmol, 4.2 eq), 244.3 mg $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.36 mmol, 1.0 eq) und 171.4 mg Kalium-*tert*-butanolat (1.53 mmol, 4.2 eq) werden vorgelegt und in 20 mL absolutem 1,4-Dioxan gelöst. Der Reaktionsansatz wird für 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 2 d zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: THF:*n*-Hexan 1:1 → 2:1). Alle erhaltenen Fraktionen werden im Hochvakuum getrocknet.

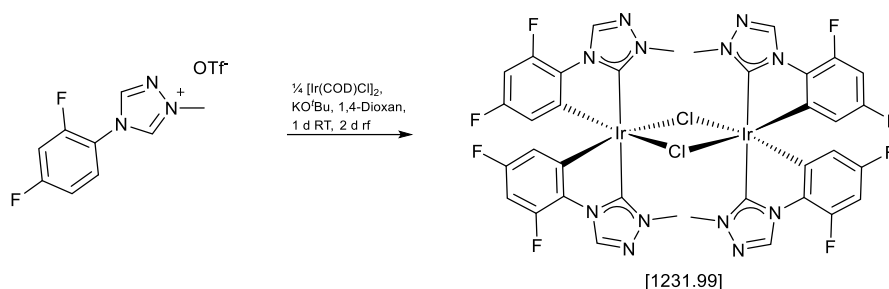
Ausbeute: 133.0 mg (0.115 mmol, 32 %)

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8.57 (s, 4H, NCHN), 7.07 (dd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HF}} = 4.8\text{ Hz}$, CH_{Ph}), 6.51 (ddd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HF}} = 8.5\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.6\text{ Hz}$, CH_{Ph}), 5.75 (dd, 4H, $^3J_{\text{HF}} = 9.6\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.7\text{ Hz}$, CH_{Ph}), 4.06 (s, 12H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 175.1 (s, C_{Carben}), 160.3 (d, $^1J_{\text{CF}} = 247.0\text{ Hz}$, C-F), 139.0 (m, C_{Ph}), 136.8 (s, NCHN), 129.6 (d, $^3J_{\text{CF}} = 5.8\text{ Hz}$, C_{Ph}), 123.4 (d, $^2J_{\text{CF}} = 19.9\text{ Hz}$, C_{Ph}), 112.5 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9.5\text{ Hz}$, C_{Ph}), 108.7 (d, $^2J_{\text{CF}} = 26.5\text{ Hz}$, C_{Ph}), 38.3 (s, N-Me) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -116.18 (s, C-F) ppm.

MS (MALDI, CH_2Cl_2): m/z 580.1 [$1/2 \text{ M}$] $^+$

7.4.105 Darstellung von Verbindung 4.62d


204.0 mg 1-Methyl-4-(2,4-difluorophenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (0.59 mmol, 4.0 eq), 99.2 mg $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.15 mmol, 1.0 eq) und 66.3 mg Kalium-*tert*-butanolat (0.59 mmol, 4.0 eq) werden vorgelegt und in 20 mL absolutem 1,4-Dioxan gelöst. Der Reaktionsansatz wird für 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 2 d zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: THF:*n*-Hexan 1:1). Alle erhaltenen Fraktionen werden im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 127.0 mg (0.11 mmol, 35 %)

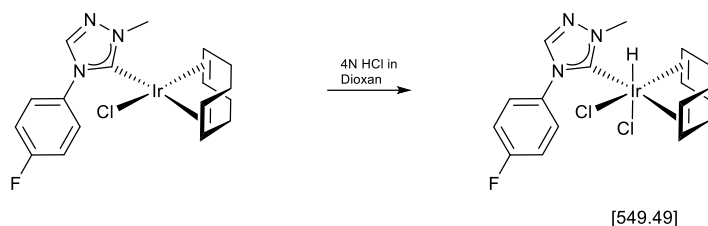
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8.84 (d, 4H, $^5J_{\text{HF}} = 1.2$ Hz, NCHN), 6.42 (ddd, 4H, $^3J_{\text{HF}} = 11.2$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $\text{C}_\text{F}\text{C}_\text{H}\text{C}_\text{F}$), 5.54 (ddd, 4H, $^3J_{\text{HF}} = 8.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $^5J_{\text{HF}} = 0.9$ Hz, $\text{C}_\text{H}\text{C}_\text{F}\text{C}_\text{H}$), 4.05 (s, 12H, N-Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 174.1 (s, C_{Carben}), 159.9 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 250.6$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 11.1$ Hz, C-F), 149.9 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 250.8$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 13.5$ Hz, C-F), 139.4 (d, $^4J_{\text{CF}} = 14.8$ Hz, NCHN), 130.4 (d, $^4J_{\text{CF}} = 6.4$ Hz, C_{Ph}), 126.8 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 6.0$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 2.9$ Hz, C_{Ph}), 118.8 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 19.9$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 2.6$ Hz, C_{Ph}), 98.5 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 27.9$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 22.9$ Hz, C_{Ph}), 38.3 (s, N-Me) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (564 MHz, CDCl_3): δ -113.25 (d, $^4J_{\text{FF}} = 5.0$ Hz, C-F), -124.10 (d, $^4J_{\text{FF}} = 5.1$ Hz, C-F) ppm.

MS (MALDI, CH_2Cl_2): m/z 581.1 [$1/2 \text{ M-Cl}$] $^+$

7.4.106 NMR-Versuch zur Darstellung von 4.63

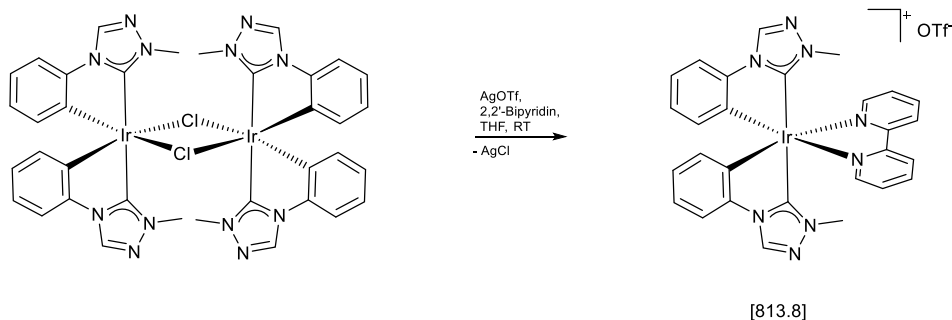


Es werden 20.0 mg () von Verbindung **4.59c** in 0.5 mL Acetonitril-d₃ gelöst. Zu dieser Lösung werden 9.75 mL 4 N HCl in Dioxan gegeben und die Lösung wird für einige Minuten bei Raumtemperatur gelagert. Bereits nach kurzer Zeit beginnt sich ein farbloser Niederschlag zu bilden. Dieser Niederschlag wird abzentrifugiert und von der restlichen Lösung wird ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen.

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN): δ 8.29 (s, 1H, NCHN), 7.72-7.54 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.39-7.25 (m, 2H, CH_{Ph}), 4.91-4.80 (m, 1H, CH_{olef}), 4.66-4.56 (m, 1H, CH_{olef}), 4.50 (s, 3H, N-Me), 4.32-4.22 (m, 1H, CH_{olef}), 4.01-3.91 (m, 1H, CH_{olef}), 2.84-2.64 (m, 2H, CH_{aliph}), 2.41-2.01 (m, 6H, CH_{aliph}), -13.22 (s, 1H, Ir-H) ppm.

Das Produkt **4.63** steht in Lösung im Gleichgewicht mit **4.59c**, sodass im Spektrum immer die Signale des Eduktes zu erkennen sind.

7.4.107 Darstellung von Verbindung 4.65a



37.0 mg (0.034 mmol, 1 eq) von **4.62a**, 17.5 mg AgOTf (0.068 mmol, 2eq) und 10.6 mg 2,2'-Bipyridin (0,068 mmol,2 eq) werden zusammen in 10 mL THF gelöst. Nach 1 h rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Anschließend wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Al₂O₃ filtriert. Um das Produkt anschließend vom Al₂O₃ zu eluieren wird mit Acetonitril gespült. Das Lösungsmittel wird dann im HV entfernt, der Rückstand in etwas Dichlormethan aufgenommen und durch Zugabe von n-Hexan wird vollständig ein gelber Feststoff gefällt.

Ausbeute: 50.2 mg (0.061 mmol, 91 %)

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN): δ 8.57 (s, 2H, NCHN), 8.51-8.47 (m, 2H, BiPy), 8.15-8.08 (m, 4H, 2 × BiPy), 7.47-7.43 (m, 4H, BiPy + CH_{Ph}), 7.03 (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, CH_{Ph}), 6.82 (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, CH_{Ph}), 6.48 (dd, 2H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, CH_{Ph}), 3.16 (s, 6H, N-Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CD₃CN): δ 171.5 (s, C_{Carben}), 157.7 (s, C_{BiPy}), 152.6 (s, C_{BiPy}), 144.6 (s, Ir-C), 139.8 (s, C_{BiPy}), 138.7 (s, NCHN), 138.5 (s, CH_{Ph}), 133.1 (s, C_{Ph}), 129.1 (s, C_{BiPy}), 128.2 (s, CH_{Ph}), 125.6 (s, C_{BiPy}), 124.1 (s, CH_{Ph}), 114.0 (s, CH_{Ph}), 38.1 (s, N-Me) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (565 MHz, CD₃CN): δ -79.03 (s, OTf) ppm.

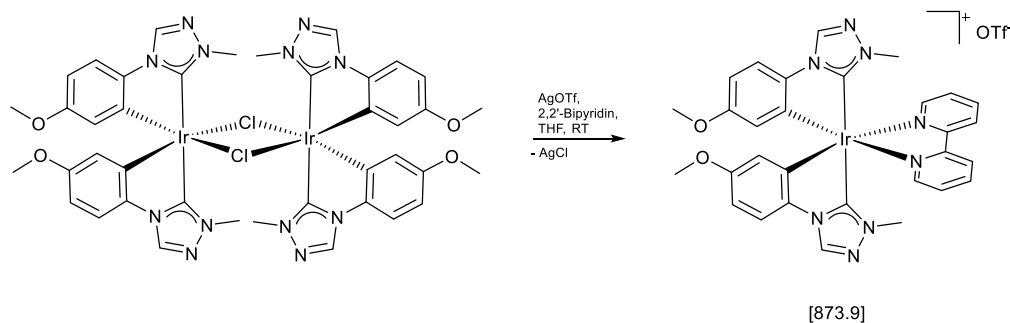
MS (MALDI, CH₂Cl₂): m/z 663.2 [M]⁺

HRMS (ESI, CH₂Cl₂) berechnet für C₂₈H₂₄IrN₈⁺ m/z 665.1753, gefunden m/z 665.1758

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₉H₂₄F₃IrN₈O₃S (813.84)

Berechnet: C 42.80, H 2.97, N 13.77, S 3.94.

Gefunden: C 42.67, H 3.08, N 13.55, S 3.98.

7.4.108 Darstellung von Verbindung 4.65b


180.0 mg (0.149 mmol, 1 eq) von **4.62b**, 76.6 mg AgOTf (0.29 mmol, 2eq) und 46.6 mg 2,2'-Bipyridin (0.29 mmol, 2 eq) werden zusammen in 10 mL THF gelöst. Nach 1 h rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Anschließend wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Al₂O₃ filtriert. Um das Produkt anschließend vom Al₂O₃ zu eluieren wird mit Acetonitril gespült. Das Lösungsmittel wird dann im HV entfernt, der Rückstand in etwas Dichlormethan aufgenommen und durch Zugabe von n-Hexan wird vollständig ein gelber Feststoff gefällt.

Ausbeute: 96.0 mg (0.105 mmol, 38 %)

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN): δ 8.71 (s, 2H, NCHN), 8.51-8.47 (m, 2H, BiPy), 8.21-8.18 (m, 2H, BiPy), 8.11 (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, BiPy), 7.47 (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ³J_{HH} = 5.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, BiPy), 7.38 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.6 Hz, CH_{Ph}), 6.59 (dd, 2H, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz, CH_{Ph}), 7.38 (d, 2H, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz, CH_{Ph}), 3.62 (s, 6H, O-Me) 3.15 (s, 6H, N-Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CD₃CN): δ 170.5 (s, C_{Carben}), 159.5 (s, C-O), 157.7 (s, C_{BiPy}), 152.7 (s, C_{BiPy}), 139.8 (s, C_{BiPy}), 138.4 (s, NCHN), 138.3 (s, C_{Ph}), 135.0 (s, C_{Ph}), 129.1 (s, C_{BiPy}), 125.6 (s, C_{BiPy}), 123.8 (s, CH_{Ph}), 114.7 (s, CH_{Ph}), 108.2 (s, CH_{Ph}), 55.7 (s, O-Me), 38.1 (s, N-Me) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (565 MHz, CD₃CN): δ -79.34 (s, OTf) ppm.

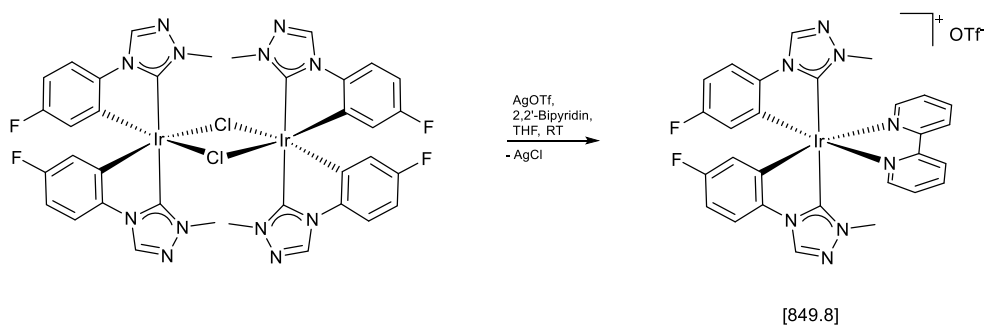
MS (MALDI, CH₂Cl₂): m/z 723.2 [M]⁺

HRMS (ESI) berechnet für C₃₀H₂₈IrN₈O₂⁺ m/z 749.196, gefunden m/z 749.1959

Elementaranalyse (CHNS) für C₃₁H₂₈F₃IrN₈O₅S (873.89)

Berechnet: C 42.61, H 3.23, N 12.82, S 3.67.

Gefunden: C 42.59, H 3.32, N 12.54, S 3.74.

7.4.109 Darstellung von Verbindung 4.65c


43.0 mg (0.037 mmol, 1 eq) von **4.62c**, 19.0 mg AgOTf (0.074 mmol, 2 eq) und 11.6 mg 2,2'-Bipyridin (0.074 mmol, 2 eq) werden zusammen in 10 mL THF gelöst. Nach 1 h rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Anschließend wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Al₂O₃ filtriert. Um das Produkt anschließend vom Al₂O₃ zu eluieren wird mit Acetonitril gespült. Das Lösungsmittel wird dann im HV entfernt, der Rückstand in etwas Dichlormethan aufgenommen und durch Zugabe von n-Hexan wird vollständig ein gelber Feststoff gefällt.

Ausbeute: 62.2 mg (0.073 mmol, 99 %)

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN): δ 8.76 (s, 2H, NCHN), 8.51-8.47 (m, 2H, BiPy), 8.17-8.10 (m, 4H, 2 × BiPy), 7.49-7.45 (m, 4H, BiPy + CH_{Ph}), 6.79 (ddd, 2H, ³J_{HF} = 8.8 Hz, ³J_{HH} = 8.8 Hz, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz, CH_{Ph}), 6.12 (dd, 2H, ³J_{HH} = 9.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz, CH_{Ph}), 3.14 (s, N-Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CD₃CN): δ 171.5 (s, C_{Carben}), 162.1 (d, ¹J_{CF} = 245.6 Hz, C-F), 157.5 (s, C_{BiPy}), 152.8 (s, C_{BiPy}), 141.0 (m, C_{Ph}), 140.1 (s, CH_{Ph}), 138.9 (s, C_{BiPy}), 136.0 (d, ³J_{CF} = 5.3 Hz, CH_{Ph}), 129.2 (s, C_{BiPy}), 125.7 (s, C_{BiPy}), 124.5 (d, ²J_{CF} = 19.6 Hz, CH_{Ph}), 136.0 (d, ³J_{CF} = 9.1 Hz, CH_{Ph}), 136.0 (d, ²J_{CF} = 24.4 Hz, CH_{Ph}), 38.2 (s, N-Me) ppm.

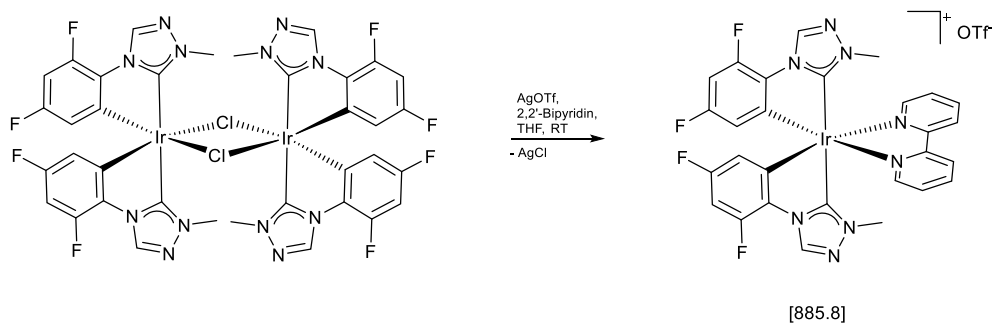
¹⁹F{¹H}-NMR (565 MHz, CD₃CN): δ -79.3 (s, OTf), -117.3 (s, F_{Ph}) ppm.

MS (MALDI, CH₂Cl₂): m/z 701.1 [M]⁺

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₉H₂₂F₅IrN₈O₃S (849.82)

Berechnet: C 40.99, H 2.61, N 13.19, S 3.77.

Gefunden: C 40.59, H 2.79, N 12.93, S 4.14.

7.4.110 Darstellung von Verbindung 4.65d


40.0 mg (0.032 mmol, 1 eq) von **4.62d**, 18.4 mg AgOTf (0.072 mmol, 2.2 eq) und 11.0 mg 2,2'-Bipyridin (0.072 mmol, 2.2 eq) werden zusammen in 10 mL THF gelöst. Nach 1 h rühren bei 40 °C wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Anschließend wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Al₂O₃ filtriert. Um das Produkt anschließend vom Al₂O₃ zu eluieren wird mit Acetonitril gespült. Das Lösungsmittel wird dann im HV entfernt, der Rückstand in etwas Dichlormethan aufgenommen und durch Zugabe von n-Hexan wird vollständig ein blassgelber Feststoff gefällt.

Ausbeute: 40.0 mg (0.023 mmol, 70 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ 8.81 (d, 2H, ⁵J_{HF} = 1.6 Hz, NCHN), 8.50 (ddd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, ⁵J_{HH} = 1.1 Hz, BiPy), 8.18-8.13 (m, 2H, BiPy), 8.12 (ddd, ³J_{HH} = 4.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, BiPy), 7.48 (ddd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 5.6 Hz, ⁵J_{HH} = 1.6 Hz, BiPy), 6.76 (ddd, ³J_{HF} = 11.6 Hz, ³J_{HF} = 9.1 Hz, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, CH_{Ph}), 6.00 (ddd, ³J_{HF} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, ⁵J_{HF} = 0.8 Hz, CH_{Ph}), 3.15 (s, 6H, N-Me) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CD₃CN): δ 169.7 (s, C_{Carben}), 161.9 (dd, ¹J_{CF} = 249.5 Hz, ³J_{CF} = 10.5 Hz, C-F), 157.4 (s, C_{BiPy}), 153.0 (s, C_{BiPy}), 151.7 (dd, ¹J_{CF} = 251.8 Hz, ³J_{CF} = 13.2 Hz, C-F), 140.8 (d, ²J_{CF} = 14.4 Hz, C_{Ph}), 140.4 (s, C_{BiPy}), 137.5 (dd, ²J_{CH} = 5.6 Hz, ³J_{CF} = 1.3 Hz, C_{Ph}), 129.4 (s, C_{BiPy}), 128.4-128.3 (m, C_{Ph}), 125.9 (s, C_{BiPy}), 120.5 (dd, ²J_{CF} = 19.5 Hz, ³J_{CH} = 2.8 Hz, C_{Ph}), 99.8 (dd, ²J_{CF} = 28.2 Hz, ²J_{CF} = 23.2 Hz, C_{Ph}), 38.3 (s, N-Me) ppm.

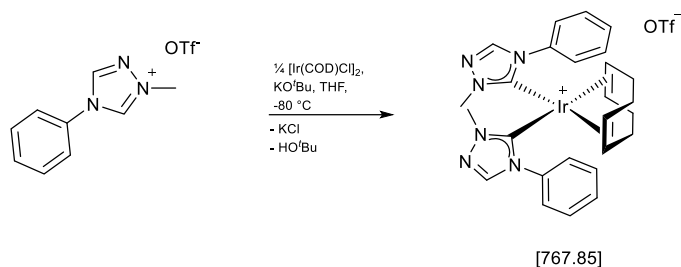
¹⁹F{¹H}-NMR (282 MHz, CD₃CN): δ -79.3 (s, OTf), -114.3 (d, ⁴J_{FF} = 5.1 Hz, F_{Ph}), -123.7 (d, ⁴J_{FF} = 5.1 Hz, F_{Ph}) ppm.

MS (MALDI, CH₂Cl₂): m/z 737.1 [M]⁺

Elementaranalyse (CHNS) für C₂₉H₂₀F₇IrN₈O₃S (885.82)

Berechnet: C 39.32, H 2.28, N 12.65, S 3.62.

Gefunden: C 39.42, H 2.44, N 12.36, S 3.57.

7.4.111 Darstellung von Verbindung 4.66a


483.0 mg 1-Methyl-4-phenyl-1,2,4-triazolium-triflat (1.56 mmol, 4.2 eq), 250.0 mg $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.37 mmol, 1.0 eq) und 182.0 mg Kalium-*tert*-butanolat (1.56 mmol, 4.2 eq) werden vorgelegt und auf -80 °C gekühlt. Es werden langsam 20 mL THF hinzugegeben und die Suspension über 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die Suspension wird über Celite filtriert und anschließend das Filtrat im HV eingengt und mittels 30 mL *n*-Hexan ein oranger Feststoff gefällt.

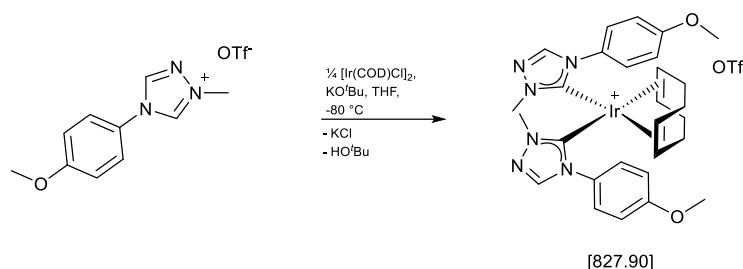
Ausbeute: 380.0 mg (0.49 mmol, 63 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.13 (s, 2H, NCHN), 7.65-7.56 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.65-7.56 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.52-7.45 (m, 4H, CH_{Ph}), 4.49-4.40 (m, 2H, COD_{olef}), 3.84-3.75 (m, 2H, COD_{olef}), 3.10 (s, 6H, N-Me), 2.36-2.15 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.93-1.79 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 177.5 (s, C_{Carben}), 143.9 (s, NCHN), 135.9 (s, C_{Ph}), 130.6 (s, C_{Ph}), 130.4 (s, C_{Ph}), 126.1 (s, C_{Ph}), 121.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320.8\text{ Hz}$, OTf), 80.2 (s, COD_{olef}), 77.4 (s, COD_{olef}), 38.9 (s, N-Me), 33.1 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 29.3 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -80.2 (s, OTf) ppm.

MS (MALDI, CH_2Cl_2): m/z 619.23 $[\text{M}]^+$

7.4.112 Darstellung von Verbindung 4.66b


227.0 mg 1-Methyl-4-(4-methoxyphenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (0.67 mmol, 4.2 eq), 107.0 mg $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.16 mmol, 1.0 eq) und 75.0 mg Kalium-*tert*-butanolat (0.67 mmol, 4.2 eq) werden vorgelegt und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es werden langsam 20 mL THF hinzugegeben und die Suspension über 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die Suspension wird über Celite filtriert und anschließend das Filtrat im HV eingeeengt und mittels 30 mL *n*-Hexan ein oranger Feststoff gefällt.

Ausbeute: 229.6 mg (0.28 mmol, 87 %)

^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 8.17 (s, 2H, NCHN), 7.35-7.27 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.17-7.08 (m, 4H, CH_{Ph}), 4.52-4.42 (m, 2H, COD_{olef}), 3.90 (s, 6H, O-Me), 3.86-3.76 (m, 2H, COD_{olef}), 3.17 (s, 6H, N-Me), 2.42-2.24 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 2.22-2.06 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.91-1.78 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_3CN): δ 178.8 (s, C_{Carben}), 161.7 (s, $\text{C}_{\text{Ph-O}}$), 144.8 (s, NCHN), 129.8 (s, C_{Ph}), 128.2 (s, C_{Ph}), 115.8 (s, C_{Ph}), 122.2 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320.9\text{ Hz}$, OTf), 80.7 (s, COD_{olef}), 77.8 (s, COD_{olef}), 56.6 (s, O- CH_3), 39.5 (s, N-Me), 33.2 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 29.7 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

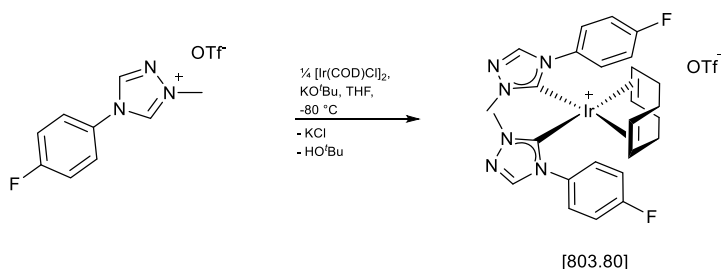
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CD_3CN): δ -79.27 (s, OTf) ppm.

MS (ESI[+], CH_2Cl_2): m/z 679.6 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{F}_3\text{IrN}_6\text{O}_5\text{S}$ (827.90)

Berechnet: C 42.07, H 4.24, N 10.15, S 3.87.

Gefunden: C 41.80, H 4.22, N 9.86, S 3.81.

7.4.113 Darstellung von Verbindung 4.66c


487.0 mg 1-Methyl-4-(4-fluorophenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (1.49 mmol, 4.2 eq), 250.0 mg $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.37 mmol, 1.0 eq) und 167.0 mg Kalium-*tert*-butanolat (1.49 mmol, 4.2 eq) werden vorgelegt und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es werden langsam 20 mL THF hinzugegeben und die Suspension über 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die Suspension wird über Celite filtriert und anschließend das Filtrat im HV eingeeengt und mittels 30 mL *n*-Hexan ein oranger Feststoff gefällt.

Ausbeute: 427.0 mg (0.53 mmol, 72 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.12 (s, 2H, NCHN), 7.60-7.50 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.34-7.22 (m, 4H, CH_{Ph}), 4.48-4.38 (m, 2H, COD_{olef}), 3.86-3.75 (m, 2H, COD_{olef}), 3.21 (s, 6H, N-Me), 2.34-2.13 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.96-1.76 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 177.6 (s, C_{Carben}), 163.4 (d, $^1J_{\text{CF}} = 251.9\text{ Hz}$, C-F), 144.3 (s, NCHN), 132.0 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3.3\text{ Hz}$, C_{Ph}), 128.5 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.9\text{ Hz}$, C_{Ph}), 121.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320.0\text{ Hz}$, OTf), 117.2 (d, $^2J_{\text{CF}} = 22.9\text{ Hz}$, C_{Ph}), 80.4 (s, COD_{olef}), 77.5 (s, COD_{olef}), 39.0 (s, N-Me), 33.1 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 29.3 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

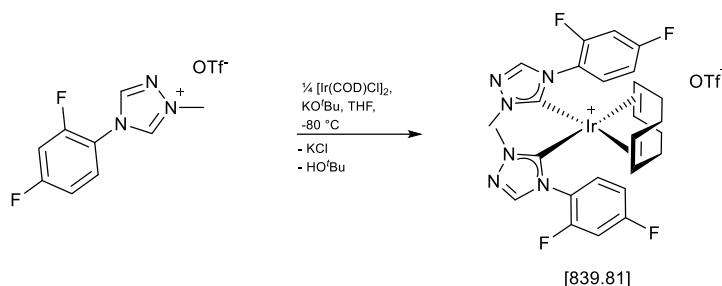
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -80.28 (s, OTf), -109.30 (s, C-F) ppm.

HRMS (ESI, CH_2Cl_2): für $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{F}_2\text{IrN}_6$, berechnet: m/z 655.1973, gefunden: m/z 655.1973

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{F}_5\text{IrN}_6\text{O}_3\text{S}$ (803.80)

Berechnet: C 40.34, H 3.51, N 10.47, S 3.99.

Gefunden: C 40.29, H 3.62, N 10.47, S 4.06.

7.4.114 Darstellung von Verbindung 4.66d


100.0 mg 1-Methyl-4-(2,4-difluorophenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (0.29 mmol, 4.0 eq), 48.6 mg $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.07 mmol, 1.0 eq) und 32.5 mg Kalium-*tert*-butanolat (0.29 mmol, 4.0 eq) werden vorgelegt und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es werden langsam 20 mL THF hinzugegeben und die Suspension über 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die Suspension wird über Celite filtriert und anschließend das Filtrat im HV eingengt und mittels 30 mL *n*-Hexan ein oranger Feststoff gefällt.

Ausbeute: 123.0 mg (0.15 mmol, 99 %)

^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 8.25 (s, 2H, NCHN), 7.57-7.46 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.33-7.22 (m, 4H, CH_{Ph}), 4.71-4.62 (m, 2H, COD_{olef}), 3.77-3.66 (m, 2H, COD_{olef}), 3.37 (s, 6H, N-Me), 2.32-2.22 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 2.12-1.98 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1.84-1.68 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_3CN): δ 180.1 (s, C_{Carben}), 164.5 (d, $^1J_{\text{CF}} = 252.7$ Hz, C-F), 158.2 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 254.4$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 12.8$ Hz, C-F), 145.4 (s, NCHN), 131.9 (d, $^3J_{\text{CF}} = 10.7$ Hz, C_{Ph}), 122.2 (q, $^1J_{\text{CF}} = 322.4$ Hz, OTf), 120.6 (m, C_{Ph}), 113.9 (d, $^2J_{\text{CF}} = 22.9$ Hz, C_{Ph}), 106.5 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 27.2$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 23.6$ Hz, C_{Ph}), 83.7 (s, COD_{olef}), 78.3 (s, COD_{olef}), 40.0 (s, N-Me), 34.6 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 28.4 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CD_3CN): δ -79.33 (s, 3F, OTf), -105.97 - -106.11 (m, 1F, C-F), -120.06 - -120.20 (m, 1F, C-F) ppm.

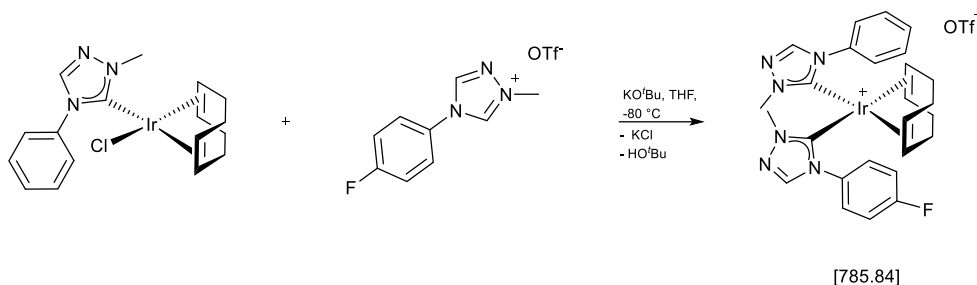
MS (MALDI, CH_2Cl_2): m/z 691.19 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse (CHNS) für $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{F}_7\text{IrN}_6\text{O}_3\text{S}$ (839.81)

Berechnet: C 38.52, H 3.35, N 9.98, S 3.81.

Gefunden: C 38.58, H 3.20, N 9.84, S 4.06.

7.4.115 Darstellung von Verbindung 4.66ac



75.0 mg von Verbindung **4.59a** (0.152 mmol, 1 eq), 49.8 mg 1-Methyl-4-(4-fluorphenyl)-1,2,4-triazolium-triflat (0.152 mmol, 1 eq) und 17.0 mg Kalium-*tert*-butanolat (0.152 mmol, 1 eq) werden zusammen auf -80 °C gekühlt. Es werden langsam 15 mL THF hinzugegeben und über 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im HV eingengt und ein orangener Feststoff mit 30 mL *n*-Hexan gefällt.

Ausbeute: 98 mg (0.12 mmol, 82 %)

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ 8.24 (s, 1H, NCHN), 8.20 (s, 1H, NCHN), 7.70-7.59 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.48-7.33 (m, 6H, CH_{Ph}), 4.58-4.42 (m, 2H, COD_{olef}), 3.93-3.78 (m, 2H, COD_{olef}), 3.22 (s, 3H, N-Me), 3.07 (s, 3H, N-Me), 2.41-2.25 (m, 2H, COD_{aliph}), 2.22-2.10 (m, 4H, COD_{aliph}), 1.91-1.80 (m, 2H, COD_{aliph}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃CN): δ 178.8 (s, C_{Carben}), 178.6 (s, C_{Carben}), 144.8 (s, NCHN), 144.7 (s, NCHN), 137.0 (s, C_{Ph}), 133.3-133.2 (m, C_{Ph}), 131.2 (s, C_{Ph}), 130.9 (s, C_{Ph}), 129.2 (d, ³J_{CF} = 9.2 Hz, C_{Ph}), 126.9 (s, C_{Ph}), 117.7 (d, ²J_{CF} = 23.4 Hz, C_{Ph}), 81.3 (s, COD_{olef}), 80.9 (s, COD_{olef}), 78.6 (s, COD_{olef}), 78.3 (s, COD_{olef}), 39.7 (s, N-Me), 39.4 (s, N-Me), 33.1 (s, COD_{aliph}), 29.8 (s, COD_{aliph}) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CD₃CN): δ -80.33 (s, OTf), -112.20 (s, C-F) ppm.

MS (ESI[+], CH₂Cl₂): m/z 637.5 [M]⁺

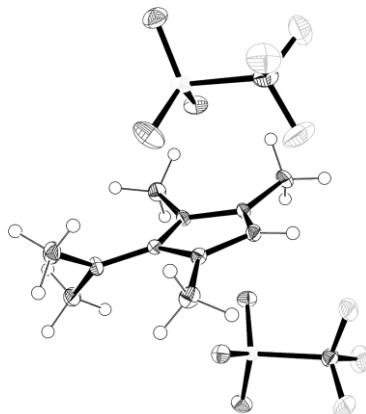
Elementaranalyse (CHNS) für C₂₇H₂₉F₄IrN₆O₃S (785.84)

Berechnet: C 41.27, H 3.72, N 10.69, S 4.08.

Gefunden: C 41.11, H 3.87, N 10.41, S 4.20.

7.5 Daten der Einkristallstrukturanalyse

7.5.1 Verbindung 4.2c

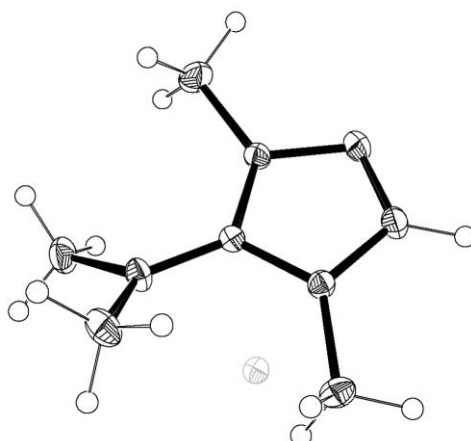


Summenformel	C ₉ H ₁₆ F ₆ N ₄ O ₆ S ₂	
Molekulargewicht [g/mol]	454.38	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.3×0.2×0.2	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterparameter	a = 13.7673(4) Å	α = 90°
	b = 11.3568(4) Å	β = 92.2620(10)°
	c = 11.1747(3) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1745.83(9)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.729	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.403	
F (000)	928	
Messbereich Θ [°]	2.325 – 34.997	
Indexgrenzen	-22 ≤ h ≤ 22	
	-18 ≤ k ≤ 18	
	-18 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	113380	
Unabhängige Reflexe	7676	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	7051	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0274	
	wR ₂ = 0.0785	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0301	
	wR ₂ = 0.0816	
Vollständigkeit	99.9 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	7676/0/249	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.048	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.2 Verbindung 4.4

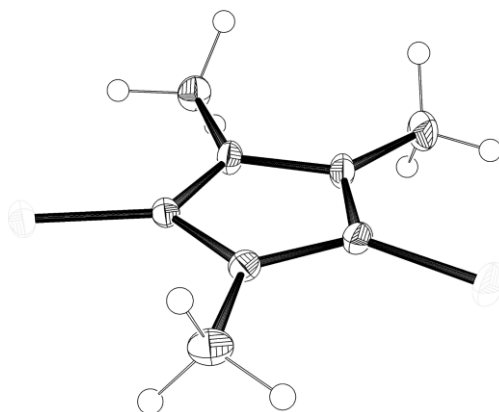


Summenformel	$C_6H_{13}IN_4$	
Molekulargewicht [g/mol]	268.10	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	$0.4 \times 0.3 \times 0.2$	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	
Gitterparameter	$a = 12.2040(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.1000(7) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 13.3651(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	1973.6(2)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.805	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3.196	
F (000)	1040	
Messbereich Θ [$^\circ$]	2.818 – 36.355	
Indexgrenzen	$-20 \leq h \leq 20$	
	$-20 \leq k \leq 19$	
	$-21 \leq l \leq 22$	
Gemessene Reflexe	56695	
Unabhängige Reflexe	4797	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4482	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0153$	
	$wR_2 = 0.0389$	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0167$	
	$wR_2 = 0.0398$	
Vollständigkeit	99.9 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4797/0/104	
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.111	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.3 Verbindung 4.5

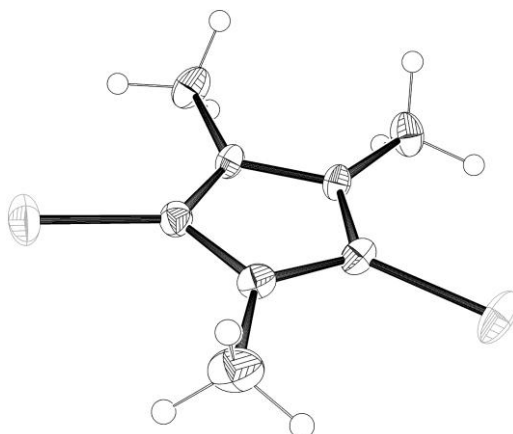


Summenformel	$C_5H_9N_3S_2$	
Molekulargewicht [g/mol]	175.27	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	$0.8 \times 0.5 \times 0.2$	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterparameter	$a = 8.4690(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.0457(17) \text{ \AA}$	$\beta = 109.529(4)^\circ$
	$c = 7.1495(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	$801.53(17)$	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.452	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.592	
F (000)	368	
Messbereich Θ [$^\circ$]	$2.552 - 36.697$	
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 14$	
	$-23 \leq k \leq 23$	
	$-11 \leq l \leq 7$	
Gemessene Reflexe	25785	
Unabhängige Reflexe	3952	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3515	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0260$	
	$wR_2 = 0.0700$	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0306$	
	$wR_2 = 0.0728$	
Vollständigkeit	99.8 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	3952/0/127	
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.065	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.4 Verbindung 4.6

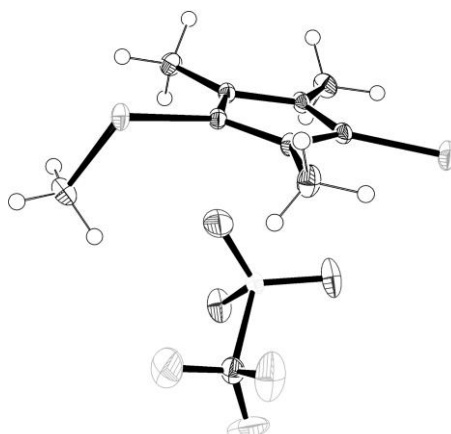


Summenformel	C ₅ H ₉ N ₃ Se ₂	
Molekulargewicht [g/mol]	269.07	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.6×0.3×0.2	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterparameter	a = 9.557(4) Å	α = 90°
	b = 7.008(3) Å	β = 92.46(3)°
	c = 13.065(3) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	874.2(6)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	2.044	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.393	
F (000)	512	
Messbereich Θ [°]	2.133 – 34.999	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 14	
	-11 ≤ k ≤ 11	
	-21 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	27498	
Unabhängige Reflexe	3841	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	3200	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0434	
	wR ₂ = 0.1054	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0535	
	wR ₂ = 0.1106	
Vollständigkeit	99.9 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	3841/0/94	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.042	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^2]^2]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.5 Verbindung 4.7

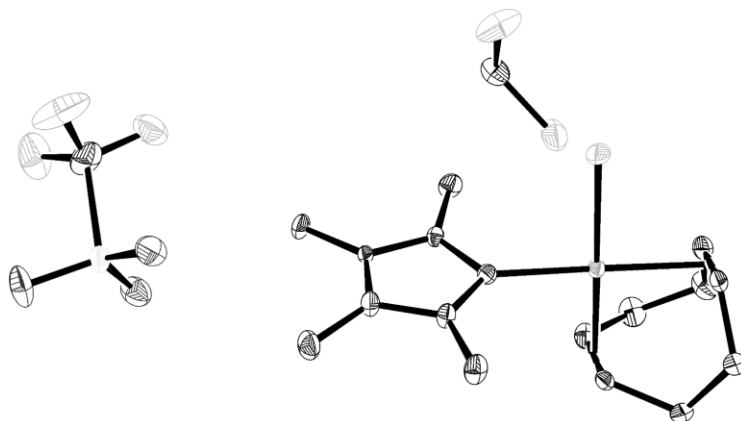


Summenformel	$C_7H_{12}F_3N_3O_3SSe_2$	
Molekulargewicht [g/mol]	433.18	
Kristallform, -farbe	Block, gelb	
Kristalldimension [mm]	0.3×0.1×0.05	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	
Gitterparameter	$a = 15.1053(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.8311(5) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 20.9783(13) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	2798.4(3)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g/ml]	2.056	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	5.475	
F (000)	1680	
Messbereich Θ [$^\circ$]	1.942 – 32.705	
Indexgrenzen	-22 ≤ h ≤ 22	
	-12 ≤ k ≤ 13	
	-31 ≤ l ≤ 31	
Gemessene Reflexe	64484	
Unabhängige Reflexe	5144	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4162	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0233$	
	$wR_2 = 0.0488$	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0368$	
	$wR_2 = 0.0521$	
Vollständigkeit	99.8 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	5144/0/248	
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.021	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.6 Verbindung 4.9

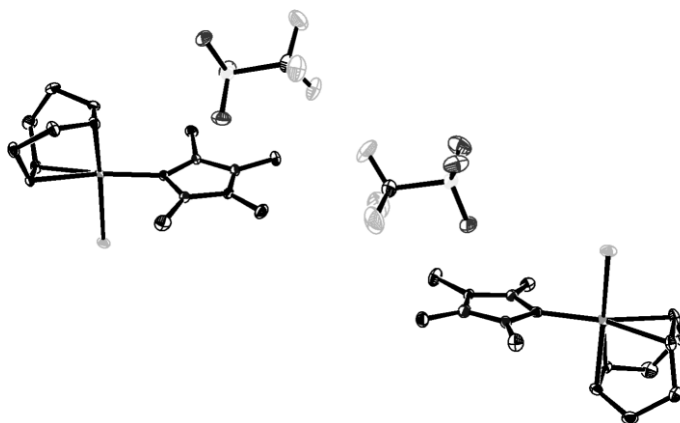


Summenformel	C ₁₅ H ₂₄ ClF ₃ N ₃ O ₃ RhS, CH ₂ Cl ₂	
Molekulargewicht [g/mol]	606.72	
Kristallform, -farbe	Block, gelb	
Kristalldimension [mm]	0.4×0.1×0.05	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pna2 ₁	
Gitterparameter	a = 14.1195(8) Å	α = 90°
	b = 22.2056(14) Å	β = 90°
	c = 7.4807(5) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2345.4(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.718	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.205	
F (000)	1224	
Messbereich Θ [°]	1.709 – 30.731	
Indexgrenzen	-20 ≤ h ≤ 16	
	-31 ≤ k ≤ 26	
	-10 ≤ l ≤ 8	
Gemessene Reflexe	36272	
Unabhängige Reflexe	6627	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	6009	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0322	
	wR ₂ = 0.0686	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0382	
	wR ₂ = 0.0706	
Vollständigkeit	99.1 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	6627/1/278	
Goodness-of-fit-on F ^{2[b]}	1.079	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $GooF = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.7 Verbindung 4.10

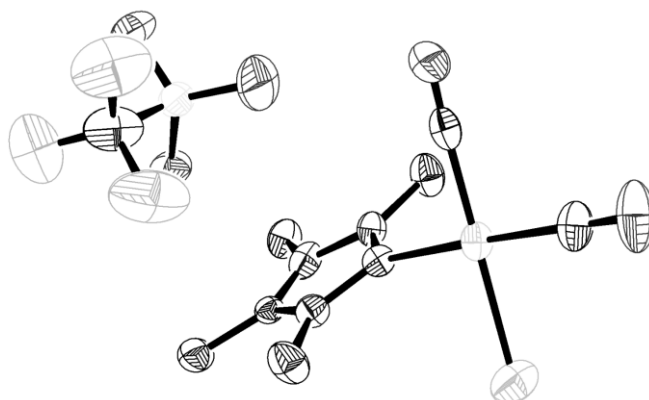


Summenformel	C ₃₀ H ₄₈ Cl ₂ F ₆ Ir ₂ N ₆ O ₆ S ₂	
Molekulargewicht [g/mol]	1222.16	
Kristallform, -farbe	Block, gelb	
Kristalldimension [mm]	0.15×0.1×0.1	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Gitterparameter	a = 7.9700(5) Å	α = 87.891(3)°
	b = 15.1813(10) Å	β = 81.500(3)°
	c = 17.0771(11) Å	γ = 79.096(3)°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2006.6(2)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	2.023	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.939	
F (000)	1184	
Messbereich Θ [°]	1.814 – 33.999	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12	
	-23 ≤ k ≤ 23	
	-26 ≤ l ≤ 25	
Gemessene Reflexe	58054	
Unabhängige Reflexe	16264	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	13876	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0276$	
	$wR_2 = 0.0613$	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0357$	
	$wR_2 = 0.0639$	
Vollständigkeit	99.3 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	16264/0/495	
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.037	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (wF_o^2)^2]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.8 Verbindung 4.12

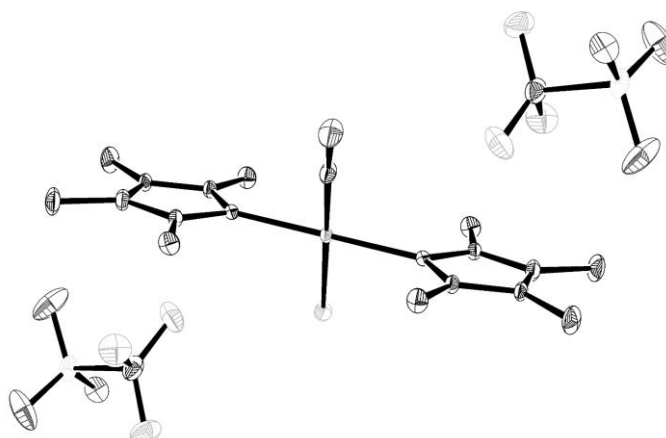


Summenformel	C ₉ H ₁₂ ClF ₃ IrN ₃ O ₅ S	
Molekulargewicht [g/mol]	558.93	
Kristallform, -farbe	Block, gelb	
Kristalldimension [mm]	0.3×0.1×0.05	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	R $\bar{3}$	
Gitterparameter	a = 21.6845(9) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 21.6845(9) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 20.2277(9) Å	$\gamma = 120^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	8237.1(8)	
Z	18	
Berechnete Dichte [g/ml]	2.028	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.604	
F (000)	4752	
Messbereich Θ [°]	1.878 – 24.986	
Indexgrenzen	-25 ≤ h ≤ 25	
	-25 ≤ k ≤ 25	
	-23 ≤ l ≤ 24	
Gemessene Reflexe	36887	
Unabhängige Reflexe	3222	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2685	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0242$	
	$wR_2 = 0.0526$	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0341$	
	$wR_2 = 0.0569$	
Vollständigkeit	100.0 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	3222/0/212	
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.055	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.9 Verbindung 4.13

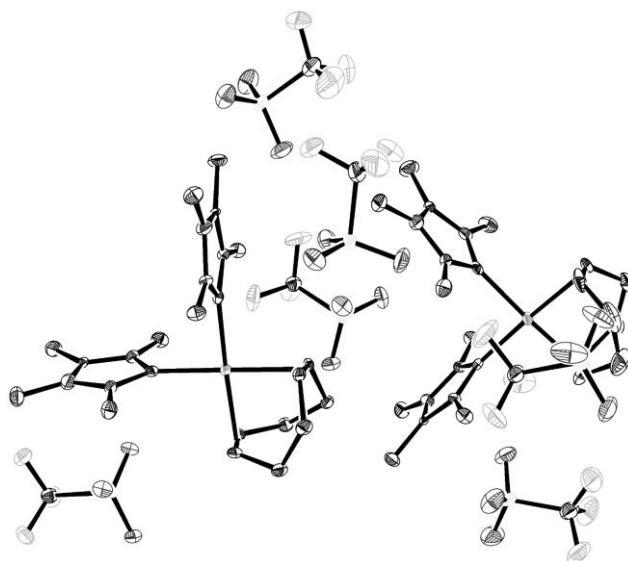


Summenformel	C _{7.5} H ₁₂ Cl _{0.5} F ₃ N ₃ O _{3.5} Rh _{0.5} S	
Molekulargewicht [g/mol]	358.16	
Kristallform, -farbe	Block, gelb	
Kristalldimension [mm]	0.5×0.2×0.1	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterparameter	a = 7.1800(4) Å	α = 90°
	b = 22.7981(12) Å	β = 110.869(2)°
	c = 8.2385(4) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1260.09(12)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.890	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.044	
F (000)	720	
Messbereich Θ [°]	1.786 – 36.568	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 12	
	-36 ≤ k ≤ 38	
	-13 ≤ l ≤ 13	
Gemessene Reflexe	40429	
Unabhängige Reflexe	6164	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	5344	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0418	
	wR ₂ = 0.0973	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0498	
	wR ₂ = 0.1003	
Vollständigkeit	99.3 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	6164/0/210	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.200	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.10 Verbindung 4.14

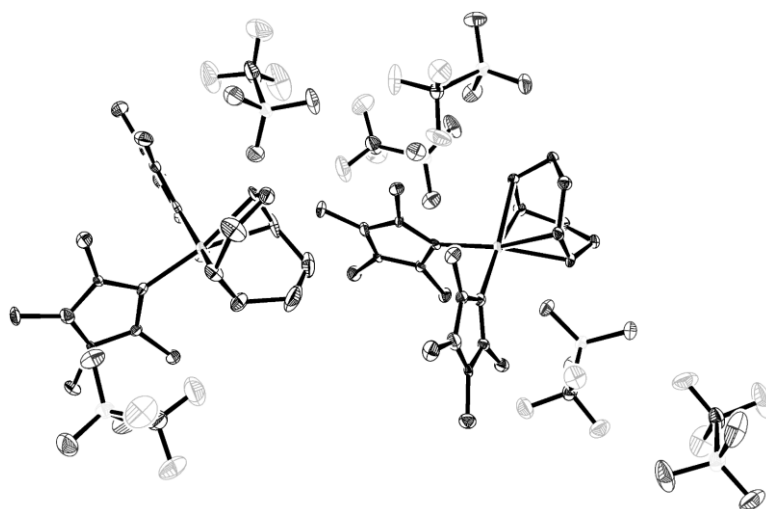


Summenformel	C ₂₃ H ₃₆ F ₉ N ₆ O ₉ RhS ₃	
Molekulargewicht [g/mol]	910.67	
Kristallform, -farbe	Nadel, gelb	
Kristalldimension [mm]	0.1×0.1×0.05	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	P4/n	
Gitterparameter	a = 36.965(4) Å	α = 90°
	b = 36.965(4) Å	β = 90°
	c = 11.4089(10) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	15589(3)	
Z	16	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.552	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.692	
F (000)	7392	
Messbereich Θ [°]	1.742 – 24.999	
Indexgrenzen	-43 ≤ h ≤ 43	
	-41 ≤ k ≤ 43	
	-11 ≤ l ≤ 13	
Gemessene Reflexe	165764	
Unabhängige Reflexe	13564	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	11627	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0445	
	wR ₂ = 0.0876	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0550	
	wR ₂ = 0.0919	
Vollständigkeit	98.7 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	13564/0/935	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.109	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.11 Verbindung 4.15

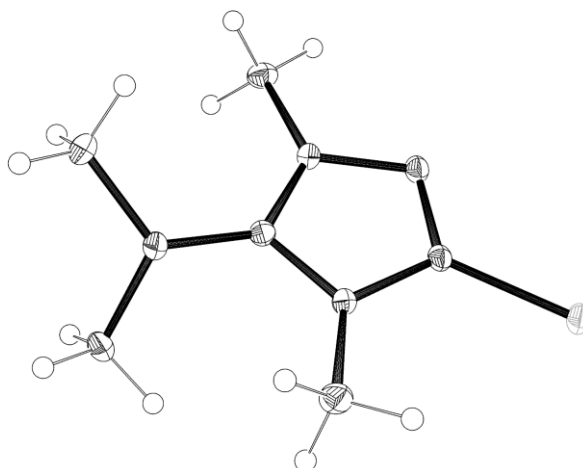


Summenformel	C ₂₃ H ₃₆ F ₉ N ₆ O ₉ IrS ₃	
Molekulargewicht [g/mol]	999.96	
Kristallform, -farbe	Nadel, orange	
Kristalldimension [mm]	0.3×0.2×0.1	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	P4/n	
Gitterparameter	a = 37.026(4) Å	α = 90°
	b = 37.026(4) Å	β = 90°
	c = 11.3933(12) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	15619(4)	
Z	16	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.701	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.673	
F (000)	7904	
Messbereich Θ [°]	0.778 – 25.492	
Indexgrenzen	-44 ≤ h ≤ 44	
	-44 ≤ k ≤ 44	
	-13 ≤ l ≤ 13	
Gemessene Reflexe	221648	
Unabhängige Reflexe	14516	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	12133	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0386	
	wR ₂ = 0.0732	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0514	
	wR ₂ = 0.0771	
Vollständigkeit	99.9 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	14516/0/935	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.117	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

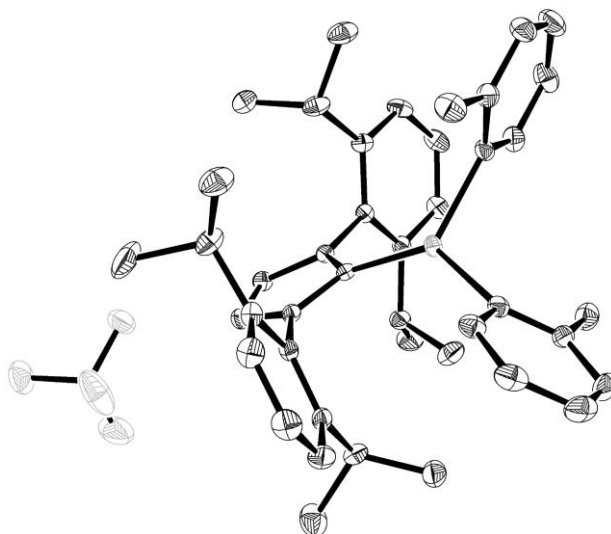
7.5.12 Verbindung 4.20



Summenformel	C ₆ H ₁₂ N ₄ Se	
Molekulargewicht [g/mol]	219.16	
Kristallform, -farbe	Block, orange	
Kristalldimension [mm]	0.15×0.1×0.08	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterparameter	a = 6.9367(3) Å	α = 90°
	b = 9.4360(4) Å	β = 99.982(2)°
	c = 13.6724(7) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	881.38(7)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.652	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.205	
F (000)	440	
Messbereich Θ [°]	2.636 – 29.989	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9	
	-13 ≤ k ≤ 13	
	-19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	22942	
Unabhängige Reflexe	2551	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	2349	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0205	
	wR ₂ = 0.0521	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0230	
	wR ₂ = 0.0530	
Vollständigkeit	98.9 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	2551/0/104	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.128	

[a] $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 [b] $\text{GooF} = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]^{1/2}}{(m-n)^{1/2}}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.13 Verbindung 4.28b

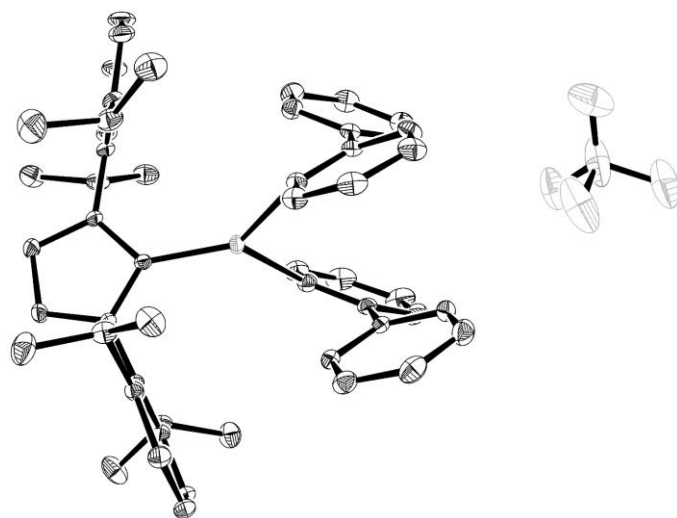


Summenformel	C ₃₉ H ₅₀ BCuF ₄ N ₄	
Molekulargewicht [g/mol]	725.18	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.6×0.5×0.3	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	hexagonal	
Raumgruppe	P6 ₅	
Gitterparameter	a = 12.0413(15) Å	α = 90°
	b = 12.0413(15) Å	β = 90°
	c = 45.146(6) Å	γ = 120°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	5668.8(16)	
Z	6	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.275	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.630	
F (000)	2292	
Messbereich Θ [°]	1.953 – 27.586	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15	
	-13 ≤ k ≤ 15	
	-58 ≤ l ≤ 58	
Gemessene Reflexe	92611	
Unabhängige Reflexe	8767	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	8267	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0258	
	wR ₂ = 0.0614	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0285	
	wR ₂ = 0.0623	
Vollständigkeit	99.9 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	8767/1/452	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.031	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (wF_o^2)]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.14 Verbindung 4.28c

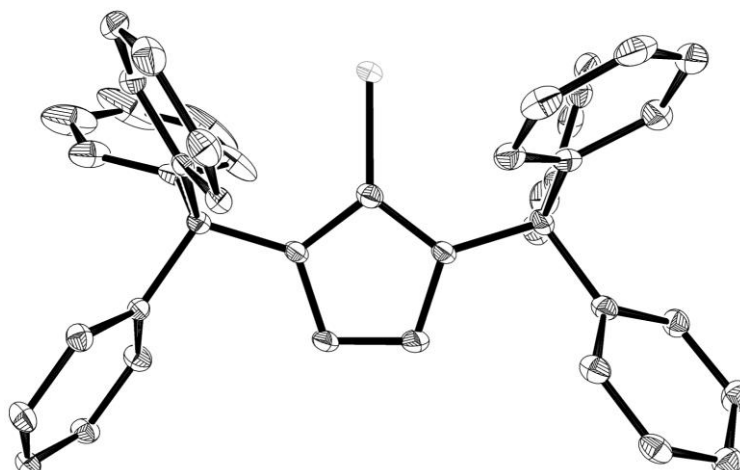


Summenformel	C ₄₉ H ₅₄ BCuF ₄ N ₄	
Molekulargewicht [g/mol]	849.31	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.6×0.5×0.3	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterparameter	a = 12.308(3) Å	α = 90°
	b = 11.984(3) Å	β = 97.055(9)°
	c = 29.968(6) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4386.9(16)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.286	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.553	
F (000)	1784	
Messbereich Θ [°]	1.667 – 29.999	
Indexgrenzen	-17 ≤ h ≤ 17	
	-16 ≤ k ≤ 15	
	-42 ≤ l ≤ 40	
Gemessene Reflexe	90860	
Unabhängige Reflexe	12797	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	11545	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0432	
	wR ₂ = 0.1163	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0479	
	wR ₂ = 0.1200	
Vollständigkeit	99.9 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	12797/0/560	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.052	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.15 Verbindung 4.30

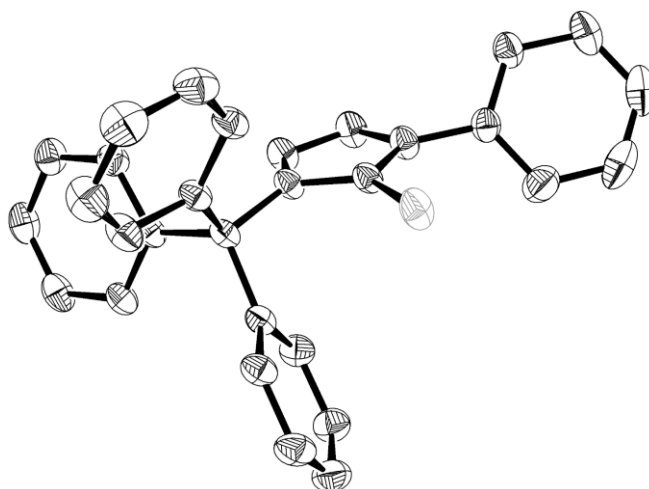


Summenformel	C ₄₁ H ₃₂ N ₂ Se	
Molekulargewicht [g/mol]	631.64	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.6×0.5×0.3	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterparameter	a = 13.6145(8) Å	α = 90°
	b = 11.4301(7) Å	β = 92.258(3)°
	c = 19.9848(13) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3107.5(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.350	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.241	
F (000)	1304	
Messbereich Θ [°]	2.040 – 25.000	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16	
	-13 ≤ k ≤ 13	
	-23 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	43364	
Unabhängige Reflexe	5472	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	4640	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0296	
	wR ₂ = 0.0710	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0390	
	wR ₂ = 0.0749	
Vollständigkeit	99.9 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	5472/0/397	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.033	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.16 Verbindung 4.33a

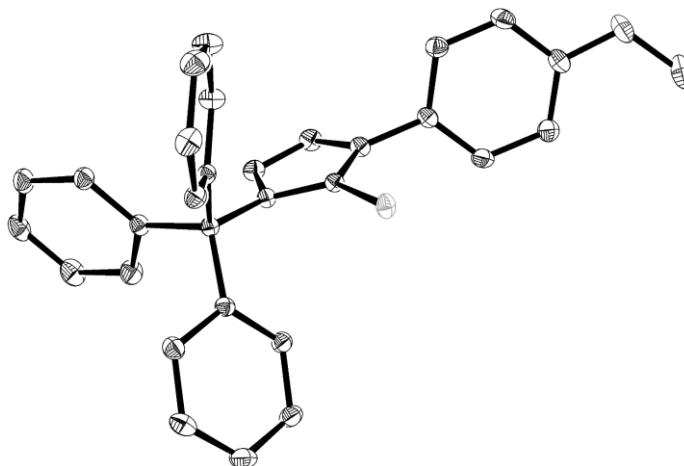


Summenformel	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ Se	
Molekulargewicht [g/mol]	465.43	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.6×0.5×0.3	
Temperatur [K]	293	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterparameter	a = 9.115(3) Å	α = 78.314(15)°
	b = 10.674(3) Å	β = 81.564(13)°
	c = 11.713(4) Å	γ = 83.652(14)°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1099.9(6)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.405	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.725	
F (000)	476	
Messbereich Θ [°]	1.790 – 34.999	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14	
	-17 ≤ k ≤ 17	
	-18 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	37773	
Unabhängige Reflexe	9688	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	6822	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0426$	
	$wR_2 = 0.1120$	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0646$	
	$wR_2 = 0.1233$	
Vollständigkeit	99.9 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	9688/0/280	
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.032	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $GooF = S = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.17 Verbindung 4.33b

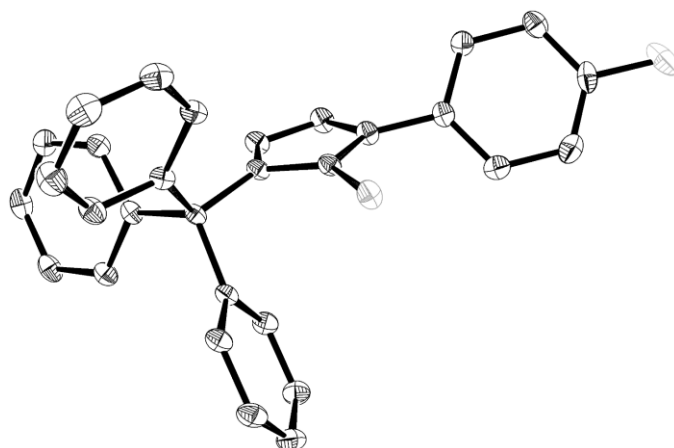


Summenformel	C ₂₉ H ₂₄ N ₂ OSe	
Molekulargewicht [g/mol]	495.46	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.6×0.3×0.2	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterparameter	a = 7.6302(2) Å	α = 90°
	b = 23.0369(6) Å	β = 98.2000(10)°
	c = 13.3342(3) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2319.87(10)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.419	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.643	
F (000)	1016	
Messbereich Θ [°]	1.768 – 29.998	
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10	
	-31 ≤ k ≤ 32	
	-18 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	48840	
Unabhängige Reflexe	6771	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	5967	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0248	
	wR ₂ = 0.0624	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0303	
	wR ₂ = 0.0649	
Vollständigkeit	100.0 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	6771/0/299	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.039	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.18 Verbindung 4.33c

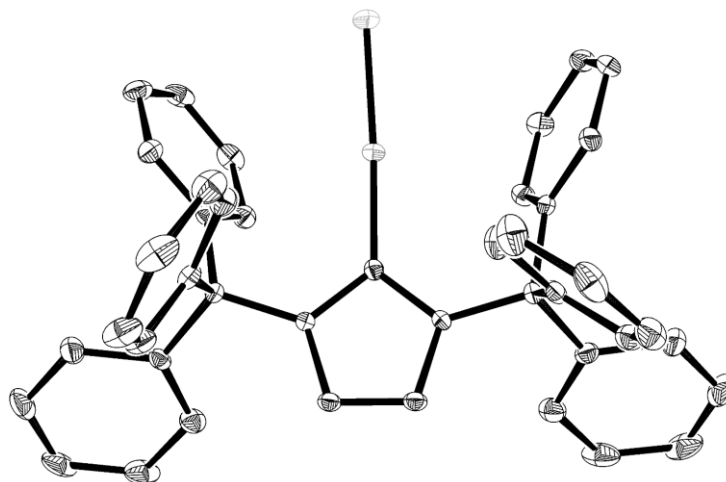


Summenformel	C ₂₈ H ₂₁ FN ₂ Se	
Molekulargewicht [g/mol]	483.43	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.5×0.5×0.5	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Gitterparameter	a = 9.2332(4) Å	$\alpha = 78.782(2)^\circ$
	b = 10.4629(5) Å	$\beta = 81.991(2)^\circ$
	c = 11.6866(6) Å	$\gamma = 82.164(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1089.67(9)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.473	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.750	
F (000)	492	
Messbereich Θ [°]	1.789 – 27.500	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11	
	-13 ≤ k ≤ 13	
	-15 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	26850	
Unabhängige Reflexe	4996	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4816	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0351$	
	$wR_2 = 0.0867$	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0364$	
	$wR_2 = 0.0876$	
Vollständigkeit	99.9 %	
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	4996/0/289	
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.027	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.19 Verbindung 4.34

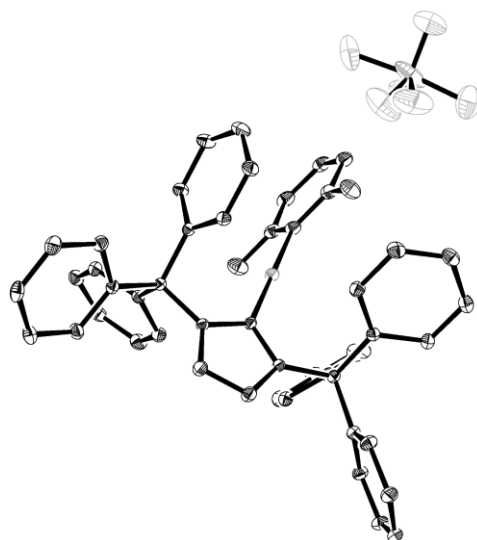


Summenformel	$C_{41}H_{32}ClCuN_2$
Molekulargewicht [g/mol]	651.67
Kristallform, -farbe	Block, farblos
Kristalldimension [mm]	0.5×0.5×0.5
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 13.1761(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.5029(14) \text{ \AA}$ $\beta = 106.824(4)^\circ$ $c = 17.6011(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	3219.5(5)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.344
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.794
F (000)	1352
Messbereich Θ [$^\circ$]	1.615 – 27.499
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 17$ $-18 \leq k \leq 18$ $-22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	46093
Unabhängige Reflexe	7372
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	6077
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0321$ $wR_2 = 0.0738$
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0440$ $wR_2 = 0.0788$
Vollständigkeit	99.7 %
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	7372/0/406
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.034

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, $m = \text{Zahl der Reflexe}$, $n = \text{Zahl der Parameter}$

7.5.20 Verbindung 4.35a

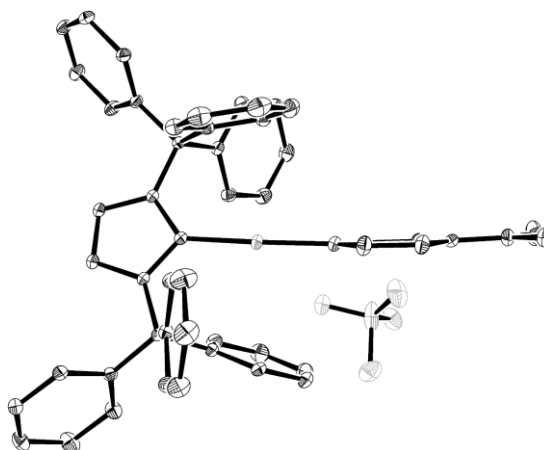


Summenformel	C ₂₃ H _{19.50} B _{0.50} Cu _{0.50} F ₂ N _{2.50}	
Molekulargewicht [g/mol]	406.08	
Kristallform, -farbe	Nadel, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.4×0.2×0.2	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterparameter	a = 17.6189(11) Å	α = 90°
	b = 23.3063(15) Å	β = 125.975(3)°
	c = 11.4060(7) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3790.4(4)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.423	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.638	
F (000)	1680	
Messbereich Θ [°]	1.674 – 34.637	
Indexgrenzen	-28 ≤ h ≤ 28	
	-37 ≤ k ≤ 37	
	-18 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	54567	
Unabhängige Reflexe	8088	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	6643	
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0402	
	wR ₂ = 0.1087	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0521	
	wR ₂ = 0.1157	
Vollständigkeit	99.5 %	
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	8088/0/278	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.031	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

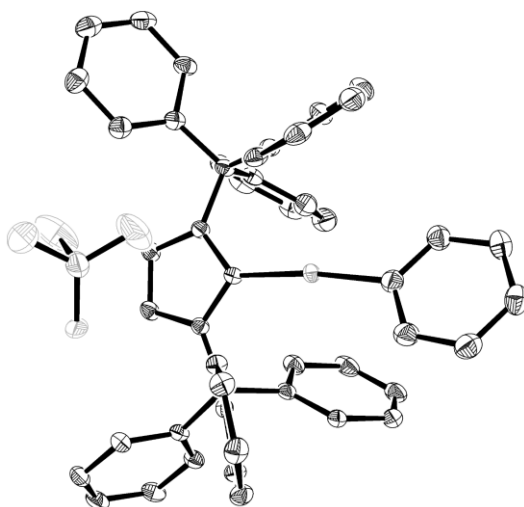
7.5.21 Verbindung 4.35b



Summenformel	$C_{48}H_{42}CuN_4BF_4 \times 0.777 CH_2Cl_2$	
Molekulargewicht [g/mol]	890.99	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.6×0.5×0.4	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterparameter	$a = 9.3951(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 104.375(2)^\circ$
	$b = 13.4966(7) \text{ \AA}$	$\beta = 96.996(2)^\circ$
	$c = 18.6182(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 105.390(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	2159.92(19)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.370	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.658	
F (000)	921	
Messbereich Θ [$^\circ$]	1.637 – 30.000	
Indexgrenzen	-13 $\leq h \leq$ 13	
	-18 $\leq k \leq$ 18	
	-25 $\leq l \leq$ 26	
Gemessene Reflexe	49372	
Unabhängige Reflexe	12553	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	11089	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0432$	
	$wR_2 = 0.1187$	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0594$	
	$wR_2 = 0.1237$	
Vollständigkeit	99.6 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	12553/0/572	
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.037	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
 [b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, $m = \text{Zahl der Reflexe}$, $n = \text{Zahl der Parameter}$

7.5.22 Verbindung 4.35c

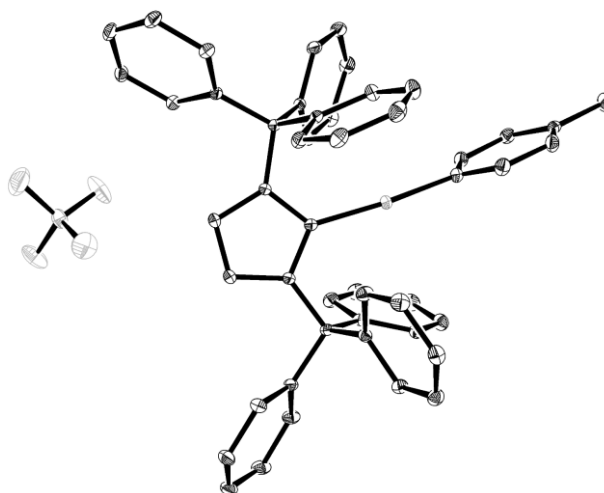


Summenformel	C ₄₆ H ₃₇ BCuF ₄ N ₃	
Molekulargewicht [g/mol]	782.13	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.75×0.16×0.1	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterparameter	a = 10.4864(10) Å	α = 90°
	b = 17.5362(17) Å	β = 98.731(5)°
	c = 20.365(2) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3701.5(6)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.404	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.649	
F (000)	1616	
Messbereich Θ [°]	1.540 – 28.017	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13	
	-23 ≤ k ≤ 23	
	-26 ≤ l ≤ 26	
Gemessene Reflexe	62979	
Unabhängige Reflexe	8921	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	7409	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0388	
	wR ₂ = 0.0982	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0493	
	wR ₂ = 0.1044	
Vollständigkeit	99.7 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	8921/0/533	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.033	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.23 Verbindung 4.35d (triklin)

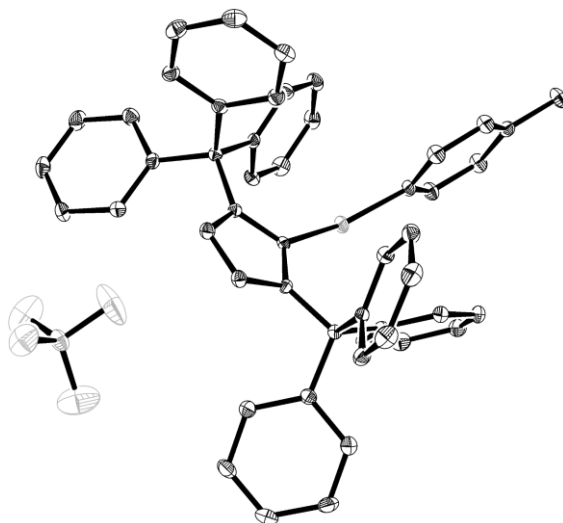


Summenformel	C ₄₇ H ₃₉ BCuF ₄ N ₃	
Molekulargewicht [g/mol]	796.16	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.4×0.3×0.2	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterparameter	a = 10.5973(5) Å	$\alpha = 64.835(2)^\circ$
	b = 14.2470(7) Å	$\beta = 72.091(2)^\circ$
	c = 14.3261(7) Å	$\gamma = 80.356(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1861.10(16)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.421	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.647	
F (000)	824	
Messbereich Θ [°]	1.581 – 30.000	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14	
	-17 ≤ k ≤ 20	
	-19 ≤ l ≤ 20	
Gemessene Reflexe	48774	
Unabhängige Reflexe	10792	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	9436	
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0347	
	wR ₂ = 0.0870	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0413	
	wR ₂ = 0.0904	
Vollständigkeit	99.5 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	10792/0/506	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.029	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.24 Verbindung 4.35d (monoklin)

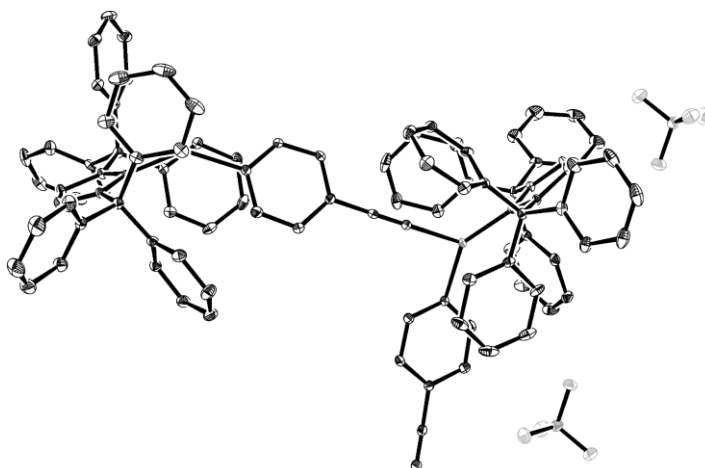


Summenformel	$C_{47}H_{39}BCuF_4N_3$	
Molekulargewicht [g/mol]	796.16	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.2×0.2×0.05	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/m$	
Gitterparameter	$a = 9.6217(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.5924(9) \text{ \AA}$	$\beta = 115.711(2)^\circ$
	$c = 9.9872(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	1869.47(14)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.414	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.644	
F (000)	824	
Messbereich Θ [$^\circ$]	1.886 – 24.224	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11	
	-19 ≤ k ≤ 24	
	-11 ≤ l ≤ 11	
Gemessene Reflexe	24154	
Unabhängige Reflexe	3089	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2699	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0472$	
	$wR_2 = 0.1229$	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0544$	
	$wR_2 = 0.1282$	
Vollständigkeit	99.6 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	3089/0/278	
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.025	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{Goof} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

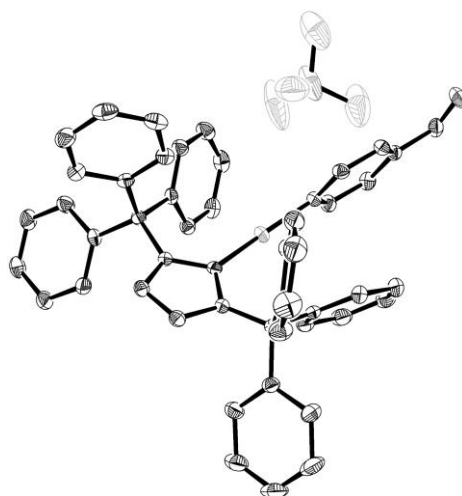
7.5.25 Verbindung 4.35e



Summenformel	C ₉₄ H ₇₂ B ₂ Cu ₂ F ₈ N ₈	
Molekulargewicht [g/mol]	1614.29	
Kristallform, -farbe	Block, orange	
Kristalldimension [mm]	0.6×0.5×0.4	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Gitterparameter	a = 27.084(2) Å	α = 90°
	b = 20.241(2) Å	β = 90°
	c = 28.099(2) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	15404(2)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.392	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.627	
F (000)	6656	
Messbereich Θ [°]	1.449 – 25.371	
Indexgrenzen	-32 ≤ h ≤ 32	
	-24 ≤ k ≤ 24	
	-33 ≤ l ≤ 33	
Gemessene Reflexe	193076	
Unabhängige Reflexe	14129	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	10068	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0460	
	wR ₂ = 0.1149	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0759	
	wR ₂ = 0.1321	
Vollständigkeit	99.9 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	14129/0/1027	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.028	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
 [b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.26 Verbindung 4.35f

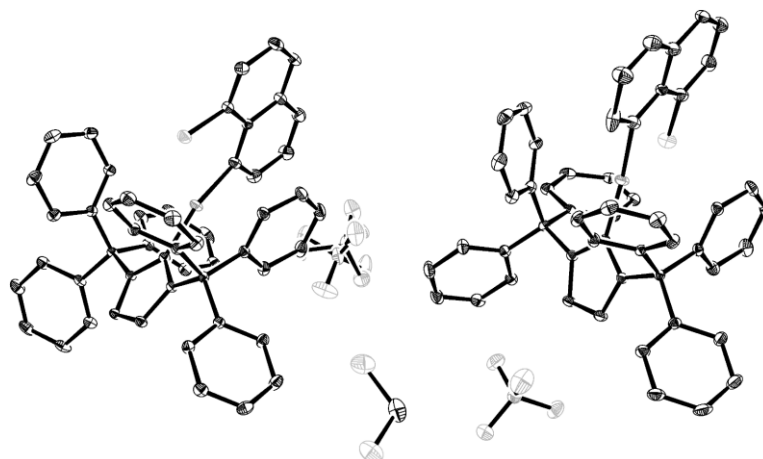


Summenformel	C ₄₇ H ₃₇ BCuF ₄ N ₃ O	
Molekulargewicht [g/mol]	810.14	
Kristallform, -farbe	Block, gelb	
Kristalldimension [mm]	0.2×0.2×0.2	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Gitterparameter	a = 9.6752(4) Å	α = 84.153(2)°
	b = 10.5198(4) Å	β = 87.838(2)°
	c = 23.2081(10) Å	γ = 65.958(2)°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2145.98(16)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.254	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.564	
F (000)	836	
Messbereich Θ [°]	1.764 – 24.999	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11	
	-12 ≤ k ≤ 12	
	-27 ≤ l ≤ 27	
Gemessene Reflexe	29990	
Unabhängige Reflexe	7550	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	6377	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0465$	
	$wR_2 = 0.1181$	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0558$	
	$wR_2 = 0.1252$	
Vollständigkeit	99.7 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	7550/0/514	
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.048	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.27 Verbindung 4.35g

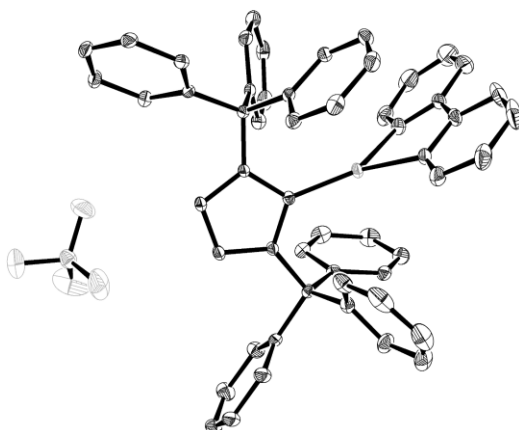


Summenformel	C ₁₀₀ H ₇₆ B ₂ Cl ₂ Cu ₂ F ₈ N ₆ , CH ₂ Cl ₂	
Molekulargewicht [g/mol]	1818.19	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.6×0.4×0.3	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterparameter	a = 14.7930(9) Å	α = 67.790(3)°
	b = 17.7110(10) Å	β = 85.768(2)°
	c = 18.0822(10) Å	γ = 71.696(2)°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4158.7(4)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.452	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.713	
F (000)	1868	
Messbereich Θ [°]	1.218 – 29.999	
Indexgrenzen	-20 ≤ h ≤ 20	
	-24 ≤ k ≤ 24	
	-25 ≤ l ≤ 25	
Gemessene Reflexe	96704	
Unabhängige Reflexe	24222	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	20480	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0453	
	wR ₂ = 0.1184	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0544	
	wR ₂ = 0.1244	
Vollständigkeit	99.9 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	24222/0/1154	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.017	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.28 Verbindung 4.35i

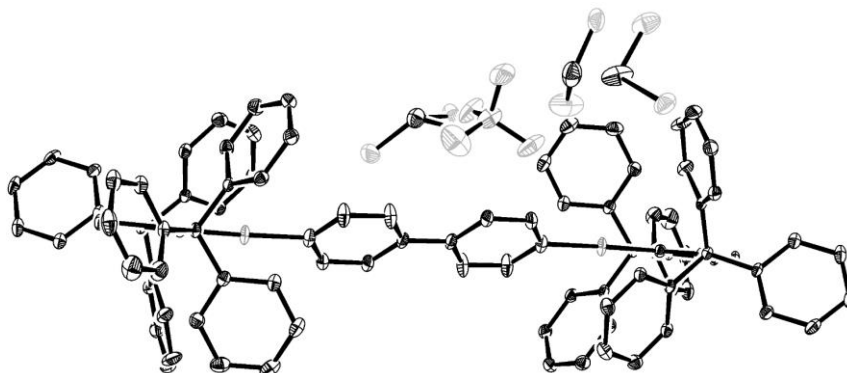


Summenformel	C ₅₁ H ₄₀ BCuF ₄ N ₄	
Molekulargewicht [g/mol]	859.22	
Kristallform, -farbe	Nadel, orange	
Kristalldimension [mm]	0.6×0.2×0.2	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Gitterparameter	a = 12.5464(5) Å	$\alpha = 95.481(2)^\circ$
	b = 13.7359(5) Å	$\beta = 108.959(2)^\circ$
	c = 14.4993(5) Å	$\gamma = 117.157(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2012.49(13)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.418	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.604	
F (000)	888	
Messbereich Θ [°]	1.552 – 28.999	
Indexgrenzen	-17 ≤ h ≤ 16	
	-18 ≤ k ≤ 18	
	-18 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	39885	
Unabhängige Reflexe	10681	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	9077	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0366$	
	$wR_2 = 0.0872$	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0453$	
	$wR_2 = 0.0914$	
Vollständigkeit	99.8 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	10681/0/550	
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.044	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

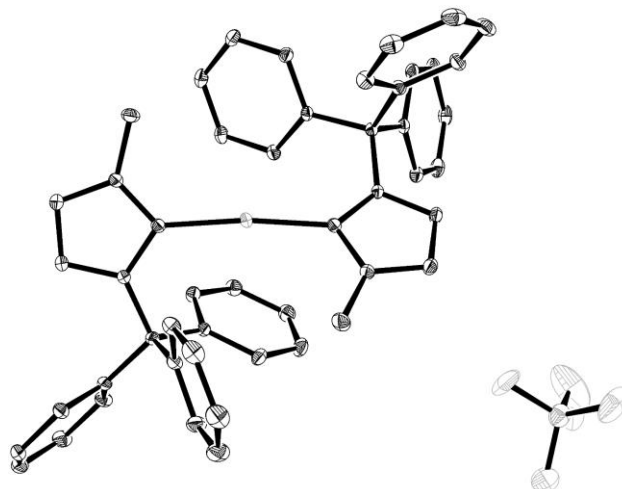
7.5.29 Verbindung 4.35j



Summenformel	C ₉₂ H ₇₂ Cu ₂ N ₆ B ₂ F ₈ , 5.208×CH ₂ Cl ₂	
Molekulargewicht [g/mol]	1002.20	
Kristallform, -farbe	Block, gelb	
Kristalldimension [mm]	0.7×0.5×0.5	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterparameter	a = 12.1862(7) Å	$\alpha = 110.202(3)^\circ$
	b = 12.3929(7) Å	$\beta = 94.691(3)^\circ$
	c = 16.3175(9) Å	$\gamma = 96.365(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2279.3(2)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.460	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.839	
F (000)	1025	
Messbereich Θ [°]	1.696 – 24.999	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14	
	-14 ≤ k ≤ 14	
	-19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	31122	
Unabhängige Reflexe	8011	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	7115	
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0648	
	wR ₂ = 0.1707	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0716	
	wR ₂ = 0.1758	
Vollständigkeit	99.7 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	8011/0/589	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.095	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (wF_o^2)]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
 [b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.30 Verbindung 4.38

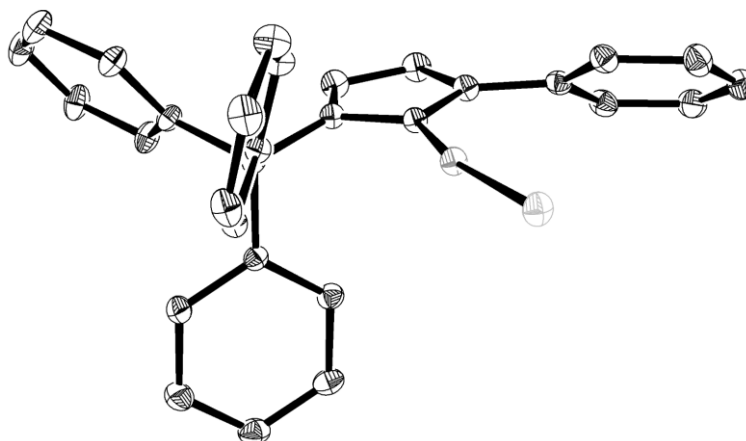


Summenformel	C ₄₆ H ₄₀ BCuF ₄ N ₄	
Molekulargewicht [g/mol]	799.17	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.6×0.5×0.4	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Gitterparameter	a = 12.1443(7) Å	α = 66.840(3)°
	b = 12.4069(7) Å	β = 76.403(3)°
	c = 14.8544(9) Å	γ = 66.362(3)°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1877.2(2)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.414	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.642	
F (000)	828	
Messbereich Θ [°]	1.497 – 33.997	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 19	
	-18 ≤ k ≤ 19	
	-23 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	56762	
Unabhängige Reflexe	15276	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	13213	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0375$	
	$wR_2 = 0.1031$	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0449$	
	$wR_2 = 0.1073$	
Vollständigkeit	99.7 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	15276/0/517	
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	0.997	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.31 Verbindung 4.39a

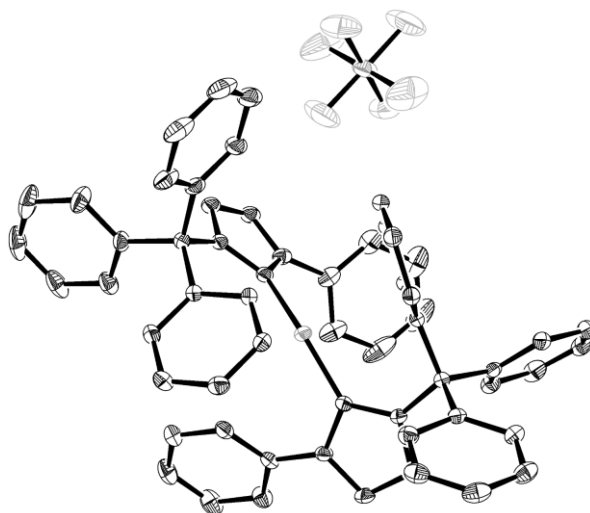


Summenformel	$C_{28}H_{22}CuIN_2$	
Molekulargewicht [g/mol]	576.91	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	$0.35 \times 0.3 \times 0.1$	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterparameter	$a = 10.5129(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.3713(7) \text{ \AA}$	$\beta = 92.896(2)^\circ$
	$c = 14.2621(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	2301.77(17)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.665	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2.309	
F (000)	1144	
Messbereich Θ [$^\circ$]	1.949 – 37.499	
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 18$	
	$-26 \leq k \leq 26$	
	$-24 \leq l \leq 24$	
Gemessene Reflexe	92172	
Unabhängige Reflexe	12103	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	10451	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0336$	
	$wR_2 = 0.0942$	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0407$	
	$wR_2 = 0.1006$	
Vollständigkeit	100.0 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	12103/0/289	
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.084	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.32 Verbindung 4.41a

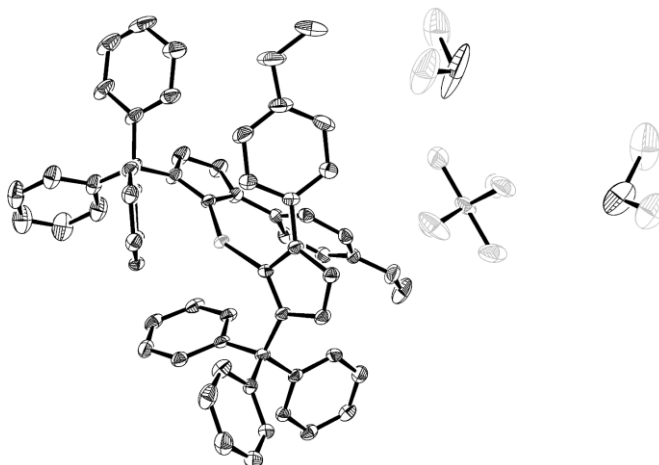


Summenformel	C ₅₆ H ₄₄ CuF ₆ N ₄ P	
Molekulargewicht [g/mol]	981.46	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.3×0.2×0.2	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterparameter	a = 14.3602(6) Å	α = 90°
	b = 19.4781(7) Å	β = 105.018(2)°
	c = 17.1845(7) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4642.5(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.404	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.573	
F (000)	2024	
Messbereich Θ [°]	1.612 – 30.072	
Indexgrenzen	-20 ≤ h ≤ 20	
	-27 ≤ k ≤ 26	
	-24 ≤ l ≤ 24	
Gemessene Reflexe	100192	
Unabhängige Reflexe	13624	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	10827	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0428	
	wR ₂ = 0.1108	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0580	
	wR ₂ = 0.1218	
Vollständigkeit	99.8 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	13624/0/613	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.030	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.33 Verbindung 4.41b

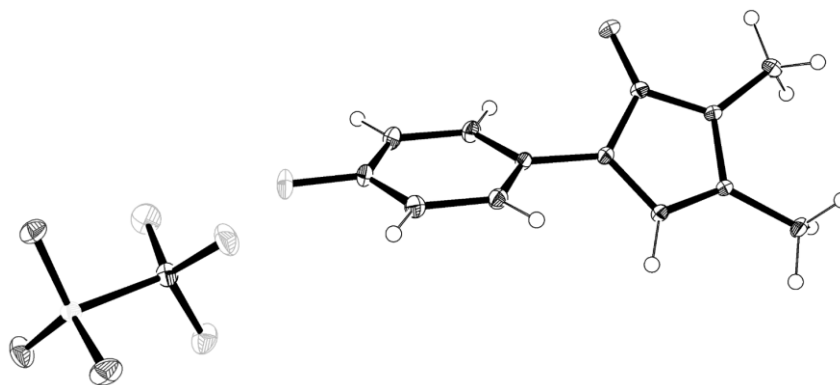


Summenformel	C ₅₈ H ₄₈ CuN ₄ O ₂ F ₆ P, 1.29×CH ₂ Cl ₂	
Molekulargewicht [g/mol]	1150.53	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.5×0.4×0.3	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterparameter	a = 14.5449(6) Å	α = 90°
	b = 22.6753(9) Å	β = 111.4010(10)°
	c = 19.1119(7) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	5868.7(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.302	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.579	
F (000)	2368	
Messbereich Θ [°]	1.455 – 25.000	
Indexgrenzen	-17 ≤ h ≤ 17	
	-26 ≤ k ≤ 26	
	-22 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	81866	
Unabhängige Reflexe	10308	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	9069	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0563	
	wR ₂ = 0.1610	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0630	
	wR ₂ = 0.1671	
Vollständigkeit	99.8 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	10308/0/708	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.032	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $GooF = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.34 Verbindung 4.44c

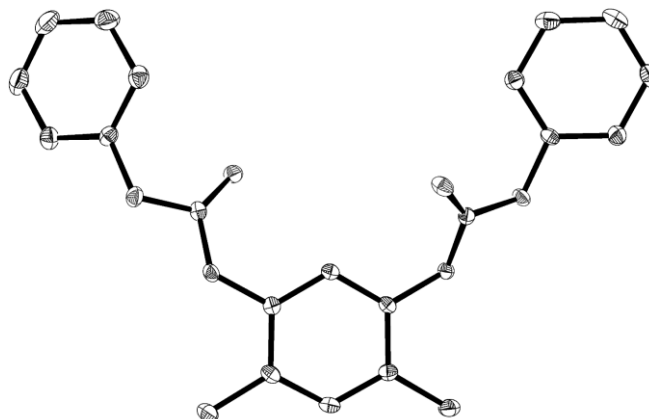


Summenformel	C ₁₁ H ₁₁ F ₄ N ₃ O ₄ S	
Molekulargewicht [g/mol]	257.29	
Kristallform, -farbe	Nadel, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.4×0.3×0.1	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	
Gitterparameter	a = 8.0010(5) Å	α = 90°
	b = 11.1746(7) Å	β = 90°
	c = 31.517(2) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2817.8(3)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.684	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.301	
F (000)	1456	
Messbereich Θ [°]	2.585 – 34.604	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12	
	-17 ≤ k ≤ 17	
	-50 ≤ l ≤ 50	
Gemessene Reflexe	76574	
Unabhängige Reflexe	6001	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	4742	
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0373	
	wR ₂ = 0.0905	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0525	
	wR ₂ = 0.0981	
Vollständigkeit	99.8 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	6001/0/210	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.042	

[a] $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR_2 = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{[\sum w(F_o^2)^2]}^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

[b] $GooF = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)^{1/2}}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.35 Verbindung 4.48

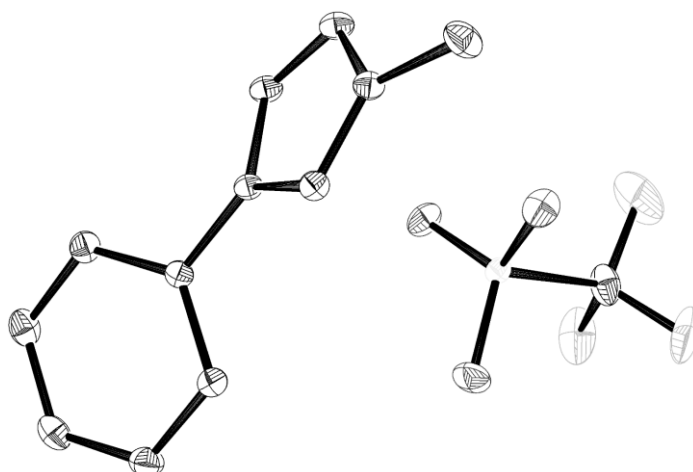


Summenformel	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄	
Molekulargewicht [g/mol]	376.40	
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.2×0.1×0.01	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterparameter	a = 7.9599(5) Å	α = 90°
	b = 20.6235(13) Å	β = 99.536(3)°
	c = 11.8865(8) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1924.3(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.299	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.090	
F (000)	792	
Messbereich Θ [°]	1.975 – 25.868	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9	
	-23 ≤ k ≤ 25	
	-14 ≤ l ≤ 14	
Gemessene Reflexe	26162	
Unabhängige Reflexe	3724	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	2985	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0365	
	wR ₂ = 0.0833	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0506	
	wR ₂ = 0.0901	
Vollständigkeit	99.8 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	3724/0/255	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.074	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.36 Verbindung 4.57a

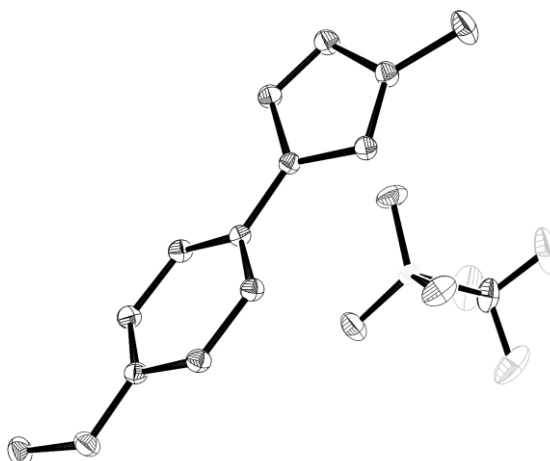


Summenformel	C ₁₀ H ₁₀ F ₃ N ₃ O ₃ S	
Molekulargewicht [g/mol]	309.27	
Kristallform, -farbe	Nadel, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.7×0.3×0.05	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterparameter	a = 14.036(2) Å	α = 90°
	b = 9.0294(14) Å	β = 102.705(8)°
	c = 10.2371(17) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1265.7(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.623	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.305	
F (000)	632	
Messbereich Θ [°]	2.702 – 31.379	
Indexgrenzen	-20 ≤ h ≤ 20	
	-13 ≤ k ≤ 12	
	-14 ≤ l ≤ 14	
Gemessene Reflexe	26731	
Unabhängige Reflexe	4135	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	3486	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0364	
	wR ₂ = 0.0935	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0450	
	wR ₂ = 0.0991	
Vollständigkeit	99.3 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4135/0/182	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.024	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.37 Verbindung 4.57b

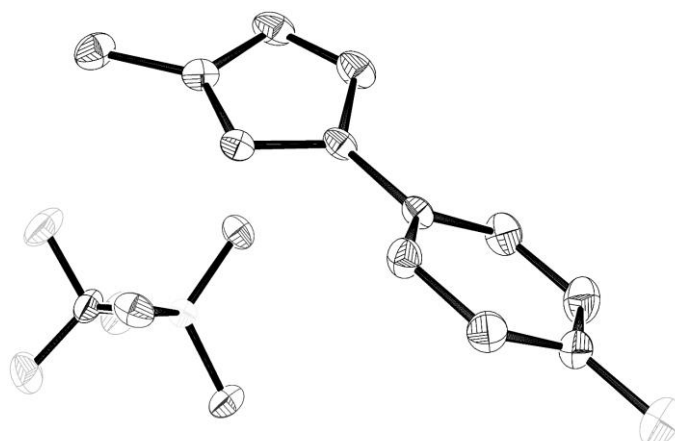


Summenformel	C ₁₁ H ₁₂ F ₃ N ₃ O ₄ S	
Molekulargewicht [g/mol]	339.30	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.4×0.2×0.2	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterparameter	a = 10.3315(13) Å	α = 90°
	b = 15.2942(19) Å	β = 101.943(5)°
	c = 9.4345(12) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1458.5(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.545	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.277	
F (000)	696	
Messbereich Θ [°]	2.015 – 33.824	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 16	
	-23 ≤ k ≤ 23	
	-14 ≤ l ≤ 14	
Gemessene Reflexe	38883	
Unabhängige Reflexe	5803	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	3486	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0385	
	wR ₂ = 0.1056	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0464	
	wR ₂ = 0.1121	
Vollständigkeit	98.9 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	5803/0/201	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.036	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.38 Verbindung 4.57c

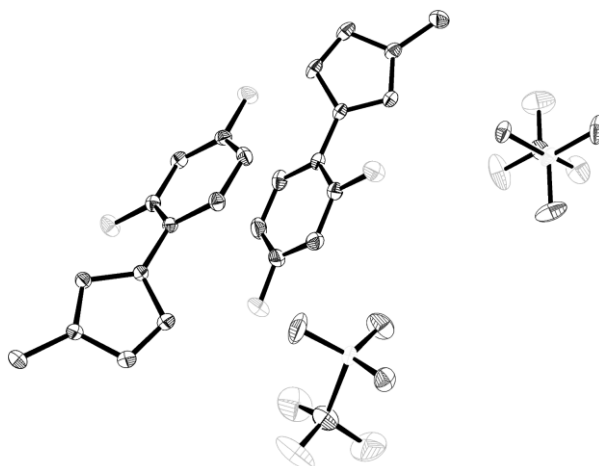


Summenformel	C ₁₀ H ₉ F ₄ N ₃ O ₃ S	
Molekulargewicht [g/mol]	327.26	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.6×0.4×0.2	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pca2 ₁	
Gitterparameter	a = 15.1028(8) Å	α = 90°
	b = 10.8139(6) Å	β = 90°
	c = 8.2982(5) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1355.26(13)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.604	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.300	
F (000)	664	
Messbereich Θ [°]	1.883 – 27.497	
Indexgrenzen	-19 ≤ h ≤ 19	
	-14 ≤ k ≤ 13	
	-10 ≤ l ≤ 10	
Gemessene Reflexe	23374	
Unabhängige Reflexe	3086	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	2947	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0245	
	wR ₂ = 0.0607	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0262	
	wR ₂ = 0.0619	
Vollständigkeit	99.7 %	
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	3086/1/191	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.044	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

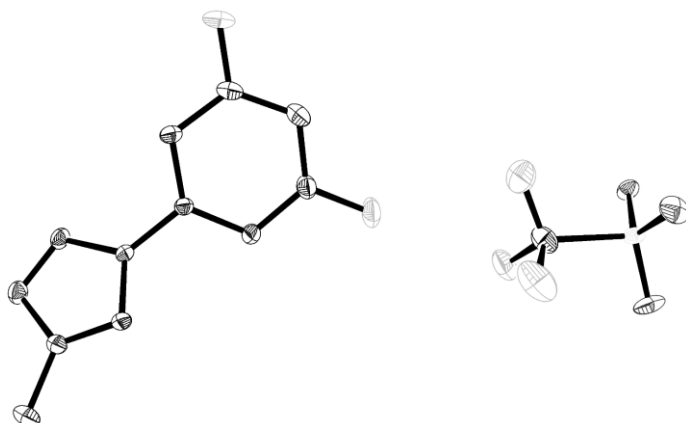
7.5.39 Verbindung 4.57d



Summenformel	$C_{20}H_{16}F_{10}N_6O_6S_2$
Molekulargewicht [g/mol]	690.51
Kristallform, -farbe	Block, farblos
Kristalldimension [mm]	1.0×0.5×0.2
Temperatur [K]	140
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 10.3957(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.9525(5) \text{ \AA}$ $\beta = 99.043(3)^\circ$ $c = 28.9301(17) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	2659.0(3)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1.725
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.321
F (000)	1392
Messbereich Θ [°]	1.984 – 31.748
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 15$ $-13 \leq k \leq 13$ $-42 \leq l \leq 42$
Gemessene Reflexe	58943
Unabhängige Reflexe	9016
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	7218
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0396$ $wR_2 = 0.0980$
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0537$ $wR_2 = 0.1061$
Vollständigkeit	99.5 %
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	9016/0/399
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.029

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
 [b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.40 Verbindung 4.57e

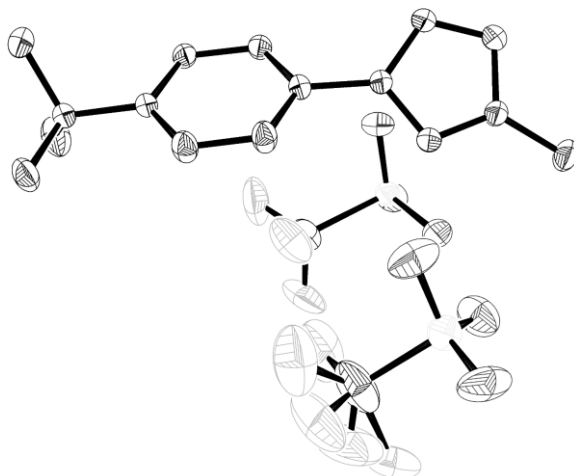


Summenformel	C ₁₀ H ₈ F ₅ N ₃ O ₃ S	
Molekulargewicht [g/mol]	345.25	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.4×0.3×0.2	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterparameter	a = 8.9837(4) Å	α = 90°
	b = 8.2965(4) Å	β = 92.678(2)°
	c = 18.4554(8) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1374.04(11)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.669	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.310	
F (000)	696	
Messbereich Θ [°]	2.209 – 34.999	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14	
	-13 ≤ k ≤ 13	
	-29 ≤ l ≤ 29	
Gemessene Reflexe	45405	
Unabhängige Reflexe	6055	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	5443	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0381	
	wR ₂ = 0.1081	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0423	
	wR ₂ = 0.1127	
Vollständigkeit	99.9 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	6055/0/200	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.057	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

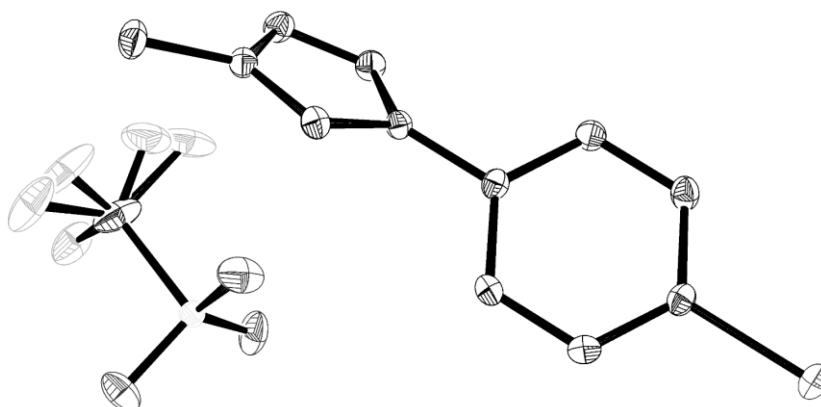
7.5.41 Verbindung 4.57h



Summenformel	C ₁₄ H ₁₈ F ₆ N ₄ O ₆ S ₂	
Molekulargewicht [g/mol]	516.44	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.4×0.3×0.1	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterparameter	a = 13.3182(9) Å	α = 90°
	b = 11.8750(8) Å	β = 95.200(3)°
	c = 13.8717(10) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2184.8(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.570	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.333	
F (000)	1056	
Messbereich Θ [°]	1.535 – 27.765	
Indexgrenzen	-17 ≤ h ≤ 17	
	-15 ≤ k ≤ 15	
	-18 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	39894	
Unabhängige Reflexe	5136	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	3767	
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0598	
	wR ₂ = 0.1648	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0816	
	wR ₂ = 0.1832	
Vollständigkeit	99.7 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	5136/0/312	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.041	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
 [b] $\text{Goof} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.42 Verbindung 4.57i

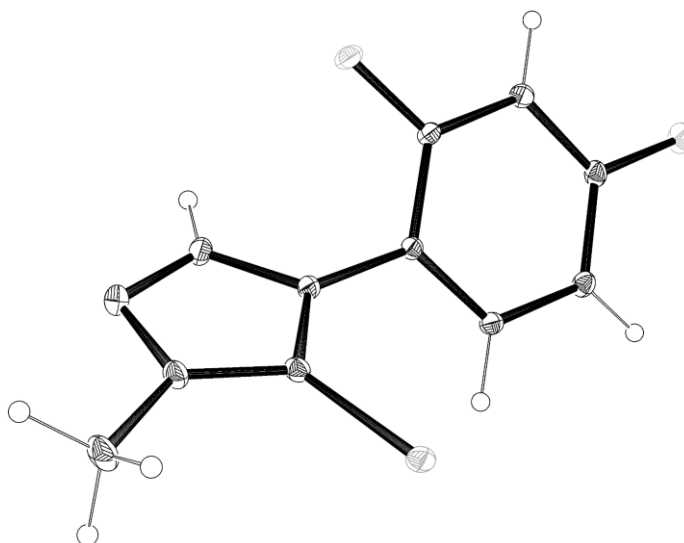


Summenformel	C ₁₀ H ₉ BrF ₃ N ₃ O ₃ S	
Molekulargewicht [g/mol]	388.17	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.2×0.1×0.05	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterparameter	a = 8.2560(6) Å	$\alpha = 112.975(3)^\circ$
	b = 9.9340(7) Å	$\beta = 105.902(3)^\circ$
	c = 10.0169(8) Å	$\gamma = 94.563(4)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	711.10(9)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.813	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.083	
F (000)	384	
Messbereich Θ [°]	2.278 – 27.498	
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10	
	-12 ≤ k ≤ 12	
	-13 ≤ l ≤ 12	
Gemessene Reflexe	11738	
Unabhängige Reflexe	3243	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3089	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0211$	
	$wR_2 = 0.0507$	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0227$	
	$wR_2 = 0.0515$	
Vollständigkeit	99.4 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	3243/0/210	
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.036	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.43 Verbindung 4.58d

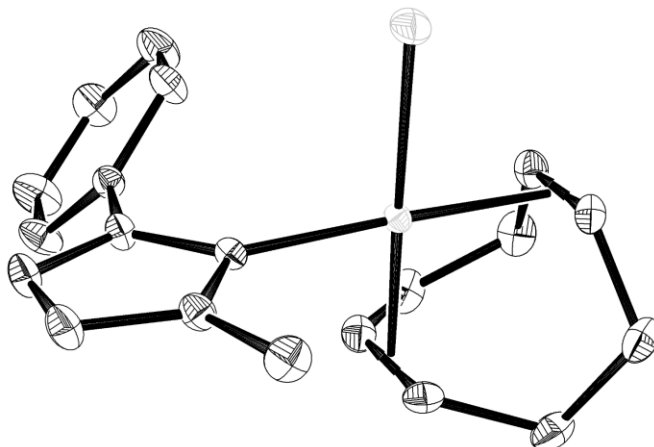


Summenformel	C ₉ H ₇ F ₂ N ₃ Se	
Molekulargewicht [g/mol]	274.14	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.6×0.4×0.3	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Gitterparameter	a = 7.5431(5) Å	α = 90°
	b = 9.1880(6) Å	β = 90°
	c = 13.9132(8) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	964.27(11)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.888	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.891	
F (000)	536	
Messbereich Θ [°]	2.657 – 34.997	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12	
	-14 ≤ k ≤ 14	
	-22 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	38731	
Unabhängige Reflexe	4234	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	4063	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0168	
	wR ₂ = 0.0429	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0183	
	wR ₂ = 0.0532	
Vollständigkeit	99.6 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4234/0/137	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.085	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.44 Verbindung 4.59a

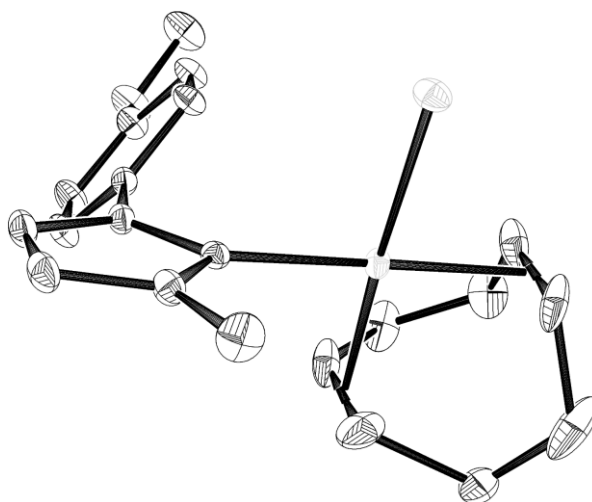


Summenformel	C ₁₇ H ₂₁ ClIrN ₃	
Molekulargewicht [g/mol]	495.02	
Kristallform, -farbe	Block, gelb	
Kristalldimension [mm]	0.4×0.3×0.2	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterparameter	a = 29.671(2) Å	α = 90°
	b = 7.7793(6) Å	β = 111.814(3)°
	c = 15.6517(13) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3354.1(5)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.961	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.120	
F (000)	1904	
Messbereich Θ [°]	1.478 – 34.998	
Indexgrenzen	-47 ≤ h ≤ 47	
	-12 ≤ k ≤ 12	
	-25 ≤ l ≤ 25	
Gemessene Reflexe	57620	
Unabhängige Reflexe	7394	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	6886	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0132	
	wR ₂ = 0.0304	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0152	
	wR ₂ = 0.0310	
Vollständigkeit	99.8 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	7394/0/200	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.084	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.45 Verbindung 4.59b

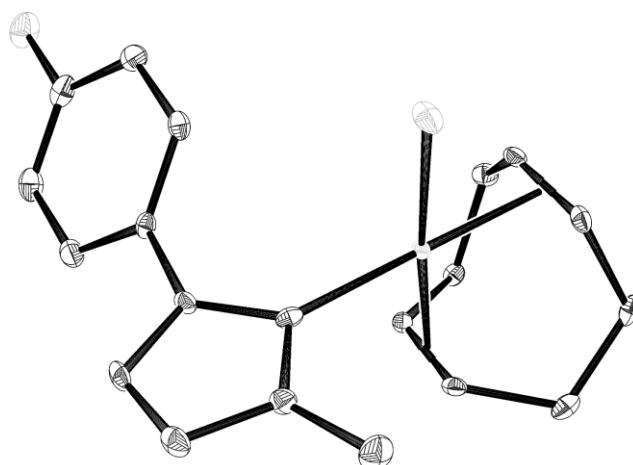


Summenformel	C ₁₈ H ₂₃ ClIrN ₃ O	
Molekulargewicht [g/mol]	525.04	
Kristallform, -farbe	Block, gelb	
Kristalldimension [mm]	0.5×0.5×0.3	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterparameter	a = 7.8556(8) Å	α = 90°
	b = 13.1052(13) Å	β = 92.025(4)°
	c = 17.8740(18) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1839.0(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.896	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.415	
F (000)	1016	
Messbereich Θ [°]	1.927 – 29.995	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11	
	-18 ≤ k ≤ 18	
	-25 ≤ l ≤ 24	
Gemessene Reflexe	52671	
Unabhängige Reflexe	5356	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	5174	
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0233	
	wR ₂ = 0.0579	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0243	
	wR ₂ = 0.0586	
Vollständigkeit	100.0 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	5356/0/243	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.085	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $GooF = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.46 Verbindung 4.59c

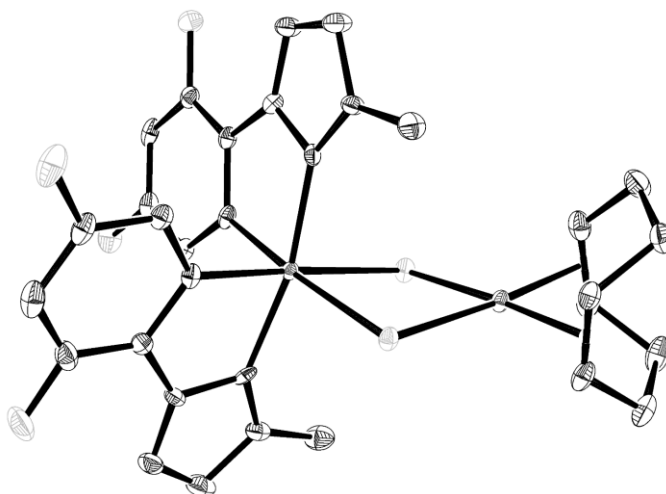


Summenformel	C ₁₇ H ₂₀ ClFIrN ₃	
Molekulargewicht [g/mol]	513.01	
Kristallform, -farbe	Block, gelb	
Kristalldimension [mm]	1.0×0.8×0.5	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterparameter	a = 12.785(3) Å	α = 90°
	b = 9.100(2) Å	β = 95.666(11)°
	c = 14.243(3) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1649.1(7)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	2.066	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.270	
F (000)	984	
Messbereich Θ [°]	1.601 – 25.023	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15	
	-10 ≤ k ≤ 10	
	-16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	34361	
Unabhängige Reflexe	2913	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	2902	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0162	
	wR ₂ = 0.0426	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0163	
	wR ₂ = 0.0426	
Vollständigkeit	100.0 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	2913/0/288	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.197	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.47 Verbindung 4.61d

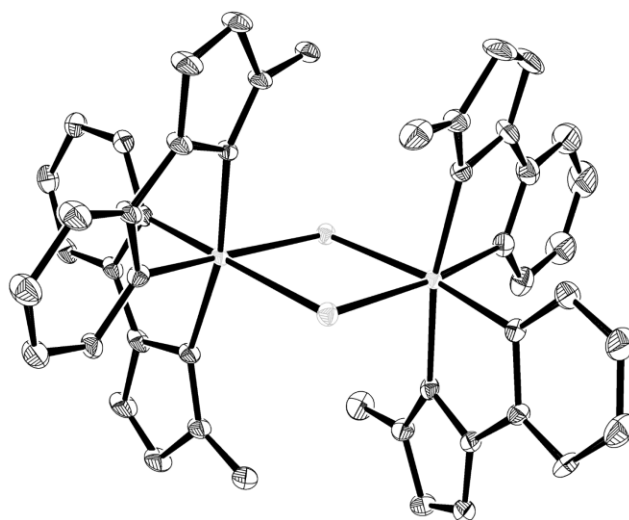


Summenformel	C ₂₆ H ₂₄ Cl ₂ F ₄ Ir ₂ N ₆ , C ₇ H ₈ (Toluol)	
Molekulargewicht [g/mol]	1043.94	
Kristallform, -farbe	Block, gelb	
Kristalldimension [mm]	0.2×0.1×0.01	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterparameter	a = 11.2341(9) Å	$\alpha = 63.341(3)^\circ$
	b = 13.1381(9) Å	$\beta = 82.004(4)^\circ$
	c = 13.5871(10) Å	$\gamma = 67.537(4)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1654.9(2)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	2.095	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.252	
F (000)	992	
Messbereich Θ [°]	1.678 – 26.496	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14	
	-16 ≤ k ≤ 16	
	-17 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	26132	
Unabhängige Reflexe	6800	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	5645	
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0282	
	wR ₂ = 0.0623	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0401	
	wR ₂ = 0.0669	
Vollständigkeit	99.3 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	6800/0/392	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.067	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.48 Verbindung 4.62a

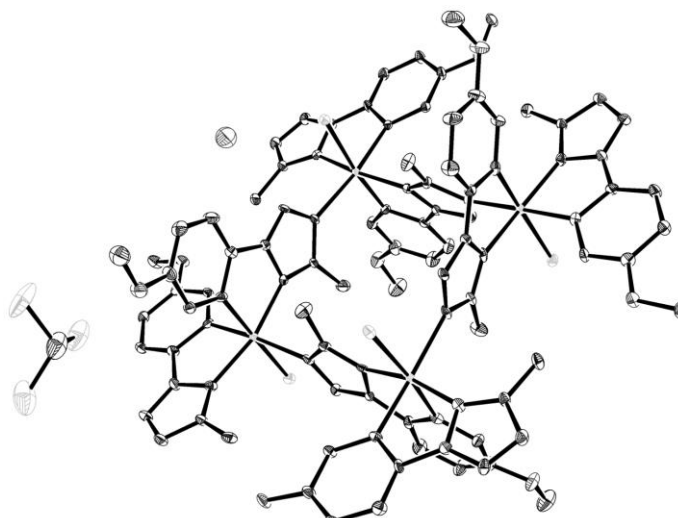


Summenformel	$C_{36}H_{32}Cl_2Ir_2N_{12}$	
Molekulargewicht [g/mol]	1088.03	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.4×0.3×0.2	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterparameter	$a = 11.3231(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.9605(12) \text{ \AA}$	$\beta = 98.913(3)^\circ$
	$c = 22.1127(14) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	4442.7(5)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.627	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	6.143	
F (000)	2080	
Messbereich Θ [$^\circ$]	1.468 – 27.499	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14	
	-23 ≤ k ≤ 23	
	-28 ≤ l ≤ 28	
Gemessene Reflexe	75395	
Unabhängige Reflexe	10213	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	8947	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0308$	
	$wR_2 = 0.0738$	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0387$	
	$wR_2 = 0.0782$	
Vollständigkeit	100.0 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	10213/0/473	
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.081	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.49 Verbindung 4.62b

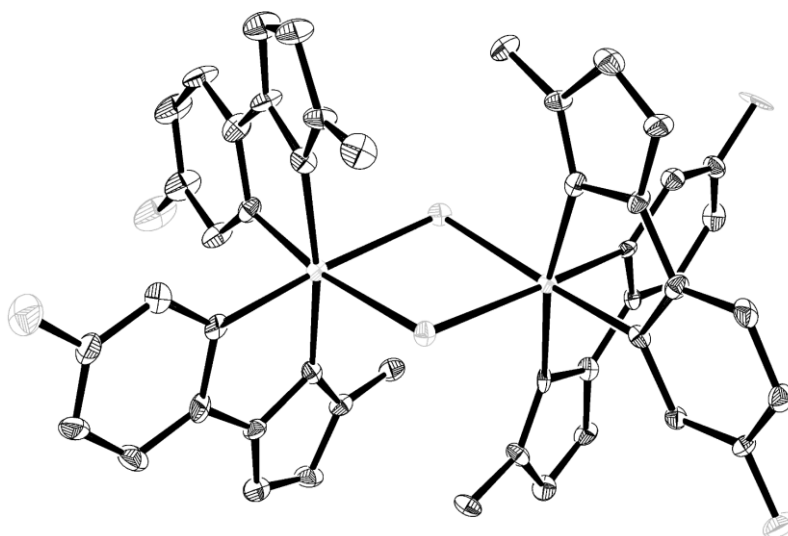


Summenformel	C ₈₀ H ₈₀ Cl ₄ Ir ₄ N ₂₄ O ₈ , 4 (CHCl ₃), 1.8 (H ₂ O)	
Molekulargewicht [g/mol]	2926.18	
Kristallform, -farbe	Oktaeder, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.1×0.1×0.05	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	I ₄ /a	
Gitterparameter	a = 29.323(5) Å	α = 90°
	b = 29.323(5) Å	β = 90°
	c = 12.264(3) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	10545(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.843	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.502	
F (000)	5672	
Messbereich Θ [°]	1.800 – 24.520	
Indexgrenzen	-34 ≤ h ≤ 28	
	-31 ≤ k ≤ 34	
	-14 ≤ l ≤ 14	
Gemessene Reflexe	58153	
Unabhängige Reflexe	4377	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	3525	
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0381	
	wR ₂ = 0.1015	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0540	
	wR ₂ = 0.1118	
Vollständigkeit	99.3 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4377/3/327	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.080	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $GooF = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.50 Verbindung 4.62c

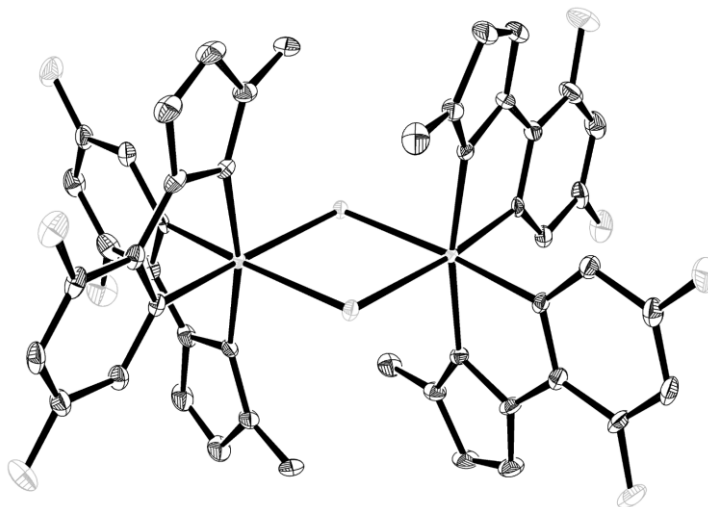


Summenformel	C ₃₆ H ₂₈ Cl ₂ F ₄ Ir ₂ N ₁₂	
Molekulargewicht [g/mol]	1160.00	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.1×0.1×0.05	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterparameter	a = 11.1727(6) Å	α = 90°
	b = 10.9873(5) Å	β = 91.893(2)°
	c = 35.1295(19) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4310.1(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.788	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.351	
F (000)	2208	
Messbereich Θ [°]	1.824 – 23.815	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12	
	-12 ≤ k ≤ 12	
	-34 ≤ l ≤ 39	
Gemessene Reflexe	36988	
Unabhängige Reflexe	6565	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	5169	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0344	
	wR ₂ = 0.0683	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0547	
	wR ₂ = 0.0735	
Vollständigkeit	99.1 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	6565/0/510	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.039	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

[b] $GooF = S = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

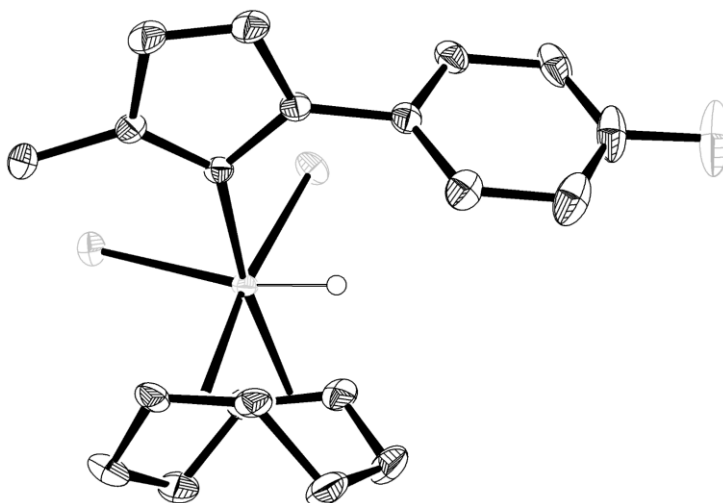
7.5.51 Verbindung 4.62d



Summenformel	C ₃₆ H ₂₄ Cl ₂ F ₈ Ir ₂ N ₁₂	
Molekulargewicht [g/mol]	1231.97	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.1×0.1×0.05	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterparameter	a = 13.6425(7) Å	α = 90°
	b = 16.7906(8) Å	β = 102.423(3)°
	c = 20.5137(10) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4589.0(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.783	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.982	
F (000)	2336	
Messbereich Θ [°]	1.951 – 24.999	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16	
	-19 ≤ k ≤ 19	
	-24 ≤ l ≤ 24	
Gemessene Reflexe	39956	
Unabhängige Reflexe	4032	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	3777	
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0244	
	wR ₂ = 0.0511	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0263	
	wR ₂ = 0.0518	
Vollständigkeit	100.0 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	4032/0/274	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.106	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
 [b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.52 Verbindung 4.63

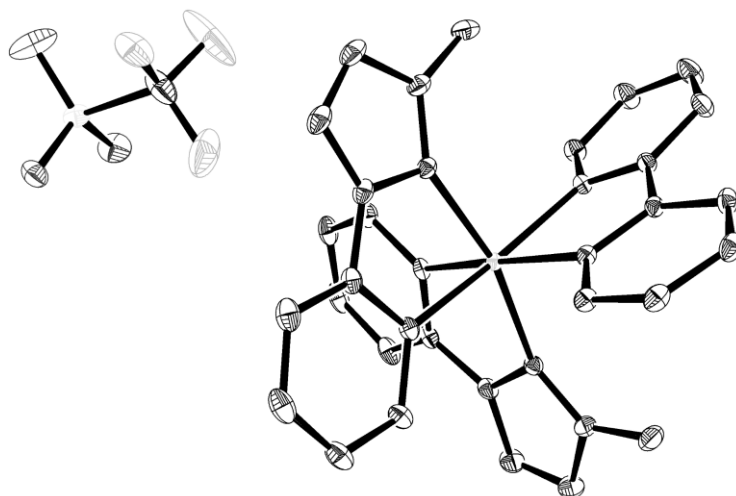


Summenformel	C ₁₇ H ₂₁ Cl ₂ FIrN ₃	
Molekulargewicht [g/mol]	549.47	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Kristalldimension [mm]	0.2×0.1×0.1	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	
Gitterparameter	a = 16.8555(9) Å	α = 90°
	b = 8.1737(5) Å	β = 90°
	c = 26.0429(14) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3588.0(3)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g/ml]	2.034	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.754	
F (000)	2112	
Messbereich Θ [°]	1.976 – 34.998	
Indexgrenzen	-27 ≤ h ≤ 25	
	-13 ≤ k ≤ 13	
	-42 ≤ l ≤ 42	
Gemessene Reflexe	126221	
Unabhängige Reflexe	7891	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	6912	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0201	
	wR ₂ = 0.0416	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0263	
	wR ₂ = 0.0435	
Vollständigkeit	100.0 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	7891/0/222	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.060	

[a] $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}}{\sum [(wF_o^2)^2]^{1/2}}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

[b] $\text{GooF} = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)]^{1/2}}{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]^{1/2}}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.53 Verbindung 4.65a

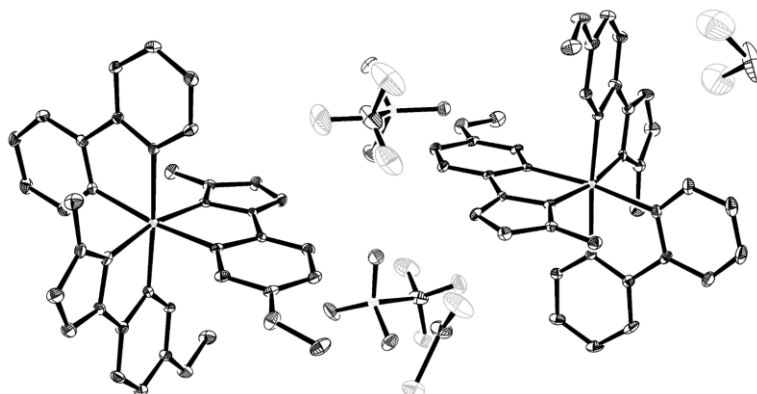


Summenformel	C ₂₉ H ₂₄ F ₃ IrN ₈ O ₃ S	
Molekulargewicht [g/mol]	813.82	
Kristallform, -farbe	Block, gelb	
Kristalldimension [mm]	0.4×0.3×0.2	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterparameter	a = 9.5168(5) Å	α = 90°
	b = 18.7871(10) Å	β = 92.695(2)°
	c = 16.3946(9) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2928.0(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.846	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.677	
F (000)	1592	
Messbereich Θ [°]	2.168 – 34.999	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15	
	-30 ≤ k ≤ 30	
	-26 ≤ l ≤ 26	
Gemessene Reflexe	122104	
Unabhängige Reflexe	12895	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	11424	
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0183	
	wR ₂ = 0.0424	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0233	
	wR ₂ = 0.0446	
Vollständigkeit	100.0 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	12895/0/408	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.024	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.54 Verbindung 4.65b

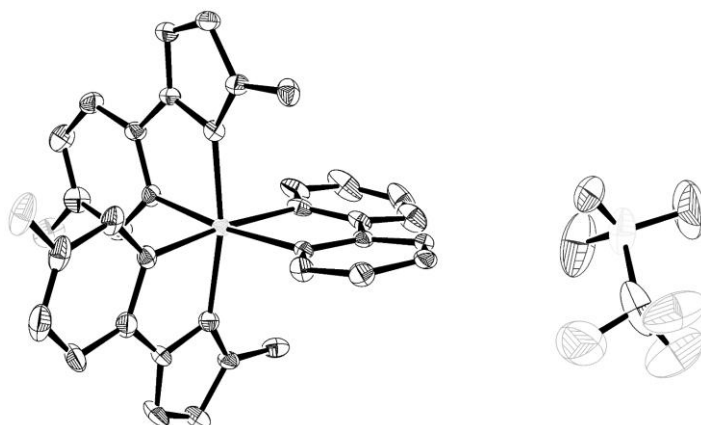


Summenformel	C ₃₁ H ₂₈ F ₃ IrN ₈ O ₂ S, 0.9(CH ₂ Cl ₂)	
Molekulargewicht [g/mol]	950.31	
Kristallform, -farbe	Nadel, gelb	
Kristalldimension [mm]	0.2×0.08×0.08	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterparameter	a = 18.2578(10) Å	α = 90°
	b = 20.6671(10) Å	β = 93.396(3)°
	c = 19.2810(10) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	7262.6(7)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.738	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.934	
F (000)	3742	
Messbereich Θ [°]	1.117 – 25.579	
Indexgrenzen	-22 ≤ h ≤ 22	
	-25 ≤ k ≤ 25	
	-23 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	97402	
Unabhängige Reflexe	13579	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	11006	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0363	
	wR ₂ = 0.0847	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0507	
	wR ₂ = 0.0938	
Vollständigkeit	99.6 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	13579/6/940	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.025	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.55 Verbindung 4.65c (grüne Lumineszenz)

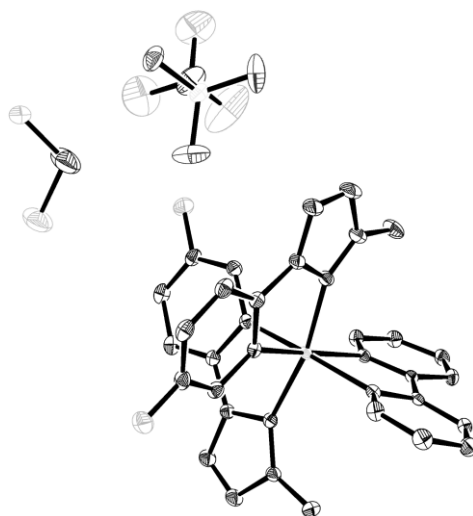


Summenformel	C ₂₉ H ₂₂ F ₅ IrN ₈ O ₃ S	
Molekulargewicht [g/mol]	849.80	
Kristallform, -farbe	Block, gelb	
Kristalldimension [mm]	0.2×0.1×0.08	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterparameter	a = 11.9514(12) Å	α = 90°
	b = 22.751(2) Å	β = 104.449(5)°
	c = 12.9110(13) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3399.6(6)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.660	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.058	
F (000)	1656	
Messbereich Θ [°]	1.790 – 24.998	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14	
	-26 ≤ k ≤ 27	
	-15 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	45763	
Unabhängige Reflexe	5992	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	5282	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0536	
	wR ₂ = 0.1255	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0608	
	wR ₂ = 0.1286	
Vollständigkeit	100.0 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	5992/0/426	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.144	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.56 Verbindung 4.65c (blaue Lumineszenz)

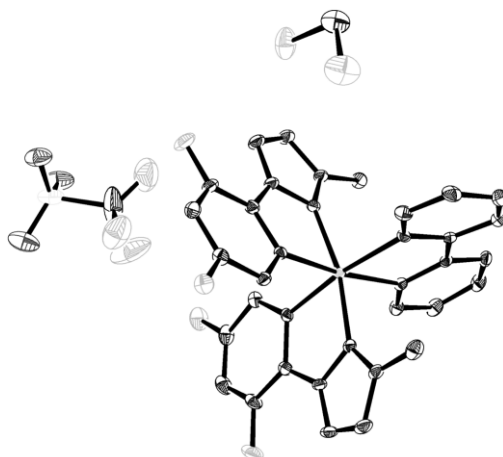


Summenformel	C ₂₉ H ₂₂ F ₅ IrN ₈ O ₃ S, CH ₂ Cl ₂	
Molekulargewicht [g/mol]	934.73	
Kristallform, -farbe	Block, gelb	
Kristalldimension [mm]	0.2×0.1×0.1	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	
Gitterparameter	a = 18.3920(14) Å	α = 90°
	b = 17.7481(13) Å	β = 90°
	c = 20.6268(15) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	6733.1(9)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.844	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.261	
F (000)	3648	
Messbereich Θ [°]	1.875 – 29.095	
Indexgrenzen	-25 ≤ h ≤ 25	
	-24 ≤ k ≤ 19	
	-28 ≤ l ≤ 28	
Gemessene Reflexe	116457	
Unabhängige Reflexe	9009	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	6864	
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0250	
	wR ₂ = 0.0488	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0439	
	wR ₂ = 0.0554	
Vollständigkeit	99.8 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	9009/0/463	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.032	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.57 Verbindung 4.65d

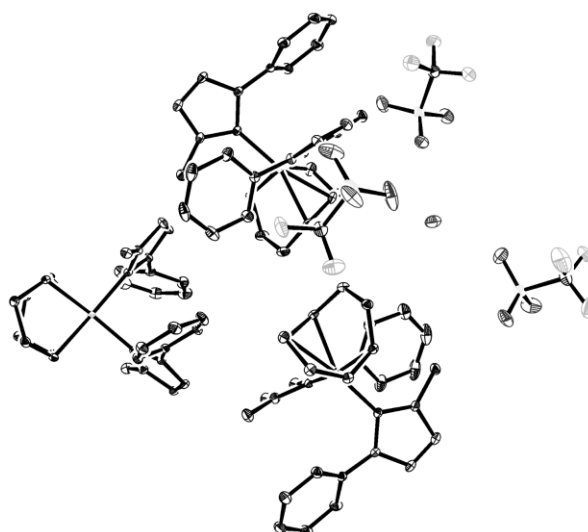


Summenformel	C ₂₉ H ₂₂ F ₇ IrN ₈ O ₃ S, CH ₂ Cl ₂	
Molekulargewicht [g/mol]	970.71	
Kristallform, -farbe	Block, gelb	
Kristalldimension [mm]	0.5×0.2×0.1	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterparameter	a = 12.1252(8) Å	α = 90°
	b = 21.9214(15) Å	β = 106.055(3)°
	c = 13.0204(8) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3325.9(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.939	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.325	
F (000)	1888	
Messbereich Θ [°]	1.858 – 27.499	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15	
	-28 ≤ k ≤ 28	
	-16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	76717	
Unabhängige Reflexe	7640	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	6994	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0318	
	wR ₂ = 0.0740	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0357	
	wR ₂ = 0.0757	
Vollständigkeit	100.0 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	7640/0/471	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.122	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.58 Verbindung 4.66a

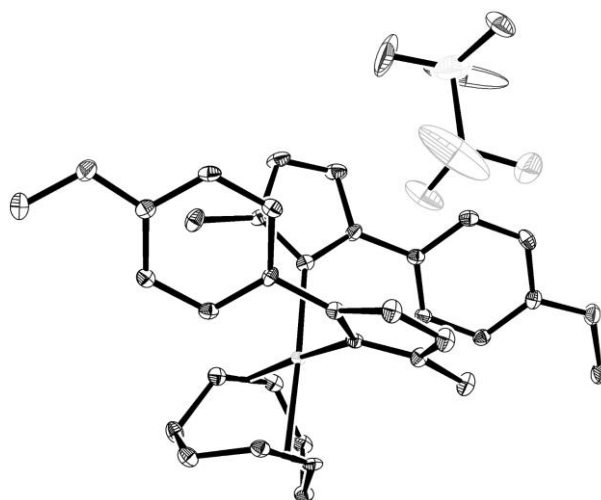


Summenformel	C ₈₁ H ₉₀ F ₉ Ir ₃ N ₁₈ O ₉ S ₃ , 0.6(H ₂ O)	
Molekulargewicht [g/mol]	2314.29	
Kristallform, -farbe	Block, rot	
Kristalldimension [mm]	0.5×0.4×0.2	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterparameter	a = 15.1613(8) Å	α = 90°
	b = 18.5043(9) Å	β = 97.591(2)°
	c = 30.4177(15) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	8458.9(7)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.817	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.871	
F (000)	4560	
Messbereich Θ [°]	1.291 – 35.284	
Indextgrenzen	-24 ≤ h ≤ 22	
	-30 ≤ k ≤ 21	
	-46 ≤ l ≤ 49	
Gemessene Reflexe	280400	
Unabhängige Reflexe	37963	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	32043	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0260	
	wR ₂ = 0.0492	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.373	
	wR ₂ = 0.0515	
Vollständigkeit	99.8 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	37963/3/1129	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.079	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $GooF = S = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.59 Verbindung 4.66b

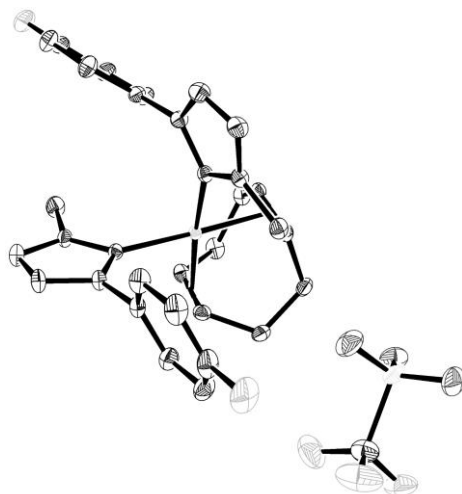


Summenformel	C ₂₉ H ₃₄ F ₃ IrN ₆ O ₅ S	
Molekulargewicht [g/mol]	827.88	
Kristallform, -farbe	Stab, rot	
Kristalldimension [mm]	0.3×0.2×0.1	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Gitterparameter	a = 9.7916(7) Å	α = 104.732(3)°
	b = 10.0015(7) Å	β = 98.225(3)°
	c = 16.4075(11) Å	γ = 102.559(3)°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1482.93(18)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.854	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.642	
F (000)	820	
Messbereich Θ [°]	1.313 – 25.499	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11	
	-12 ≤ k ≤ 12	
	-19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	33126	
Unabhängige Reflexe	5484	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	5406	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0337$	
	$wR_2 = 0.0845$	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0339$	
	$wR_2 = 0.0846$	
Vollständigkeit	99.6 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	5484/0/410	
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.154	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.60 Verbindung 4.66c

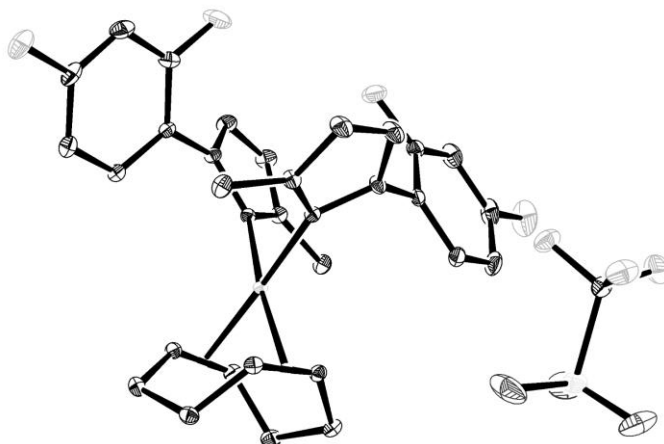


Summenformel	$C_{27}H_{28}F_5IrN_6O_3S$	
Molekulargewicht [g/mol]	803.81	
Kristallform, -farbe	Block, rot	
Kristalldimension [mm]	0.4×0.3×0.2	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterparameter	$a = 9.8673(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 72.825(3)^\circ$
	$b = 11.7983(11) \text{ \AA}$	$\beta = 79.238(3)^\circ$
	$c = 13.9007(12) \text{ \AA}$	$\gamma = 66.028(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	1408.6(2)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.895	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	4.889	
F (000)	788	
Messbereich Θ [$^\circ$]	1.538 – 37.498	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 15	
	-20 ≤ k ≤ 20	
	-23 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	55753	
Unabhängige Reflexe	14774	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	13616	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	$R_1 = 0.0196$	
	$wR_2 = 0.0431$	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	$R_1 = 0.0230$	
	$wR_2 = 0.0441$	
Vollständigkeit	99.5 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	14774/0/500	
Goodness-of-fit-on F^2 ^[b]	1.047	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.5.61 Verbindung 4.66d

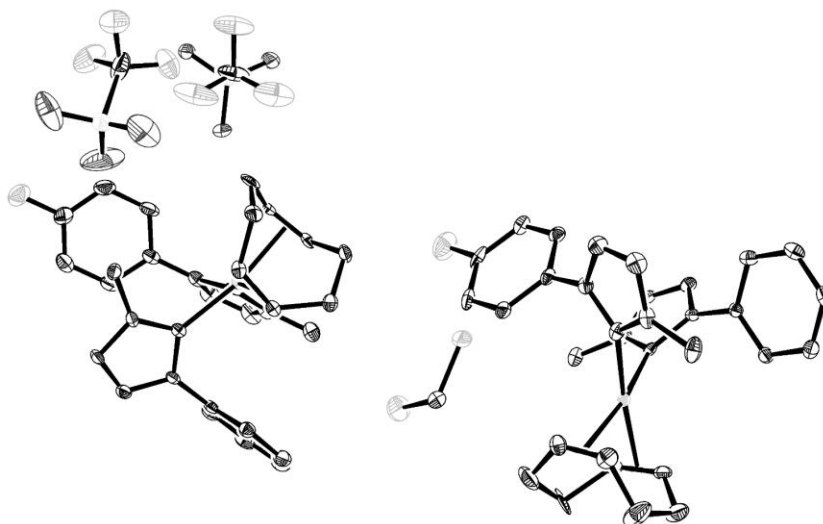


Summenformel	C ₂₇ H ₂₆ F ₇ IrN ₆ O ₃ S	
Molekulargewicht [g/mol]	839.80	
Kristallform, -farbe	Block, orange	
Kristalldimension [mm]	0.5×0.5×0.1	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterparameter	a = 11.6292(7) Å	α = 90°
	b = 19.8570(11) Å	β = 106.250(3)°
	c = 12.7899(7) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2835.5(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.967	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.872	
F (000)	1640	
Messbereich Θ [°]	1.950 – 36.562	
Indexgrenzen	-19 ≤ h ≤ 19	
	-33 ≤ k ≤ 33	
	-20 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	105022	
Unabhängige Reflexe	13972	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	12532	
Endgültiger R-Wert (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0222	
	wR ₂ = 0.0475	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0275	
	wR ₂ = 0.0488	
Vollständigkeit	99.7 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	13972/0/408	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.148	

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)]^{1/2}$, $m = \text{Zahl der Reflexe}$, $n = \text{Zahl der Parameter}$

7.5.62 Verbindung 4.66ac



Summenformel	C ₅₄ H ₅₈ F ₈ Ir ₂ N ₁₂ O ₆ S ₂ , CH ₂ Cl ₂	
Molekulargewicht [g/mol]	1656.57	
Kristallform, -farbe	Block, rot	
Kristalldimension [mm]	0.8×0.4×0.3	
Temperatur [K]	140	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterparameter	a = 24.792(3) Å	α = 90°
	b = 10.3173(11) Å	β = 116.345(4)°
	c = 26.240(3) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	6014.7(11)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1.829	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.664	
F (000)	3256	
Messbereich Θ [°]	0.941 – 25.000	
Indexgrenzen	-29 ≤ h ≤ 29	
	-12 ≤ k ≤ 12	
	-31 ≤ l ≤ 31	
Gemessene Reflexe	95479	
Unabhängige Reflexe	10598	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	10336	
Endgültiger R-Wert (I>2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0369	
	wR ₂ = 0.0799	
R-Wert (sämtliche Daten) ^[a]	R ₁ = 0.0380	
	wR ₂ = 0.0804	
Vollständigkeit	100.0 %	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	10598/0/408	
Goodness-of-fit-on F ² ^[b]	1.148	

[a] $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}}{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]^{1/2}}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

[b] $GooF = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)]^{1/2}}{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]^{1/2}}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

8 Literaturverzeichnis

- [1] Hanno Charisius, "Als die Ordnung der Welt entstand", zu finden unter <https://www.sueddeutsche.de/wissen/periodensystem-elemente-pse-mendelejew-erfindung-1.4360415>, **2019**.
- [2] Dimitri Mendelejew, *Zeitschrift für Chemie* **1869**, 405.
- [3] Lothar Meyer, *Annalen der Chemie und Pharmacie* **1870**, 354.
- [4] F. Meyers, *Chemistry International* **2019**, 41, 1.
- [5] "Adoption of the paris agreement, United Nations Framework Convention on Climate Change", zu finden unter <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/l09r01.pdf>, **2015**.
- [6] zu finden unter https://ec.europa.eu/clima/change/causes_de.
- [7] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A. W.Y. Ho-Baillie, *Prog Photovolt Res Appl* **2018**, 26, 3.
- [8] Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, J. Xu, Z. Chi, M. P. Aldred, *Chemical Society reviews* **2017**, 46, 915.
- [9] R. Czerwieniec, M. J. Leidl, H. H.H. Homeier, H. Yersin, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, 325, 2.
- [10] a) P. Coppo, E. A. Plummer, L. de Cola, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2004**, 1774; b) S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, F. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 569.
- [11] A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 7377.
- [12] I. Omae, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, 310, 154.
- [13] a) X. Hong, B. Wang, L. Liu, X.-X. Zhong, F.-B. Li, L. Wang, W.-Y. Wong, H.-M. Qin, Y. H. Lo, *Journal of Luminescence* **2016**, 180, 64; b) A. Schinabeck, N. Rau, M. Klein, J. Sundermeyer, H. Yersin, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2018**, 47, 17067.
- [14] K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107, 1431.

- [15] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 361.
- [16] T. Dröge, F. Glorius, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 7094.
- [17] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [18] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166.
- [19] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845.
- [20] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832.
- [21] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3824.
- [22] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2013**, *52*, 2939.
- [23] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269.
- [24] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2416.
- [25] M. Braun, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, *31*, 1927.
- [26] B. Hildebrandt, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2011**, *30*, 3483.
- [27] W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 6162.
- [28] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 6463.
- [29] J. B. Dumas, E. Peligot, *Annales de Chimie et de Physique* **1835**, *58*, 5.
- [30] J. U. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1892**, *270*, 267.
- [31] a) K. Reimer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, *9*, 423; b) K. Reimer, F. Tiemann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, *9*, 1285; c) H. Kolbe, *Journal für Praktische Chemie* **1876**, *14*, 328.
- [32] L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *148*, 37.
- [33] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.

- [34] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141.
- [35] K. Öfele, *Journal of Organometallic Chemistry* **1968**, *12*, 42.
- [36] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- [37] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 2518.
- [38] H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 2055.
- [39] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 514.
- [40] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chemical reviews* **2011**, *111*, 2705.
- [41] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119.
- [42] O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, M. Teichert, G. Trinquier, G. Bertrand, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 6668.
- [43] O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, G. Trinquier, G. Bertrand, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *600*, 112.
- [44] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2005**, *44*, 5705.
- [45] a) R. Jazzar, J.-B. Bourg, R. D. Dewhurst, B. Donnadiou, G. Bertrand, *The Journal of organic chemistry* **2007**, *72*, 3492; b) R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadiou, Y. Canac, G. Bertrand, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, *46*, 2899; c) X. Zeng, G. D. Frey, R. Kinjo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 8690.
- [46] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [47] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606.
- [48] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 5530.
- [49] W. Kirmse, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2004**, *43*, 1767.

- [50] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. van Dine, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 1485.
- [51] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [52] a) A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322; b) L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 5407.
- [53] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2010**, *46*, 841.
- [54] L. Falivene, R. Credendino, A. Poater, A. Petta, L. Serra, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Organometallics* **2016**, *35*, 2286.
- [55] M. M. D. Roy, P. A. Lummis, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2017**, *23*, 11249.
- [56] L. Mercks, G. Labat, A. Neels, A. Ehlers, M. Albrecht, *Organometallics* **2006**, *25*, 5648.
- [57] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. an Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395.
- [58] a) A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1271; b) A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1980; c) S. S. Fielder, M. C. Osborne, A. B. P. Lever, W. J. Pietro, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 6990; d) L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5806.
- [59] S. Wolf, H. Plenio, *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694*, 1487.
- [60] Anthony R. Chianese, Xingwei Li, Michael C. Janzen, J. W. Faller, and, and Robert H. Crabtree*, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663.
- [61] R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202.
- [62] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chemical Society reviews* **2013**, *42*, 6723.
- [63] H. Buhl, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2016**.
- [64] A. D. Naik, J. Marchand-Brynaert, Y. Garcia, *Synthesis* **2007**, *1*, 149.
- [65] a) D. Meyer, T. Strassner, *The Journal of organic chemistry* **2011**, *76*, 305; b) P. Woisel, F. Cazier, G. Surpateanu, V. Baudel, V. Boursier, *Heterocyclic Communications* **2002**, *8*, 1825.

- [66] a) R. A. Altman, E. D. Koval, S. L. Buchwald, *The Journal of organic chemistry* **2007**, 72, 6190; b) Y. Wang, Z. Wu, L. Wang, Z. Li, X. Zhou, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2009**, 15, 8971; c) Y.-L. Cui, X.-N. Guo, Y.-Y. Wang, X.-Y. Guo, *Scientific reports* **2015**, 5, 12005.
- [67] J. Németh, N. Debreczeni, I. Gresits, M. Bálint, Z. Hell, *Catal Lett* **2015**, 145, 1113.
- [68] a) S. Wolfe, D. J. Mitchell, *Tetrahedron Letters* **1982**, 6, 615; b) N. J. Fina, J. O. Edwards, *Int. J. Chem. Kinet.* **1973**, 5, 1; c) S. Hoz, E. Buncel, *Isr. J. Chem.* **1985**, 26, 313.
- [69] R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357.
- [70] a) F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 210; b) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2002**, 41, 2596.
- [71] B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia, V. V. Fokin, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 8923.
- [72] M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2607.
- [73] a) A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 8717; b) A. M. Magill, B. F. Yates, *Aust. J. Chem.* **2004**, 57, 1205; c) Y. Chu, H. Deng, J.-P. Cheng, *The Journal of organic chemistry* **2007**, 72, 7790; d) T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 4366.
- [74] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, 39, 541.
- [75] M. F. Lappert, *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, 358, 185.
- [76] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, 17, 972.
- [77] M. Paas, B. Wibbeling, R. Fröhlich, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 158.
- [78] P. J. Fraser, Roper, W.R., Stone, F.G.A., *Journal of Organometallic Chemistry* **1973**, 50, 54.
- [79] M. Viciano, E. Mas-Marzá, M. Poyatos, M. Sanaú, R. H. Crabtree, E. Peris, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2005**, 44, 444.

- [80] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.
- [81] a) A. C. Cope, R. W. Siekman, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 3272; b) J. P. Kleiman, M. Dubeck, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 1544.
- [82] a) I. Omae, *Coordination Chemistry Reviews* **1988**, *83*, 137; b) P. Steenwinkel, R. A. Gossage, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 759.
- [83] M. Albrecht, *Chemical reviews* **2010**, *110*, 576.
- [84] a) G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 139; b) A. D. Ryabov, *Chemical reviews* **1990**, *90*, 403; c) A. J. Canty, G. van Koten, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 406.
- [85] D. L. Davies, S. M. A. Donald, S. A. Macgregor, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 13754.
- [86] T. G. P. Harper, P. J. Desrosiers, T. C. Flood, *Organometallics* **1990**, *9*, 2523.
- [87] M. Albrecht, G. van Koten, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 171.
- [88] K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 1634.
- [89] a) I. M. Dixon, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, L. Flamigni, S. Encinas, F. Barigelletti, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 385; b) J. A. G. Williams, *Chemical Society reviews* **2009**, *38*, 1783.
- [90] S. H. Wadman, M. Lutz, D. M. Tooke, A. L. Spek, F. Hartl, R. W. A. Havenith, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Inorganic chemistry* **2009**, *48*, 1887.
- [91] D. F. Eaton, *Pure and Applied Chemistry* **1988**, *60*, 1107.
- [92] A. Jabłoński, *Z. Physik* **1935**, *94*, 38.
- [93] V. Balzani, A. Juris, P. Ceroni, *Photochemistry and photophysics. Concepts, research, applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [94] a) J. Franck, E. G. Dymond, *Trans. Faraday Soc.* **1926**, *21*, 536; b) E. Condon, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1182; c) E. U. Condon, *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 858.
- [95] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14.
- [96] M. Kleinschmidt, C. van Wüllen, C. M. Marian, *The Journal of chemical physics* **2015**, *142*, 94301.

- [97] a) J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3. Aufl., Springer, New York, **2006**; b) M. Klessinger, J. Michl, *Excited states and photochemistry of organic molecules*, VCH, New York, **1995**.
- [98] M. A. El-Sayed, *The Journal of chemical physics* **1963**, *38*, 2834.
- [99] M. Montalti, Montalti-Credi-Prodi-Gandolfi, *Handbook of photochemistry*, 3. Aufl., CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, Fla., **2006**.
- [100] M. Maestri, V. Balzani, C. Deuschel-Cornioley, A. von Zelewsky in *Advances in Photochemistry* (Hrsg.: D. H. Volman, G. S. Hammond, D. C. Neckers), John Wiley, New York, **1993**, S. 1–68.
- [101] R. J. Watts, *Comments on Inorganic Chemistry* **1991**, *11*, 303.
- [102] K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1685.
- [103] J. Li, P. I. Djurovich, B. D. Alleyne, M. Yousufuddin, N. N. Ho, J. C. Thomas, J. C. Peters, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1713.
- [104] T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, R. J. Holmes, S. R. Forrest, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7992.
- [105] P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chemical reviews* **1999**, *99*, 3625.
- [106] D. R. McMillin, J. R. Kirchhoff, K. V. Goodvin, *Coordination Chemistry Reviews* **1985**, *64*, 83.
- [107] S. Leuthäusser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2007**, *13*, 7195.
- [108] C. D. Varnado, E. L. Rosen, M. S. Collins, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2013**, *42*, 13251.
- [109] A. T. Biju, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *Chemistry, an Asian journal* **2009**, *4*, 1786.
- [110] H. Buhl, C. Ganter, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2013**, *49*, 5417.
- [111] J. Iglesias-Sigüenza, C. Izquierdo, E. Díez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2018**, *47*, 5196.
- [112] M. Ruamps, N. Lugan, V. César, *Organometallics* **2017**, *36*, 1049.

- [113] a) C. Buron, L. Stelzig, O. Guerret, H. Gornitzka, V. Romanenko, G. Bertrand, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *664*, 70; b) A. Chaumonnot, B. Donnadiu, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, C. Buron, G. Bertrand, P. Metivier, *Organometallics* **2001**, *20*, 5614.
- [114] a) S. Sabater, J. A. Mata, E. Peris, *Nature communications* **2013**, *4*, 2553; b) S. Sabater, J. A. Mata, E. Peris, *Organometallics* **2012**, *31*, 6450.
- [115] A. Zanardi, R. Corberán, J. A. Mata, E. Peris, *Organometallics* **2008**, *27*, 3570.
- [116] T. Sato, Y. Hirose, D. Yoshioka, T. Shimojo, S. Oi, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2013**, *19*, 15710.
- [117] A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, *23*, 2461.
- [118] A. A. Grineva, O. A. Filippov, S. E. Nefedov, N. Lugan, V. César, D. A. Valyaev, *Organometallics* **2019**, *38*, 2330.
- [119] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042.
- [120] T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 16039.
- [121] a) Y.-G. Lee, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 1027; b) G. A. Blake, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2012**, *31*, 3373; c) J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2013**, *19*, 14773.
- [122] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2017**, *56*, 10046.
- [123] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies et al., *Nature chemistry* **2016**, *8*, 638.
- [124] R. Kinjo, B. Donnadiu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science (New York, N.Y.)* **2011**, *333*, 610.
- [125] A. Lavie-Cambot, M. CANTUEL, Y. LEYDET, G. JONUSAUSKAS, D. M. Bassani, N. D. McClenaghan, *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 2572.
- [126] A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2008**, 2185.

- [127] R. Czerwieniec, J. Yu, H. Yersin, *Inorganic chemistry* **2011**, *50*, 8293.
- [128] S. Igawa, M. Hashimoto, I. Kawata, M. Yashima, M. Hoshino, M. Osawa, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 542.
- [129] a) M. J. Leitzl, F.-R. K uchle, H. A. Mayer, L. Wesemann, H. Yersin, *The journal of physical chemistry. A* **2013**, *117*, 11823; b) T. Hofbeck, U. Monkowius, H. Yersin, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 399.
- [130] D. Li, C.-M. Che, W.-T. Wong, S.-J. Shieh, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 653.
- [131] K. J. Lotito, J. C. Peters, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2010**, *46*, 3690.
- [132] V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2010**, *46*, 6696.
- [133] V. A. Krylova, P. I. Djurovich, B. L. Conley, R. Haiges, M. T. Whited, T. J. Williams, M. E. Thompson, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2014**, *50*, 7176.
- [134] M. Gernert, U. Müller, M. Haehnel, J. Pflaum, A. Steffen, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2017**, *23*, 2206.
- [135] A. S. Romanov, C. R. Becker, C. E. James, D. Di, D. Credginton, M. Linnolahti, M. Bochmann, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2017**, *23*, 4625.
- [136] S. Shi, L. R. Collins, M. F. Mahon, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, M. K. Whittlesey, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2017**, *46*, 745.
- [137] R. Hamze, J. L. Peltier, D. Sylvinson, M. Jung, J. Cardenas, R. Haiges, M. Soleilhavoup, R. Jazzar, P. I. Djurovich, G. Bertrand et al., *Science (New York, N.Y.)* **2019**, *363*, 601.
- [138] D. Di, A. S. Romanov, Le Yang, J. M. Richter, J. P. H. Rivett, S. Jones, T. H. Thomas, M. Abdi Jalebi, R. H. Friend, M. Linnolahti et al., *Science (New York, N.Y.)* **2017**, *356*, 159.
- [139] B. Hupp, J. Nitsch, T. Schmitt, R. Bertermann, K. Edkins, F. Hirsch, I. Fischer, M. Auth, A. Sperlich, A. Steffen, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2018**, *57*, 13671.
- [140] L. Wallbaum, *Versuche zur Herstellung lumineszenter Kupfer-Carben-Komplexe*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2014**.

- [141] A. Liske, *Beiträge zur Chemie lumineszenter Kupfer-Carben-Komplexe*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2015**.
- [142] a) M. A. Bennett, D. L. Milner, *Journal of the American Chemical Society* **1969**, *91*, 6983; b) E. W. Ainscough, S. D. Robinson, J. J. Levison, *J. Chem. Soc. A* **1971**, *0*, 3413; c) M. I. Bruce, B. L. Goodall, F. G.A. Stone, B. J. Thomson, *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 2135.
- [143] S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 6647.
- [144] C. M. Flynn, J. N. Demas, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96*, 1959.
- [145] R. D. Costa, E. Ortí, D. Tordera, A. Pertegás, H. J. Bolink, S. Graber, C. E. Housecroft, L. Sachno, M. Neuburger, E. C. Constable, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 282.
- [146] H. J. Bolink, L. Cappelli, S. Cheylan, E. Coronado, R. D. Costa, N. Lardiés, M. K. Nazeeruddin, E. Ortí, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 5032.
- [147] L. Sun, A. Galan, S. Ladouceur, J. D. Slinker, E. Zysman-Colman, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18083.
- [148] P.B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. Terreros, *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, *239*, 26.
- [149] R. Visbal, M. C. Gimeno, *Chemical Society reviews* **2014**, *43*, 3551.
- [150] A. G. Tennyson, E. L. Rosen, M. S. Collins, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Inorganic chemistry* **2009**, *48*, 6924.
- [151] M. A. Esteruelas, A. M. López, E. Oñate, A. San-Torcuato, J.-Y. Tsai, C. Xia, *Inorganic chemistry* **2018**, *57*, 3720.
- [152] R. J. Holmes, S. R. Forrest, T. Sajoto, A. Tamayo, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, J. Brooks, Y.-J. Tung, B. W. D'Andrade, M. S. Weaver et al., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 243507.
- [153] E. Mas-Marzá, M. Sanaú, E. Peris, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9961.
- [154] José A. Mata, Anthony R. Chianese, John R. Miecznikowski, Macarena Poyatos, Eduardo Peris, Jack W. Faller, Robert H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, *23*, 1253.
- [155] A. A. Danopoulos, S. Winston, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, *100*, 3090.

- [156] S. Hitzel, C. Färber, C. Bruhn, U. Siemeling, *Organometallics* **2014**, *33*, 425.
- [157] M. Tenne, S. Metz, I. Münster, G. Wagenblast, T. Strassner, *Organometallics* **2013**, *32*, 6257.
- [158] M. Jonek, *Amidmodifizierte N-heterocyclische Carbene*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2015**.
- [159] S. Guo, H. V. Huynh, *Organometallics* **2014**, *33*, 2004.
- [160] A. R. Katritzky, M. Darabantu, D. C. Aslan, D. C. Oniciu, *The Journal of organic chemistry* **1998**, *63*, 4323.
- [161] L. Myles, N. Gathergood, S. J. Connon, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2013**, *49*, 5316.
- [162] Y. Koto, F. Shibahara, T. Murai, *Organic & biomolecular chemistry* **2017**, *15*, 1810.
- [163] K. Schwedtmann, R. Schoemaker, F. Hennersdorf, A. Bauzá, A. Frontera, R. Weiss, J. J. Weigand, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2016**, *45*, 11384.
- [164] S. D. Brinkevich, A. Y. Maliborskii, I. A. Kapusto, R. L. Sverdlov, Y. V. Grigor'ev, O. A. Ivashkevich, O. I. Shadyro, *High Energy Chem* **2019**, *53*, 147.
- [165] T. Sato, Y. Hirose, D. Yoshioka, S. Oi, *Organometallics* **2012**, *31*, 6995.
- [166] T. Hölzel, M. Otto, H. Buhl, C. Ganter, *Organometallics* **2017**, *36*, 4443.
- [167] P. Brüggemann, M. Wahl, S. Schwengers, H. Buhl, C. Ganter, *Organometallics* **2018**, *37*, 4276.
- [168] E. Mas-Marzá, J. A. Mata, E. Peris, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, *46*, 3729.
- [169] A. Liske, L. Wallbaum, T. Hölzel, J. Föllner, M. Gernert, B. Hupp, C. Ganter, C. M. Marian, A. Steffen, *Inorganic chemistry* **2019**, *58*, 5433.
- [170] V. Jurkauskas, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2417.
- [171] a) K. Chen, C. E. Strasser, J. C. Schmitt, J. Shearer, V. J. Catalano, *Inorganic chemistry* **2012**, *51*, 1207; b) B. Hupp, J. Nitsch, T. Schmitt, R. Bertermann, K. Edkins, F. Hirsch, I. Fischer, M. Auth, A. Sperlich, A. Steffen, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 13860.
- [172] M. M. D. Roy, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2018**, *54*, 483.

- [173] S. Khabnadideh, Z. Rezaei, A. Khalafi-Nezhad, K. Pakshir, A. Roosta, Z. Baratzadeh, *Anti-Infective Agents in Medicinal Chemistry* **2008**, 215.
- [174] S. S. Batsanov, *Inorganic Materials* **2001**, 37, 871.
- [175] H.-J. Cristau, P. P. Cellier, J.-F. Spindler, M. Taillefer, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2004**, 10, 5607.
- [176] Z.-L. Xu, H.-X. Li, Z.-G. Ren, W.-Y. Du, W.-C. Xu, J.-P. Lang, *Tetrahedron* **2011**, 67, 5282.
- [177] J. Nitsch, C. Kleeberg, R. Fröhlich, A. Steffen, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2015**, 44, 6944.
- [178] M. D. Weber, E. Fresta, M. Elie, M. E. Miehlich, J.-L. Renaud, K. Meyer, S. Gaillard, R. D. Costa, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1707423.
- [179] F. Chotard, A. S. Romanov, D. L. Hughes, M. Linnolahti, M. Bochmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**.
- [180] M. Elie, M. D. Weber, F. Di Meo, F. Sguerra, J.-F. Lohier, R. B. Pansu, J.-L. Renaud, M. Hamel, M. Linares, R. D. Costa et al., *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2017**, 23, 16328.
- [181] C. Sheng, X. Che, W. Wang, S. Wang, Y. Cao, Z. Miao, J. Yao, W. Zhang, *European journal of medicinal chemistry* **2011**, 46, 5276.
- [182] M. Jonek, J. Diekmann, C. Ganter, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2015**, 21, 15759.
- [183] a) C. Thie, S. Hitzel, L. Wallbaum, C. Bruhn, U. Siemeling, *Journal of Organometallic Chemistry* **2016**, 821, 112; b) S. V. C. Vummaleti, D. J. Nelson, A. Poater, A. Gómez-Suárez, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Chemical science* **2015**, 6, 1895.
- [184] a) N. Darmawan, C.-H. Yang, M. Mauro, M. Raynal, S. Heun, J. Pan, H. Buchholz, P. Braunstein, L. de Cola, *Inorganic chemistry* **2013**, 52, 10756; b) W. Zuo, P. Braunstein, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2012**, 41, 636.
- [185] A. Zhang, Y. Han, K. Yamato, X. C. Zeng, B. Gong, *Org. Lett.* **2006**, 8, 803.
- [186] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165.
- [187] W. A. Herrmann, J. Schütz, G. D. Frey, E. Herdtweck, *Organometallics* **2006**, 25, 2437.

- [188] a) T. Abura, S. Ogo, Y. Watanabe, S. Fukuzumi, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 4149; b) F. M. Chadwick, N. Olliff, A. S. Weller, *Journal of Organometallic Chemistry* **2016**, *812*, 268; c) N. Humbert, D. J. Vyas, C. Besnard, C. Mazet, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2014**, *50*, 10592; d) W. Zuo, P. Braunstein, *Organometallics* **2012**, *31*, 2606.
- [189] K. M. Anderson, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **2001**, 2682.
- [190] N. Joscha, *Cyclometallierungsreaktionen zur Darstellung stark lumineszenter Ir(III)-NHC-Komplexe.*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2018**.
- [191] C.-H. Chien, S. Fujita, S. Yamoto, T. Hara, T. Yamagata, M. Watanabe, K. Mashima, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2008**, 916.
- [192] a) G. D. Frey, C. F. Rentzsch, D. von Preysing, T. Scherg, M. Mühlhofer, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 5725; b) Y. Gothe, T. Marzo, L. Messori, N. Metzler-Nolte, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2016**, *22*, 12487; c) M. Finn, J. A. Ridenour, J. Heltzel, C. Cahill, A. Voutchkova-Kostal, *Organometallics* **2018**, *37*, 1400.
- [193] a) H. Benjamin, J. Liang, Y. Liu, Y. Geng, X. Liu, D. Zhu, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, *Organometallics* **2017**, *36*, 1810; b) H. Benjamin, Y. Zheng, A. S. Batsanov, M. A. Fox, H. A. Al-Attar, A. P. Monkman, M. R. Bryce, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8612.
- [194] a) S. Ladouceur, E. Zysman-Colman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2985; b) F. Monti, M. G. I. La Placa, N. Armaroli, R. Scopelliti, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, F. Kessler, *Inorganic chemistry* **2015**, *54*, 3031.
- [195] L. M. Quan, B. D. Stringer, M. A. Haghghatbin, J. Agugiaro, G. J. Barbante, D. J. D. Wilson, C. F. Hogan, P. J. Barnard, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2019**, *48*, 653.
- [196] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [197] G. Giordano, R. H. Crabtree, R. M. Heintz, D. Forster, D. E. Morris in *Inorganic Syntheses* (Hrsg.: R. J. Angelici), Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., **1990**, S. 88–90.
- [198] J. Choudhury, S. Podder, S. Roy, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 6162.
- [199] L. Hintermann, *Beilstein journal of organic chemistry* **2007**, *3*, 22.

[200] G. A. Olah, J. J. Svoboda, J. A. Olah, *Synthesis* **1972**, 544.

[201] G. J. Kubas, B. Monzyk, A. L. Crumbliss in *Inorganic Syntheses* (Hrsg.: D. F. Shriver), John Wiley & Sons, New York, **1979**, S. 90–92.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Torsten Hölzel

Ort, Datum

Unterschrift