

Neuartige multifunktionelle Liganden basierend auf
4*H*-Imidazolen und deren Metallkomplexe

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplomchemiker Jörg Blumhoff
geboren am 5. Oktober 1979 in Saalfeld/S.

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Beckert
Friedrich-Schiller-Universität Jena

2. Gutachter: Prof. Dr. D. Walther
Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 29. April 2009

Den besten Eltern, meiner Familie.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. R. Beckert für die interessante Themenstellung, seine langjährige und stets gewährte freundliche Unterstützung und Förderung und die damit verbundenen aufschlussreichen Diskussionen und hilfreichen Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sowie für das in mich gesetzte Vertrauen, bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. D. Walther möchte ich mich für die Anfertigung des Zweitgutachtens und die Unterstützung, vor allem zu Beginn meiner Dissertation, bedanken.

Besonderer Dank gilt Dr. M. Matschke für die „4*H*-imidazolbasierten“ Diskussionen, DC T. Welzel für eine auch akustisch sehr angenehme Laboratmosphäre, Frau A. Darsen, Frau A. Güther, Frau S. Kaiser, Dr. D. Weiß, Dr. L.F. M.-L. Ciscato, DC K. Stippich, DC E. Täuscher und DC G. Bührdel für ein entspanntes Zusammenwirken während und nach der Arbeitszeit.

Mein Dank gilt außerdem allen Mitarbeitern des Instituts für Organische und Makromolekulare Chemie, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit stets freundlich unterstützt haben, besonders jedoch:

Frau B. Friedrich, Frau G. Sentis und Dr. W. Günther für die Aufnahme der NMR-Spektren, Frau M. Heineck, Frau S. Schönau und Dr. W. Poppitz für die Aufnahme der Massenspektren, Frau G. Sentis für die Messung der UV/Vis-Spektren, Dr. H. Görls für die röntgenkristallographischen Untersuchungen, Frau A. Kuse und Dr. M. Rudolph für die elektrochemischen Messungen sowie Frau B. Lentvogt und Frau H. Schönfeld für die Durchführung der Elementaranalysen.

Prof. Dr. S. Rau und DC S. Losse danke ich für die anregenden und aufschlussreichen Diskussionsrunden und die Bereitstellung der ein oder anderen Verbindung.

Bei meinen Praktikanten und HiWi-Studenten J. Richthof, M. Bessel, U. Apfel, M. Dittmer, T. Biletzki, vor allem aber S. Klimas und F. Abendroth, möchte ich mich für die präparativen Zuarbeiten bedanken.

Bei meinen Institutskollegen und Freunden Dr. T. Müller und Dr. T. Walter möchte ich mich für die Unterstützung während der Dissertation und das ausgleichende Freizeitprogramm bedanken.

Meinen Freunden Christin, Dani und stellvertretend für den „Saalfelder Kreis“ Struppi und Ronny möchte ich an dieser Stelle dafür danken, dass sie es immer wieder schaffen, mich auf andere Gedanken zu bringen.

Der größte Dank gilt meiner Freundin Sabrina, meinen Eltern und meiner Schwester Isabel, die mich immer, und in jeder Form, unterstützen, für mich da sind und den festen Punkt in meinem Leben bilden.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonat
ang	angular
Ar	Arylsubstituent
ber.	berechnet
bipy	2,2'-Bipyridin
BuLi	n-Butyllithium
bzw.	beziehungsweise
CV	Cyclovoltammetrie
δ	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
d	Dublett
dba	Dibenzylidenaceton
DEI	Direct Electron Impact
DMA	N,N-Dimethylacetamid
DMF	N,N-Dimethylformamid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
EA	Elementaranalyse
ESI	Electron Spray Ionization
et al.	et alli
FAB	Fast Atom Bombardement
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
h	Heptett
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HRMS	High Resolution Mass Spectrum
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
J	Kopplungskonstante (NMR-Spektroskopie)
K_{SEM}	Semichinonbildungskonstante
L	Ligand
LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilazan
lin	linear
m	Multiplett
M^+	Molpeak

max.	maximal
MeLi	Methyl lithium
min.	minimal
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-Ladungsverhältnis
Nba	<i>o</i> - Nitrobenzyl alkohol
NIR	nahes Infrarot
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
OAc	Acetat
OX	oxidierte Form eines Redoxsystems
p	Pentett
ppm	parts per million
ppy	2-Phenylpyridin
R	Rest
RED	reduzierte Form eines Redoxsystems
ROESY	Rotating Frame Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
s	Singulett
solv	Lösungsmittel- (engl.: solvent) ligand
Tab.	Tabelle
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TEA	Triethylamin
terpy	2,2':6',2''-Terpyridin
terpy*	4,4',4''-Tri-tert.-butyl-2,2':6',2''-terpyridin
<i>tert.</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TOCSY	Total Correlated Spectroscopy
UV/Vis	Ultraviolett/sichtbarer (engl.: visible) Spektralbereich
z. B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Allgemeiner Teil.....	7
2.1.	Vertreter redoxaktiver Chromophorliganden	7
2.2.	4 <i>H</i> -Imidazole	9
2.2.1.	Synthesevarianten	9
2.2.2.	Acidochromie der 4 <i>H</i> -Imidazole	11
2.2.3.	Bekannte Metallkomplexe von 4 <i>H</i> -Imidazolen.....	11
2.3.	Zielstellung	13
3.	Spezieller Teil.....	14
3.1.	Komplexe bekannter 4 <i>H</i> -Imidazole.....	14
3.1.1.	Ni(II)-Komplex.....	14
3.1.2.	Pd(II)-Komplexe.....	17
3.1.2.1.	Pd(II)-(η ³ allyl)-Komplexe.....	17
3.1.2.2.	Pd(II)-acac-Komplex	25
3.1.2.3.	Pd(II)-Komplex mit zwei 4 <i>H</i> -Imidazolliganden	27
3.2.	Pd-Komplexe bekannter 4 <i>H</i> -Imidazole mit mehreren Koordinationsstellen	30
3.3.	Neuartige 4 <i>H</i> -Imidazole	35
3.3.1.	Funktionalisierte 4 <i>H</i> -Imidazole	35
3.3.2.	Sterisch anspruchsvolle 4 <i>H</i> -Imidazole	41
3.4.	Pd(II)-Komplexe neuartiger 4 <i>H</i> -Imidazole	45
3.5.	Unsymmetrische <i>Bis</i> -4 <i>H</i> -imidazole.....	51
3.6.	Aufbau einer zweiten Koordinationssphäre an 4 <i>H</i> -Imidazol-Pd(II)-Komplexen ...	55
3.7.	Aufbau von 4 <i>H</i> -Imidazolen an Ru(II)-Komplexen	57
3.7.1.	Aufbau an carboxyfunktionalisierten bipyridin/terpyridin-Ru(II)-Komplexen	57
3.7.2.	Aufbau an cyanofunktionalisierten terpyridin-Ru(II)-Komplexen.....	60
3.7.3.	Kreuzkopplungsreaktion.....	62
3.8.	Neuartige 4 <i>H</i> -Imidazole mit unterschiedlichen Koordinationssphären	64
3.8.1.	Bipyridin-4 <i>H</i> -imidazole	64
3.8.2.	Terpyridin-4 <i>H</i> -imidazole.....	67
3.9.	Komplexe neuartiger 4 <i>H</i> -Imidazole mit unterschiedlichen Koordinationssphären	70
3.9.1.	Bipyridin-4 <i>H</i> -imidazol-Komplexe	70
3.9.2.	Terpyridin-4 <i>H</i> -imidazol-Komplexe	72

3.9.2.1.	Terpyridin-4 <i>H</i> -imidazol-Pd(II)-Komplex	72
3.9.2.2.	Terpyridin-4 <i>H</i> -imidazol-Ir(III)-Komplex.....	74
4.	Zusammenfassung	78
5.	Experimenteller Teil	82
5.1.	Arbeitstechnik.....	82
5.2.	Verwendete Reagenzien	82
5.3.	Analysemethoden	83
5.4.	Synthesen neuartiger 4 <i>H</i> -Imidazole	84
5.4.1.	Synthesen von funktionalisierten 4 <i>H</i> -Imidazolen	84
5.4.1.1.	2-(2-Pyridyl)-5- <i>p</i> -tolylamino-4- <i>p</i> -tolylimino-4 <i>H</i> -imidazol 1h	84
5.4.1.2.	2-(4-Pyridyl)-5- <i>p</i> -tolylamino-4- <i>p</i> -tolylimino-4 <i>H</i> -imidazol 1g	85
5.4.1.3.	2-(4-Carboxyphenyl)-5- <i>p</i> -tolylamino-4- <i>p</i> -tolylimino-4 <i>H</i> -imidazol 1j ...	86
5.4.1.4.	2-(4-Cyanophenyl)-5- <i>p</i> -tolylamino-4- <i>p</i> -tolylimino-4 <i>H</i> -imidazol 1i	86
5.4.1.5.	2-(4-Trimethylsilylethynylphenyl)-5- <i>p</i> -tolylamino-4- <i>p</i> -tolylimino-4 <i>H</i> - imidazol 1k	87
5.4.1.6.	2-(4-Ethynylphenyl)-5- <i>p</i> -tolylamino-4- <i>p</i> -tolylimino-4 <i>H</i> -imidazol 1m ...	88
5.4.2.	Synthese sterisch anspruchsvoller 4 <i>H</i> -Imidazole	89
5.4.2.1.	2-Phenyl-5-mesitylamino-4-mesitylimino-4 <i>H</i> -imidazol 1n	89
5.4.2.2.	2-Phenyl-5-(2,6-diisopropylphenyl)amino-4-(2,6- diisopropylphenyl)imino-4 <i>H</i> -imidazol 1o	90
5.4.2.3.	2-(4-Cyanophenyl)-5-mesitylamino-4-mesitylimino-4 <i>H</i> -imidazol 1p	90
5.4.3.	Synthesen der Bipyridin-4 <i>H</i> -imidazole	91
5.4.3.1.	4-Methyl-4'-[5-(tolylamino)-4-(tolylimino)-4 <i>H</i> -imidazol-2-yl]-2,2'- bipyridin 9CH₃b	91
5.4.3.2.	4,4'- <i>Bis</i> -[5-(tolylamino)-4-(tolylimino)-4 <i>H</i> -imidazol-2-yl]-2,2'- bipyridin 9bb_ang	91
5.4.3.3.	5,5'- <i>Bis</i> -[5-(tolylamino)-4-(tolylimino)-4 <i>H</i> -imidazol-2-yl]-2,2'- bipyridin 9bb_lin	92
5.4.4.	Synthesen der Terpyridin-4 <i>H</i> -imidazole	93
5.4.4.1.	4'-[<i>p</i> -(5-(tolylamino)-4-(tolylimino)-4 <i>H</i> -imidazol-2-yl)-phenyl]- 2,2':6',2''-terpyridin 10b	93
5.4.4.2.	4'-[<i>p</i> -(5-(<i>p</i> -N,N-dimethylaminophenyl)amino-4-(<i>p</i> -N,N- dimethylamino)-imino-4 <i>H</i> -imidazol-2-yl)-phenyl]-2,2':6',2''- terpyridin 10d	95

5.5.	Synthese von (η^3 -Allyl)palladium(II)chlorid (dimer)	95
5.6.	Synthesen der Komplexe	96
5.6.1.	Synthese des kationischen (4 <i>H</i> -Imidazol) ₂ -nickel(II)-(acac)-Komplex 2a	96
5.6.2.	Synthese des (4 <i>H</i> -Imidazol)palladium(II)-(acac)-Komplex 4b	96
5.6.3.	Synthese der (4 <i>H</i> -Imidazol)palladium(II)-(η^3 -allyl)-Komplexe 3	97
5.6.3.1.	(4 <i>H</i> -Imidazol)palladium(II)-(η^3 -allyl)-Komplex 3a	98
5.6.3.2.	(4 <i>H</i> -Imidazol)palladium(II)-(η^3 -allyl)-Komplex 3b	98
5.6.3.3.	(4 <i>H</i> -Imidazol)palladium(II)-(η^3 -allyl)-Komplex 3c	99
5.6.3.4.	(4 <i>H</i> -Imidazol)palladium(II)-(η^3 -allyl)-Komplex 3d	99
5.6.3.5.	(4 <i>H</i> -Imidazol)palladium(II)-(η^3 -allyl)-Komplex 3e	100
5.6.3.6.	(4 <i>H</i> -Imidazol)palladium(II)-(η^3 -allyl)-Komplex 3f	100
5.6.3.7.	(4 <i>H</i> -Imidazol)palladium(II)-(η^3 -allyl)-Komplex 3g	100
5.6.3.8.	(4 <i>H</i> -Imidazol)palladium(II)-(η^3 -allyl)-Komplex 3i	101
5.6.3.9.	(4 <i>H</i> -Imidazol)palladium(II)-(η^3 -allyl)-Komplex 3n	101
5.6.3.10.	(4 <i>H</i> -Imidazol)palladium(II)-(η^3 -allyl)-Komplex 3o	101
5.6.3.11.	(4 <i>H</i> -Imidazol)palladium(II)-(η^3 -allyl)-Komplex 3q	102
5.6.4.	Synthese des (4 <i>H</i> -Imidazol) ₂ -palladium(II)-Komplexes 5b	102
5.6.5.	Synthesen der Pd(II)-Komplexe von 4 <i>H</i> -Imidazolen mit mehreren Koordinationsstellen	103
5.6.5.1.	Homo-bimetall-(4 <i>H</i> -imidazol)palladium(II)-(η^3 -allyl)-Komplex 7h	103
5.6.5.2.	(Terpy-4 <i>H</i> -imidazol)palladium(II)-(η^3 -allyl)-Komplex 11	104
5.6.6.	(Terpy-4 <i>H</i> -imidazol)iridium(III)-(phenylpyridin) ₂ -Komplex 12	104
5.6.7.	Synthesen der Ruthenium(II)-Komplexe	105
5.6.7.1.	<i>Bis</i> -(4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridin)-ruthenium(II)- hexafluorophosphat 8-Cl	105
5.6.7.2.	<i>Bis</i> -(4'-cyano-2,2':6',2''-terpyridin)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat 8-CN	106
5.7.	Heck-Reaktion	107
5.8.	Kristallographische Daten	108
	Literaturverzeichnis	111
	Anhang	

1. Einleitung

Stickstoffhaltige Chelatliganden gehören zweifellos zu einer der bedeutendsten Klassen von Komplexbildnern in der Chemie, aber auch in biologischen Systemen. In der Natur fungieren beispielsweise Porphyrin-Derivate im roten Blutfarbstoff, in Cytochromen, im Blattfarbstoff Chlorophyll und im Vitamin B₁₂ als Liganden für Eisen-, Magnesium- und Cobalt-Ionen und spielen damit eine fundamentale Rolle in biologischen Prozessen und für das Leben auf der Erde. In der analytischen Chemie kommen aliphatische und aromatische Liganden mit N,N'-Chelatsphären als Reagenzien zur Fällung von Metallionen (z.B. Ni²⁺, Pd²⁺ und Pt²⁺ mit Dimethylglyoxim) oder für die spektralphotometrische Bestimmung von Übergangsmetallen^[1,2] zum Einsatz. Liganden dieses Typs sind aber z.B. auch als hochselektive Komplexierungsreagenzien in der Hydrometallurgie, zur Anreicherung oder Trennung verschiedener Metalle von Bedeutung.^[3]

Einen ganz besonderen Platz in der Klasse der stickstoffhaltigen Chelatliganden nehmen die Oligopyridine ein. Bereits vor über 110 Jahren gelang BLAU die Synthese des 2,2'-Bipyridins^[4] und in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts konnten MORGAN und BURSTALL erstmals das 2,2':6',2''-Terpyridin^[5] synthetisieren.

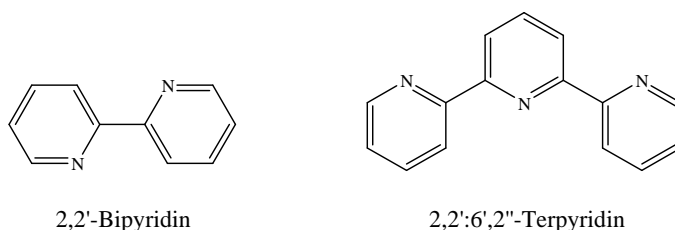


Abb. 1 prominente Vertreter azaheterozyklischer Chelatliganden

Seitdem wurden verschiedene Synthesestrategien für diese Verbindungsklassen etabliert und Bi- und Terpyridine entwickelten sich zu den am häufigsten eingesetzten zwei-, bzw. dreizähligen Chelatliganden in der Koordinationschemie.^[6] Mittlerweile existiert eine kaum noch überschaubare Anzahl an entsprechenden Metallkomplexen,^[7] wobei hier vor allem Ruthenium(II)-Verbindungen zu nennen sind. Gerade auf dem Gebiet der Photochemie von Koordinationsverbindungen, welche seit ersten intensiven Forschungen^[8,9] in den 50er Jahren des vorangegangenen Jahrhunderts ein Forschungsbereich von wachsendem Interesse und Bedeutung darstellt, nehmen Ruthenium(II)-oligopyridinkomplexe, aufgrund ihrer grundlegenden Eigenschaft

1. Einleitung

langlebige, angeregte Zustände durch Lichtanregung populieren zu können, der damit verbundenen gut untersuchten photophysikalischen Eigenschaften und ihrer breiten Anwendbarkeit als lumineszente Spezies, bzw. photoaktive Elektronendonoren und -akzeptoren, eine Sonderstellung ein.^[10,11,12] Waren die Eigenschaften erster Metallkomplexe noch hauptsächlich auf kooperative Effekte, also auf die Wechselwirkung zwischen Metall und Ligand, zurückzuführen, konnten diese durch gezieltes Ligandendesign „feinjustiert“, d.h. zusätzliche Funktionalitäten eingeführt und damit gezielt die Eigenschaften der Komplexe eingestellt werden. Darüber hinaus wurden Oligopyridine erfolgreich als Bestandteil von Brückenliganden etabliert, welche hauptsächlich in homo- und heterobimetallischen Komplexen Anwendung finden. All dies macht die Klasse der Ruthenium(II)-oligopyridinkomplexe für zahlreiche Anwendungen, wie z.B. als Komponenten in supramolekularen Systemen,^[13,14,15] als Bestandteile photovoltaischer Zellen,^[16] als Photokatalysatoren^[17,18,19] und als Komponenten in Modellsystemen für die artifizielle Photosynthese,^[20,21,22] besonders attraktiv. Der spektrale Bereich, in dem diese Systeme absorbieren, hängt direkt mit ihrem Wirkungsgrad zusammen. So ist es das Ziel neuester Forschungen, die Systeme so zu variieren, dass sie über breite Bereiche des Spektrums, bis hin zum Infrarot, Licht absorbieren können. Als Beispiel sei an dieser Stelle die, Anfang der 90er Jahre von GRÄTZEL *et al.* entwickelte, Farbstoffsolarzelle (Grätzelzelle) genannt. Die aktuell besten Wirkungsgrade solcher Systeme liegen bei etwa 11 %^[23,24] und als Farbstoffe werden carboxyfunctionalisierte Bipyridin- und Terpyridin-ruthenium(II)-Komplexe mit Isothiocyanatliganden eingesetzt.^[25,26]

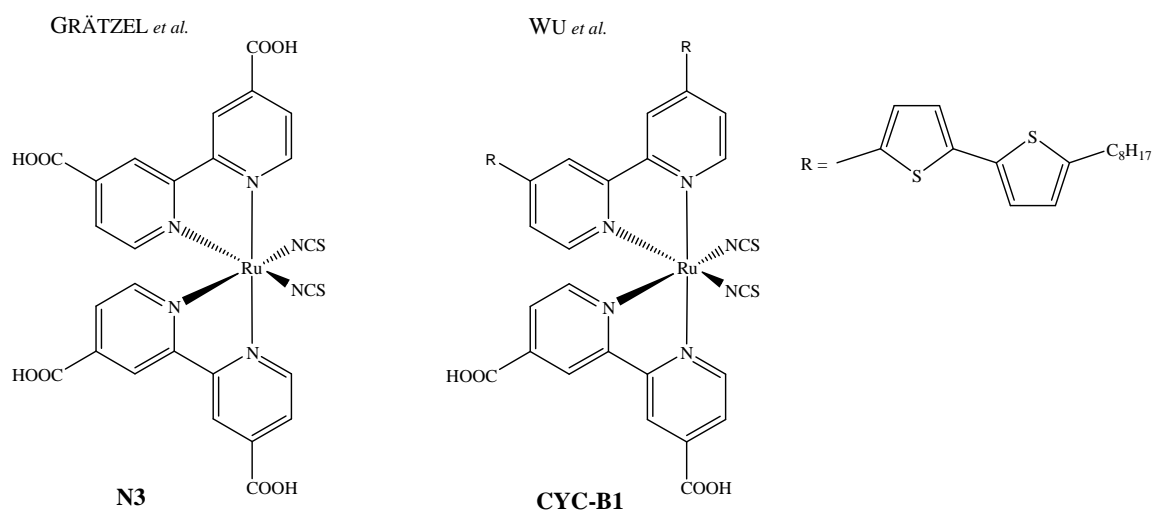


Abb. 2 Beispiele von Farbstoffen in einer Grätzelzelle

1. Einleitung

Eine weitere Strategie, um photoaktive Komplexe zu generieren, die einen großen Betrag des eingestrahlten Lichtes absorbieren und in denen ein effizienter Energie- und/oder Elektronentransfer möglich ist, besteht in der Substitution von Liganden mit organischen Farbstoffen. Dabei werden Oligopyridine z.B. mit Porphyrin- oder Cumarin-Derivaten verknüpft. Zum jetzigen Zeitpunkt sind solche Systeme jedoch noch auf wenige Beispiele begrenzt. [27,28,29,30,31,32]

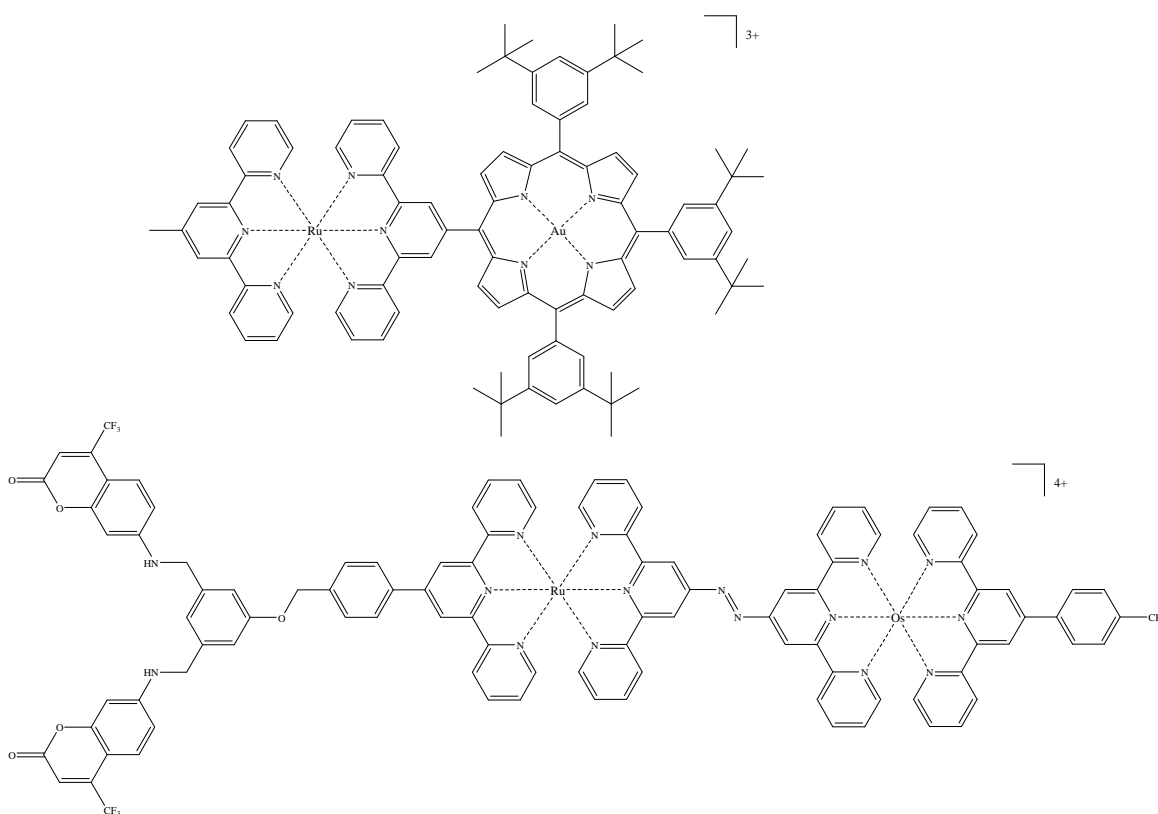


Abb. 3 Beispiele porphyrin- und cumarinbasierte Terpyridin-Komplexe

Abgesehen von Oligopyridinen, genießen auch Metallkomplexe anderer stickstoffhaltiger Liganden ein zunehmendes Interesse als Bestandteile von Strukturen zur Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie. [33,34,35,36,37,38,39]

Ziel neuerer Arbeiten ist es, die bei der Photosynthese essentiellen Porphyrin-Strukturen, in Form ihrer Komplexe, als Farbstoffe in rutheniumfreien Solarzellen zu etablieren.^[40] So stellt folgender funktionalisierter Porphyrin-Zink-Komplex, mit einem Wirkungsgrad von 4,2 % in einer nicht optimierten Grätzelzelle, den derzeit effektivsten porphyrinbasierten Sensibilisator dar.

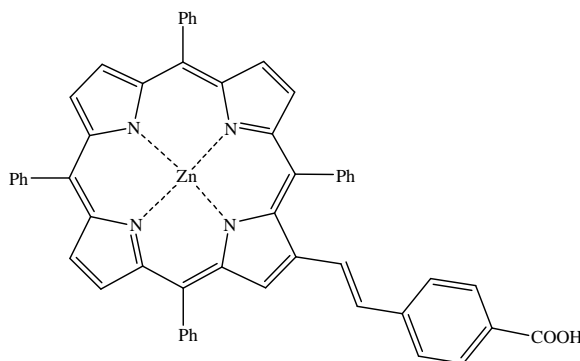


Abb. 4 Porphyrin-Zn(II)-Komplex als Sensibilisator in einer Farbstoffsolarzelle

Abgesehen von Porphyrinen, Phthalocyaninen und verwandten Systeme sind Metallkomplexe, in denen der Ligand gleichzeitig ein effizientes Chromophor darstellt, selten.

Wie schon erwähnt, werden Oligopyridin-Ru(II)-Komplexe zunehmend auch für photokatalytische Anwendungen interessant. Dabei werden die Rutheniumzentren durch geeignete Liganden, sogenannte Brückenliganden, mit einem katalytisch aktiven Metall, wie z.B. Palladium, verknüpft. Von WALTHER *et al.* konnte ein entsprechender tetranuklearer Ru(II)-Pd(II)-Komplex synthetisiert werden, welcher sich in der HECK-Reaktion und in der KUMADA-CORRIU-Kreuzkopplung als katalytisch aktiv erwies.^[41] Im Falle der KUMADA-CORRIU-Kreuzkopplung konnte der Umsatz allein durch Bestrahlung der Reaktionsmischung signifikant gesteigert werden.^[42] RAU *et al.* gelang die Synthese eines effizienten Ru(II)-Pd(II)-Photokatalysators zur Wasserstoffherzeugung und zur selektiven Hydrierung von Tolan.^[19]

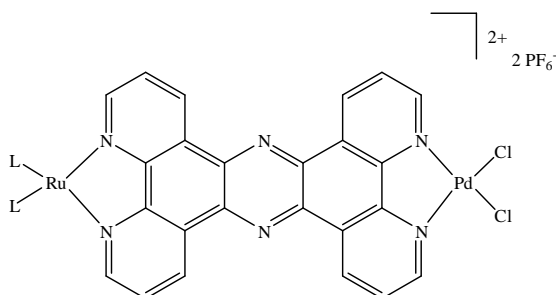


Abb. 5 supramolekularer Ru(II)-Pd(II)-Photokatalysator

In dem von RAU *et al.* vorgestellten Photokatalysator ist das katalytisch aktive Pd(II)-Zentrum in einer Phenanthrolinsphäre komplexiert. In Analogie dazu kommen seit einigen Jahren stickstoffhaltige Chelatliganden in palladiumkatalysierten Reaktionen zum Einsatz.

1. Einleitung

Erfolge mit Diiminliganden wurden bisher hauptsächlich in homogenen Hydrierungsreaktionen von Alkylsubstraten von ELSEVIER^[43,44,45] und in der homogenkatalytischen Polymerisation von Olefinen von BROOKHART erzielt.^[46] Komplexe des Nickels und Palladiums sind in der Lage, Ethylen und Propylen zu hochmolekularen Polymeren umzusetzen.^[47,48,49] NOLAN setzte 1,4-Diazadiene als Steuerliganden in palladiumkatalysierten SUZUKI-Kreuzkopplungen ein.^[50]

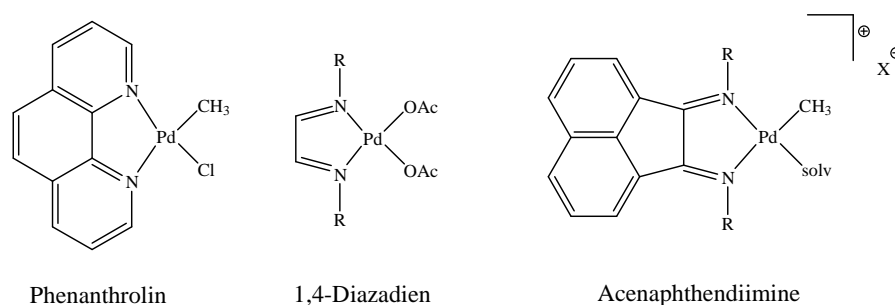


Abb. 6 Beispiele von Pd-Katalysatoren mit N,N-Chelatliganden

Eine weitere Klasse von stickstoffhaltigen Chelatliganden, die aufgrund ihrer Struktur zwei Metallfragmente als Brückenligand komplexieren kann, sind die Oxalamidine.^[51,52] In ersten systematischen Untersuchungen von BECKERT *et al.* konnte eine Vielzahl von bisher unbekanntem Oxalamidinderivaten synthetisiert und gemeinsam mit DÖRING Versuche zu Komplexbildungsreaktionen durchgeführt werden.^[53,54,55,56] Von WALTHER *et al.* wurde eine große Anzahl von di- und oligonuklearen Metallkomplexen mit arylsubstituierten Oxalamidinen als Brückenliganden synthetisiert und auf ihre Eigenschaften hin untersucht.^[57,58,59,60,61,62,63]

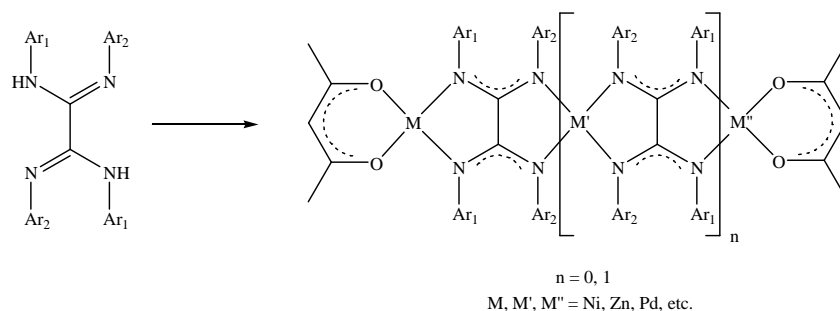


Abb. 7 Oligometallische Oxalamidatkomplexe

Solche Komplexe mit späten d-Metallen, die über das konjugierte π -System der Oxalamidatliganden verbrückt sind, können als besonders attraktive Kandidaten für katalytische Reaktion (z.B. bei der Oligo- oder Polymerisation von Ethylen oder als

1. Einleitung

Katalysator in der kupferfreien SONOGASHIRA-Reaktion) angesehen werden. Die Liganden sind einfach herzustellen und die sterischen und elektronischen Eigenschaften sind leicht modifizierbar. In folgender Abbildung sind zwei hoch aktive und selektive Katalysatoren dargestellt:^[63]

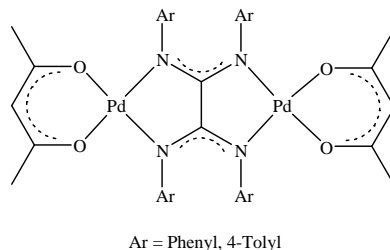


Abb. 8 Katalysatoren in der kupferfreien SONOGASHIRA-Reaktion

Bei der von BECKERT *et al.* entwickelten Klasse der 4*H*-Imidazole, für die verschiedene Synthesemethoden erarbeitet wurden,^[64,65,66] handelt es sich um multifunktionelle Systeme. Abgesehen davon, dass diese Strukturen bezüglich der Reste (R_1 , R_2 und R_3) sehr variabel sind, handelt es sich um reversible Zwei-Elektronen-Redoxsysteme, welche zusätzlich über ein effizientes Chromophor verfügen.

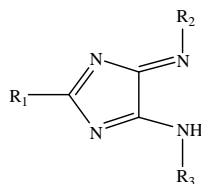


Abb. 9 Struktur der 4*H*-Imidazole

Als zyklische Version der Oxalamidine sollten sich auch die 4*H*-Imidazole aufgrund der erwähnten Eigenschaften und ihrer peripheren Amin-Imin-Struktur als multifunktionelle Liganden eignen.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Vertreter redoxaktiver Chromophorliganden

Die durch unsere Arbeitsgruppe erschlossenen Verbindungsklassen zyklischer Amidine, wie die 4*H*-Imidazole **I**^[67], die Tetraazafulvalene **II**^[68,69] und die Pyrido-[1,2-*a*]-pyrazine **III**^[70,71], welche in Abb. 10 dargestellt sind, vereinen die Eigenschaften von Chromophoren mit denen mehrstufiger Redoxsysteme. Darüber hinaus stellen alle drei Verbindungsklassen, aufgrund ihrer peripheren N-Atome, potentielle Liganden für Metallkomplexe dar. Man kann deshalb bei allen drei Verbindungsklassen von multifunktionellen Systemen sprechen.

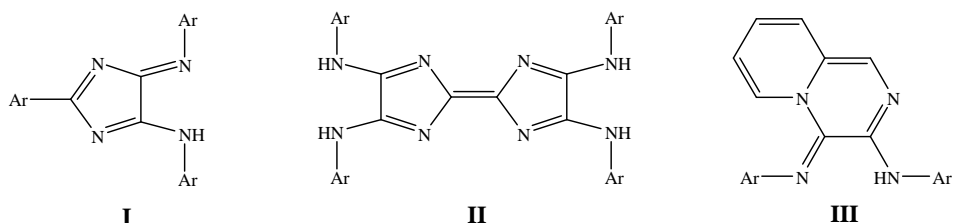


Abb. 10 Heterozyklen mit Oxalamidin-Substruktur

Die Klasse der 4*H*-Imidazole **I** wurde von ATZRODT und GEBAUER intensiv untersucht.^[72,73] Im Fokus standen dabei die Variation der Substituenten, die Aufklärung des Chromophors und ausgewählte Folgereaktionen. Neben einer üblichen spektroskopischen Strukturaufklärung erfolgte später auch ein Studium der Elektrochemie. So konnte anhand elektrochemischer Messungen die Reversibilität der Reduktion von 4*H*-Imidazolen **I** zu 1*H*-Imidazolen demonstriert werden (Abb. 11). Im Einklang mit dem HÜNIG'schen Modell^[74] ist dieses System als Zwei-Elektronen-Redoxsystem zu betrachten, wobei auch hier das Radikalanion (**SEM**) die langwelligste Absorption aufweist.

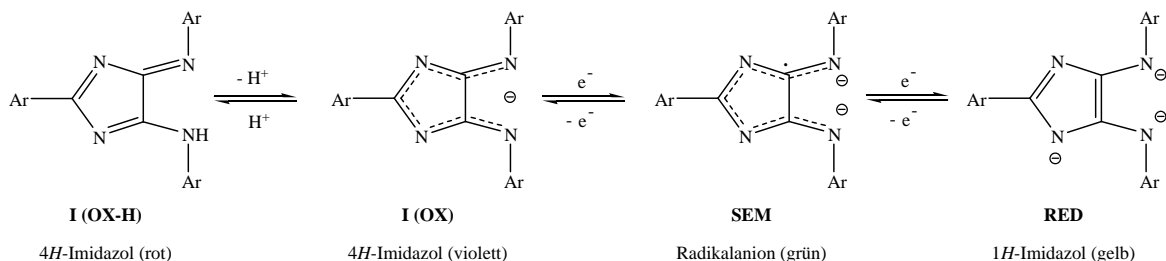


Abb. 11 Zwei-Elektronen-Redoxsystem 4*H*-Imidazol / 1*H*-Imidazol

2. Allgemeiner Teil

Durch Reaktion von 4*H*-Imidazolen **I** mit reaktiven Bor-Verbindungen, wie Triphenylboran, Triethylboran oder Bortrifluorid-Etherat, gelang die Synthese neuartiger 1,3,2-Diazaborolidine (Abb. 12).^[75]

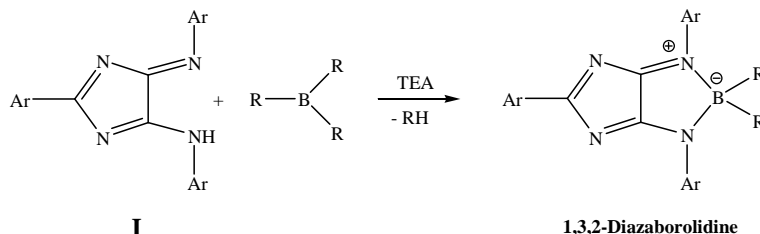


Abb. 12 Synthese der 1,3,2-Diazaborolidine

Diese mesoionischen Borazyklen zeichnen sich vor allem durch ihre langwellige Absorption, verbunden mit hohen Extinktionskoeffizienten ($\lambda_{\max} = 510\text{-}620\text{ nm}$, $\log \epsilon > 4$), starke Fluoreszenz ($\lambda_{\max,em} = 576\text{-}656\text{ nm}$, $\phi = 8\text{-}64\%$) sowie ein ausgeprägtes Redoxverhalten aus. Zyklovoltammetrische Messungen wiesen diese als reversible Zwei-Elektronen-Redoxsysteme aus, wobei extrem große Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} von $10^{12} - 10^{15}$ auf eine hohe thermodynamische Stabilität intermediär gebildeter Radikalanionen deuten.

Die Tetraazafulvalene **II** (Abb. 10) wurden in einer großen Anzahl von KÄPPLINGER synthetisiert, charakterisiert und zeigen ein ähnliches Redoxverhalten.^[76] So konnten stabile, hexa-alkylierte 2,2'-Biimidazole als Reduktionsprodukte isoliert werden.^[77] MATSCHKE untersuchte die Redoxchemie dieser Verbindungsklasse intensiv und erweiterte das Spektrum der Tetraazafulvalene sowohl hinsichtlich der Arylsubstituenten, als auch der verbrückenden Einheit. Mittels elektrochemischer Methoden konnte er den Zusammenhang zwischen *Bis-4H*-imidazolen und Tetraazafulvalenen aufklären.^[78,79,80]

Die Pyrido-[1,2-*a*]-pyrazine **III** wurden erstmals von BILLERT beschrieben und zeichnen sich vor allem durch ihre vielfältigen Ringtransformationsreaktionen aus.^[81,82]

2.2. 4*H*-Imidazole

2.2.1. Synthesevarianten

Da die 4*H*-Imidazole **1** im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen, soll im Folgenden ein kurzer Überblick über die verschiedenen Synthesewege gegeben und das Chromophor des 4*H*-Imidazols näher erläutert werden.

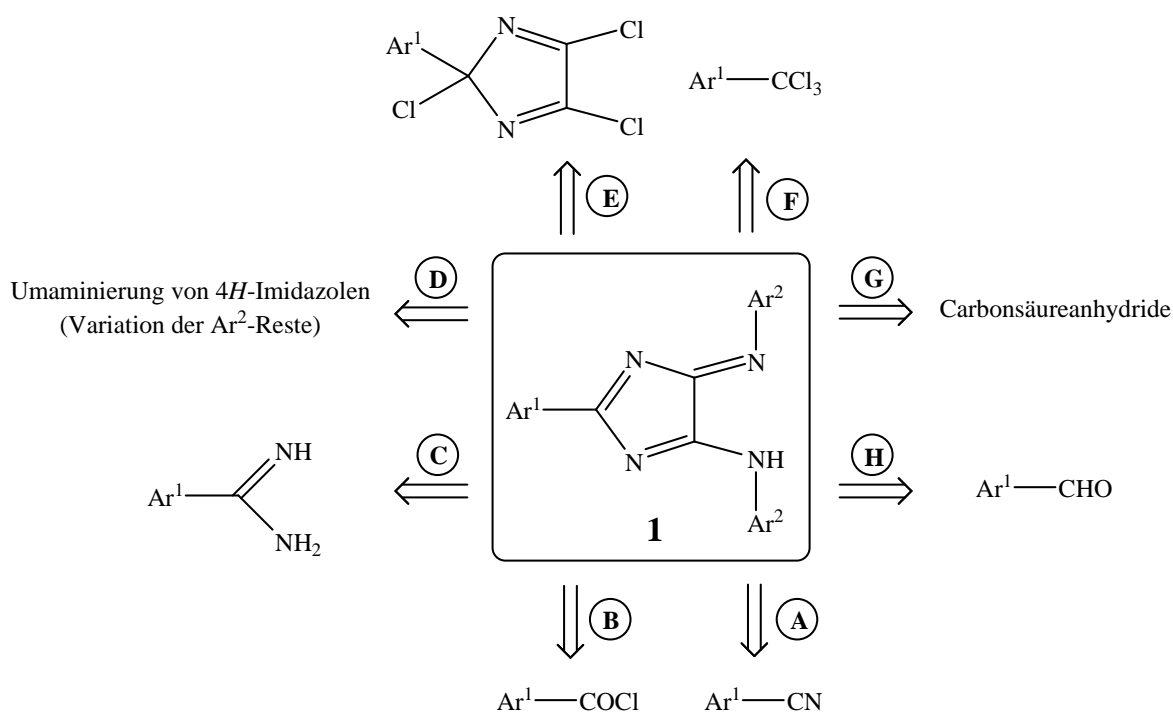


Abb. 13 Synthesemöglichkeiten für 4*H*-Imidazole

Wie Abb. 13 zeigt, können 4*H*-Imidazole auf verschiedenen Wegen synthetisiert werden. Sowohl der von BÜCHEL beschriebene Weg **E**^[83,84], bei dem das 4*H*-Imidazol durch Aminolyse von 2,4,5-Trichlor-2-phenyl-2*H*-imidazol zugänglich gemacht wurde, als auch die von MÜLLER beschriebene Variante **F**^[85], ausgehend von Benzotrichlorid, spielen aufgrund des eingeschränkten Edukt-Zugangs eher eine untergeordnete Rolle. In nahezu allen Fällen bedarf es aktivierter Carbonsäurederivate, bzw. deren Vorstufen. So werden die von MÜLLER verwendeten Benzaldehyde (Weg **H**) durch Redox-Disproportionierung intermediär oxidiert.^[85] Auch die Verwendung von Carbonsäureanhydriden (Weg **G**) ist auf relativ wenige Beispiele beschränkt.^[80,86]

2. Allgemeiner Teil

Für die in dieser Arbeit beschriebenen 4*H*-Imidazole wurden die Wege **A-D** gewählt und werden an den entsprechenden Stellen genauer vorgestellt. Um die in Abb. 13 dargestellten Wege und deren Grenzen aufzuzeigen sei erwähnt, dass Weg **D** nur Anwendung findet, wenn der gewünschte Ar²-Rest nicht über das entsprechende Oxalsäure-*bis*-imidoylchlorid **IV** zugänglich ist. Weg **C** findet im Allgemeinen nur Anwendung, wenn die Amidine kommerziell verfügbar sind. Die Wege **A** und **B**, bei denen kommerziell günstige aromatische Nitrile oder Säurechloride ohne α -Wasserstoffatom^[87,88] als Edukte zum Einsatz kommen, wurden in unserer Arbeitsgruppe früher schon vereinzelt für die Synthese von 4*H*-Imidazolen genutzt. Allerdings wurden diese Methoden erst durch MATSCHKE^[80] und die hier vorliegende Arbeit als leistungsfähige Synthesen für 4*H*-Imidazole etabliert. Für die zur Zyklisierung zum 4*H*-Imidazol notwendigen Oxalsäure-*bis*-imidoylchloride **IV** und Oxalsäure-*bis*-amidine **V** wurden in der Arbeitsgruppe leistungsfähige Synthesen entwickelt: Die Oxalsäure-*bis*-imidoylchloride **IV** werden aus den entsprechenden Anilinen mit Oxalylchlorid und anschließende Chlorierung der Oxalanilide mit Phosphorpentachlorid hergestellt (Abb. 14).^[89]

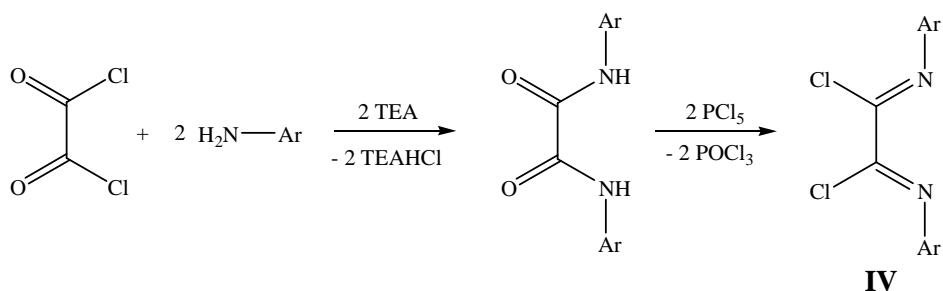


Abb. 14 Synthese der Oxalsäure-*bis*-imidoylchloride **IV**

Die Oxalsäure-*bis*-amidine **V** werden aus den entsprechenden Oxalsäure-*bis*-imidoylchloriden **IV** und Ammoniak im Autoklaven synthetisiert (Abb. 15).^[87]

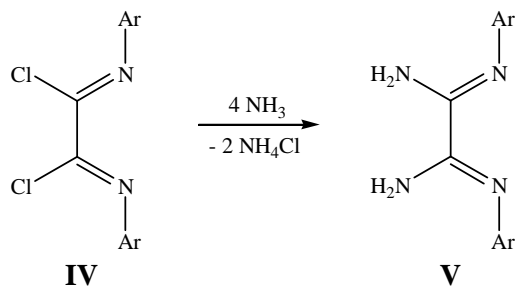


Abb. 15 Synthese der Oxalsäure-*bis*-amidine **V**

2.2.2. Acidochromie der 4*H*-Imidazole

Die 4*H*-Imidazole **I** sind amphotere Heterozyklen und reagieren dementsprechend sowohl mit Säuren (HBF₄, HCl), als auch mit Basen (LiHMDS, BuLi, MeLi) unter Salzbildung (Abb. 16).

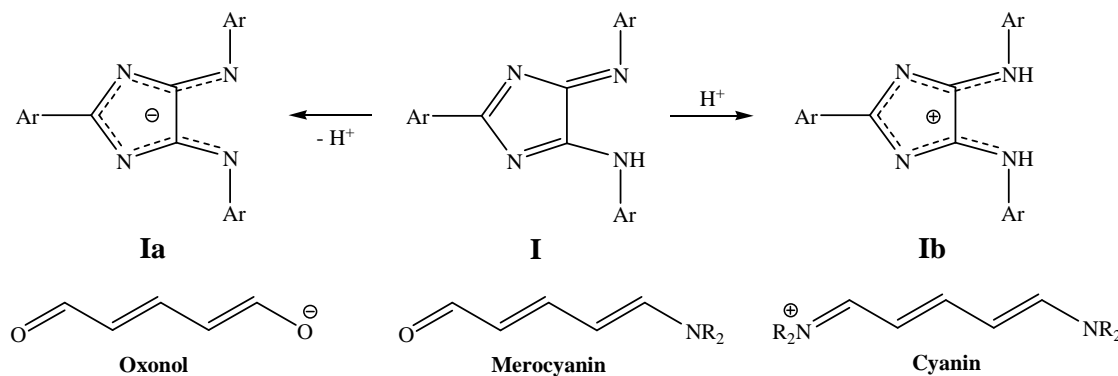


Abb. 16 Säure-Base-Eigenschaften von 4*H*-Imidazolen

Durch Deprotonierung der roten 4*H*-Imidazole **I** erhält man violette 4*H*-Imidazolyl-Anionen **Ia**, die ein Azaoxonol-Chromophor beinhalten, wohingegen bei der Protonierung der 4*H*-Imidazole 4*H*-Imidazolium-Ionen **Ib** erhalten werden, denen ein Cyanin-Chromophor zugrunde liegt.^{[90],[91]} Die Protonierung, und damit der Wechsel vom Merocyanin zum Cyanin, ist mit einem Farbwechsel nach blau-grün verbunden. Eine Ausnahme stellt das 2-Phenyl-5-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-amino-4-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-imino-4*H*-imidazol dar, welches schon in neutraler Form Licht im langwelligen Bereich absorbiert ($\lambda_{\text{max}} = 572 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4.5$).^[65] Nach Protonierung konnten Absorptionsmaxima bei ca. 800 nm detektiert werden.

2.2.3. Bekannte Metallkomplexe von 4*H*-Imidazolen

Obwohl es sich bei den 4*H*-Imidazolen **I** um multifunktionelle Verbindungen handelt, die zusätzlich über eine, zu Komplexierungen befähigte, periphere Amin-Imin-Struktur verfügen, sind bislang nur wenige Metallkomplexe bekannt, in denen das 4*H*-Imidazol als Ligand fungiert. So gelang es ATZRODT einen Zink(II)-Komplex zu synthetisieren, in dem das Metall von zwei 4*H*-Imidazolen komplexiert wird.^[92] Vom gleichen Autor wurde ein

2. Allgemeiner Teil

Lithium-Komplex beschrieben, in dem überraschenderweise das Metallkation neben Diethylether Wasser als Co-Liganden aufweist.^[93] Diese beiden 4*H*-Imidazol-Metallkomplexe sind in folgender Abbildung dargestellt:

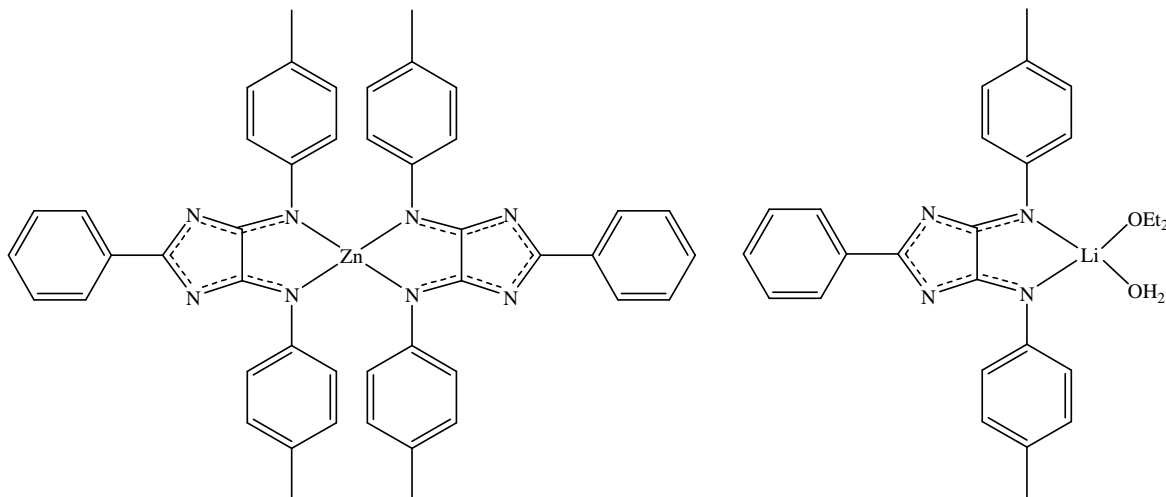


Abb. 17 Zink(II)- und Lithium-Komplex eines 4*H*-Imidazols

Darüber hinaus ist ein weiterer Zink(II)-Komplex bekannt, in dem zwei 2-Phenyl-4-(2-(1-pyridyl)ethylamino)-5-(4-tolylimino)-4*H*-imidazole als Liganden fungieren. Weiterhin wurden verschiedene Cu-Komplexe synthetisiert und mittels Massenspektrometrie charakterisiert.^[66]

Abgesehen davon wurden 4*H*-Imidazole nicht weiter als potentielle Liganden untersucht und es sind keine weiteren Metallkomplexe bekannt.

2.3. Zielstellung

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit sollte die Verbindungsklasse der *4H*-Imidazole **I** als multifunktionelle Liganden für verschiedene Metalle etabliert werden. Dabei sollte zunächst das Komplexierungsvermögen von bekannten *4H*-Imidazolen getestet, strukturelle Parameter ermittelt und die entsprechenden Komplexe auf ihre Eigenschaften hin untersucht werden. Da 1,3,2-Diazaborolidine im Vergleich zu den *4H*-Imidazolen sehr langwellig absorbieren, wurde ein entsprechendes Verhalten auch von Übergangsmetallkomplexen erwartet. An bekannten *4H*-Imidazolen, die über zwei identische Koordinationssphären verfügen, sollte untersucht werden, ob es möglich ist, eine der beiden Ligandsphären selektiv zu komplexieren. Es sollten neuartige *4H*-Imidazole mit funktionellen Gruppen aufgebaut werden, um an ihnen, bzw. am entsprechenden Komplex, Folgereaktionen durchführen zu können. In diesem Zusammenhang sollten bekannte Synthesewege für den Aufbau von *4H*-Imidazolen optimiert und für eine größere Anzahl von Edukten etabliert werden. Ebenso galt das Interesse dem Aufbau neuartiger *4H*-Imidazole mit zwei unterschiedlichen Ligandsphären. Als zusätzliche Ligandeneinheit wurden hier vor allem die Oligopyridine, sowie andere Azaheterozyklen in Betracht gezogen. Derartige Hybrid-Liganden sollten dann ebenfalls auf ihr Komplexierungsvermögen untersucht und die Frage geklärt werden, ob und unter welchen Bedingungen es möglich ist, die verschiedenen Koordinationssphären selektiv zu komplexieren. Schließlich sollte der Versuch unternommen werden, an bestehenden Komplexen, welche über funktionalisierte Liganden verfügen, *4H*-Imidazolsphären aufzubauen.

3. Spezieller Teil

3.1. Komplexe bekannter 4*H*-Imidazole

Da, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, nur wenige Metallkomplexe von 4*H*-Imidazolen bekannt sind, wurde zuerst eine größere Anzahl von 4*H*-Imidazolen bezüglich ihrer Komplexbildungseigenschaften untersucht. Modellartig wurden dazu Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexe synthetisiert und charakterisiert. Dabei standen die Untersuchung des Einflusses der Arylsubstituenten am 4*H*-Imidazol und die Auswirkung auf das Chromophor des 4*H*-Imidazols durch die Komplexierung im Vordergrund. Die Palladium(II)-Komplexe wurden auch auf ihre katalytische Aktivität in einer Kreuzkopplung getestet und hinsichtlich ihres elektrochemischen Verhaltens untersucht.

3.1.1. Ni(II)-Komplex

In einer ersten Reaktion wurde versucht, das 4*H*-Imidazol **1a** mit Nickel(II)-*bis*-acetylacetonat umzusetzen. Ligand und Metallkomponente wurden im Verhältnis 1:1 eingesetzt und in THF zur Reaktion gebracht. Es wurde erwartet, dass dabei ein acac-Ligand unter thermischer Belastung abgespalten wird und als potentielle Base das 4*H*-Imidazol deprotoniert. Die erfolgreiche Komplexierung war an einer Farbvertiefung und am Farbumschlag der Reaktionslösung von rot nach rot-braun erkennbar. Während der Aufarbeitung gelang es, Kristalle des Komplexes **2a** zu erhalten, die einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren. Die Struktur von **2a** ist in Abb. 18 dargestellt.

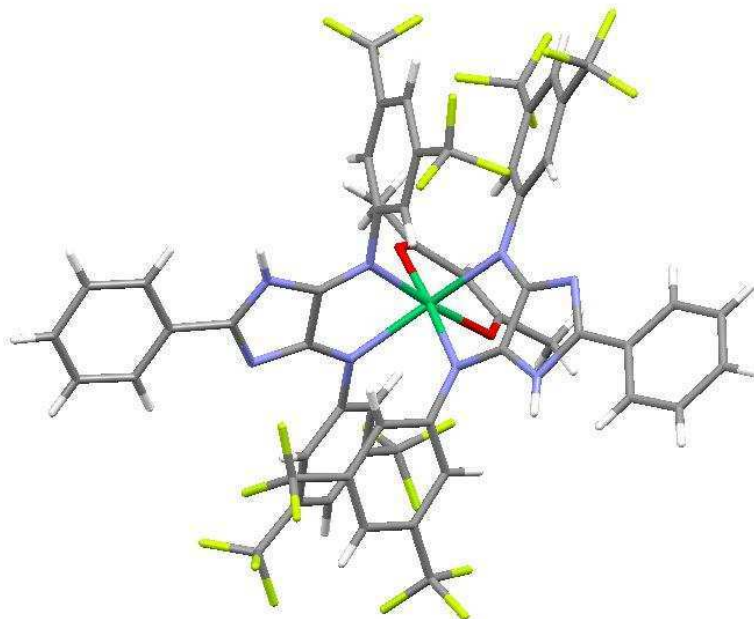


Abb. 18 Molekülstruktur des kationischen Komplexes **2a**

Wie aus Abb. 18 ersichtlich ist, besitzt das Ni(II)-Zentrum eine leicht verzerrt-oktaedrische Koordinationsgeometrie und wird, entgegen erster Vermutungen, von drei zweizähligen Liganden komplexiert. Wie eingangs postuliert, wurde zwar ein acac-Ligand abgespalten, diente jedoch nicht als Deprotonierungsreagenz für das 4*H*-Imidazol. Stattdessen ist in beiden 4*H*-Imidazolen das Wasserstoffatom an den Stickstoffatomen des Imidazolrings lokalisiert. Die Koordination von zwei 4*H*-Imidazolen als Neutralliganden hat zur Folge, dass es sich bei Verbindung **2a** um einen kationischen Komplex handelt. Das Gegenion ist in folgender Abbildung dargestellt:

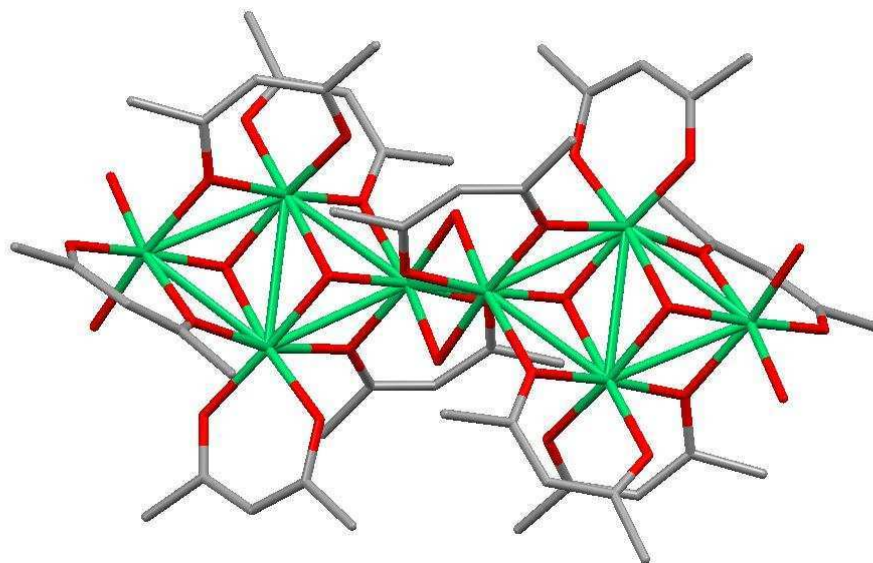


Abb. 19 Molekülstruktur des komplexen Anions (H-Atome entfernt)

3. Spezieller Teil

Wie Abb. 19 deutlich macht, handelt es sich bei dem Gegenion von **2a** um ein komplexes Anion der Zusammensetzung $[\text{Ni}_8(\text{acac})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_8]^{2-}$ und damit ergibt sich die Summenformel $\text{C}_{50}\text{H}_{82}\text{O}_{30}\text{Ni}_8$. Der kationische Komplex **2a** ist einfach positiv geladen und das komplexe Anion fungiert als Gegenion zu zwei Molekülen **2a**. Da die Elementarzelle nur von einem Molekül **2a** und einem halben Molekül des Anions besetzt ist, wird die gesamte Struktur durch Inversion erzeugt (Abb. 20):

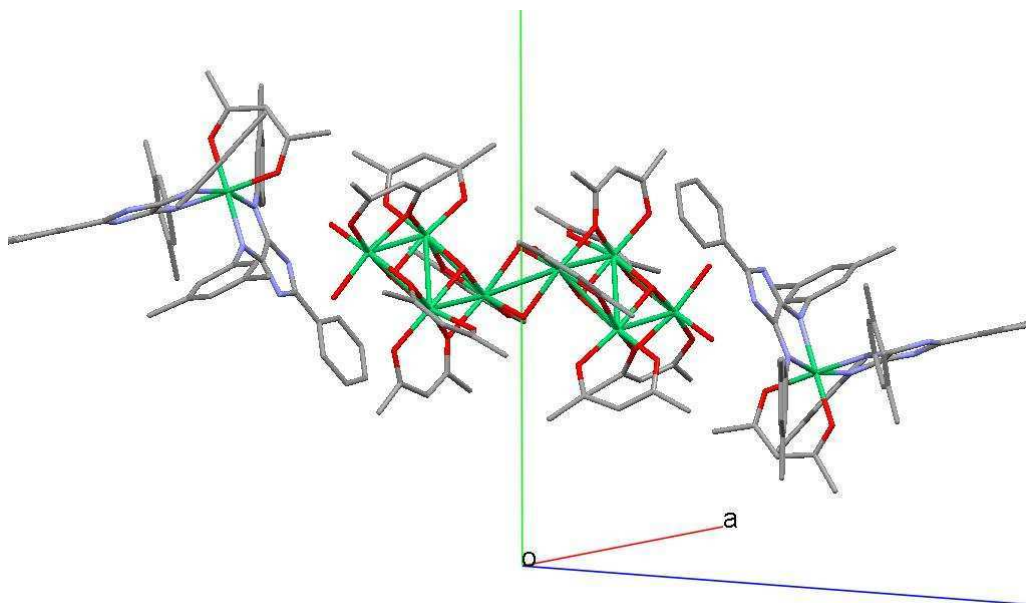


Abb. 20 Molekülstruktur des Ionenpaares $2*[\mathbf{2a}]^+ [\text{komplexes Anion}]^{2-}$ (H- und F-Atome entfernt)

Das Schema der Bildungsreaktion ist in folgender Abbildung dargestellt:

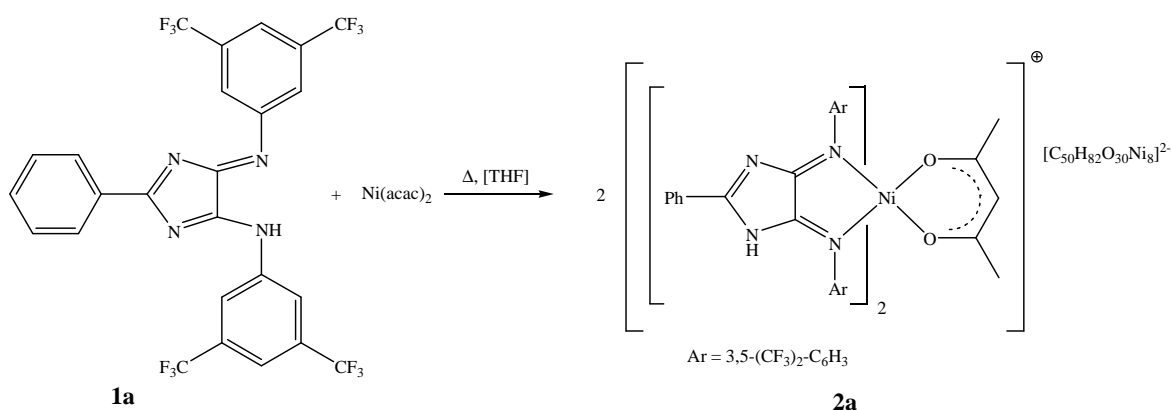


Abb. 21 Reaktionsschema des Umsatzes von **1a** mit $\text{Ni}(\text{acac})_2$

Da es sich bei dem synthetisierten Komplex um eine paramagnetische Verbindung handelt, konnten keine NMR-Spektren angefertigt werden. Ergänzend zu den Ergebnissen der

3. Spezieller Teil

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde ein hochauflösendes Massenspektrum aufgenommen, welches die Struktur des kationischen Ni(II)-Komplexes **2a** bestätigt.

Die unerwartete Bildung eines komplexen Anions ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass sich das Ni(acac)₂ entweder bereits vor oder während der Reaktion hydrolytisch zersetzte. Dennoch gelang es einen Nickel(II)-Komplex **2a** zu synthetisieren, in dem zwei 4*H*-Imidazole als Liganden fungieren.

3.1.2. Pd(II)-Komplexe

3.1.2.1. Pd(II)-(η³allyl)-Komplexe

Für die Komplexierung der 4*H*-Imidazole **1** mit Palladium fiel die Wahl auf das leicht synthetisierbare Allylpalladium(II)chlorid (dimer), da es zum einen quadratisch-planare, diamagnetische Komplexe bildet und zum anderen über einen allyl-Liganden verfügt, der anhand von Schlüsselsignalen sowohl im ¹H-, als auch im ¹³C-Spektrum eine Strukturzuordnung erleichtert. Außerdem dissoziiert der dimere Komplex in Lösung in zwei koordinativ ungesättigte Pd(II)-Fragmente, welche eine hohe Tendenz besitzen weitere Liganden zu komplexieren.

Als erstes stellte sich die Frage nach der Notwendigkeit einer Deprotonierung des NH-Wasserstoffatoms am 4*H*-Imidazol vor der Komplexierung oder ob eine Koordination des Metallfragmentes auch am neutralen Ligand möglich ist. Dazu wurden zwei Experimente gegenübergestellt:

Im ersten Experiment wurde das 4*H*-Imidazol **1b** in THF mit *n*-Butyllithium deprotoniert und anschließend mit einer Lösung von Allylpalladium(II)chlorid (dimer) umgesetzt. Lithiumorganyle abstrahieren das NH-Proton des 4*H*-Imidazols sehr leicht, erkennbar durch einen Wechsel vom Merocyanin- zum Azaoxonol-Chromophor und der damit verbundenen Farbveränderung nach tief-violett. Nach Zugabe der Lösung der Palladiumkomponente in THF konnte der gewünschte Komplex **3b** in guter Ausbeute isoliert werden.

In einem zweiten Experiment wurde ebenfalls das 4*H*-Imidazol **1b** in THF mit einer Lösung von Allylpalladium(II)chlorid (dimer) umgesetzt, aber lediglich Triethylamin als Hilfsbase zugefügt. In vorangegangenen Versuchen wurde gesichert, dass die Basizität dieses tertiärenamins nicht ausreicht, um das NH-Wasserstoffatom zu abstrahieren. Da Triethylamin hier also nur als Hilfsbase diente, wurde als erstes die rote Lösung des

3. Spezieller Teil

4*H*-Imidazols in THF mit der Lösung von Allylpalladium(II)chlorid (dimer) versetzt. Interessanterweise änderte sich der Farbton der Lösung nicht, jedoch nahm dessen Intensität stark zu. Dies könnte ein Indiz für eine Präkomplexierung des Palladiumfragmentes sein, wobei jedoch das NH-Proton noch über das Merocyanin-System delokalisiert ist und das Chlorid als Gegenion fungiert. Damit verbunden ist eine Steigerung der Azidität des delokalisierten Wasserstoffatoms und bei der Zugabe von Triethylamin fiel sofort Triethylaminhydrochlorid aus und die Farbe der Lösung schlug abrupt nach blau-violett um. Nach entsprechender Aufarbeitung erhielt man auch auf diesem Weg den gewünschten neutralen Komplex **3b** in guten Ausbeuten. Dieser Weg diente auch zur Synthese der anderen Palladium(II)-Komplexe **3**, da er ohne die Verwendung von Lithiumorganylen auskommt und sich somit präparativ einfacher gestaltet, da nicht inert und nicht in wasserfreien Lösungsmitteln gearbeitet werden muss. In Abb. 22 ist das allgemeine Reaktionsschema dargestellt:

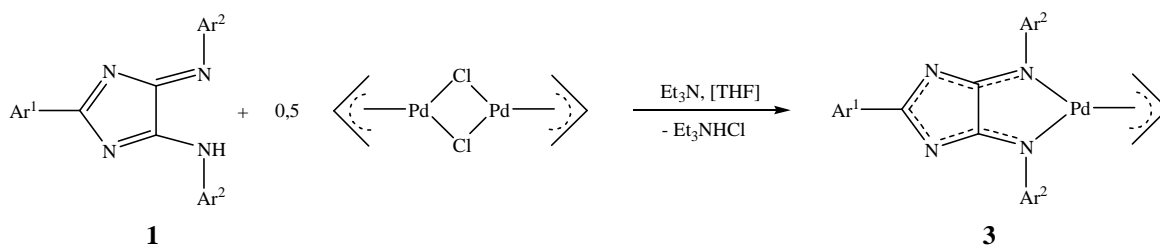


Abb. 22 Reaktionsschema für die Darstellung der 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplexe **3**

Ausgehend von anderen leicht zugänglichen 4*H*-Imidazolen **1** konnten auf diesem Weg verschiedene Palladium(II)-Komplexe des Typs **3** synthetisiert werden. Es zeigte sich, dass die Art der Arylreste (Ar¹, Ar²) keine große Auswirkung auf das Komplexierungsvermögen der 4*H*-Imidazole hat. Sowohl das 4*H*-Imidazol **1a**, als auch das 4*H*-Imidazol **1d**, welche die Grenzwerte der elektronischen Natur der Ar²-Reste bekannter 4*H*-Imidazole darstellen, wurden erfolgreich komplexiert. Alle Komplexe konnten in kurzen Reaktionszeiten und in guten Ausbeuten erhalten werden (Tab. 1).

Komplex	Ar ¹	Ar ²	Ausbeute
3a	C ₆ H ₅	3,5-CF ₃ -C ₆ H ₃	79 %
3b	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	55 %
3c	C ₆ H ₅	4- <i>tert.</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	50 %
3d	C ₆ H ₅	4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	65 %
3e	4-Br-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	62 %
3f	C ₆ H ₅	4-Br-C ₆ H ₄	59 %
3g	4-pyridyl	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	71 %

Tab. 1 Ausbeuten der Synthesen erster 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplexe **3**

Alle Komplexe erwiesen sich als sehr stabile Verbindungen. So können sie unter normalen Bedingungen an Luft gelagert werden und sind auch unter thermischer Belastung, z.B. als Lösung in CH₂Cl₂, THF oder Toluol, über längere Zeit stabil.

Wie bereits erwähnt, kommt es durch die Komplexierung zu einem Wechsel von einem Merocyanin- zu einem Azaoxonol-Chromophor. Das hat zur Folge, dass die Absorptionsmaxima der Pd(II)-Komplexe **3**, verglichen mit denen der entsprechenden 4*H*-Imidazole **1**, bathochrom verschoben werden. In Abb. 23 ist dieser Effekt am Beispiel der Komplexierung des 4*H*-Imidazoles **1g** zum entsprechenden Pd(II)-Komplex **3g** dargestellt:

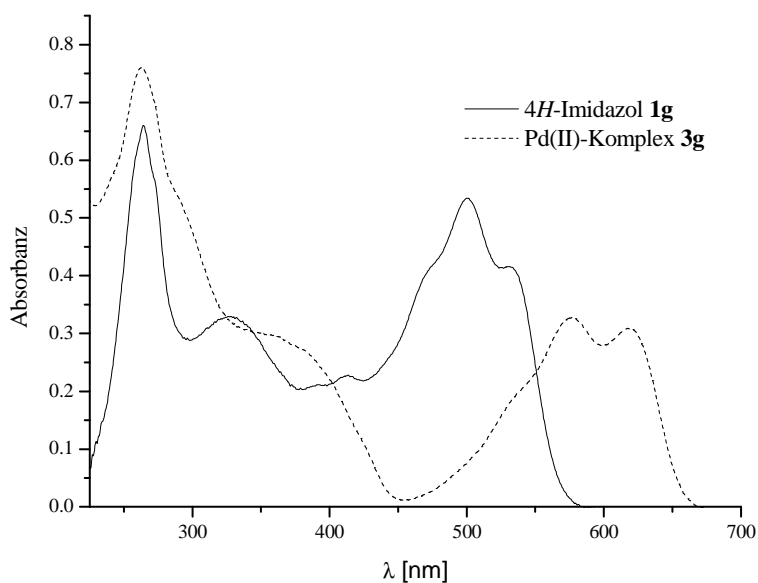


Abb. 23 Absorptionsspektren von 4*H*-Imidazol **1g** und dem entsprechenden Komplex **3g**

3. Spezieller Teil

In Tab. 2 sind die Absorptionsmaxima der Liganden **1a–1g** und der entsprechenden Komplexe **3a–3g** aufgeführt.

Ligand/Komplex	$\lambda_{\max}^{1,2}$ [nm] 1	$\lambda_{\max}^{1,2}$ [nm] 3
a	462, 510 (Schulter)	549, 590
b	490, 517 (Schulter)	560, 600
c	491, 520	563, 604
d	482, 572	623, 673 *
e	480, 515 (Schulter)	564, 603
f	488, 520 (Schulter)	560, 598
g	500, 531	576, 619

* gemessen in CHCl_3

Tab. 2 Übersicht der Absorptionsmaxima der 4*H*-Imidazole **1** und der jeweiligen Komplexe **3**

Von einigen Komplexen konnten Kristalle erhalten werden, die einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren. Als Beispiel ist in Abb. 24 die Struktur des 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplexes **3g** dargestellt.

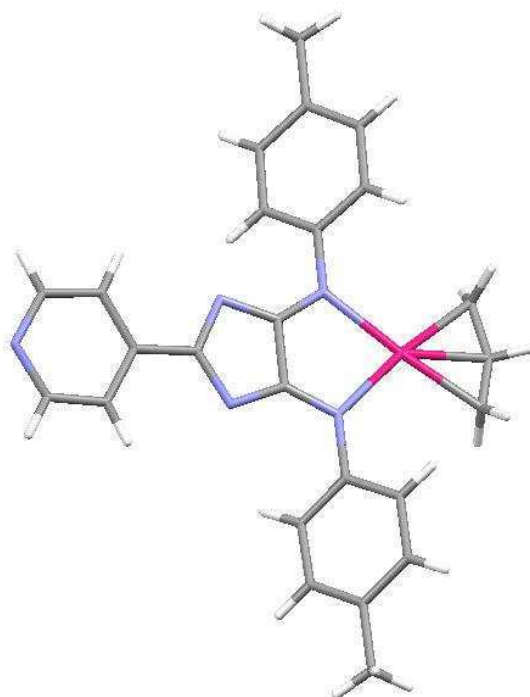


Abb. 24 Molekülstruktur des Komplexes **3g**

Das Metallzentrum wird von dem 4*H*-Imidazol-Ligand und dem Allyl-Ligand quadratisch-planar koordiniert. Das Metallzentrum liegt zusammen mit der Imidazoleinheit und dem Pyridylrest in einer Ebene. Lediglich die beiden 4-Tolylreste (Ar^2 -Position) sind

3. Spezieller Teil

aufgrund von sterischen Wechselwirkungen um $44,5^\circ$ aus der Ebene gedreht. Der Komplex ist symmetrisch und besitzt eine C_2 -Achse.

Diese Symmetrie wird auch durch die NMR-Spektren der Komplexe belegt, in denen man einfache Signalsätze erhält. Exemplarisch sind in Abb. 25 das ^1H - und in Abb. 26 das ^{13}C -Spektrum des 4-Pyridyl-4*H*-imidazol-Pd(II)-Komplexes **3g** dargestellt.

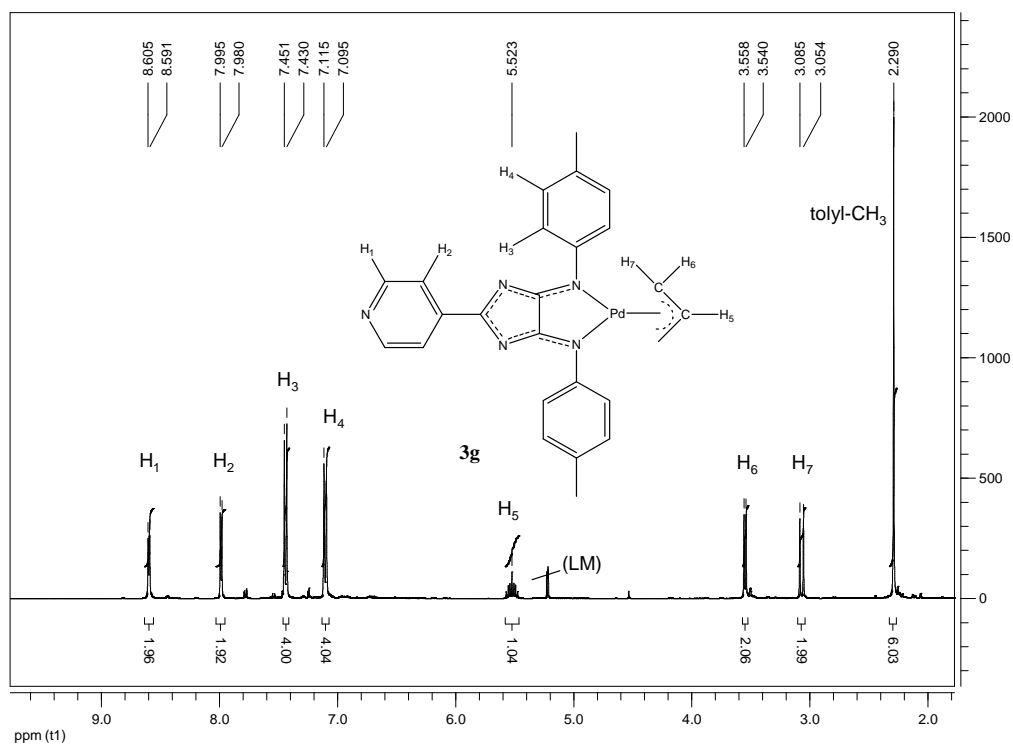


Abb. 25 ^1H -NMR-Spektrum des 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplexes **3g**

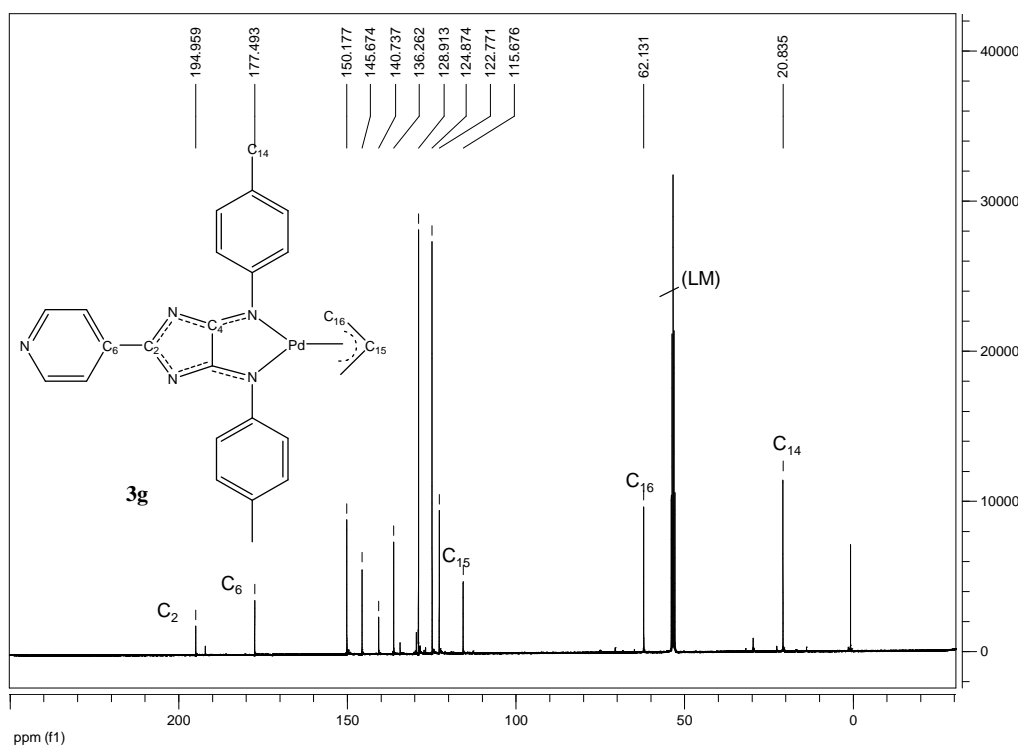


Abb. 26 ^{13}C -NMR-Spektrum des 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplexes **3g**

3. Spezieller Teil

Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man vier Dubletts für die aromatischen Protonen, wobei die beiden Dubletts mit doppelter Intensität den Arylresten in 4- und 5-Position des Imidazols zuzuordnen sind. Die CH-Protonen ($\delta = 5.52$ ppm) und die CH_2 -Protonen ($\delta = 3.55$ und 3.07 ppm) des Allyl-Liganden, welche in sehr charakteristischen Bereichen des Spektrums erscheinen, haben hier und auch in folgenden Komplezierungen einen hohen diagnostischen Wert bei der Strukturaufklärung der entsprechenden Komplexe. Dass die CH_2 -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum zwei Dubletts liefern, ist in der Rigidität des Allyl-Liganden begründet. So erhält man für die zwei Protonen, die sich in *cis*-Stellung zum CH-Proton befinden ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 6.9$ Hz und für die zwei Protonen, die sich in *trans*-Stellung zum CH-Proton befinden ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 12.4$ Hz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist der C_2 -Kohlenstoff am weitesten ins Tieffeld verschoben ($\delta = 195$ ppm). Das Signal bei $\delta = 177$ ppm ist dem C_4 -Kohlenstoff zuzuordnen und die ^{13}C -Signale der Kohlenstoffatome des Allyl-Liganden (C_{15} und C_{16}) können bei $\delta = 116$ und 62 ppm detektiert werden.

Da es sich bei den Liganden **1** um reversible Zwei-Elektronen-Redoxsysteme handelt, wurden auch für die synthetisierten Pd(II)-Komplexe **3** die elektrochemischen Parameter ermittelt. Dazu wurden in einer ersten Messreihe die Komplexe **3a-c** untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass auch die gebildeten Palladium(II)-Komplexe reversible Zwei-Elektronen-Redoxsysteme darstellen.

Die elektrochemische Reduktion der Palladium(II)-Komplexe geschieht in zwei aufeinander folgenden Ein-Elektron-Übertragungsschritten. Eine typische Serie von zyklischen Square-Wave-Voltammogrammen von Verbindung **3b**, gemessen mit Frequenzen von 25 bis 800 Hz, ist in Abb. 27 dargestellt und die dazugehörigen Halbstufenpotentiale sind in Tab. 3 aufgeführt. Außerdem sind die Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} ($K_{\text{SEM}} = 10^{((U_2 - U_1)/0.059 \text{ V})}$)^[94] dieser Tabelle zu entnehmen.

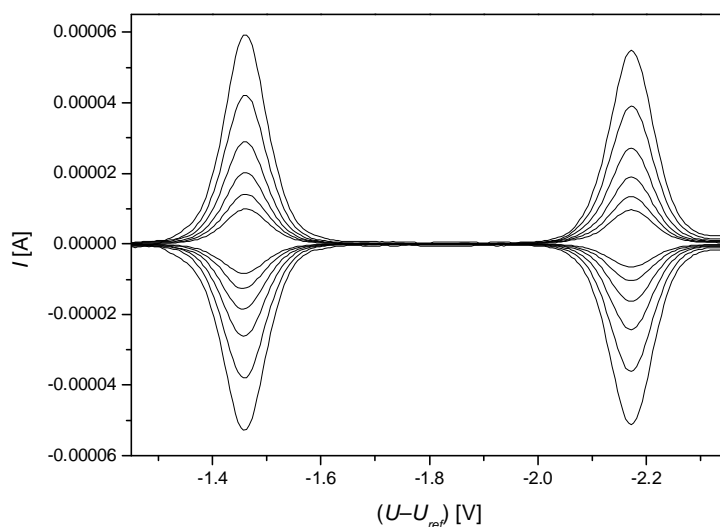


Abb. 27 zyklische Square-Wave-Voltammogramme von **3b** (800, 400, 200, 100, 50, 25 Hz)

Komplex	$U_1^{1/2}$	$U_2^{1/2}$	K_{SEM}
3a	-1.015 V	-1.670 V	$1.26 \cdot 10^{11}$
3b	-1.460 V	-2.175 V	$1.26 \cdot 10^{12}$
3c	-1.455 V	-2.175 V	$1.58 \cdot 10^{12}$

Tab. 3 Halbstufenpotentiale und Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} von **3a-c**

Wenn man nur die erste Reduktion misst, d.h. die Spannung umkehrt, bevor es zur zweiten Reduktion kommt, stimmen die experimentell erhaltenen Kurven sehr gut mit theoretisch simulierten Kurven überein, bei denen man von einem schnellen, vollständig reversiblen Ein-Elektronen-Übertragungsschritt, gefolgt von einem langsamen Zerfall 1. Ordnung der einfach reduzierten Spezies, ausgeht (Abb. 29). Damit kann man bezüglich des ersten Elektronenübertragungsschrittes, auch mit Square-Wave-Frequenzen von bis zu 1000 Hz, keine Abweichung von einem Nernst'schen Verhalten beobachten. Vergrößert man nun den Potentialbereich um auch die zweite Reduktion zu messen, stellt man fest, dass dieser zweite Reduktionsschritt einen Effekt auf die Reoxidation hat. Während das Verhältnis der Peaks von Kathoden- und Anodenstrom bei dem ersten Elektronenübertragungsschritt ungefähr 1 ist, trifft dies für den zweiten Elektronenübertragungsschritt nicht zu. Zur Verdeutlichung des Sachverhaltes ist das zyklische Square-Wave-Voltammogramm von Verbindung **3b**, gemessen mit einer Frequenz von 25 Hz, in Abb. 28 dargestellt.

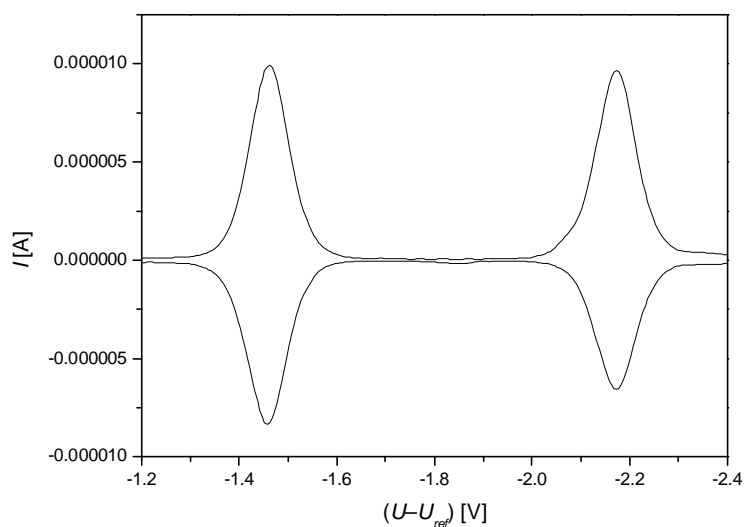


Abb. 28 zyklisches Square-Wave-Voltammogramm von **3b** (25 Hz)

Es wird angenommen, dass sich aus der zweifach reduzierten Spezies (R_2) des 4*H*-Imidazols ein Intermediat (P_2) bildet, aus dem in einer nachfolgenden Reaktion die einfach reduzierte Spezies (R_1) wieder hervorgeht. Aufgrund dieser Annahmen und der experimentellen Befunde konnte das folgende Reaktionsschema entwickelt werden:

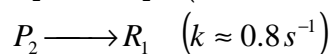
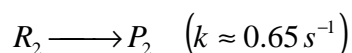
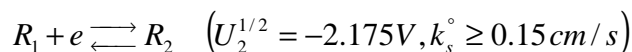
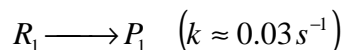
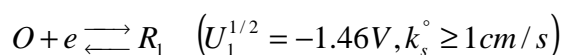


Abb. 29 Reaktionsschema für eine sehr gute Übereinstimmung zwischen simulierter und experimenteller Kurve

Mit Hilfe dieses Schemas wurden Kurven simuliert, welche sehr gut mit den gemessenen Kurven übereinstimmen.

Wie in Kapitel 3.1 erwähnt, wurden die Pd(II)-Komplexe **3** bezüglich ihrer katalytischen Aktivität in einer Kreuzkopplung untersucht. Als Testreaktion wurde die HECK-Reaktion gewählt und als Palladiumkomponente kam Komplex **3a** zum Einsatz. Die Reaktionsbedingungen, die Probennahme und die quantitative Analyse mittels

3. Spezieller Teil

Gaschromatographie sind dem Experimentellen Teil zu entnehmen. Im Folgenden ist das Reaktionsschema dieser HECK-Reaktion dargestellt:

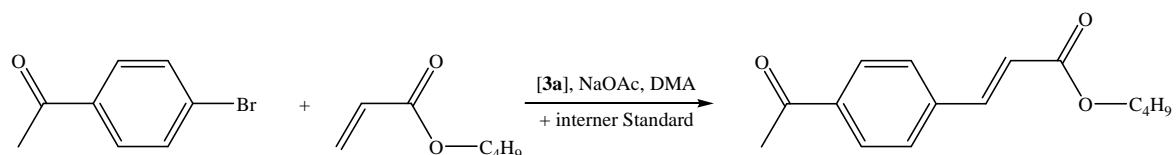


Abb. 30 Heck-Reaktion (Testreaktion)

Es stellte sich heraus, dass Verbindung **3a** als Präkatalysator die HECK-Reaktion katalysiert. In Tab. 4 sind die Umsätze zu zwei verschiedenen Zeitpunkten aufgeführt:

Reaktionszeit [min]	Umsatz [%]
45	30
120	60

Tab. 4 Umsätze der HECK-Reaktion

Während der Reaktion veränderte sich die Farbe der Suspension von rosa über hell violett nach gelb. Somit kann man von Verbindung **3a** wirklich nur als Präkatalysator sprechen. Weitere Untersuchungen der katalytischen Aktivität der vorliegenden Komplexe **3** wurden nicht durchgeführt.

3.1.2.2. Pd(II)-acac-Komplex

Im vorangegangenen Kapitel wurde ausführlich auf Synthese und Eigenschaften von 4*H*-Imidazol-Pd(II)-allyl-Komplexen **3** eingegangen. Natürlich können auch andere Pd(II)-Verbindungen als Precursor für 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplexe verwendet werden. Im Folgenden ist die Komplexbildung des 4*H*-Imidazoles **1b** mit Palladium(II)-acetylacetonat zum entsprechenden 4*H*-Imidazol-Pd(II)-acac-Komplex **4b** dargestellt. In diesem Zusammenhang kann der Einfluss des Co-Liganden am Pd(II)-Zentrum auf Pd(II)-Komplexe des 4*H*-Imidazols untersucht werden.

Wie in Abb. 31 dargestellt, wurden die Edukte in einer thermischen Reaktion zum entsprechenden 4*H*-Imidazol-Pd(II)-acac-Komplex **4b** umgesetzt:

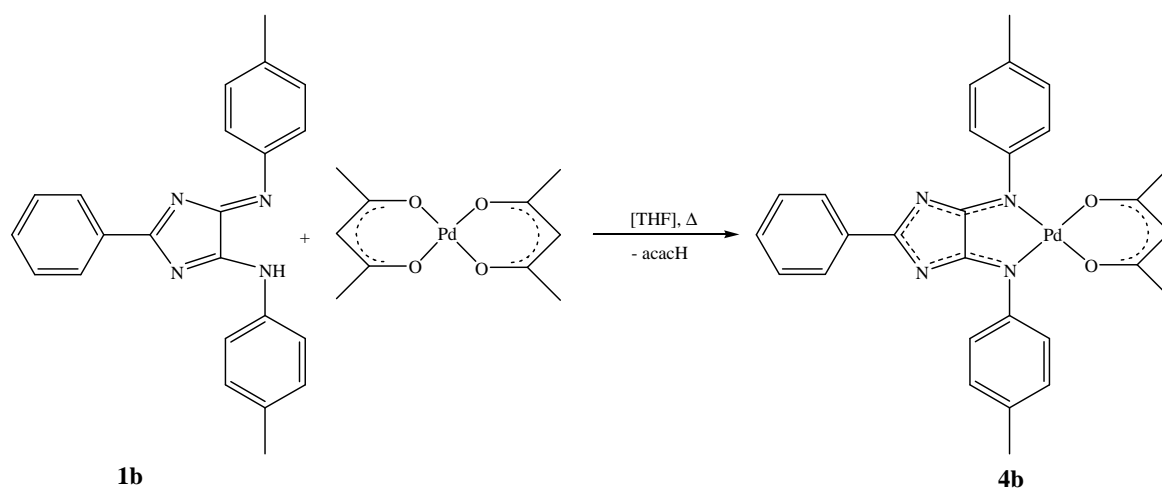


Abb. 31 Reaktionsschema des 4*H*-Imidazol-Pd(II)-acac-Komplexes **4b**

Die Komplexierung mit Palladium(II)-acetylacetonat wird ohne Zusatz einer Hilfsbase realisiert, da unter thermischer Belastung ein Acetylacetonat-Ligand abgespalten wird und dieser das 4*H*-Imidazol deprotoniert. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhielt man den Komplex **4b** in guten Ausbeuten. Analog zu den 4*H*-Imidazolkomplexen **3** handelt es sich bei Komplex **4b** um eine stabile Verbindung, welche an Luft gelagert werden kann und auch unter thermischer Belastung, z.B. als Lösung in CH₂Cl₂, THF oder Toluol, über längere Zeit stabil ist.

Um den Einfluss des Co-Liganden am Palladium(II)-Zentrum zu untersuchen sind im Folgenden die Absorptionsmaxima und die zwei Reduktionspotentiale für die Komplexe **3b** und **4b** gegenübergestellt.

Komplex	λ_{max}^1 (lg ϵ)	λ_{max}^2 (lg ϵ)	E_{red}^1	E_{red}^2
3b	560 nm (4.0)	600 nm (4.0)	- 1.46 V	- 2.18 V
4b	559 nm (3.8)	598 nm (3.8)	- 1.44 V	- 2.01 V

Tab. 5 Vergleich der Komplexe **3b** und **4b**

Tab. 5 zeigt, dass die Komplexe **3b** und **4b** hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften vergleichbar sind. Auch besitzen beide Komplexe nahezu identische λ_{max} -Werte. Lediglich die lg ϵ -Werte von **4b** sind, verglichen mit **3b**, niedriger.

Von Komplex **4b** konnten außerdem Kristalle erhalten werden, die einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren:

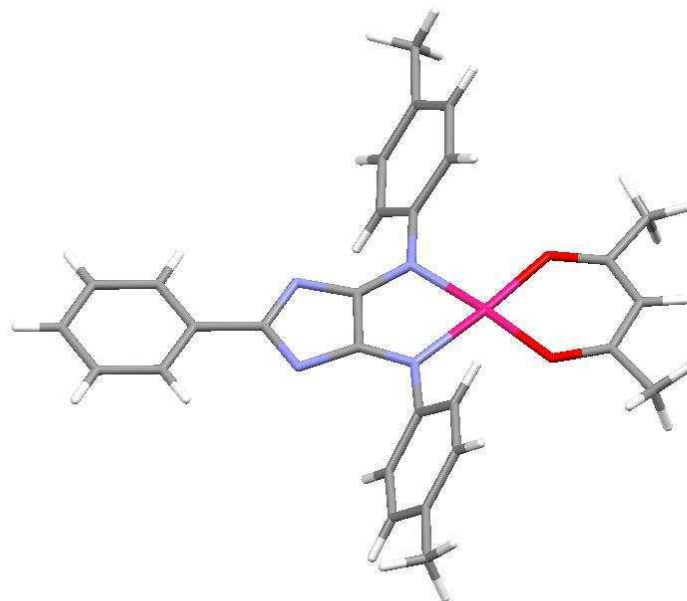


Abb. 32 Molekülstruktur des Komplexes **4b**

Wie Abb. 32 zeigt, wird das Palladium(II)-Zentrum quadratisch-planar koordiniert und liegt, sowohl mit dem Acetylacetonat-Ligand, als auch mit der Imidazoleinheit und dem Phenylrest (Ar^1 -Position) in einer Ebene. Lediglich die beiden 4-Tolylreste (Ar^2) sind um $47,8^\circ$ aus der Ebene gedreht. Der Komplex ist symmetrisch und besitzt eine C_2 -Achse. Obgleich von Komplex **3b** keine Kristalle erhalten werden konnten, die einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren, kann die Molekülstruktur von Komplex **4b**, mit der Molekülstruktur von Komplex **3g** (Abb. 24) verglichen werden, da lediglich der Rest in Ar^1 -Position differiert. Bei diesem Vergleich stellt man fest, dass beide Komplexe im Festkörper dieselbe Raumgruppe (P-1, Nr.2) besitzen und somit eine nahezu identische Geometrie aufweisen. In beiden Fällen werden die Ar^2 -Reste, infolge der Komplexbildung, aus der Ebene gedreht, welche durch das Metall, den Co-Liganden und den 4*H*-Imidazolatlignand aufgespannt wird. Die daraus resultierenden Torsionswinkel von $44,5^\circ$ (**3g**) und $47,8^\circ$ (**4b**) sind miteinander vergleichbar.

3.1.2.3. Pd(II)-Komplex mit zwei 4*H*-Imidazolliganden

Als dritte Spezies zur modellartigen Komplexierung des 4*H*-Imidazols **1b** kam Palladium(II)-acetat zum Einsatz. Ligand und Metallkomponente wurden in THF unter Zusatz von Triethylamin bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsschema ist in Abb. 33 dargestellt:

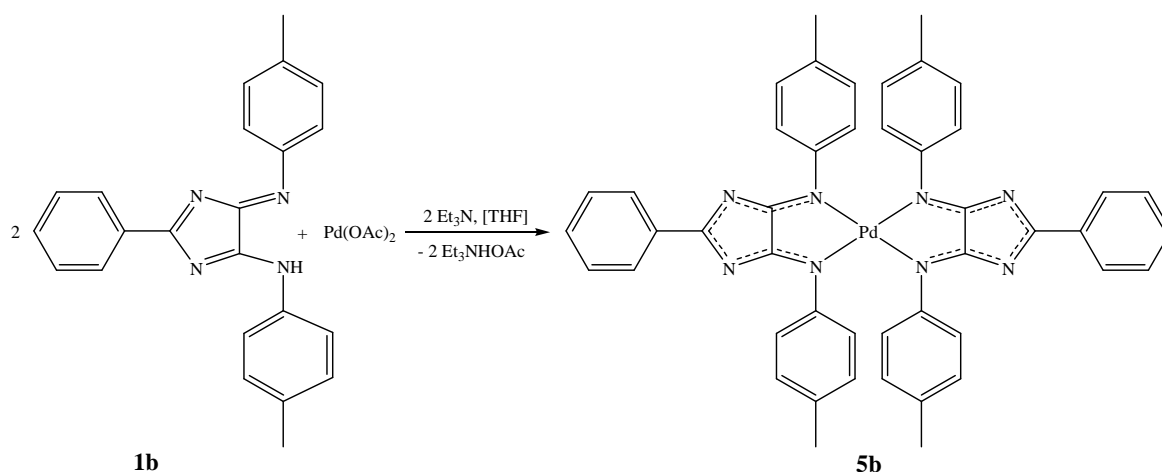


Abb. 33 Reaktionsschema des Pd(II)-Komplexes **5b**

Wie Abb. 33 zu entnehmen ist, wurde nicht der erwartete 4*H*-Imidazol-Pd(II)-acetat-Komplex erhalten, sondern man gelangt unter diesen Bedingungen zu einem 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplex **5b**, der zwei 4*H*-Imidazole als Liganden trägt und damit das Palladiumanalogon des von ATZRODT synthetisierten Zinkkomplexes^[92] (siehe Kapitel 2.2.3) darstellt. Interessanterweise ist Komplex **5b**, verglichen mit dem Zinkkomplex, sehr gut in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich. Dies könnte eine Folge der Koordinationsgeometrie am Metallzentrum sein. So wird das Pd-Zentrum in **5b** quadratisch-planar, das Zn-Zentrum in dem Komplex von ATZRODT jedoch tetraedrisch koordiniert. Komplex **5b** wurde vollständig charakterisiert und ist mit den Allyl-Pd(II)-Komplexen **3** von 4*H*-Imidazolen, hinsichtlich Löslichkeit und Stabilität, vergleichbar.

Ein interessanter Effekt ist jedoch im UV/Vis-Spektrum zu beobachten. Hier wird das Absorptionsmaximum, verglichen mit dem des entsprechen 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplexes **3b**, bathochrom um 30 nm verschoben. Es ergibt sich somit folgender Gang in den Absorptionsmaxima von Ligand, Allyl-Pd(II)-Komplex und Pd(II)-Komplex mit zwei 4*H*-Imidazolliganden:

	4 <i>H</i> -Imidazol 1b	4 <i>H</i> -Imidazol-Pd(II)-allyl-Komplex 3b	Pd(II)-Komplex 5b
λ_{\max} (log ϵ)	490 (4.3), 517 (4.2)	600 nm (4.0)	630 nm (3.9)

Tab. 6 Absorptionsmaxima von **1b**, **3b** und **5b**

3. Spezieller Teil

Wie dieses Kapitel zeigen konnte, ist es in Abhängigkeit der Edukte und Reaktionsbedingungen auch möglich, Palladium(II)-Komplexe von 4*H*-Imidazolen zu synthetisieren, in denen zwei 4*H*-Imidazole als Liganden fungieren. Verglichen mit den oben erwähnten Zn(II)-Komplexen erhält man durch die Verwendung von Palladium als Metallzentrum einen gut löslichen Pd(II)-Komplex mit zwei 4*H*-Imidazolliganden, welcher darüber hinaus relativ langwellig absorbiert (siehe Tab. 6).

3.2. Pd-Komplexe bekannter 4*H*-Imidazole mit mehreren Koordinationsstellen

In Kapitel 3.1 konnte gezeigt werden, dass sich 4*H*-Imidazole sehr gut als Liganden für Metallkomplexe eignen und die resultierenden Komplexe sehr stabil sind. Ziel war es nun Systeme zu schaffen, die über weitere Koordinationsstellen verfügen. Dies wäre vor allem im Hinblick auf die Synthese hetero-bimetallischer Komplexe von Interesse. Dazu wurden zunächst bekannte 4*H*-Imidazole mit mehreren Koordinationsstellen auf ihre Komplexbildungseigenschaften untersucht.

Aus früheren Arbeiten waren bereits fünf verschiedene 4*H*-Imidazole bekannt, welche über zwei Koordinationsstellen verfügen und somit beim Aufbau hetero-bimetallischer Komplexe Anwendung finden könnten. Dabei handelt es sich zum einen um die 1,4-*Bis*-[5-(arylamino)-4-(arylimino)-4*H*-imidazol-2-yl]-benzen-Derivate (*Bis*-4*H*-imidazole) **6bb** und **6x**,^[64] **6cc**^[87] und **6y**,^[91] und zum anderen um das 2-(2-Pyridyl)-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol **1h**, welches GEBAUER^[73] ausgehend von 2-Amidinopyridiniumhydrochlorid erstmals herstellte (Abb. 34):

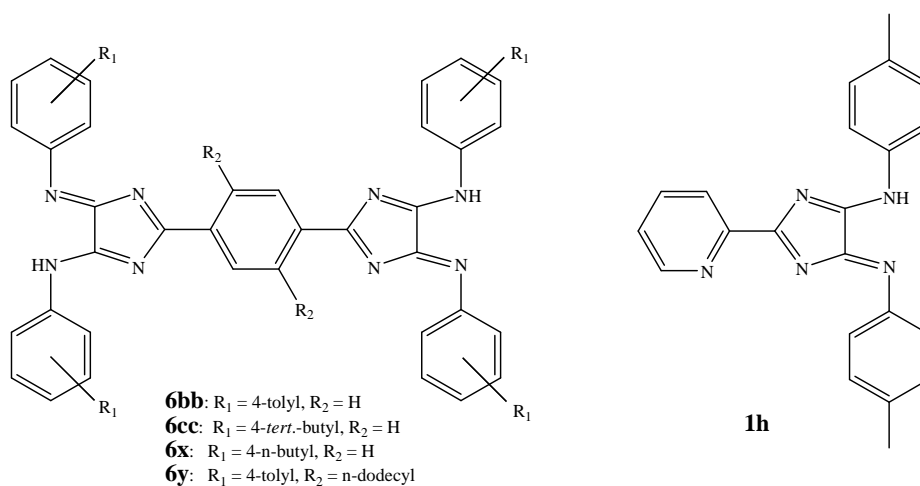


Abb. 34 bekannte 4*H*-Imidazole mit zwei Koordinationsstellen

Die *Bis*-4*H*-imidazole **6** verfügen über zwei identische Koordinationssphären. In einer ersten Reaktion wurde der Ligand **6bb** mit einer äquimolaren Menge an Allylpalladium(II)chlorid (dimer), bezogen auf Palladium, und Triethylamin als Hilfsbase in THF zur Reaktion gebracht. Diese Reaktionsbedingungen sind identisch mit den in

3. Spezieller Teil

Kapitel 3.1.2.1 beschriebenen und sollten auch in diesem Fall in einer schnellen Reaktion zur gewünschten einfach komplexierten Verbindung führen.

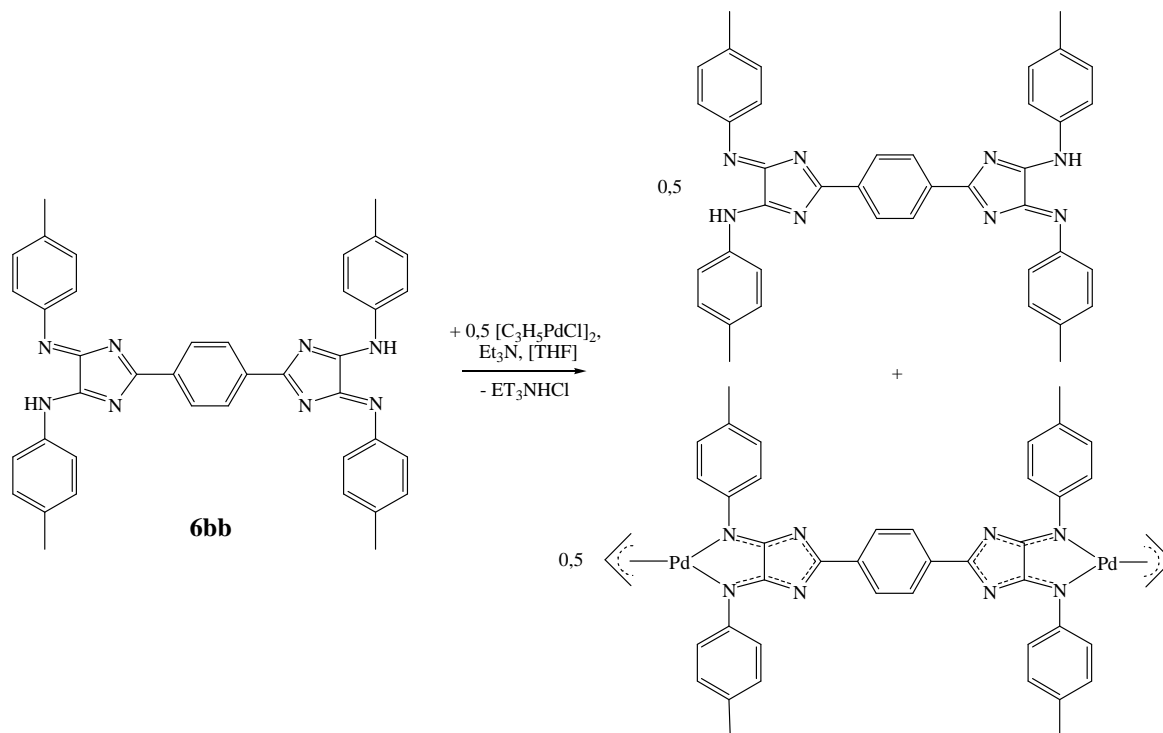


Abb. 35 Reaktionsschema des Umsatzes von **6bb** mit Allylpalladium(II)chlorid (dimer)

Wie Abb. 35 zu entnehmen ist, war es unter diesen Bedingungen nicht möglich den gewünschten mono-Pd(II)-Komplex des *Bis-4H*-imidazols **6bb** zu erhalten. Stattdessen erhält man ein Produktgemisch aus unumgesetztem Ligand und einem homobimetallischen Komplex, was Massen- und NMR-Spektren belegen (Abb. 36, Abb. 37):

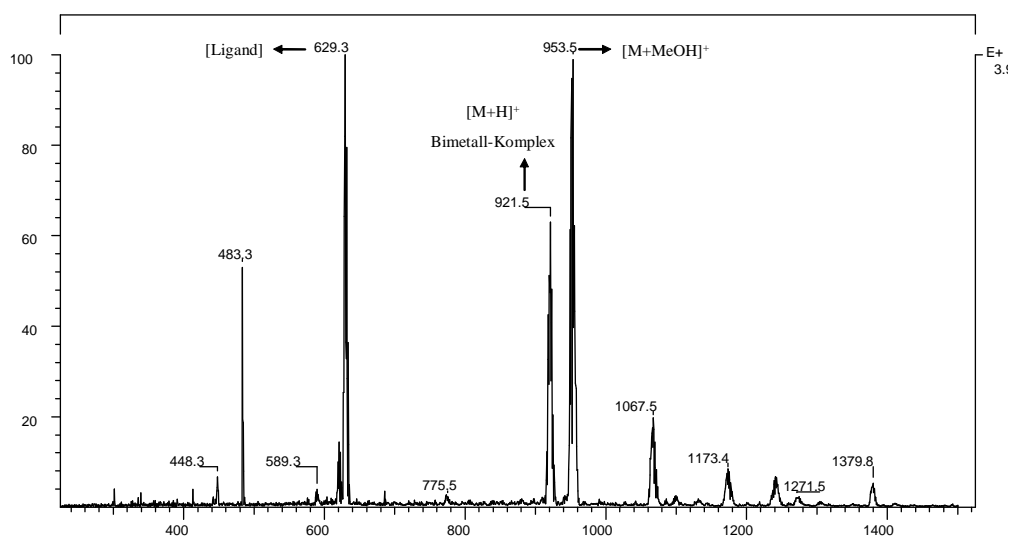


Abb. 36 Massenspektrum der Reaktion von **6bb** mit Allyl-Pd(II)chlorid (dimer)

3. Spezieller Teil

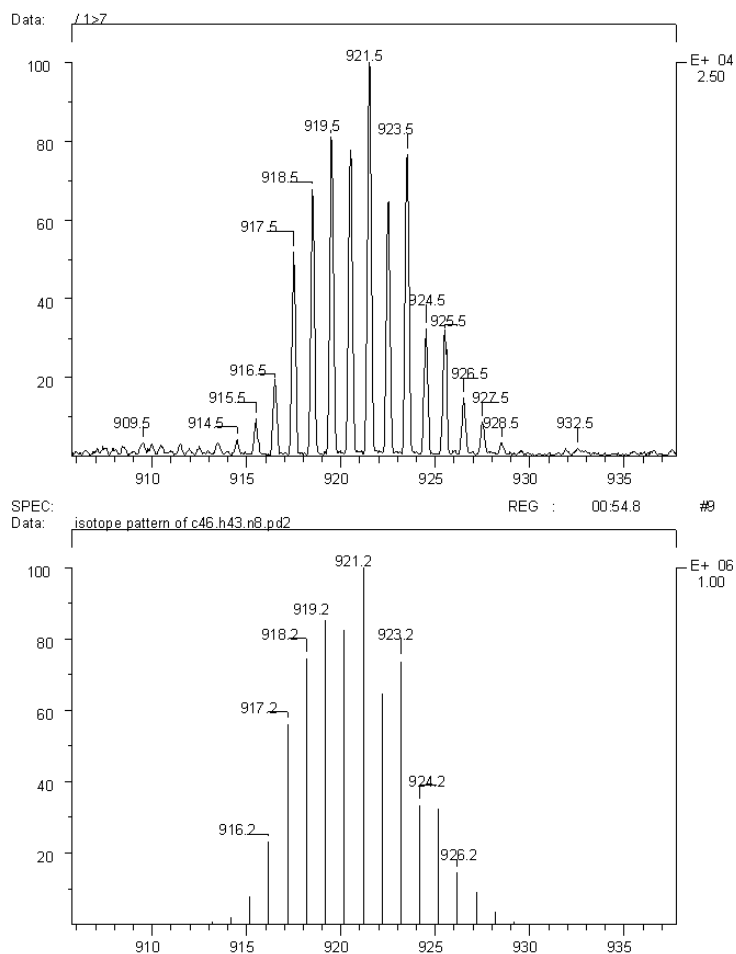


Abb. 37 Isotopenmuster des $[M+H]^+$ -Peak des bimetallichen Komplex und berechnetes Isotopenmuster

Der homo-bimetalliche Komplex stellt eine schwer lösliche Verbindung dar und konnte nicht analytisch rein erhalten werden.

In einem zweiten Versuch sollte eine Differenzierung der beiden Koordinationssphären durch die Verwendung äquimolarer Mengen einer starken Base erreicht werden. Die zugrunde liegende Idee war dabei, durch eine selektive Deprotonierung einer NH-Funktion, die beiden Koordinationssphären bezüglich ihrer elektronischen Natur und im Hinblick auf eine nachfolgende Komplexbildung mit Allylpalladium(II)chlorid (dimer) zu differenzieren. Unter inerten Bedingungen und unter Verwendung von Argon als Schutzgas wurde eine Lösung der Verbindung **6bb** in THF vorgelegt und anschließend mit einer äquimolaren Menge von *n*-BuLi bei Raumtemperatur versetzt. Die Veränderung der Farbe der Lösung von rot nach tiefviolett zeigt die erfolgreiche Deprotonierung des 4*H*-Imidazols an. Danach wurde eine Lösung einer stöchiometrischen Menge von Allylpalladium(II)chlorid (dimer) in THF hinzu gegeben und die Reaktionsmischung für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

3. Spezieller Teil

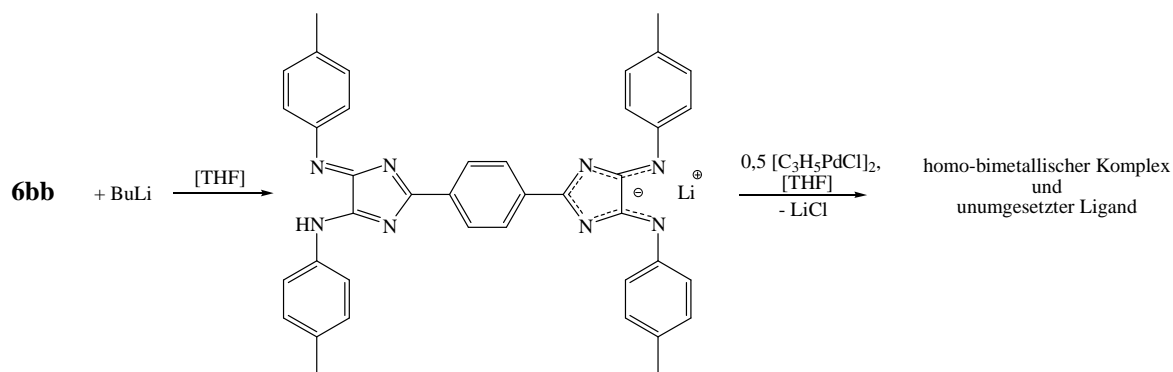


Abb. 38 Komplexierungsversuch am einfach deprotonierten Liganden **6bb**

Nach Aufarbeitung und Auswertung der Massen- und NMR-Spektren konnte festgestellt werden, dass der gewünschte Komplex auch unter diesen Bedingungen nicht gebildet und analog zu der vorstehend geschilderten Reaktion auch hier ein Produktgemisch aus Ligand und homo-bimetallischen Komplex erhalten wurde. Ebenso waren Variationen der Reaktionszeit und Deprotonierung des Liganden bei tiefen Temperaturen (-78 °C) ohne Erfolg. Neben den beschriebenen Bedingungen wurden auch Reaktionen mit substöchiometrischen Mengen an Allylpalladium(II)chlorid (dimer) sowie Komplexierungsversuche in stark verdünnten Lösungen durchgeführt, die ebenfalls nicht zum gewünschten Ziel führten.

Des Weiteren wurde der erstmals von GEBAUER synthetisierte Ligand **1h** als zweiter Vertreter bereits bekannter 4*H*-Imidazole mit mehreren Koordinationsstellen in Komplexierungsreaktionen als Ligand getestet. Neben der peripheren Amin-Imin-Substruktur des 4*H*-Imidazoles bildet der 2-Pyridylrest zusammen mit dem N-Atom des Imidazolrings ein Diazadien und könnte somit als zweite Koordinationsstelle für Metalle dienen. Die unterschiedlichen Koordinationssphären der Verbindung **1h** sollten eine selektivere Komplexierung zu einem mono-Metallkomplex zulassen.

Unter Standardbedingungen (THF/Et₃N) wurde der Ligand **1h** mit einer äquimolaren Menge an Allylpalladium(II)chlorid (dimer), bezogen auf Palladium, bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Während die Reaktionsmischung über Nacht gerührt wurde, fiel ein Niederschlag aus, welcher nach Aufarbeitung und Analyse als homo-bimetallischer Komplex **7h** identifiziert werden konnte (Abb. 39):

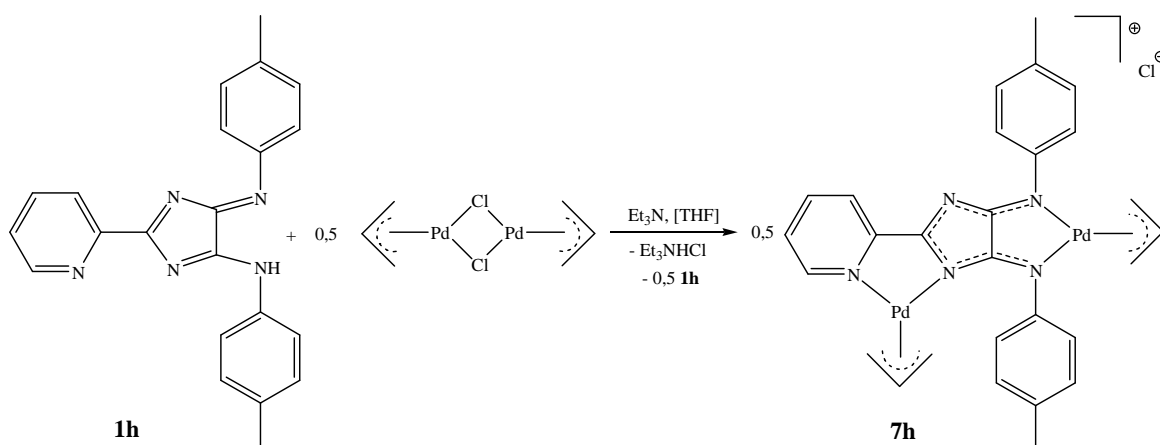


Abb. 39 Reaktionsschema der Komplexbildung von **1h** mit Allylpalladium(II)chlorid (dimer)

Wie Abb. 39 zeigt, tendiert unter diesen Bedingungen auch Ligand **1h** zur Bildung eines homo-bimetallischen Komplexes, welcher isoliert und vollständig analysiert werden konnte. Die Stöchiometrie der Edukte wurde in nachfolgenden Reaktionen den gefundenen Ergebnissen angepasst. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann man deutlich die zwei verschiedenen Allyl-Systeme des Komplexes **7h** erkennen. Durch weitere NMR-Experimente (z.B. selektives TOCSY) konnte darüber hinaus festgestellt werden, dass das Allyl-System des Metallfragmentes, welches in die 1,4-Diazadien-Sphäre koordiniert, vier verschiedene Signale für die CH_2 -Protonen liefert. Zusätzlich zur Aufspaltung aufgrund der *cis*- und *trans*-Kopplung in diesen starren Allyl-Systemen trägt noch die unterschiedliche räumliche und damit elektronische Umgebung bei. Das relativ kleine und koordinierende Chlorid-Gegenion in dem einfach positiv geladenen Komplex **7h** kann für NMR-Experimente, durch Umsetzung mit dem entsprechenden Silbersalz, gegen das nicht koordinierende Hexafluorophosphat-Anion ausgetauscht werden, um so schärfere Signale und kleinere Linienbreiten zu erhalten. Das UV/Vis-Spektrum des Komplexes ist vergleichbar mit denen der 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplexe **3** und zeigt ein breites Absorptionsmaximum zwischen 550 und 620 nm.

Obwohl bei Ligand **1h** zwei unterschiedliche Koordinationssphären vorliegen, gelang es nicht diese selektiv zu komplexieren. Wie auch bei den Komplexbildungsversuchen von **6bb** wurden verschiedene Reaktionsbedingungen getestet, ohne jedoch einen der beiden möglichen mono-Metallkomplexe zu erhalten. Auch eine Komplexbildung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, in der Hoffnung eine der beiden Koordinationsstellen würde bevorzugt und deutlich schneller komplexiert werden, war nicht erfolgreich und man gelangte auch auf diesem Weg ausschließlich zum homo-bimetallischen Komplex **7h**.

3.3. Neuartige 4*H*-Imidazole

Die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel machen deutlich, dass es notwendig ist, neue 4*H*-Imidazole zu synthetisieren, welche über reaktive funktionelle Gruppen verfügen, die es erlauben weitere Koordinationsstellen sukzessiv und selektiv aufzubauen. Außerdem wäre es interessant 4*H*-Imidazole darzustellen, welche Substituenten in 2- und 6-Position der Ar²-Reste besitzen, um so Liganden zu generieren, die einen erhöhten sterischen Anspruch bezüglich einer Komplexierung der 4*H*-Imidazol-Koordinationsphäre aufweisen.

3.3.1. Funktionalisierte 4*H*-Imidazole

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 erwähnt, existieren vier verschiedene, synthetisch breit anwendbare Wege (Weg **A** – **D**) um zu 4*H*-Imidazolen zu gelangen. Dabei findet Weg **C** Anwendung, wenn man zu 4*H*-Imidazolen gelangen möchte, die in Ar¹-Position lediglich einen unsubstituierten Phenylrest tragen. Diese Route wird bei der Synthese der 4*H*-Imidazole in Kapitel 3.3.2 besprochen und dort näher erläutert. Ist es nicht möglich einen gewünschten Ar²-Rest über die entsprechenden Oxalsäure-*bis*-imidoylchloride **IV**, bzw. Oxalsäure-*bis*-amidine **V** einzuführen, kann dies über Weg **D** erfolgen, welcher in Kapitel 3.8.2 detailliert beschrieben wird.

Weg **A** und Weg **B**, bei denen kommerziell günstige aromatische Nitrile oder Carbonsäuren, bzw. Carbonsäurechloride ohne α -Wasserstoffatom als Edukte zum Einsatz kommen, wurden erst durch die hier vorliegende Arbeit als leistungsfähige Synthesestrategien für neuartige 4*H*-Imidazole etabliert. In Abb. 40 werden beide Wege näher erläutert:

3. Spezieller Teil

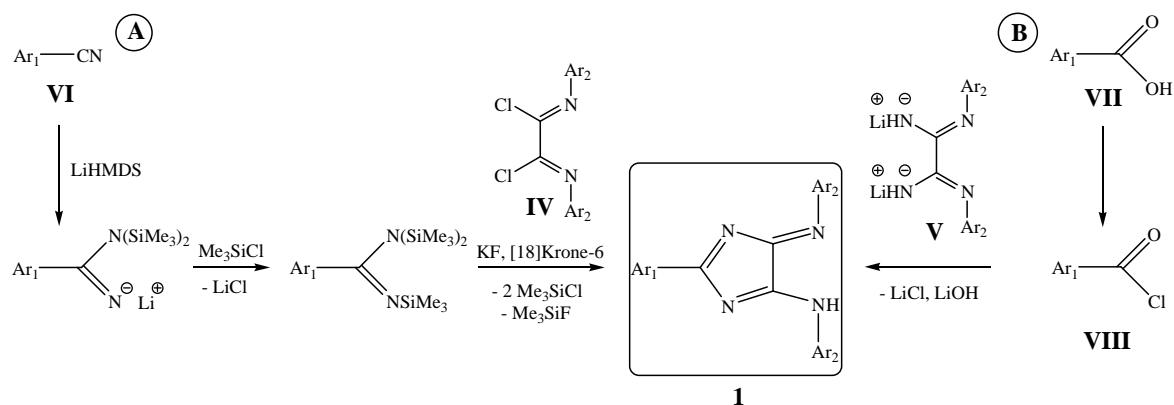


Abb. 40 Synthesewege (A und B) für neuartige 4H-Imidazole **1**

Gemäß Weg **A** wird im ersten Schritt LiHMDS an das aromatische Nitril **VI** addiert. Anschließend wird das entstandene Salz mit Chlortrimethylsilan in das persilylierte Amidin umgewandelt, welches dann im letzten Schritt durch die Verwendung von $\text{KF}/[\text{18}]\text{Krone-6}$ entschützt und gleichzeitig mit dem Oxalsäure-*bis*-imidoylchlorid **IV** zum 4H-Imidazol **1** zyklisiert wird. Da der Zyklisierungsprozess relativ langsam verläuft, muss die Reaktionsmischung in jedem Fall für mindestens 12 Stunden gerührt werden. Der Vorteil dieser Variante besteht darin, dass es sich hierbei um eine „Eintopfreaktion“ handelt und somit die einzelnen Zwischenstufen nicht isoliert werden müssen. Der Nachteil liegt eindeutig in den langen Reaktionszeiten und den, verglichen mit Weg **B**, meist geringeren Ausbeuten.

Weg **B** startet entweder bei aromatischen Säurechloriden **VIII** oder den entsprechenden Carbonsäuren **VII**, welche nach bekannten Vorschriften zur Chlorierung in die notwendigen Säurechloride **VIII** umgewandelt werden. Diese Säurechloride werden dann fest oder als Lösung in THF zu einer Lösung von deprotoniertem Oxalsäure-*bis*-amidin **V** gegeben. Ein abrupter Farbumschlag nach tief-violett zeigt die erfolgreiche Bildung des deprotonierten 4H-Imidazols **1** an. Im Zuge der Aufarbeitung (säulenchromatographisch, Verwendung wasserhaltiger Lösungsmittel) wird dieses dann protoniert und man erhält die gewünschte neutrale Form des 4H-Imidazols **1**. Weg **B** durchläuft somit weniger Zwischenstufen und ist, verglichen mit Weg **A**, die schnellere Variante, um in meist höheren Ausbeuten zum gewünschten 4H-Imidazol zu gelangen.

Sind also beide Wege möglich, um ein bestimmtes 4H-Imidazol zu synthetisieren, ist Weg **B** dem Weg **A** vorzuziehen (Kapitel 3.8.2).

Basierend auf diesen beiden Möglichkeiten, sollte 4-Cyanbenzoesäure ein viel versprechendes Edukt für die Synthese funktionalisierter 4H-Imidazole darstellen. Die

3. Spezieller Teil

beiden unterschiedlichen funktionellen Gruppen sollten es dabei ermöglichen, sukzessive zwei unterschiedliche 4*H*-Imidazolsysteme in einer Verbindung aufzubauen.

In einer ersten Reaktion wurde so, ausgehend von 4-Cyanbenzoesäure und analog zu Weg **B**, das funktionalisierte 2-(4-Cyanophenyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol **1i** mit einer Ausbeute von 55% dargestellt (Abb. 41).

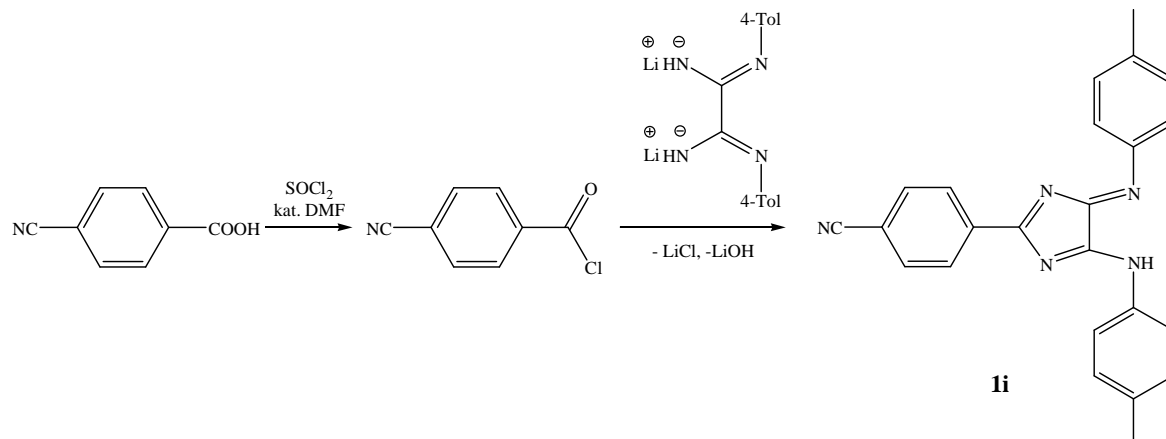


Abb. 41 Reaktionsschema für die Synthese des funktionalisierten 4*H*-Imidazols **1i**

Zur Synthese des 2-(4-Carboxyphenyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol **1j** wurde Weg **A** besprochen und 4-Cyanbenzoesäure diente ebenfalls als Edukt (Abb. 42):

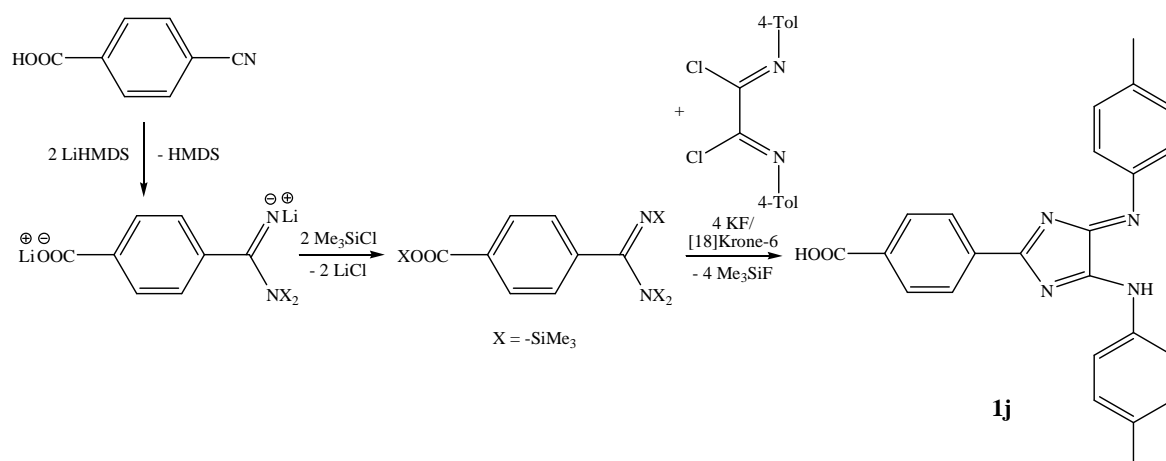


Abb. 42 Reaktionsschema für die Synthese des funktionalisierten 4*H*-Imidazols **1j**

Wie Abb. 42 zu entnehmen ist, benötigt man im ersten Schritt die doppelte molare Menge an LiHMDS, da dieses als starke Base auch die Carboxy-Funktion deprotoniert. Deshalb ist auch in den folgenden Reaktionsschritten die Stöchiometrie genau zu beachten, da im Falle einer Silylierung der Carboxy-Funktion diese auch wieder desilyliert werden muss,

3. Spezieller Teil

um zum gewünschten *4H*-Imidazol **1j** zu gelangen. Verbindung **1j** konnte in einer Ausbeute von 25% erhalten werden.

Ein weiteres funktionalisiertes *4H*-Imidazol wurde ausgehend von 4-(Trimethylsilylethynyl)-benzonitril^[95] synthetisiert. Die Idee bestand darin, die Nitril-Funktion nach Weg A zum entsprechenden *4H*-Imidazol umzusetzen und im letzten Reaktionsschritt gleichzeitig die Dreifachbindung, durch die Verwendung einer erhöhten Menge an KF/[18]Krone-6, zu entschützen. Wie sich nach Aufarbeitung und Analyse der Reaktionsprodukte herausstellte, gelang es zwar die *4H*-Imidazolsphäre aufzubauen, aber nicht die Trimethylsilylschutzgruppe der Dreifachbindung unter den angegebenen Bedingungen abzuspalten. So wurde das 2-(4-Trimethylsilylethynylphenyl)-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-*4H*-imidazol **1k** als Reaktionsprodukt erhalten. Das Reaktionsschema ist in Abb. 43 dargestellt:

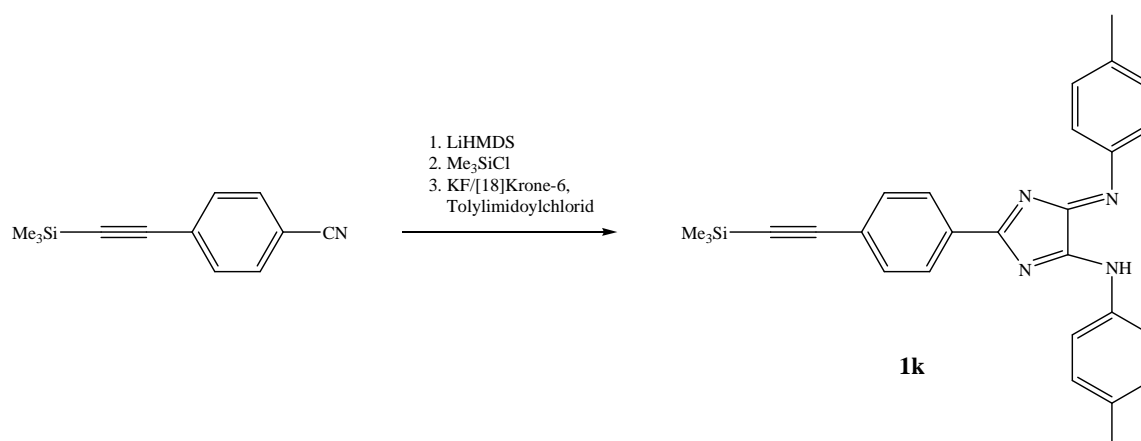


Abb. 43 Reaktionsschema für die Synthese des funktionalisierten *4H*-Imidazols **1k**

In einer Folgereaktion gelang es, unter veränderten Bedingungen der Desilylierung, die Dreifachbindung zu entschützen. Dabei wird das *4H*-Imidazol **1k** in trockenem CH_2Cl_2 gelöst und die resultierende Lösung mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Über eine Spritze dosiert man anschließend die äquimolare Menge einer 1M Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid (in THF) hinzu (Abb. 44).

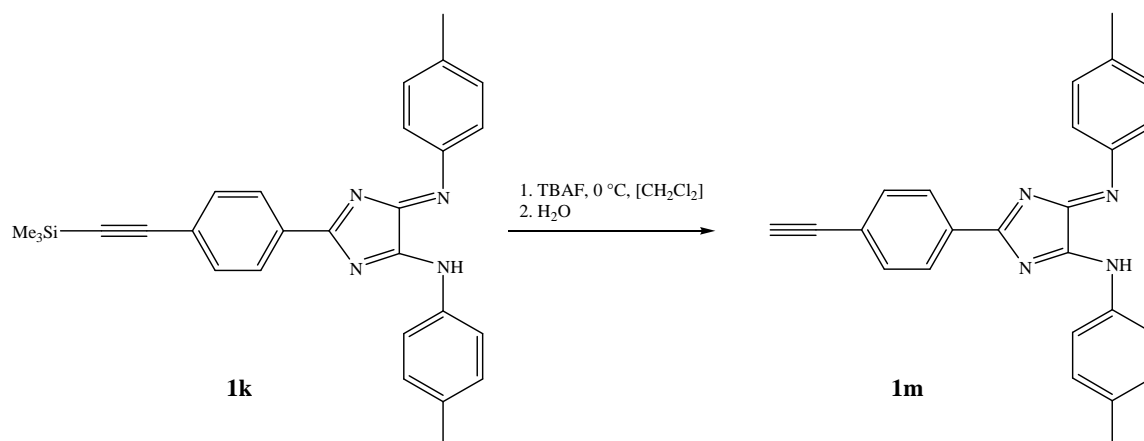


Abb. 44 Desilylierung von **1k** zum entsprechenden 4*H*-Imidazol **1m**

Nach Zugabe des Tetrabutylammoniumfluorids verändert sich die Farbe der Lösung abrupt von rot nach tief-violett, was der Farbe eines, an der Amin-Funktion, deprotonierten 4*H*-Imidazols und damit der Azaoxonol-Form entspricht. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich eine intermolekulare Protonenübertragung. Dabei fungiert das durch die Reaktion mit Tetrabutylammoniumfluorid erhaltene Acetylid als Base, welche intermolekular ein anderes 4*H*-Imidazolmolekül deprotoniert. Durch die Bedingungen der Aufarbeitung erhält man dann die protonierte Spezies, d.h. das neutrale 4*H*-Imidazol **1m** in nahezu quantitativer Ausbeute.

Für das, in Kapitel 3.2 vorgestellte, 4*H*-Imidazol **1h**^[73] gelang es im Rahmen dieser Arbeit eine optimierte Synthese zu entwickeln. Dabei geht man von 2-Cyanopyridin aus und stellt im ersten Schritt, über den entsprechenden Imidoester durch Reaktion des Nitrils mit Natriummethanolat in Methanol und anschließender Aminolyse mit NH₄Cl, das Pyridyl-2-carbamidin her,^[96] welches dann mit Oxalsäure-*bis*-(4-tolyl)-imidoylchlorid, nach Weg C, zum 4*H*-Imidazol **1h** zyklisiert wird (Abb. 45).

3. Spezieller Teil

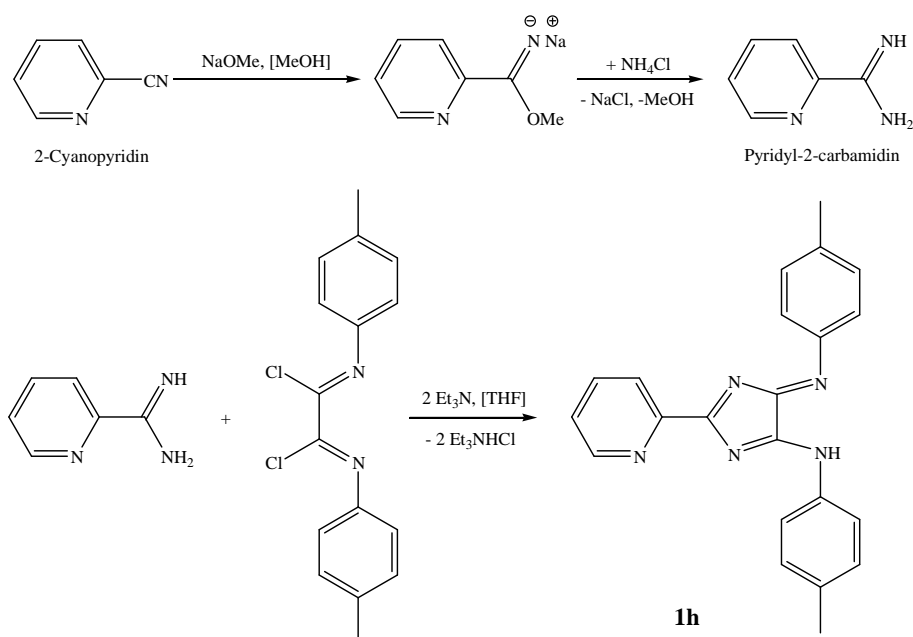


Abb. 45 Reaktionsschema für die Synthese des 4*H*-Imidazoles **1h**

Die funktionalisierten 4*H*-Imidazole **1h**, **1i**, **1j**, **1k** und **1m** sind in ihren Eigenschaften, z.B. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, Stabilität und Farbe mit bekannten 4*H*-Imidazolen vergleichbar. In Tab. 7 sind die Absorptionsmaxima von drei dieser neuen Verbindungen aufgeführt:

	λ_{max}^1 (lg ϵ)	λ_{max}^2 (lg ϵ)
1i	504 nm (4.1)	530 nm (4.0)
1j	496 nm (4.2)	523 nm (4.1)
1m	498 nm (4.2)	526 nm (4.1)

Tab. 7 Absorptionsmaxima der 4*H*-Imidazole **1i**, **1j** und **1m**

Damit konnte demonstriert werden, dass 4-Cyanbenzoesäure sehr gut als Edukt geeignet ist, um sukzessive zwei 4*H*-Imidazolsphären aufzubauen, da sich beide funktionelle Gruppen zu einem 4*H*-Imidazol umsetzen lassen. Auf die Folgechemie mit und an den entsprechenden 4*H*-Imidazolen **1i** und **1j** wird in den Kapiteln 3.4 und 3.5 eingegangen.

Der Aufbau eines 4*H*-Imidazols ausgehend von 4-(Trimethylsilylethynyl)-benzonnitril bietet die Möglichkeit, über das entsprechende silylgeschützte 4*H*-Imidazol **1k** zum Ethinylderivat **1m** zu gelangen.

Zusätzlich wurde ein neuer, kostengünstiger synthetischer Zugang zu dem bereits bekannten 2-Pyridylderivat **1h** gefunden.

3.3.2. Sterisch anspruchsvolle 4*H*-Imidazole

Neuartige 4*H*-Imidazole mit Substituenten in 2- und 6-Position der Ar²-Reste sollten weitere Information über 4*H*-Imidazole als Farbstoffe und als Liganden liefern. Es sollte untersucht werden, welche Einflüsse solche Substituenten auf das Chromophor von 4*H*-Imidazolen haben und ob der erhöhte sterische Anspruch eine Auswirkung auf Komplexierungen der peripheren Amin-Imin-Einheit hat.

Da dabei nur die Ar²-Reste von besonderem Interesse waren, konnte der Ar¹-Rest, in Form eines Phenylrestes, einfach gehalten werden. Deshalb kam Weg C (siehe Kapitel 2.2.1) für die Synthese der entsprechenden 4*H*-Imidazole zum Einsatz. In einer thermischen Reaktion werden dabei Benzamidinhydrochlorid und N,N'-Bis-(mesityl)-oxalsäure-diimidoylchlorid, bzw. N,N'-Bis-(2,6-diisopropyl)-oxalsäure-diimidoylchlorid, unter Zusatz von Triethylamin als Hilfsbase, in Acetonitril miteinander umgesetzt. Als Reaktionsprodukte erhält man die entsprechenden 4*H*-Imidazole **1n** und **1o**. Das Reaktionsschema ist in Abb. 46 dargestellt:

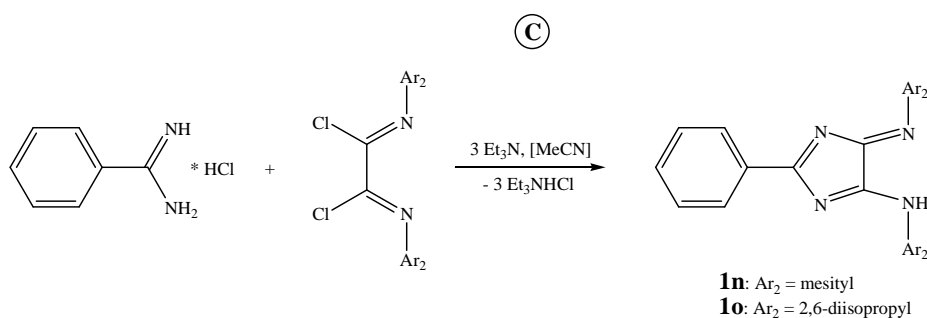


Abb. 46 Reaktionsschema für die Synthese der sterisch anspruchsvollen 4*H*-Imidazole **1n** und **1o**

Der Reaktionsfortschritt wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. In beiden Fällen bildete sich das gewünschte 4*H*-Imidazol nur sehr langsam und auch nach längerem Erhitzen unter Rückfluss (12 – 24 Stunden) konnte die Ausbeute an Produkt nicht über einen bestimmten Wert hinaus gesteigert werden. Zwar konnte man unumgesetztes Oxalsäure-*bis*-imidoylchlorid, welches beim Abkühlen der Reaktionsmischung ausfällt, abfiltrieren und aufgereinigt weiteren Reaktionen zuführen, die Ausbeuten an den jeweiligen 4*H*-Imidazolen blieben jedoch unbefriedigend (**1n**: 23 %, **1o**: 5 %). Vergleicht man diese Ausbeuten mit denen der Synthese anderer einfacher 4*H*-Imidazole (z.B. **1b**, **1c** und **1f**), welche sich im Bereich von 58 - 80 % bewegen^[73], liegt die Vermutung nahe, dass der sterische Anspruch in 2- und 6-Position der Ar²-Reste einen erheblichen Einfluss auf

3. Spezieller Teil

die Bildungsgeschwindigkeit der 4*H*-Imidazole hat. So nimmt die Ausbeute beim Wechsel der Ar²-Reste von Mesityl zu 2,6-Diisopropylphenyl weiter ab, was mit dem erhöhten sterischen Anspruch in 2- und 6-Position der Ar²-Reste (methyl-, isopropyl-) korreliert. Auch die Farbe dieser beiden 4*H*-Imidazole **1n** und **1o**, sowohl als Feststoff als auch in Lösung, z.B. in THF, CHCl₃ oder CH₂Cl₂, weicht von der anderer 4*H*-Imidazole, die in 2- und 6-Position der Ar²-Reste lediglich Wasserstoffatome tragen, ab. So handelt es sich sowohl bei Verbindung **1n** als auch **1o** um orange-farbene Feststoffe, welche sich mit orange-roter Farbe in den eben genannten Lösungsmitteln lösen. Zum Vergleich der beiden sterisch anspruchsvollen 4*H*-Imidazole mit einem sterisch ungehinderten 4*H*-Imidazole diente die Verbindung **1b**. In Abb. 47 sind die Absorptionsspektren dieser drei 4*H*-Imidazole gegenübergestellt:

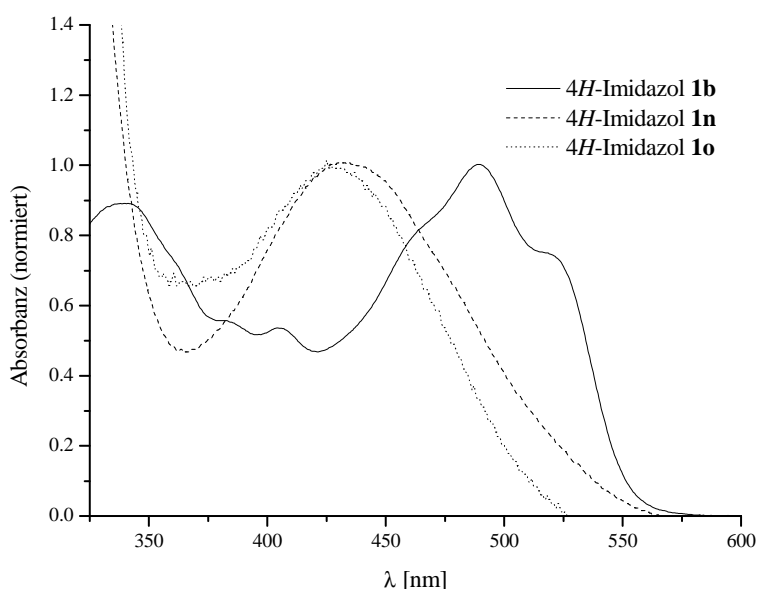


Abb. 47 Absorptionsspektren der 4*H*-Imidazole **1b**, **1n** und **1o**

Wie man in Abb. 47 erkennen kann, sind die Absorptionsmaxima von **1n** und **1o** verglichen mit denen von **1b** deutlich hypsochrom verschoben (um 56 nm (**1n**), bzw. um 63 nm (**1o**)). Durch den erhöhten sterischen Anspruch der 4*H*-Imidazole in 2- und 6-Position der Ar²-Reste, drehen diese sich soweit aus der Ebene, die durch die Imidazoleinheit und die exozyklischen Stickstoffatome aufgespannt wird, dass keine effektive Konjugation mehr möglich ist. Damit verkleinert sich das chromophore System, was die oben erwähnte Hypsochromie zur Folge hat. Darüber hinaus sind die Extinktionskoeffizienten beider Verbindungen kleiner (**1n**: log ϵ = 3.7; **1o**: log ϵ = 3.5) als die anderer 4*H*-Imidazole **1**. Von Verbindung **1n** konnten Kristalle erhalten werden, die einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren:

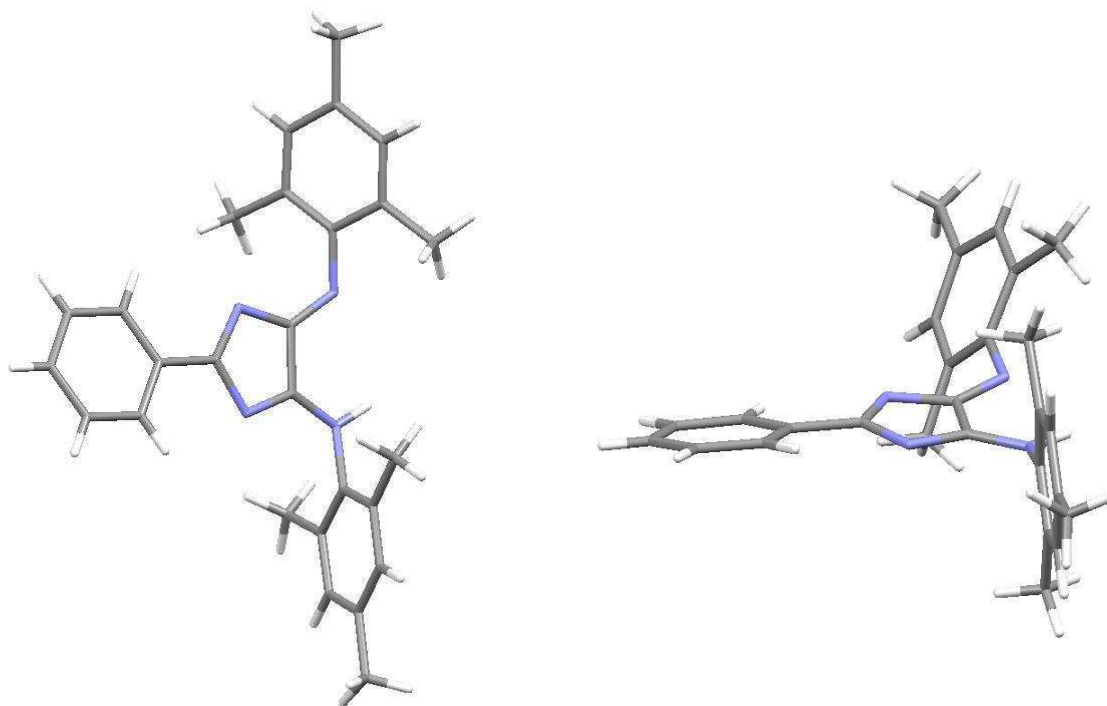


Abb. 48 Molekülstruktur des 4*H*-Imidazoles **1n** (zwei verschiedene Ansichten)

Wie man in Abb. 48 erkennen kann, sind die Ar²-Reste von **1n** im Festkörper um ca. 58 °, bzw. ca. 80 ° aus der Ebene gedreht. Das sind weit größere Werte als für sterisch ungehinderte 4*H*-Imidazole, wie z.B. **1b**, bei welchem die beiden Ar²-Reste lediglich um 4 °, bzw. 17 ° aus der Ebene gedreht sind.^[67]

Die sterisch anspruchsvollen 4*H*-Imidazole **1n** und **1o** wurden natürlich auch mittels NMR-Spektroskopie untersucht und charakterisiert. Analog zu bekannten 4*H*-Imidazolen erhielt man bei beiden Verbindungen einfache Signalsätze, sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-Spektrum. Durch den schnellen Austausch des NH-Atoms der Amin-Imin-Einheit, was für alle 4*H*-Imidazole gilt, sind auch in diesem Fall die beiden Ar²-Reste identisch. Rotamere konnten unter den Messbedingungen nicht beobachtet werden, d.h. die Ar²-Reste sind trotz ihres sterischen Anspruchs frei drehbar um die N-Aryl-Bindung. Deshalb erhält man nur ein Signal (**1n**, 1 Singulett), bzw. zwei Signale (**1o**, 1 Dublett und 1 Heptett) für die Substituenten in 2- und 6-Position der Ar²-Reste.

Im Zusammenhang mit Reinigung und Analytik von **1n** konnte ein Phänomen beobachtet werden, das bis zum damaligen Zeitpunkt für kein anderes 4*H*-Imidazol bekannt war. Beim Erhitzen einer Probe der analytisch reinen Verbindung **1n** in einem nicht absolutierten Lösungsmittel, z.B. beim Umkristallisieren aus Acetonitril, erhielt man beim Auskristallisieren neben den orange-roten Kristallen von **1n** auch farblose Kristalle einer

3. Spezieller Teil

unbekannten Verbindung, welche als **1n'** bezeichnet wurde. Da diese Kristalle einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren konnte eine Molekülstruktur dieser unbekanntenen Verbindung **1n'** erhalten werden:

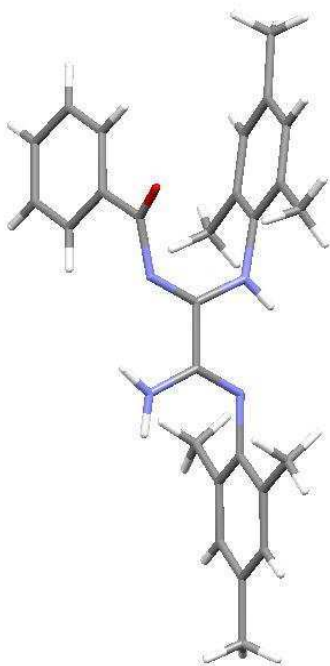


Abb. 49 Molekülstruktur von **1n'**

Wie man in Abb. 49 erkennen kann, wurde die C-N-Bindung des Imidazol-Ringes hydrolytisch unter Bildung eines offenkettigen, benzoylierten Oxalamidins gespalten. Da dieser Effekt erstmals bei dem sterisch anspruchsvollen *4H*-Imidazol **1n** beobachtet wurde, liegt die Vermutung nahe, dass die Methylgruppen in 2- und 6-Position der Ar²-Reste diese hydrolytische Ringöffnungsreaktion des Imidazols begünstigen.

3.4. Pd(II)-Komplexe neuartiger 4*H*-Imidazole

Von einigen der in Kapitel 3.3 vorgestellten neuen 4*H*-Imidazolen wurden ebenfalls die entsprechenden Allyl-Pd(II)-Komplexe **3** synthetisiert. Dabei könnten die Allyl-Pd(II)-Komplexe der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen 4*H*-Imidazole als Precursor für heterobimetallische Komplexe dienen, an denen dann in einer komplexanalogen Reaktion eine weitere Koordinationssphäre, in Form eines zweiten 4*H*-Imidazols, aufgebaut werden soll (siehe Kapitel 3.6). Die Komplexbildung der in Kapitel 3.3.2 vorgestellten neuen 4*H*-Imidazole mit Allylpalladium(II)chlorid (dimer) sollte Informationen über den Einfluss sterisch anspruchsvoller Ar²-Reste während der Komplexbildung liefern.

Auf die Komplexbildung des 4*H*-Imidazols **1h**, als ein Vertreter von 4*H*-Imidazolen mit zwei Koordinationsstellen, wurde bereits in Kapitel 3.2 eingegangen. Außerdem ist zu erwähnen, dass es nicht gelang das 4*H*-Imidazol **1j** zum entsprechenden Pd(II)-Komplex umzusetzen. Wahrscheinlich fungiert die Carboxy-Funktion als zweite Koordinationsstelle und es war deshalb nicht möglich den gewünschten Komplex zu erhalten. Die 4*H*-Imidazole **1k** und **1m** wurden erst am Ende der praktischen Arbeiten zu dieser Dissertation zugänglich gemacht und in Folge dessen sind auch diese neuen Verbindungen zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht zu den entsprechenden Pd(II)-Komplexen umgesetzt worden. Dennoch gelang es, unter den erwähnten Standardbedingungen der Komplexbildung von 4*H*-Imidazolen **1** mit Allylpalladium(II)chlorid (dimer), die neuartigen Liganden **1i**, **1n** und **1o** zu den entsprechenden Komplexen **3** umzusetzen. Das Reaktionsschema ist in Abb. 50 dargestellt und die Ausbeuten sind Tab. 8 zu entnehmen:

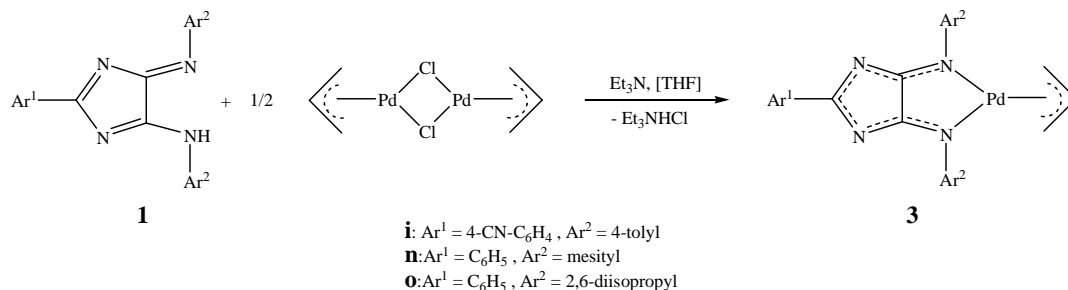
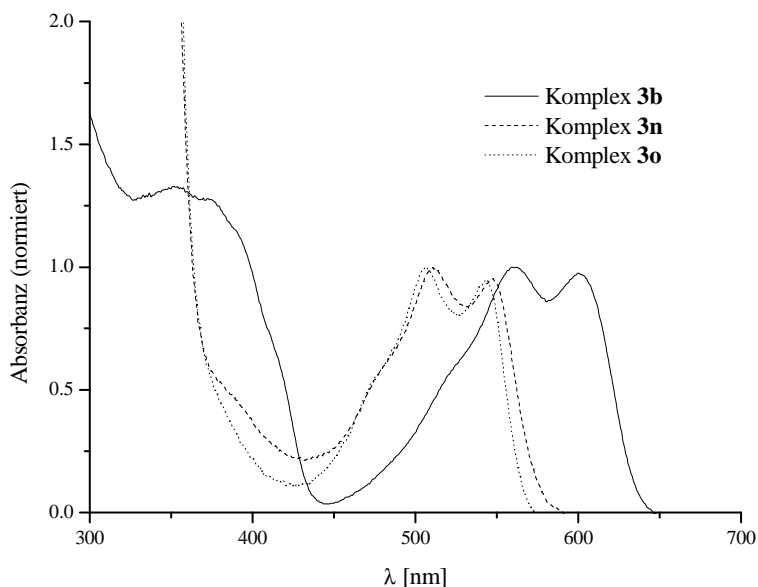


Abb. 50 Reaktionsschema für die Darstellung der 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplexe **3i**, **3n** und **3o**

Komplex	Ausbeute
3i	70 %
3n	66 %
3o	72 %

Tab. 8 Ausbeuten der Synthesen von **3i**, **3n** und **3o**

Die Komplexe **3i**, **3n** und **3o** wurden in einer schnellen Reaktion und in guten Ausbeuten erhalten. Komplex **3i** ist hinsichtlich seiner Eigenschaften mit anderen Komplexen **3** „einfacher“ 4*H*-Imidazole (Kapitel 3.1.2.1) vergleichbar. Die Komplexe **3n** und **3o** weichen jedoch in ihren optischen Eigenschaften von solchen Verbindungen ab. Da die Absorptionsmaxima der sterisch anspruchsvolleren Verbindungen **1n** und **1o** gegenüber sterisch ungehinderten 4*H*-Imidazolen, wie z.B. **1b** hypsochrom verschoben sind (siehe Abb. 47), kann derselbe Effekt auch für die entsprechenden Pd(II)-Komplexe beobachtet werden. So sind die Lösungen der Komplexe **3n** und **3o** (z.B. in THF oder CH₂Cl₂), statt blau-violett, rot-violett gefärbt. In Abb. 51 sind die Absorptionsspektren von **3n** und **3o** dem Komplex **3b** gegenübergestellt:

Abb. 51 Absorptionsspektren der 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplexe **3b**, **3n** und **3o**

Ein interessanter Effekt, der durch die Komplexierung der sterisch anspruchsvollen 4*H*-Imidazole **1n** und **1o** hervorgerufen wird, ist in den NMR-Spektren der entsprechenden Komplexe **3n** und **3o** zu beobachten. Während die Methylgruppen in 2- und 6-Position vom freien Ligand **1n** nur 1 Signal (¹H-/¹³C-Spektrum) ergeben, bedingt die

3. Spezieller Teil

Komplexierung nunmehr einen doppelten Signalsatz, hervorgerufen durch die eingeschränkte Rotation der Ar²-Reste. Ergänzend dazu gelang es von **3n** Kristalle zu erhalten, die einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren (Abb. 52):

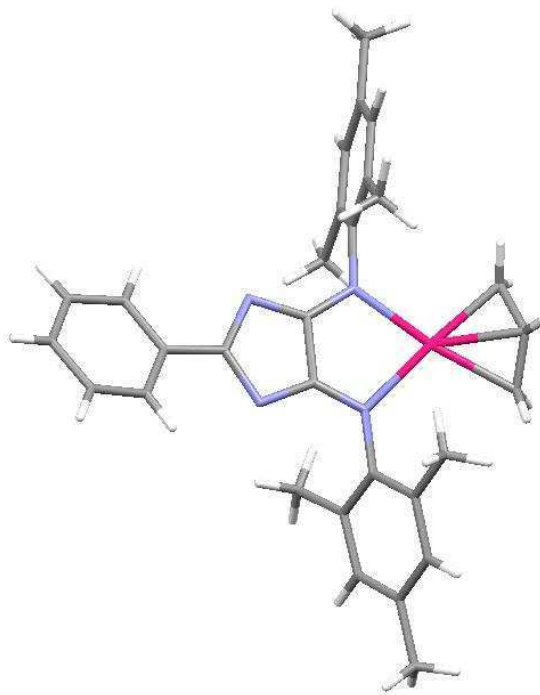


Abb. 52 Molekülstruktur von **3n**

Wie Abb. 52 zeigt, sind die Ar²-Reste, wie bereits im freien Ligand, in Komplex **3n** aus der Ebene gedreht. Der sterische Anspruch der Methylgruppen in 2- und 6-Position lässt jedoch nun keine freie Drehbarkeit der Ar²-Reste mehr zu. Damit sind die beiden Methylgruppen nicht mehr äquivalent. Die Molekülstruktur von **3n** bestätigt damit die Ergebnisse der NMR-Experimente.

Vergleichbare Ergebnisse wurden auch von dem sterisch noch anspruchsvolleren Komplex **3o** erwartet. Im Folgenden sind das ¹H- und ¹³C-Spektrum von **3o** dargestellt (Abb. 53 und Abb. 54):

3. Spezieller Teil

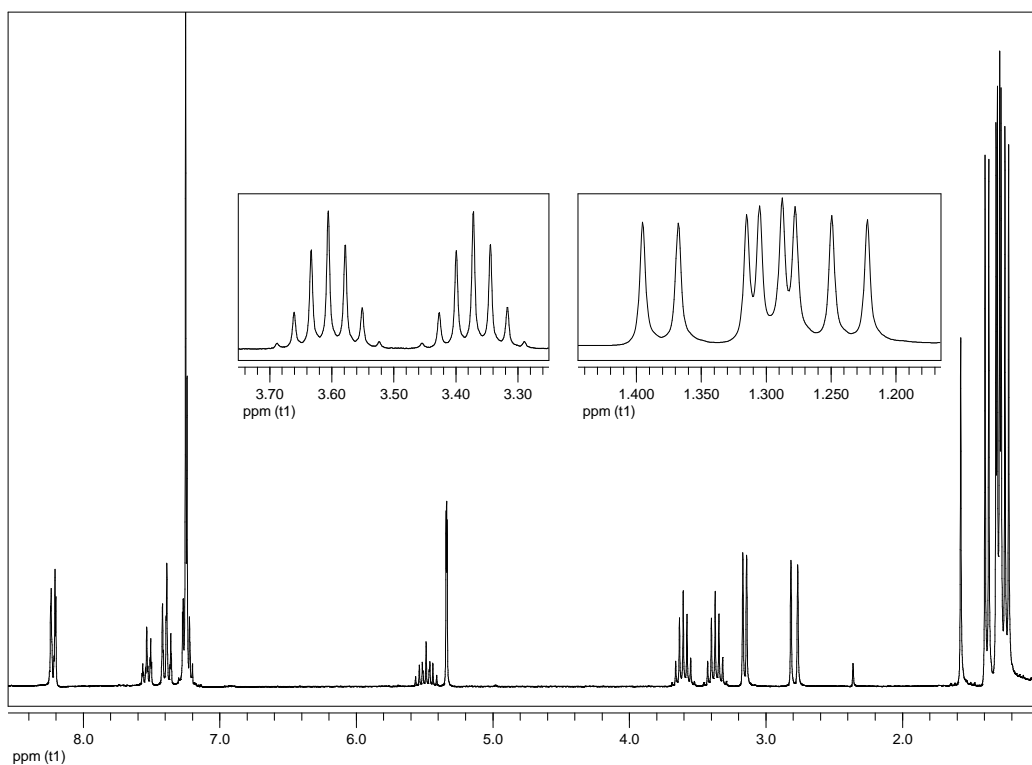


Abb. 53 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplexes **3o**

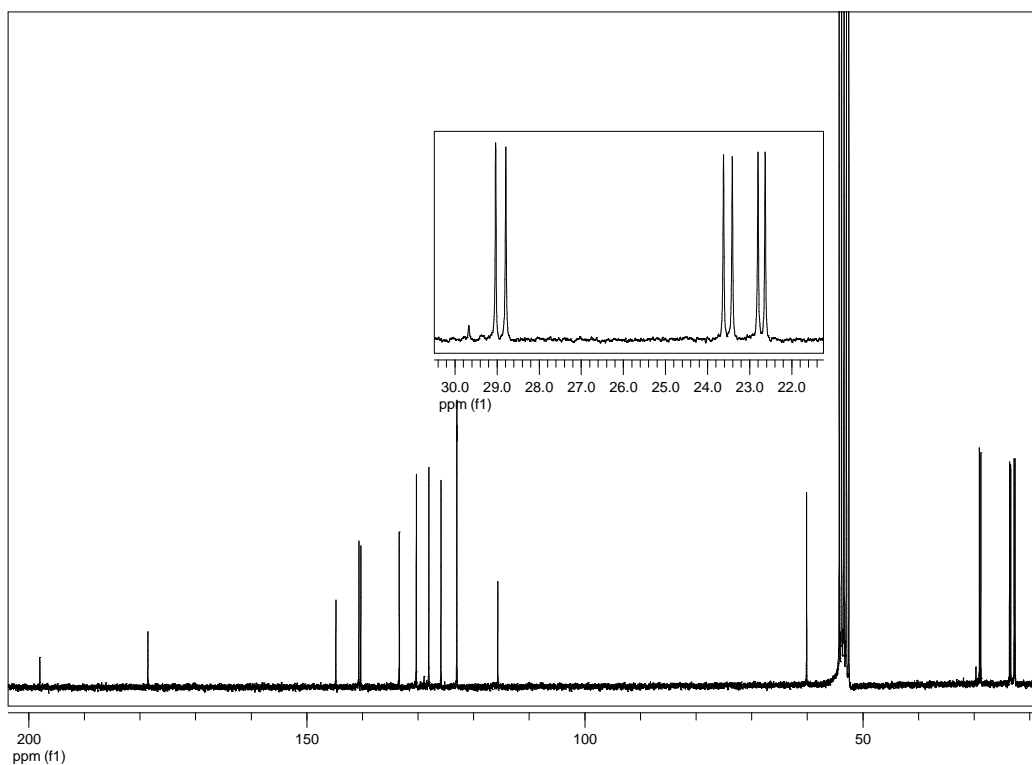


Abb. 54 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplexes **3o**

In Analogie zu **3n** sollte man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3o** jeweils zwei Signale für die beiden *iso*-Propylgruppen, also zwei Dubletts und zwei Heptetts erwarten, da auch in

3. Spezieller Teil

diesem Fall eine erschwerte Rotation erwartet wurde. Wie Abb. 53 zeigt, erhält man jedoch sechs Signale für die *iso*-Propylgruppen (zwei Heptetts und vier Dubletts, von denen sich die zwei mittleren Signale etwas überlagern). In Abb. 54 ist zu erkennen, dass diese Ergebnisse im Einklang mit der Anzahl an Signalen für die *iso*-Propylgruppen im ^{13}C -Spektrum stehen. So erhält man sechs ^{13}C -Signale für die beiden *iso*-Propylgruppen. Dies deutete auf eine Nichtäquivalenz der beiden Methylgruppen eines *iso*-Propylrestes, bedingt durch eine, bereits bei Raumtemperatur, eingeschränkte Rotation hin. Den Beweis lieferten zwei selektive TOCSY-Experimente, bei denen jeweils die CH-Atome der beiden *iso*-Propylgruppen angeregt wurden, wobei man in Abhängigkeit der Mischzeit nur Kopplungen zu, über Bindung benachbarten, Wasserstoffatomen eines Spinsystems sieht. Es konnte jeweils eine Kopplung zu zwei der vier Dubletts detektiert werden. Zum besseren Verständnis sind in Abb. 55 die beiden TOCSY-Spektren und ein Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **3o** dargestellt:

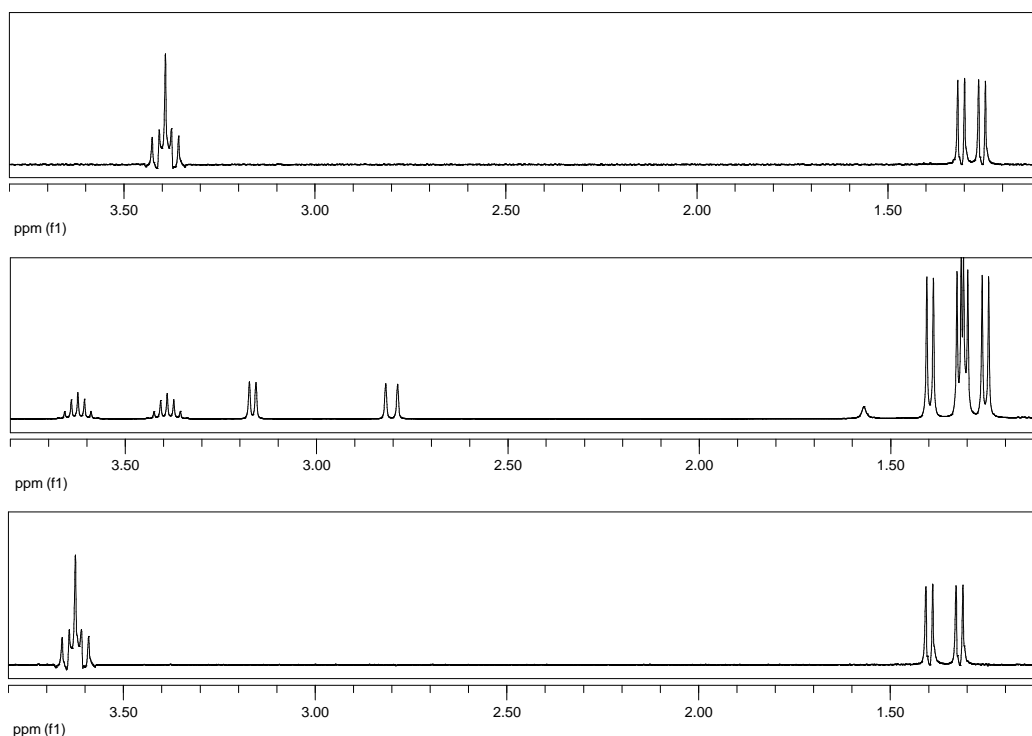


Abb. 55 zwei selektive TOCSY-Spektren und Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (Bildmitte) von **3o**

Durch NOESY-Experimente konnten die bereits gefundenen Ergebnisse weiter untermauert werden. So erhält man für die Wasserstoffatome der vier verschiedenen Methylgruppen der beiden *iso*-Propylgruppen, nach selektiver Anregung, unterschiedliche Kopplungen zu den *ortho*-Wasserstoffatomen des Phenylrings und/oder den CH_2 -Protonen des Allyl-Liganden. Ergänzend zu den Ergebnissen der NMR-Experimente gelang es

3. Spezieller Teil

Kristalle von **3o** zu erhalten, die einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren (Abb. 56):

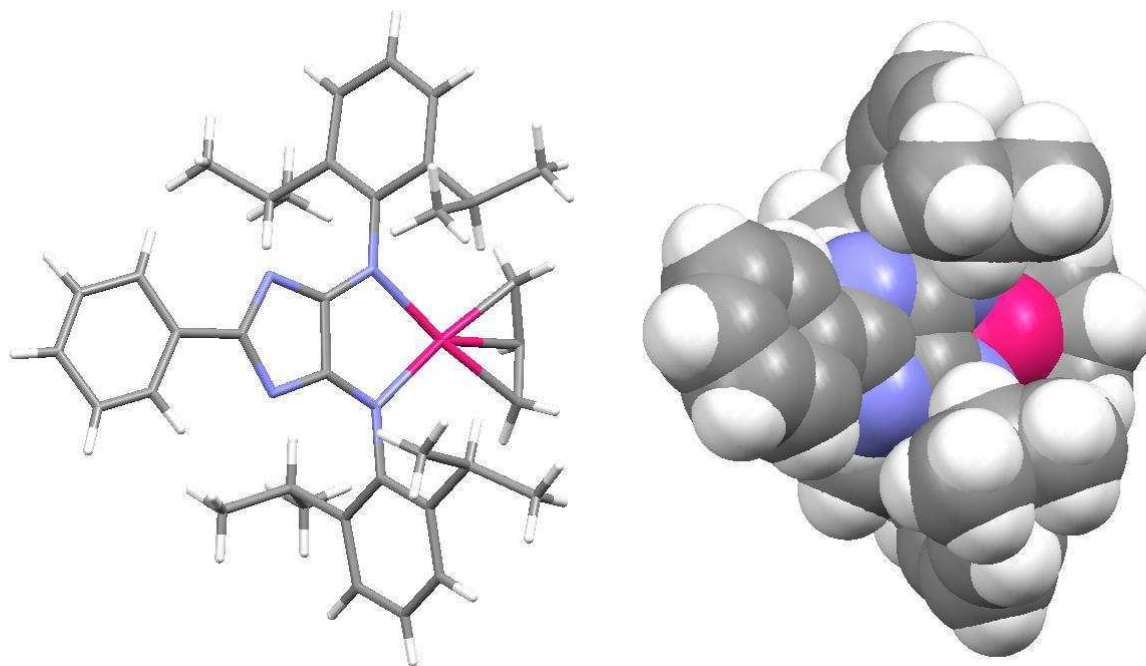


Abb. 56 Molekülstruktur von **3o** (rechts = raumfüllende Darstellung)

In Abb. 56 kann man erkennen, wie sterisch anspruchsvoll die *iso*-Propylreste im Komplex **3o** sind. Die beiden Ar^2 -Reste sind um ca. 90° aus der Imidazol-Pd-Ebene gedreht, um so die Wechselwirkung mit anderen Atomen des Moleküls zu minimieren. Der Phenylrest ist im Kristall leicht fehlgeordnet und wirkt deshalb etwas abgewinkelt. Die raumfüllende Darstellung von **3o** in Abb. 56 zeigt deutlich die räumliche Nähe der *iso*-Propylgruppen zu den *ortho*-Wasserstoffatomen des Phenylrings und den CH_2 -Protonen des Allyl-Liganden. Die Molekülstruktur von **3o** im Kristall bestätigt damit die Ergebnisse vorangegangener Experimente.

3. Spezieller Teil

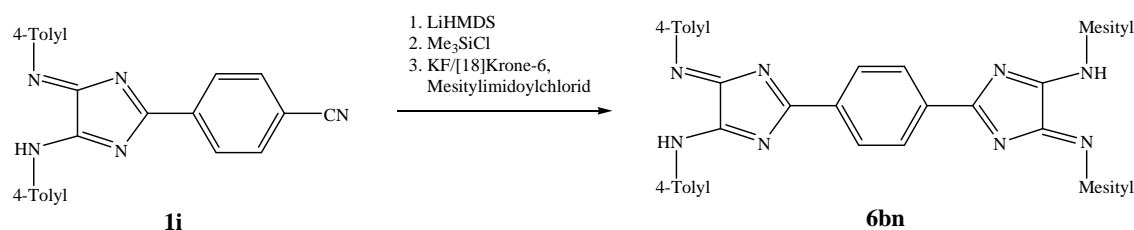


Abb. 58 Syntheschema zum Aufbau eines unsymmetrischen *Bis-4H*-imidazols ausgehend von **1i**

Tatsächlich erwies sich **1i** gegenüber den Reaktionsbedingungen zum Aufbau der zweiten *4H*-Imidazol-Substruktur als stabil. Allerdings wurden stets Vielkomponenten-Gemische, in denen das gewünschte *Bis-4H*-imidazol **6bn** nur in kleinen Mengen vorlag, erhalten. In Abb. 59 ist das Massenspektrum eines solchen Gemisches dargestellt. Eine Isolierung in analytischer Reinheit gelang nicht.

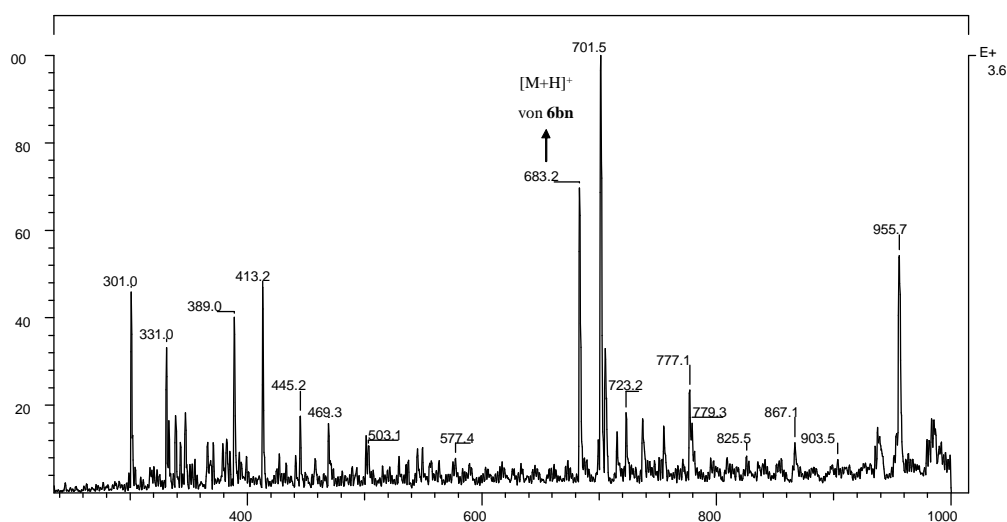


Abb. 59 Massenspektrum der Reaktion von **1i** zum unsymmetrischen *Bis-4H*-imidazol **6bn**

Das scheint zum einen an der Tatsache zu liegen, dass es sich bei dem hier angewendeten Syntheseweg **A** um eine „Eintopfreaktion“ handelt, in der die Zwischenstufen nicht isoliert, sondern ohne Reinigung weiter umgesetzt werden und zum anderen im letzten Schritt, der Reaktion des silylgeschützten Amidins mit Oxalsäure-*bis*-(mesityl)-imidoylchlorid, bzw. Oxalsäure-*bis*-(2,6-diisopropylphenyl)-imidoylchlorid, begründet sein, welcher wahrscheinlich die Ursache für die sehr schlechte Ausbeute an gewünschtem Produkt ist. Denn wie in Kapitel 3.3.2 gezeigt wurde, senkt die Einführung sterisch anspruchsvoller Aryl-Reste die Ausbeute an dem gewünschten *4H*-Imidazol drastisch. Als Beweis für diese Annahme wurde das *4H*-Imidazol **1i** unter identischen Bedingungen zum bekannten symmetrischen *Bis-4H*-imidazol **6bb** umgesetzt. Das Reaktionsschema ist in nachfolgender Abbildung dargestellt:

3. Spezieller Teil

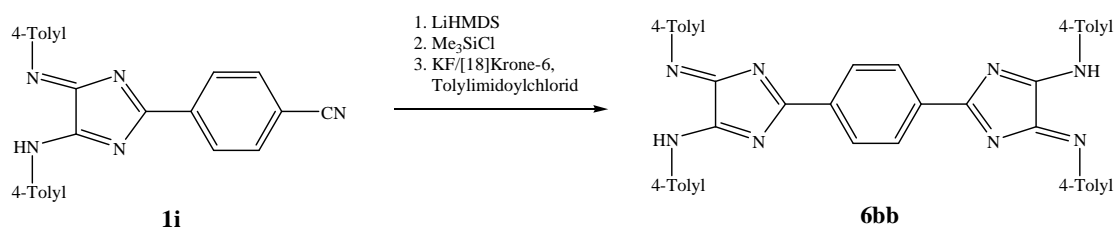


Abb. 60 Reaktionsschema für die Synthese des symmetrischen *Bis-4H*-imidazols **6bb**

Zwar erhielt man auch in dieser Reaktion ein Gemisch von vielen Stoffen und die Ausbeute an **6bb** war mit 15 - 20 % relativ gering, dennoch konnte das gewünschte Produkt analytisch rein isoliert werden und es konnte gezeigt werden, dass dieser Weg prinzipiell zum Aufbau von unsymmetrischen *Bis-4H*-imidazolen geeignet ist. Vermutlich senkt jedoch die Einführung sterisch anspruchsvoller Aryl-Reste im letzten Schritt der Reaktion die Ausbeute stark (siehe Kapitel 3.3.2). Deshalb sollte die Reihenfolge der Einführung der verschiedenen Aryl-Reste umgekehrt werden, um den ausbeutesenkenden Reaktionsschritt, d.h. die Einführung eines sterisch anspruchsvollen Restes, nicht am Ende der Reaktionskette durchführen zu müssen. Dazu musste als erstes ein *4H*-Imidazol mit sterisch anspruchsvollen peripheren Arylresten synthetisiert werden, welches außerdem über eine Nitril-Funktion verfügt. Diese Synthese gelang nach Weg **B** und ist in Abb. 61 dargestellt:

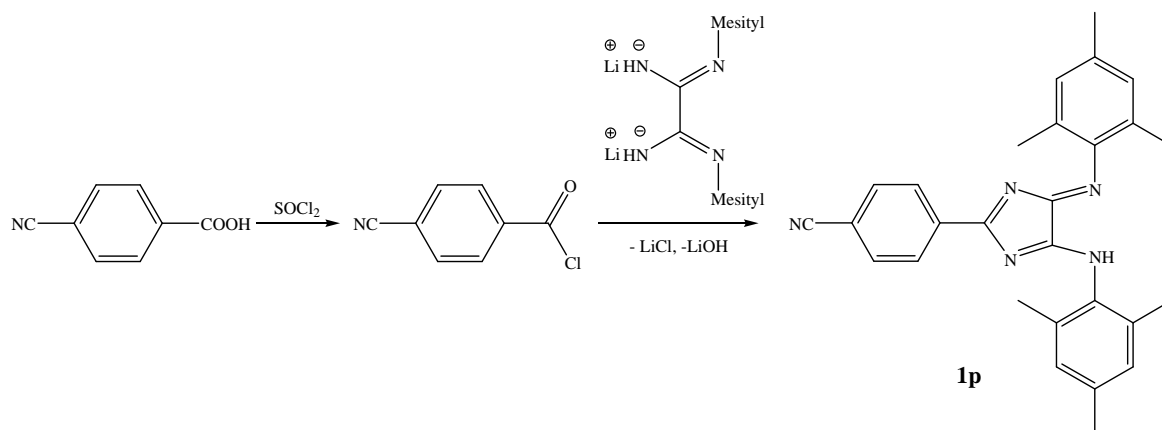


Abb. 61 Reaktionsschema für die Synthese des sterisch anspruchsvollen funktionalisierten *4H*-Imidazol **1p**

In einer nachfolgenden Reaktion wurde **1p** dann gemäß Weg **A** mit Oxalsäure-*bis*-(4-tolyl)-imidoylchlorid zum entsprechenden unsymmetrischen *Bis-4H*-imidazol **6nb** umgesetzt:

3. Spezieller Teil

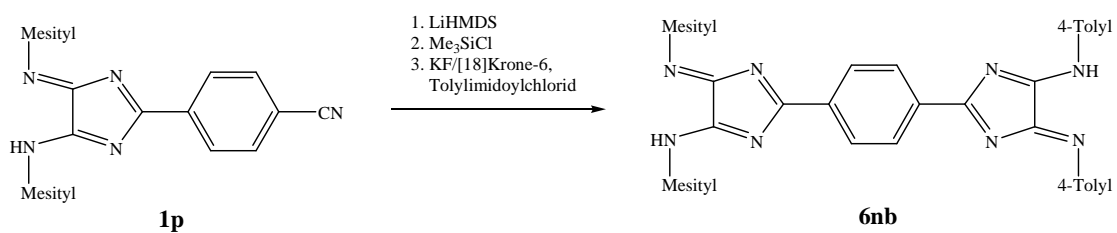


Abb. 62 Syntheschema für den Aufbau eines *Bis-4H*-imidazoles ausgehend von **1p**

Das gewünschte unsymmetrische *Bis-4H*-imidazol **6nb** konnte zwar massenspektrometrisch detektiert werden, eine Isolierung gelang jedoch nicht. Vermutlich, und damit entgegen vorangestellter Vermutungen, bildet sich **6nb** nur in geringen Mengen. Somit konnte kein Einfluss der Reihenfolge der Einführung sterisch unterschiedlicher Aryl-Reste auf die Ausbeute der Synthese unsymmetrischer *Bis-4H*-imidazole nachgewiesen werden.

3.6. Aufbau einer zweiten Koordinationssphäre an 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplexen

Da, wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, 4*H*-Imidazole mit mehreren Koordinationsstellen nicht selektiv komplexiert werden können, wurde versucht, an funktionalisierten 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplexen weitere Koordinationssphären aufzubauen.

Bekannterweise sind 4*H*-Imidazole **1** unter den Bedingungen der Einführung einer zweiten 4*H*-Imidazolstruktur im stark sauren Milieu (Weg **B**) nicht stabil. Ein analoges Verhalten war auch für die entsprechenden Pd(II)-Komplexe **3** zu erwarten. Testreaktionen zeigten, dass unter den Bedingungen der Chlorierung (Thionylchlorid oder Oxalylchlorid) der carboxyfunctionalisierte Komplex **3j** nicht nur gespalten, sondern der 4*H*-Imidazolligand auch zersetzt wird. Deshalb kam der cyanofunktionalisierte Komplex **3i** als Edukt zum Aufbau einer zweiten 4*H*-Imidazolsphäre, über Weg **A**, zum Einsatz (Abb. 63):

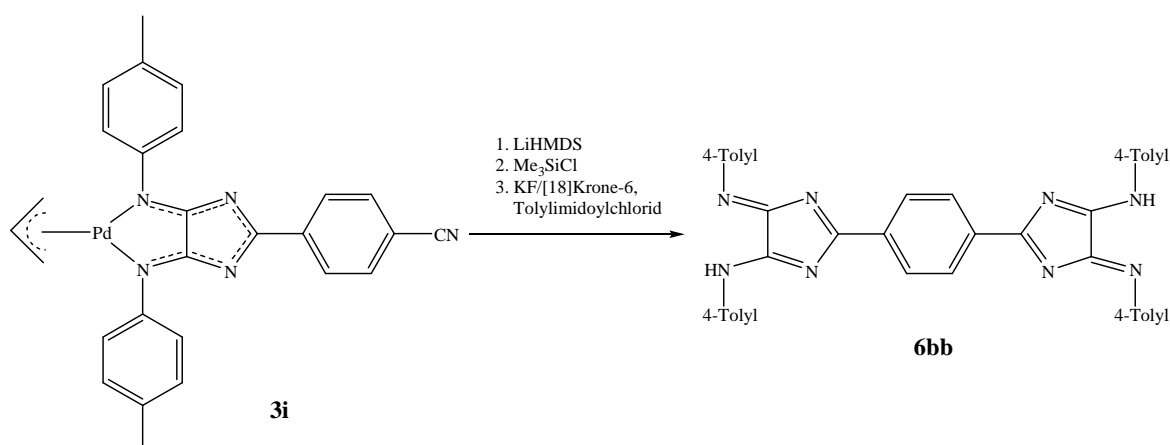


Abb. 63 Aufbau einer 4*H*-Imidazolsphäre an Komplex **3i**

Wie Abb. 63 zu entnehmen ist, gelang auf diesem Weg zwar der Aufbau einer zweiten 4*H*-Imidazolssphäre, jedoch erwies sich der Komplex unter diesen Bedingungen als nicht stabil und lediglich der symmetrische Ligand **6bb** konnte isoliert werden.

Eine zweite Möglichkeit des Aufbaus einer 4*H*-Imidazolstruktur ausgehend von cyanofunktionalisierten Verbindungen, welche erfolgreich bei der Synthese des 4*H*-Imidazols **1h** (siehe Kapitel 3.3.1, Abb. 45) zum Einsatz kam, wurde auch an Komplex **3i** getestet. Dabei sollte zunächst die Nitrilfunktion mit Natriummethanolat in den Imidoester überführt und dieser dann durch Aminolyse mit NH₄Cl zum entsprechenden

3. Spezieller Teil

Amidin umgesetzt werden. Dieses sollte dann, nach Weg C, zum 4*H*-Imidazol zyklisiert werden (Abb. 64):

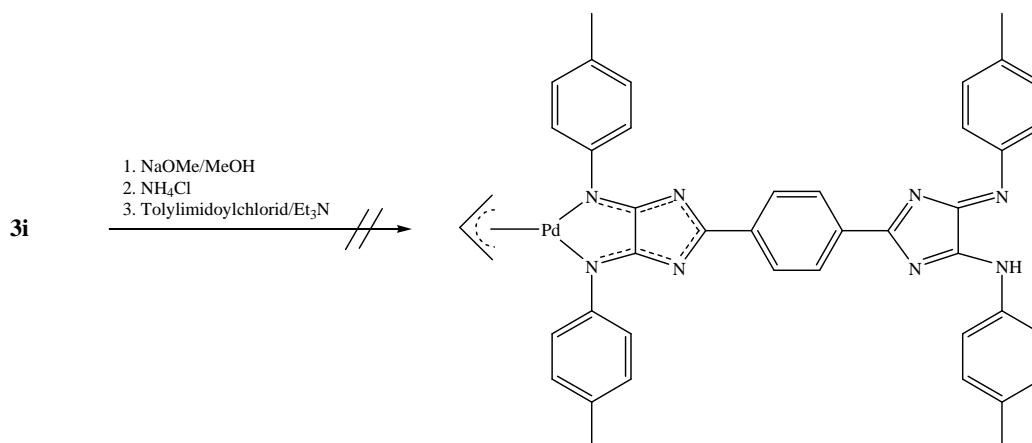


Abb. 64 Versuch des Aufbaus einer 4*H*-Imidazolssphäre über die Amidinform von **3i**

Obgleich sich der Komplex **3i** unter diesen Reaktionsbedingungen als stabil erwies, gelang die Transformation der Nitrilfunktion zum 4*H*-Imidazol nicht. So wurden nach Aufarbeitung und Analyse der Reaktionsmischung lediglich die Edukte zurückgewonnen.

3.7. Aufbau von 4*H*-Imidazolen an Ru(II)-Komplexen

In Kapitel 3.6 konnte gezeigt werden, dass 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplexe **3** aus Gründen der Stabilität den Aufbau eines zusätzlichen 4*H*-Imidazols nicht erlauben. Deshalb mussten andere Metallkomplexe gefunden werden, die zum einen über funktionalisierte Liganden, geeignet für den Aufbau von 4*H*-Imidazolen, verfügen und zum anderen unter den Bedingungen der 4*H*-Imidazol-Synthese stabil sind. Diese Voraussetzungen erfüllen Ruthenium(II)-Komplexe mit funktionalisierten azaheterozyklischen Chelatliganden. Carboxy- und cyanosubstituierte Bipyridin-, bzw. Terpyridin-Ru(II)-Komplexe sollten deshalb als Edukte für den Aufbau einer 4*H*-Imidazolsphäre am Komplex dienen.

3.7.1. Aufbau an carboxyfunktionalisierten bipyridin/terpyridin-Ru(II)-Komplexen

Modellartig wurden als erstes Ruthenium(II)-bipyridin-Komplexe mit carboxy-funktionalisierten Liganden auf ihre Reaktivität bezüglich des Aufbaus von 4*H*-Imidazolstrukturen in einer komplexanalogen Reaktion untersucht. Als Edukte kamen dabei *Bis*-(2,2'-bipyridin)-(4-carboxy-4'-methyl-2,2'-bipyridin)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**Ru-1**), *Bis*-(2,2'-bipyridin)-(4,4'-di-carboxy-2,2'-bipyridin)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**Ru-2**) und [(terpy*)Ru(4'-(4-carboxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin)]²⁺ 2PF₆⁻ (**Ru-3**) zum Einsatz (Abb. 65).

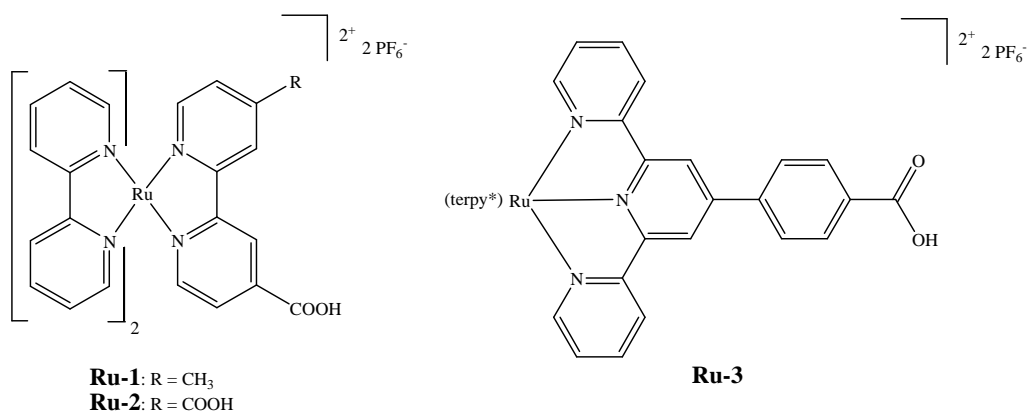


Abb. 65 carboxyfunktionalisierte Ru(II)-bipyridin/terpyridin-Komplexe **Ru-1**, **Ru-2** und **Ru-3**

Nach Weg **B** zum Aufbau von 4*H*-Imidazolen sollten als erstes die Komplexe **Ru-1** und **Ru-2**, durch Chlorierung mit Thionylchlorid, in die entsprechenden Säurechloride

3. Spezieller Teil

überführt und diese dann *in situ*, durch Reaktion mit *bis*-Tolyloxalamidinat, zu 4*H*-Imidazolen zyklisiert werden.

Als erstes und wichtiges Ergebnis konnte festgestellt werden, dass die Ausgangskomplexe **Ru-1** und **Ru-2**, wie erwartet, unter den genannten Reaktionsbedingungen stabil sind. Nach Aufarbeitung und Analyse (MS) der Reaktionsmischung ausgehend von **Ru-1** konnte jedoch kein Umsatz zum gewünschten Produkt festgestellt werden. Mit verschiedenen Ionisierungsmethoden (FAB, Micro-ESI) konnten lediglich der Ausgangskomplex **Ru-1** und die entsprechende Säurechloridform detektiert werden. Ein Umsatz zum entsprechenden 4*H*-Imidazol konnte unter den angegebenen Bedingungen jedoch nicht realisiert werden. Auch die Reaktion ausgehend von **Ru-2** führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Im Zuge der Aufarbeitung konnte der Ausgangskomplex **Ru-2** nahezu quantitativ zurückgewonnen werden und die Analyse der verbliebenen Reaktionsmischung lieferte nicht auswertbare Massen- und ¹H-NMR-Spektren.

Ogleich sich die Ausgangskomplexe gegenüber Thionylchlorid als Chlorierungsreagenz stabil erwiesen, wurde die Chlorierung mit Oxalylchlorid und die sich anschließende Zyklisierung des Säurechlorids zum 4*H*-Imidazol am Beispiel des Komplexes **Ru-1** getestet. Nach Aufarbeitung und anschließender Analyse (MS) konnten in der Reaktionsmischung neben Ausgangskomplex **Ru-1** und der entsprechenden Säurechloridform auch der $[M]^{2+}$ -Peak des gewünschten Produktes bei $m/z = 429$ detektiert werden. Es war also möglich, mittels Massenspektrometrie, qualitativ sowohl Edukt und Zwischenprodukt als auch Produkt nachzuweisen. Leider konnten keine Aussagen zum quantitativen Umsatz getroffen werden, ferner gelang es auch auf diesem Weg nicht, den Zielkomplex zu isolieren.

Als dritter Ru(II)-Komplex kam, wie bereits erwähnt, **Ru-3** (siehe Abb. 65) zum Einsatz. Dieser wurde gemäß Weg **B**, sowohl mit Thionylchlorid als auch mit Oxalylchlorid als Chlorierungsmittel, umgesetzt. Im Zuge der Aufarbeitung wurden verschiedene Methoden der Aufreinigung (z.B. Aus-, bzw. Umfällen von geladenen Spezies durch Gegenionen-Austausch, Ausnutzen von Löslichkeitsunterschieden, säulenchromatographische Trennung, etc.) angestrengt und die erhaltenen Chargen zunächst mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Die NMR-Spektren zeigten, dass es sich in jedem Fall um Substanzgemische handelte, ließen jedoch keine Aussage darüber zu, ob die Reaktion erfolgreich zum gewünschten Produkt geführt hat. Durch massenspektrometrische Verfahren konnten neben Peaks, die dem Ausgangskomplex zuzuordnen sind ($m/z = 891.1$, 926.1) auch Peaks detektiert werden, die auf das gewünschte Produkt hindeuteten

3. Spezieller Teil

($m/z = 543.6, 1121.2, 1157.1$). Das bedeutet außerdem, dass es unter den Reaktionsbedingungen zu einem Austausch des Gegenions (PF_6^- durch Cl^-) gekommen sein muss. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 66 ein typisches Massenspektrum dargestellt:

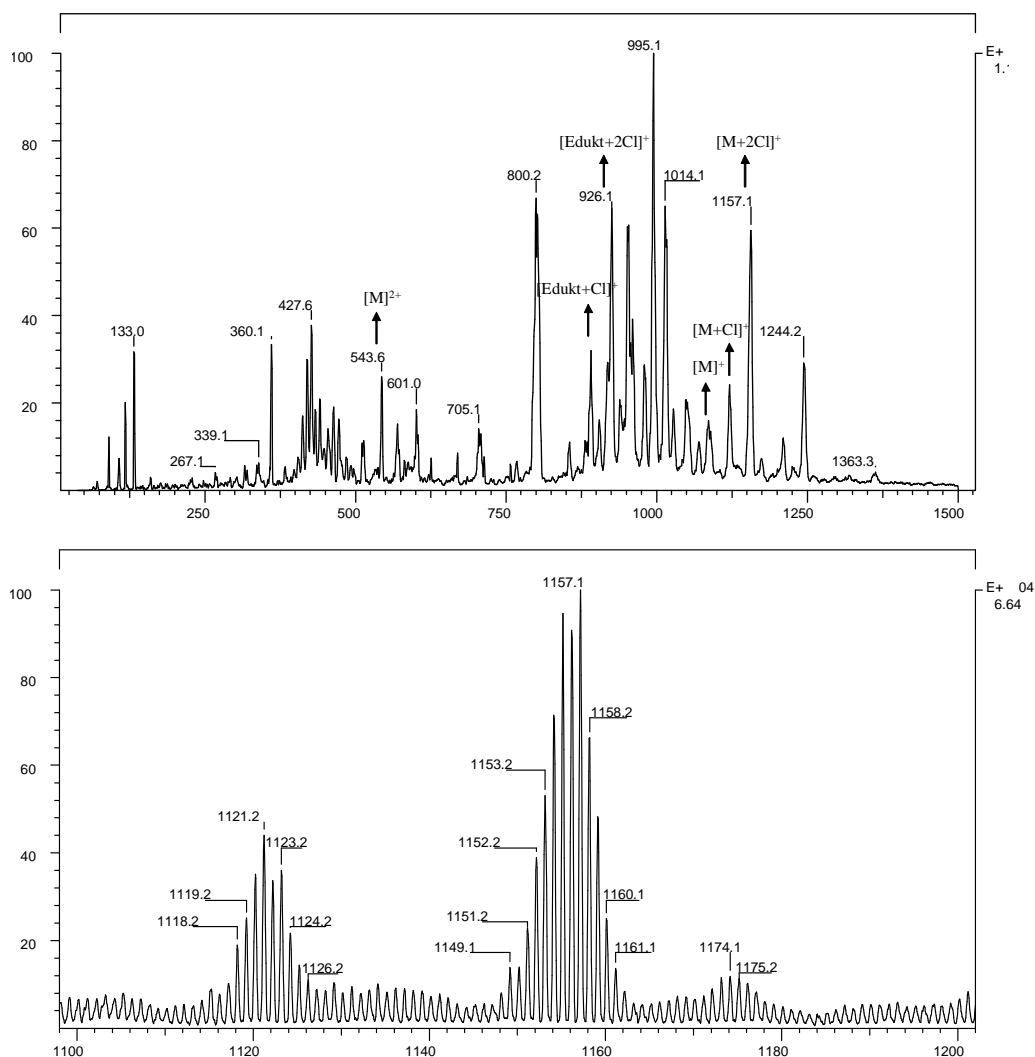


Abb. 66 Massenspektrum (oben) und Ausschnitt (unten) der Reaktion an **Ru-3**

Eine Isolierung des gewünschten Komplexes gelang nicht, was die Vermutung nahe legt, dass sich das Produkt auch über diesen Weg nur in Spuren bildet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die verwendeten Ruthenium(II)-Komplexe unter den angegebenen Reaktionsbedingungen stabil sind und es in einigen Fällen auch gelang die Carboxy-Funktion der Komplexe in die entsprechenden Säurechloride, sowohl durch Chlorierung mit Thionylchlorid als auch bei Verwendung von Oxalylchlorid, zu überführen. Obgleich bei manchen Reaktionen die gewünschten Produkte in den Massenspektren detektiert werden konnten, gelang es nicht diese zu isolieren.

3.7.2. Aufbau an cyanofunktionalisierten terpyridin-Ru(II)-Komplexen

Für den Aufbau einer 4*H*-Imidazolstruktur an Ruthenium(II)-terpyridin-Komplexen gemäß Weg A wurde $[(\text{terpy}^*)\text{Ru}(4'-(4\text{-cyanophenyl})-2,2':6',2'')\text{-terpyridin})]^{2+} 2\text{PF}_6^-$ (**Ru-4**) als Edukt verwendet. Unter den, für andere Nitrilkomponenten bereits etablierten, Reaktionsbedingungen sollte am funktionalisierten Terpyridinliganden des Ru(II)-Komplexes ein 4*H*-Imidazol aufgebaut werden (Abb. 67):

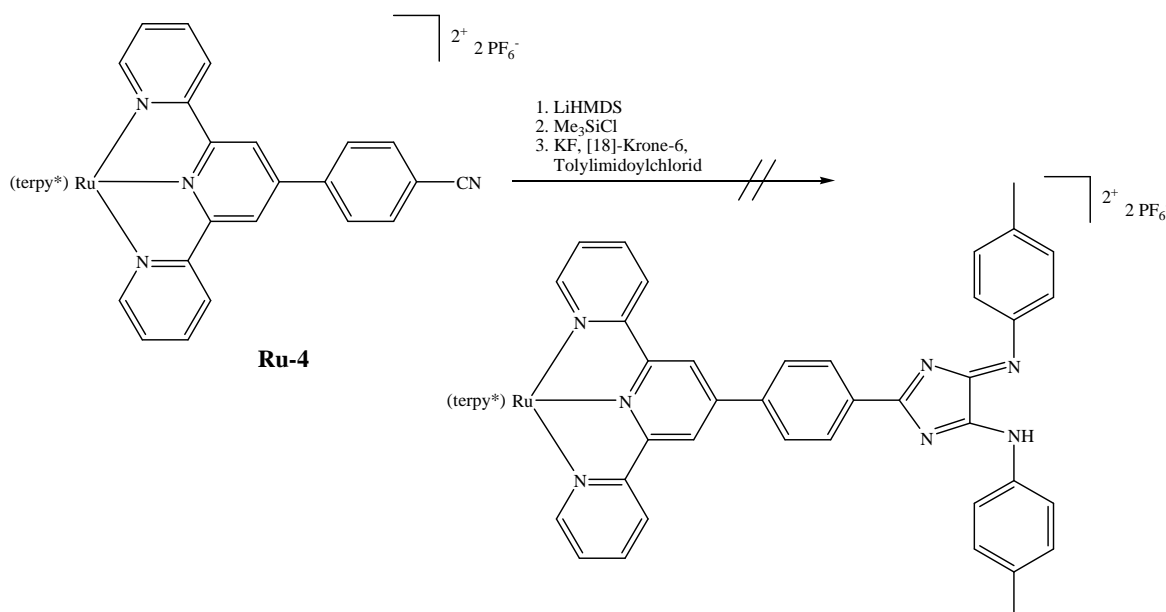


Abb. 67 Versuch des Aufbaus einer 4*H*-Imidazolstruktur am Ru(II)-Komplex **Ru-4**

Konnte man bei vielen bisherigen Synthesen bereits aufgrund der Farbe der Reaktionsmischung Rückschlüsse auf eine erfolgreiche Bildung des 4*H*-Imidazoles ziehen, war das in diesem Fall nicht möglich, da der Ruthenium-Komplex in Lösung bereits rot gefärbt ist. Nach Aufarbeitung und Analyse der Reaktionsmischung musste festgestellt werden, dass kein Umsatz zu dem gewünschten Produkt stattgefunden hat. Stattdessen konnte man sowohl in den ¹H-NMR- als auch den Massenspektren den Ausgangskomplex und unumgesetztes Oxalsäure-*bis*-(tolyl)-imidoylchlorid nachweisen. Weder der Molpeak noch Fragmente des Zielkomplexes konnten detektiert werden.

Als zweite cyanofunktionalisierte Ru(II)-Verbindung kam ein Komplex zum Einsatz, in dem die Nitril-Funktion direkt am mittleren Ring des Terpyridin lokalisiert ist. Das wäre mit einigen Vorteilen verbunden: Zum Einen ist durch eine Komplexierung an Ruthenium die 4'-Position des Terpyridins für Substitutionen aktiviert und zum Anderen hätten die

3. Spezieller Teil

beiden Koordinationssphären im angestrebten Komplex den kleinsten Abstand zueinander, was für eine eventuelle elektronische Kommunikation in hetero-bimetallischen Komplexen von Vorteil sein könnte. Darüber hinaus sollte die verbrückende Einheit ein planares System ergeben, da die direkte Verknüpfung von Terpyridin- und Imidazoleinheit zu keiner sterischen Wechselwirkung und Verdrillung der Reste führen sollte. Da das Substitutionsmuster von kommerziell erhältlichen Terpyridinen in 4'-Position sehr beschränkt ist, musste zunächst der entsprechende (4'-Chlor-terpy)Ru(II)-Komplex **8-Cl** synthetisiert werden, an dem dann in einer palladium-katalysierten Cyanierung die Chlor- durch Cyanosubstituenten ausgetauscht wurden (Abb. 68).^[97]

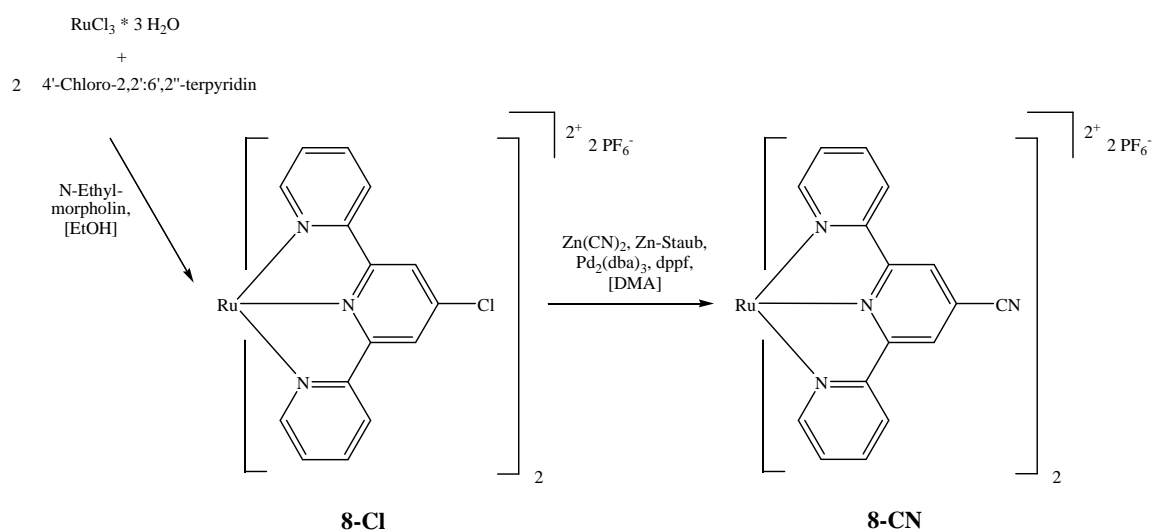


Abb. 68 Synthese der Ru(II)-Komplexe **8-Cl** und **8-CN**

Die Komplexierung und die Cyanierung führten in sehr guten bis guten Ausbeuten (91 % und 75 %) zu den gewünschten Produkten. Von Komplex **8-Cl** wurde ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen und auch der cyano-funktionalisierte Komplex **8-CN** wurde mittels Massenspektrometrie und ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert. Dabei kann man die erfolgreiche Substitution des Terpyridins durch die Verschiebung des Singulett der benachbarten aromatischen Wasserstoffatome des mittleren Ringes von 8.81 ppm (**8-Cl**) nach 9.06 ppm (**8-CN**) erkennen.

An Komplex **8-CN** sollten nun gemäß Weg A zwei 4*H*-Imidazolsphären aufgebaut werden (Abb. 69):

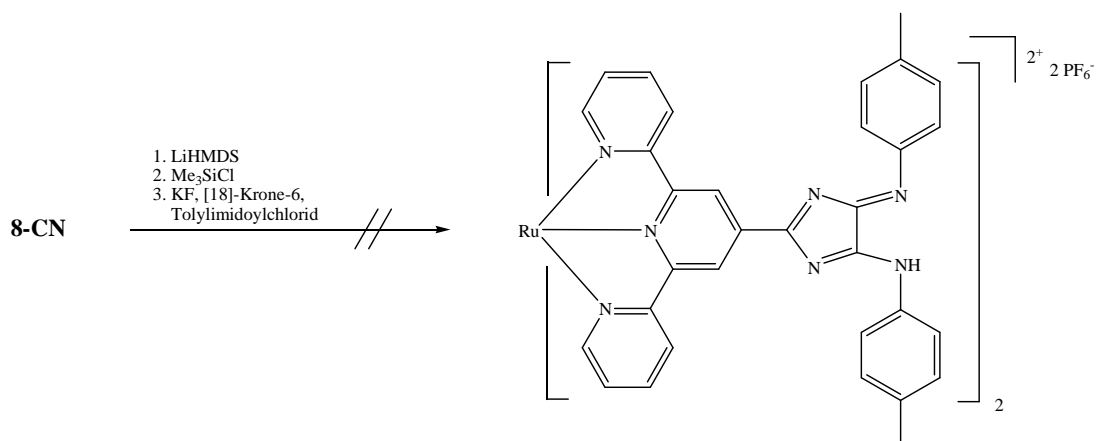


Abb. 69 Versuch des *4H*-Imidazol-Aufbaus an Komplex **8-CN**

Leider gelangte man auch auf diesem Weg nicht zum gewünschten Produkt, sondern erhielt nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung den Ausgangskomplex **8-CN** zurück, was Analysen mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie belegten.

3.7.3. Kreuzkopplungsreaktion

Da es bisher nicht gelang, *4H*-Imidazole an Ruthenium(II)-Komplexen aufzubauen, wurde eine weitere Möglichkeit der Verknüpfung untersucht. Die Tatsache, dass 4'-arylsubstituierte Terpyridine und damit auch die entsprechenden Ruthenium(II)-Komplexe in einer großen Breite zugänglich sind, ermöglicht die Synthese eines boronsäure-funktionalisierten Terpyridin-Komplexes (**Ru-5**). Dieser sollte dann mit dem *4H*-Imidazol-Pd(II)-Komplex **3q** in einer SUZUKI-Reaktion gekoppelt werden (Abb. 70).

3. Spezieller Teil

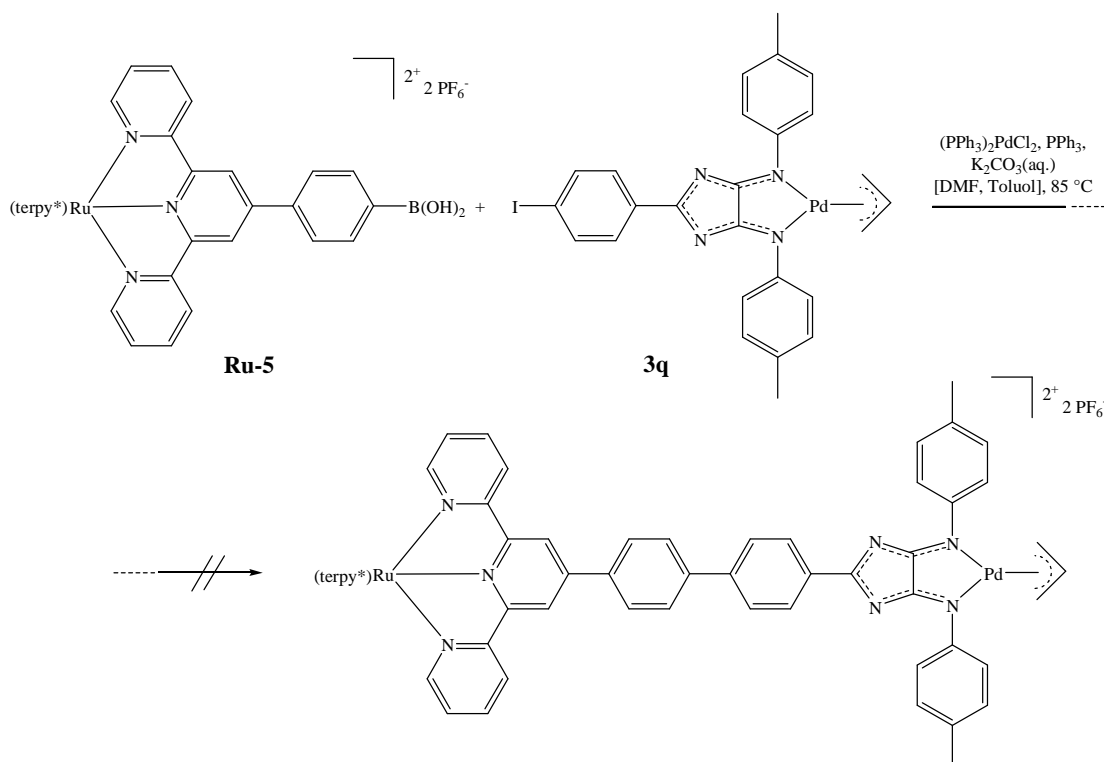


Abb. 70 SUZUKI-Reaktion zum Aufbau eines hetero-bimetallischen Komplexes

Die Aufarbeitung und Analyse der Reaktionsmischung mittels Massenspektrometrie legte den Verdacht nahe, dass auch in diesem Fall kein Umsatz zum heterobimetallischen Komplex stattgefunden hatte. Als Basis des Massenspektrums erhält man einen Peak bei $m/z = 957$ ($[\text{M}+2\text{H}-\text{B}(\text{OH})_2-\text{PF}_6]^+$), welcher dem Ru(II)-Edukt-Komplex **Ru-5** zuzuordnen ist. Zwar konnte man den Molpeak des gewünschten Produktes bei $m/z = 1455$ ($[\text{M}+3\text{H}-\text{PF}_6]^+$) als sehr kleines Signal im Massenspektrum erkennen, aber nach einer anschließenden Reinigung des Reaktionsgemisches mittels semi-präparativer HPLC konnten nur Edukte, sowie Neben- und Spaltprodukte aufgetrennt werden. Damit erwies sich die Synthese eines hetero-bimetallischen Komplexes auch auf diesem Weg als erfolglos.

3.8. Neuartige 4*H*-Imidazole mit unterschiedlichen Koordinationssphären

Wie die vorangegangenen Ausführungen zeigen, lassen sich die angestrebten hetero-bimetallischen Komplexe und die entsprechenden Vorstufen, nämlich einfach komplexierte 4*H*-Imidazolliganden, welche über eine weitere, freie Koordinationsstelle verfügen, nicht herstellen. Dies ist auf folgende grundlegende Fakten zurückführbar:

- *Bis*-4*H*-imidazole erlauben keine selektive Komplexierung. (Kapitel 3.2)
- Funktionalisierte 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplexe erlauben wegen ihrer Instabilität unter den Bedingungen der 4*H*-Imidazolsynthese keine weiteren Modifizierungen. (Kapitel 3.6)
- Ruthenium(II)-Komplexe mit carboxy- oder cyanosubstituierten Liganden erlauben ebenfalls nicht den Aufbau von 4*H*-Imidazolen am Komplex. (Kapitel 3.7)

Ziel war es daher nun, neuartige 4*H*-Imidazole, die über zwei unterschiedliche Koordinationssphären verfügen, zu synthetisieren.

3.8.1. Bipyridin-4*H*-imidazole

Der Aufbau von 4*H*-Imidazolen an bestehenden Ligandsphären, wie z.B. Bipyridinen, sollte zu neuen 4*H*-imidazolbasierten Verbindungen führen, die über unterschiedliche Koordinationssphären verfügen. Deshalb kamen entsprechende funktionalisierte Bipyridine, wie 4,4'-Di-cyano-2,2'-bipyridin,^[98] 4-Carboxy-4'-methyl-2,2'-bipyridin und 5,5'-Di-carboxy-2,2'-bipyridin als Edukte zum Einsatz und sowohl Weg **A**, als auch Weg **B**, zur Synthese von 4*H*-Imidazolen, wurden beschritten. Im Folgenden sind beide Reaktionsschemata aufgeführt:

3. Spezieller Teil

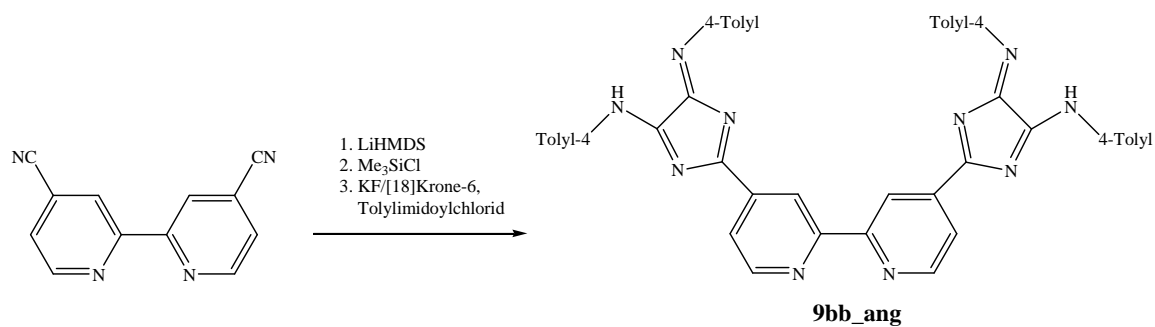


Abb. 71 Bipyridin-4*H*-imidazol-Synthese von **9bb_ang** nach Weg A

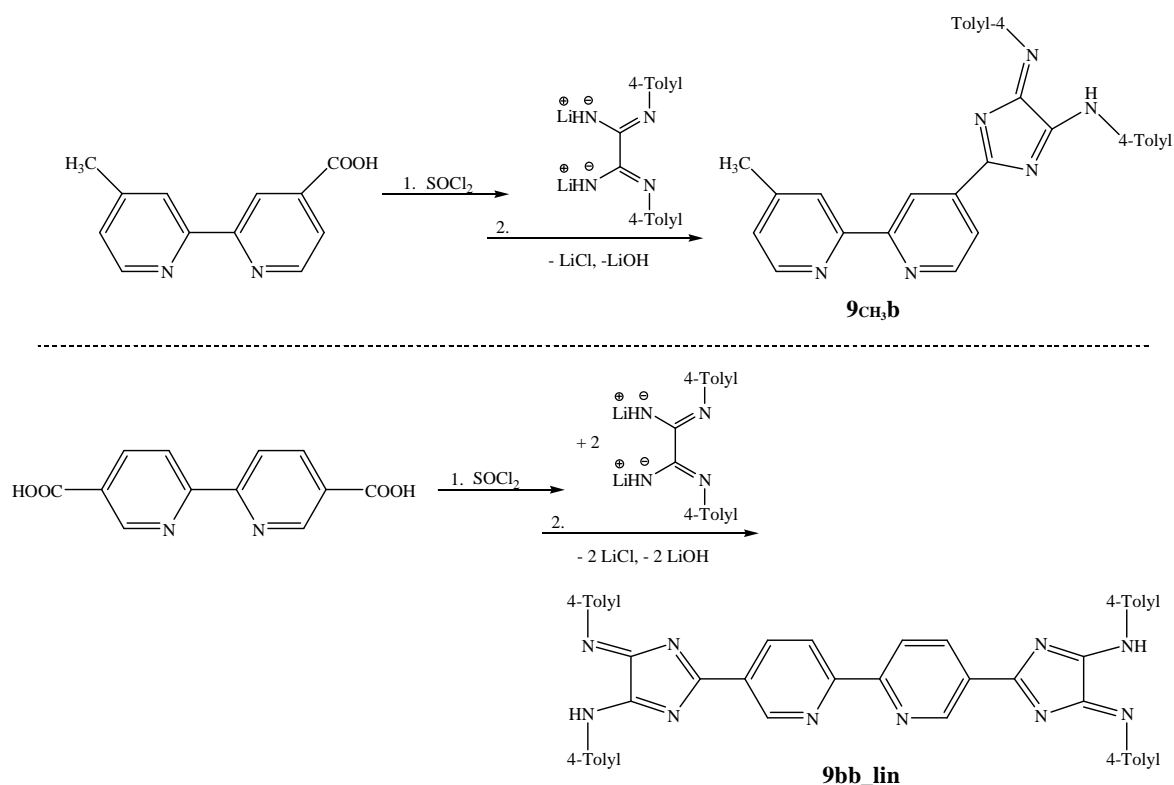


Abb. 72 Bipyridin-4*H*-imidazol-Synthese von **9ch_{3,b}** und **9bb_lin** nach Weg B

Wie Abb. 71 und Abb. 72 zu entnehmen ist, konnten Bipyridin-4*H*-imidazole **9** synthetisiert werden, die sowohl über eine, als auch über zwei 4*H*-Imidazolstrukturen verfügen und in denen die 4*H*-Imidazolsphären angular (ang) oder linear (lin) zueinander angeordnet sind. Die Ausbeuten der Synthesen sind Tab. 9 zu entnehmen:

	Ausbeute
9bb_ang	41 %
9ch_{3,b}	44 %
9bb_lin	58 %

Tab. 9 Ausbeuten der Synthesen von **9bb_ang**, **9ch_{3,b}** und **9bb_lin**

3. Spezieller Teil

Bei allen drei Derivaten handelt es sich um stabile Verbindungen, die sowohl im festen Zustand, als auch in Lösung gebräuchlicher organischer Lösungsmittel, an Luft gehandhabt werden können. Die Eigenschaften von 4*H*-Imidazolen des Typs **1** sind auf diese Bipyridinderivate **9** übertragbar. So absorbieren alle drei neuen Verbindungen im Bereich zwischen 300 und 550 nm. In Abb. 73 sind die UV/Vis-Spektren von **9_{CH₃b}** und **9_{bb_ang}**, exemplarisch für Bipyridin-4*H*-imidazole **9** mit einer und mit zwei 4*H*-Imidazolstrukturen, dar- und dem 4*H*-Imidazol **1g** gegenübergestellt:

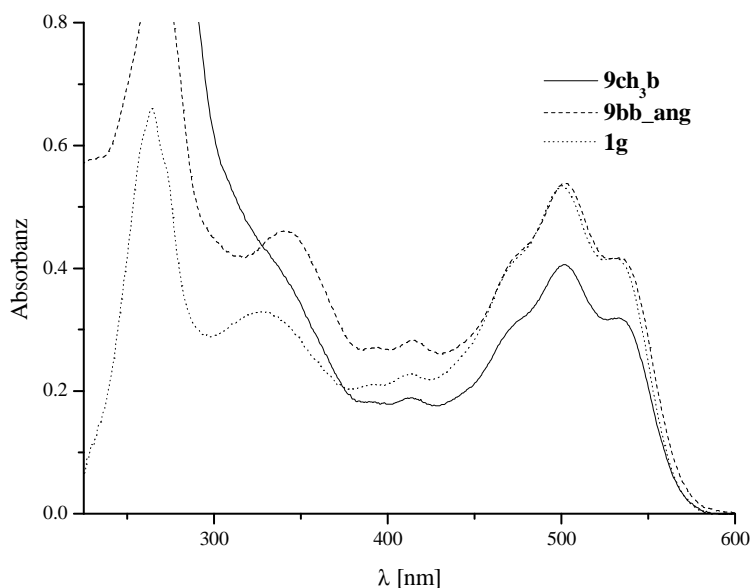


Abb. 73 Absorptionsspektren der 4*H*-imidazole **9_{CH₃b}**, **9_{bb_ang}** und **1g**

Wie man in Abb. 73 erkennen kann, stimmen die Absorptionsspektren dieser drei Verbindungen qualitativ sehr gut überein, was daran liegt, dass alle drei Verbindungen in 2-Position des Imidazols quasi pyridyl-substituiert sind. Die Absorptionsspektren von **9_{bb_ang}** und **1g** sind im Bereich zwischen 400 und 600 nm nahezu identisch. Damit kann man bei diesem Vergleich zeigen, dass eine weitere Substitution am Pyridin-Rest keinen Einfluss auf das Chromophor solcher 4*H*-Imidazole hat und die Integration einer zweiten 4*H*-Imidazoleinheit innerhalb eines Systems nicht zu additiven Effekten in den entsprechenden UV/Vis-Spektren führt. Somit kann man die beiden 4*H*-Imidazoleinheiten in derartigen Verbindungen als voneinander getrennt, bzw. isoliert betrachten.

Erwartungsgemäß erhält man in den NMR-Spektren von **9_{bb_ang}** und **9_{bb_lin}**, aufgrund der Symmetrie dieser Verbindungen einfache Signalsätze. Das Bipyridin-4*H*-imidazol **9_{CH₃b}** liefert zwar sechs unterschiedliche Signale für die Wasserstoffatome des Bipyridins, ist aber bezogen auf die Aryl-Reste symmetrisch. Die aromatischen Wasserstoffatome der Toly-Reste bilden ein *AB*-System und können als zwei Dubletts detektiert werden.

3.8.2. Terpyridin-4*H*-imidazole

Als Vertreter dreizähliger azaheterozyklischer Chelatliganden wurde auch eine Terpyridin-Einheit mit einer 4*H*-Imidazolstruktur in einem Molekül kombiniert. Als funktionalisierte Edukte dienten dazu 4'-(4-Cyanophenyl)-2,2':6',2''-terpyridin und 4'-(4-Carboxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin, welche nach Literaturvorschriften synthetisiert wurden.^[99,100] Wie die Substituenten dieser Terpyridinderivate erkennen lassen, war der Zugang zum 4*H*-Imidazol prinzipiell sowohl über Weg **A**, als auch über Weg **B** möglich. Tatsächlich gelangt man auch über beide Wege zum gewünschten Terpyridin-4*H*-imidazol **10b**. Das Reaktionsschema ist in Abb. 74 dargestellt:

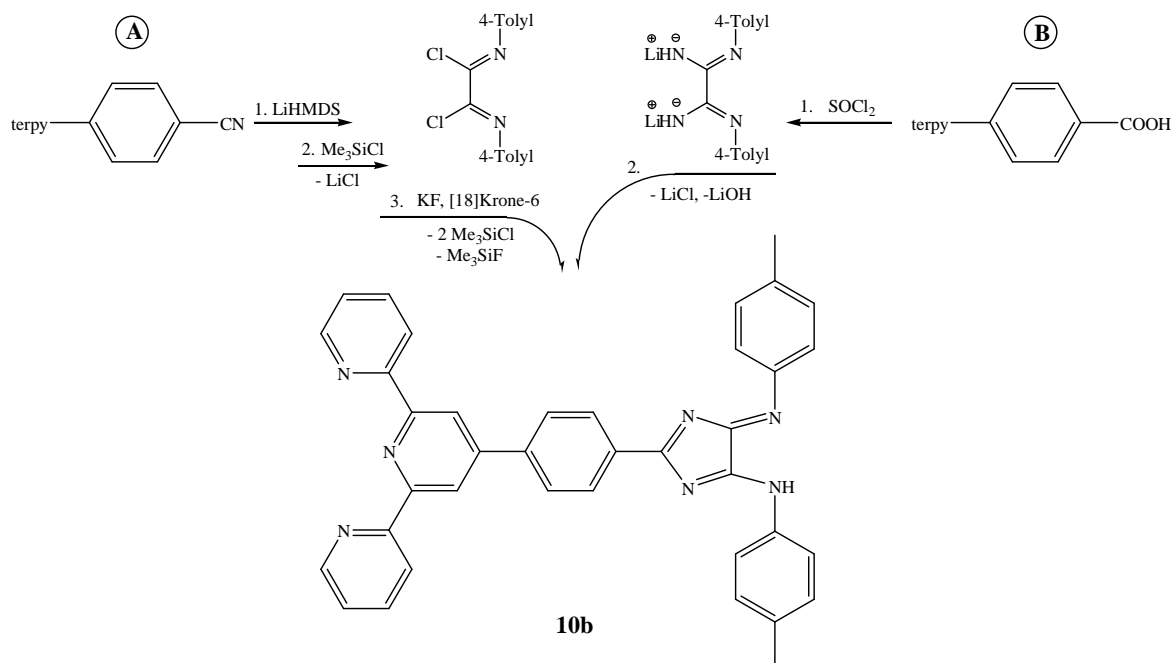


Abb. 74 Reaktionsschema für die Synthese von **10b** nach Weg **A** und Weg **B**

	Ausbeute über Weg A	Ausbeute über Weg B
10b	45 %	57 %

Tab. 10 Vergleich der Ausbeuten an **10b** über Weg **A** und Weg **B**

Wie Tab. 10 zeigt, differieren die Ausbeuten an **10b** über die verschiedenen Wege zwar nicht sehr, dennoch ist Weg **B** vorzuziehen, da es sich dabei um einen schnelleren und kostengünstigeren Weg handelt.

3. Spezieller Teil

Die Tatsache, dass 4*H*-Imidazole acidochrom (siehe Kapitel 2.2.2), d.h. in Abhängigkeit vom pH-Wert, bzw. Protonierungsgrad, in Lösung unterschiedlich gefärbt sind, wurde auch an dem neuartigen Terpyridin-4*H*-imidazol **10b** gezeigt. Dazu sind in Abb. 75 die Absorptionsspektren der neutralen, protonierten (Zusatz von CF₃COOH) und deprotonierten (Zugabe von MeLi) Form von **10b** dargestellt:

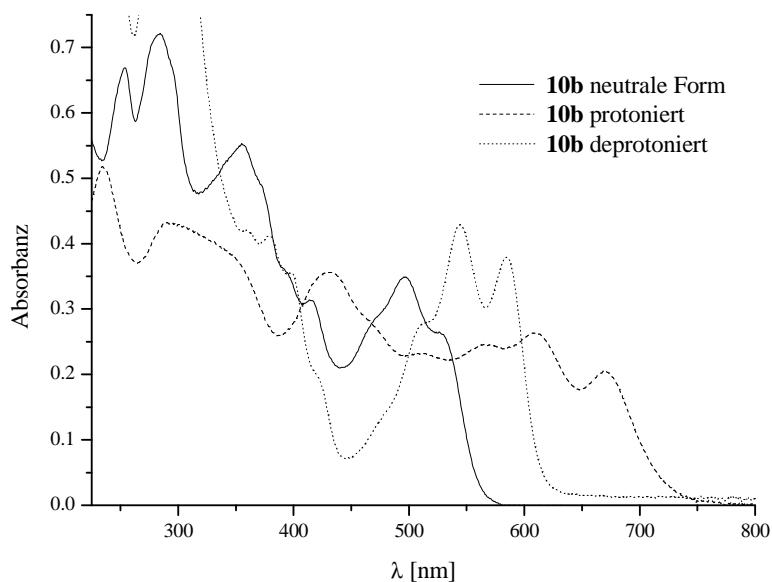


Abb. 75 UV/Vis-Spektren von **10b** (neutrale Form, protoniert und deprotoniert)

Wie zu erwarten war, hat sowohl die protonierte Form (Cyanin), als auch die deprotonierte Form (Azaoxonol) verglichen mit der neutralen Form von **10b** eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zur Folge. Um eine derart langwellige Lage des Absorptionsmaximums auch für die neutrale Form eines Terpyridin-4*H*-imidazols zu erhalten, wurde der Versuch unternommen auxochrome Substituenten in das System einzuführen. Dies gelang durch eine Transaminierungsreaktion,^[67,65] d.h. durch den Austausch der peripheren Aryl-Reste (Ar²) (siehe Kapitel 2.2.1, Weg **D**). Dabei wurden die beiden Tolylyl-Reste von **10b** säurekatalysiert durch Reaktion mit N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin gegen zwei p-N,N-Dimethylaminophenyl-Reste ausgetauscht. Das Reaktionsschema ist in folgender Abbildung dargestellt:

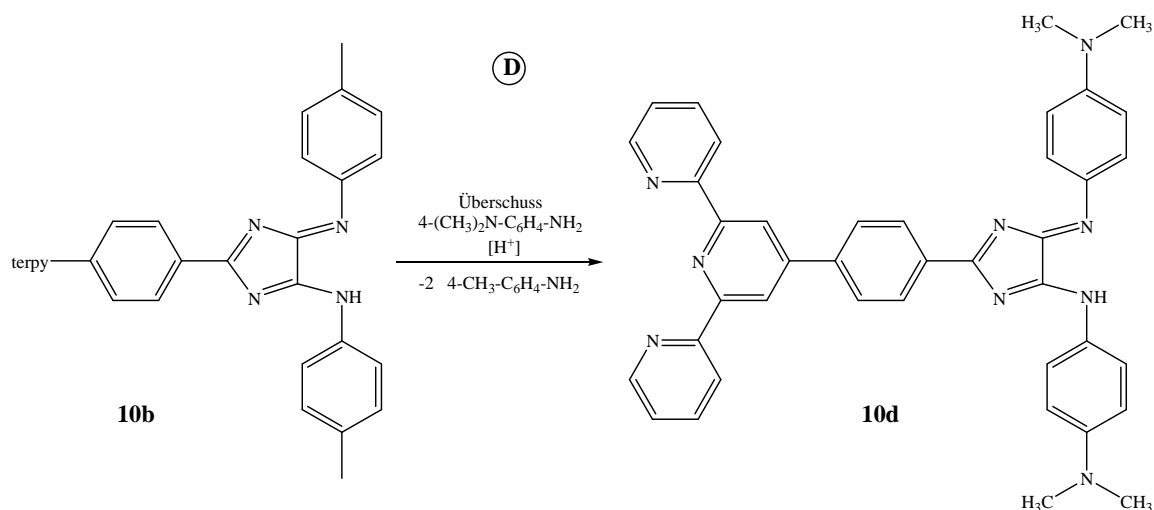


Abb. 76 Transaminierungsreaktion von **10b** zu **10d**

Das transaminierte Terpyridin-4*H*-imidazol **10d** konnte als schwarz-blaues Pulver erhalten werden, welches sich mit tief-blauer Farbe in THF löst. In Abb. 77 ist das Absorptionsspektrum von **10d** dem von **10b** gegenübergestellt:

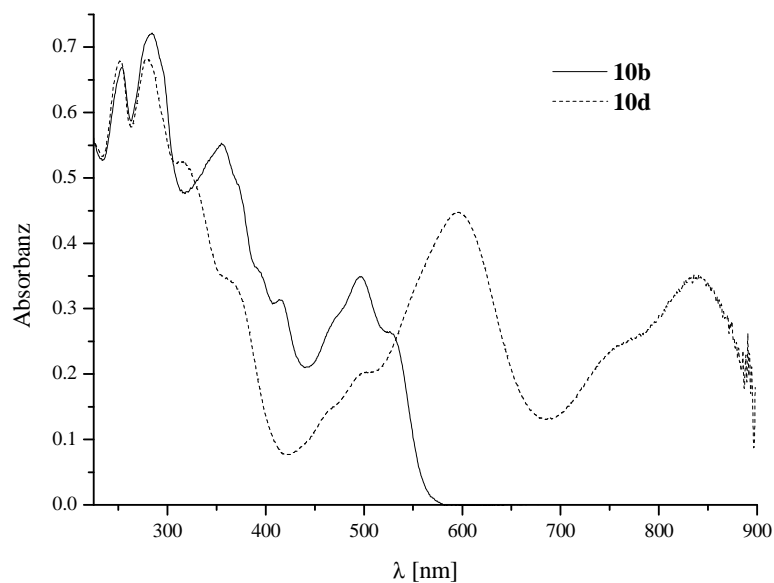


Abb. 77 Vergleich der Absorptionsspektren von **10b** und **10d**

Wie man Abb. 77 entnehmen kann, weist **10d** starke Absorptionen in den Bereichen zwischen 550-650 nm und 750-900 nm auf und kann deshalb als Vertreter neuartiger multifunktionaler Liganden mit NIR-Absorption angesehen werden.

3.9. Komplexe neuartiger 4*H*-Imidazole mit unterschiedlichen Koordinationssphären

Die Synthese neuartiger 4*H*-imidazolbasierter Bi- und Terpyridine erfolgte hauptsächlich aus dem Grund, die verschiedenen Koordinationssphären solcher Verbindungen selektiv komplexieren zu können. Deshalb wurden sowohl Vertreter der Klasse **9**, als auch Vertreter der Klasse **10** in Komplexierungsreaktionen getestet.

3.9.1. Bipyridin-4*H*-imidazol-Komplexe

Unter den Standardbedingungen der Reaktion mit Allylpalladium(II)chlorid (dimer) (THF/Et₃N) wurden die neuartigen Bipyridin-4*H*-imidazole **9** auf eine selektive Komplexierung der verschiedenen Koordinationssphären untersucht. Zur Veranschaulichung sind die drei Vertreter in Abb. 78 nochmals dargestellt:

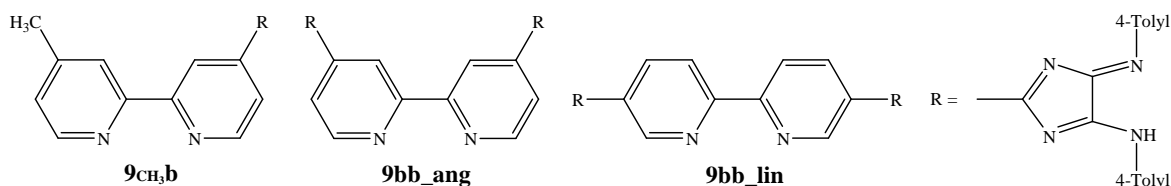


Abb. 78 Bipyridin-4*H*-imidazole **9**

Aufarbeitung und Analyse (MS, NMR) der verschiedenen Reaktionsmischungen, resultierend aus den Komplexierungsreaktionen von **9_{CH₃b}**, **9_{bb_ang}** und **9_{bb_lin}**, ergaben, dass die homo-bi-, bzw. homo-trimetallischen Komplexe der Bipyridin-4*H*-imidazole die Hauptprodukte der Reaktion darstellten. Im Folgenden sind die Massenspektren der Umsätze von **9_{CH₃b}** (Abb. 79) und **9_{bb_ang}** (Abb. 80) dargestellt:

3. Spezieller Teil

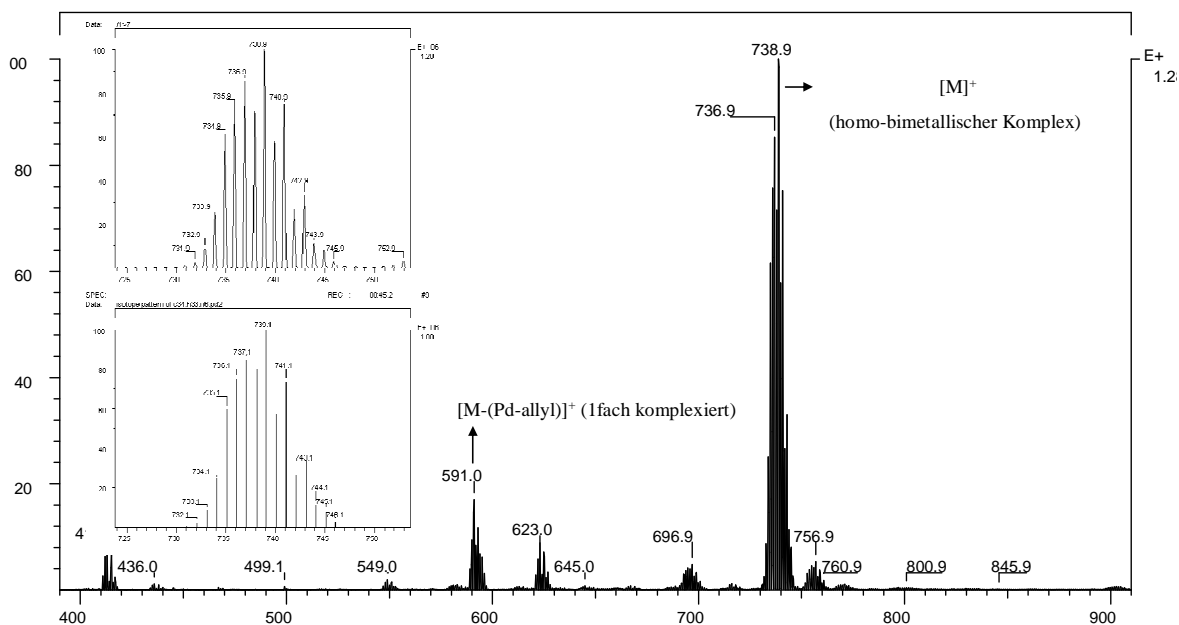


Abb. 79 Massenspektrum der Komplexierung von **9CH₃b**

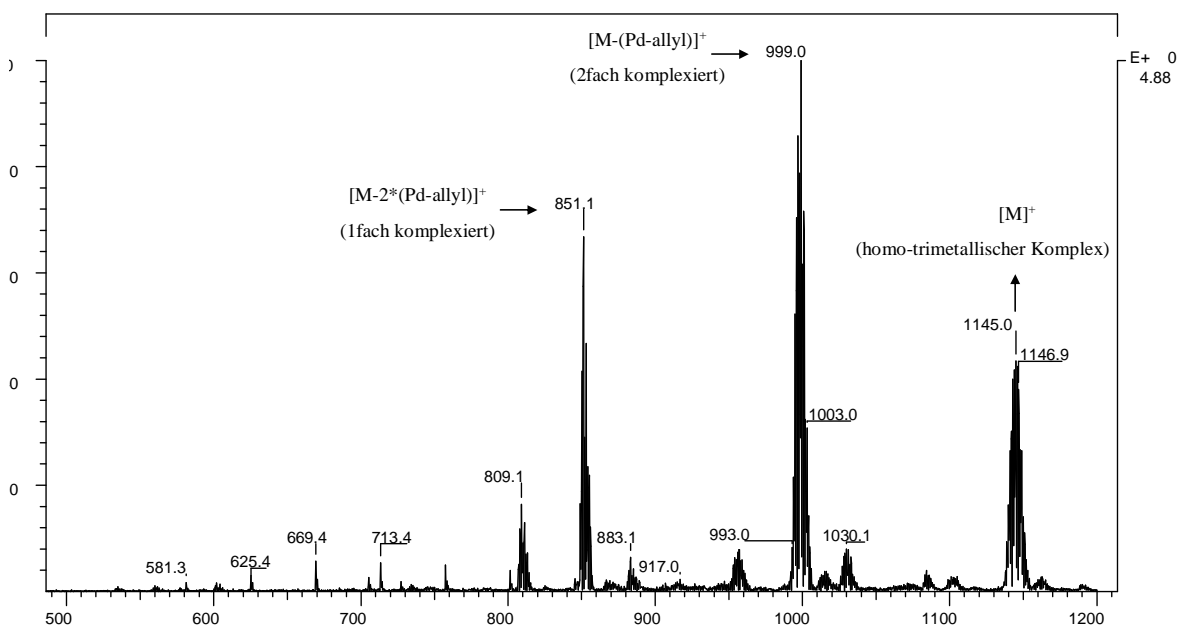


Abb. 80 Massenspektrum der Komplexierung von **9bb_ang**

Wie man in Abb. 79 und Abb. 80 erkennen kann, konnte weder **9CH₃b**, als Vertreter von Bipyridin-4*H*-imidazolen mit zwei Koordinationsstellen, noch **9bb_ang**, als eine Verbindung mit drei Koordinationsstellen, regioselektiv komplexiert werden. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen und verschiedenster Methoden der Aufarbeitung gelang es in keinem Fall einen Komplex zu isolieren, welcher über weitere freie Koordinationsstellen verfügte.

3. Spezieller Teil

Zusammenfassend gelang es mit Allylpalladium(II)chlorid (dimer) nicht, die unterschiedlichen Koordinationssphären selektiv zu komplexieren. Bei allen drei Vertretern der Klasse **9** waren die homo-bi-, bzw. homo-trimetallischen Komplexe die Hauptprodukte der Reaktion. Eventuell könnte man in zukünftigen Komplexierungsreaktionen an **9** eine Selektivität der Komplexierung durch den Einsatz von Metallfragmenten mit sterisch anspruchsvollen Co-Liganden erzielen.

3.9.2. Terpyridin-4*H*-imidazol-Komplexe

3.9.2.1. Terpyridin-4*H*-imidazol-Pd(II)-Komplex

Auch wenn es bislang nicht möglich war, 4*H*-Imidazole mit mehreren Koordinationsstellen selektiv zu komplexieren, wurde dennoch das Terpyridin-4*H*-imidazol **10b** in Komplexierungsreaktionen getestet. Deshalb wurde **10b** unter Standardbedingungen (THF/Et₃N) mit Allylpalladium(II)chlorid (dimer) umgesetzt (Abb. 81):

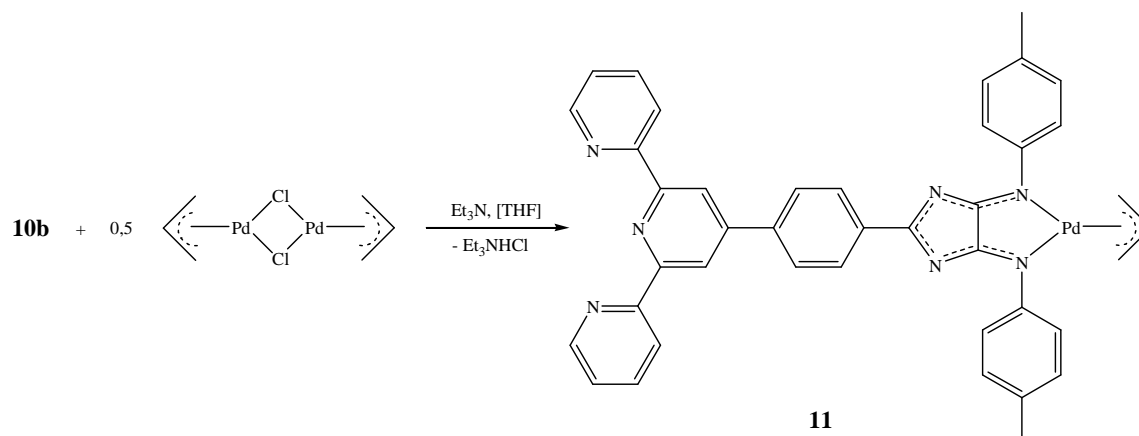


Abb. 81 Reaktionsschema für die Bildungsreaktion des Komplexes **11**

Gemäß Abb. 81 konnte Komplex **11** synthetisiert und isoliert werden, jedoch war auch hier die Bildung des homo-bimetallischen Komplexes die Hauptreaktion und Komplex **11** entstand nur in kleinen Mengen. Durch säulenchromatographische Reinigung der Reaktionsmischung konnte Komplex **11** isoliert werden, da es der einzige neutrale der drei möglichen Komplexe des Umsatzes von **10b** mit Allylpalladium(II)chlorid (dimer) ist (siehe Abb. 82):

3. Spezieller Teil

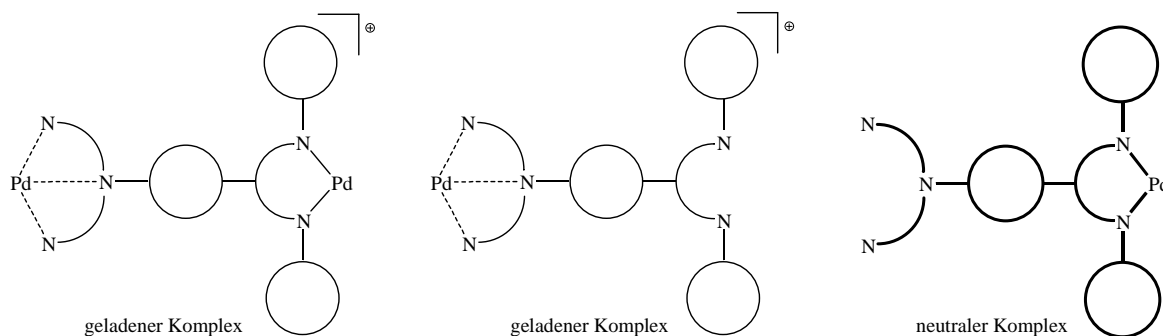


Abb. 82 vereinfachte Darstellung möglicher Komplexe des Umsatzes von **10b** mit $[C_3H_5PdCl]_2$

Komplex **11** wurde mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert. In Abb. 83 Ist das Isotopenmuster des $[M+H]^+$ -Peak von **11** dem berechneten Isotopenmuster für die Zusammensetzung $C_{41}H_{34}N_7Pd$ gegenüber gestellt:

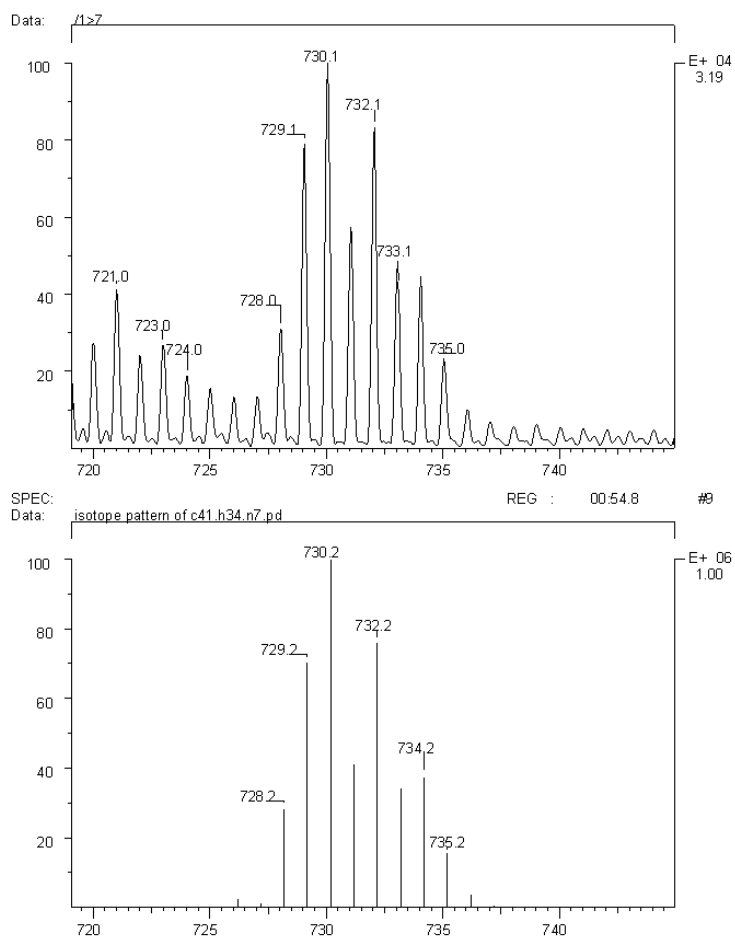


Abb. 83 Isotopenmuster des $[M+H]^+$ -Peak von **11** und berechnetes Isotopenmuster

Die 1H -NMR-Spektren von **11** bestätigen die mono-komplexierte Form. Über die Intensitäten der Signale im 1H -NMR-Spektrum konnte gezeigt werden, dass tatsächlich nur

3. Spezieller Teil

ein Allyl-Palladium-Fragment im Komplex vorliegt. Dass dieses auch wirklich die 4*H*-Imidazolsphäre und nicht die Terpyridin-Einheit komplexiert, konnte durch 2D-¹H-¹H-NOESY-Experimente bewiesen werden, wobei man H-H-Kopplungen über den Raum misst und in denen man, durch selektive Anregung der CH₂-Protonen des Allylliganden, deutlich die Kopplung zu den *ortho*-Wasserstoffatomen der Ar²-Reste erkennt. Kopplungen zu den aromatischen Wasserstoffatomen des Terpyridin-Restes wurden hingegen nicht detektiert.

3.9.2.2. Terpyridin-4*H*-imidazol-Ir(III)-Komplex

Ligand **10b** wurde auch in Komplexbildungsreaktionen mit anderen Metallen getestet. Zu diesem Zweck wurde **10b** mit *Bis*-(2-phenylpyridin)-iridium(III)chloride (dimer) in DMF und unter Zusatz von Triethylamin umgesetzt. Das Reaktionsschema ist in Abb. 84 dargestellt:

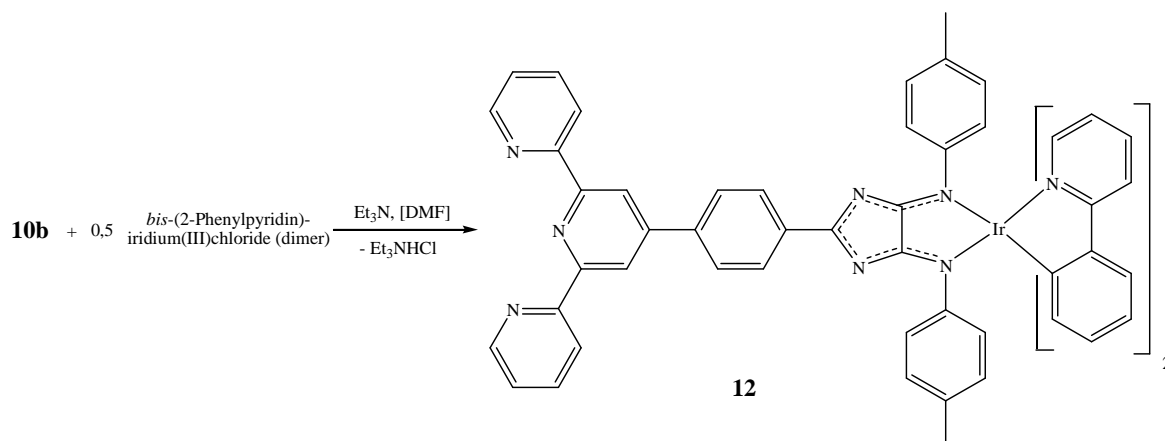


Abb. 84 Reaktionsschema für die Synthese des Iridium(III)-Komplexes **12**

Wie Abb. 84 zeigt, konnte auf diesem Weg der gewünschte Komplex **12** synthetisiert und in einer Ausbeute von 76 % als Hauptprodukt isoliert werden. Somit konnte mit dieser Reaktion erstmals eine selektive Komplexbildung eines 4*H*-imidazolbasierten Systems mit mehreren Koordinationsstellen realisiert werden. Wahrscheinlich erlaubt der sterische Anspruch des Ir(ppy)₂-Fragmentes keine Komplexbildung in die Terpyridinsphäre. Komplex **12** wurde umfassend strukturell charakterisiert. Trotz der großen Anzahl von aromatischen Wasserstoffatomen konnte ein auswertbares ¹H-NMR-Spektrum erhalten werden (Abb. 85):

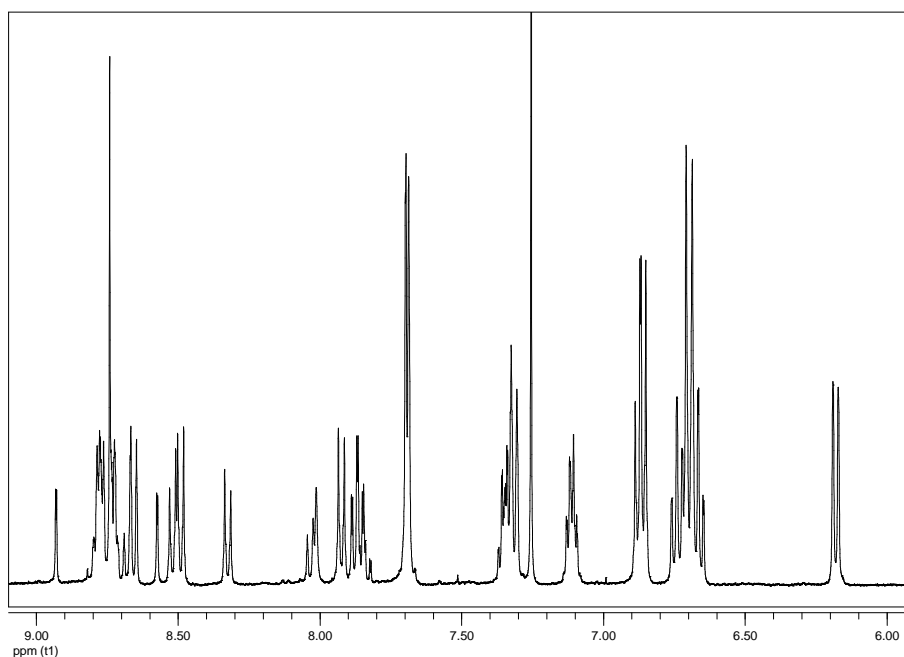


Abb. 85 Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrum des Iridium(III)-Komplexes **12** (in CDCl_3)

Zusätzliche ein- und zweidimensionale NMR-Techniken (HSQC, TOCSY, NOESY und ROESY) erlaubten eine komplette Zuordnung der Wasserstoffatome im ^1H -NMR-Spektrum von **12** (Abb. 86):

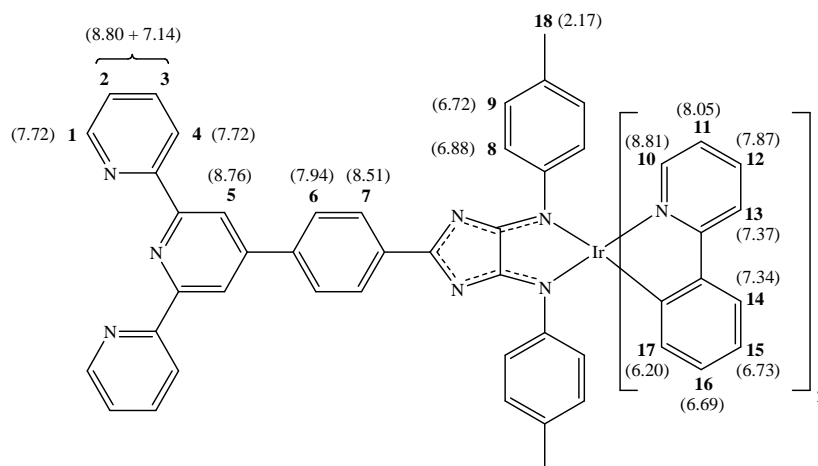


Abb. 86 Zuordnung der H-Atome 1 – 18 (Verschiebung in ppm) von Komplex **12**

Im ^1H -NMR-Spektrum von **12** konnten teilweise intensitätsschwächere Signale eines zweiten Signalsatzes detektiert werden. Ursache hierfür scheint das Vorhandensein eines zweiten geometrischen Isomers zu sein. Legt man den $4H$ -Imidazolliganden in die Ebene eines Oktaeders und besetzt die übrigen vier Koordinationsstellen mit den beiden 2-Phenylpyridin-Liganden, sind die drei verschiedenen Koordinationsisomere N,N -*trans*,

3. Spezieller Teil

N,C-*trans* und C,C-*trans* (bezogen auf die Spitzen des Oktaeders und die koordinierenden Atome der ppy-Liganden) denkbar (Abb. 87):

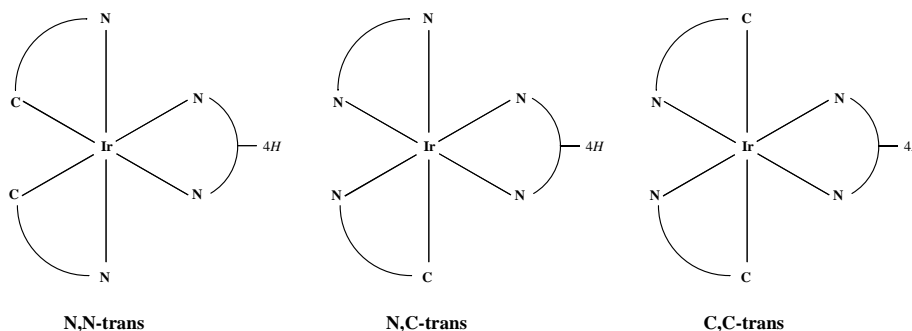


Abb. 87 mögliche Koordinationsisomere von **12** (vereinfachte Darstellung)

Als eindeutiger Strukturbeweis konnten von Komplex **12** Kristalle erhalten werden, die einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren. Die Molekülstruktur ist in Abb. 88 dargestellt:

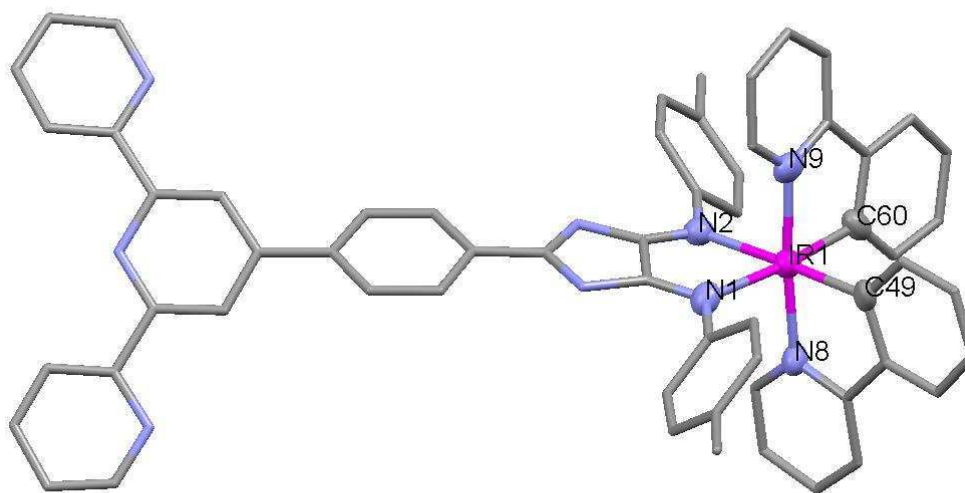


Abb. 88 Molekülstruktur des Iridium(III)-Komplexes **12** (H-Atome entfernt)

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ir1-N1 2.173(8), Ir1-N2 2.191(9), Ir1-N8 2.045(8), Ir1-C49 2.000(10), Ir1-C60 2.015(11), Ir1-N9 2.034(9).

Wie Abb. 88 zeigt, handelt es sich bei dem Hauptprodukt der Reaktion um das N,N-*trans*-Isomer, welches im Einklang mit den Ergebnissen der NMR-Experimente steht. Das Ir-Zentrum wird verzerrt oktaedrisch koordiniert und der Terpyridin-Rest ist aufgrund sterischer Wechselwirkungen verdreht.

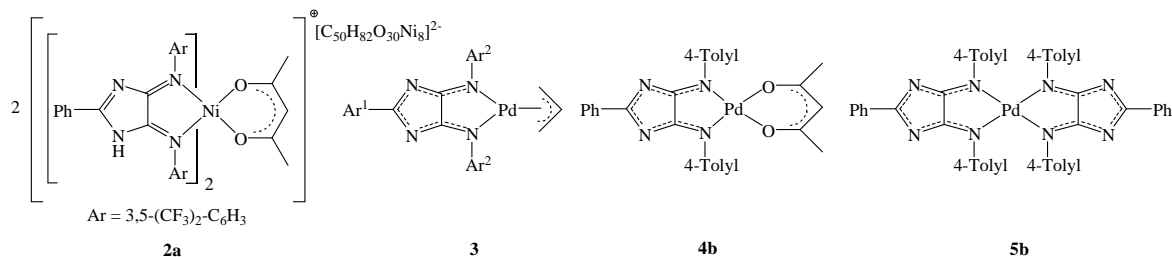
3. Spezieller Teil

Auch wenn Komplex **11** nur als Nebenprodukt isoliert werden konnte, zeigt die Reaktion von **10b** mit *Bis*-(2-phenylpyridin)-iridium(III)chloride (dimer) zum entsprechenden Komplex **12** deutlich, dass es, in Abhängigkeit von Metall und Co-Ligand, möglich ist, 4*H*-Imidazole mit verschiedenen Koordinationsstellen selektiv zu komplexieren.

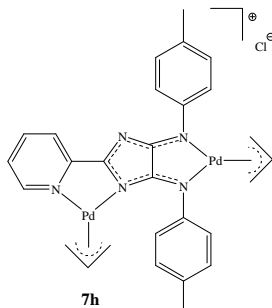
4. Zusammenfassung

Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es, die Klasse der *4H*-Imidazole **1** als multifunktionelle Liganden für Metallkomplexe zu etablieren. Dazu wurden zunächst bekannte *4H*-Imidazole in Komplexierungsreaktionen getestet sowie leicht zugängliche *Bis-4H*-imidazole hinsichtlich einer selektiven Komplexierung untersucht. Um neuartige funktionalisierte *4H*-Imidazole zu synthetisieren, wurden bekannte Synthesewege für den Aufbau von *4H*-Imidazolen optimiert und für eine größere Anzahl von Edukten etabliert. Sterisch anspruchsvolle *4H*-Imidazole wurden synthetisiert um den Einfluss der Ar²-Reste auf das Chromophor und die Komplexbildungseigenschaften zu untersuchen. Ausgehend von entsprechend funktionalisierten Edukten wurde anschließend die Möglichkeit des Aufbaus unsymmetrischer *Bis-4H*-imidazole getestet. Funktionalisierte *4H*-Imidazol-Pd(II)- und bipy/terpy-Ru(II)-Komplexe wurden hinsichtlich eines Aufbaus einer zweiten Ligandsphäre studiert. Schließlich wurden *4H*-imidazolbasierte Bi- und Terpyridine aufgebaut und zu Metallkomplexen umgesetzt. Im Detail konnten folgende Ergebnisse erzielt und Aussagen erhalten werden:

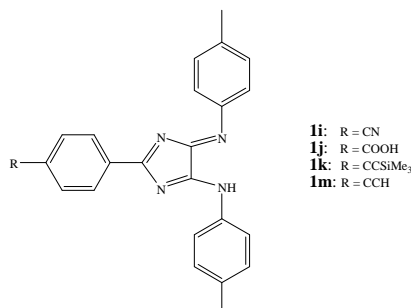
1. Von bekannten *4H*-Imidazolen des Typs **1** wurden ein Nickel(II)- (**2**) und diverse Palladium(II)-Komplexe (**3**, **4** und **5**) synthetisiert. Im Falle des Palladiums kann man durch die Wahl der Metallverbindung Komplexe mit verschiedenen Co-Liganden synthetisieren und solche, in denen das Pd-Zentrum von zwei *4H*-Imidazolliganden komplexiert wird. Bei allen Komplexen handelt es sich um stabile Verbindungen, welche vollständig charakterisiert wurden und in Analogie zu den freien Liganden reversible Zwei-Elektronen-Redoxsysteme darstellen. Verglichen mit den freien Liganden **1** zeigen die Pd(II)-Komplexe **3**, **4** und **5** in den UV/Vis-Spektren einen bathochromen Shift der Absorptionsmaxima.



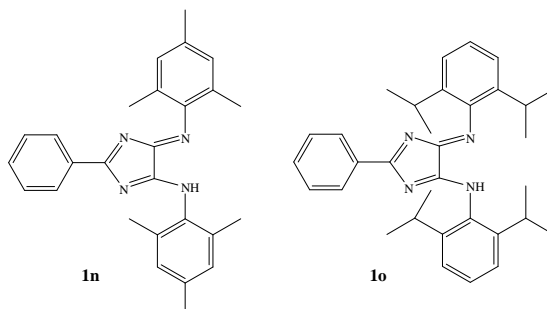
2. Bei der Komplexierung von 4*H*-Imidazolen mit mehreren Koordinationsstellen konnte im Falle des 2-Pyridyl-Derivats **1h** ein homo-bimetallischer Komplex **7h** erhalten werden. *Bis*-4*H*-imidazole **6** lassen keine selektive mono-Komplexierung zu.



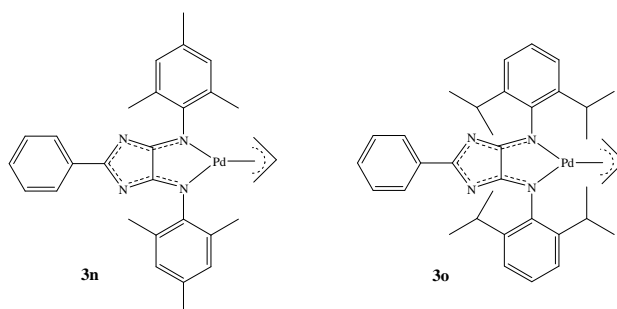
3. Neben einem neuen Zugang zu Verbindung **1h** konnten bereits bekannte Wege zum Aufbau von 4*H*-Imidazolen, ausgehend von aromatischen Nitrilen und aromatischen Carbonsäuren/-säurechloriden ohne α -Wasserstoffatom, optimiert und für eine große Anzahl an Edukten etabliert werden. Infolgedessen konnten neue funktionalisierte 4*H*-Imidazole (**1i**, **1j**, **1k** und **1m**) zugänglich gemacht werden.



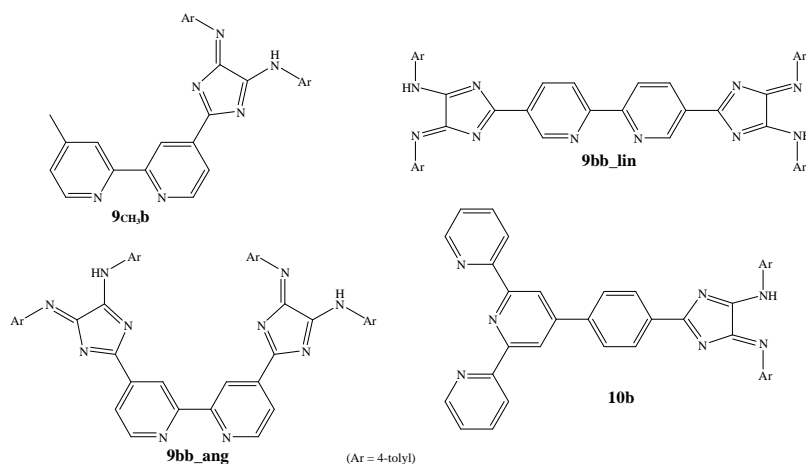
4. Durch die Verwendung entsprechender Oxalsäure-*bis*-imidoylchloride **IV** konnten sterisch anspruchsvolle 4*H*-Imidazole (**1n**, **1o**), bezüglich der Ligandsphäre, synthetisiert werden. Die Torsion der Ar²-Reste aufgrund der Substitution in 2- und 6-Position hat eine Verkleinerung des chromophoren Systems und damit verbunden eine Hypsochromie der langwelligen Absorptionsbanden in den UV/Vis-Spektren zur Folge.



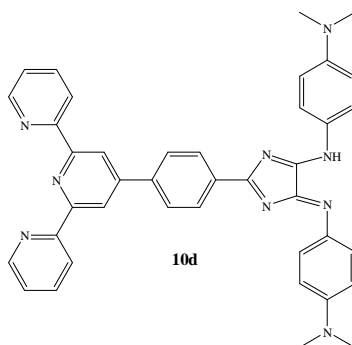
5. Von den 4*H*-Imidazolen **1i**, **1n** und **1o** wurden die entsprechenden 4*H*-Imidazol-Pd(II)-Komplexe (**3i**, **3n** und **3o**) synthetisiert. Deren chemische Eigenschaften sind mit denen anderer Pd(II)-Komplexe vom Typ **3** vergleichbar. Bei den Komplexen **3n** und **3o** ist die Rotation der Ar²-Reste in Folge der Komplexierung eingeschränkt. Darüber hinaus ist im Falle von **3o** die Drehung der *iso*-Propylgruppen bereits bei Raumtemperatur gehindert.



6. Ausgehend vom funktionalisierten 4*H*-Imidazol **1i** konnte gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, an bestehenden Systemen weitere 4*H*-Imidazolsphären aufzubauen, um so zu unsymmetrischen *Bis*-4*H*-imidazolen **6** zu gelangen.
7. Der Aufbau einer weiteren 4*H*-Imidazolsphäre ausgehend von funktionalisierten Pd(II)-Komplexen (**3i**) war nicht erfolgreich, da der Komplex unter den Bedingungen zur Zersetzung neigte. Auch an funktionalisierten bipy/terpy-Ru(II)-Komplexen (**8-CN** und **Ru-1** bis **Ru-5**) gelang der Aufbau von 4*H*-Imidazolen nicht.
8. Ausgehend von cyano- und carboxyfunktionalisierten Bi- und Terpyridinen konnten eine Reihe neuartiger 4*H*-Imidazole (**9_{CH₃b}**, **9bb_{lin}**, **9bb_{ang}** und **10b**) synthetisiert werden, welche nunmehr über zwei unterschiedliche Koordinationsstellen verfügen.

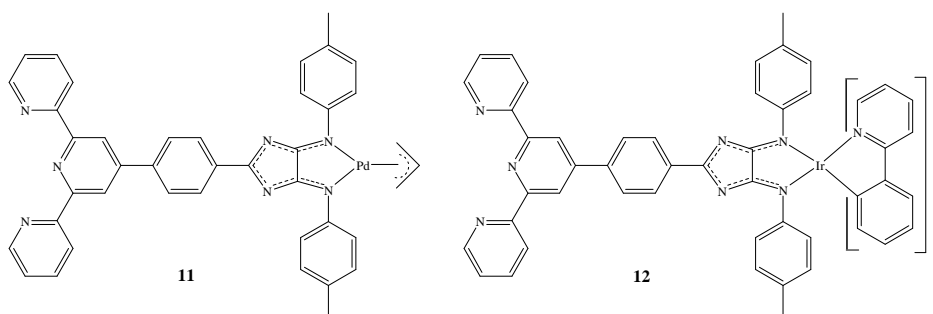


9. Durch die Einführung auxochromer Gruppen durch Transaminierungsreaktion von **10b** konnte Verbindung **10d** erhalten werden, welche sich durch eine starke Absorption im Bereich zwischen 750 – 900 nm auszeichnet und somit als Vertreter neuartiger multifunktionaler Liganden mit NIR-Absorption angesehen werden kann.



10. Komplexierungen der Bipyridin-4*H*-Imidazole **9_{CH₃b}**, **9bb_{lin}** und **9bb_{ang}** führten bislang nicht zu den gewünschten Komplexen in Gestalt mono-komplexierter Verbindungen.

11. Von Terpyridin-4*H*-imidazol **10b** konnte sowohl ein Pd(II)- (**11**) als auch ein Ir(III)-mono-Metallkomplex (**12**) synthetisiert werden. Erhält man Komplex **11** noch als Nebenprodukt, da die Bildung des homo-bimetallischen Komplexes auch hier die Hauptreaktion darstellt, kann man bei der Reaktion von **10b** mit *Bis*-(2-phenylpyridin)-iridium(III)chloride (dimer) zu Komplex **12** erstmals eine selektive Komplexierung erreichen. Dieses Resultat stellt einen ersten erfolgversprechenden Schritt auf dem Weg zu hetero-bimetallischen Komplexen dar.



5. Experimenteller Teil

5.1. Arbeitstechnik

Einige der verwendeten Reagenzien sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Bei deren Verwendung, zur Synthese einiger der beschriebenen Verbindungen, kam die Schlenk- und Kanülentechnik, unter Argon als Schutzgas, zum Einsatz.^[101]

5.2. Verwendete Reagenzien

Lösungsmittel

Alle als „getrocknet“ gekennzeichneten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach üblichen Methoden getrocknet und unter Argon destilliert. Falls nicht anders gekennzeichnet, wurden alle anderen Lösungsmittel in Synthesequalität eingesetzt.

Chemikalien

Einige Edukte wurden von der Arbeitsgruppe RAU zur Verfügung gestellt (4,4'-*bis*-Cyano-2,2'-bipyridin, 4-Methyl-4'-carboxy-2,2'-bipyridin, 5,5'-*bis*-Carboxy-2,2'-bipyridin, Ruthenium(II)-Komplexe (**Ru-1** – **Ru-5**) aus Kapitel 3.7 und *bis*-(2-Phenylpyridin)-iridium(III)chloride (dimer)). Alle anderen Ausgangsreagenzien wurden, wenn nicht anders aufgeführt, von den Firmen *Acros*, *Aldrich*, *Fluka*, *Lancaster* oder *Merck* bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt, sofern sie nicht in der Arbeitsgruppe oder der hauseigenen Chemikalienausgabe vorhanden waren.

Wurde der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt, kamen Fertigplatten, beschichtet mit neutralem Aluminiumoxid und Fluoreszenzindikator (Polygram ALOX N/UV₂₅₄ der Firma Marchery-Nagel), bzw. Kieselgelplatten mit Fluoreszenzindikator (Polygram SIL G/UV₂₅₄ der Firma Marchery-Nagel) zum Einsatz. Als stationäre Phase bei der präparativen Säulenchromatographie diente neutrales Aluminiumoxid (Merck, Aluminiumoxid 90, aktiv-neutral, Korngröße 0,063 – 0,200 mm), Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe V (neutrales Aluminiumoxid + 15 m% H₂O) oder Kieselgel (Fluka, Kieselgel 60, Korngröße 0,040 – 0,063 mm).

5.3. Analysemethoden

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an Geräten der Firma BRUKER AC 250 und DRX 400 (^1H : 250 MHz bzw. 400 MHz, ^{13}C : 63 MHz bzw. 100 MHz) gemessen. Als Standard diente die chemische Verschiebung des jeweiligen Lösungsmittels.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an den Geräten „MAZ 95 XL“ und „FINNIGAN MAT SSQ 710“ aufgenommen.

Elementaranalyse

Die Analysen erfolgten mit einem LECO CHNS-932 Gerät.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Messung der UV/Vis-Spektren erfolgte am Spektrometer *Lambda 19* der Firma PERKIN-ELMER.

Elektrochemische Messungen

Variante 1: Geräteeigenbau (Dr. Rudolph, AG Plass) basierend auf einem *PCI 6110 data acquisition board* (NATIONAL INSTRUMENTS). *

Variante 2: Die elektrochemischen Untersuchungen erfolgten mittels *VA Stand 663* mit *Autolab PGSTAT20* (METROHM). **

* Quecksilbertropfelektrode ($m_{\text{Hg-Tropfen}} = 3.95 - 4.00 \text{ mg}$; erzeugt durch ein CGME instrument (Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, USA)) in DMF (getrocknet über NaH, destilliert unter reduziertem Druck und gelagert über Molsieb 4A) gegen eine Ag/AgCl-Elektrode (Acetonitril) und 0.25 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz. Die gemessenen Potentiale beziehen sich auf das Ferrocenium/Ferrocen-Paar, welches am Ende des Experiments gegen eine Platinelektrode gemessen wurde.

** Platinelektrode in Dichlormethan (wasserfrei, 99.8 %, Aldrich) gegen eine Ag/AgCl-Elektrode (Acetonitril) und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz. Bei *in-situ* Messungen von Ferrocen erscheint dessen Oxidationspotential bei + 0.63 V.

Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden unter Verwendung eines Nonius-Kappa CCD-Diffraktometers mit einer Mo-K α -Quelle mit $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ bei $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Daten wurden mit Lorenz- und Polarisationskorrektur korrigiert,^[102] eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS)^[103] und die erhaltenen vorläufigen Strukturmodelle im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F_0^2 verfeinert (Least-Square-Verfahren) (SHELXL-97).^[104]

5.4. Synthesen neuartiger 4*H*-Imidazole

5.4.1. Synthesen von funktionalisierten 4*H*-Imidazolen

5.4.1.1. 2-(2-Pyridyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol **1h**

0,1 mol (10,4 g) 2-Cyanopyridin wird in einem, mit Rührfisch versehenem, 250 ml Einhals-Rundkolben vorgelegt, in 100 ml Methanol gelöst, 0,02 mol (1,08 g) Natriummethanolat hinzugefügt und die Lösung für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 0,1 mol (5,76 g) Ammoniumchlorid wird die Reaktionsmischung für 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mit 100 ml Ethanol versetzt und die Suspension erneut für 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Danach wird der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat auf ca. 25 ml eingeeengt. Der resultierende Niederschlag wird aus einer Mischung von *i*-Propanol/*n*-Pentan umkristallisiert und man erhält 11,26 g (93 %) des Pyridyl-2-carbamidin.

1 mmol (121 mg) Pyridyl-2-carbamidin und 1 mmol (352 mg) N,N'-Bis-(4-tolyl)-oxalsäure-diimidoylchlorid werden, in Gegenwart von 2 mmol (0,28 ml) Triethylamin, in 100 ml THF gelöst und die Lösung für 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach wird die Reaktionsmischung zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in ca. 50 ml CH₂Cl₂ suspendiert. Das Filtrat wird erneut zur Trockne eingeeengt und mittels

5. Experimenteller Teil

Säulenchromatographie (Al₂O₃ (Aktivitätsstufe V), erst Toluol, später Toluol/Ethanol = 1/1) gereinigt. Das rote Produkt kann so analytisch rein erhalten werden.

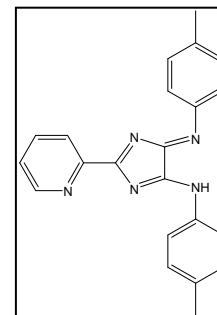
Ausbeute: 190 mg (54 %).

¹H-NMR (THF d₈, 250 MHz): δ = 8.81 (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.03 (d, 4H), 7.88 (t, 1H), 7.48 (t, 1H), 7.23 (d, 4H), 2.36 (s, 6H) ppm.

¹³C-NMR (THF d₈, 100 MHz): δ = 187.4, 164.6, 151.2, 150.1, 140.4, 135.8, 129.2, 125.94, 125.87, 124.1, 121.0, 20.2 ppm.

MS (DED): m/z = 353 [M]⁺, 352 [M-H]⁺, 338 [M-CH₃]⁺.

UV/Vis (THF): λ_{\max} (lg ϵ) = 498 nm (4.1), 530 nm (3.9) (Schulter).



5.4.1.2. 2-(4-Pyridyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4H-imidazol **1g**

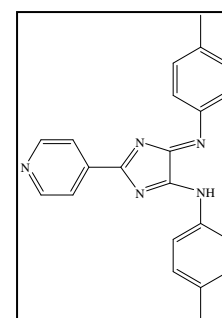
1 mmol (178 mg) Isonicotinsäurechlorid-hydrochlorid wird im festen Zustand zu einer Lösung von *bis*-Tolyloxalamidin in THF, erhalten durch Deprotonierung von 1 mmol (266 mg) *bis*-Tolyloxalamidin mit 0,63 ml einer 1,6M Lösung von Methyllithium (in Diethylether), gegeben. Nach ca. 6 Stunden werden 2 mmol (0,28 ml) Triethylamin hinzugegeben, damit der vorhandene Chlorwasserstoff abgefangen wird und nicht das sich bildende 4H-Imidazol angreift. Die Reaktionsmischung wird für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in CH₂Cl₂ suspendiert um von den gebildeten Salzen abzufiltrieren. Das Filtrat wird erneut zur Trockne eingengt und säulenchromatographisch (Silika-Gel, Toluol/Ethylacetat = 3/1) gereinigt. Die erhaltenen orange-roten Fraktionen werden vereinigt, zur Trockne eingengt und der Rückstand aus THF umkristallisiert. Man erhält so das gewünschte Produkt analytisch rein.

Ausbeute: 275 mg (78 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz): δ = 8.84 (d, 2H), 8.33 (d, 2H), 7.95 (d, 4H), 7.33 (d, 4H), 2.43 (s, 6H) ppm.

MS (DED): m/z = 353 [M]⁺, 338 [M-CH₃]⁺.

UV/Vis (THF): λ_{\max} (lg ϵ) = 500 nm (4.2), 532 nm (4.1).



5. Experimenteller Teil

5.4.1.3. 2-(4-Carboxyphenyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol **1j**

1 mmol (147 mg) 4-Cyanbenzoesäure wird in einem, mit Rührfisch versehenem, Schlenkgefäß vorgelegt und dieses mehrfach sekuriert. Anschließend wird das Edukt in 5 ml trockenem THF suspendiert. Nun werden 2 ml einer 1M LiHMDS-Lösung (in THF) hinzugegeben. Dabei verändert sich die Farbe der Suspension von anfangs weiß-beige nach orange-braun und es bildet sich eine klare Lösung. Nach 4 Tagen des Rührens bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mittels Kälteedestillation zur Trockne eingengt und der Rückstand in trockenem Toluol suspendiert. Jetzt werden 2 mmol (0,26 ml) Chlortrimethylsilan hinzu gegeben und die Mischung für 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die entstandene beige-braune Suspension wird erneut mittels Kälteedestillation zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 4 mmol (232 mg) KF, 4 mmol (1,06 g) [18]Krone-6 und 1 mmol (305 mg) *bis*-4-Tolyl-imidoylchlorid versetzt und alles in ca. 60 ml THF suspendiert. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die rote Suspension für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung zur Trockne eingengt und der Rückstand in Methanol suspendiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und gründlich mit Methanol gespült. Das Filtrat wird erneut zur Trockne eingengt, der Rückstand in Toluol gelöst und über Kieselgel filtriert. Der Filtrationsrückstand wird mit THF extrahiert und die Lösung zur Trockne eingengt. Nach dem Trocknen an der Vakuumpumpe erhält man das gewünschte Produkt als weinrotes Pulver analytisch rein.

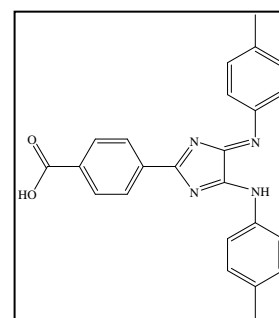
Ausbeute: 98 mg (25 %).

¹H-NMR (THF d₈, 250 MHz): δ = 8.58 (d, 2H), 8.16 (d, 2H), 7.99 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 2.37 (s, 6H) ppm.

¹³C-NMR (THF d₈, 63 MHz): δ = 176.2, 164.9, 163.0, 134.2, 132.9, 131.5, 130.0, 127.9, 127.3, 126.2, 125.5, 122.0, 18.4 ppm.

MS (DEI): m/z = 395 [M-H]⁺.

UV/Vis (THF): λ_{\max} (lg ϵ) = 496 nm (4.2), 523 nm (4.1).



5.4.1.4. 2-(4-Cyanophenyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol **1i**

1 mmol (147 mg) 4-Cyanbenzoesäure wird in einem, mit Rührfisch versehenem, 50 ml Einhals-Rundkolben vorgelegt und in 25 ml SOCl₂ suspendiert. Nach der Zugabe von 2

5. Experimenteller Teil

Tropfen DMF wird die Reaktionsmischung für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die entstandene klare gelbe Lösung wird zur Trockne eingengt und der Rückstand an der Vakuumpumpe getrocknet. Das so synthetisierte Säurechlorid wird ohne weitere Reinigung im festen Zustand zu einer Lösung von *bis*-Tolyloxalamidinat in THF, erhalten durch Deprotonierung von 1 mmol (266 mg) *bis*-Tolyloxalamidin mit 0,8 ml einer 2,5M Lösung von *n*-Butyllithium (in Toluol), gegeben. Der abrupte Farbumschlag zu tief-violett zeigt die Bildung des entsprechenden 4*H*-Imidazols an, welches unter diesen Bedingungen deprotoniert vorliegt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird zur Trockne eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch (Silika-Gel, Toluol/Aceton = 12/1) gereinigt.

Ausbeute: 207 mg (55 %).

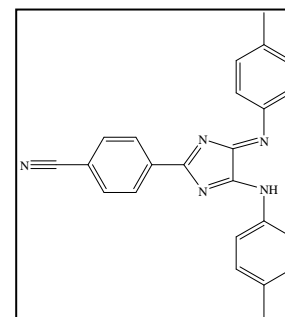
¹H-NMR (Aceton d₆, 250 MHz): δ = 8.65 (d, 2H, ³J = 8.7 Hz), 8.01 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz), 7.98 (d, 4H, ³J = 6.7 Hz), 7.29 (d, 4H, ³J = 8.2 Hz), 2.38 (s, 6H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): δ = 180.0, 163.6, 139.6, 137.8, 136.6, 132.5, 130.9, 130.3, 124.3, 118.9, 116.4, 21.7 ppm.

MS (DEI): m/z = 377 [M]⁺, 362 [M-CH₃]⁺.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 504 nm (4.1), 530 nm (4.0).

EA von C₂₄H₁₉N₅ (377.43 g/mol) in %: ber.: C 76.37, H 5.07, N 18.55; gef.: C 76.19, H 5.11, N 18.39.



5.4.1.5. 2-(4-Trimethylsilylethynylphenyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol **1k**

1 mmol (199 mg) 4-(Trimethylsilylacetylen)-benzonitril wird in einem, mit Rührfisch versehenem, Schlenkgefäß vorgelegt und dieses mehrfach sekuriert. Anschließend wird das Edukt in 10 ml trockenem THF suspendiert. Nun wird 1 ml einer 1M LiHMDS-Lösung (in THF/Ethylbenzen) hinzu gegeben. Der Niederschlag löst sich auf und während der ersten 24 Stunden verändert sich die Farbe der Lösung von gelb-braun nach blau-violett. Nach 96 Stunden Rühren bei Raumtemperatur, wird die Reaktionsmischung mittels Kälte-destillation zur Trockne eingengt und der Rückstand in trockenem Toluol suspendiert. Jetzt wird 1 mmol (0,13 ml) Chlortrimethylsilan hinzu gegeben und die Mischung für 11 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach wird die Reaktionsmischung

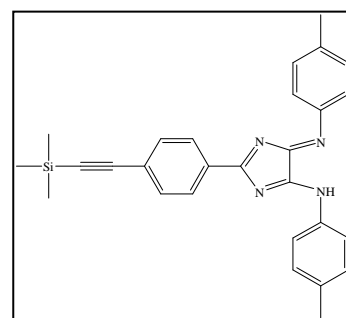
5. Experimenteller Teil

erneut mittels Kälte­destillation zur Trockne eingeengt, der Rückstand mit 3 mmol (174 mg) KF, 3 mmol (795 mg) [18]Krone-6 und 1 mmol (305 mg) *bis*-4-Tolyl-imidoylchlorid versetzt und alles in ca. 50 ml THF suspendiert. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die rote Suspension für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung zur Trockne eingeengt und der Rückstand in Methyl­en­chlorid suspendiert. Der resultierende feine weiße Niederschlag wird abfiltriert und mit Methyl­en­chlorid gespült. Das Filtrat wird erneut zur Trockne eingeengt und säulen­chromatographisch (Silika-Gel, Toluol) gereinigt. Die rote Fraktion wird isoliert, zur Trockne eingeengt und der Rückstand an der Pumpe getrocknet.

Ausbeute: 67 mg (15 %).

$^1\text{H-NMR}$ (THF d_8 , 250 MHz): δ = 8.50 (d, 2H), 7.96 (d, 4H), 7.58 (d, 2H), 7.24 (d, 4H), 2.37 (s, 6H), 0.26 (s, 9H) ppm.

MS (DEI): m/z = 448 $[\text{M}]^+$, 433 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$.



5.4.1.6. 2-(4-Ethynylphenyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol **1m**

1 mmol (449 mg) des 4*H*-Imidazoles **1k** wird in einem, mit Rührfisch versehenem, Schlenkgefäß vorgelegt und dieses mehrfach sekuriert. Anschließend wird das Edukt in 80 ml trockenem Methyl­en­chlorid gelöst und die Lösung mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Nun wird 1 ml einer 1M Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung (in THF) hinzu getropft. Dabei verändert sich die Farbe der Lösung sofort von rot-orange nach rot-violett. Nun wird noch 1,5 Stunden bei 0 °C gerührt. Nachdem sich die Reaktionslösung wieder auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird sie mit Wasser versetzt, wobei man wieder eine rot-orange gefärbte organische Phase erhält. Nun wird diese dreimal mit 100 ml Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Zum Schluss wird das Natriumsulfat abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt und der Rückstand an der Pumpe getrocknet.

Ausbeute: 335 mg (89 %).

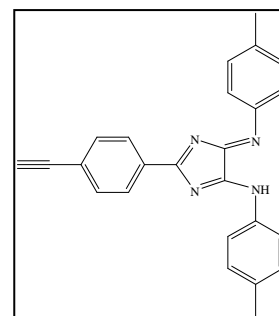
¹H-NMR (THF *d*₈, 250 MHz): δ = 8.50 (d, 2H), 7.97 (d, 4H), 7.62 (d, 2H), 7.24 (d, 4H), 3.83 (s, 1H), 2.37 (s, 6H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 187.7, 163.5, 136.9, 132.4, 132.2, 130.2, 129.9, 129.8, 127.1, 123.7, 83.5, 80.4, 21.3 ppm.

MS (DEI): m/z = 376 [M]⁺, 361 [M-CH₃]⁺.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 498 nm (4.2), 526 nm (4.1).

Elektrochemie (*Variante 2*) (Square wave (vs. Ag/AgCl)): E_{red}^1 = -0.83 V, E_{red}^2 = -1.36 V.



5.4.2. Synthese sterisch anspruchsvoller 4*H*-Imidazole

10 mmol (1,57 g) Benzamidinhydrochlorid und 10 mmol (3,61 g) *N,N'*-Bis-(mesityl)-oxalsäure-diimidoylchlorid, bzw. 10 mmol (4,45 g) *N,N'*-Bis-(2,6-diisopropyl)-oxalsäure-diimidoylchlorid werden in einem, mit Rührfisch versehenem, 250 ml Einhals-Rundkolben vorgelegt und in 125 ml Acetonitril suspendiert. Nach der Zugabe von 20 mmol (2,8 ml) Triethylamin wird die Reaktionsmischung unter Rückfluss erhitzt und der Reaktionsfortschritt mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird unumgesetztes Oxalsäure-*bis*-imidoylchlorid abfiltriert, welches so, weiteren Reaktionen zugeführt werden kann. Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt und säulenchromatographisch (Silika-Gel, Toluol) gereinigt. Die orange Fraktion wird isoliert, zur Trockne eingeeengt und an der Vakuumpumpe getrocknet.

5.4.2.1. 2-Phenyl-5-mesitylamino-4-mesitylimino-4*H*-imidazol **1n**

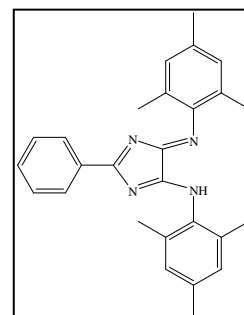
Ausbeute: 940 mg (23 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 8.35 (d, 2H), 7.54 (t, 1H), 7.39 (t, 2H), 6.97 (s, 4H), 2.34 (s, 6H), 2.27 (s, 12H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): δ = 188.4, 163.8, 135.0, 132.6, 130.9, 130.0, 129.7, 128.0, 127.2, 20.0, 17.7 ppm.

MS (DEI): m/z = 408 [M]⁺, 393 [M-CH₃]⁺.

UV/Vis (THF): λ_{\max} (lg ϵ) = 431 nm (3.7).



5. Experimenteller Teil

5.4.2.2. 2-Phenyl-5-(2,6-diisopropylphenyl)amino-4-(2,6-diisopropylphenyl)imino-4*H*-imidazol **1o**

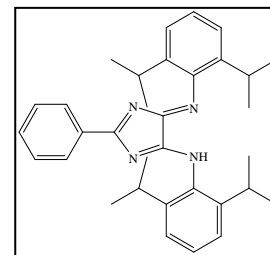
Ausbeute: 230 mg (5 %).

¹H-NMR (THF *d*₈, 250 MHz): δ = 8.24 (d, 2H, ³J = 7.0 Hz), 7.48 (t, 1H), 7.33 (t, 2H), 7.22 (m, 6H), 3.16 (m, 4H), 1.23 (d, 24H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 189.9, 166.0, 138.8, 133.6, 132.0, 130.8, 128.3, 127.1, 123.6, 123.4, 29.1, 23.4 ppm.

MS (DEI): *m/z* = 492 [M]⁺, 449 [M-CH(CH₃)₂]⁺.

UV/Vis (THF): λ_{max} (lg ϵ) = 430 nm (3.5).

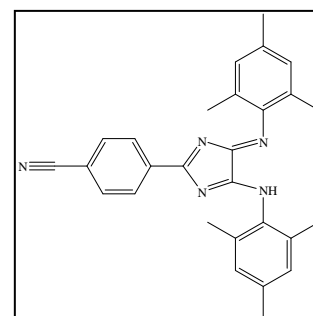


5.4.2.3. 2-(4-Cyanophenyl)-5-mesitylamino-4-mesitylimino-4*H*-imidazol **1p**

1 mmol (147 mg) 4-Cyanbenzoesäure wird in einem, mit Rührfisch versehenem, 50 ml Einhals-Rundkolben vorgelegt und in 25 ml SOCl₂ suspendiert. Nach der Zugabe von 5 Tropfen DMF wird die Reaktionsmischung für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die entstandene klare gelbe Lösung wird zur Trockne eingengt und der Rückstand an der Vakuumpumpe getrocknet. Das so synthetisierte gelbe Säurechlorid wird ohne weitere Reinigung im festen Zustand zu einer Lösung von *bis*-Mesityloxalamidinat in THF, erhalten durch Deprotonierung von 1 mmol (322 mg) *bis*-Mesityloxalamidin mit 0,8 ml einer 2,5M Lösung von *n*-Butyllithium (in Toluol), gegeben. Der Farbumschlag zu tiefviolett zeigt die Bildung des entsprechenden 4*H*-Imidazols an, welches unter diesen Bedingungen deprotoniert vorliegt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird zur Trockne eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch (Silika-Gel, Toluol/Aceton = 12/1) gereinigt. Die rote Fraktion wird isoliert, zur Trockne eingengt und der Rückstand an der Vakuumpumpe getrocknet.

Ausbeute: 130 mg (30 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 8.40 (d, 2H), 7.64 (d, 2H), 6.92 (s, 4H), 2.36 (s, 6H), 2.29 (s, 12H) ppm.



5.4.3. Synthesen der Bipyridin-4*H*-imidazole

5.4.3.1. 4-Methyl-4'-[5-(tolylamino)-4-(tolylimino)-4*H*-imidazol-2-yl]-2,2'-bipyridin **9_{CH₃b}**

1 mmol (214 mg) 4-Methyl-4'-carboxy-2,2'-bipyridin wird in einem, mit Rührfisch versehenem, 50 ml Einhals-Rundkolben vorgelegt und in 25 ml SOCl₂ suspendiert. Nach der Zugabe von 2 Tropfen DMF wird die Reaktionsmischung für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die entstandene klare gelbe Lösung wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand an der Vakuumpumpe getrocknet. Das so synthetisierte Säurechlorid wird ohne weitere Reinigung im festen Zustand zu einer Lösung von *bis*-Tolyloxalamidin in THF, erhalten durch Deprotonierung von 1 mmol (266 mg) *bis*-Tolyloxalamidin mit 1,25 ml einer 1,6M Lösung von Methyllithium (in Diethylether), gegeben. Der Farbumschlag zu tief-violett zeigt die Bildung des entsprechenden 4*H*-Imidazols an, welches unter diesen Bedingungen deprotoniert vorliegt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird zur Trockne eingeeengt und das rote Produkt durch säulenchromatographische Aufreinigung des Rückstandes (Silika-Gel, Toluol/Aceton = 5/1) analytisch rein erhalten.

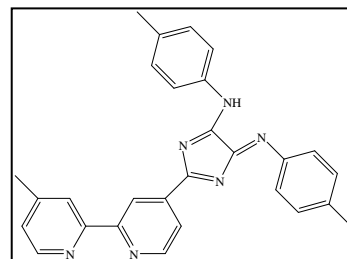
Ausbeute: 196 mg (44 %).

¹H-NMR (THF d₈, 250 MHz): δ = 9.41 (s, 1H), 8.82 (d, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.41 (s, 1H), 8.30 (d, 1H), 8.00 (d, 4H), 7.27 (d, 4H), 7.18 (d, 1H), 2.39 (s, 6H) ppm.

¹³C-NMR (THF d₈, 100 MHz): δ = 187.0, 157.2, 155.6, 149.4, 148.9, 147.5, 140.6, 131.4, 129.4, 124.5, 121.6, 121.2, 120.0, 20.1 ppm.

MS (DEI): *m/z* = 444 [M]⁺, 429 [M-CH₃]⁺.

UV/Vis (THF): λ_{max} (lg ε) = 502 nm (4.0), 532 nm (3.9).



5.4.3.2. 4,4'-*Bis*-[5-(tolylamino)-4-(tolylimino)-4*H*-imidazol-2-yl]-2,2'-bipyridin **9_{bb_ang}**

1 mmol (206 mg) 4,4'-Di-cyano-2,2'-bipyridin wird in einem, mit Rührfisch versehenem, Schlenkgefäß vorgelegt und dieses mehrfach sekuriert. Anschließend wird das Edukt in

5. Experimenteller Teil

5 ml trockenem THF suspendiert. Nun werden 2 ml einer 1M LiHMDS-Lösung (in THF) hinzuge tropft. Dabei verändert sich die Suspension von weiß nach dunkelbraun. Die Reaktionsmischung wird für 96 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, mittels Kälte destillation zur Trockne eingengt und der Rückstand in trockenem Toluol suspendiert. Jetzt werden 2 mmol (0,26 ml) Chlortrimethylsilan hinzu gegeben und die Mischung für 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die entstandene beige-braune Suspension wird erneut mittels Kälte destillation zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 6 mmol (348 mg) KF, 6 mmol (1,59 g) [18]Krone-6 und 2 mmol (610 mg) *bis*-4-Tolylimidoylchlorid versetzt und alles in ca. 60 ml THF suspendiert. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die rote Suspension für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird die Reaktionsmischung zur Trockne eingengt und der Rückstand in H₂O suspendiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und erst mit H₂O (5mal mit je 200 ml), dann mit Methanol (3mal mit je 100 ml), zum Schluss mit *n*-Pentan gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet.

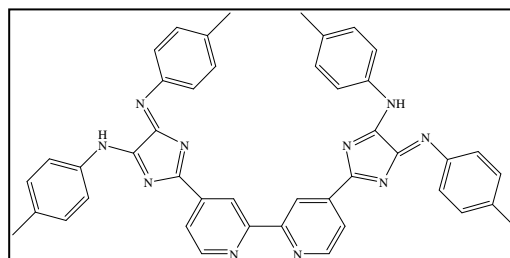
Ausbeute: 289 mg (41 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz): δ = 9.37 (s, 2H), 9.00 (d, 2H), 8.41 (d, 2H), 7.97 (d, 8H), 7.35 (d, 8H), 2.44 (s, 12H) ppm.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ = 187.5, 157.5, 156.8, 150.0, 140.7, 137.5, 135.3, 129.9, 123.8, 120.4, 119.7, 21.0 ppm.

MS (DEI): m/z = 704 [M]⁺.

UV/Vis (THF): λ_{\max} (lg ϵ) = 502 nm (4.4), 530 nm (4.3).



5.4.3.3. 5,5'-*Bis*-[5-(tolylamino)-4-(tolylimino)-4*H*-imidazol-2-yl]-2,2'-bipyridin **9bb_lin**

1 mmol (244 mg) 5,5'-Di-carboxy-2,2'-bipyridin wird in einem, mit Rührfisch versehenem, 50 ml Einhals-Rundkolben vorgelegt und in 25 ml SOCl₂ suspendiert. Die anfänglich weiße Suspension wird für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung zur Trockne eingengt und der Rückstand an der Vakuumpumpe getrocknet. Das so synthetisierte *bis*-Säurechlorid wird ohne weitere Reinigung im festen Zustand zu einer Lösung von *bis*-Tolylloxalamidinat in THF, erhalten durch

5. Experimenteller Teil

Deprotonierung von 2 mmol (532 mg) *bis*-Tolyloxalamidin mit 2,5 ml einer 1,6M Lösung von *n*-Butyllithium (in Hexan) gegeben. Der Farbumschlag zu tief-violett zeigt die Bildung des entsprechenden *bis*-4*H*-Imidazols an, welches unter diesen Bedingungen deprotoniert vorliegt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird die Reaktionsmischung zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in warmen Methanol suspendiert, der resultierende Niederschlag abfiltriert und 3mal mit je 50 ml warmen Methanol gewaschen. Durch Umkristallisation des Rohproduktes aus THF kann das gewünschte Produkt analytisch rein erhalten werden.

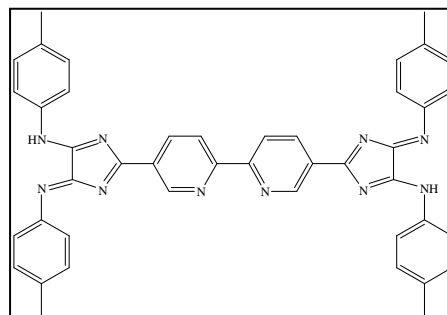
Ausbeute: 411 mg (58 %).

¹H-NMR (THF d₈, 250 MHz): δ = 9.76 (s, 2H), 8.89 (d, 2H), 8.81 (d, 2H), 8.02 (d, 8H), 7.28 (d, 8H), 2.39 (s, 12H) ppm.

MS (DEI): m/z = 704 [M]⁺, 703 [M-H]⁺, 689 [M-CH₃]⁺.

UV/Vis (THF): λ_{\max} (lg ϵ) = 504 nm (3.6), 535 nm (3.5).

Elektrochemie (*Variante 2*) (Square wave (vs. Ag/AgCl)): $E_{\text{red}}^1 = -0.78$ V, $E_{\text{red}}^2 = -1.23$ V.



5.4.4. Synthesen der Terpyridin-4*H*-imidazole

5.4.4.1. 4'-[p-(5-(tolylamino)-4-(tolylimino)-4*H*-imidazol-2-yl)-phenyl]-2,2':6',2''-terpyridin **10b**

Weg A

1 mmol (334 mg) 4'-(4-Cyanophenyl)-2,2':6',2''-terpyridin wird in einem, mit Rührfisch versehenem, Schlenkgefäß vorgelegt und dieses mehrfach sekuriert. Anschließend wird das Edukt in 5 ml trockenem THF suspendiert. Nun wird 1 ml einer 1M LiHMDS-Lösung (in THF) hinzuge tropft. Dabei verändert sich die Suspension von weiß nach dunkelbraun. Nach 96 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mittels Kälte destillation zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in trockenem Toluol suspendiert. Jetzt wird 1 mmol (0,13 ml) Chlortrimethylsilan hinzu gegeben und die Mischung für 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die entstandene beige-braune Suspension wird erneut mittels Kälte destillation zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mit 3 mmol (174 mg) KF, 3 mmol (793 mg) [18]Krone-6 und 1 mmol (305 mg) *bis*-4-tolyl-

5. Experimenteller Teil

Imidoylchlorid versetzt und alles in ca. 60 ml THF suspendiert. Nach kurzer Zeit verändert sich die Farbe der Lösung nach rot, was auf die Bildung des 4*H*-Imidazols zurückzuführen ist. Die Reaktionsmischung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in heißem Methanol suspendiert, der Niederschlag abfiltriert und zweimal mit heißem Methanol gespült. Nach dem Trocknen des Niederschlages im Vakuum erhält man das analytisch reine Produkt.

Weg B

1 mmol (353 mg) 4'-(4-Carboxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin wird in einem, mit Rührfisch versehenem, 100 ml Einhals-Rundkolben vorgelegt und in 30 ml SOCl₂ suspendiert. Nach der Zugabe von 3 Tropfen DMF wird die Reaktionsmischung für 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die entstandene Lösung wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand an der Vakuumpumpe getrocknet. Das so synthetisierte Säurechlorid wird ohne weitere Reinigung im festen Zustand zu einer Lösung von *bis*-Tolyloxalamidin in THF, erhalten durch Deprotonierung von 1 mmol (266 mg) *bis*-Tolyloxalamidin mit 0,8 ml einer 2,5M Lösung von Butyllithium (in Toluol), gegeben. Der Farbumschlag zu tiefviolett zeigt die Bildung des entsprechenden 4*H*-Imidazols an, welches unter diesen Bedingungen deprotoniert vorliegt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird in einen Rundkolben überführt und zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird in heißem Methanol suspendiert, der Niederschlag abfiltriert und zweimal mit heißem Methanol gespült. Nach dem Trocknen des Niederschlages im Vakuum erhält man das analytisch reine Produkt.

Ausbeute: Weg A: 262 mg (45 %), Weg B: 332 mg (57 %)

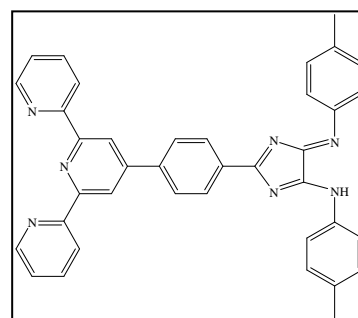
¹H-NMR (THF d₈, 250 MHz): δ = 8.95 (s, 2H), 8.73 (m, 6H), 8.12 (d, 2H), 8.02 (d, 4H), 7.93 (t, 2H), 7.40 (t, 2H), 7.26 (d, 4H), 2.39 (s, 6H) ppm.

¹³C-NMR (THF d₈, 63 MHz): δ = 188.4, 157.2, 156.9, 150.1, 144.3, 137.5, 136.9, 134.2, 133.7, 131.8, 130.2, 128.9, 128.1, 124.8, 121.7, 119.5, 21.2 ppm.

MS (DEI): m/z = 584 [M+H]⁺, 583 [M]⁺, 568 [M-CH₃]⁺

UV/Vis (THF): λ_{\max} (lg ϵ) = 497 nm (4.16), 526 nm (4.04).

Elektrochemie (Variante 2) (Square wave (vs. Ag/AgCl)): E_{red}¹ = -0.82 V, E_{red}² = -1.47 V.



5. Experimenteller Teil

5.4.4.2. 4'-[p-(5-(p-N,N-dimethylaminophenyl)amino-4-(p-N,N-dimethylamino)-imino-4*H*-imidazol-2-yl)-phenyl]-2,2':6',2''-terpyridin **10d**

1 mmol (584 mg) **10b** wird in einem, mit Rührfisch versehenem, Schlenkgefäß vorgelegt und dieses mehrfach sekuriert. Anschließend wird das Edukt in 50 ml trockenem Toluol suspendiert. Nach der Zugabe von 4 mmol (0,5 ml, bzw. 545 mg) frisch destilliertem N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin und einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure wird die Reaktionsmischung auf 80 °C erhitzt und für 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Während der Reaktion verändert sich die Farbe der Mischung von rot nach tief-blau. Beim Abkühlen der Reaktionsmischung fällt das gewünschte Produkt aus, wird abgesaugt, an der Vakuumpumpe getrocknet und so analytisch rein erhalten.

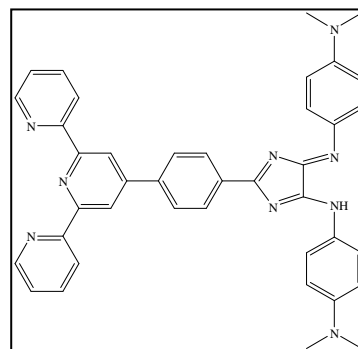
Ausbeute: 546 mg (85 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.83 (s, 2H), 8.78 (d, 2H), 8.70 (m, 4H), 8.07 (d, 2H), 7.91 (t, 2H), 7.39 (t, 2H), 7.26 (d, 4H), 7.20 (d, 4H), 3.07 (s, 12H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 188.3, 156.2, 156.1, 151.5, 149.2, 137.9, 136.9, 135.8, 129.0, 128.3, 125.6, 125.5, 125.3, 123.9, 121.4, 119.0, 112.25, 30.3 ppm.

MS (DEI): m/z = 641 [M]⁺

UV/Vis (THF): λ_{\max} (lg ϵ) = 596 nm (4.16), 836 nm (4,05).



5.5. Synthese von (η^3 -Allyl)palladium(II)chlorid (dimer)

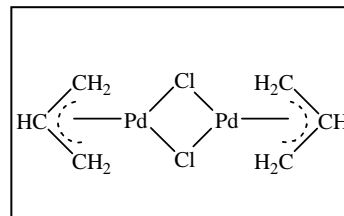
4,83 g (27,07 mmol) Palladium(II)-chlorid werden in einem 500 ml Zweihalskolben vorgelegt und in 280 ml eines Essigsäure-Wasser-Gemisches (1:1) gelöst. Die Mischung wird nun unter Rückfluss auf 100 °C erhitzt und 20 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird der entstandene Niederschlag über einen Faltenfilter abfiltriert. Das Filtrat wird mit 16 ml (196,34 mmol) Allylchlorid versetzt und für 90 Minuten bei einer Temperatur von 60 – 75 °C gerührt. Dabei verändert sich die Farbe der Lösung von gelb-braun nach hellgelb. Nachdem die Mischung abgekühlt ist, wird diese mit Methylenchlorid extrahiert bis die organische Phase kaum noch gefärbt ist (ca. 7mal mit je 50 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden 4mal mit je 175 ml H₂O gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Natriumsulfat

5. Experimenteller Teil

abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet, dann in wenig Methylenchlorid gelöst, mit *n*-Pentan ausgefällt, der Niederschlag sofort abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,1 g (62,6 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 5.39$ (m, 1H, CH), 4.05 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, *cis*- CH_2), 2.98 (d, $^3J = 12.0$ Hz, 2H, *trans*- CH_2) ppm.



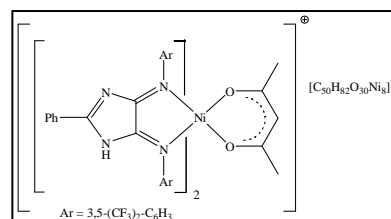
5.6. Synthesen der Komplexe

5.6.1. Synthese des kationischen (4*H*-Imidazol)₂-nickel(II)-(acac)-Komplex **2a**

1 mmol **1a** wird in einem, mit Rührfisch versehenem, 100 ml Einhals-Rundkolben vorgelegt und in 50 ml THF gelöst. Dann wird eine Lösung von 1 mmol *bis*-Acetylacetonat-Nickel(II) in 10 ml THF hinzugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung stark verdunkelt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung für 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in warmen CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dabei kristallisiert der kationische Komplex aus.

Ausbeute: Konnte nicht bestimmt werden.

HRMS: $\text{C}_{55}\text{H}_{31}\text{N}_8\text{O}_2\text{F}_{24}\text{Ni}$: $M = 1349,15401113 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ber.), $M = 1349,15494000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (gef.).



5.6.2. Synthese des (4*H*-Imidazol)palladium(II)-(acac)-Komplex **4b**

1 mmol (352 mg) des entsprechenden 4*H*-Imidazols **1b** wird in einem, mit Rührfisch versehenem, 50 ml Einhals-Rundkolben vorgelegt und in 25 ml THF gelöst. Nach Zugabe einer Suspension von 1 mmol (305 mg) Palladium(II)-acetylacetonat in 10 ml THF wird die Reaktionsmischung unter Rückfluss erhitzt und der Reaktionsfortschritt mittels

5. Experimenteller Teil

Dünnschichtchromatographie (Al_2O_3) verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Mischung zur Trockne eingengt und mittels Säulenchromatographie (Al_2O_3 (Aktivitätsstufe V), Toluol/THF = 3/1) gereinigt. Die violette Fraktion wird isoliert, zur Trockne eingengt und der Rückstand an der Vakuumpumpe getrocknet.

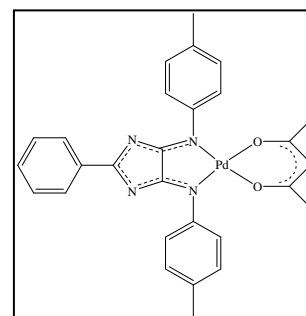
Ausbeute: 361 mg (65 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.30 (d, 2H), 7.60 (t, 1H), 7.47 (d, 4H), 7.23 (m, 6H), 5.45 (s, 1H, acac), 2.40 (s, 6H), 1.90 (s, 6H, acac) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ = 198.5, 186.2, 180.6, 140.0, 136.9, 133.7, 130.3, 128.9, 128.7, 128.4, 125.8, 101.1, 25.2, 21.0 ppm.

MS (FAB in Nba): m/z = 556 $[\text{M}]^+$, 457 $[\text{M-acac}]^+$, 351 $[\text{M-acac-Pd}]^+$.

UV/Vis (THF): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 559 nm (3.8), 598 nm (3.8).



5.6.3. Synthese der (4*H*-Imidazol)at)palladium(II)-(η^3 -allyl)-Komplexe **3**

1 mmol des entsprechenden 4*H*-Imidazols **1** wird in einem, mit Rührfisch versehenem, 100 ml Einhals-Rundkolben vorgelegt und in 50 ml THF gelöst. Nun werden 1 mmol (0,14 ml) Triethylamin und eine Lösung von 0.5 mmol (183 mg) Allylpalladium(II)chlorid (dimer) in 10 ml THF hinzu gegeben. Die Komplexierung kann durch eine Farbvertiefung und Veränderung der Farbe der Lösung von rot nach blau-violett, im Falle der 4*H*-Imidazole **1n** und **1o** von orange-rot nach rot-violett, beobachtet werden. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie (Al_2O_3) verfolgt und nur in wenigen Fällen muss die Reaktionsmischung zur Vervollständigung für ca. 1 - 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt werden. Anschließend wird die Mischung zur Trockne eingengt und der gewünschte Komplex **3** mittels Säulenchromatographie (Al_2O_3 (Aktivitätsstufe V), Toluol) analytisch rein erhalten. Dabei wird die entsprechende Fraktion isoliert, die Lösung zur Trockne eingengt und der Rückstand an der Vakuumpumpe getrocknet.

Im Falle der Umsetzung des 4*H*-Imidazoles **1a** mit Allylpalladium(II)chlorid (dimer) kann der Komplex **3a** ohne säulenchromatographische Reinigung erhalten werden. Hierbei wird die zur Trockne eingengte Reaktionsmischung in Aceton suspendiert, der Niederschlag abfiltriert, mit Aceton gespült und an der Vakuumpumpe getrocknet.

5.6.3.1. (4*H*-Imidazolot)palladium(II)-(η³-allyl)-Komplex **3a**

Ausbeute: 587 mg (79 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz): δ = 8.34 (m, 2H, aryl-H), 8.16 (s, 4H, aryl-H), 7.59 (m, 3H, aryl-H), 7.45 (m, 2H, aryl-H), 5.50 (m, 1H, allyl C-H), 3.55 (d, ³J = 7.5 Hz, 2H, allyl CH₂), 3.03 (d, ³J = 12.5 Hz, 2H, allyl CH₂) ppm.

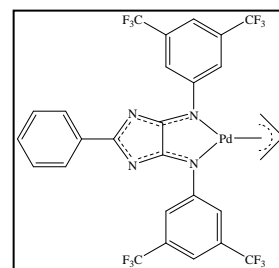
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ = 199.0, 178.8, 149.1, 134.9, 132.3, 131.5 [q, ²J(C,F) = 33.2 Hz], 130.9, 128.6, 125.8, 123.3 [q, ¹J(C,F) = 272.7 Hz], 119.2, 116.1, 62.3 ppm.

MS (FAB in Nba): *m/z* = 743 [M]⁺, 702 [M-allyl]⁺, 597 [M-allyl-Pd + H]⁺.

UV/Vis (THF): λ_{max} (lg ε) = 549 nm (4.0), 590 nm (4.0).

Elektrochemie (*Variante I*) (Square wave (vs. Ag/AgCl)): E_{red}¹ = -1.02 V, E_{red}² = -1.67 V.

EA von C₂₈H₁₆N₄F₁₂Pd (742.86 g/mol) in %: ber.: C 45.27, H 2.17, N 7.54; gef.: C 45,25, H 2,16, N 7,45.

5.6.3.2. (4*H*-Imidazolot)palladium(II)-(η³-allyl)-Komplex **3b**

Ausbeute: 274 mg (55 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz): δ = 8.33 (d, 2H, aryl-H), 7.51 (m, 5H, aryl-H), 7.47 (t, 2H, aryl-H), 7.21 (m, 4H, aryl-H), 5.63 (m, 1H, allyl-CH), 3.62 (d, ³J = 6.9 Hz, 2H, allyl-CH₂), 3.16 (d, ³J = 12.4 Hz, 2H, allyl-CH₂), 2.40 (s, 6H, CH₃) ppm.

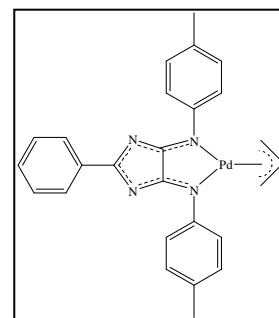
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ = 196.7, 177.9, 146.0, 135.7, 133.5, 133.2, 130.1, 128.9, 128.1, 124.5, 115.2, 61.6, 21.1 ppm.

MS (Micro-ESI mit Methanol): *m/z* = 499 [M+H]⁺.

UV/Vis (THF): λ_{max} (lg ε) = 560 nm (4.0), 600 nm (4.0).

Elektrochemie (*Variante I*) (Square wave (vs. Ag/AgCl)): E_{red}¹ = -1.46 V, E_{red}² = -2.18 V.

EA von C₂₆H₂₄N₄Pd (498.92 g/mol) in %: ber.: C 62.59, H 4.85, N 11.23; gef.: C 62.55, H 4.80, N 11.31.



5.6.3.3. (4*H*-Imidazolot)palladium(II)-(η³-allyl)-Komplex **3c**

Ausbeute: 291 mg (50 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz): δ = 8.35 (m, 2H, aryl-H), 7.57 (m, 5H, aryl-H), 7.43 (m, 6H, aryl-H), 5.60 (m, 1H, allyl-CH), 3.64 (d, ³J = 6.9 Hz, 2H, allyl-CH₂), 3.15 (d, ³J = 12.4 Hz, 2H, allyl-CH₂), 1.38 (s, 18H, CH₃) ppm.

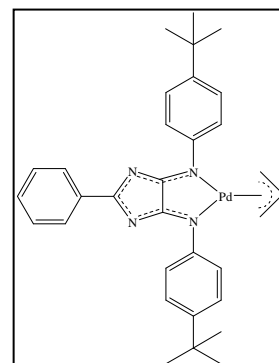
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ = 196.8, 178.0, 148.9, 145.9, 133.5, 133.2, 130.1, 128.1, 125.2, 124.6, 115.2, 61.7, 34.5, 31.1 ppm.

MS (Micro-ESI mit Methanol): *m/z* = 582 [M+H]⁺.

UV/Vis (THF): λ_{max} (lg ε) = 563 nm (4.1), 604 nm (4.1).

Elektrochemie (*Variante 1*) (Square wave (vs. Ag/AgCl)): E_{red}¹ = -1.46 V, E_{red}² = -2.18 V.

EA von C₃₂H₃₆N₄Pd (583.08 g/mol) in %: ber.: C 65.92, H 6.22, N 9.61; gef.: C 65.90, H 6.18, N 9.55.



5.6.3.4. (4*H*-Imidazolot)palladium(II)-(η³-allyl)-Komplex **3d**

Ausbeute: 362 mg (65 %).

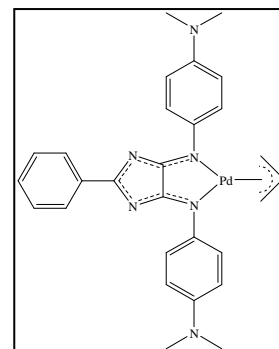
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz): δ = 8.22 (m, 2H, aryl-H), 7.61 (m, 4H, aryl-H), 7.39 (m, 3H, aryl-H), 6.64 (m, 4H, aryl-H), 5.53 (m, 1H, allyl-CH), 3.56 (d, ³J = 6.9 Hz, 2H, allyl-CH₂), 3.09 (d, ³J = 12.4 Hz, 2H, allyl-CH₂), 2.91 (s, 12H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ = 193.6, 175.9, 148.7, 138.4, 134.0, 132.4, 129.6, 128.1, 126.3, 114.8, 111.6, 61.3, 40.4 ppm.

MS (Micro-ESI mit Methanol): *m/z* = 556 [M]⁺.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 623 nm (4.3), 673 nm (4.2).

EA von C₂₈H₃₀N₆Pd (557.01 g/mol) in %: ber.: C 60.38, H 5.43, N 15.09; gef.: C 60.40, H 5.48, N 15.05.



5.6.3.5. (4*H*-Imidazol)palladium(II)-(η³-allyl)-Komplex **3e**

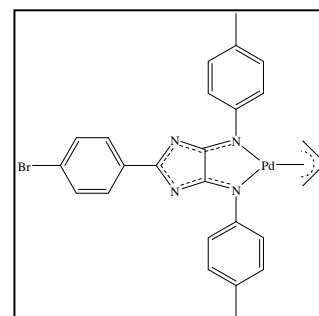
Ausbeute: 358 mg (62 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 8.23 (d, 2H), 7.62 (d, 2H), 7.55 (d, 4H), 7.21 (d, 4H), 5.61 (m, 1H), 3.69 (d, 2H, ³J = 6.9 Hz), 3.20 (d, 2H, ³J = 12.4 Hz), 2.41 (s, 6H) ppm.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ = 177.7, 145.9, 135.8, 132.5, 131.5, 131.4, 128.8, 128.0, 124.8, 115.3, 61.7, 20.8 ppm.

MS (DEI): *m/z* = 577 [M]⁺, 535 [M-allyl-H]⁺.

UV/Vis (THF): λ_{max} (lg ε) = 564 nm (4.1), 603 nm (4.1).



5.6.3.6. (4*H*-Imidazol)palladium(II)-(η³-allyl)-Komplex **3f**

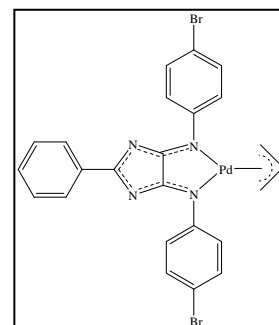
Ausbeute: 371 mg (59 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz): δ = 8.36 (d, 2H), 7.55 (m, 11H), 5.65 (m, 1H), 3.67 (d, 2H, ³J = 6.9 Hz), 3.18 (d, 2H, ³J = 12.4 Hz) ppm.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ = 197.5, 178.0, 147.4, 133.8, 133.0, 131.3, 130.3, 128.3, 126.8, 118.8, 115.5, 61.9 ppm.

MS (DEI): *m/z* = 627 [M-H]⁺, 587 [M-allyl]⁺, 481 [M-allyl-Pd]⁺.

UV/Vis (THF): λ_{max} (lg ε) = 560 nm (4.1), 598 nm (4.1).



5.6.3.7. (4*H*-Imidazol)palladium(II)-(η³-allyl)-Komplex **3g**

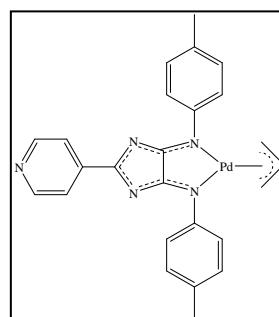
Ausbeute: 354 mg (71 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 8.60 (d, 2H), 7.99 (d, 2H), 7.44 (d, 4H), 7.10 (d, 4H), 5.52 (m, 1H), 3.55 (d, 2H, ³J = 6.9 Hz), 3.07 (d, 2H, ³J = 12.4 Hz), 2.29 (s, 6H) ppm.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ = 195.0, 177.5, 150.2, 145.7, 140.7, 136.3, 129.0, 124.9, 122.8, 115.7, 62.1, 20.8 ppm.

MS (DEI): *m/z* = 498 [M-H]⁺, 458 [M-allyl]⁺, 352 [M-allyl-Pd]⁺.

UV/Vis (THF): λ_{max} (lg ε) = 576 nm (4.0), 619 nm (4.0).



5.6.3.8. (4*H*-Imidazol)palladium(II)-(η³-allyl)-Komplex **3i**

Ausbeute: 366 mg (70 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz): δ = 8.43 (d, 2H), 7.73 (d, 2H), 7.55 (d, 4H), 7.22 (d, 4H), 5.65 (m, 1H), 3.67 (d, 2H, ³J = 6.9 Hz), 3.19 (d, 2H, ³J = 12.4 Hz), 2.40 (s, 6H) ppm.

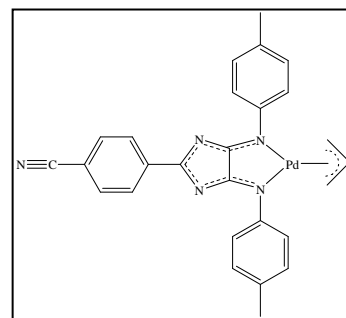
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 63 MHz): δ = 194.6, 177.4, 145.7, 137.6, 136.2, 131.9, 130.1, 128.9, 124.8, 118.5, 115.7, 115.6, 62.0, 20.8 ppm.

MS (DED): *m/z* = 523 [M]⁺, 482 [M-allyl]⁺, 376 [M-allyl-Pd]⁺.

UV/Vis (THF): λ_{max} (lg ε) = 581 nm (3.9), 622 nm (3.9).

Elektrochemie (Variante 2) (Square wave (vs. Ag/AgCl)): E_{red}¹ = -0.73 V, E_{red}² = -1.32 V.

EA von C₂₇H₂₃N₅Pd (523.91 g/mol) in %: ber.: C 61.89, H 4.43, N 13.37; gef.: C 62.25, H 4.31, N 12.96.



5.6.3.9. (4*H*-Imidazol)palladium(II)-(η³-allyl)-Komplex **3n**

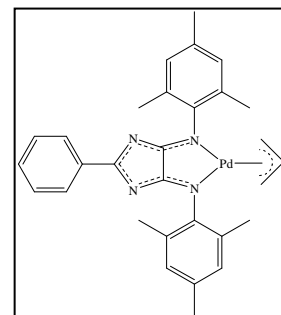
Ausbeute: 366 mg (66 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz): δ = 8.21 (d, 2H), 7.54 (t, 1H), 7.39 (t, 2H), 6.96 (s, 2H), 6.93 (s, 2H), 5.52 (m, 1H), 3.16 (d, 2H, ³J = 7.0 Hz), 2.82 (d, 2H, ³J = 12.5 Hz), 2.41 (s, 6H), 2.34 (s, 6H), 2.26 (s, 6H) ppm.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ = 198.2, 178.3, 144.8, 135.0, 133.7, 130.6, 130.2, 129.9, 128.8, 128.4, 116.2, 59.5, 21.0, 18.73, 18.69 ppm.

MS (FAB in Nba): *m/z* = 555 [M+H]⁺, 513 [M-allyl]⁺, 407 [M-allyl-Pd]⁺.

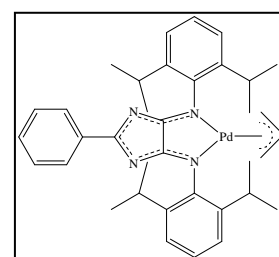
UV/Vis (THF): λ_{max} (lg ε) = 512 nm (3.7), 547 nm (3.7).



5.6.3.10. (4*H*-Imidazol)palladium(II)-(η³-allyl)-Komplex **3o**

Ausbeute: 459 mg (72 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz): δ = 8.22 (d, 2H), 7.54 (t, 1H), 7.39 (t, 2H), 7.25 (m, 6H), 5.49 (m, 1H), 3.61 (h, 2H), 3.37 (h, 2H), 3.16 (d, 2H, ³J = 7.0 Hz), 2.79 (d, 2H, ³J = 12.5 Hz), 1.38 (d, 6H, ³J =



5. Experimenteller Teil

6.8 Hz), 1.30 + 1.29 (d + d, 6H + 6H, $^3J = 6.8$ Hz + $^3J = 6.8$ Hz), 1.24 (d, 6H, $^3J = 6.8$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 63 MHz): $\delta = 198.0, 178.6, 144.8, 140.6, 140.3, 133.4, 130.3, 128.1, 125.9, 123.0, 115.7, 60.1, 29.0, 28.8, 23.6, 23.4, 22.8, 22.6$ ppm.

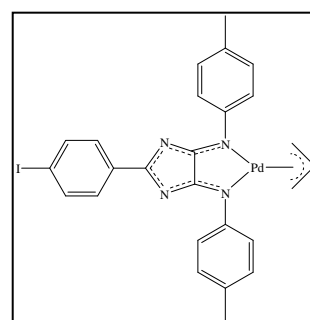
MS (DED): $m/z = 638$ $[\text{M}]^+$, 597 $[\text{M-allyl}]^+$, 491 $[\text{M-allyl-Pd}]^+$.

UV/Vis (THF): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 507 nm (3.7), 544 nm (3.7).

5.6.3.11. (4*H*-Imidazol)palladium(II)-(η³-allyl)-Komplex **3q**

Ausbeute: 260 mg (45 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta = 8.06$ (d, 2H), 7.82 (d, 2H), 7.54 (d, 4H), 7.21 (d, 4H), 5.63 (m, 1H), 3.64 (d, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 3.17 (d, 2H, $^3J = 12.3$ Hz), 2.40 (s, 6H) ppm.



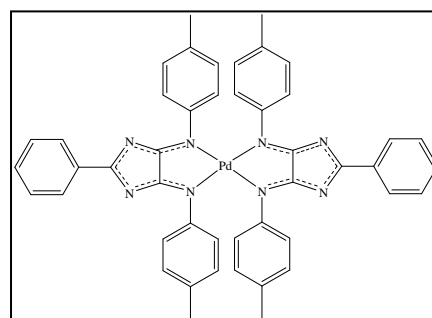
5.6.4. Synthese des (4*H*-Imidazol)₂-palladium(II)-Komplexes **5b**

1 mmol (352 mg) des 4*H*-Imidazols **1b** wird in einem, mit Rührfisch versehenem, 100 ml Einhals-Rundkolben vorgelegt und in 50 ml THF gelöst. Nach Zugabe einer Lösung von 0,5 mmol (112 mg) Palladium(II)-acetat in 15 ml THF und 1 mmol (0,14 ml) Triethylamin wird die Reaktionsmischung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, mit THF gewaschen und anschließend über eine kurze Säule (Al_2O_3 (Aktivitätsstufe V), Toluol/Aceton = 12/1) filtriert. Der Säulenrückstand wird mit CH_2Cl_2 extrahiert und die Lösung auf ein kleines Volumen eingengt. Über Nacht kristallisiert der gewünschte Komplex aus, wird abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet.

Ausbeute: 120 mg (68 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta = 8.17$ (d, 4H), 7.55 (t, 2H), 7.40 (t, 4H), 7.05 (d, 8H), 6.76 (d, 8H), 2.25 (s, 12H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 199.3, 181.0, 140.1, 136.5, 134.1, 132.7, 130.4, 128.7, 128.2, 125.1,$



20.9 ppm.

MS (DEI): $m/z = 807$ $[M-H]^+$.

UV/Vis (THF): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 630 nm (3.9).

Elektrochemie (*Variante 2*) (Square wave (vs. Ag/AgCl)): $E_{\text{red}}^1 = -0.77$ V, $E_{\text{red}}^2 = -1.02$ V.

EA von $C_{46}H_{38}N_8Pd$ (809.24 g/mol) in %: ber.: C 68.27, H 4.73, N 13.85; gef.: C 66.45, H 4.30, N 13.11.

5.6.5. Synthesen der Pd(II)-Komplexe von 4*H*-Imidazolen mit mehreren Koordinationsstellen

5.6.5.1. Homo-bimetall-(4*H*-imidazol)palladium(II)-(η^3 -allyl)-Komplex **7h**

1 mmol (353 mg) **1h** und 1 mmol (366 mg) Allylpalladium(II)chlorid (dimer) werden in einem, mit Rührfisch versehenem, 250 ml Einhals-Rundkolben vorgelegt und in 80 ml THF gelöst. Nach dem Hinzufügen von 1 mmol (0,14ml) Triethylamin verdunkelt sich die tief-rote Lösung zunehmend. Nun wird die Reaktionsmischung für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei der gewünschte homo-bimetallische Komplex ausfällt. Dieser wird abfiltriert und an der Vakuumpumpe getrocknet.

Ausbeute: 415 mg (61 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): $\delta = 9.18$ (d, 1H), 8.42 (d, 1H), 8.16 (t, 1H), 8.08 (m, 1H), 7.38 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 5.75 (m, 1H), 5.34 (m, 1H), 3.99 (d, 1H), 3.67 (m, breit, 2H), 3.34 (m, breit, 3H), 2.91 (d, 1H), 2.74 (m, breit, 1H) ppm.

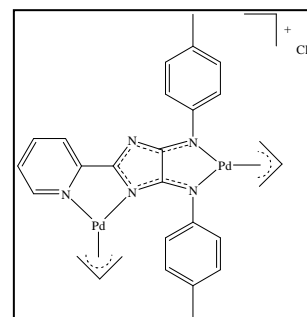
^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 190.4$, 171.1, 155.5, 144.1,

139.7, 137.9, 129.6, 126.8, 124.8, 122.8, 121.9, 117.0, 109.7, 63.9, 61.7, 61.0, 21.2 ppm.

MS (FAB in Nba): $m/z = 648$ $[M-Cl+H]^+$, 607 $[M-Cl-allyl]^+$, 500 $[M-Cl-allyl-Pd]^+$, 459 $[M-Cl-2\text{ allyl-Pd}]^+$, 352 $[M-Cl-2\text{ allyl-2 Pd-H}]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 557 nm (3.8), 590 nm (3.7).

Elektrochemie (*Variante 2*) (Square wave (vs. Ag/AgCl)): $E_{\text{red}}^1 = -0.33$ V, $E_{\text{red}}^2 = -0.74$ V.



5.6.5.2. (Terpy-4*H*-imidazol)palladium(II)-(η^3 -allyl)-Komplex **11**

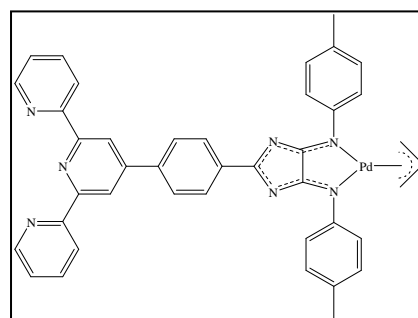
1 mmol (584 mg) des 4*H*-Imidazols **10b** und 0,5 mmol (183 mg) Allylpalladium(II)chlorid (dimer) werden in einem, mit Rührfisch versehenem, 100 ml Einhals-Rundkolben vorgelegt und in 70 ml THF gelöst. Nach der Zugabe von 1 mmol (0,14ml) Triethylamin wird die Reaktionsmischung für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Mischung zur Trockne eingengt und der Rückstand in Methanol suspendiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat erneut zur Trockne eingengt. Durch Säulenchromatographie (Al₂O₃ (Aktivitätsstufe V), erst Toluol/Ethylacetat = 1/1, später reines THF) kann eine blaue Fraktion erhalten werden, die zur Trockne eingengt und der Rückstand an der Vakuumpumpe getrocknet wird.

Ausbeute: 37 mg (5 %).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz): δ = 8.84 (s, 2H), 8.74 (m, 4H), 8.52 (d, 2H), 8.01 (d, 2H), 7.94 (t, 2H), 7.60 (d, 4H), 7.41 (t, 2H), 7.26 (d, 4H), 5.67 (m, 1H), 3.67 (d, ³J = 6.8 Hz, 2 H), 3.20 (d, ³J = 12.4 Hz, 2H), 2.43 (s, 6H) ppm.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ = 196.0, 177.8, 156.2, 156.0, 151.5, 149.2, 148.5, 143.5, 140.4, 136.8, 130.8, 128.9, 128.3, 127.0, 124.8, 123.8, 121.1, 118.7, 115.3, 61.7, 20.8 ppm.

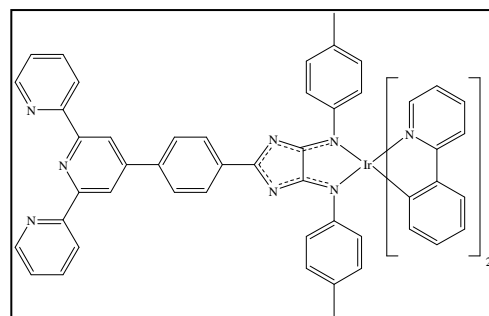
MS (FAB in Nba): m/z = 730 [M]⁺, 689 [M-allyl]⁺, 584 [M-allyl-Pd]⁺.

5.6.6. (Terpy-4*H*-imidazol)iridium(III)-(phenylpyridin)₂-Komplex **12**

0,5 mmol (292 mg) des 4*H*-Imidazols **10b** und 0,25 mmol (268 mg) bis-(2-Phenylpyridin)-iridium(III)chloride (dimer) werden in einem, mit Rührfisch versehenem, 100 ml Einhals-Rundkolben vorgelegt und in 50 ml DMF suspendiert. Nach Zugabe von 0,5 mmol (0,07 ml) Triethylamin wird die Reaktionsmischung auf 115 °C erhitzt und für 7 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem die entstandene tief-rote Lösung abgekühlt ist, wird die Lösung mit Wasser versetzt. Der dabei entstehende tief-braune Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser, Diethylether und *n*-Pentan gewaschen und an der Pumpe getrocknet.

Ausbeute: 412 mg (76 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.76$ (m, 6H), 8.51 (d, 2H), 8.05 (d, 1H), 7.94 (d, 2H), 7.87 (t, 2H), 7.72 (d+d, 2H+2H, isochronische Signale), 7.35 (m, 4H), 7.14 (t, 2H), 6.88 (d, 4H), 6.72 (m, 8H), 6.20 (d, 2H), 2.17 (s, 6H) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 194.6, 178.9, 168.4, 156.3, 156.0, 150.6, 149.2, 143.4, 143.0, 136.9, 136.7, 134.7, 134.6, 131.8, 130.8, 130.7, 129.6, 128.1, 126.8, 126.5, 125.0, 123.8, 122.3, 121.4, 121.1, 119.0, 118.5, 118.4, 117.3, 21.0$ ppm.

MS (FAB in Nba): $m/z = 1085$ $[\text{M}+2]^+$.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 518 nm (3.9), 625 nm (3.6).

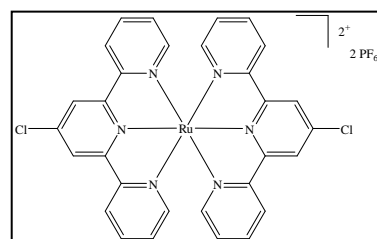
5.6.7. Synthesen der Ruthenium(II)-Komplexe

5.6.7.1. Bis-(4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridin)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat **8-Cl**

1 mmol (268 mg) 4'-Chloro-2,2':6',2''-terpyridin und 0,5 mmol (131 mg) $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ werden in einem, mit Rührfisch versehenem, 250 ml Einhals-Rundkolben vorgelegt und in 100 ml Ethanol, mit braun-schwarzer Farbe, suspendiert. Nach der Zugabe von 3 Tropfen N-Ethylmorpholin wird die Reaktionsmischung für 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Aus der nun rot-braunen Lösung wird der Komplex, durch Zugabe einer gesättigten ethanolischen Lösung von Ammoniumhexafluorophosphat, gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit wenig Ethanol und zum Schluss mit *n*-Pentan gewaschen. Durch Einengen des Filtrates kann eine zweite Fraktion gewonnen werden. Beide Chargen werden vereinigt und aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 420 mg (91 %).

$^1\text{H NMR}$ (CD_3CN , 250 MHz): $\delta = 8.81$ (s, 2H), 8.47 (d, 2H), 7.91 (t, 2H), 7.36 (d, 2H), 7.16 (t, 2H) ppm.



5.6.7.2. *Bis*-(4'-cyano-2,2':6',2''-terpyridin)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat
8-CN

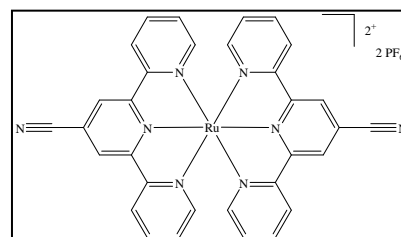
0,5 mmol (463 mg) *Bis*-(4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridin)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat, 0,6 mmol (70 mg) $\text{Zn}(\text{CN})_2$, 0,05 mmol (46 mg) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 0,1 mmol (55 mg) dppf und 0,3 mmol (20 mg) Zn-Staub werden in einem, mit Rührfisch versehenem, Schlenkgefäß vorgelegt und dieses mehrfach sekuriert. Nun werden 55 ml trockenes DMA über eine Doppelkanüle hinzu gegeben. Die tief-rot gefärbte Reaktionsmischung wird nun auf 120 °C erhitzt und für 18 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die nun tief-braune Suspension filtriert, um das gebildete Zinkchlorid abzutrennen. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt, der Rückstand mit mehreren kleinen Portion CH_2Cl_2 gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Durch Einengen des Filtrates kann eine zweite Fraktion gewonnen werden. Die vereinigten Chargen des dunkel-roten Niederschlages werden mit *n*-Pentan gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet.

Ausbeute: 340 mg (75 %).

$^1\text{H NMR}$ (CD_3CN , 250 MHz): δ = 9.06 (s, 2H), 8.50 (d, 2H), 7.98 (t, 2H), 7.34 (d, 2H), 7.21 (t, 2H) ppm.

MS (Micro-ESI in Acetonitril + Methanol): m/z = 763

$[\text{M}+\text{H}-\text{PF}_6]^+$, 309 $[\text{M}+\text{H}]^{2+}$.



5.7. Heck-Reaktion

In der Test-Reaktion wurden 1,25 μmol Präkatalysator **3a** (als Stammlösung in THF) mit 6,25 mmol 4-Brom-acetophenon, 6,75 mmol Acrylsäure-*n*-butylester und 7,0 mmol Natriumacetat als Base in 20 ml DMA als Lösungsmittel zur Reaktion gebracht. Als interner Standard wurde Diethylenglykol-di-*n*-butylether verwendet. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels GC verfolgt. Dazu wurde nach bestimmten Zeiten 0,5 ml Probe der Reaktionsmischung über ein Septum mittels Spritze entnommen, mit 0,5 ml halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert und die Reaktion somit gestoppt. Anschließend wurde die Probe mit 1 ml Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase über K_2CO_3 getrocknet. Als Säule wurde CP-SIL 5 CB (Länge = 25 m) der Firma CHROMPACK verwendet. (Temperaturprogramm: 2 min isotherm bei 40 °C, dann Aufheizen mit 20 °C / min bis zur Endtemperatur von 300 °C und bei 300 °C bis zur Endzeit von ca. 20 min halten). Als Trägergas kam Wasserstoff zum Einsatz und es wurde mit einem Säulenvordruck von 50 kPa gearbeitet.

5.8. Kristallographische Daten

Verbindung	1n	1n-x	2a (2*[2a] ⁺ [x] ⁻) ¹
Summenformel	C ₂₇ H ₂₈ N ₄	C ₂₇ H ₃₀ N ₄ O	C ₁₆₀ H ₁₄₄ N ₁₆ O ₃₄ F ₄₈ Ni ₁₀
Molekulargewicht (ber.) (g*mol ⁻¹)	408,52	426,54	4333,66
a (Å)	13,3791(5)	8,3095(4)	15,8755(2)
b (Å)	9,0435(3)	14,7474(8)	20,4987(3)
c (Å)	18,5359(6)	20,2753(11)	32,8158(4)
α (°)	90	90	90
β (°)	91,854(2)	99,356(3)	101,482(1)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	2241,56(13)	2451,6(2)	10465,4(2)
Messtemperatur (°C)	- 90	- 90	- 90
Z	4	4	2
Dichte (ber.) (g*cm ⁻³)	1,211	1,156	1,475
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n, Nr.14	P2(1)/n, Nr.14	P2(1)/c, Nr.14
Kristallfarbe	orange	farblos	rot-braun
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹)	0,73	0,72	10,77
gemessener Bereich	1,91 < Θ < 27,46°	1,72 < Θ < 27,47°	1,18 < Θ < 27,47°
gemessene Reflexe	15462	16397	60125
unabhängige Reflexe	5124	5573	23821
beobachtete Reflexe F ₀ ² < 2σ(F ₀ ²)	3374	3223	18727
verf./fixe Parameter	289/0	307/0	1272/0
GOOF	1,014	1,026	2,184
R ₁ _{obs}	0,0531	0,0596	0,0872
wR ₂ _{obs}	0,1216	0,134	0,2716
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	99,8	99,3	99,3
R ₁ _{all}	0,0943	0,1219	0,1113
wR ₂ _{all}	0,141	0,161	0,2897
Restelektronendichte (max./min.)	0,379/-0,277 eÅ ⁻³	0,245/-0,205 eÅ ⁻³	3,707/-1,61 eÅ ⁻³

¹ kristallisiert mit einem Molekül H₂O und dreieinhalb Molekülen CH₂Cl₂

5. Experimenteller Teil

Verbindung	3a ¹	3g	3n
Summenformel	C ₂₈ H ₁₆ N ₄ F ₁₂ Pd	C ₂₅ H ₂₃ N ₅ Pd	C ₃₀ H ₃₂ N ₄ Pd
Molekulargewicht (ber.) (g*mol ⁻¹)	760,85	499,89	555,0
a (Å)	18,7198(8)	7,3877(4)	8,1650(6)
b (Å)	18,9056(8)	12,1437(8)	12,5506(5)
c (Å)	9,8808(2)	13,0272(9)	13,8018(8)
α (°)	90	71,911(4)	110,149(3)
β (°)	120,749(2)	83,647(4)	95,457(3)
γ (°)	90	73,417(4)	99,766(4)
V (Å ³)	3005,3(2)	1064,44(12)	1290,41(13)
Messtemperatur (°C)	- 90	- 90	- 90
Z	4	2	2
Dichte (ber.) (g*cm ⁻³)	1,684	1,56	1,428
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	C2/m	P-1, Nr.2	P1, Nr.1
Kristallfarbe	rot-braun	gefärbt	rot-braun
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹)	7,22	8,94	7,44
gemessener Bereich	1,66 < Θ < 27,5°	1,64 < Θ < 27,46°	3,19 < Θ < 27,46°
gemessene Reflexe	10750	7508	8836
unabhängige Reflexe	3540	4821	8836
beobachtete Reflexe F ₀ ² < 2σ(F ₀ ²)	2996	3870	7275
verf./fixe Parameter	226/0	282/0	643/3
GOOF	1,058	1,026	0,981
R1 _{obs}	0,0648	0,0452	0,0435
wR2 _{obs}	0,1871	0,0812	0,0878
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	99,4	98,9	98,2
R1 _{all}	0,0778	0,0687	0,0636
wR2 _{all}	0,2045	0,0902	0,0975
Restelektronendichte (max./min.)	2,886/-0,936 eÅ ⁻³	0,456/-0,458 eÅ ⁻³	0,644/-0,795 eÅ ⁻³

¹ kristallisiert mit einem Molekül H₂O

5. Experimenteller Teil

Verbindung	3o	4b ¹	12 ²
Summenformel	C ₃₆ H ₄₄ N ₄ Pd	C ₂₈ H ₂₆ N ₄ O ₂ Pd	C ₆₀ H ₄₄ N ₉ Ir
Molekulargewicht (ber.) (g*mol ⁻¹)	639,15	603,0	1453,73
a (Å)	9,3461(2)	7,3879(2)	13,4240(9)
b (Å)	20,4454(6)	15,7902(5)	13,4260(8)
c (Å)	17,2127(4)	23,4622(8)	18,4943(13)
α (°)	90	89,1720(10)	82,233(4)
β (°)	95,570(2)	88,621(2)	82,453(4)
γ (°)	90	78,231(2)	83,768(3)
V (Å ³)	3273,55(14)	2678,57(14)	3260,0(4)
Messtemperatur (°C)	- 90	- 90	- 90
Z	4	4	2
Dichte (ber.) (g*cm ⁻³)	1,297	1,495	1,481
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P2(1)/c, Nr.14	P -1, Nr.2	P-1, Nr.2
Kristallfarbe	rot	rot-braun	braun
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹)	5,96	7,29	24,08
gemessener Bereich	2,41 < Θ < 27,47°	2,61 < Θ < 27,48°	1,79 < Θ < 27,52°
gemessene Reflexe	22879	18897	21717
unabhängige Reflexe	7471	12135	14423
beobachtete Reflexe F ₀ ² < 2σ(F ₀ ²)	5754	7948	8165
verf./fixe Parameter	373/0	699/0	771/0
GOOF	1,018	1,011	1,035
R1 _{obs}	0,0590	0,054	0,0876
wR2 _{obs}	0,1491	0,1143	0,2000
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	99,7	98,6	96
R1 _{all}	0,0795	0,1019	0,1731
wR2 _{all}	0,1619	0,1352	0,2418
Restelektronendichte (max./min.)	0,919/-0,981 eÅ ⁻³	0,872/-1,014 eÅ ⁻³	2,610/-0,943 eÅ ⁻³

¹ kristallisiert mit einem halben Molekül Toluol

² kristallisiert mit vier Molekülen H₂O und zweieinhalb Molekülen CHCl₃

Literaturverzeichnis

- ¹ W.E. Embry, G.H. Ayres, *Anal. Chem.*, **1968**, 40 (10), 1499-1501.
- ² M.J. Janmohamed, G.H. Ayres, *Anal. Chem.*, **1972**, 44 (14), 2263-2268.
- ³ N. Akkus, J.C. Campbell, J. Davidson, D.K. Henderson, H.A. Miller, A. Parkin, S. Parsons, P.G. Plieger, R.M. Swart, P.A. Tasker, L.C. West, *Dalton Trans.*, **2003**, 1932-1940.
- ⁴ F. Blau, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1888**, 21, 1077-1078.
- ⁵ G.T. Morgan, F.H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 20-30.
- ⁶ C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini., *Chem. Rev.*, **2000**, 10, 3553.
- ⁷ V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serrooni, *Chem. Rev.*, **1996**, 2, 759.
- ⁸ R. Planr, J. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 3343.
- ⁹ A. Adamson, A. Sporer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 3865.
- ¹⁰ A. Juris, V. Balzani, F. Barigelleti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85.
- ¹¹ V. Balzani, V. Carassiti, *Photochemistry of coordination compounds*, Academic, New York, **1970**.
- ¹² E. Seddon, K. Seddon, *The chemistry of the Ruthenium*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- ¹³ V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.*, **1996**, 96(2), 759-833.
- ¹⁴ E.C. Constable, *Pure and Appl. Chem.*, **1996**, 68, 253-260.
- ¹⁵ H. Hofmeier, U.S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 373-399.
- ¹⁶ M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44 (20), 6841-6851.
- ¹⁷ J. A. Treadway, J. A. Moss, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4386.
- ¹⁸ A. Inagaki, S. Edure, S. Yatsuda, M. Akita, *Chem. Comm.*, **2005**, 5468-5470.
- ¹⁹ S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J.G. Vos, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 6361-6364.
- ²⁰ L. Sun *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 6996-7004.
- ²¹ L. Sun, L. Hammarström, B. Åkermark, S. Styring, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30, 36-49.
- ²² H. Dürr, S. Bossmann, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 23, 905-17.
- ²³ M. Grätzel, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2004**, 168, 235.

- 24 B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737.
- 25 M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44(20), 6841.
- 26 C.-Y. Chen, S.-J. Wu, C.-G. Wu, J.-G. Chen, K.-C. Ho, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 5954–5957.
- 27 L. Flamigni, F. Barigelletti, N. Armaroli, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, J.A.G. Williams, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 1744–1754.
- 28 L. Flamigni, F. Barigelletti, N. Armaroli, B. Ventura, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, J.A.G. Williams, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 661–667.
- 29 L. Flamigni, F. Barigelletti, N. Armaroli, J.-P. Collin, I.M. Dixon, J.-P. Sauvage, J.A.G. Williams, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190–192, 671–682.
- 30 T.V. Duncan, I.V. Rubtson, H.T. Uyela, M.J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 9474–9475.
- 31 T. Akasaka, J. Otsuki, K. Araki, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 130–136.
- 32 T. Akasaka, T. Mutai, J. Otsuki, K. Araki, *Dalton Trans.*, **2003**, 1537–1544.
- 33 R. Konduri, H. Ye, F.M. MacDonell, S. Serroni, S. Campagna, K. Rajeshwar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3815–3817.
- 34 R. Konduri, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar, F.M. MacDonell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11621–11629.
- 35 P. J. Steel, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 243–250.
- 36 E. A. Medlycott, G. S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 133–142.
- 37 L. Zhang, P. Carroll, E. Meggers, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 521–523.
- 38 S. Kohlmann, S. Ernst, W. Kaim, *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 698–699.
- 39 D.P. Rillema, R. Sahai, P. Matthews, A. K. Edwards, R.J. Shaver, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 167–175.
- 40 W.M. Campbell, A.K. Burell, D.L. Officer, K.W. Jolley, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1363.
- 41 D. Walther, L. Böttcher, J. Blumhoff, S. Schebesta, H. Görls, K. Schmuck, S. Rau, M. Rudolph, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 12, 2385–2392.
- 42 J. Blumhoff, *Diplomarbeit, FSU Jena*, **2004**.
- 43 M.W. van Laren, C.J. Elsevier, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3926.
- 44 M.W. van Laren, M.A. Duin, C. Klerk, M. Naglia, D. Rogolino, P. Pelagatti, A. Bacchi, C. Pelizzi, C.J. Elsevier, *Organometallics* **2002**, 21, 1546.
- 45 J. W. Sprengers, J. Wassenaar, N. D. Clement, K. J. Cavell, C.J. Elsevier, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2062–2065.

-
- 46 F.C. Rix, M. Brookhart, P.S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4746.
- 47 C.M. Killian, D.J. Tempel, L.K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,
118, 11664.
- 48 L.K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 267.
- 49 J.H. Brownie, M.C. Baird, *Organomet.*, **2003**, *22*, 33.
- 50 G.A. Grasa, A.C. Hillier, S.P. Nolan, *Org. Lett.*, **2001**, *3* (7), 1077.
- 51 A. Bauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1907**, *40*, 2650.
- 52 A. Bauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1909**, *42*, 2111.
- 53 R. Beckert, M. Döring, H. Görls, F. Knoch, E. Uhlig, J. Wuckelt, *J. Prakt. Chem.*,
1995, *337* (1), 38.
- 54 P. Fehling, M. Döring, F. Knoch, R. Beckert, H. Görls, *Chem. Ber.*, **1995**, *128* (4),
405.
- 55 J. Wuckelt, M. Döring, P. Langer, H. Görls, R. Beckert, *Tetrahedr. Lett.*, **1998**,
39 (10), 1135.
- 56 J. Wuckelt, M. Döring, P. Langer, H. Görls, R. Beckert, *J. Org. Chem.*, **1999**,
64 (2), 365.
- 57 T. Döhler, H. Görls, D. Walther, *Chem. Commun.*, **2000**, 945-946.
- 58 D. Walther, T. Döhler, N. Theyssen, H. Görls, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**,
2049-2060.
- 59 D. Walther, M. Stollenz, L. Böttcher, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, *627*,
1560-1570.
- 60 T. Döhler, *Dissertation, FSU Jena*, **2000**.
- 61 C. Rode, *Dissertation, FSU Jena*, **2002**.
- 62 L. Böttcher, *Dissertation, FSU Jena*, **2003**.
- 63 K. Lamm, *Dissertation, FSU Jena*, **2004**.
- 64 J. Atzrodt, J. Brandenburg, C. Käßlinger, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, J.
Fabian, *J. Prakt. Chem./Chemiker-Ztg.*, **1997**, *339*, 729-734.
- 65 J. Atzrodt, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**,
1661-1668.
- 66 R. Beckert, C. Hippus, T. Gebauer, F. Stöckner, C. Lüdigg, D. Weiß, D. Raabe, W.
Günther, H. Görls, *Z. Naturforsch., Teil B*, **2006**, *61*, 437-447.
- 67 J. Fabian, R. Beckert, J. Atzrodt, *J. Prakt. Chem. / Chemiker-Ztg.*, **1997**, *339*, 735-
741.
- 68 J. Brandenburg, C. Käßlinger, R. Beckert, *Synthesis*, **1996**, 1302-1304

- 69 C. Käßplinger, R. Beckert, W. Günther, H. Görles, *Liebigs Ann. / Rec.*, **1997**, 617-622.
- 70 R. Beckert, M. Döring, H. Görles, F. Knoch, E. Uhlig, J. Wuckelt, *J. Prakt. Chem. / Chemiker-Ztg.*, **1995**, 337, 38.
- 71 J. Brandenburg, R. Beckert, P. Fehling, M. Döring, H. Görles, *J. Prakt. Chem.*, **1996**, 338, 430-435.
- 72 J. Atzrodt, *Dissertation, FSU Jena*, **1999**.
- 73 T. Gebauer, *Dissertation, FSU Jena*, **2005**.
- 74 K. Deuchert, S. Hünig, *Angewandte Chemie*, **1978**, 90, 927.
- 75 T. Gebauer, R. Beckert, D. Weiß, K. Knop, C. Käßplinger, H. Görles, *Chem. Comm.*, **2004**, 16, 1860-1861.
- 76 C. Käßplinger, *Dissertation, FSU Jena*, **1999**.
- 77 C. Käßplinger, R. Beckert, W. Imhof, *J. Prakt. Chem.*, **1998**, 340, 323-333.
- 78 M. Matschke, *Diplomarbeit, FSU Jena*, **2005**.
- 79 M. Matschke, C. Käßplinger, D. Weiß, R. Beckert, *Tet. Lett.*, **2005**, 46, 8249-8251.
- 80 M. Matschke, *Dissertation, FSU Jena*, 2008.
- 81 R. Beckert, M. Döring, H. Görles, F. Knoch, E. Uhlig, J. Wuckelt, *J. prakt. Chem./Chemiker-Ztg.*, **1995**, 337, 38.
- 82 T. Billert, R. Beckert, P. Fehling, M. Döring, H. Görles, *Tetrahedron*, **1997**, 15, 5455.
- 83 K. H. Büchel, H. Erdmann, *Chem. Ber.*, **1976**, 109, 1638-1642.
- 84 K. H. Büchel, H. Erdmann, *Chem. Ber.*, **1977**, 110, 3226-3227.
- 85 D. Müller, *Dissertation, FSU Jena*, **2001**.
- 86 M. Matschke, R. Beckert, L. Kubicova, C. Biskup, *Synthesis*, **2008**, 18, 2957-2962.
- 87 D. Müller, R. Beckert, H. Görles, *Synthesis*, **2001**, 4, 601-606.
- 88 D. Müller, R. Beckert, J. Weston, W. Günther, H. Görles, M. Friedrich, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 4551-4555.
- 89 D. Lindauer, R. Beckert, M. Döring, P. Fehling, H. Görles, *J. Prakt. Chem. / Chemiker-Ztg.*, **1995**, 337, 143-152.
- 90 M. Matschke, R. Beckert, *Molecules*, **2007**, 12, 723-734.
- 91 J. Atzrodt, *Disseration, FSU Jena*, **1999**.
- 92 J. Atzrodt, R. Beckert, H. Görles, *Heterocycles*, **1999**, 51(4), 763-783.
- 93 J. Atzrodt, R. Beckert, M. Bräuer, K. Nordhoff, E. Anders, H Görles, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 2557-2563.

-
- ⁹⁴ L. Michaelis, *Chem. Rev.*, **1935**, *16*, 243.
- ⁹⁵ S.P. McIlroy, E. Cló, L. Nikolajsen, P.K. Frederiksen, C.B. Nielsen, K.V. Mikkelsen, K.V. Gothelf, P.R. Ogilby, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 1134-1146.
- ⁹⁶ J. Medwid, R. Paul, J. Baker, J. Brockman, M. Du, W. Hallett, J. Hanifin, R. Hardy, M. Tarrant, L. Torley, S. Wrenn, *J. Med. Chem.*, **1990**, *33*, 1230-1241.
- ⁹⁷ J. Wang, Y.-Q. Fang, G.S. Hanan, F. Loiseau, S. Campagna, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5-7.
- ⁹⁸ S. Losse, H. Görls, R. Groarke, J.G. Vos, S. Rau, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 4448-4452.
- ⁹⁹ J. Wang, G.S. Hanan, *Synlett*, **2005**, *8*, 1251-1254.
- ¹⁰⁰ G.D. Storrier, S.B. Colbran, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *284*, 76-84.
- ¹⁰¹ B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorganische Synthese-chemie – Ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag: Heidelberg, **1990**.
- ¹⁰² Z. Otwinowsky, W. Minor, *Methods in Enzymology, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A*, Academic Press: San Diego, **1997**.
- ¹⁰³ G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **1990**, *A 46*, 467.
- ¹⁰⁴ G. M. Sheldrick "SHELX-97", University of Göttingen, Germany, **1993**.

Anhang

Verzeichnis der Verbindungen und Kennung des Substituentenmusters

- 1 4*H*-Imidazole (bekannte und neu synthetisierte)
- 2 4*H*-Imidazol-Nickel(II)-Komplex
- 3 (4*H*-Imidazol) palladium(II)-(η³-allyl)-Komplexe
- 4 (4*H*-Imidazol) palladium(II)-(acac)-Komplex
- 5 (4*H*-Imidazol)₂-palladium(II)-Komplex
- 6 *Bis*-4*H*-imidazole
- 7 Homo-bimetall-(4*H*-imidazol) palladium(II)-(η³-allyl)-Komplex
- 8 Ruthenium(II)-Komplexe
- 9 Bipyridin-4*H*-Imidazole
- 10 Terpyridin-4*H*-Imidazole
- 11 (Terpy-4*H*-imidazol) palladium(II)-(η³-allyl)-Komplex
- 12 (Terpy-4*H*-imidazol) iridium(III)-(phenylpyridin)₂-Komplex

Kennung	Ar ¹	Ar ²
a	C ₆ H ₅	3,5-(CF ₃) ₂ -C ₆ H ₃
b	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
c	C ₆ H ₅	4- <i>tert</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄
d	C ₆ H ₅	4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄
e	4-Br-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
f	C ₆ H ₅	4-Br-C ₆ H ₄
g	4-pyridyl	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
h	2-pyridyl	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
i	4-CN-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
j	4-COOH-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
k	4-Me ₃ Si-ethinyl-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
m	4-ethinyl-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
n	C ₆ H ₅	2,4,6-CH ₃ -C ₆ H ₂
o	C ₆ H ₅	2,6-(<i>iso</i> -C ₃ H ₇) ₂ -C ₆ H ₃
p	4-CN-C ₆ H ₄	2,4,6-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂
q	4-I-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 prominente Vertreter azaheterozyklischer Chelatliganden.....	1
Abb. 2 Beispiele von Farbstoffen in einer Grätzelzelle.....	2
Abb. 3 Beispiele porphyrin- und cumarinbasierte Terpyridin-Komplexe.....	3
Abb. 4 Porphyrin-Zn(II)-Komplex als Sensibilisator in einer Farbstoffsolarzelle.....	4
Abb. 5 supramolekularer Ru(II)-Pd(II)-Photokatalysator	4
Abb. 6 Beispiele von Pd-Katalysatoren mit N,N-Chelatliganden	5
Abb. 7 Oligometallische Oxalamidinatkomplexe	5
Abb. 8 Katalysatoren in der kupferfreien SONOGASHIRA-Reaktion	6
Abb. 9 Struktur der 4 <i>H</i> -Imidazole.....	6
Abb. 10 Heterozyklen mit Oxalamidin-Substruktur.....	7
Abb. 11 Zwei-Elektronen-Redoxsystem 4 <i>H</i> -Imidazol / 1 <i>H</i> -Imidazol	7
Abb. 12 Synthese der 1,3,2-Diazaborolidine.....	8
Abb. 13 Synthesemöglichkeiten für 4 <i>H</i> -Imidazole	9
Abb. 14 Synthese der Oxalsäure- <i>bis</i> -imidoylchloride IV	10
Abb. 15 Synthese der Oxalsäure- <i>bis</i> -amidine V	10
Abb. 16 Säure-Base-Eigenschaften von 4 <i>H</i> -Imidazolen.....	11
Abb. 17 Zink(II)- und Lithium-Komplex eines 4 <i>H</i> -Imidazols.....	12
Abb. 18 Molekülstruktur des kationischen Komplexes 2a	15
Abb. 19 Molekülstruktur des komplexen Anions (H-Atome entfernt)	15
Abb. 20 Molekülstruktur des Ionenpaares 2*[2a] ⁺ [komplexes Anion] ²⁻ (H- und F-Atome entfernt)	16
Abb. 21 Reaktionsschema des Umsatzes von 1a mit Ni(acac) ₂	16
Abb. 22 Reaktionsschema für die Darstellung der 4 <i>H</i> -Imidazol-Pd(II)-Komplexe 3	18
Abb. 23 Absorptionsspektren von 4 <i>H</i> -Imidazol 1g und dem entsprechenden Komplex 3g	19
Abb. 24 Molekülstruktur des Komplexes 3g	20
Abb. 25 ¹ H-NMR-Spektrum des 4 <i>H</i> -Imidazol-Pd(II)-Komplexes 3g	21
Abb. 26 ¹³ C-NMR-Spektrum des 4 <i>H</i> -Imidazol-Pd(II)-Komplexes 3g	21
Abb. 27 zyklische Square-Wave-Voltammogramme von 3b (800, 400, 200, 100, 50, 25 Hz)	23
Abb. 28 zyklisches Square-Wave-Voltammogramm von 3b (25 Hz).....	24

Abb. 29 Reaktionsschema für eine sehr gute Übereinstimmung zwischen simulierter und experimenteller Kurve	24
Abb. 30 Heck-Reaktion (Testreaktion)	25
Abb. 31 Reaktionsschema des 4 <i>H</i> -Imidazol-Pd(II)-acac-Komplexes 4b	26
Abb. 32 Molekülstruktur des Komplexes 4b	27
Abb. 33 Reaktionsschema des Pd(II)-Komplexes 5b	28
Abb. 34 bekannte 4 <i>H</i> -Imidazole mit zwei Koordinationsstellen	30
Abb. 35 Reaktionsschema des Umsatzes von 6bb mit Allylpalladium(II)chlorid (dimer). 31	
Abb. 36 Massenspektrum der Reaktion von 6bb mit Allyl-Pd(II)chlorid (dimer)	31
Abb. 37 Isotopenmuster des [M+H] ⁺ -Peak des bimetalischen Komplex und berechnetes Isotopenmuster	32
Abb. 38 Komplexierungsversuch am einfach deprotonierten Liganden 6bb	33
Abb. 39 Reaktionsschema der Komplexierung von 1h mit Allylpalladium(II)chlorid (dimer)	34
Abb. 40 Synthesewege (A und B) für neuartige 4 <i>H</i> -Imidazole 1	36
Abb. 41 Reaktionsschema für die Synthese des funktionalisierten 4 <i>H</i> -Imidazols 1i	37
Abb. 42 Reaktionsschema für die Synthese des funktionalisierten 4 <i>H</i> -Imidazols 1j	37
Abb. 43 Reaktionsschema für die Synthese des funktionalisierten 4 <i>H</i> -Imidazols 1k	38
Abb. 44 Desilylierung von 1k zum entsprechenden 4 <i>H</i> -Imidazol 1m	39
Abb. 45 Reaktionsschema für die Synthese des 4 <i>H</i> -Imidazoles 1h	40
Abb. 46 Reaktionsschema für die Synthese der sterisch anspruchsvollen 4 <i>H</i> -Imidazole 1n und 1o	41
Abb. 47 Absorptionsspektren der 4 <i>H</i> -Imidazole 1b , 1n und 1o	42
Abb. 48 Molekülstruktur des 4 <i>H</i> -Imidazoles 1n (zwei verschiedene Ansichten).....	43
Abb. 49 Molekülstruktur von 1n'	44
Abb. 50 Reaktionsschema für die Darstellung der 4 <i>H</i> -Imidazol-Pd(II)-Komplexe 3i , 3n und 3o	45
Abb. 51 Absorptionsspektren der 4 <i>H</i> -Imidazol-Pd(II)-Komplexe 3b , 3n und 3o	46
Abb. 52 Molekülstruktur von 3n	47
Abb. 53 ¹ H-NMR-Spektrum des 4 <i>H</i> -Imidazol-Pd(II)-Komplexes 3o	48
Abb. 54 ¹³ C-NMR-Spektrum des 4 <i>H</i> -Imidazol-Pd(II)-Komplexes 3o	48
Abb. 55 zwei selektive TOCSY-Spektren und Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum (Bildmitte) von 3o	49
Abb. 56 Molekülstruktur von 3o (rechts = raumfüllende Darstellung).....	50

Abb. 57 Syntheschema zum Aufbau eines unsymmetrischen <i>Bis-4H</i> -imidazoles ausgehend von 1j	51
Abb. 58 Syntheschema zum Aufbau eines unsymmetrischen <i>Bis-4H</i> -imidazols ausgehend von 1i	52
Abb. 59 Massenspektrum der Reaktion von 1i zum unsymmetrischen <i>Bis-4H</i> -imidazol 6bn	52
Abb. 60 Reaktionsschema für die Synthese des symmetrischen <i>Bis-4H</i> -imidazols 6bb	53
Abb. 61 Reaktionsschema für die Synthese des sterisch anspruchsvollen funktionalisierten <i>4H</i> -Imidazol 1p	53
Abb. 62 Syntheschema für den Aufbau eines <i>Bis-4H</i> -imidazoles ausgehend von 1p	54
Abb. 63 Aufbau einer <i>4H</i> -Imidazolsphäre an Komplex 3i	55
Abb. 64 Versuch des Aufbaus einer <i>4H</i> -Imidazolsphäre über die Amidinform von 3i	56
Abb. 65 carboxyfunktionalisierte Ru(II)-bipyridin/terpyridin-Komplexe Ru-1 , Ru-2 und Ru-3	57
Abb. 66 Massenspektrum (oben) und Ausschnitt (unten) der Reaktion an Ru-3	59
Abb. 67 Versuch des Aufbaus einer <i>4H</i> -Imidazolstruktur am Ru(II)-Komplex Ru-4	60
Abb. 68 Synthese der Ru(II)-Komplexe 8-Cl und 8-CN	61
Abb. 69 Versuch des <i>4H</i> -Imidazol-Aufbaus an Komplex 8-CN	62
Abb. 70 SUZUKI-Reaktion zum Aufbau eines hetero-bimetallischen Komplexes.....	63
Abb. 71 Bipyridin- <i>4H</i> -imidazol-Synthese von 9bb_ang nach Weg A	65
Abb. 72 Bipyridin- <i>4H</i> -imidazol-Synthese von 9_{CH₃b} und 9bb_lin nach Weg B	65
Abb. 73 Absorptionsspektren der <i>4H</i> -imidazole 9_{CH₃b} , 9bb_ang und 1g	66
Abb. 74 Reaktionsschema für die Synthese von 10b nach Weg A und Weg B	67
Abb. 75 UV/Vis-Spektren von 10b (neutrale Form, protoniert und deprotoniert)	68
Abb. 76 Transaminierungsreaktion von 10b zu 10d	69
Abb. 77 Vergleich der Absorptionsspektren von 10b und 10d	69
Abb. 78 Bipyridin- <i>4H</i> -imidazole 9	70
Abb. 79 Massenspektrum der Komplexierung von 9_{CH₃b}	71
Abb. 80 Massenspektrum der Komplexierung von 9bb_ang	71
Abb. 81 Reaktionsschema für die Bildungsreaktion des Komplexes 11	72
Abb. 82 vereinfachte Darstellung möglicher Komplexe des Umsatzes von 10b mit $[C_3H_5PdCl]_2$	73
Abb. 83 Isotopenmuster des $[M+H]^+$ -Peak von 11 und berechnetes Isotopenmuster.....	73
Abb. 84 Reaktionsschema für die Synthese des Iridium(III)-Komplexes 12	74

Anhang

Abb. 85 Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrum des Iridium(III)-Komplexes 12 (in CDCl_3) ..	75
Abb. 86 Zuordnung der H-Atome 1 – 18 (Verschiebung in ppm) von Komplex 12	75
Abb. 87 mögliche Koordinationsisomere von 12 (vereinfachte Darstellung).....	76
Abb. 88 Molekülstruktur des Iridium(III)-Komplexes 12 (H-Atome entfernt).....	76

Tabellenverzeichnis

Tab. 1 Ausbeuten der Synthesen erster <i>4H</i> -Imidazol-Pd(II)-Komplexe 3	19
Tab. 2 Übersicht der Absorptionsmaxima der <i>4H</i> -Imidazole 1 und der jeweiligen Komplexe 3	20
Tab. 3 Halbstufenpotentiale und Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} von 3a-c	23
Tab. 4 Umsätze der HECK-Reaktion	25
Tab. 5 Vergleich der Komplexe 3b und 4b	26
Tab. 6 Absorptionsmaxima von 1b , 3b und 5b	28
Tab. 7 Absorptionsmaxima der <i>4H</i> -Imidazole 1i , 1j und 1m	40
Tab. 8 Ausbeuten der Synthesen von 3i , 3n und 3o	46
Tab. 9 Ausbeuten der Synthesen von 9bb_ang , 9_{CH₃}b und 9bb_lin	65
Tab. 10 Vergleich der Ausbeuten an 10b über Weg A und Weg B	67

**Wissenschaftliche Veröffentlichungen
im Rahmen der Disseration
und Poster**

Veröffentlichungen

Synthesis of Ligands Based on 4*H*-Imidazoles and Pyridine Subunits Absorbing at Long Wavelengths and Selected Metal Complexes,
J. Blumhoff, R. Beckert, S. Rau, S. Losse, M. Matschke,
Eur. J. Inorg. Chem., im Druck.

4*H*-Imidazoles as Functional Dyes: Synthesis of Bichromophores and Extension of the Merocyanine System,
M. Matschke, J. Blumhoff, R. Beckert,
Tetrahedron, 64(33), (2008), 7815-7821.

Merocyanine-like Chromophores as Ligands for Catalytic Active Metals of Group VIII,
J. Blumhoff, R. Beckert, D. Walther, S. Rau, M. Rudolph, H. Görls, W. Plass,
Eur. J. Inorg. Chem., 3 (2007), 481-486.

Posterpräsentation

„Metal complexes of redoxactive ligands“, Jörg Blumhoff and Rainer Beckert
1st European Chemistry Congress; Budapest, Ungarn
27. – 31.8. 2006

Lebenslauf

Name		Jörg Blumhoff
Geburtstag		5. Oktober 1979
Geburtsort		Saalfeld/S.
Staatsangehörigkeit		deutsch
Familienstand		ledig
Schulbildung	09/1986 – 09/1988	Grundschule „Max Kabisch“ Saalfeld/S.
	09/1988 – 09/1991	Polytechnische Oberschule „Geschwister Scholl“ Saalfeld/S.
	09/1991 – 07/1998	„Heinrich-Böll-Gymnasium“ Saalfeld/S.
	09.07.1998	Abschluss: Abitur
Wehrersatzdienst	08/1998 – 09/1999	Zivildienst bei der Arbeiter-Wohlfahrt, Kreisverband Saalfeld/Rudolstadt
Studium	10/1999 – 09/2004	Studium Chemie (Diplom) an der FSU Jena, Anfertigung der Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Walther am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der FSU Jena
	29.09.2004	Abschluss: Diplom
Dissertation	seit 10/2004	Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der FSU Jena

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 08.04. 2009

Jörg Blumhoff