

---

# **Metall-Ligand-Mehrfachbindungen später Übergangsmetalle:**

**Die Chemie eines Iridium(III)-Nitrido-Komplexes**

---

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

an der  
Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften  
im Department Chemie  
der  
Universität Hamburg

vorgelegt von Julia Schöffel

Hamburg 2008

Gutachter:

Prof. Peter Burger

Prof. Marc Prosenc

Tag der Disputation: 19. Dezember 2008



# Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Peter Burger, für die Überlassung des spannenden Themas bedanken. Ganz besonders danke ich ihm für sein mir stets entgegengebrachtes Vertrauen, seine Offenheit sowie seine Diskussionsbereitschaft.

Bei den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe möchte ich mich ganz besonders herzlich für die wissenschaftliche und freundschaftliche Unterstützung bedanken. Für die Einarbeitung in das Thema und die Einführung in die Abläufe der Universität Hamburg danke ich Dr. Nevena Susnjar.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Terfort danke ich für ihre stete Gastfreundlichkeit und die vielen fröhlichen Abende.

Den Praktikanten Daniel Sieh, Katharina Götz, Mitja Rudkowski, Natalie Wagner und Anke Dünwald für die Mitarbeit an dieser Arbeit.

Dank gilt auch Isabell Nevoigt für die Einkristall-Messungen.

Prof. Dr. Ulrich Behrens und PD Dr. Falk Olbrich danke ich für die Unterstützung bei kristallographischen Problemen,

Uta Sazama und Sandra Maracke für die Durchführungen der Thermoanalysen.

Für die Aufnahme der vielen NMR-Spektren danke ich dem NMR-Service, besonders Herrn Dr. Erhard Haupt für die Zeit die er mir gewidmet hat.

Serena DeBeer George für die Aufnahme und Auswertung der XAS-Spektren und Dr. Zaporojtchenko für die Aufnahme der XPS-Spektren.

Weiterhin möchte ich mich bei Maya, Burgel, Nadine und Anna für die Unterstützung bei Problemen bezüglich der deutschen Rechtschreibung bedanken und bei den Bösen Mädchen für den schönen Fußballsommer.

Ganz besonderer Dank geht an meine Eltern und meine Geschwister für die Unterstützung über all die Jahre.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>3</b>
1.1 Metall-Ligand Mehrfachbindungen . . . . .	3
1.1.1 Vorkommen und Anwendung . . . . .	3
1.1.2 Oxo- und Nitrido-Komplexe später Übergangsmetalle . . . . .	5
1.2 Selektive Oxidation von Methan zu Methanol - C-H-Aktivierung . . . . .	10
1.2.1 Stand der Forschung . . . . .	10
1.2.2 Postulierter Katalysezyklus . . . . .	12
1.3 Planung und Zielsetzung . . . . .	15
<b>2 Ausgangsverbindungen</b>	<b>16</b>
2.1 Rh(I)- und Ir(I)-Methoxido-Komplexe . . . . .	16
2.2 Kationische Rh(I)- und Ir(I)-Komplexe . . . . .	23
<b>3 Rh(I)- und Ir(I)-Azido-Komplexe</b>	<b>32</b>
3.1 $\mu$ -1,3 verbrückter Ir(I)-Azido-Komplex <b>6<sup>Me</sup>-Ir</b> . . . . .	34
3.2 Terminale Rh(I)- und Ir(I)-Azido-Komplexe . . . . .	39
3.2.1 Reaktivität der Komplexe <b>1<sup>iPr</sup>-Ir</b> und <b>5<sup>Me</sup>-Ir</b> gegenüber O <sub>2</sub> . . . . .	49
3.2.2 DFT-Berechnungen zur N <sub>2</sub> -Abspaltung (Teil 1) . . . . .	53
3.2.3 Thermoanalysen der Azido-Komplexe <b>5<sup>iPr</sup>-Rh</b> und <b>5<sup>iPr</sup>-Ir</b> . . . . .	54
3.2.4 N <sub>2</sub> -Abspaltung aus <b>5<sup>iPr</sup>-Rh</b> und <b>5<sup>iPr</sup>-Ir</b> in Lösung . . . . .	58
3.2.5 Thermolyse von <b>5<sup>iPr</sup>-Ir</b> bei 40 °C . . . . .	68
3.2.6 Thermolyse von <b>5<sup>iPr</sup>-Rh</b> , <b>5<sup>iPr</sup>-Ir</b> und <b>10<sup>iPr</sup>-Ir</b> bei 150 °C . . . . .	79
3.2.7 DFT-Berechnungen zur N <sub>2</sub> -Abspaltung (Teil 2) . . . . .	88
<b>4 Iridium-Nitrido-Komplex 10<sup>iPr</sup>-Ir</b>	<b>90</b>
4.1 Bindungsverhältnisse . . . . .	90
4.2 Reaktivität des Nitrido-Komplexes <b>10<sup>iPr</sup>-Ir</b> . . . . .	103
4.2.1 Reaktivität von <b>10<sup>iPr</sup>-Ir</b> gegenüber H <sub>2</sub> . . . . .	103
4.2.2 Reaktivität von <b>10<sup>iPr</sup>-Ir</b> gegenüber Me <sub>3</sub> NO . . . . .	107
4.2.3 Dimerisierung von <b>10<sup>iPr</sup>-Ir</b> . . . . .	116

<b>Zusammenfassung</b>	<b>119</b>
<b>Summary</b>	<b>123</b>
<b>5 Experimenteller Teil</b>	<b>126</b>
5.1 Arbeitstechnik . . . . .	126
5.2 Charakterisierungsmethoden . . . . .	126
5.3 Verwendete Reagenzien . . . . .	129
5.4 Synthesen . . . . .	130
<b>Anhang</b>	<b>I</b>
Literaturverzeichnis . . . . .	I
Verbindungsverzeichnis . . . . .	XI
Angaben zu den Kristallstrukturen . . . . .	XIII
Spektrenanhang . . . . .	XXIII
Gefahrenmerkmale besonders relevanter Gefahrstoffe . . . . .	XXXV

# Abkürzungsverzeichnis

$i\text{Pr}$	<i>iso</i> -Propyl
$t\text{Bu}$	<i>tert</i> -Butyl
a.u.	willkürliche Einheiten (arbitrary units)
acac	Acetylacetonat
$\text{Al}(\text{pftb})_4^-$	Perfluor- <i>tert</i> -butoxy-aluminat
AQ	Erfassungszeit (acquisition time)
B.E.	Bindungsenergie
$\text{BAr}^{\text{F}-}$	Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
BDE	Bindungsdissoziationsenthalpie
CASSCF	Complete-Active-Space Self-Consistent-Field
$\text{Cp}^*$	Pentamethylcyclopentadienyl
D1	Relaxationsintervall
DFT	Dichte Funktional Theorie
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential scanning calorimetry)
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differentielle Thermogravimetrie
$\text{Et}_2\text{O}$	Diethylether
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
MCQDPT2	Multiconfiguration quasi-degenerate second-order perturbation theory

---

Me	Methyl
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
NAD(P)H	Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid- (Diphosphat)
NMR	Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
NS	Anzahl der Scans (number of scans)
OMe	Methoxid
OTf	Trifluormethansulfonat, Triflat
Ph	Phenyl
py	Pyridin
RICC2	Resolution of identity coupled clusters of the second order Methode
RT	Raumtemperatur
Sp...	Spektrum ... des Spektrenanhangs
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XAS	Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (X-ray absorption spectroscopy)
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)



# 1 Einleitung

## 1.1 Metall-Ligand Mehrfachbindungen

### 1.1.1 Vorkommen und Anwendung

Metall-Ligand-Mehrfachbindungen sind in der Chemie früher und mittlerer Übergangsmetalle mit Hauptgruppenelementen keine Seltenheit. Vornehmlich treten diese mit den Elementen Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff auf. Selten sind Hauptgruppenelemente höherer Perioden beteiligt, da sie nur schwache  $\pi$ -Wechselwirkungen eingehen.<sup>1-4</sup> Die Strukturen der Metall-Ligand-Mehrfachbindungen und die daraus resultierenden Reaktivitäten wurden gut untersucht, da sie an vielen wichtigen Reaktionen, wie Atom- und Gruppentransferreaktionen beteiligt sind.<sup>5-8</sup>

Eine weitere Motivation zur Untersuchung von Übergangsmetall-Komplexen mit mehrfach gebundenen Stickstoff-Liganden resultiert aus ihrer Relevanz für die Ammoniaksynthese aus molekularem Stickstoff. Großtechnisch wird Ammoniak über das Haber-Bosch-Verfahren aus molekularem Stickstoff und molekularem Wasserstoff hergestellt. Die heterogen katalysierte Reaktion läuft bei enormen Temperaturen (350 °C - 520 °C) und hohem Druck ( $\sim$  300 bar) an einem Eisenkontakt ab.<sup>9</sup> In der Natur wird die Reduktion von molekularem Stickstoff durch die Nitrogenase Enzyme durchgeführt. Das aktive Zentrum, ein Fe/Mo-Sulfid-Cluster vermag in Gegenwart einer Protonen- und Elektronen-Quelle molekularen Stickstoff bei Normaldruck und milden Temperaturen zu Ammoniak zu reduzieren.<sup>10-12</sup> Der Mechanismus dieser Reduktion ist bis heute nicht bekannt, jedoch werden verschiedene Intermediate angenommen, in denen Stickstoff zu dem jeweiligen Metall mehrfach gebunden vorliegt. Diese These wird besonders von dem von Schrock aufgestellten Mechanismus eines Molybdän Modellkomplexes gestützt (Abb. 1.1). Dieser ist in der Lage bei Raumtemperatur und Normaldruck Stickstoff über schrittweisen Protonen- ([2,6-Lutidinium]BAR<sup>F</sup>) und Elektronen-Transfer (Cp<sub>2</sub>Co) zu reduzieren.<sup>13</sup>

Eine weitere Verbindungsklasse, die intensiv untersucht wurde, sind die Imido- und Oxo-Komplexe von Übergangsmetallen. Ihnen wird ein großes Potential bei der Aktivierung von C-H-Bindungen nicht-aktivierter Kohlenwasserstoffe zugesprochen. Die selektive Oxidation zum jeweiligen Alkohol stellt in diesem Zusammenhang eine besondere Herausforderung dar (s.u.). In der Natur wird diese

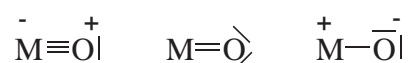


Im Allgemeinen haben alle diese Verbindungen gemeinsam, dass es frühe oder mittlere Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen mit einer  $d^0$ - bis  $d^3$ -, seltener mit einer  $d^4$ -Elektronenkonfiguration sind. Geht man jedoch im Periodensystem weiter zu den späten, elektronenreicheren Übergangsmetallen, so sind Metall-Ligand-Mehrfachbindungen spärlich vertreten. Der Grund hierfür ist sehr leicht an den folgenden Überlegung zu den Bindungsmöglichkeiten zwischen einem mehrfach gebundenen Liganden und einem späten Übergangsmetall zu erkennen.

### 1.1.2 Oxo- und Nitrido-Komplexe später Übergangsmetalle

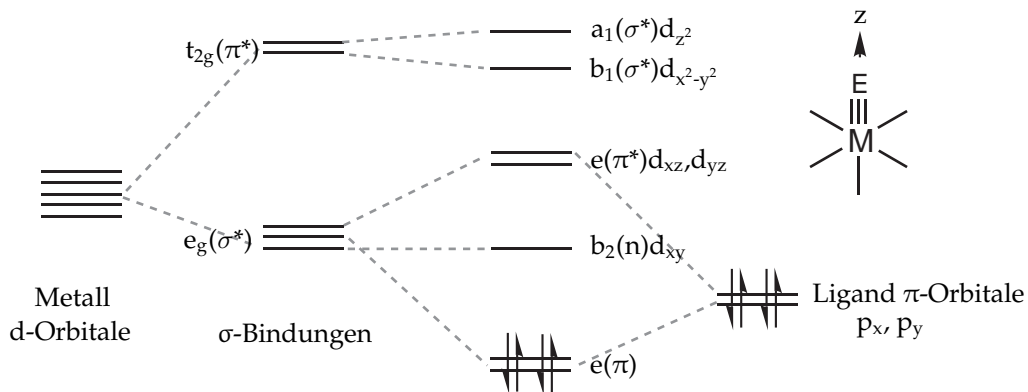
Ausgehend von der Valence-Bond-Theorie sollte man annehmen, dass der Nitrido-Ligand ( $N^{3-}$ ) eine  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Bindungen zum Metall ausbildet, während der Oxo-Ligand ( $O^{2-}$ ) eine  $\sigma$ - und eine  $\pi$ -Bindung ausbildet. Jedoch zeigt sich, dass sich die beiden Liganden isoelektronisch verhalten. Sie können beide bis zu drei Bindungen zum Metall ausbilden.

Beim Vergleich der Liganden, korreliert die  $\pi$ -Donorfähigkeit mit der Elektronegativität. Je elektronegativer ein Element, desto besser werden freie Elektronenpaare am Liganden stabilisiert. Somit ist der elektronegative Oxo-Ligand, der sehr polare Bindungen ausbildet, schwächer  $\pi$ -donierend als der Nitrido-Ligand, der kovalentere Bindungen zum Metallzentrum ausbildet und im Vergleich einen starken  $\pi$ -Donor darstellt. Der Oxo-Ligand kann, wie in Abb. 1.2 dargestellt, eine Bindungsordnung von drei bis hin zu eins annehmen.<sup>1,16-18</sup>



**Abbildung 1.2:** Lewis-Grenzstrukturen eines terminalen Oxo-Liganden.<sup>18</sup>

Betrachtet man die Liganden als closed-shell-Anionen ( $O^{2-}$  bzw.  $N^{3-}$ ), muss das Metallzentrum leere  $\pi$ -Akzeptororbitale aufweisen. Für oktaedrische Komplexe ist in Abb. 1.3 qualitativ die Änderung der energetischen Lage der Molekülorbitale gezeigt, die durch einen  $\pi$ -Donor Liganden hervorgerufen wird. Die  $\pi$ -Bindungen werden aus den  $d_{xz}$ - bzw.  $d_{yz}$ - und den  $p_x$ - bzw.  $p_y$ -Orbitalen gebildet. Der Energieunterschied zwischen dem nichtbindenden  $d_{xy}$  und den beiden entarteten  $\pi^*$ -Orbitalen ist in den meisten Verbindungen groß genug, sodass sich bevorzugt low-spin Komplexe bilden. Somit machen sich abstoßende  $\pi$ -Wechselwirkungen durch die Besetzung der  $\pi^*$ -Orbitale ab einer Elektronenkonfiguration von  $d^n$  mit  $n \geq 3$  bemerkbar.

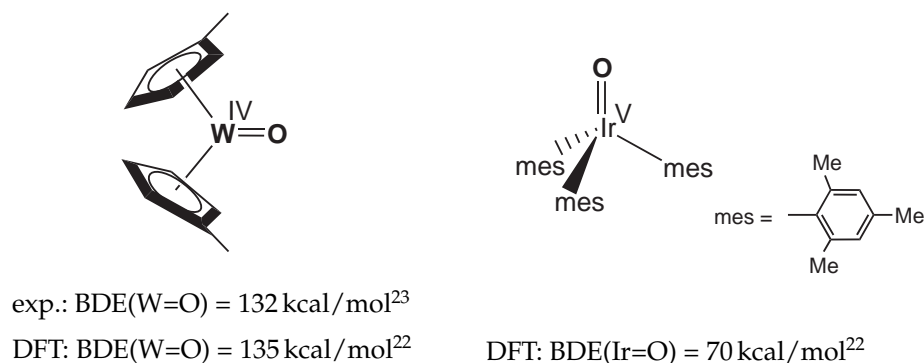


**Abbildung 1.3:** Partielles qualitatives MO-Schema für oktaedrische Komplexe mit einem terminalen mehrfach gebundenen Liganden in  $C_{4v}$ -Symmetrie.<sup>16,19</sup>

Aus diesem Grund werden Mehrfachbindungen mit Übergangsmetallen hauptsächlich in Verbindungen angetroffen, in denen das Zentralmetall eine  $d^n$ -Elektronenkonfiguration mit  $n \leq 4$  besitzt. Die elektronenreichen späten Übergangsmetalle können diesen Zustand, wenn überhaupt, nur in ihren höchsten Oxidationsstufen erreichen. Die Ausbildung von Mehrfachbindungen mit elektronenreichen Übergangsmetallen führt somit zu sehr schwachen  $\pi$ -Bindungen. Die dadurch bedingte Polarität der Mehrfachbindung bei späten Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen führt zu einem mehrfach gebundenen Ligand, der einen nucleophilen und basischen Charakter besitzt.<sup>1,16,19–21</sup>

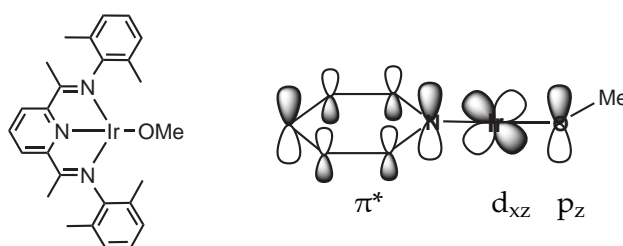
Vergleicht man den in Abb. 1.4 dargestellten Wolfram(IV)-Oxo-Komplex ( $d^2$ ) mit dem elektronenreicheren Iridium(V)-Oxo-Komplex ( $d^4$ ), dann spiegelt sich die Schwächung der  $\pi$ -Bindung durch besetzte  $\pi^*$ -Orbitale in der Bindungsdissoziationsenthalpie (BDE) wieder. Der experimentell ermittelte Wert des Wolfram-Oxo-Komplexes von 132 kcal/mol liegt in der gleichen Größenordnung wie der Berechnete mit 135 kcal/mol. Somit bildet dieser eine sehr viel stärkere Metall-Sauerstoff-Bindung aus, als der Iridium-Oxo-Komplex, für welchen eine Bindungsdissoziationsenthalpie von 70 kcal/mol berechnet wurde.<sup>22–24</sup>

Eine Besonderheit stellt die quadratisch-planare Koordination dar. In dieser Geometrie liegt das  $d_{z^2}$ -Orbital energetisch niedriger als in der gezeigten oktaedrischen Koordination. Daher ist davon auszugehen, dass bei einer schwachen Ligandfeldaufspaltung die Möglichkeit besteht, ein Elektronenpaar aus den besetzten  $\pi^*$ -Orbitalen in das freie  $d_{z^2}$ -Orbital zu promovieren, und somit die abstoßenden Wechselwirkungen zu reduzieren. Damit wäre eine Metall-Ligand-Mehrfachbindung bis hin zu einer Elektronenkonfiguration von  $d^6$  theoretisch möglich.<sup>25</sup>



**Abbildung 1.4:** Experimentell ermittelte und berechnete  $W=O$ -Bindungsdissoziationsenthalpie (BDE) eines Wolfram(IV)-Oxo-Komplexes im Vergleich mit der berechneten  $Ir=O$ -BDE eines Iridium(V)-Oxo-Komplexes.<sup>22</sup>

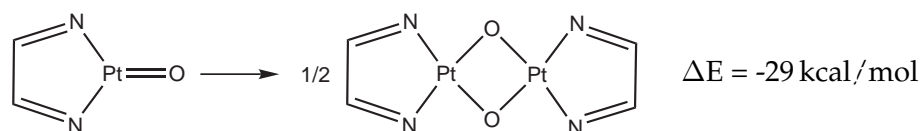
Weiterhin können die abstoßenden  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen einem elektronenreichen Übergangsmetall und einem  $\pi$ -Donor-Liganden durch die Koordination eines  $\pi$ -aciden Liganden verringert werden. Dieser kann durch sein leeres  $\pi^*$ -Molekülorbital mit dem besetzten  $\pi^*$ -Orbital der Mehrfachbindung eine drei-Orbitale-vier-Elektronen-Wechselwirkung eingehen und die abstoßenden Wechselwirkungen verringern.<sup>17</sup> In Abb. 1.5 ist schematisch die Ausbildung einer drei-Orbitale-vier-Elektronen-Wechselwirkung des HOMOs eines Pyridin-Diimin-Iridium-Methoxido-Komplexes dargestellt.<sup>26</sup> Diese so genannte push-pull-Wechselwirkung kann bei den Pyridin-Diimin-Liganden durch das delokalisierte  $\pi^*$ -System einen Charakter bis hin zu einem Elektronentransfer annehmen.<sup>17,26–29</sup> Eine solche Wechselwirkung wäre mit klassischen  $\pi$ -Akzeptor-Liganden wie z.B. Kohlenmonoxid (CO) nicht möglich.



**Abbildung 1.5:** Push-pull-Wechselwirkung in einem Pyridin-Diimin-Iridium-Methoxido-Komplex.<sup>26</sup>

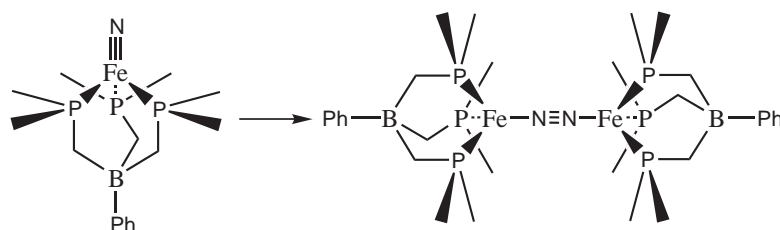
Eine weitere häufig bei späten Übergangsmetallen anzutreffende Variante die abstoßenden  $\pi$ -Wechselwirkungen zu verringern, besteht in der Bildung von verbrückten Komplexen. In Abb. 1.6 ist die Dimerisierung eines Platin(II)-Oxo-Mo-

dellkomplexes zu sehen, durch welche aus einer  $\sigma$ - und einer  $\pi$ -Bindung zu einem Metall je eine  $\sigma$ -Bindung zu den beiden verbrückenden Metallen ausgebildet wird. Durch die Verringerung der  $\pi$ -abstoßenden Wechselwirkungen ist der Bis- $\mu$ -Oxo-Komplex um 29 kcal/mol energetisch günstiger als der terminale Oxo-Komplex.<sup>22</sup>



**Abbildung 1.6:** Dimerisierung eines terminalen Pt(II)-Oxo-Komplexes.<sup>22</sup>

Bei den Nitrido-Komplexen findet die Dimerisierung häufig unter Ausbildung eines  $\mu$ -N<sub>2</sub>-Komplexes statt. Der spektroskopisch charakterisierte Fe(IV)-Nitrido-Komplex (Abb. 1.7) dimerisiert z.B. in Lösung langsam zu einem  $\mu$ -N<sub>2</sub>-Fe(I)-Komplex mit einer Verringerung der Fe–N-Bindungsordnung von drei auf eins.<sup>30,31</sup>

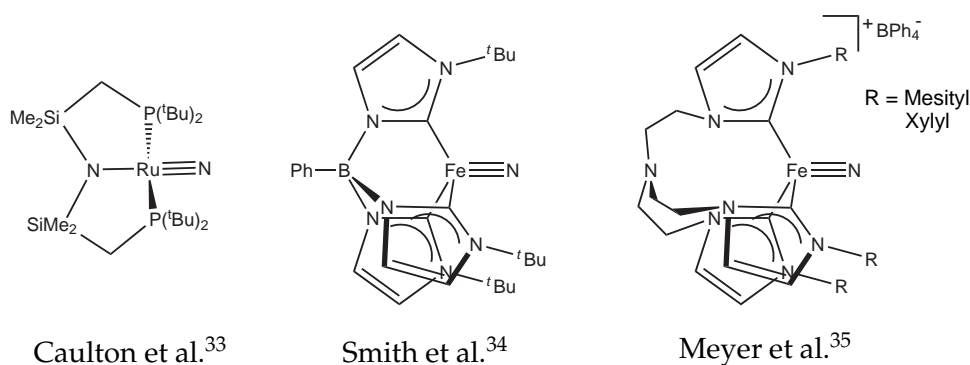


**Abbildung 1.7:** Dimerisierung eines terminalen Fe(IV)-Nitrido-Komplexes.<sup>30,31</sup>

Die Dimerisierung kann durch Verwendung von sterisch anspruchsvollen Liganden, oder durch die Bildung von geladenen Komplexen unterbunden werden.

An einem Metallzentrum mit mehreren  $\pi$ -Donor-Liganden sind nicht genügend  $\pi$ -Akzeptororbitale für die Ausbildung aller  $\pi$ -Wechselwirkungen verfügbar. In diesem Fall verringert sich die Bindungsordnung des schwächsten  $\pi$ -Donor-Liganden. Dies ist zum einen an der abnehmenden Bindungsdissoziationsenthalpie bei steigender Anzahl von  $\pi$ -Donor-Liganden in der Koordinationssphäre des Wolframs in WO, WO<sub>3</sub> und WOCl<sub>4</sub> mit 160, 152 und 127 kcal/mol zu beobachten,<sup>23</sup> zum anderen an dem Nitrido-Osmat-Ion (OsO<sub>3</sub>N<sup>-</sup>), in welchem die Bindungsordnungen der M-O-Bindungen erniedrigt sind und der stärkere  $\pi$ -Donor, der Nitrido-Ligand, die  $\pi$ -Bindung dominiert.<sup>32</sup>

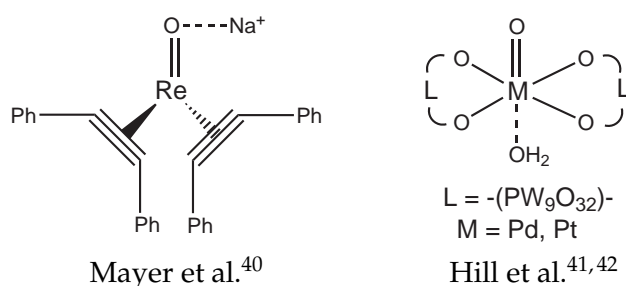
Derzeit sind weder strukturell noch spektroskopisch charakterisierte Nitrido-Komplexe mit einer  $d^6$ -Elektronenkonfiguration bekannt. Mit einer  $d^4$ -Konfiguration konnten die in Abb. 1.8 dargestellten Komplexe strukturell charakterisiert werden.



**Abbildung 1.8:** Strukturell charakterisierte terminale Nitrido-Komplexe mit einer  $d^4$ -Elektronenkonfiguration.

Dies ist der Ruthenium(IV)-Nitrido-Komplex von Caulton et al.<sup>33</sup> und zwei Eisen(IV)-Nitrido-Komplexe von Smith et al.<sup>34</sup> und Meyer et al.<sup>35</sup> In allen Komplexen ist davon auszugehen, dass die Dimerisierung durch die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl- bzw. Arylgruppen unterbunden wird.

Hingegen konnten neben einigen Imido-Komplexen<sup>36–39</sup> bereits drei terminale Oxo-Komplexe mit einer  $d^6$ -Elektronenkonfiguration strukturell charakterisiert werden (Abb. 1.9). Zum einen ein Rhenium(I)-Oxo- von Mayer et al.,<sup>40</sup> zum anderen ein Platin(IV)- und der analoge Palladium(IV)-Oxo-Komplex von Hill et al.<sup>41,42</sup> In allen drei Komplexen sind neben dem Oxo-Liganden noch ein bzw. zwei  $\pi$ -acide Liganden koordiniert. Bei dem Rhenium-Komplex ist anzunehmen, dass die zusätzliche Koordination des  $\text{Na}^+$ -Kations den Komplex stabilisiert, da bei Oxidation mit  $\text{Cp}_2\text{FeBF}_4$  das  $\text{Re}_2\text{O}_2(\text{RC}\equiv\text{CR})_4$  Dimer erhalten wird.



**Abbildung 1.9:** Strukturell charakterisierte terminale Oxo-Komplexe mit einer  $d^6$ -Elektronenkonfiguration.

## 1.2 Selektive Oxidation von Methan zu Methanol - C-H-Aktivierung

### 1.2.1 Stand der Forschung

Die Oxidation von Methan zu Methanol wird derzeit großtechnisch in zwei aufeinander folgenden Prozessen durchgeführt. Zuerst wird das Methangas über das Steam Reforming Verfahren in Synthesegas ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ ) umgewandelt. Anschließend wird die Synthese von Methanol, ausgehend von Synthesegas, durch die Hydrierung von Kohlenmonoxid durchgeführt. Um Methangas in der chemischen Industrie als billigen  $\text{C}_1$ -Baustein oder als günstigen Energieträger zu etablieren, befassen sich unterschiedlichste Arbeitsgruppen mit der Realisierung eines Verfahrens, das vom stark endothermen Steam Reforming unabhängig ist.<sup>43-46</sup>

Homogene Katalyseverfahren zur selektiven Oxidation von Methan zu Methanol konnten bereits realisiert werden. Keines dieser Verfahren ist jedoch derzeit wirtschaftlich einsetzbar.

Ein von Shilov entwickeltes Katalysatorsystem erzeugt neben Chlormethan als Hauptprodukt Methanol.<sup>43</sup> Dabei verläuft die Aktivierung des Methanmoleküls über eine oxidative Addition mit anschließender Deprotonierung am Katalysatormetall  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ . Dieser Platin(II)-Methyl-Komplex wird durch den Platin(IV)-Komplex  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  oxidiert. Die anschließende reduktive Eliminierung des Produktes verläuft über einen  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus, ohne dass eine Weiteroxidation bis zum  $\text{CO}_2$  stattfindet.<sup>47,48</sup> Da jedoch der teure Platin-Komplex  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  als Oxidationsmittel dient, findet diese Katalyse keine wirtschaftliche Anwendung (Abb. 1.10).<sup>43,47</sup>

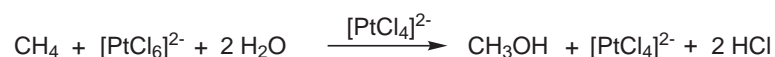
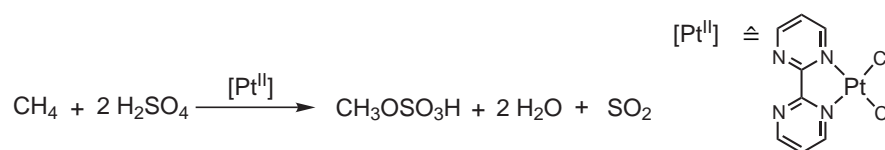


Abbildung 1.10: Bruttogleichung des Shilov-Katalysesystems.<sup>48</sup>

Im Gegensatz dazu entwickelte Periana ein Katalysatorsystem, das molekularen Sauerstoff als Oxidationsmittel nutzt.<sup>46,49,50</sup> Hierbei findet eine elektrophile Aktivierung des Methanmoleküls statt. Die als Lösungsmittel dienende Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) oxidiert Methan unter Bildung von  $\text{SO}_2$  zu Methylbisulfat. Das erhaltene  $\text{SO}_2$  könnte anschließend mit molekularem Sauerstoff zurück zu Schwe-



felsäure umgesetzt werden. Als Katalysator wurden zu Beginn Hg(II)-Salze eingesetzt. Später wurden auch andere elektrophile Metall-Komplexe in diesem System getestet. Die Katalyse mit einem Bipyrimidyl-Platin(II)-Komplex führte letztlich in konzentrierter Schwefelsäure bei 220 °C zu einem Umsatz von 90 % mit einer Selektivität von 81 % Methylbisulfat (Abb. 1.11). Allerdings ist die „turnover frequency“ zu Beginn der Katalyse mit  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  niedrig und nimmt mit der Verdünnung der Schwefelsäure während der Katalyse noch weiter ab. Bei einer Schwefelsäurekonzentration von 80% liegt die „turnover frequency“ nur noch bei  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ .<sup>46</sup> Weitere Faktoren, die auch dieses Verfahren unwirtschaftlich machen, sind die Isolierung von Methanol aus der Schwefelsäure und die Rückoxidation des  $\text{SO}_2$  mit molekularem Sauerstoff.

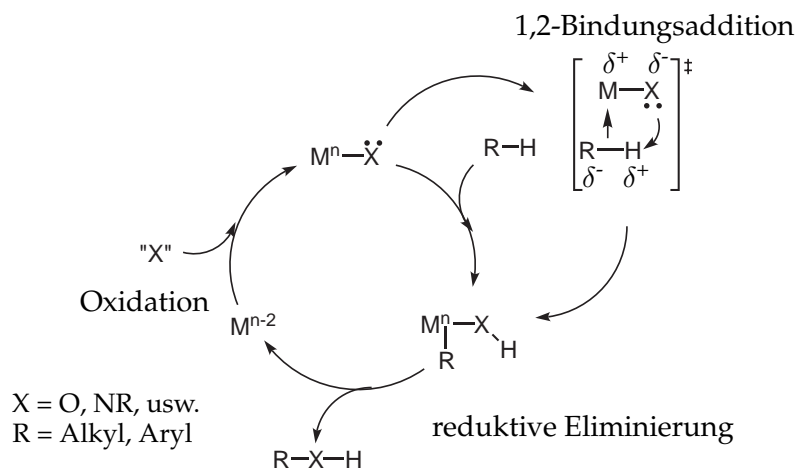


**Abbildung 1.11:** Bruttogleichung des Periana-Katalysesystems.<sup>49</sup>

Eine hohe Reaktivität gegenüber C–H-Bindungen zeigen Imido-Komplexe der frühen Übergangsmetalle der Gruppen 4 und 5, wie Zirkonium und Tantal in ihren höchsten Oxidationsstufen ( $d^0$ ).<sup>51–55</sup> Sie reagieren unter einer 1,2-Bindungsaddition mit einem vier-zentrierten Übergangszustand  $[2_\sigma+2_\pi]$  zum jeweiligen Alkyl-Amido-Komplex. Diese Additionsprodukte sind nur noch durch eine reduktive Eliminierung von der Substrat-Funktionalisierung entfernt, jedoch ist dies nicht von den elektropositiven frühen Übergangsmetallen zu erwarten. Im Gegensatz dazu ist die reduktive Eliminierung unter Bildung von C–N- und C–O-Bindungen bei den späten Übergangsmetallen häufig zu beobachten. Als Beispiel ist die Hartwig-Buchwald Aminierung oder Ethersynthese zu nennen.<sup>56</sup>

Aufgrund der Schwierigkeit der Synthese von mehrfach gebundenen Sauerstoff- ( $\text{O}^{2-}$ ) bzw. Stickstoff-Liganden ( $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{NR}^{2-}$ ) bei späten Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen, sind nur wenige Beispiele der C–H-Aktivierung dieser Systeme bekannt.<sup>57–60</sup> Jedoch sind einige  $d^6$ -konfigurierte Komplexe mit schwächeren  $\pi$ -Donoren, wie Alkoxido-, Hydroxido- und Amido-Liganden bekannt, die eine so hohe Basizität aufweisen, dass sie in der Lage sind mit C–H-Bindungen zu reagieren.<sup>20, 61–65</sup>

Aus dieser Reaktivität der späten Übergangsmetalle resultiert folgender genereller Mechanismus zur katalytischen Funktionalisierung von C–H-Bindungen (Abb. 1.12).



**Abbildung 1.12:** Funktionalisierung von Alkanen mittels 1,2-Bindungsaddition.<sup>20</sup>

Dabei soll die Aktivierung der C-H-Bindung über eine 1,2-Bindungsaddition an einem späten Übergangsmetall mit einem terminalen  $\pi$ -Donor-Liganden verlaufen. An diesem Zwischenprodukt, welches keinen Oxidationsstufen-Wechsel durchlaufen hat, findet die reductive Eliminierung statt. Die Rückoxidation zum Ausgangskomplex erfolgt durch einen geeigneten Atom- bzw. Gruppentransfer.<sup>20,22,61</sup>

Dieser Mechanismus bildet die Grundlage des von Burger postulierten Katalysezyklus, welcher dieser Arbeit zu Grunde liegt und im folgenden Kapitel ausführlicher besprochen wird.<sup>22</sup>

## 1.2.2 Postulierter Katalysezyklus

Von Burger wurde ein Katalysezyklus zur selektiven Oxidation von Methan zu Methanol (Abb. 1.13) auf Basis der eben vorgestellten 1,2-Bindungsaddition postuliert.

Demzufolge würde die Aktivierung des Methanmoleküls über eine 1,2-Bindungsaddition an einen kationischen terminalen Oxo-Komplex der späten Übergangsmetalle Rhodium oder Iridium in der formalen Oxidationsstufe +III (**I**) verlaufen. Der durch die Addition entstehende Hydroxo-Methyl-Komplex (**II**) könnte anschließend Methanol reaktiv eliminieren. Die Rückbildung des Ausgangskomplexes (**I**) aus dem erhaltenen kationischen Komplex (**III**) in der Oxidationsstufe +I sollte nun in Gegenwart von molekularem Sauerstoff über einen kationischen Peroxo-Komplex (**IV**) verlaufen. Dieser Komplex (**IV**) könnte durch

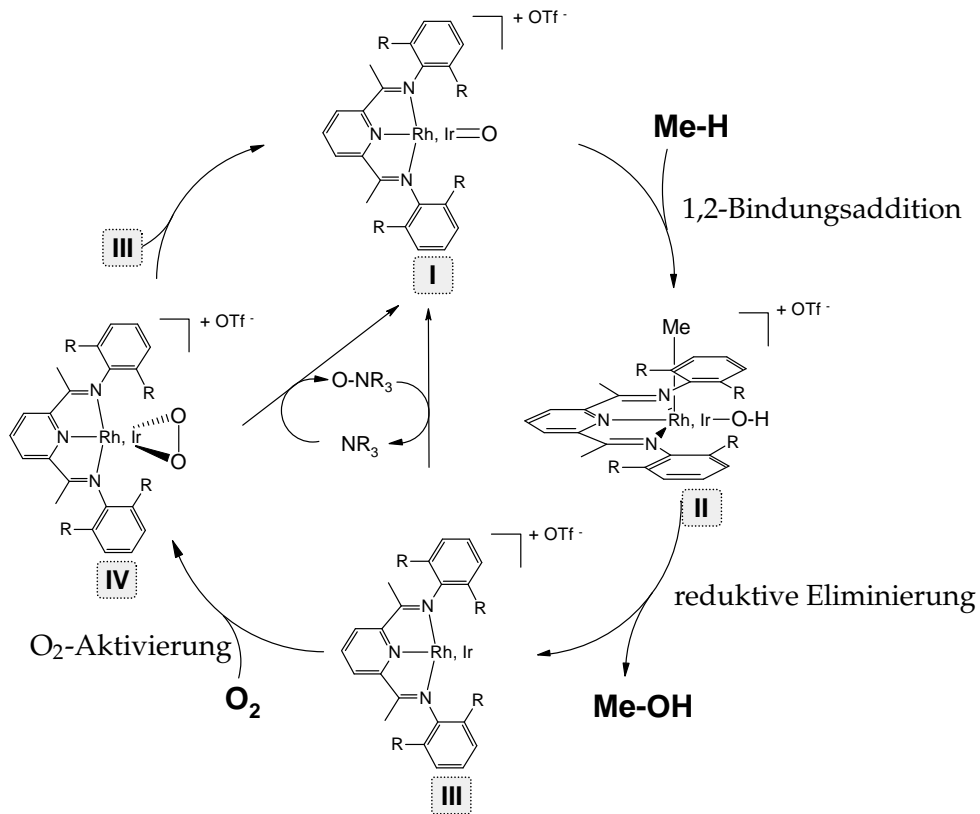


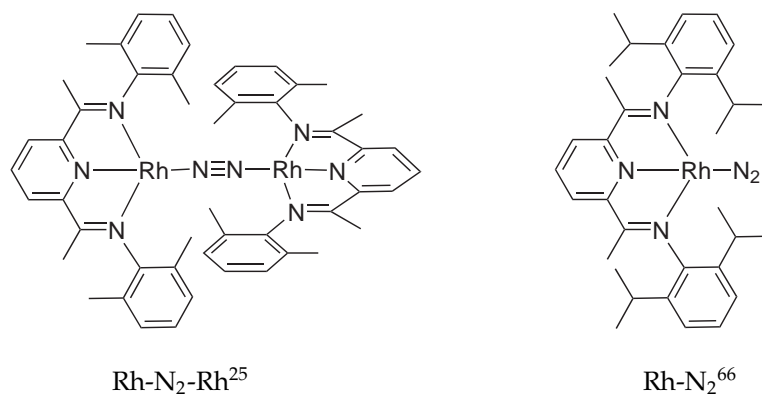
Abbildung 1.13: Postulierter Katalysezyklus zur selektiven Oxidation von Methan.<sup>22</sup>

die Reaktion mit einem weiteren kationischen Komplex (III) unter Bildung von zwei Ausgangskomplexen (I) oder mit Hilfe eines Cokatalysators ( $\text{R}_3\text{N}$ ) zu (I) reagieren. Der oxidierte Cokatalysator könnte anschließend einen weiteren kationischen Komplex (III) direkt zum Ausgangskomplex (I) oxidieren.<sup>22</sup>

Grundlegende Arbeiten zur Synthese geeigneter Ausgangsverbindungen und der Zwischenstufen (II) und (III) sowie der Untersuchung ihrer Reaktivität wurden bereits von Nüchel und Šušnjar unternommen.<sup>25,66</sup> Jedoch gelang bisher weder die Isolierung des kationischen Peroxo- (IV) noch des kationischen terminalen Oxo-Komplexes (I). Die Produkte der unterschiedlichsten Synthesansätze sind aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit nicht für eine homogene Katalyse geeignet und konnten nicht eindeutig charakterisiert werden.<sup>25,66</sup>

Der von Burger gewählte Pyridin-Diimin-Ligand (2,6-Bis-[1-(2,6-dialkylphenyl-imino)ethyl]-pyridin) besitzt alle Eigenschaften um eine Metall-Ligand-Mehrfachbindung in einer quadratisch-planaren Koordination mit einer  $d^6$ -Elektronenkonfiguration stabilisieren zu können. Dieser Ligand ist ein guter  $\pi$ -Akzeptor-Ligand, der durch geeignete Substitution an den *ortho*-Positionen der Imino-Aryl-

gruppen sterisch so anspruchsvoll sein kann, dass eine Dimerisierung unterbunden werden kann. Dies konnte bereits von Nüchel und Šušnjar durch die Synthese zweier unterschiedlich substituierter Rhodium-N<sub>2</sub>-Komplexe gezeigt werden.<sup>25,66</sup> Wie in Abb. 1.14 dargestellt, wird bei gleicher Reaktionsführung bei der Substitution mit Methylgruppen ein  $\mu$ -N<sub>2</sub>-Dirhodium-Komplex erhalten. In dessen führt die Substitution mit *iso*-Propylgruppen zu einem terminalen N<sub>2</sub>-Rhodium-Komplex.

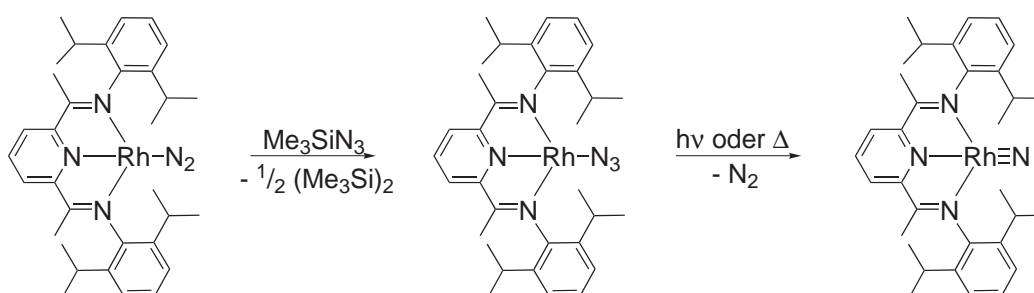


**Abbildung 1.14:** Terminaler und verbrückter Rhodium-N<sub>2</sub>-Komplex.<sup>25,66</sup>

Somit sollte es bei geeigneter Substitution der Arylgruppen mit dem ausgewählten Pyridin-Diimin-System möglich sein, einen Komplex mit einer Metall-Ligand-Mehrfachbindung zu synthetisieren.

### 1.3 Planung und Zielsetzung

Neutrale Rhodium- und Iridium-Nitrido-Komplexe der Oxidationsstufe +III sind isoelektronisch zu dem vermeintlich katalytisch aktiven, kationischen, terminalen Oxo-Komplex. Die Darstellung von Nitrido-Komplexen ist durch thermische und/oder photochemische Abspaltung von molekularem Stickstoff aus den jeweiligen Azido-Komplexen möglich.<sup>33,67-72</sup> Ein Rhodium-Azido-Komplex konnte in den vorausgegangenen Arbeiten von Šušnjar isoliert werden.<sup>66</sup> Dieser Azido-Komplex könnte, wie in Gleichung 1.1 dargestellt eine Vorstufe eines solchen Nitrido-Komplexes darstellen.



**Gleichung 1.1:** Synthese des bekannten Rhodium-Azido-Komplexes<sup>66</sup> und mögliche Syntheseroute zu einem Rhodium-Nitrido-Komplexe.

Die Synthese und Charakterisierung eines Nitrido-Komplexes der Metalle Rhodium und Iridium würde die Möglichkeit bieten die elektronische Struktur einer Mehrfachbindung zwischen einem terminalen Hauptgruppenelement der zweiten Periode und einem späten Übergangsmetall zu untersuchen. Dieser Ligand sollte ebenfalls die Reaktivität des Komplexes dominieren und eine Reaktivität gegenüber C-H- und/oder H-H-Bindungen zeigen.

Ziel dieser Arbeit war es, eine Syntheseroute für terminale Rhodium(I)- und Iridium(I)-Azido-Komplexe zu finden, um anschließend durch Abspaltung von molekularem Stickstoff den jeweiligen Nitrido-Komplex zu erhalten. Diese Nitrido-Komplexe sollten auf ihre elektronischen Eigenschaften hin untersucht, ihre Bindungsverhältnisse analysiert und die resultierende Reaktivität ermittelt werden.

Die dadurch erworbenen Erkenntnisse werden eine weitere Grundlage zur Synthese von terminalen Oxo-Komplexen später Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen schaffen.

## 2 Ausgangsverbindungen

In diesem Kapitel wird die Synthese der verwendeten Ausgangsverbindungen beschrieben. Dies sind Pyridin-Diimin-Liganden (2,6-Bis-[1-(2,6-dialkylphenyl-imino)ethyl]-pyridin) und deren Rhodium- und Iridium-Chlorido- und -Methoxido-Komplexe. Weiterhin wird die Synthese neuer kationischer Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe vorgestellt.

### 2.1 Rh(I)- und Ir(I)-Methoxido-Komplexe

Zur Synthese der Komplexe wurden drei Pyridin-Diimin-Liganden verwendet, die in Abb. 2.1 mit der in dieser Arbeit verwendeten Nomenklatur dargestellt sind.

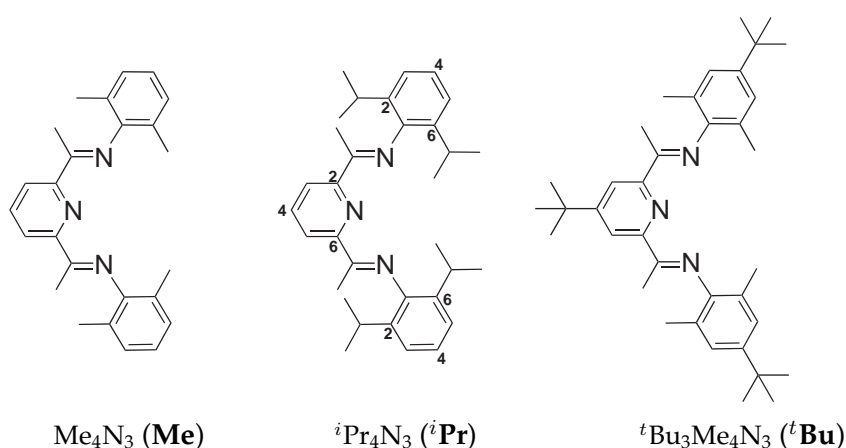
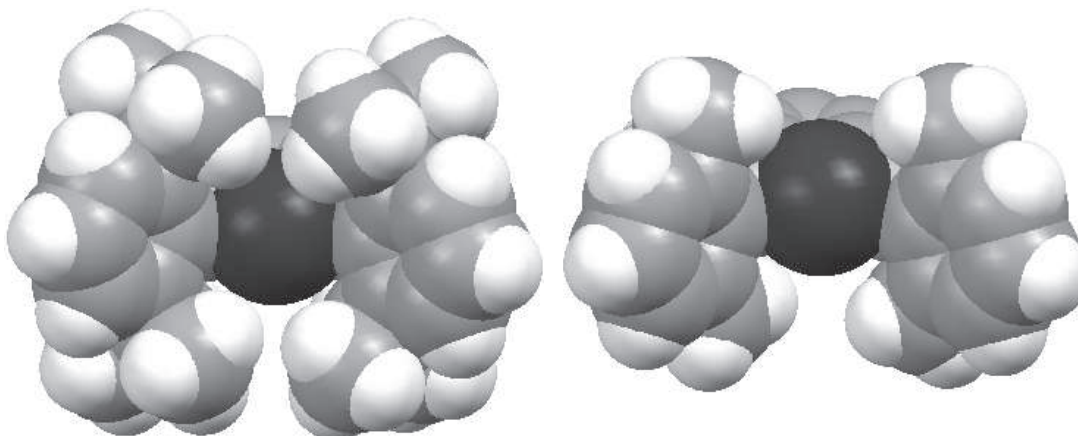


Abbildung 2.1: Eingesetzte Pyridin-Diimin-Liganden

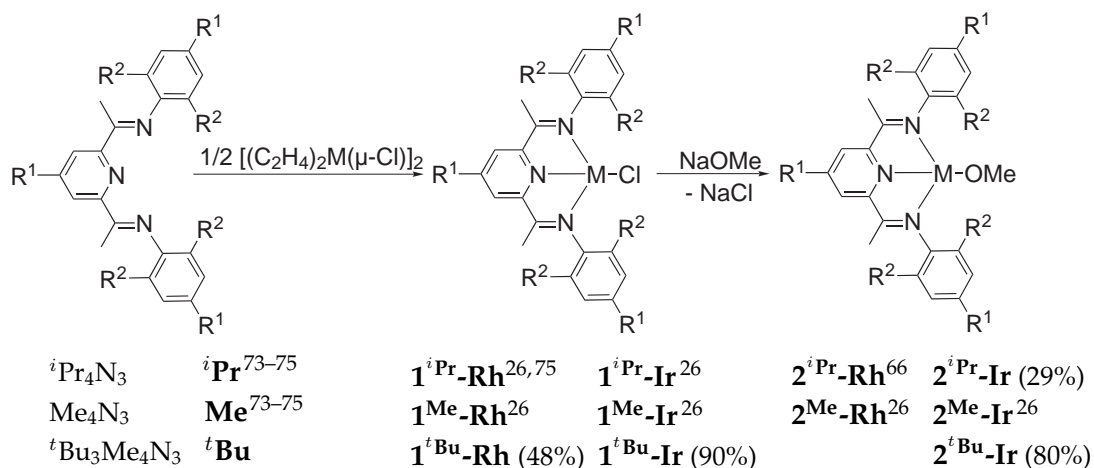
Die Ligandsysteme unterscheiden sich durch ihre Substituenten an den Arylgruppen in 2,4,6-Position, sowie durch die an dem Kohlenstoffatom  $\text{C}_{\text{py}}(4)$  des Pyridinringes. Die beiden Liganden mit *iso*-Propyl- (***i*Pr**) und mit Methylsubstitution (**Me**) an den 2,6-Position der Arylgruppen ohne *tert*-Butylsubstituenten in den *para*-Positionen sind bereits aus der Literatur bekannt. Sie können durch eine säurekatalysierte Kondensation von 2,6-Diacetylpyridin mit dem jeweiligen Anilin in Methanol dargestellt werden.<sup>73-75</sup> Durch die *iso*-Propylgruppen besitzt Ligand ***i*Pr** gegenüber **Me** eine bessere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und erschwert, wie schon erwähnt, die Dimerisierung über einen zweiatomigen Brückenliganden. Diese sterisch anspruchsvollen *iso*-Propylsubstituenten schirmen jedoch, wie in dem Kalottenmodell in Abb. 2.2 zu sehen, das Metallzentrum und somit das Reaktionszentrum ab.



**Abbildung 2.2:** Darstellung der unterschiedlichen Abschirmung des Metallzentrums als Kalottenmodell durch den *iso*-propyl- (links) und den methylysubstituierten Pyridin-Diimin-Liganden (rechts).

Der Ligand mit *tert*-Butylgruppen in allen drei *para*-Positionen und Methylgruppen in den 2,6-Positionen der Arylsubstituenten (***t*Bu**) konnte auf analogen Weg mit einer Ausbeute von 67% synthetisiert werden. Dieser Ligand weist eine ebenso geringe Abschirmung am Metallzentrum auf wie Ligand **Me** und besitzt aufgrund seiner *tert*-Butylsubstituenten eine bessere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. In dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind sechs Singulets zu beobachten (vgl. Sp1). Dies kommt dadurch zustande, dass die Verbindung im zeitlichen Mittel eine  $C_{2v}$ -Symmetrie aufweist. Folglich wird für die beiden Protonen am Pyridinring ( $C_{\text{py}}(3,5)\text{H}$ ), die vier Protonen der Arylringe ( $C_{\text{arom}}(3,5)\text{H}$ ), die beiden Methylgruppen der Iminfunktion, die Methylsubstituenten der Arylringe in 2,6-Position und die *tert*-Butylsubstituenten der Arylringe in 4-Position jeweils nur ein Signal beobachtet. Das sechste Signal entspricht der *tert*-Butylgruppe in 4-Position des Pyridinringes. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden ebenfalls Signale beobachtet, die mit einer  $C_{2v}$ -Symmetrie in Einklang gebracht werden können. Für den beiden literaturbekannten Liganden **Me** und ***i*Pr** spricht die Auswertung der NMR-spektroskopischen Daten ebenso für das Vorliegen einer zeitgemittelten  $C_{2v}$ -Symmetrie.<sup>76</sup>

Die Synthese der Methoxido-Komplexe **2-Rh/Ir** verläuft mit allen drei Liganden nach dem in der Literatur beschriebenen Syntheseweg (Gleichung 2.1). Ausgehend von den  $\mu$ -Chlorido-Ethylen-Vorstufen  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{M}(\mu\text{-Cl})]_2$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ )<sup>77,78</sup> werden die Chlorido-Komplexe **1-Rh/Ir** durch die Umsetzung mit dem jeweiligen Liganden dargestellt.<sup>25,75</sup> Anschließend werden die Methoxido-Komplexe **2-Rh/Ir** durch Metathese des Chlorido-Liganden in Methanol mit NaOMe erhalten.<sup>25,26,66</sup>



**Gleichung 2.1:** Synthese der Chlorido- **1-Rh/Ir** und Methoxido-Komplexe **2-Rh/Ir**.<sup>26,66,75</sup>

Die Synthesen der Chlorido-Komplexe des *iso*-propyl- ( $1^{i\text{Pr}}\text{-Rh/Ir}$ ) und des methylsubstituierten Liganden ( $1^{\text{Me}}\text{-Rh/Ir}$ ) beider Metalle sind bereits literaturbekannt.<sup>25,26,75</sup> Die beiden neuen Chlorido-Komplexe mit dem *tert*-butylsubstituierten Liganden  $1^{t\text{Bu}}\text{-Rh}$  und  $1^{t\text{Bu}}\text{-Ir}$  konnten auf analogen Weg hergestellt werden. Die Ausbeute für den Komplex  $1^{t\text{Bu}}\text{-Rh}$  ist mit 48% im Vergleich zur guten Ausbeute von 90% für Komplex  $1^{t\text{Bu}}\text{-Ir}$  relativ gering. Beide Komplexe sind, wie für quadratisch-planare  $d^8$ -konfigurierte Rhodium- und Iridium-Komplexe erwartet, diamagnetisch. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (vgl. Sp2 und Sp3) sind wie in dem des freien Liganden nur sechs Singulets zu beobachten. Somit sind auch die Signale des komplexierten Liganden mit einer  $C_{2v}$ -Symmetrie in Einklang zu bringen. In der Literatur wird im Zusammenhang der Komplexierung der Liganden **Me** und  $i\text{Pr}$  von einer Hochfeldverschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Pyridin- und der Imin-Methylprotonen berichtet.<sup>25</sup> Die Protonen der Arylsubstituenten in den beiden Liganden **Me** und  $i\text{Pr}$  erfahren hingegen durch die Komplexierung keine merkliche Verschiebung. Die Hochfeldverschiebung der Pyridin- und der Imin-Methylprotonen kann auch zwischen dem freien Liganden  $t\text{Bu}$  und den Chlorido-Komplexen  $1^{t\text{Bu}}\text{-Rh}$  und  $1^{t\text{Bu}}\text{-Ir}$  beobachtet werden. Das Signal der Pyridinprotonen im Rhodium-Komplex  $1^{t\text{Bu}}\text{-Rh}$  ist stärker ausgeprägt als für den Iridium-Komplex  $1^{t\text{Bu}}\text{-Ir}$ . Jedoch liegt die chemische Verschiebung für  $1^{t\text{Bu}}\text{-Rh}$  mit 7.86 ppm in der Größenordnung, wie sie auch bei den Komplexen  $1^{i\text{Pr}}\text{-Rh}$  und  $1^{\text{Me}}\text{-Rh}$  beobachtet wird. Für den Iridium-Komplex  $1^{t\text{Bu}}\text{-Ir}$  wird diese Resonanz bei 8.12 ppm beobachtet und liegt somit in der gleichen Größenordnung wie in den Komplexen  $1^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  und  $1^{\text{Me}}\text{-Ir}$ . Die Imin-Methylprotonen für den Iridium-Komplex  $1^{t\text{Bu}}\text{-Ir}$  haben mit 0.92 ppm eine stärker Hochfeldverschiebung als im Rhodium-Komplex  $1^{t\text{Bu}}\text{-Rh}$  mit 1.55 ppm erfahren. Jedoch sind auch diese Verschiebungen mit denen der Komplexe  $1^{i\text{Pr}}\text{-Rh}$ ,  $1^{\text{Me}}\text{-Rh}$ ,  $1^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  und  $1^{\text{Me}}\text{-Ir}$  in Einklang zu bringen.



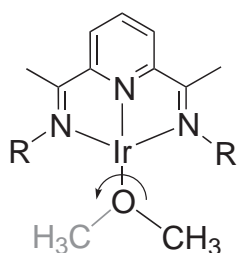
Die Rhodium-Methoxido-Komplexe  $2^{iPr}\text{-Rh}$  und  $2^{Me}\text{-Rh}$  sowie der Iridium-Methoxido-Komplex  $2^{Me}\text{-Ir}$  sind aus vorangehenden Arbeiten von Nückel und Šušnjár bekannt.<sup>25,66</sup> Der neue Iridium-Methoxido-Komplex  $2^{tBu}\text{-Ir}$  konnte analog zu der oben beschriebenen Synthese in einer guten Ausbeute von 80% dargestellt werden. Bei der Synthese des Komplexes  $2^{iPr}\text{-Ir}$  wurde die Zwischenstufe, d.h. der Chlorido-Komplexe  $1^{iPr}\text{-Ir}$ , nicht isoliert. Das Rohprodukt wurde direkt mit Methanol in das Reaktionsgefäß mit NaOMe extrahiert, um den in Methanol unlöslichen Liganden abzutrennen. Durch diese Reaktionsführung war es möglich,  $2^{iPr}\text{-Ir}$  in einer Ausbeute von 29% bezüglich des eingesetzten Liganden zu erhalten. Vor dem Hintergrund, dass die Literatursausbeute des Chlorido-Komplexes  $1^{iPr}\text{-Ir}$  mit ebenfalls 29% angegeben ist, kann man von einer relativ guten Ausbeute sprechen.

Beide neuen Iridium-Methoxido-Komplexe  $2^{iPr}\text{-Ir}$  und  $2^{tBu}\text{-Ir}$  sind, wie die literaturbekannten Methoxido-Komplexe  $2^{Me}\text{-Rh/Ir}$  und  $2^{iPr}\text{-Rh}$  diamagnetisch. Die Signale der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren lassen sich ebenfalls mit einer  $C_{2v}$ -Symmetrie in Einklang bringen (vgl. Sp4 und Sp6).<sup>25,66</sup> Die chemischen Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Pyridin-Diimin-Liganden sind mit denen des literaturbekannten Iridium-Komplexes  $2^{Me}\text{-Ir}$  vergleichbar.<sup>25</sup> Die Resonanz der Methoxido-Methylgruppe wird in  $2^{iPr}\text{-Ir}$  bei 5.36 ppm in  $d_6$ -Benzen beobachtet und kommt somit bei gleichem Feld zur Resonanz wie für Komplex  $2^{Me}\text{-Ir}$ . Für  $2^{tBu}\text{-Ir}$  wird diese Verschiebung in  $d_8$ -THF bei 4.84 ppm beobachtet. Alle drei  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen sind somit im Vergleich mit dem Iridium(III)-Methoxido-Komplex  $[\text{Ir}(\text{acac})_2(\text{OMe})(\text{py})]$  tiefeldverschoben, dessen Signal der Methoxido-Methylgruppe in  $d_6$ -Benzen bei 3.76 ppm beobachtet wird.<sup>64</sup> Die Verschiebungen aller weiteren  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von Komplex  $2^{iPr}\text{-Ir}$  sind vergleichbar mit dem literaturbekannten Komplex  $2^{Me}\text{-Ir}$ . Da das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $2^{tBu}\text{-Ir}$  in  $d_8$ -THF aufgenommen wurde, ist hier die Vergleichbarkeit nicht gegeben. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen zeigen keine Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Die beiden in  $d_8$ -THF aufgenommenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $2^{iPr}\text{-Ir}$  und  $2^{tBu}\text{-Ir}$  sind sowohl untereinander als auch mit dem in  $d_6$ -Benzen aufgenommenen von  $2^{Me}\text{-Ir}$  vergleichbar. Kleine Unterschiede werden nur durch die verschiedenen Substitutionen der Aromaten beobachtet. Im Vergleich zu den Iridium-Chlorido-Komplexen  $1^{Me}\text{-Ir}$ ,  $1^{iPr}\text{-Ir}$  und  $1^{tBu}\text{-Ir}$  ist ebenfalls nur ein geringer Unterschied festzustellen. Dieser wird für die Resonanzen des Kohlenstoffatoms der Iminfunktion und die Pyridinkohlenstoffatome  $C_{py}(2,6)$  beobachtet. Für die Chlorido-Komplexe  $1^{Me}\text{-Ir}$ ,  $1^{iPr}\text{-Ir}$  und  $1^{tBu}\text{-Ir}$  können diese beiden Resonanzen gemittelt bei 171.6 ppm und 163.2 ppm beobachtet werden.\* In den analogen Methoxido-Kom-

\*  $1^{Me}\text{-Ir}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 173.4 ppm; 163.9 ppm,  $1^{iPr}\text{-Ir}$  ( $d_8$ -Toluol): 171.8 ppm; 164.0 ppm und  $1^{tBu}\text{-Ir}$  ( $d_8$ -THF): 169.7 ppm; 161.8 ppm

plexen  $2^{\text{Me}}\text{-Ir}$ ,  $2^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  und  $2^{\text{tBu}}\text{-Ir}$  werden diese Signale im Mittel bei 165.7 ppm und 160.8 ppm hochfeldverschobener beobachtet.\* Im folgenden wird ersichtlich, dass dieser Hochfeldverschiebung die Koordination eines stärkeren  $\pi$ -Donor-Liganden zugrunde liegt.

Durch die Koordination des gewinkelten Methoxido-Liganden würde man eigentlich in den NMR-Spektren eine  $C_s$ -Symmetrie erwarten. Die beobachteten zeitgemittelten NMR-Signale legen eine  $C_{2v}$ -Symmetrie nahe. Dieser Sachverhalt kann wie im Fall von  $2^{\text{Me}}\text{-Ir}$  durch eine schnelle Rotation um die Ir–O-Bindung erklärt werden (Abb. 2.3).<sup>26</sup>



**Abbildung 2.3:** Drehung eines Methoxido-Liganden.

Für einen Modellkomplex konnte von Nüchel und Burger mittels DFT-Rechnungen ermittelt werden, dass die Lage des Methoxido-Liganden in der Metall-Ligand-Ebene die energetisch günstigste ist. Der Übergangszustand der Rotation, in welchem der Methoxido-Ligand senkrecht zur quadratisch-planaren Ebene steht, liegt um 11 kcal/mol höher. Diese Rotation um die Ir–O-Bindung ist auf der NMR-Zeitskala sehr schnell. Deshalb beobachtet man nur scharfe gemittelte Signale, die einem  $C_{2v}$ -symmetrischen Komplex entsprechen. Durch Abkühlen der Probe können solche Rotationen oft so verlangsamt werden, dass sie NMR-spektroskopisch aufgelöst werden können.<sup>79</sup>

Durch die Aufnahme von NMR-Spektren bei niedrigen Temperaturen wurde versucht Hinweise auf eine Symmetrierniedrigung zu erhalten. Dies würde dazu führen, dass alle nicht symmetrieäquivalenten Atome unterschiedliche chemische Verschiebung aufweisen. Somit würden sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mehr Signale zu beobachten sein. Weiterhin sollte das Methoxido-Signal eine Verschiebung erfahren. Da der Bereich der chemischen Verschiebung in der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie größer ist und somit eine Änderung der Signallage besser beobachtet werden kann, wurde der Iridium-Methoxido-Komplex mit einem zu 96 % mit dem  $^{13}\text{C}$ -Isotop angereicherten Methoxido-Liganden ( $2^{\text{iPr}}\text{-Ir-}^{13}\text{C}$ ) synthetisiert. Von dem Komplex  $2^{\text{iPr}}\text{-Ir-}^{13}\text{C}$  wurde sowohl ein  $^1\text{H}$ - als auch ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur und  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen. In dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist das Signal des Methoxido-Kohlenstoffatoms bei Raumtemperatur und bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  bei der annähernd gleichen chemischen Verschiebung mit 67.3 ppm und 67.2 ppm zu beobachten. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Komplex  $2^{\text{iPr}}\text{-Ir-}^{13}\text{C}$  wird das Signal der Methoxido-Methylprotonen aufgrund

\*  $2^{\text{Me}}\text{-Ir}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 165.0 ppm; 160.1 ppm,  $2^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  ( $\text{d}_8\text{-THF}$ ): 166.4 ppm; 161.0 ppm und  $2^{\text{tBu}}\text{-Ir}$  ( $\text{d}_8\text{-THF}$ ): 165.6 ppm; 161.2 ppm

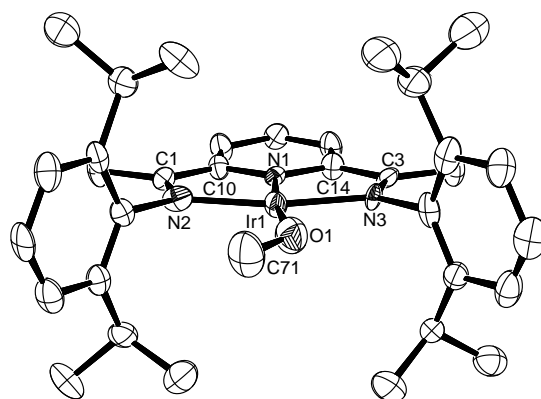
der Spin-Spin-Kopplung zwischen den  $^1\text{H}$ -Kernen und dem  $^{13}\text{C}$ -Kern als Dublett mit einer  $^1\text{J}(^1\text{H},^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 136 Hz beobachtet (vgl. Sp5). Die  $^1\text{J}(^1\text{H},^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante liegt in der Größenordnung, die in der Literatur für  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome beschrieben wird.<sup>80,81</sup> Von dem Iridium(III)-Methoxido-Komplex  $[\text{Ir}(\text{acac})_2(\text{OMe})(\text{py})]$  wurde in der Literatur ebenfalls für das  $^{13}\text{C}$ -Isotopologe von einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von 140 Hz berichtet.<sup>64</sup> Die beobachteten Signale in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Komplex  $2^{\text{iPr}}\text{-Ir-}^{13}\text{C}$  bei den unterschiedlichen Temperaturen sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Außer einer leichten Verbreiterung der Signale und einer geringen temperaturbedingten Verschiebung von  $\Delta\delta \leq 0.17$  ppm sind bei dem Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale keine weiteren Auffälligkeiten zu beobachten. Die Rotation um die Ir–O-Bindung ist selbst bei  $-80^\circ\text{C}$  noch so schnell auf der NMR-Zeitskala, dass nur die gemittelten Signale beobachtet werden können.

**Tabelle 2.1:**  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen von  $2^{\text{iPr}}\text{-Ir-}^{13}\text{C}$  bei RT und  $-80^\circ\text{C}$

	$\delta$ [ppm] bei RT	$\delta$ [ppm] bei $-80^\circ\text{C}$
$\text{C}_{\text{py}}(4)\text{H}$	7.92 - 7.88 (m) <sup>a)</sup>	7.92 (t)
$\text{C}_{\text{py}}(3,5)\text{H}$	7.77 - 7.75 (m) <sup>a)</sup>	7.59 (d)
$\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$	verdeckt durch das Lösungsmittel $d_8$ -Toluol	
$\text{O}^{13}\text{CH}_3$	5.27 (d), $^1\text{J} = 136$ Hz	5.32 (d), $^1\text{J} = 136$ Hz
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2.98 (sept)	2.99 (sept)
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.09 - 1.03 (m)	1.17 - 1.10 (m)
$\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$	0.58 (s)	0.41 (s)

<sup>a)</sup> beide Signale weisen bei RT einen Dacheffekt auf und werden deshalb als Multiplett (m) bezeichnet.

Aufgrund der Vergleichbarkeit der NMR-spektroskopischen Daten mit dem des Komplexes  $2^{\text{Me}}\text{-Ir}$  von Nüchel sollte auch in diesem Methoxido-Komplex  $2^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  eine quadratisch-planare Koordination mit einem gewinkelt koordinierten Methoxido-Liganden vorliegen.<sup>26</sup> Diese Annahme konnte durch die erhaltene Kristallstruktur des Methoxido-Komplexes  $2^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  (Abb. 2.4) bestätigt werden. Es liegt eine quadratisch-planare Koordination um das Iridiumzentrum mit einer Winkelsumme von  $360^\circ$  vor. Der Methoxido-Ligand liegt wie auch in der Struktur von  $2^{\text{Me}}\text{-Ir}$  gewinkelt koordiniert in der quadratisch-planaren Ebene.<sup>26</sup> Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Alle erhaltenen Bindungsparameter sind mit dem literaturbekannten Iridium-Methoxido-Komplex  $2^{\text{Me}}\text{-Ir}$  vergleichbar.<sup>26</sup> Die Bindungslängen zwischen dem Iridiumzentrum und den beiden Imin-Stickstoffatomen sind annähernd gleich lang (Ir1–N2: 2.009(8) Å und Ir1–N3: 1.994(6) Å). Der Ir1–N1-Bindungsabstand zum Pyridin-



**Abbildung 2.4:** Kristallstruktur von Komplex  $2^{iPr}\text{-Ir}$  (Ortep-Darstellung; Schwingungsellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome nicht mit dargestellt).

**Tabelle 2.2:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $2^{iPr}\text{-Ir}$  <sup>a)</sup>

Ir1–N1	1.870(7)	Ir1–O1	1.951(7)
Ir1–N2	2.009(8)	O1–C71	1.366(11)
Ir1–N3	1.994(6)	C1–C10	1.434(11)
N2–C1	1.348(11)	C3–C14	1.443(11)
N3–C3	1.348(9)		
N1–Ir1–N2	78.6(3)	N3–Ir1–O1	91.3(3)
N1–Ir1–N3	80.4(3)	Ir1–O1–C71	134.3(7)
N2–Ir1–O1	109.7(3)	IrNNN–IrOMe <sup>b,c)</sup>	1.2(11)

<sup>a)</sup> geschätzte Standardabweichung in Klammern; <sup>b)</sup> Ebene IrNNN aufgespannt durch Ir–N1–N2–N3; <sup>c)</sup> Ebene IrOMe aufgespannt durch Ir–O1–C71

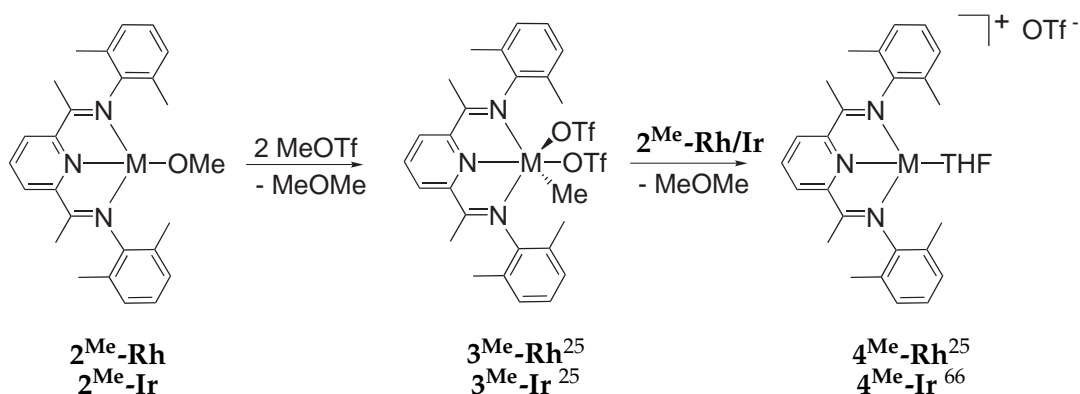
Stickstoffatom ist mit 1.870(7) Å viel kürzer. Die gemittelten N–Ir–N-Bindungswinkel zwischen dem Pyridin-Stickstoffatom und den Imin-Stickstoffatomen (N1–Ir1–N2 und N1–Ir1–N3) sind mit 79.5° kleiner als die beiden N–Ir–O-Bindungswinkel. Der N3–Ir1–O1-Bindungswinkel ist hierbei mit 91.3(3)° kleiner als der N2–Ir1–O1-Bindungswinkel mit 109.7(3)°. Die in der Struktur von Komplex  $2^{\text{Me}}\text{-Ir}$  beobachteten Bindungswinkel liegen in der gleichen Größenordnung. Auch der Ir1–O1-Abstand von 1.951(7) Å ist vergleichbar mit der Ir1–O1-Bindungslänge von 1.949(4) Å in Komplex  $2^{\text{Me}}\text{-Ir}$ . Im Vergleich mit anderen Iridium-Alkoxido-Komplexen sind diese Bindungslängen jedoch sehr kurz.<sup>64,82–84</sup> Der Iridium(III)-Methoxido-Komplex [Ir(acac)<sub>2</sub>(OMe)(py)] hat *trans*-ständig zum Methoxido-Liganden einen Pyridin-Liganden koordiniert und weist eine Ir–O-Bindungslänge von 2.024(4) Å auf.<sup>64</sup> Diese Bindungslänge stellt sogar einen der kürzeren in der Literatur beschriebenen Ir–O-Abstände dar.<sup>64</sup> Der Ir1–O1–C71-Bindungswinkel ist mit 134.4(7)° größer als der Bindungswinkel von Komplex  $2^{\text{Me}}\text{-Ir}$  mit 127.7(4)° und somit sehr viel größer, als für ein sp<sup>2</sup>-hybridisiertes Sauer-

stoffatom zu erwarten. Der Ir–O–C-Winkel in dem Iridium-Komplex [Ir(acac)<sub>2</sub>-(OMe)(py)] entspricht mit 117.8(3)° eher diesem Bereich.<sup>64</sup>

Der kurze Ir1–N1- und der kurze Ir1–O1-Bindungsabstand, der große Ir1–O1–C71-Bindungswinkel sowie die Orientierung des Methoxido-Liganden in der quadratisch planaren Ebene führen wie schon im Fall von Komplex **2<sup>Me</sup>-Ir** zu dem Schluss, dass eine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Iridiumzentrum und dem Methoxido-Sauerstoffatom vorliegt. Solche  $\pi$ -Wechselwirkungen sind an einem quadratisch-planaren d<sup>8</sup>-konfigurierten Metallzentrum aufgrund der fehlenden  $\pi$ -Akzeptororbitale äußerst ungewöhnlich.<sup>16,17</sup> Jedoch konnte durch die in Kap. 1.1.2 beschriebenen DFT-Berechnungen von Nüchel gezeigt werden, dass die abstoßenden Wechselwirkungen durch das  $\pi^*$ -Akzeptororbital des Pyridin-Diimin-Liganden stabilisiert werden können.<sup>26</sup> Es ist dennoch erstaunlich an einem quadratisch-planaren d<sup>8</sup>-konfigurierten Metallzentrum diese kurzen Metall-Sauerstoff-Bindungen beobachten zu können.

## 2.2 Kationische Rh(I)- und Ir(I)-Komplexe

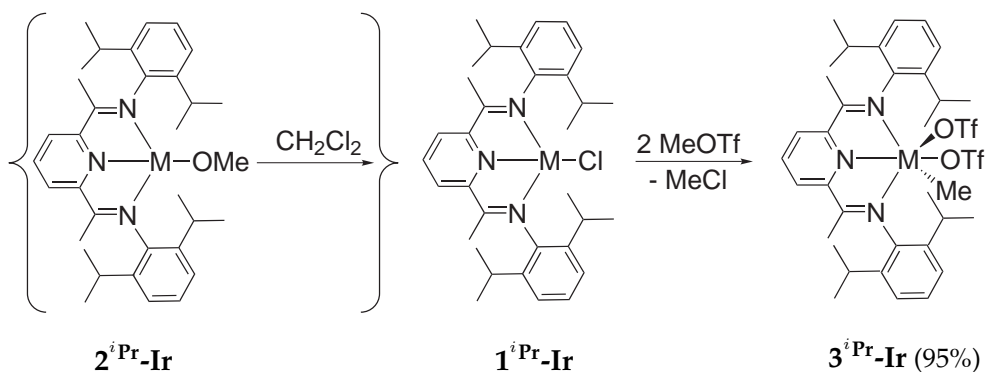
Aus der Literatur sind bereits Synthesen für einen kationischen Rhodium-Komplex mit dem *iso*-propylsubstituierten Pyridin-Diimin-Liganden (***i*Pr**), sowie für kationische Rhodium- und Iridium-Komplexe mit dem methylsubstituierten Liganden (**Me**) bekannt.<sup>25,66,85</sup> In diesem Kapitel wird eine weitere Synthese eines kationischen Rhodium-Komplexes, sowie eines kationischen Iridium-Komplexes mit dem *iso*-propylsubstituierten Pyridin-Diimin-Liganden vorgestellt und von deren Strukturen berichtet. Zuerst wurde versucht die in Gleichung 2.2 gezeigte literaturbekannte Synthese<sup>66</sup> der kationischen Rhodium- und Iridium-Komplexe, **4<sup>Me</sup>-Rh** und **4<sup>Me</sup>-Ir**, auf die Synthese der kationischen Komplexe mit dem *iso*-propylsubstituierten Liganden zu übertragen.



Gleichung 2.2: Synthese der kationischen Triflat-Komplexe **4<sup>Me</sup>-Rh** und **4<sup>Me</sup>-Ir**.<sup>66</sup>

Ausgehend von den Methoxido-Komplexen  $2^{\text{Me-Rh}}$  und  $2^{\text{Me-Ir}}$  wurden durch die Reaktion mit zwei Äquivalenten Methyltriflat die Methyl-Bistriflato-Komplexe  $3^{\text{Me-Rh}}$  und  $3^{\text{Me-Ir}}$  erhalten.<sup>66</sup> Die Methyl-Bistriflato-Komplexe wurden anschließend mit einem Äquivalent des jeweiligen Methoxido-Komplexes  $2^{\text{Me-Rh}}$  bzw.  $2^{\text{Me-Ir}}$  unter Eliminierung von Dimethylether zu den kationischen Triflat-Komplexen  $4^{\text{Me-Rh}}$  und  $4^{\text{Me-Ir}}$  umgesetzt.

Die Reaktion des Iridium-Methoxido-Komplexes  $2^{\text{iPr-Ir}}$  mit Methyltriflat verläuft nur in Gegenwart von Dichlormethan über eine Reaktionszeit von vier Tagen. Geht man jedoch von dem Chlorido-Komplex  $1^{\text{iPr-Ir}}$  aus und setzt diesen mit zwei Äquivalenten Methyltriflat um, erhält man über Nacht den Methyl-Bistriflato-Komplex  $3^{\text{iPr-Ir}}$  (Gleichung 2.3).



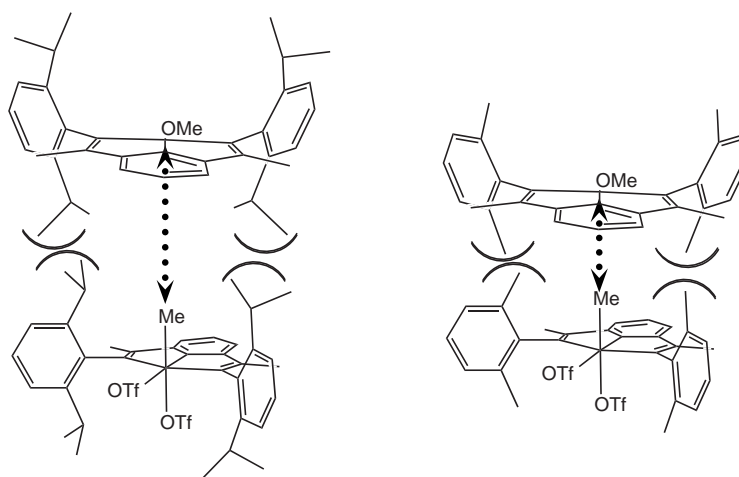
**Gleichung 2.3:** Synthese des Iridium-Methyl-Bistriflato-Komplexes  $3^{\text{iPr-Ir}}$ .

Da die Reaktion nur in Dichlormethan abläuft und eine lange Reaktionszeit benötigt, wird gefolgert, dass der Iridium-Methoxido-Komplex  $2^{\text{iPr-Ir}}$  zunächst mit Dichlormethan zu dem Chlorido-Komplex  $1^{\text{iPr-Ir}}$  reagiert. Im zweiten Schritt erfolgt dann die oxidative Addition von Methyltriflat. Die Reaktion der Methoxido-Komplexe  $2^{\text{Me-Rh}}$  und  $2^{\text{Me-Ir}}$  mit Dichlormethan zu den Chlorido-Komplexen  $1^{\text{Me-Rh}}$  und  $1^{\text{Me-Ir}}$  wurde bereits von Šušnjar beobachtet.<sup>66</sup>

Der Rhodium-Methyl-Bistriflato-Komplex mit dem *iso*-propylsubstituierten Liganden  $3^{\text{iPr-Rh}}$  wurde bereits von Brookhart et al. auf einem anderem Weg synthetisiert. Hierbei wurde durch oxidative Addition von Methyljodid an den Chlorido-Komplex  $1^{\text{iPr-Rh}}$  der gemischte Dihalogenido-Methyl-Komplex erhalten. Die beiden Halogenido-Liganden wurden anschließend mittels AgOTf gegen die Triflato-Liganden ausgetauscht.<sup>75</sup>

Die Umsetzung der Methyl-Bistriflato-Komplexe  $3^{\text{iPr-Rh}}$  und  $3^{\text{iPr-Ir}}$  mit dem jeweiligen Methoxido-Komplex  $2^{\text{iPr-Rh}}$  bzw.  $2^{\text{iPr-Ir}}$  führte nicht zu den kationi-

schen Triflat-Komplexen (vgl. Gl. 2.2). Es konnte keine Umsetzung beobachtet werden. In Analogie zu der von Nüchel berichteten Eliminierung von Ethan<sup>26</sup> hat Šušnjarić für die Bildung des Dimethylethers einen bimolekularen Mechanismus angenommen.<sup>66</sup> Hierbei wird eine Methylgruppe zwischen den Metallzentren transferiert. Für diese Übertragung müssen sich die beiden Komplexzentren, wie in Abb. 2.5 schematisch dargestellt, einander nähern. In den Komplexen mit dem methylsubstituierten Liganden sind nach der Übertragung der Methyl- und der Methoxido-Ligand am selben Metallzentrum koordiniert und können reduktiv eliminiert werden.<sup>66</sup> Die Distanz zwischen den beiden Metallzentren in den Komplexen mit dem *iso*-propylsubstituierten Liganden ist jedoch durch die sterisch anspruchsvollen *iso*-Propylgruppen für die Übertragung einer Methylgruppe zu groß (Abb. 2.5).



**Abbildung 2.5:** Vergleich der sterischen Hinderung bei koplanarer Anordnung der Komplexe mit *iso*-propyl- und methylsubstituiertem Pyridin-Diimin-Liganden.

Der Iridium-Methyl-Bistriflato-Komplex  $3^{iPr}\text{-Ir}$  ist ein diamagnetischer Komplex, der NMR-spektroskopisch untersucht wurde (vgl. Sp7). Im  $^1\text{H}$ - und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum können die zeitlich gemittelten Signale des Pyridin-Diimin-Liganden mit einer  $C_s$ -Symmetrie in Einklang gebracht werden. Die Spiegelebene liegt hierbei parallel zu den beiden Arylsubstituenten. Die chemische Verschiebung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist zufällig für alle drei Pyridinprotonen gleich. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird für das  $C_{py(4)}$ -Kohlenstoffatom ein und für die enantiotopen Kohlenstoffatome  $C_{py(3,5)}$  ein weiteres separates NMR-Resonanz beobachtet. Ebenso wird für die aromatischen Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Multiplett und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum drei separate Signale beobachtet. Gleichmaßen zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR- und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die Imin-Methylgruppen jeweils nur ein Signal. Auch die Resonanzen der *iso*-Propylgruppen stimmen mit einer  $C_s$ -Symmetrie überein. Für die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen werden

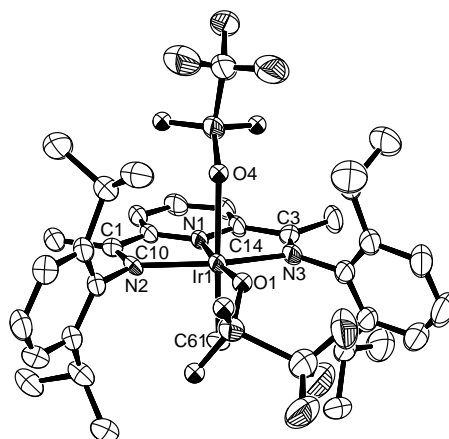
im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Septetts für je 2 Protonen und für die Methylgruppen zwei Dubletts für je 6 Protonen und ein Dublett für 12 Protonen beobachtet. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden passend dazu zwei Signale für die Methin- und drei Signale für die Methylkohlenstoffatome beobachtet. Die Resonanz für die iridiumgebundene Methylgruppe liegt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 1.26 ppm und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 21.5 ppm. Diese Resonanzen werden für den analogen Iridium(III)-Komplex  $3^{\text{Me}}\text{-Ir}$  bei 1.13 ppm und 14.2 ppm angegeben.<sup>25</sup> Die  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen sind somit vergleichbar, während die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanz für die iridiumgebundene Methylgruppe in  $3^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  weiter tieffeldverschoben liegt. Jedoch wird auch von Šušnjar von einer vergleichbar tieffeldverschobenen Resonanz der iridiumgebundenen Methylgruppe in dem kationischen Bistriflat-Komplex  $[\text{Ir}(\text{Me}_4\text{N}_3)\text{Me}(\text{OTf})\text{CH}_3\text{CN}][\text{OTf}]^*$  von 23.3 ppm berichtet.<sup>66</sup> Alle weiteren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen dieses kationischen Komplexes sind mit denen von  $3^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  vergleichbar. Geringe Abweichungen sind für die der Arylsubstituenten zu beobachten, welches aufgrund der unterschiedlichen Substitution nicht verwunderlich ist. Weiterhin sind im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zwei Signale für die  $\text{CF}_3$ -Gruppen der beiden Triflato-Liganden zu beobachten: eine breite  $^{19}\text{F}$ -NMR-Resonanz bei -80.2 ppm und eine scharfe  $^{19}\text{F}$ -NMR-Resonanz bei -80.9 ppm.

Im IR-Spektrum (KBr) sind Banden zu verzeichnen, die sowohl für einen ionisch als auch für einen kovalent gebundenen Triflato-Liganden sprechen. Die Bande mit mittlerer Intensität bei  $1301\text{ cm}^{-1}$  kann einem ionischen Triflato-Liganden zugeordnet werden. Die Bande mit starker Intensität bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  kann zusammen mit der Bande mit mittlerer Intensität bei  $1330\text{ cm}^{-1}$  einem kovalent gebundenen Triflato-Liganden zugeordnet werden.<sup>25,86,87</sup> Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten sind sowohl mit den Daten des Komplexes  $3^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  von Brookhart, als auch mit denen der Komplexe  $3^{\text{Me}}\text{-Rh}$  und  $3^{\text{Me}}\text{-Ir}$  von Nüchel und Šušnjar vergleichbar.<sup>25,66,75</sup> Somit sollte der Iridium-Methyl-Bistriflato-Komplex  $3^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  ebenfalls eine oktaedrische Koordinationsgeometrie aufweisen, in welcher eine axiale Methylgruppe, sowie ein axialer und ein äquatorialer Triflato-Ligand vorliegen.

Die vorgeschlagene Struktur von dem Methyl-Bistriflato-Komplex  $3^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  konnte durch die Kristallstruktur bestätigt werden und ist als Ortep-Darstellung in Abb. 2.6 wiedergegeben. Es wird eine oktaedrische Koordinationsgeometrie beobachtet. In der Metall-Pyridin-Diimin-Ebene ist einer der Triflato-Liganden koordiniert, der zweite Triflato-Ligand sowie die Methylgruppe stehen axial und somit *trans* zueinander.

\*  $\text{Me}_4\text{N}_3$  - 2,6-Bis-[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]-pyridin,  $\text{CH}_3\text{CN}$  - Acetonitril





**Abbildung 2.6:** Kristallstruktur von Komplex  $3^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  (Ortep-Darstellung; Schwingungselipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome nicht mit dargestellt).

**Tabelle 2.3:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $3^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  <sup>a)</sup>

Ir1-N1	1.894(5)	Ir1-O1	2.074(4)
Ir1-N2	2.090(4)	Ir1-O4	2.308(3)
Ir1-N3	2.076(4)	Ir1-C61	2.040(4)
N2-C1	1.311(6)	C1-C10	1.464(7)
N3-C3	1.298(7)	C3-C14	1.478(7)
N1-Ir1-N2	79.8(2)	N1-Ir1-N3	79.8(2)
N3-Ir1-O1	97.9(2)	N2-Ir1-O1	102.5(2)

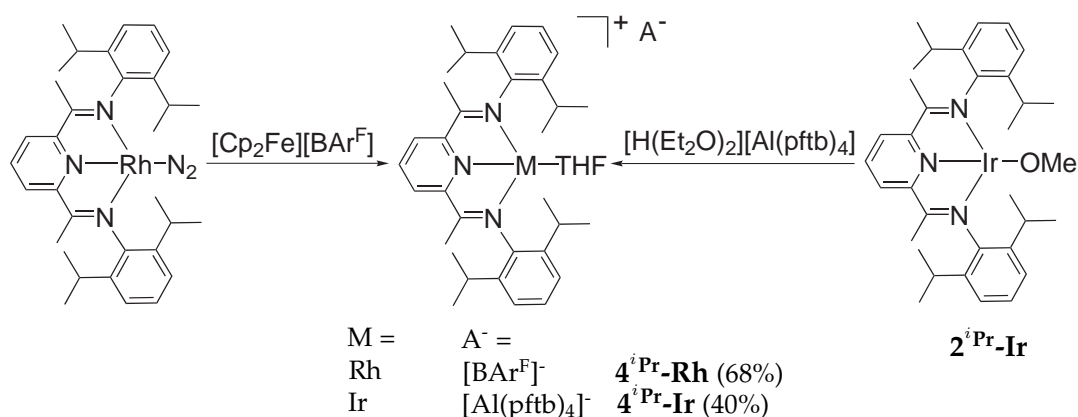
<sup>a)</sup> geschätzte Standardabweichung in Klammern

In Tabelle 2.3 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $3^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  gezeigt. Die gemittelten N–Ir–N-Bindungswinkel zwischen dem Pyridin-Stickstoffatom und den beiden Imin-Stickstoffatomen (N1–Ir1–N2 und N1–Ir1–N3) sind mit  $80^\circ$  kleiner als die N–Ir–O-Winkel zwischen den Imin-Stickstoffatomen und dem Sauerstoffatom des äquatorial koordinierten Triflato-Liganden. Der N2–Ir1–O1-Bindungswinkel ist mit  $102.5(2)^\circ$  größer als der N3–Ir1–O1-Bindungswinkel mit  $97.9(2)^\circ$ . In den Strukturen der literaturbekannten Rhodium-Methyl-Bistriflato-Komplexe  $3^{i\text{Pr}}\text{-Rh}$ <sup>75</sup> und  $3^{\text{Me}}\text{-Rh}$ <sup>25</sup> sind diese Bindungswinkel in der gleichen Größenordnung zu beobachten\*. Der Ir1–N1-Bindungsabstand zwischen dem Iridiumzentrum und dem Pyridin-Stickstoffatom ist mit 1.894(5) Å die kürzeste Ir–N-Bindung in dieser Struktur. Die beiden Rh–N1-Bindungen in den Strukturen von  $3^{i\text{Pr}}\text{-Rh}$  und  $3^{\text{Me}}\text{-Rh}$  sind mit 1.911(3) Å und 1.917(4) Å nur unwesentlich länger. Die Ir–N-Bindungsabstände zwischen dem Iridiumzentrum und den beiden Imin-Stickstoffatomen (Ir1–N2 und Ir1–N3) sind in  $3^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  mit 2.090(4) Å und 2.076(4) Å annähernd gleich. Die Ir1–C61-Bindungslänge zum axialen Methyl-

\*  $3^{i\text{Pr}}\text{-Rh}$ :<sup>75</sup> N–Rh–N:  $80.03(11)^\circ$ ,  $79.92(11)^\circ$ ; N–Rh–O:  $102.35(10)^\circ$ ,  $97.84(10)^\circ$   
 $3^{\text{Me}}\text{-Rh}$ :<sup>25</sup> N–Rh–N:  $80.16(16)^\circ$ ,  $79.32(16)^\circ$ ; N–Rh–O:  $103.14(14)^\circ$ ,  $97.87(15)^\circ$

Liganden ist mit 2.040(4) Å länger als in  $3^{iPr}\text{-Rh}$  mit 2.026(3) Å und in  $3^{Me}\text{-Rh}$  mit 2.015(5) Å. Der Methyl-Ligand übt auch in der Struktur von  $3^{iPr}\text{-Ir}$ , wie in den Rhodium-Komplexen, einen *trans*-Einfluss auf den *trans*-ständigen Triflato-Liganden aus. Aus diesem Grund unterscheiden sich die beiden Ir–O-Bindungsabstände stark voneinander. Die Ir1–O1-Bindung zu dem äquatorial gebundenen Triflato-Liganden ist mit 2.074(4) Å sehr viel kürzer als die Ir1–O2-Bindung zum axial koordinierten Triflato-Liganden mit 2.308(3) Å. In den beiden Rhodium-Komplexen  $3^{iPr}\text{-Rh}$  und  $3^{Me}\text{-Rh}$  sind die Rh–O1-Bindungsabstände zum äquatorialen Triflato-Liganden mit 2.097(2) Å und 2.093(3) Å ebenso kurz wie in dem Iridium-Komplex  $3^{iPr}\text{-Ir}$ . Die Rh–O2-Bindungslänge zum axialen Triflato-Liganden ist in dem Rhodium-Komplex  $3^{Me}\text{-Rh}$  mit 2.305(4) Å in der gleichen Größenordnung wie in dem Iridium-Komplex  $3^{iPr}\text{-Ir}$ , während der Rh–O2-Bindungsabstand in dem *iso*-propylsubstituierten Rhodium-Komplex  $3^{iPr}\text{-Rh}$  mit 2.358(2) Å noch länger ist. Für den analogen Komplex  $3^{iPr}\text{-Rh}$  wurde von Brookhart der axiale Triflato-Ligand aufgrund der Bindungslänge als Kontaktion beschrieben.<sup>75</sup> Diese Beschreibung des axialen Triflato-Liganden wurde auch von Nüchel für  $3^{Me}\text{-Rh}$  gewählt. Dies begründete er neben der langen Rh–O2-Bindung mit den beobachteten Banden im IR-Spektrum (s.o.), die sowohl für einen ionischen als auch für einen kovalenten Triflato-Liganden sprechen und mit Leitfähigkeitsmessungen.<sup>25</sup>

Da die Synthese der quadratisch-planaren kationischen Triflat-Komplexe  $4^{Me}\text{-Rh}$  und  $4^{Me}\text{-Ir}$  nicht auf die Komplexe mit dem *iso*-propylsubstituierten Pyridin-Diimin-Liganden übertragbar war, wurden die in Gleichung 2.4 aufgezeigten Synthesestrategien verfolgt.



**Gleichung 2.4:** Synthese der kationischen Komplexe  $4^{iPr}\text{-Rh}$  und  $4^{iPr}\text{-Ir}$ .

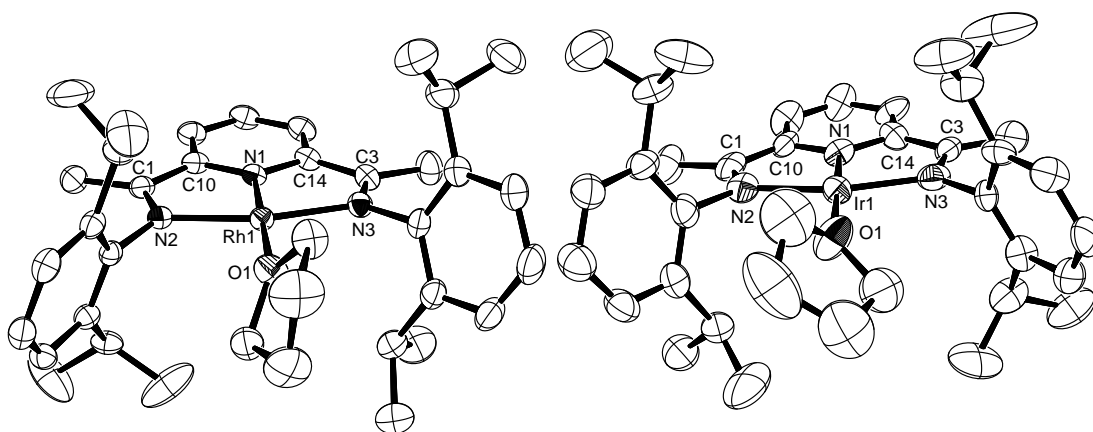
Ein kationischer Rhodium-Komplex mit dem *iso*-propylsubstituierten Liganden und  $[\text{BAR}^{\text{F}}]^-$  als Gegenion konnte durch Oxidation des terminalen Rhodium-Dinstickstoff-Komplexes mit  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  erhalten werden (Abb. 2.4, links). Nach erfolgreicher Oxidation konnte dieser Komplex jedoch nur durch THF in Lösung gebracht werden, wodurch anstelle eines  $\text{N}_2$ -Komplexes das THF-Addukt  $\mathbf{4}^{\text{iPr-Rh}}$  in einer Ausbeute von 68% erhalten wurde.

Von Brookhart et al. wurde bereits von der Synthese kationischer Rhodium-Komplexe mit *p*-Methylbenzaldehyd bzw. Acetophenon anstelle von THF berichtet.<sup>85</sup> Der Komplex mit koordiniertem *p*-Methylbenzaldehyd konnte auch strukturell charakterisiert werden. Die Synthese geht von dem Chlorido-Komplex  $\mathbf{1}^{\text{iPr-Rh}}$  aus, der in Dichlormethan mit  $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{F}}]$  zur Reaktion gebracht und anschließend mit dem Aldehyd bzw. Keton umgesetzt wird.

Die Synthese des kationischen Iridium-Komplexes  $\mathbf{4}^{\text{iPr-Ir}}$  konnte analog zur literaturbekannten Synthese des kationischen Iridium-Komplexes mit dem methylsubstituierten Liganden und  $[\text{Al}(\text{pftb})_4]^-$  als Gegenion durchgeführt werden.<sup>66</sup> Der Methoxido-Komplex  $\mathbf{2}^{\text{iPr-Ir}}$  wird hierbei mit der Brønstedt-Säure  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{Al}(\text{pftb})_4]$  unter Abspaltung von Methanol zum kationischen Komplex  $\mathbf{4}^{\text{iPr-Ir}}$  mit einer Ausbeute von 40% umgesetzt (Abb. 2.4, rechts).

Beide kationischen Komplexe  $\mathbf{4}^{\text{iPr-Rh}}$  und  $\mathbf{4}^{\text{iPr-Ir}}$  sind sehr gut in THF, weniger gut in Ether löslich. In Toluol, Benzol und Pentan sind sie unlöslich. Die Komplexe sind diamagnetisch und wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Signale der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind mit einer  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie in Einklang zu bringen (vgl. Sp8). Dies deutet wie in den zuvor vorgestellten Komplexen auf eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie hin. Da das nicht-koordinierende Anion keinen Einfluss auf die NMR-Verschiebungen zeigt, sind sie mit den literaturbekannten kationischen Komplexen vergleichbar.<sup>25,66,85</sup> Ein geringfügiger Unterschied kann zwischen den Rhodium- und den Iridium-Verbindungen in den chemischen Verschiebungen der Imin-Kohlenstoffatome, der Imin-Methylgruppen und der Kohlenstoffatome des Pyridinringes in *ortho*-Position ( $\text{C}_{\text{py}}(2,6)$ ) festgestellt werden. Diese Resonanzen werden im Rhodium-Komplex  $\mathbf{4}^{\text{iPr-Rh}}$  bei etwas höherem Feld beobachtet. Der größte Unterschied wird in der chemischen Verschiebung von  $\text{C}_{\text{py}}(2,6)$  beobachtet. Für  $\mathbf{4}^{\text{iPr-Ir}}$  liegt dieses Signal bei 179.5 ppm und für  $\mathbf{4}^{\text{iPr-Rh}}$  bei 172.4 ppm. In den beiden  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren ist jeweils nur ein Signal für die perfluorierten Methylgruppen der Anionen zu beobachten, wie es auch in der Literatur für diese Anionen berichtet wird.<sup>66,85,88,89</sup>

Weiterhin wurden beide Komplexe strukturell durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Zur besseren Übersicht sind die Ortep-Darstellungen nebeneinander und ohne die sterisch anspruchsvollen Gegenionen in Abb. 2.7 (links:  $4^{iPr}\text{-Rh}$ , rechts:  $4^{iPr}\text{-Ir}$ ) dargestellt. In Tabelle 2.4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel beider Komplexe aufgeführt.



**Abbildung 2.7:** Kristallstrukturen von  $4^{iPr}\text{-Rh}$  (links) und  $4^{iPr}\text{-Ir}$  (rechts) (Ortep-Darstellung; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome und Anionen nicht mit dargestellt).

**Tabelle 2.4:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $4^{iPr}\text{-Rh}$  und  $4^{iPr}\text{-Ir}$  <sup>a)</sup>

Rh1–N1	1.886(2)	Ir1–N1	1.886(7)
Rh1–N2	2.038(2)	Ir1–N2	1.978(7)
Rh1–N3	2.039(2)	Ir1–N3	2.008(7)
Rh1–O1	2.130(1)	Ir1–O1	2.113(7)
N2–C1	1.310(2)	N2–C1	1.297(11)
N3–C3	1.310(3)	N3–C3	1.313(10)
C1–C10	1.461(3)	C1–C10	1.466(11)
C3–C14	1.459(3)	C3–C14	1.454(12)
N1–Rh1–N2	79.1(1)	N1–Ir1–N2	79.8(3)
N1–Rh1–N3	79.6(1)	N1–Ir1–N3	78.2(3)
N2–Rh1–O1	100.9(1)	N2–Ir1–O1	99.4(3)
N3–Rh1–O1	100.5(1)	N3–Ir1–O1	102.5(3)

<sup>a)</sup> geschätzte Standardabweichung in Klammern

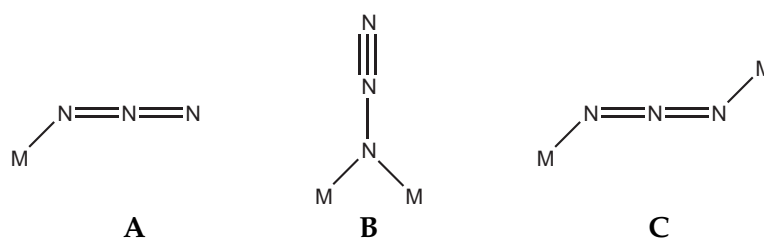
Die Bindungsparameter beider Komplexe sind sehr ähnlich. In beiden Strukturen liegt eine quadratisch-planare Koordination um das jeweilige Metallzentrum vor. Die Winkelsumme beträgt in beiden Strukturen  $360^\circ$ . Hierbei sind die gemittelten N–M–N-Bindungswinkel zwischen dem Pyridin- und den Imin-Stickstoffatomen (N1–M–N2 und N1–M–N3) mit  $79^\circ$  kleiner als die gemittelten N–M–O-Bindungs-

winkel zwischen den Imin-Stickstoffatomen und dem Sauerstoffatom des THF-Moleküls (N2–M–O1 und N3–M–O2) mit 101°. Die M–N1-Bindungslänge zum Pyridin-Stickstoffatom ist in beiden Strukturen kürzer, als die annähernd gleich langen M–N-Bindungen zu den Imin-Stickstoffatomen. Die M–N1-Bindungslänge zum Pyridin-Stickstoffatom ist in beiden Komplexen 1.886 Å lang. Die Rh1–N2- und die Rh1–N3-Bindungslängen zu den Imin-Stickstoffatomen sind mit 2.038(2) Å und 2.039(2) Å innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang. In der Struktur von **4<sup>i</sup>Pr-Ir** ist die Ir1–N2-Bindungslänge mit 1.978(7) Å etwas kürzer als die Ir1–N3-Bindungslänge mit 2.008(7) Å. Die Rh1–O1-Bindung ist mit 2.130(1) Å ein wenig länger als die Ir1–O1-Bindungslänge im Iridium-Komplex mit 2.113(7) Å. Die Ir–O-Bindungslänge des bereits strukturell charakterisierten kationischen Iridium-Triflat-Komplexes mit dem methylsubstituierten Liganden (**4<sup>Me</sup>-Ir**) ist mit 2.102(8) Å noch kürzer.<sup>66</sup> Die Rh–O-Bindung ist in der Struktur des Rhodium-Komplexes von Brookhart, in welchem *p*-Methylbenzaldehyd anstelle von THF koordiniert ist, mit 2.073(2) Å bedeutend kürzer. Die Rh–N-Bindungslängen zu den Imin-Stickstoffatomen und dem Pyridin-Stickstoffatom bewegen sich in der gleichen Größenordnung.<sup>85</sup>

### 3 Rh(I)- und Ir(I)-Azido-Komplexe

In dem folgenden Kapitel wird systematisch der Weg bis zum Erhalt der Pyridin-Diimin-Rhodium- und Iridium-Komplexe mit einem terminalen Azido-Liganden aufgezeigt. Der Schwerpunkt liegt auf den terminalen Azido-Komplexen **5-Rh/Ir**, da sie als potentielle Vorstufe von Nitrido-Komplexen angesehen werden. Besondere Beachtung verdient aus diesem Grund ihre Reaktivität in Hinblick auf ihre Eigenschaft molekularen Stickstoff abzuspalten.

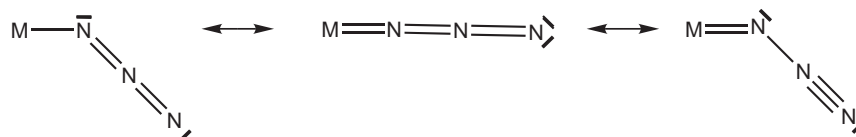
Generell können Azido-Komplexe aufgrund der Koordinationsmöglichkeiten des Azido-Liganden in drei Gruppen aufgeteilt werden (Abb. 3.1).<sup>67</sup> Gruppe A stellen terminale Komplexe dar, in welchen der Azido-Ligand an ein Metall über ein Stickstoffatom gebunden vorliegt.<sup>90-92</sup> Zu Gruppe B und C zählen die verbrückten Komplexe. Dabei liegen in Gruppe B beide Metallzentren durch ein Stickstoffatom end-on ( $\mu-1,1$ )<sup>93,94</sup> und in Gruppe C über die beiden endständigen Stickstoffatome end-to-end ( $\mu-1,3$ )<sup>90,95,96</sup> verbrückt vor. Die Verbrückung beschränkt sich nicht nur auf die Bildung von dinuklearen Komplexen. Es sind auch viele polynukleare Azido-Komplexe bekannt. In den di- und polynuklearen Azido-Komplexen können zwei Metallzentren durch bis zu drei Azido-Liganden miteinander verbrückt vorliegen.<sup>67,94,96,97</sup>



**Abbildung 3.1:** Koordinationsmöglichkeiten eines Azido-Liganden in Metall-Komplexen.<sup>67</sup>

Der Azido-Ligand kann als  $\sigma$ - und zusätzlich als  $\pi$ -Donor-Ligand agieren. In Abb. 3.2 sind mögliche Resonanzstrukturen eines koordinierten Azido-Liganden darstellt. Liegt der Azido-Ligand primär als  $\sigma$ -Donor-Ligand vor, ist er gewinkelt an das Metallzentrum koordiniert. In der Literatur werden die M–N–N-Bindungswinkel von rein  $\sigma$ -gebundenen Azido-Liganden in der Größenordnung eines  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoffatoms zwischen  $117^\circ$  und  $132^\circ$  beschrieben. Treten weiterhin zwischen dem Metall und dem Azido-Liganden  $\pi$ -Wechselwirkungen auf, hat dies Auswirkungen auf den M–N–N-Bindungswinkel und die Bindungslängen der M–N<sub>3</sub>-Gruppe (Abb. 3.2). Der Bindungswinkel vergrößert sich durch die Ausbildung einer  $\pi$ -Bindung. So werden in der Literatur sogar linear

koordinierte Azido-Liganden beschrieben.<sup>98</sup> Des Weiteren können die  $\pi$ -Wechselwirkungen zu einer Verkürzung der Metall-Stickstoff-Bindung und der endständigen N–N-Bindung, sowie zu einer Verlängerung der zum Metall gewandten N–N-Bindung führen. Die N–N-Bindungslängen des Azido-Liganden werden asymmetrisch zueinander. Man spricht deshalb auch von einem asymmetrischen Azido-Liganden.<sup>67</sup>



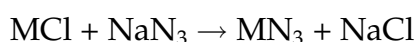
**Abbildung 3.2:** Resonanzstrukturen eines Azido-Liganden in einem Metall-Komplex.<sup>67</sup>

Die IR-Spektroskopie stellt eine hilfreiche Methode zur Charakterisierung von Azido-Komplexen dar. Die Koordination eines Azido-Liganden an ein Metallzentrum kann aufgrund der sehr starken asymmetrischen Azid-Schwingung oberhalb von  $2000\text{ cm}^{-1}$  eindeutig IR-spektroskopisch detektiert werden.<sup>67,99,100</sup> Hierbei ist die Absorption der Azid-Schwingung bei terminalen Azido-Liganden meist bei kleineren Wellenzahlen als bei verbückenden Azido-Liganden zu beobachten. Außerdem ist die Lage der Absorption von den  $\pi$ -Donor-Wechselwirkungen zwischen dem Azido-Liganden und dem Metall abhängig. Bei Azido-Liganden mit reinen  $\sigma$ -Wechselwirkungen zum Metall ist die Azid-Schwingung bei niedrigeren Wellenzahlen als bei Azido-Liganden mit zusätzlichen  $\pi$ -Wechselwirkungen zu beobachten.

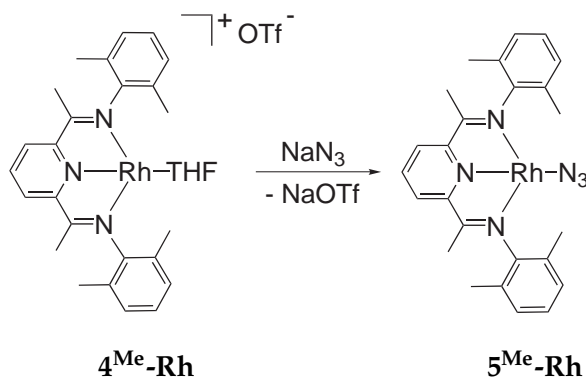
### 3.1 $\mu$ -1,3 verbrückter Ir(I)-Azido-Komplex $6^{\text{Me}}\text{-Ir}$

Šušnjar erhielt den terminalen Rhodium-Azido-Komplex  $5^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  durch die Umsetzung eines terminalen Rhodium- $\text{N}_2$ -Komplexes mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (Abb. 1.1).<sup>66</sup> Dieser Syntheseweg ist jedoch nicht auf die Iridium-Azido-Komplexe übertragbar, da für den analogen terminalen Iridium- $\text{N}_2$ -Komplex bislang noch keine Syntheseroute gefunden werden konnte.

Ein häufig in der Literatur genannter Syntheseweg für Azido-Komplexe ist die Metathese eines Chlorido-Liganden durch die Umsetzung mit  $\text{NaN}_3$ .<sup>90,93</sup>



Bei den hier vorgestellten Rhodium- und Iridium-Chlorido-Komplexen  $1\text{-Rh/Ir}$  konnte jedoch keine Umsetzung beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde die Reaktion mit den reaktiveren, kationischen Triflat-Komplexen  $4^{\text{Me}}\text{-Rh}$  und  $4^{\text{Me}}\text{-Ir}$  durchgeführt.<sup>92,101</sup> Die Umsetzung des kationischen Rhodium-Triflat-Komplexes  $4^{\text{Me}}\text{-Rh}$  mit  $\text{NaN}_3$  führte zu dem grünen terminalen Azido-Komplex  $5^{\text{Me}}\text{-Rh}$ , der in Gleichung 3.1 dargestellt ist.

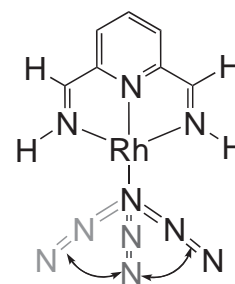


Gleichung 3.1: Synthese des Azido-Komplexes  $5^{\text{Me}}\text{-Rh}$ .

Dieser Komplex ist diamagnetisch und wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Signale in den NMR-Spektren sind mit einer  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie des Komplexes in Einklang zu bringen. Diese Punktgruppe wäre nur mit einem linear koordiniertem Azido-Liganden möglich. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des bereits strukturell charakterisierten Azido-Komplexes  $5^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  stimmten die beobachteten Signale ebenfalls mit einer zeitgemittelten  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie überein.<sup>66</sup> Jedoch ist in der Kristallstruktur eine gewinkelte Koordination



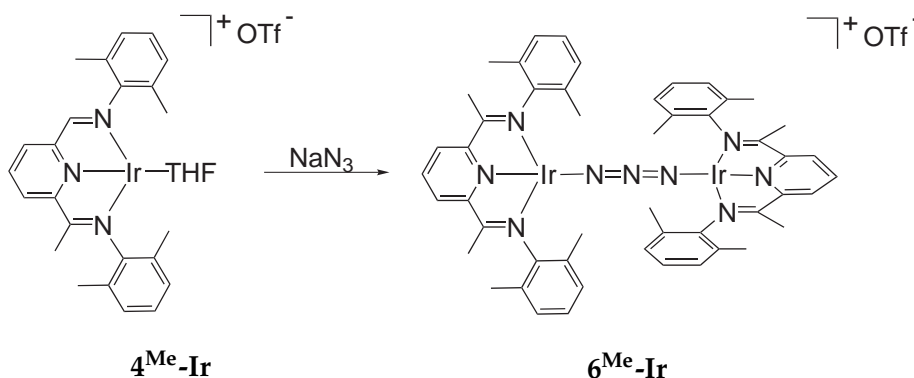
des Azido-Liganden zu beobachten, die zu einer  $C_s$ -Symmetrie des Komplexes  $5^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  führt. Dieser scheinbare Widerspruch konnte von Šušnjar durch DFT-Berechnungen mit einer schnellen „Scheibenwischer“-Bewegung des Azido-Liganden erklärt werden, die in Abb. 3.3 dargestellt ist. Diese Bewegung in der quadratisch-planaren Ebene verläuft über einen  $C_{2v}$ -symmetrischen, nur 5 kcal/mol energetisch höher liegenden, linearen Übergangszustand.<sup>66</sup> Aufgrund der geringen Energiebarriere ist diese Bewegung auf der NMR-Zeitskala so schnell, dass die im zeitlichen Mittel beobachteten Signale einer  $C_{2v}$ -Symmetrie des Komplexes entsprechen.<sup>66</sup> Der terminale Rhodium-Azido-Komplex  $5^{\text{Me}}\text{-Rh}$  bei Raumtemperatur stabil und zeigt im IR-Spektrum die charakteristische, starke, asymmetrische Schwingungsbande eines Azido-Komplexes bei  $2022\text{ cm}^{-1}$ . Der bereits vorgestellte Azido-Komplex  $5^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  weist ebenfalls eine asymmetrische Schwingungsbande bei  $2022\text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>66</sup> Die spektroskopischen Daten sind mit denen des Rhodium-Azido-Komplexes  $5^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  vergleichbar. Ausführlicher wird auf die Beschreibung der Eigenschaften des Rhodium-Azido-Komplexes  $5^{\text{Me}}\text{-Rh}$  zusammen mit den anderen in dieser Arbeit erhaltenen terminalen Azido-Komplexen in Kap. 3.2 eingegangen.



**Abbildung 3.3:** „Scheibenwischer“-Bewegung

Bei analoger Reaktionsführung beobachtet man für den kationischen Iridium-Triflat-Komplex  $4^{\text{Me}}\text{-Ir}$  bei Zugabe von  $\text{NaN}_3$  einen Farbumschlag von braun nach violett. Diese violette Verbindung ist jedoch bei Raumtemperatur nicht stabil und fällt als eine nicht charakterisierte Verbindung aus der Reaktionslösung aus. Wird die Reaktion jedoch bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  ausgeführt, kann das thermolabile violette Produkt isoliert werden. Das Reaktionsprodukt ist jedoch kein terminaler Iridium-Azido-Komplex, sondern der in Gleichung 3.2 formulierte  $\mu$ -1,3-verbrückte Azido-Komplex  $6^{\text{Me}}\text{-Ir}$ .

Der verbrückte Azido-Komplex  $6^{\text{Me}}\text{-Ir}$  ist ebenfalls diamagnetisch und konnte NMR-spektroskopisch untersucht werden (vgl. Sp12). In dem  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird im zeitlichen Mittel ein Signalsatz für den Pyridin-Diimin-Liganden beobachtet, der, wie in den Spektren der Chlorido- und Methoxido-Komplexe, nur mit einer vertikalen Spiegelebene im Liganden vereinbar ist. Da  $6^{\text{Me}}\text{-Ir}$  ein dinuklearer Komplex mit zwei Liganden ist, kann dieser Sachverhalt nur mit einer  $D_{2d}$ - bzw.  $D_{2h}$ -Symmetrie in Einklang gebracht werden. Eine  $D_{2h}$ -Symmetrie in der die beiden Liganden koplanar koordiniert sind, wird durch die sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten erschwert. Eine  $D_{2d}$ -Symmetrie, in der die beiden Liganden senkrecht zueinander angeordnet sind, erscheint aus ste-



**Gleichung 3.2:** Synthese des  $\mu$ -1,3-Azido-Komplexes **6<sup>Me</sup>-Ir**.

rischer Sicht günstiger und wird auch annähernd in der Kristallstruktur beobachtet (s.u.). Für das nicht koordinierende Triflatanion wird im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $-78.9$  ppm beobachtet. Durch Zugabe von *m*-(Trifluoromethyl)-Anisol als internen Standard und dem Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Integrale mit der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signalfäche konnte dieses Signal drei Fluoratomen zugeordnet werden.

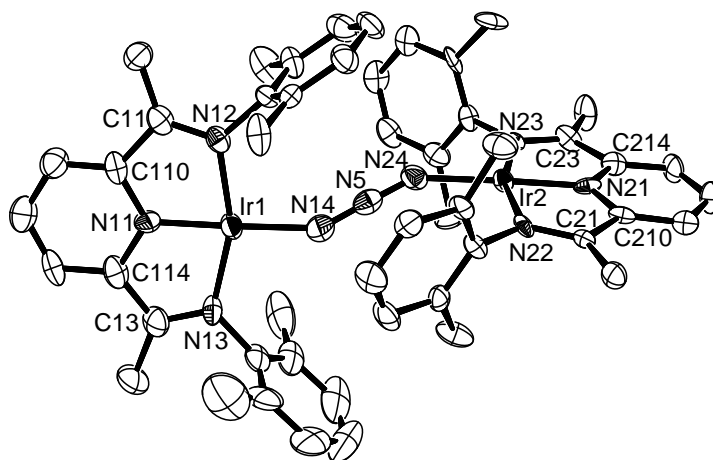
Im IR-Spektrum wird zudem eine Schwingung bei  $1262\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, welche für ein ionisches, d.h. nicht koordinierendes Triflat-Gegenion spricht.<sup>86,87</sup> Weiterhin ist eine sehr starke Bande bei  $2145\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Die asymmetrische Valenzschwingung dieses verbrückenden Azido-Liganden absorbiert bei signifikant höheren Wellenzahlen, als die der terminalen Azido-Liganden in den Rhodium-Komplexen **5<sup>Me</sup>-Rh** und **5<sup>iPr</sup>-Rh**, die bei  $2022\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Auch für die beiden literaturbekannten terminalen Iridium-Azido-Komplexe *cis*- $[\text{IrH}_2(\text{N}_3)(\text{PPh}_3)_3]$ <sup>102</sup> und  $[\text{IrCp}^*(\text{N}_3)\text{bpy}]\text{PF}_6$ <sup>103</sup> ist die asymmetrische Azido-Schwingung mit  $2035\text{ cm}^{-1}$  und  $2022\text{ cm}^{-1}$  bei niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten. Jedoch wird in der Literatur von einer vergleichbaren Absorption der Azido-Schwingung für den dinuklearen Rhodium-Komplex  $[\{(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{L})\text{Rh}\}]_2(\mu\text{-}1,3\text{-N}_3)]\text{BF}_4^\dagger$  bei  $2142\text{ cm}^{-1}$  berichtet.<sup>90</sup> Für den entsprechenden monomeren terminalen Azido-Komplex *trans*- $[\text{RhN}_3(\text{L})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^\ddagger$  wird die Absorption bei  $2049\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die in der Größenordnung der terminalen Komplexe **5<sup>Me</sup>-Rh** und **5<sup>iPr</sup>-Rh** liegt. Für die beiden dinuklearen Komplexe  $[\{(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{M}\}]_2(\mu\text{-N}_3)]\text{BF}_4$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) liegt die Absorptionsbande der asymmetrischen Valenzschwingung mit  $2163\text{ cm}^{-1}$  und  $2200\text{ cm}^{-1}$  auch bei sehr hohen Wellenzahlen.<sup>104</sup>

\* bpy - 2,2'-Bipyridin

†  $\text{L} \triangleq \text{Ph}(\text{o-Tol})\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$

‡  $\text{L} \triangleq \text{Ph}(\text{tBu})\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$

Eine  $\mu$ -1,1-Verbrückung kann aufgrund der sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten und der beobachteten Symmetrie in den NMR-Spektren ausgeschlossen werden. Somit sind die erhaltenen spektroskopischen Daten für Komplex  $6^{\text{Me}}\text{-Ir}$  mit dem in Gleichung 3.2 dargestellten  $\mu$ -1,3-verbrückten Azido-Komplex in Einklang zu bringen. Diese Annahme konnte durch die erhaltene Röntgenstruktur von Komplex  $6^{\text{Me}}\text{-Ir}$  bestätigt werden. In Abb. 3.4 ist die Ortep-Darstellung der Struktur von Komplex  $6^{\text{Me}}\text{-Ir}$  dargestellt. Das periphere Triflat-Gegenion besitzt mit einem Abstand von  $\geq 6 \text{ \AA}$  zu den nächstgelegenen Iridiumzentren keinen Einfluss auf diese und wurde somit zur besseren Übersicht nicht mit abgebildet. In Tab. 3.1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet.



**Abbildung 3.4:** Kristallstruktur von Komplex  $6^{\text{Me}}\text{-Ir}$  (Ortep-Darstellung; Schwingungellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome und Anion nicht mit dargestellt).

Beide Iridiumzentren liegen in einer quadratisch-planaren Koordination mit einer Winkelsumme von jeweils  $360^\circ$  vor. Die gemittelten N–Ir–N-Bindungswinkel zwischen dem Pyridin-Stickstoffatom und den Imin-Stickstoffatomen (N11–Ir1–N12, N11–Ir1–N13, N21–Ir2–N22 und N21–Ir2–N23) sind auch hier mit  $80^\circ$  kleiner als die gemittelten N–Ir–N-Bindungswinkel zwischen den Imin-Stickstoffatomen und dem Azido-Liganden (N12–Ir1–N14, N13–Ir1–N14, N22–Ir2–N24 und N22–Ir2–N24) mit  $100^\circ$ . Bei den Ir–N-Bindungslängen sind jene zum Pyridin-Stickstoffatom (Ir1–N11 und Ir2–N21) mit  $1.858(7) \text{ \AA}$  bzw.  $1.869(7) \text{ \AA}$  ebenfalls kürzer als die Ir–N-Bindungslängen zu den Imin-Stickstoffatomen (Ir1–N12, Ir1–N13, Ir2–N22 und Ir2–N23) mit  $1.972(7) \text{ \AA}$  und  $1.991(7) \text{ \AA}$  bzw.  $1.989(7) \text{ \AA}$  und  $2.003(7) \text{ \AA}$ . Die beiden Ir–N-Bindungslängen zu dem Azido-Liganden (Ir1–N14 und Ir2–N24) stellen mit  $1.957(9) \text{ \AA}$  und  $1.974(8) \text{ \AA}$  kurze Bindungen dar. Eine vergleichbar kurze Bindungslänge konnte für Azido-Komplexe später 4d- bzw. 5d-Übergangsmetalle in der Literatur nicht gefunden werden. In dem terminalen

Rhodium-Azido-Komplex **5<sup>iPr</sup>-Rh** wird eine Rh–N-Bindungslänge von 2.030 Å beobachtet. Für die beiden terminalen Iridium-Azido-Komplexe *cis*-[IrH<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)-(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>102</sup> und [IrCp\*(N<sub>3</sub>)bpy]PF<sub>6</sub><sup>103</sup> wurden Ir–N-Bindungslängen von 2.09(3) Å und sogar 2.230(6) Å berichtet. Die beiden Rh–N-Bindungslängen in dem verbrückten Rhodium-Komplex [{(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L)Rh}<sub>2</sub>( $\mu$ -1,3-N<sub>3</sub>)]BF<sub>4</sub><sup>\*</sup> betragen 2.061(3) Å und 2.049(3) Å.<sup>90</sup>

**Tabelle 3.1:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **6<sup>Me</sup>-Ir** <sup>a)</sup>

Ir1–N11	1.858(7)	Ir2–N21	1.869(7)
Ir1–N12	1.972(7)	Ir2–N22	1.989(7)
Ir1–N13	1.991(7)	Ir2–N23	2.003(7)
Ir1–N14	1.957(9)	Ir2–N24	1.974(8)
N12–C11	1.323(11)	N22–C21	1.326(10)
N13–C13	1.306(11)	N23–C23	1.299(10)
C11–C110	1.469(12)	C21–C210	1.462(11)
C13–C114	1.430(13)	C23–C214	1.478(11)
N14–N5	1.202(10)	N24–N5	1.173(10)
N11–Ir1–N12	79.8(3)	N21–Ir2–N22	79.7(3)
N11–Ir1–N13	79.4(3)	N21–Ir2–N23	79.5(3)
N12–Ir1–N14	99.1(3)	N22–Ir2–N24	99.9(3)
N13–Ir1–N14	101.7(3)	N23–Ir2–N24	100.9(3)
Ir1–N14–N5	148.9(7)	Ir2–N24–N5	149.7(7)
N14–N5–N24	178.8(10)		
IrNNN1–N <sub>3</sub> <sup>b,c)</sup>	53.4(4)	IrNNN2–N <sub>3</sub> <sup>b,c)</sup>	63.6(4)
IrNNN1–IrNNN2 <sup>b)</sup>	75.7(2)		

<sup>a)</sup> geschätzte Standardabweichung in Klammern; <sup>b)</sup> Ebene IrNNN1 und IrNNN2 aufgespannt durch Ir1–N11–N12–N13 und Ir2–N21–N22–N23; <sup>c)</sup> Ebene N<sub>3</sub> aufgespannt durch Ir1–N14–N5–N24 bzw. Ir2–N24–N5–N14

Die kurzen Ir–N-Bindungen in dem verbrückten Komplex **6<sup>Me</sup>-Ir** sprechen für  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Iridiumzentren und dem Azido-Liganden. Das Vorhandensein von  $\pi$ -Wechselwirkungen wird gestützt von den großen Ir1–N14–N5- und Ir2–N24–N5-Bindungswinkeln von 148.9(7)° und 149.7(7)°. Azido-Liganden, deren bindende Stickstoffatome reine  $\sigma$ -Wechselwirkungen zum Metall eingehen, sollten sp<sup>2</sup>-hybridisiert sein. Die beiden Ir–N–N-Bindungswinkel in der Struktur von **6<sup>Me</sup>-Ir** weichen sehr stark davon ab und liegen zwischen den erwarteten Ir–N–N-Bindungswinkeln für ein sp<sup>2</sup>- bzw. sp-hybridisiertes Stickstoffatom. Der Azido-Ligand selbst liegt mit N–N-Bindungslängen von 1.202(10) Å und 1.173(10) Å als symmetrischer Ligand vor. Der N14–N5–N24-Bindungswinkel von 178.8° spricht eindeutig für einen linearen Azido-Liganden. Eine Anord-

\* L  $\triangleq$  Ph(o-Tol)C=C=C=

nung des Azido-Liganden in der quadratisch planaren Ebene, wie es bei dem terminalen Rhodium-Azido-Komplex **5<sup>iPr</sup>-Rh** beobachtet wurde, liegt hier nicht vor. Der verbrückende Azido-Ligand ist mit  $53.4(4)^\circ$  und  $63.6(4)^\circ$  aus der quadratisch-planaren Ebene (IrNNN) heraus gewinkelt. Der Winkel zwischen den quadratisch-planaren Ebenen um die beiden Iridiumzentren IrNNN1 und IrNNN2 beträgt  $75.7(2)^\circ$ . Die in Lösung durch die NMR-Spektroskopie angedeutete höhere Symmetrie kann wie in dem Fall der terminalen Rhodium-Komplexe **5<sup>Me</sup>-Rh** und **5<sup>iPr</sup>-Rh** durch eine sehr schnelle Bewegung bezüglich der NMR-Zeitskala erklärt werden. Allerdings kann die beobachtete niedrigere Symmetrie im Festkörper durch Packungseffekte im Kristall erzwungen sein. Eine ähnliche Anordnung ist ebenfalls bei dem dinuklearen Rhodium-Komplex  $[(P^iPr_3)_2(L)Rh]_2(\mu-1,3-N_3)-BF_4^*$  zu beobachten. Die Signale in den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren sind auch in diesem Komplex mit einer höheren Symmetrie in Einklang zu bringen, jedoch weicht der Winkel zwischen den beiden quadratisch-planaren Ebenen um die Rhodiumzentren in der Röntgenstruktur mit  $56.5(1)^\circ$  noch stärker von einer senkrechten Anordnung ab.<sup>90</sup>

Zur quantitativen Darstellung eines Iridium-Nitrido-Komplexes ist **6<sup>Me</sup>-Ir** nur bedingt geeignet, da bei Abspaltung von molekularem Stickstoff nur eine Hälfte des eingesetzten Iridium-Komplexes zum Produkt führen würde.

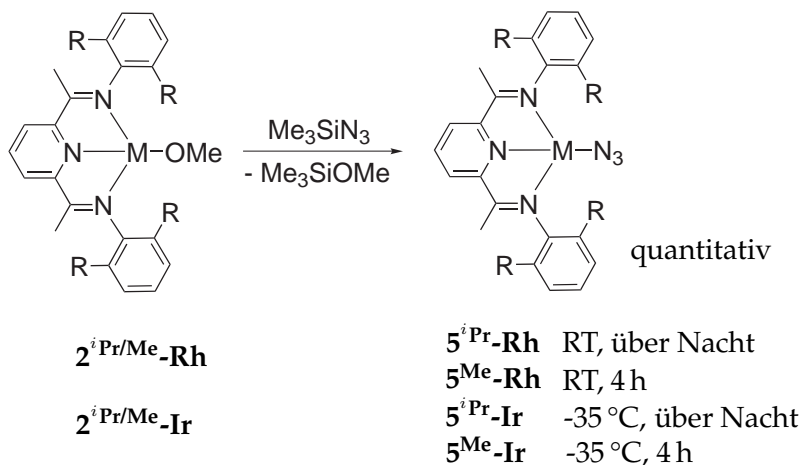
## 3.2 Terminale Rh(I)- und Ir(I)-Azido-Komplexe

Durch die Metathese eines Triflatanions mit  $NaN_3$  konnte nur ein terminaler Rhodium-Azido-Komplex erhalten werden. Zur Synthese eines terminalen Iridium-Azido-Komplexes musste ein anderer Syntheseweg eingeschlagen werden. Strähle fasste 1985 in einem Übersichtsartikel die Reaktionen von koordinierten Azido-Gruppen zusammen.<sup>105</sup> Für die Synthesen der Azido-Komplexe wurde neben der Metathese von Chlorido-Liganden durch  $NaN_3$  von der Metathese durch Trimethylsilylazid ( $Me_3SiN_3$ ) berichtet. In letzterer entsteht Trimethylsilylchlorid ( $Me_3SiCl$ ), welches nach Beendigung der Reaktion als flüchtiges Nebenprodukt destillativ entfernt werden kann. Caulton et al. beobachteten eine schnellere Umsetzung bei der Metathese des Chlorido-Liganden mit  $Me_3SiN_3$  im Vergleich mit  $NaN_3$  in der Synthese des terminalen  $d^4$ -konfigurierten Ruthenium-Nitrido-Komplexes.<sup>33</sup> Dieser Reaktivitätsunterschied gab den Anlass die Chlorido-Komplexe **1<sup>iPr/Me</sup>-Rh** und **1<sup>iPr/Me</sup>-Ir** mit  $Me_3SiN_3$  umzusetzen. Es konnte jedoch erneut keine Reaktion beobachtet werden.

---

\*  $L \triangleq Ph(o-Tol)C=C=C=$

Von Buhro et al. wurde die Synthese von Gallium- und Indium-Azido-Verbindungen mit Ausbeuten  $\geq 90\%$  durch Metathese eines Methoxido-Liganden mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  berichtet.<sup>106,107</sup> Von Übergangsmetall-Methoxido-Komplexen wurde von einer analogen Reaktivität noch nicht berichtet. Die Metathese mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  ausgehend von den Methoxido-Komplexen  $2^{i\text{Pr/Me}}\text{-Rh}$  und  $2^{i\text{Pr/Me}}\text{-Ir}$  verlief für alle Komplexe wie in Gleichung 3.3 dargestellt quantitativ.



**Gleichung 3.3:** Synthese der terminalen Azido-Komplexe  $5^{i\text{Pr}}\text{-Rh/Ir}$  und  $5^{\text{Me}}\text{-Rh/Ir}$ .

Der bei der Reaktion gebildete Trimethylsilylmethylether ( $\text{Me}_3\text{SiOMe}$ ) kann zusammen mit überschüssigen  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  und dem Lösungsmittel destillativ entfernt werden. In Abhängigkeit der Substitution der Arylgruppen des Pyridin-Diimin-Liganden und des komplexierten Metallzentrums müssen unterschiedliche Reaktionsbedingungen gewählt werden. Vermutlich beträgt die Reaktionszeit durch die stärkere sterische Abschirmung des Metallzentrums in den Komplexen mit dem *iso*-propylsubstituierten Liganden  $2^{i\text{Pr}}\text{-Rh}$  und  $2^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  eine Nacht. Im Unterschied dazu verläuft die Umsetzung der Komplexe  $2^{\text{Me}}\text{-Rh}$  und  $2^{\text{Me}}\text{-Ir}$ , deren Reaktionszentrum weniger sterisch gehindert ist, in vier Stunden (vgl. Abb. 2.2).

Ein viel gravierender Unterschied besteht im Reaktionsverlauf der Azido-Komplexe in Abhängigkeit vom Metallzentrum. Die terminalen Rhodium-Azido-Komplexe  $5^{\text{Me}}\text{-Rh}$  und  $5^{i\text{Pr}}\text{-Rh}$  können im Gegensatz zu den Iridium-Azido-Komplexen bei Raumtemperatur synthetisiert werden. Die terminalen Iridium-Azido-Komplexe  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  und  $5^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  sind wie der  $\mu$ -1,3-verbrückte Iridium-Azido-Komplex  $6^{\text{Me}}\text{-Ir}$  thermolabile Verbindungen. Die Synthese, die Aufarbeitung und die weitere Handhabung der Iridium-Komplexe  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  und  $5^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  muss aus diesem Grund bei  $-35\text{ °C}$  geschehen.

Der in THF oder Benzol gelöste Iridium-Azido-Komplex  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  reagiert bei Raumtemperatur langsam zu einem schwerlöslichen Produkt. Aufgrund der geringen Löslichkeit dieser Verbindung in den verwendeten Lösungsmitteln (Benzol, Pentan, Ether und THF) war eine weitere Charakterisierung nicht möglich. Das Zerfallsprodukt des Komplexes mit dem *iso*-propylsubstituierten Liganden  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  verbleibt hingegen in Lösung und wird im folgenden als Amido-Komplex  $9^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  charakterisiert (s. Kap. 3.2.4).

Der Iridium-Azido-Komplex  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  konnte zusätzlich mit einem  $^{15}\text{N}$ -isotopenmarkierten Azido-Liganden synthetisiert werden ( $5^{\text{iPr}}\text{-Ir-}^{15}\text{N}$ ). In Anlehnung an die von Connolly und Urry<sup>108</sup> beschriebene Synthese von Trimethylsilylazid wird von terminal- $^{15}\text{N}$ -isotopenmarkierten  $\text{NaN}_3$  ( $[\text{}^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{15}\text{N}]^-$ ) und Trimethylsilylchlorid ausgegangen, welches *in-situ* hergestellt wird. Aufgrund der terminalen Isotopenmarkierung im Edukt erhält man zwei Isotopomere des Azido-Komplexes im Verhältnis 1:1. In einem Isotopomer ist der Azido-Ligand an das Iridiumzentrum über das  $^{15}\text{N}$ -Isotop gebunden, im anderen über das  $^{14}\text{N}$ -Isotop während das  $^{15}\text{N}$ -Isotop endständig vorliegt.

Die Iridium-Azido-Komplexe  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  und  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  sind wie die Rhodium-Azido-Komplexe  $5^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  und  $5^{\text{Me}}\text{-Rh}$  diamagnetisch. In den aufgenommenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Iridium-Komplexe sind die beobachteten Signale wie in den NMR-Spektren der Rhodium-Azido-Komplexe mit einer  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie in Einklang zu bringen (vgl. Sp9 - Sp11). Die „Scheibenwischer“-Bewegung des Azido-Liganden sollte somit auch bei den Iridium-Komplexen eine schnelle Bewegung auf der NMR-Zeitskala sein. Durch diese schnelle Bewegung wird im Mittel für die eigentlich diastereotopen Protonen der *iso*-Propylgruppen, der aromatischen Protonen der Arylsubstituenten und der Protonen an den Kohlenstoffatomen  $\text{C}_{\text{py}}(3)$  und  $\text{C}_{\text{py}}(5)$  des Pyridinringes jeweils nur ein Signal beobachtet. In Tabelle 3.2 sind die chemischen Verschiebungen ( $\delta_{\text{H}}$ ) der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Azido-Komplexe aufgeführt. Durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen wird ersichtlich, dass die Protonen der Aryl- und *iso*-Propyl- bzw. Methylsubstituenten unabhängig vom Metallzentrum sehr ähnliche chemische Verschiebungen erfahren. Die Pyridinprotonen sind in den Iridium-Komplexen  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  und  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  bei etwas tieferem Feld als in den Rhodium-Komplexen  $5^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  und  $5^{\text{Me}}\text{-Rh}$  zu beobachten. Einen größeren Unterschied beobachtet man jedoch für die chemische Verschiebung der Methylprotonen der Imingruppen, die eine stärkere Abhängigkeit vom Metallzentrum aufweisen. Die gemittelten Methylresonanzen der Rhodium-Komplexe  $5^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  und  $5^{\text{Me}}\text{-Rh}$  sind mit 1.6 ppm bei tieferen Feld zu beobachten als die der Iridium-Komplexe  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  und  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$ . Die gemit-

**Tabelle 3.2:** chemische Verschiebungen ( $\delta_H$ ) der Azido-Komplexe ( $d_8$ -THF) [ppm]

	$5^{iPr}\text{-Rh}^{66}$	$5^{iPr}\text{-Ir}$	$5^{Me}\text{-Rh}$	$5^{Me}\text{-Ir}$
$C_{py(4)H}$	8.47 (t)	8.66 (t)	8.41 (t)	8.61 (t)
$C_{py(3,5)H}$	7.83 (d)	8.10 (d)	7.83 (d)	8.08 (d)
$C_{arom}H$	7.20-7.08 (m)	7.30-7.22 (m)	7.11-6.98 (m)	7.17-7.01 (m)
$CH(CH_3)_2$	3.06 (sept)	2.92 (sept)		
$N=C-CH_3$	1.65 (s)	1.04 (s)	1.60 (s)	0.97 (s)
$CH(CH_3)_2$	1.14 (d)	1.16 (d)		
$CH(CH_3)_2$	1.05 (d)	0.91 (d)		
$CH_3$			2.04 (s)	2.10 (d)

telten Resonanzen der Iridium-Komplexe liegen bei 1.0 ppm. Dieser Unterschied in der Resonanz der Imin-Methylgruppen kann auch in den analogen literaturbekannten Chlorido- und Methoxido-Komplexen festgestellt werden.<sup>25,66</sup> Die  $^{13}C$ -NMR-Verschiebungen der Azido-Komplexe sind in der gleichen Größenordnung wie die der Chlorido-Komplexe. Wie auch beim Vergleich der  $^1H$ -NMR-Signale der Azido-Komplexe untereinander können in Abhängigkeit vom Metallzentrum für die  $^{13}C$ -NMR-Resonanzen des Pyridin-Diimin-Gerüsts Unterschiede ausgemacht werden. Zusätzlich sind auch Auswirkungen in den  $^{13}C$ -NMR-Verschiebungen der Arylsubstituenten zu beobachten, allerdings nur für die Kohlenstoffatome  $C_{arom}(1)$ . Der größte Unterschied in Abhängigkeit der Metallzentren ist im Pyridin-Diimin-Gerüst für die chemische Verschiebung der Pyridin-Kohlenstoffatome  $C_{py}(2,6)$  zu finden. Diese Differenzen zwischen den Iridium-Komplexen  $5^{iPr}\text{-Ir}$  und  $5^{Me}\text{-Ir}$  und den Rhodium-Komplexen  $5^{iPr}\text{-Rh}$  und  $5^{Me}\text{-Rh}$  betragen 6 ppm bzw. 7.5 ppm. Die beiden verschieden substituierten Pyridin-Diimin-Liganden unterscheiden sich, wie zu erwarten, hauptsächlich in den Verschiebungen der Arylsubstituenten selbst. Hierbei ist die größte Abweichung an den Kohlenstoffatomen  $C_{arom}(2,6)$  mit 10 ppm zwischen  $5^{iPr}\text{-Ir}$  und  $5^{Me}\text{-Ir}$  und mit 9 ppm zwischen  $5^{iPr}\text{-Rh}$  und  $5^{Me}\text{-Rh}$  zu finden. Der Einfluss der beiden unterschiedlich substituierten Liganden auf das Pyridin-Diimin-Gerüst ist dagegen vernachlässigbar.

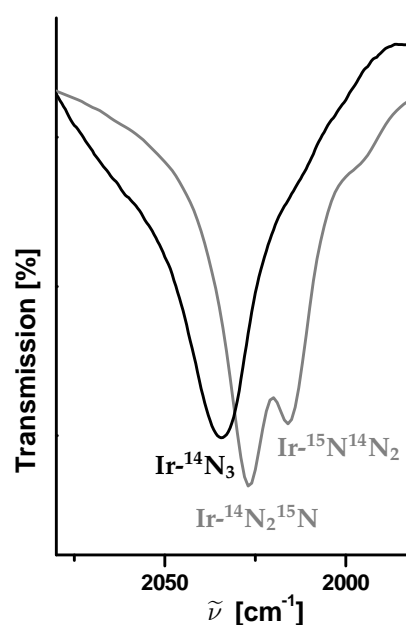
In den IR-Spektren der vier Azido-Komplexe kann die charakteristische, asymmetrische Valenzschwingung der Azido-Gruppe ( $\tilde{\nu}_{as}$ ) zwischen 2020 - 2040  $cm^{-1}$  beobachtet werden. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 3.3 zusammengefasst. Die Streckschwingungen liegen in einem Bereich, der auch für andere terminale Rhodium- und Iridium-Azido-Komplexe in der Literatur beschrieben wurde. (vgl. Kap. 3.1).<sup>66,90,102,103</sup>



**Tabelle 3.3:**  $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{N}_3)$  der terminalen Azido-Komplexe (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]

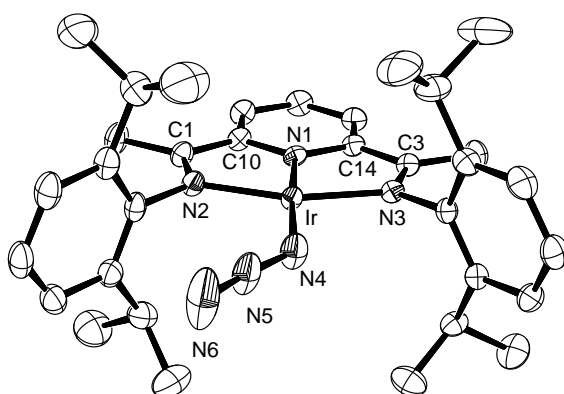
$5^{\text{Me}}\text{-Rh}$	2022	$5^{\text{Me}}\text{-Ir}$	2038
$5^{\text{iPr}}\text{-Rh}^{66}$	2022	$5^{\text{iPr}}\text{-Ir} (^{14}\text{N}_3)$	2034
		$5^{\text{iPr}}\text{-Ir} (^{15}\text{N}^{14}\text{N}_2)$	2027 ( $\Delta\tilde{\nu} = 7$ )
		$5^{\text{iPr}}\text{-Ir} (^{14}\text{N}_2^{15}\text{N})$	2016 ( $\Delta\tilde{\nu} = 18$ )

Für die beiden  $^{15}\text{N}$ -Isotopomere des Iridium-Azido-Komplexes  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir-}^{15}\text{N}$  werden zwei Banden beobachtet, je eine für eines der Isotopomere (Abb. 3.5, Tab. 3.3). Diese beiden Banden weisen einen Isotopenshift von  $7\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $18\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zum unmarkierten Azido-Komplex  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  auf. Die Zuordnung der Banden der  $^{15}\text{N}$ -Isotopomere des Iridium-Azido-Komplexes  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir-}^{15}\text{N}$  wurde durch den Vergleich mit dem literaturbekannten Isotopenshift des aktiven Kupfer-Zentrums in Azido-Hemocyanin durchgeführt.<sup>109</sup> Die asymmetrische Valenzschwingung des unmarkierten Enzyms wurde bei  $2042\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die Valenzschwingungen der beiden Isotopomere des  $^{15}\text{N}$ -terminal isotopenmarkierten Azido-Hemocyanin wurden bei  $2035\text{ cm}^{-1}$  und  $2023\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Dies ergibt, wie für Komplex  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$ , Isotopenshifts von  $7\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $19\text{ cm}^{-1}$ . Durch Kraftfeld-Rechnungen konnte der kleinere Isotopenshift dem Komplex zugeordnet werden, dessen Azido-Ligand das  $^{15}\text{N}$ -Isotop endständig trägt und der grössere Isotopenshift dem Isotopomer, dessen Azido-Ligand über das  $^{15}\text{N}$ -Isotop am Kupferzentrum gebunden vorliegt.<sup>109</sup>

**Abbildung 3.5:** Ausschnitt der IR-Spektren (KBr) von  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  und  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir-}^{15}\text{N}$ .

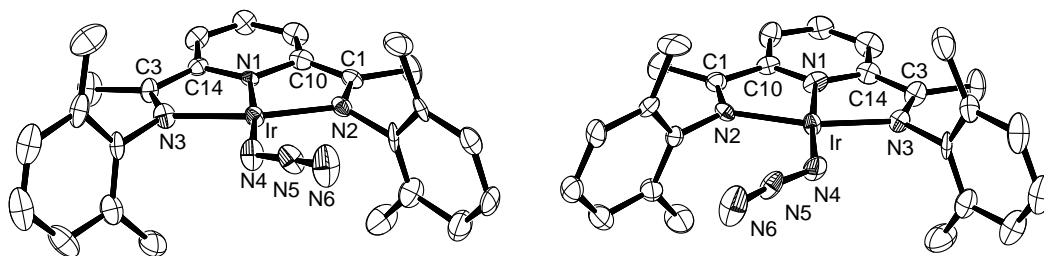
Von den beiden Iridium-Azido-Komplexen  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  und  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse aus einer konzentrierten THF/Pentan-Lösung der Verbindungen bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden. Die Ortep-Darstellung der Struktur von Komplex  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  ist in Abb. 3.6 dargestellt. Die asymmetrische Einheit der Struktur von  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  besteht aus zwei unabhängigen Komplexen, welche sich im wesentlichen durch die Koordination des Azido-Liganden unterscheiden. In einer der unabhängigen Molekülstrukturen ist der Azido-Ligand mit einem Torsionswinkel (IrN1N2N3-IrN4N5N6) von  $20.0(9)^{\circ}$  aus der quadratisch-

planaren Ebene abgewinkelt, die von den Stickstoffdonoren des Pyridin-Diimin-Liganden und dem Iridiumzentrum aufgespannt wird ( $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  (1)). In der anderen unabhängigen Einheit ( $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  (2)) liegt der Azido-Ligand mit einem Torsionswinkel von  $4.1(13)^\circ$  annähernd in der quadratisch-planaren Ebene. Die Anordnung des Azido-Liganden in der quadratisch-planaren Ebene wird ebenfalls von Šušnjar für die Struktur von  $5^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  berichtet. Hierin wird der Torsionswinkel mit  $3.6(4)^\circ$  beobachtet.<sup>66</sup> Die beiden unabhängigen Molekülstrukturen  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  (1) und  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  (2) sind in Abb. 3.7 dargestellt. In Tab. 3.4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Struktur des Komplexes  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  sowie der beiden unabhängigen Komplexe der Struktur von  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  angegeben.



**Abbildung 3.6:** Kristallstruktur von  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  (Ortep-Darstellung; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome nicht mit dargestellt).

In den Strukturen der terminalen Iridium-Azido-Komplexe liegt eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie vor. Die Winkelsumme um die Iridiumzentren betragen  $360^\circ$  und setzen sich aus folgenden innerhalb der Strukturen vergleichbaren Bindungswinkeln zusammen. Die beiden N–Ir–N-Bindungswinkel zwischen dem Pyridin-Stickstoffatom und den Imin-Stickstoffatomen (N1–Ir–N2 und N1–Ir–N3) sind in allen drei Komplexen gleich groß und betragen im Mittel  $79^\circ$ . Die Bindungswinkel zwischen den Imin-Stickstoffatomen und dem Azido-Stickstoffatom (N2–Ir–N4 und N3–Ir–N4) sind in den drei Komplexen in vergleichbarer Größenordnung. Jedoch sind sie innerhalb eines Komplexes unterschiedlich groß. Der größere Winkel mit gemittelten  $105^\circ$  ist auf der dem Azido-Liganden zugewandten Seite zwischen N2–Ir–N4 zu beobachten. Der kleinere N–Ir–N-Bindungswinkel ist im Mittel mit  $97^\circ$  auf der dem Azido-Liganden abgewandten Seite zu beobachten (N3–Ir–N4).



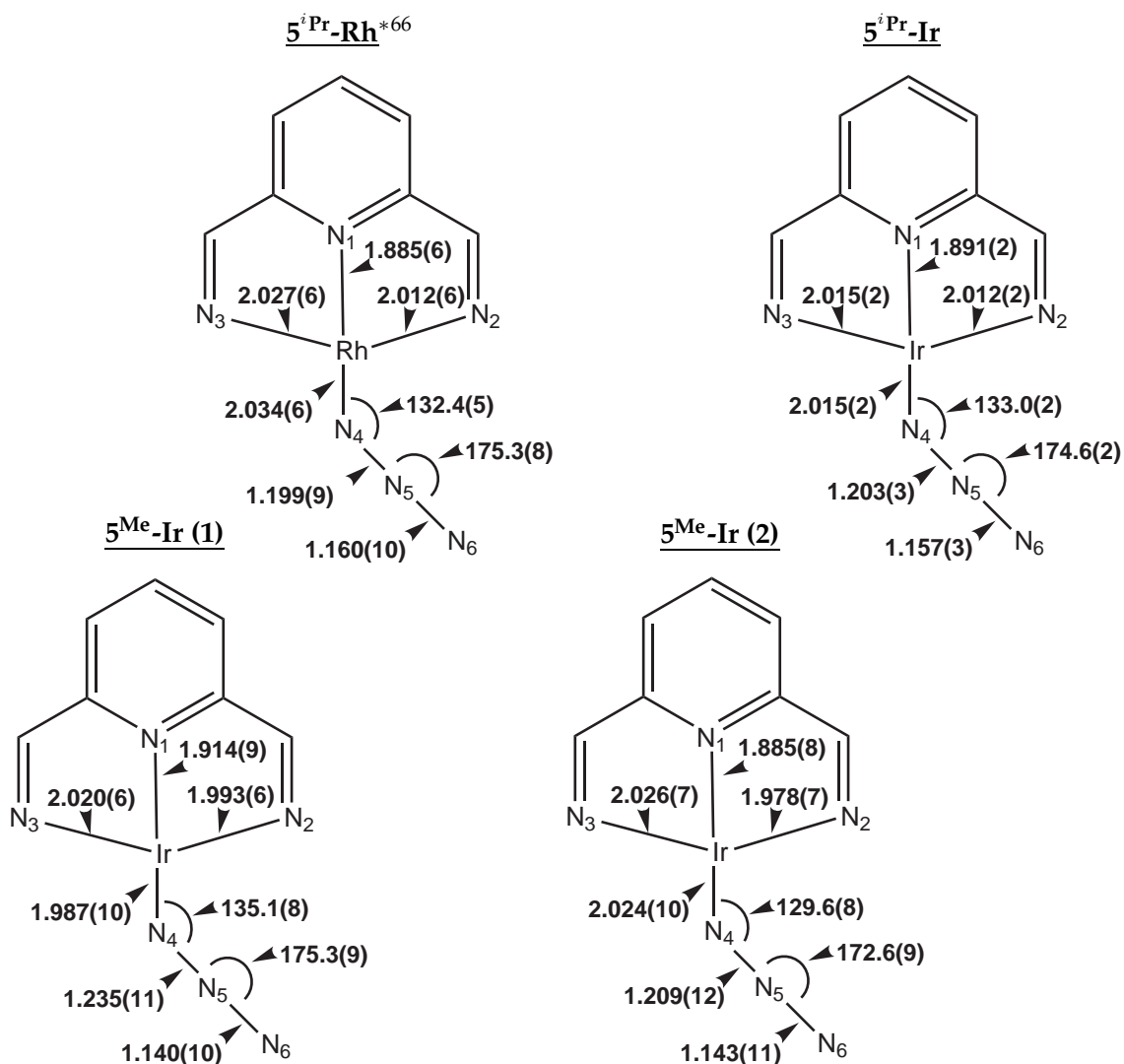
**Abbildung 3.7:** Kristallstrukturen von  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  (1) (links)  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  (2) (rechts) (Ortep-Darstellung; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome nicht dargestellt).

**Tabelle 3.4:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  und  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  <sup>a)</sup>

	$5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$	$5^{\text{Me}}\text{-Ir}$ (1) <sup>b)</sup>	$5^{\text{Me}}\text{-Ir}$ (2) <sup>b)</sup>
Ir–N1	1.891(2)	1.914(9)	1.885(8)
Ir–N2	2.012(2)	1.993(6)	1.978(7)
Ir–N3	2.015(2)	2.020(6)	2.026(7)
Ir–N4	2.015(2)	1.987(10)	2.024(10)
N4–N5	1.203(3)	1.235(11)	1.209(12)
N5–N6	1.157(3)	1.140(10)	1.143(11)
N2–C1	1.323(2)	1.332(10)	1.322(10)
N3–C3	1.324(2)	1.319(9)	1.339(10)
C1–C10	1.445(3)	1.432(14)	1.478(12)
C3–C14	1.446(3)	1.460(11)	1.448(12)
N1–Ir–N2	79.02(7)	79.4(3)	79.3(3)
N1–Ir–N3	79.27(6)	78.4(3)	79.8(3)
N2–Ir–N4	104.12(7)	105.4(3)	104.6(3)
N3–Ir–N4	97.66(7)	97.0(3)	96.3(3)
Ir–N4–N5	133.0(2)	135.1(8)	129.6(8)
N4–N5–N6	174.6(2)	175.3(9)	172.6(9)
IrNNN–N <sub>3</sub> <sup>c,d)</sup>	2.2(4)	20.0(9)	4.1(13)

<sup>a)</sup> geschätzte Standardabweichung in Klammern; <sup>b)</sup> die Struktur von  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  enthält zwei unabhängige Komplexe (1) und (2); <sup>c)</sup> Ebene IrNNN aufgespannt durch Ir–N1–N2–N3; <sup>d)</sup> Ebene N<sub>3</sub> aufgespannt durch Ir–N4–N5–N6

Die weiteren Bindungsparameter der Strukturen  $5^{\text{iPr}}\text{-Rh}$ ,  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  und  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  (2) in denen der Azido-Ligand in der quadratisch-planaren Ebene angeordnet ist, sind alle in der gleichen Größenordnung. Die Bindungsparameter des Komplexes  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  (1) mit dem aus der Ebene heraus gewinkelten Azido-Liganden, weichen von diesen ab. Zum Vergleich der unterschiedlichen Strukturmerkmale um das Iridiumzentrum und den Azido-Liganden sind in Abb. 3.8 die Bindungswinkel und -längen der Strukturen von  $5^{\text{iPr}}\text{-Rh}$ ,  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$ ,  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  (1) und  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  (2) schematisch zugeordnet.



**Abbildung 3.8:** Vergleich der Bindungslängen und -winkel der Komplexe  $5^{iPr}\text{-Rh}$ ,<sup>66</sup>  $5^{iPr}\text{-Ir}$ ,  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  (1),  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  (2) (von links nach rechts).

Die Ir–N4-Bindungslängen zwischen den Iridiumzentren und den Stickstoffatomen der Azido-Liganden sind in den Strukturen mit dem in der Ebene angeordneten Azido-Liganden 2.015(2) Å in  $5^{iPr}\text{-Ir}$  und 2.024(10) Å in  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  (2) lang. Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie in der Struktur des literaturbekannten Rhodium-Komplexes  $5^{iPr}\text{-Rh}$  mit 2.034(6) Å.<sup>66</sup> Die Ir–N4-Bindungslänge des Komplexes  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  (1) mit dem aus der Ebene heraus gewinkelten Azido-Liganden ist mit 1.987(10) Å kürzer. Noch kürzere Ir–N-Bindungslängen zu einem Azido-Liganden können nur in dem  $\mu$ -1,3-verbrückten Komplex  $6^{\text{Me}}\text{-Ir}$  beobachtet werden (Kap. 3.1), in welchem ebenfalls der Azido-Ligand aus der Ebene heraus gewinkelt vorliegt. Jedoch scheint die kurze Ir–N4-Bindung im Komplex  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  (1) einen Einfluss auf die *trans*-ständige Ir–N1-Bindung zum Py-

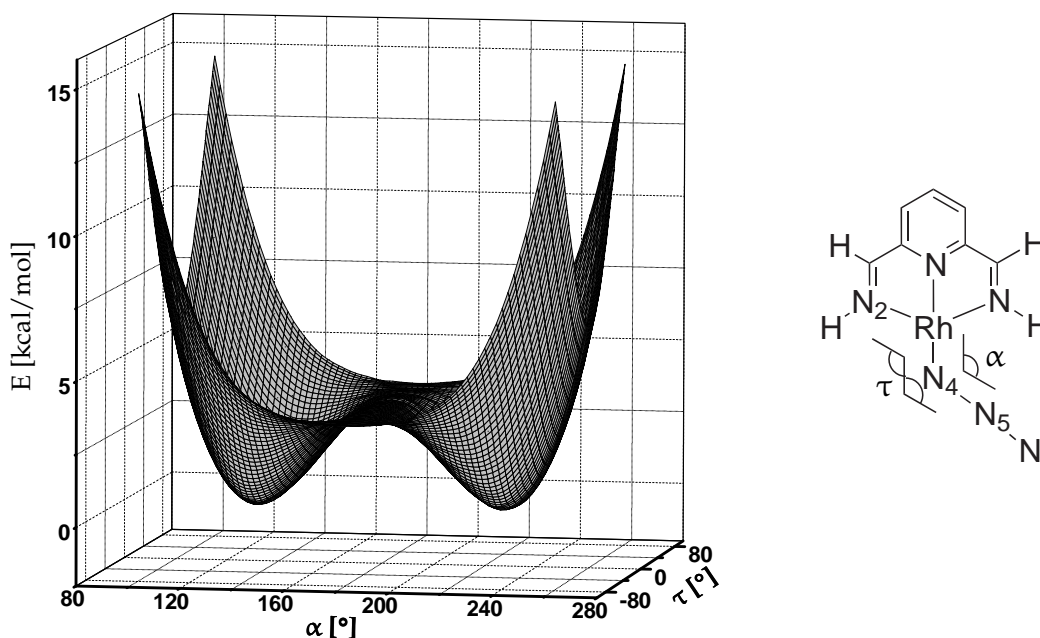
\* Die Strukturdaten basieren auf der Struktur von Šušnjar und wurden noch weiter verfeinert.<sup>66</sup>

ridin-Stickstoffatom zu besitzen. Die Ir–N1-Bindungslänge ist in **5<sup>Me</sup>-Ir** (1) mit 1.914 Å länger als in den anderen hier vorgestellten Azido-Komplexen. In der Struktur des  $\mu$ -1,3-verbrückten Komplexes **6<sup>Me</sup>-Ir** sind die Ir–N1-Bindungslängen zwischen den Iridiumzentren und den Pyridin-Stickstoffatomen (Ir1–N11, Ir2–N21) mit 1.858(7) Å und 1.869(7) Å kürzer. Etwas länger als in **6<sup>Me</sup>-Ir** werden die Ir–N1-Bindungslängen in den Komplexen mit den in der Ebene angeordneten Azido-Liganden beobachtet. In den Komplexen **5<sup>iPr</sup>-Rh**, **5<sup>iPr</sup>-Ir** und **5<sup>Me</sup>-Ir** (2) werden die Ir–N1-Bindungslängen bei 1.885(6) Å, 1.891(2) Å und 1.885(8) Å beobachtet. Die Ir–N4–N5-Bindungswinkel bewegen sich in den Strukturen von **5<sup>iPr</sup>-Ir** und **5<sup>Me</sup>-Ir** mit 130° - 135° im oberen Bereich für einen über ein sp<sup>2</sup>-hybridisiertes Stickstoffatom gebundenen Azido-Liganden. Die gemittelten N4–N5–N6-Bindungswinkel im Azido-Liganden sprechen mit 175° für **5<sup>iPr</sup>-Rh**, **5<sup>iPr</sup>-Ir** und **5<sup>Me</sup>-Ir** (1) und 173° für **5<sup>Me</sup>-Ir** (2) für einen annähernd linearen Azido-Liganden.

Einen weiteren Unterschied zwischen den Strukturen mit dem in der Ebene koordinierten Azido-Liganden und dem aus der Ebene heraus gewinkelten Liganden findet man in der Differenz der beiden N–N-Bindungslängen ( $\Delta(\text{N–N})$ ) im Azido-Liganden. In allen Strukturen ist die Differenz zwischen den N–N-Bindungslängen größer als die dreifache Standardabweichung. Somit tragen die hier vorgestellten terminalen Iridium-Azido-Komplexe genauso wie der terminale Rhodium-Azido-Komplex **5<sup>iPr</sup>-Rh** einen asymmetrischen Azido-Liganden. In den Rhodium- und Iridium-Komplexen mit dem planar angeordneten Azido-Liganden **5<sup>iPr</sup>-Rh**, **5<sup>iPr</sup>-Ir** und **5<sup>Me</sup>-Ir** (2) ist die Differenz  $\Delta(\text{N–N})$  mit 0.036 Å, 0.046 Å und 0.066 Å kleiner als in **5<sup>Me</sup>-Ir** (1) mit 0.095 Å.

In den Molekülstrukturen, in denen der Azido-Ligand in der quadratisch-planaren Ebene liegt, weisen die relativ hohen Ir–N–N-Bindungswinkel sowie die Asymmetrie in den N–N-Bindungslängen des Azido-Liganden auf  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Iridiumzentrum und dem Azido-Liganden hin. Ebenso stützen die kurzen Ir–N-Bindungslängen zwischen den Iridiumzentren und den Azido- und den Pyridin-Stickstoffatomen diese These. In diesem Zusammenhang ist jedoch unverständlich, wieso die Struktur **5<sup>Me</sup>-Ir** (1), in welcher der Azido-Ligand aus der quadratisch-planaren Ebene heraus gedreht ist, wiederum stärkere Anzeichen für  $\pi$ -Wechselwirkungen aufweist. In dieser Struktur ist die kürzeste Ir–N4-Bindungslänge, der größte Ir–N4–N5-Bindungswinkel und der am meisten asymmetrische Azido-Ligand zu beobachten.

Die von Šušnjar durchgeführte DFT-Berechnung für die Bewegung des Azido-Liganden beschränkt sich auf die „Scheibenwischer“-Bewegung, berücksichtigt jedoch nicht die Rotation um die Metall-Azido-Bindung. Die hier strukturell charakterisierten terminalen Azido-Komplexe  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  und  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  und der terminale Rhodium-Azido-Komplex  $5^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  weisen jedoch alle einen M–N<sub>4</sub>–N<sub>5</sub>-Bindungswinkel im Bereich eines sp<sup>2</sup>-hybridisierten Stickstoffatoms auf, sind allerdings nicht nur in der quadratisch-planaren Ebene koordiniert. Aus diesem Grund wurde der Energieverlauf in Abhängigkeit des Rh–N<sub>4</sub>–N<sub>5</sub>-Bindungswinkel ( $\alpha$ ) sowie des N<sub>2</sub>–Rh–N<sub>4</sub>–N<sub>5</sub>-Torsionswinkels ( $\tau$ ) für den Rhodium-Modellkomplex mittels DFT-Rechnungen\* untersucht. Die erhaltene Energiehyperfläche und der Rhodium-Modellkomplex sind in Abb. 3.9 dargestellt.



**Abbildung 3.9:** links: Energieverlauf bei Änderung des N<sub>2</sub>–Rh–N<sub>4</sub>–N<sub>5</sub>-Torsionswinkels ( $\tau$ ) und des Rh–N<sub>4</sub>–N<sub>5</sub>-Bindungswinkels ( $\alpha$ ); rechts: Zur Berechnung herangezogener Rhodium-Modellkomplex.

Für den Modellkomplex ist die energetisch günstigste Anordnung des Azido-Liganden in der quadratisch-planaren Ebene so, wie es auch in fast allen Strukturen beobachtet werden konnte. Die Rotation um die M–N<sub>4</sub>-Bindung und die „Scheibenwischer“-Bewegung stellen mit jeweils 5 kcal/mol bei Raumtemperatur nur eine kleine Barriere dar und sind somit gleich wahrscheinlich.

\* BP86, SV(P): C-, H- und N-Atome, def-TZVP mit ECP-60-MWB: Ir-Atom

Es konnten somit aus den Rhodium- und den Iridium-Methoxido-Komplexen sowohl mit dem methyl- als auch mit dem *iso*-propylsubstituierten Pyridin-Diimin-Liganden durch Metathese mit Trimethylsilylazid terminale Azido-Komplexe dargestellt werden. Die Rhodium-Azido-Komplexe  $5^{\text{Me}}\text{-Rh}$  und  $5^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  sind bei Raumtemperatur stabile Verbindungen. Die Iridium-Azido-Komplexe  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  und  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  sind in Lösung bei Raumtemperatur thermolabil. Der Zerfall von  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  führt zu einem schwerlöslichen Produkt. Das Zerfallsprodukt von  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  verbleibt hingegen in Lösung und wird in Kapitel 3.2.4 als Amido-Komplex  $9^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  charakterisiert. Aufgrund des unterschiedlichen Löslichkeitsverhaltens wurden die nachfolgenden Reaktionen und Untersuchungen bevorzugt mit den Rhodium- und Iridium-Komplexen mit dem *iso*-propylsubstituierten Pyridin-Diimin-Liganden  $5^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  und  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  durchgeführt, um die Bildung von schwerlöslichen Reaktionsprodukten zu vermeiden.

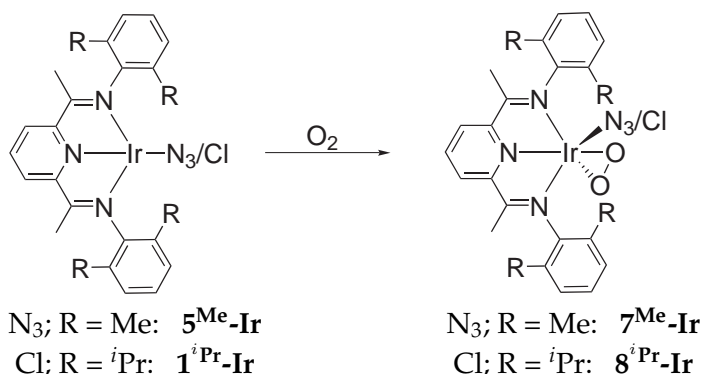
### 3.2.1 Reaktivität der Komplexe $1^{\text{iPr}}\text{-Ir}$ und $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$ gegenüber $\text{O}_2$

Die Reaktivität von Iridium(I)-Komplexen gegenüber molekularem Sauerstoff zu den entsprechenden Iridium(III)-Peroxo-Komplexen ist seit langem aus der Literatur bekannt. Ein prominentes Beispiel stellt der Vaska-Komplex  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  dar.<sup>110</sup> Von Nüchel wurde die Reaktivität von Rhodium(I)- und Iridium(I)-Pyridin-Diimin-Komplexen gegenüber molekularem Sauerstoff näher untersucht.<sup>25</sup> Hierbei setzte er die Chlorido-Komplexe  $1^{\text{Me}}\text{-Rh}$  und  $1^{\text{Me}}\text{-Ir}$  mit molekularem Sauerstoff zu den Chlorido-Peroxo-Komplexen  $8^{\text{Me}}\text{-Ir}$  und  $8^{\text{Me}}\text{-Ir}$  um.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktion mit dem Chlorido-Komplex  $1^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  analog zu der Synthese von Nüchel durchgeführt (Gl. 3.4). Die Reaktionszeit von Komplex  $1^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  betrug jedoch nicht nur wenige Minuten wie es für Komplex  $1^{\text{Me}}\text{-Ir}$  bekannt ist, sondern mehrere Stunden. Dies kann durch die sterische Hinderung der *iso*-Propylgruppen begründet werden.

Bei über mehrere Wochen dauernden Kristallisationsversuchen des terminalen Iridium-Azido-Komplexes  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  wurde ein Einkristall des Iridium-Azido-Peroxo-Komplexes  $7^{\text{Me}}\text{-Ir}$  erhalten. Dieser Pseudohalogenido-Peroxo-Komplex bildet sich wahrscheinlich durch die Reaktion mit molekularem Sauerstoff der in Spuren in den verwendeten Lösungsmitteln vorhanden war.- Die Darstellung des Iridium-Peroxo-Azido-Komplex  $7^{\text{Me}}\text{-Ir}$  konnte gemäß Gleichung 3.4 nicht reproduziert werden. Bei der Umsetzung des in THF gelösten Iridium-Azido-Komplexes  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  mit einem geringen Überschuß an molekularem Sauerstoff findet analog zur Reaktion der Chlorido-Komplexe  $1^{\text{Me}}\text{-Rh}$  und  $1^{\text{Me}}\text{-Ir}$  innerhalb von Minuten eine Reaktion statt, bei der ein brauner Feststoff ausfällt. Von dem

im Vakuum getrockneten Feststoff wurde ein IR-Spektrum aufgenommen, das dem Spektrum des Eduktes **5<sup>Me</sup>-Ir** entspricht.

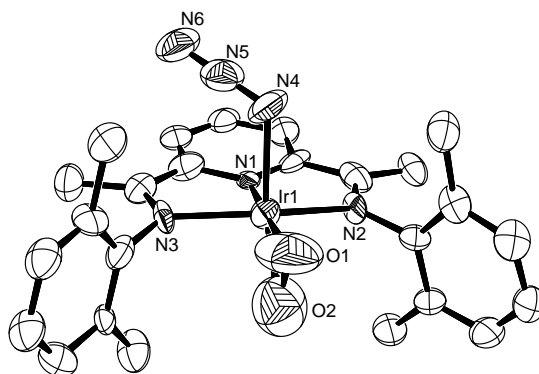


**Gleichung 3.4:** Reaktion von Komplex **5<sup>Me</sup>-Ir** mit O<sub>2</sub> zu Komplex **7<sup>Me</sup>-Ir**.

Der Chlorido-Peroxo-Komplex **8<sup>iPr</sup>-Ir** ist diamagnetisch und wurde mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie untersucht. In den Spektren sind die Signale nicht mehr wie im Edukt mit einer C<sub>2v</sub>-Symmetrie in Einklang zu bringen. Die Signale sind, wie bei dem Methyl-Bistriflato **3<sup>iPr</sup>-Ir** und dem Peroxo-Chlorido-Komplex **8<sup>Me</sup>-Ir**, mit einer C<sub>s</sub>-Symmetrie vereinbar. Die <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen für die Protonen des Pyridin-Diimin-Gerüsts von Komplex **8<sup>iPr</sup>-Ir** sind nahezu identisch mit den Resonanzen des Peroxo-Chlorido-Komplex **8<sup>Me</sup>-Ir**. Ebenso gleichen die <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen des Pyridin-Diimin-Gerüsts denen der beiden Komplexe **8<sup>Me</sup>-Ir** und **3<sup>iPr</sup>-Ir**. Der größte Unterschied wird im Vergleich der Peroxo-Chlorido-Komplexe **8<sup>Me</sup>-Ir** und **8<sup>iPr</sup>-Ir** in der Resonanz der Imin-Methylgruppe beobachtet, die in **8<sup>iPr</sup>-Ir** 2 ppm mehr hochfeldverschoben bei 18.8 ppm beobachtet werden kann. Im Vergleich dazu ist diese Resonanz im Methyl-Bistriflato-Komplex **3<sup>iPr</sup>-Ir** mit 20.3 ppm noch ein wenig weiter tieffeldverschoben. Der größte Unterschied zum Methyl-Bistriflato-Komplex **3<sup>iPr</sup>-Ir** wird in der <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebung des Imin-Kohlenstoffatoms beobachtet. Diese Resonanz ist in **8<sup>iPr</sup>-Ir** und in **8<sup>Me</sup>-Ir** bei 179.3 ppm und 178.9 ppm bei höherem Feld als in **3<sup>iPr</sup>-Ir** mit 185.2 ppm zu beobachten.

Die Ortep-Darstellung der Struktur des Azido-Peroxo-Komplexes **7<sup>Me</sup>-Ir** ist in Abb. 3.10 dargestellt. In Tabelle 3.5 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt. Betrachtet man den Peroxo-Liganden als eine Koordinationseinheit ist das Iridiumzentrum stark verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert. Der Pseudohalogenido-Ligand ist wie in dem analogen Chlorido-Peroxo-Komplex **8<sup>Me</sup>-Ir** axial und der Peroxo-Ligand äquatorial η<sup>2</sup> senkrecht zur quadratischen Grundfläche (N1N2N3O1) der Pyramide koordiniert. Das Peroxo-Sauerstoffatom O1 ist hierbei in der Ebene, O2 unterhalb koordiniert. Die gemittelten N–Ir–N-Bindungswinkel zwischen dem Pyridin-Stickstoffatom und den Imin-





**Abbildung 3.10:** Kristallstruktur von Komplex  $7^{\text{Me}}\text{-Ir}$  (Ortep-Darstellung; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome nicht mit dargestellt).

**Tabelle 3.5:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $7^{\text{Me}}\text{-Ir}$  <sup>a)</sup>

Ir1–N1	1.843(12)	Ir1–N3	2.043(11)
Ir1–N2	2.021(10)	Ir1–N4	2.215(13)
Ir1–O1	2.070(18)	Ir1–O2	2.114(15)
N4–N5	1.181(16)	O1–O2	1.35(2)
N5–N6	1.194(16)		
N1–Ir1–N2	77.6(5)	N1–Ir1–N3	77.1(5)
N2–Ir1–O1	103.0(6)	N3–Ir1–O1	102.6(6)
N2–Ir1–O2	98.6(6)	N3–Ir1–O2	97.2(6)
N2–Ir1–N4	94.0(5)	N3–Ir1–N4	94.2(4)
N4–N5–N6	176.8(17)	IrNNN–IrO <sub>2</sub> <sup>b,c)</sup>	89.9(9)

<sup>a)</sup> geschätzte Standardabweichung in Klammern; <sup>b)</sup> Ebene IrNNN aufgespannt durch Ir1–N1–N2–N3; <sup>c)</sup> Ebene IrO<sub>2</sub> aufgespannt durch Ir1–O1–O2

Stickstoffatomen (N1–Ir1–N2 und N1–Ir1–N3) sind mit  $77^\circ$  kleiner als die gemittelten N–Ir–O-Bindungswinkel von  $103^\circ$  zwischen den Imin-Stickstoffatomen und dem Sauerstoffatom in der Ebene (N2–Ir1–O1 und N3–Ir1–O1). Die beiden Sauerstoffatome des Peroxo-Liganden haben in der Struktur große Temperaturfaktoren, die zu hohen Standardabweichungen der Ir1–O1-, Ir1–O2- und O1–O2-Bindungslängen führen. Der O1–O2-Bindungsabstand ist selbst unter Berücksichtigung der hohen Standardabweichung in  $7^{\text{Me}}\text{-Ir}$  von  $1.354(19)$  Å im Gegensatz zu dem O1–O2-Bindungsabstand im Iridium-Chlorido-Peroxo-Komplex  $8^{\text{Me}}\text{-Ir}$  von Nüchel mit  $1.472(8)$  Å sehr kurz.<sup>25</sup> Beide O–O-Bindungslängen liegen im typischen Bereich für Übergangsmetall-Peroxo-Komplexe zwischen  $1.30$ – $1.51$  Å.<sup>111</sup> Die Ir1–O1- und die Ir1–O2-Bindungslängen sind in dem Azido-Peroxo-Komplex  $7^{\text{Me}}\text{-Ir}$  mit  $2.070(18)$  Å und  $2.114(15)$  Å länger als im Chlorido-Peroxo-Komplex  $8^{\text{Me}}\text{-Ir}$ , dessen Bindungslängen  $2.025(7)$  Å und  $2.007(5)$  Å betragen. Be-

sonders die kurze O1–O2-Bindungslänge, aber auch die langen Ir–O-Bindungsabstände, sprechen für einen schwach gebundenen Peroxo-Liganden, der noch einen stark ausgeprägten Doppelbindungscharakter besitzt.

Für den Azido-Liganden wird eine Ir–N4-Bindungslänge von 2.215(13) Å beobachtet. Im Vergleich zu den bisher vorgestellten terminalen Azido-Komplexen  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  und  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$  stellt diese eine lange Bindung dar, liegt aber in vergleichbarer Größenordnung zu den Iridium(III)-Azido-Komplexen  $[\text{Ir}(\text{bpy})\text{Cp}^*\text{N}_3]\text{PF}_6^*$  und  $[\text{Ir}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)\text{Cp}^*\text{N}_3]^\dagger$ , deren Ir–N-Bindungslängen 2.230(6) Å<sup>103</sup> und 2.120(6) Å<sup>101</sup> betragen. Der Azido-Ligand selbst ist in dieser Struktur mit annähernd gleichen N4–N5- und N5–N6-Bindungslängen von 1.181(16) Å und 1.194(16) Å als symmetrisch und mit einem N4–N5–N6-Bindungswinkel von 176.8(17)° als linear zu bezeichnen.

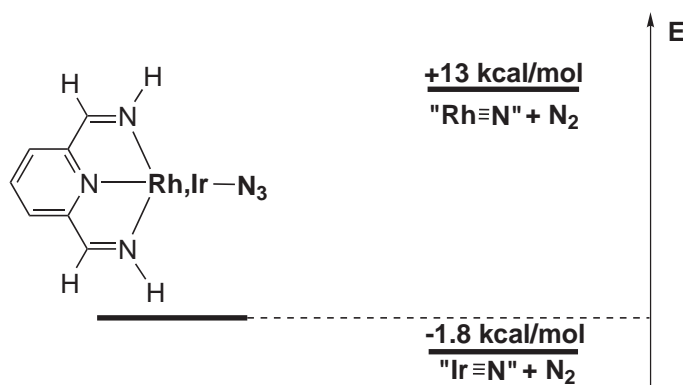
---

\* bpy - 2,2'-Bipyridin; Cp\* -  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl

† Cp\* -  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl;  $[\text{S}_2\text{CNMe}_2]^-$  - N,N-Dimethyldithiocarbamat

### 3.2.2 DFT-Berechnungen zur N<sub>2</sub>-Abspaltung (Teil 1)

Die terminalen Rhodium- und Iridium-Nitrido-Komplexe sollen aus den vorgestellten terminalen Azido-Komplexe durch Distickstoffabspaltung erhalten werden. Aus diesem Grund wurde die Thermodynamik der Distickstoffabspaltung an den in Abb. 3.11 dargestellten Rhodium- und Iridium-Azido-Modellkomplexen durch DFT-Berechnungen\* untersucht.



**Abbildung 3.11:** Berechnete Energiedifferenzen der N<sub>2</sub>-Abspaltung aus den Rhodium- und Iridium-Azido-Modellkomplex.

Die erhaltenen Energiedifferenzen zwischen den Azido-Komplexen und den Nitrido-Komplexen unterscheiden sich hinsichtlich der beiden Metallzentren. Der Rhodium-Nitrido-Modellkomplex liegt 13 kcal/mol oberhalb des Rhodium-Azido-Modellkomplexes. Im Gegensatz dazu liegt der Iridium-Nitrido-Modellkomplex -1.8 kcal/mol unterhalb des entsprechenden Azido-Modellkomplexes. Da die terminalen Iridium-Komplexe 5<sup>Me</sup>-Ir und 5<sup>Pr</sup>-Ir thermolabil sind, sollte die Aktivierungsbarriere der Distickstoffabspaltung relativ klein sein. Somit sollte die Abspaltung von molekularem Stickstoff bei den Iridium-Azido-Komplexen durch Zufuhr von weniger Energie als bei den Rhodium-Azido-Komplexen verlaufen. Da die Beträge der Energiedifferenzen in einer praktisch realisierbaren Größenordnung liegen, wurden weitere Untersuchungen hinsichtlich der Distickstoffabspaltung unternommen, die in den folgenden Kapiteln aufgeführt sind.

\* BP-86, def2-SVP: C-, H- und N-Atome des Pyridin-Diimin-Liganden, def2-TZVPP, mit zusätzlicher diffuser Basisfunktion: Ir- und N-Atome des Azido/Nitrido-Liganden, Ir: ECP-60-MWB

### 3.2.3 Thermoanalysen der Azido-Komplexe $5^{iPr}\text{-Rh}$ und $5^{iPr}\text{-Ir}$

Die Azido-Komplexe mit dem *iso*-propylsubstituierten Liganden  $5^{iPr}\text{-Rh}$  und  $5^{iPr}\text{-Ir}$  wurden thermoanalytisch untersucht. Hierzu wurde die kombinierte Thermogravimetrie-Massenspektrometrie (TG/MS) und die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) angewendet.

In der TG/MS-Untersuchung wurde Argon als Trägergas verwendet, um den abgespaltenen molekularen Stickstoff massenspektroskopisch nachweisen zu können. Die graphische Darstellung der Ergebnisse der TG/MS-Untersuchung des Rhodium-Azido-Komplexes  $5^{iPr}\text{-Rh}$  sind in Abb. 3.12 dargestellt. Der Masseverlust (TG) ist mit einer durchgezogenen schwarzen Linie, dessen erste Ableitung nach der Zeit, das DTG-Signal mit einer gestrichelten schwarzen Linie dargestellt. Das Signal der differentiellen Thermoanalyse (DTA, durchgezogene graue Linie) zeigt eine Temperaturänderung der Probe an und erfasst somit die Reaktionswärme. Die Signale der massenspektrometrischen Analyse der Atmosphäre des Probenraums für die Massezahlen 14 und 28 sind gepunktet dargestellt ( $m/z = 14$  für  $\text{N}_2^{2+}$  und  $m/z = 28$  für  $\text{N}_2^+$ ).

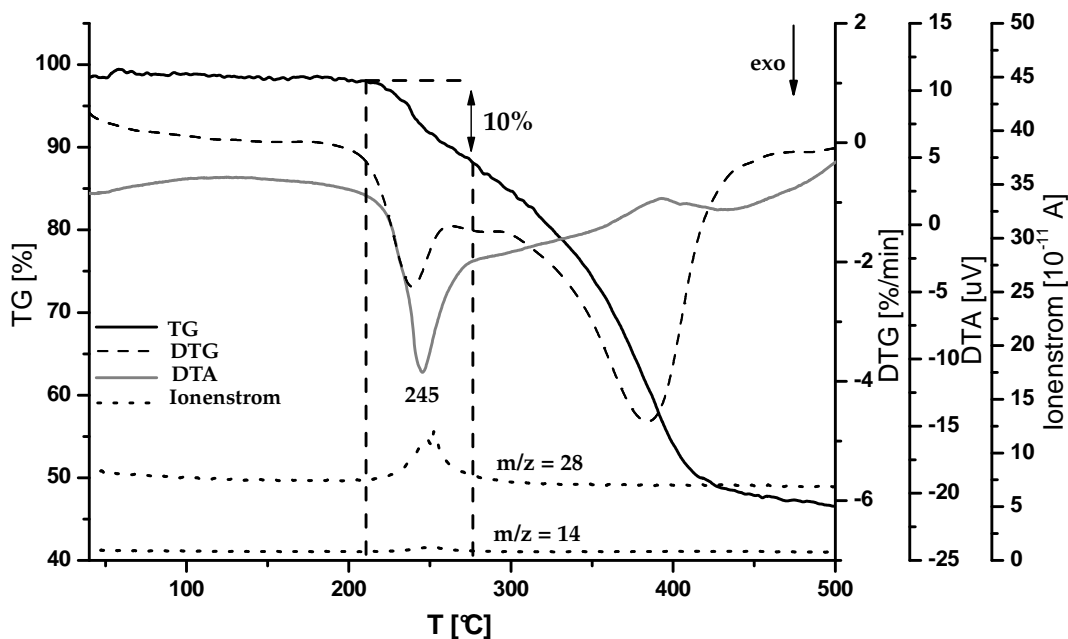


Abbildung 3.12: TG/MS-Messung von  $5^{iPr}\text{-Rh}$ ; Heizrate: 10 K/min

Dem TG- bzw. dem DTG-Signal kann entnommen werden, dass der Rhodium-Azido-Komplex  $5^{iPr}\text{-Rh}$  thermostabil ist und bis zu einer Temperatur von 210 °C keinen Masseverlust zeigt. Auch kann bis zu dieser Temperatur im DTA-Signal keine Änderung beobachtet werden. Ab einer Temperatur von 210 °C bis hin zu

275 °C findet ein Prozess mit einem Masseverlust von 10% statt. Dieser Masseverlust entspricht allerdings nicht dem theoretischen Verlust von N<sub>2</sub> für den nur 4.5% erwartet wurden. In diesem Temperaturbereich kann allerdings in der Atmosphäre des Probenraums massenspektrometrisch  $m/z = 14$  für N<sub>2</sub><sup>2+</sup> und  $m/z = 28$  für N<sub>2</sub><sup>+</sup> detektiert werden. Das DTA-Signal durchläuft bei einer Temperatur von 245 °C ein Minimum. Demzufolge sollte die beobachtete Reaktion ein exothermer Prozess sein. Bei weiterer Erwärmung verliert die Probe kontinuierlich an Masse. Bis zu einer Temperatur von 450 °C hat die Probe 50% ihrer Masse verloren. Von 450 °C bis zur Endtemperatur von 500 °C bleibt die Masse der Probe nahezu konstant. Beim DTA-Signal ist in dem Temperaturbereich von 275 °C bis hin zu 450 °C ein leichter Anstieg zu beobachten dessen Maximum bei 400 °C liegt. Ab 450 °C beginnt das DTA-Signal erneut zu steigen.

Um die Reaktionsenthalpie für die Distickstoffabspaltung aus dem Rhodium-Azido-Komplex **5<sup>i</sup>Pr-Rh** zu bestimmen, wurden DSC-Messungen von Komplex **5<sup>i</sup>Pr-Rh** durchgeführt. Die graphische Darstellung der Ergebnisse der DSC-Untersuchung sind für den Temperaturbereich von 40 °C bis 280 °C in Abb. 3.13 dargestellt.

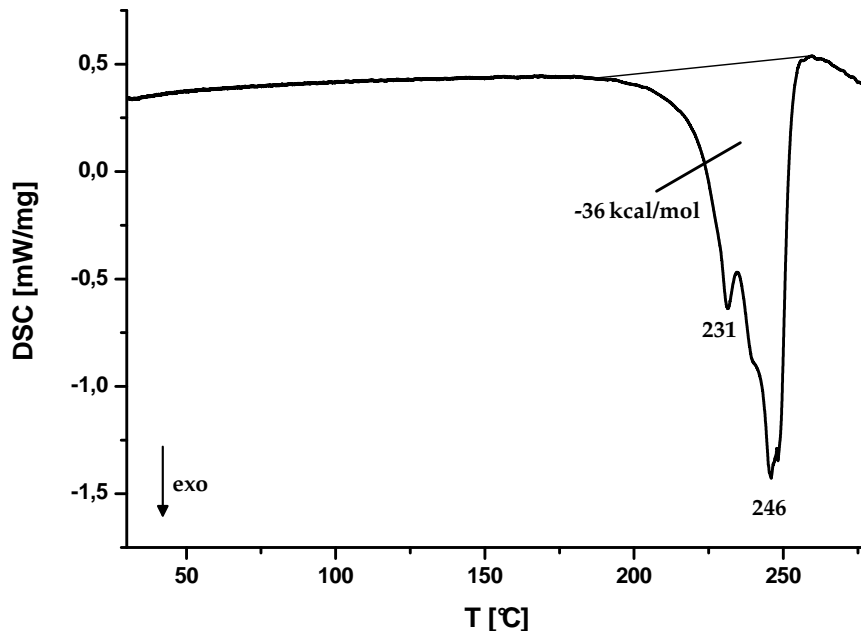


Abbildung 3.13: DSC-Messung von **5<sup>i</sup>Pr-Rh**; Heizrate: 10 K/min

Die graphische Darstellung der Ergebnisse zeigt qualitativ eine Übereinstimmung mit der TG/MS-Messung. Auch hier kann bis zu einer Temperatur von 190 °C

keine Änderung im DSC-Signal beobachtet werden. Zwischen 190 °C und 260 °C werden mindestens zwei nicht separierbare exotherme Prozesse beobachtet. Das Minimum des ersten Prozesses liegt bei 231 °C. Ein weiteres Minimum liegt bei 246 °C. Durch die Integration der Signale konnte für beide Prozesse zusammen eine Enthalpie von -36 kcal/mol bestimmt werden. Die zuvor gezeigten DFT-Berechnungen legten eine endotherme Reaktion für die Distickstoffabspaltung nahe. Die hier beobachtete stark exotherme Reaktion kann damit nur in Einklang gebracht werden, wenn der endotherme Prozess der Distickstoffabspaltung durch einen anschließenden stark exothermen Prozess überkompensiert wird. Auf diesen sich anschließenden Prozess wird in Kapitel 3.2.6 näher eingegangen.

Von dem analogen Iridium-Azido-Komplex  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  wurde ebenfalls eine TG/MS-Untersuchung durchgeführt. Auch hier diente Argon als Trägergas, um den bei der Thermolyse freiwerdenden molekularen Stickstoff in der Atmosphäre des Probenraums massenspektrometrisch detektieren zu können. In Abb. 3.14 sind die Ergebnisse der TG/MS-Messung des Komplexes  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  dargestellt. Der Masseverlust (TG) ist in schwarz dargestellt. Das DTA-Signal ist in grau und die Signale der massenspektrometrischen Analyse der Atmosphäre des Probenraums sind schwarz gepunktet dargestellt ( $m/z = 14$  für  $\text{N}_2^{2+}$  und  $m/z = 28$  für  $\text{N}_2^+$ ).

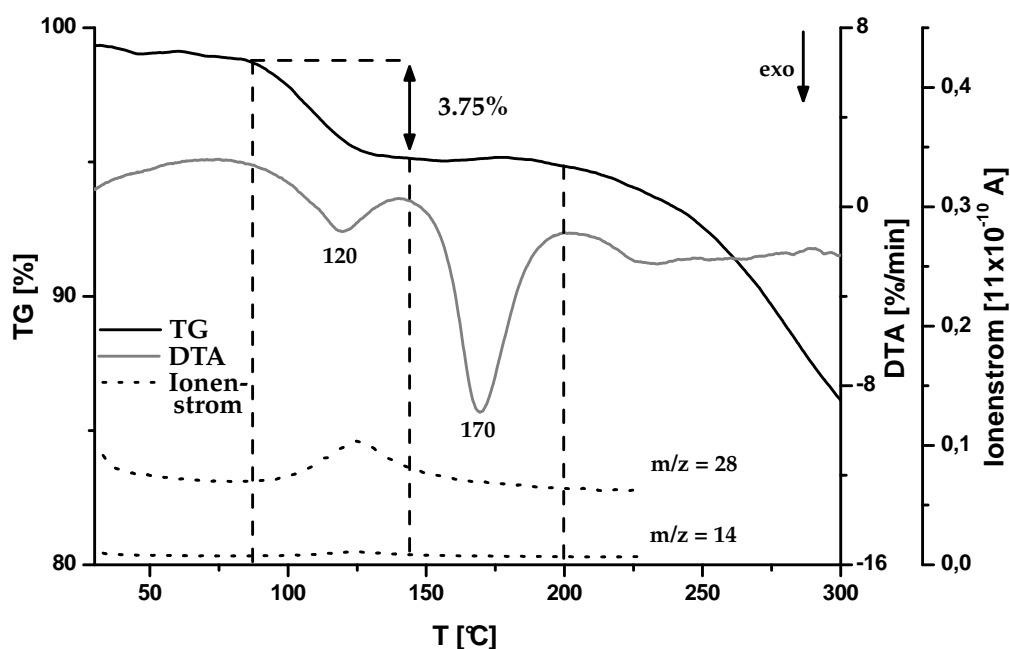


Abbildung 3.14: TG/MS-Messung von  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$ ; Heizrate: 10 K/min

In der graphischen Darstellung der Ergebnisse der TG/MS-Untersuchung von  $5^i\text{Pr-Ir}$  können zwei separate Prozesse beobachtet werden. Der erste Prozeß ist zwischen  $75^\circ\text{C}$  bis  $145^\circ\text{C}$  zu beobachten. Der Zweite schließt sich diesem an und liegt im Bereich zwischen  $145^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$ . In dem ersten Prozess findet ein Masseverlust von 3.75% statt, der mit dem theoretischen Masseverlust der  $\text{N}_2$ -Abspaltung von 3.91% vergleichbar ist. Für diesen Bereich wird in der Atmosphäre des Probenraums massenspektrometrisch  $m/z = 14$  für  $\text{N}_2^{2+}$  und  $m/z = 28$  für  $\text{N}_2^+$  detektiert. Das DTA-Signal zeigt in diesem Temperaturbereich ein Minimum bei  $120^\circ\text{C}$ . Demzufolge ist die Abspaltung von molekularem Stickstoff aus  $5^i\text{Pr-Ir}$  ein exothermer Prozess, wie es auch aufgrund der DFT-Berechnungen am Modellkomplex erwartet wurde. In dem sich anschließenden Prozess tritt kein Masseverlust auf d.h. die Masse der Probe bleibt konstant. Trotzdem wird im DTA-Signal ein Minimum bei  $170^\circ\text{C}$  beobachtet. Durch den qualitativen Vergleich der DTA-Signalfächen ist der zweite Schritt eine weit stärker exotherme Reaktion.

Um auch für die Distickstoffabspaltung aus  $5^i\text{Pr-Ir}$  die Reaktionsenthalpie zu bestimmen, wurde ebenfalls die DSC-Analyse eingesetzt. In Abb. 3.15 ist graphisch das Verhalten der Probe\* bei Temperaturerhöhung, anschließendem Abkühlen und erneutem Aufheizen dargestellt.

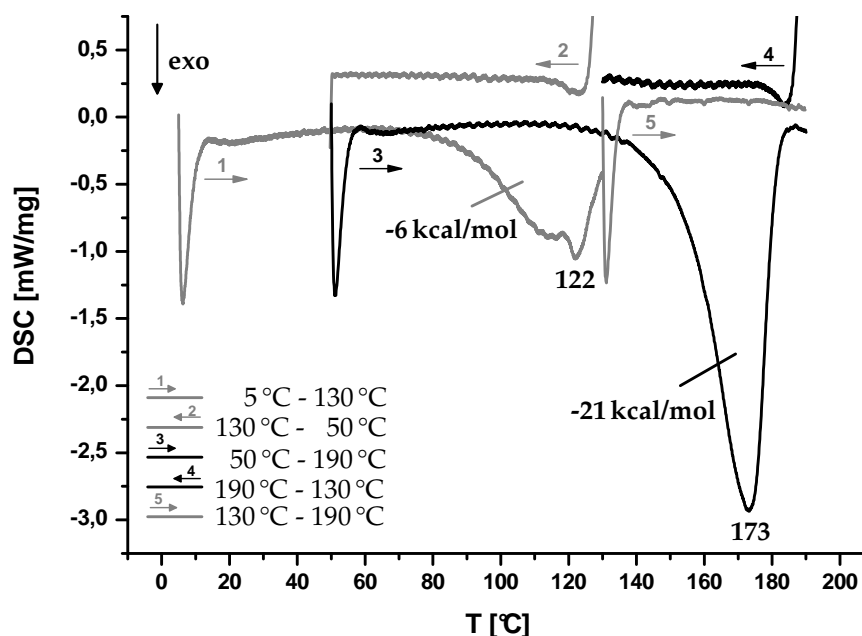


Abbildung 3.15: DSC-Messung von  $5^i\text{Pr-Ir}$ ; Heizrate: 10 K/min

\* Beim Wechsel vom Heizen zum Abkühlen der Probe sind gerätebedingte Artefakte zu beobachten, die nicht weiter zu berücksichtigen sind.

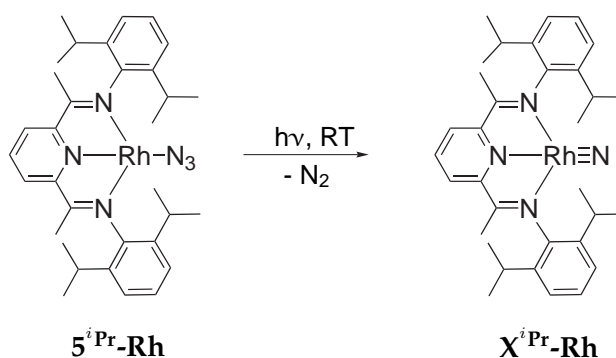
In der DSC-Untersuchung werden in Übereinstimmung mit der TG/MS-Messung zwei separate exotherme Prozesse beobachtet. Die in Abb. 3.15 dargestellten Reaktionsenthalpien wurden nicht aus der gezeigten Messung bestimmt. Zur genauen Bestimmung der Enthalpien wurden die Proben nur bei Temperaturerhöhung vermessen, um eine bessere Integration zu erhalten. Der erste Prozess wird zwischen 60 °C und 130 °C beobachtet und wird durch die Ergebnisse der TG/MS-Messung der Distickstoffabspaltung zugeschrieben. Für diese Reaktion konnte durch Integration des Signals die Reaktionsenthalpie zu -6 kcal/mol bestimmt werden. Dieser Wert ist vergleichbar mit der aus den DFT-Berechnungen erhaltenen Energiedifferenz von -1.8 kcal/mol. Das anschließende Abkühlen auf 50 °C und erneute Aufheizen auf 130 °C belegt die Irreversibilität der Reaktion. Der sich anschließende zweite Prozess beginnt bei 130 °C und endet bei 190 °C. Für diesen stärker exothermen Prozess konnte durch Integration des Signals eine Reaktionsenthalpie von -21 kcal/mol bestimmt werden. Auch der zweite Schritt ist irreversibel, wie das anschließende Abkühlen auf 130 °C und das erneute Aufheizen belegt. In der TG/MS-Untersuchung wurde für den zweiten Schritt kein Masseverlust beobachtet. Dies steht im Einklang mit einer intramolekularen Reaktion, auf welche in Kapitel 3.2.6 näher eingegangen wird.

Zusammenfassend kann aus den thermoanalytischen Messungen der Komplexe  $5^i\text{Pr-Rh}$  und  $5^i\text{Pr-Ir}$  abgeleitet werden, dass die Abspaltung von molekularem Stickstoff aus beiden Komplexen thermisch möglich ist. Im Rhodium-Komplex  $5^i\text{Pr-Rh}$  findet die Abspaltung bei höheren Temperaturen statt und wird von einem stark exothermen Prozess überlagert. Im Iridium-Komplex  $5^i\text{Pr-Ir}$  kann die Distickstoffabspaltung als separater Schritt bei niedrigeren Temperaturen beobachtet werden.

### 3.2.4 N<sub>2</sub>-Abspaltung aus $5^i\text{Pr-Rh}$ und $5^i\text{Pr-Ir}$ in Lösung

Aufgrund der im vorherigen Kapitel vorgestellten Ergebnisse der Thermoanalysen ist die Isolierung eines Rhodium-Nitrido-Komplexes durch thermische Distickstoffabspaltung aus dem Rhodium-Azido-Komplex  $5^i\text{Pr-Rh}$  unwahrscheinlich. In der Literatur wird auch die photochemisch induzierte Distickstoffabspaltung aus Azido-Komplexen beschrieben.<sup>70,72,112</sup> Zum Beispiel wurden die d<sup>4</sup>-konfigurierten Eisen-Nitrido-Komplexe (Abb. 1.8) photochemisch aus den jeweiligen Azido-Komplexen synthetisiert.<sup>34,35</sup> Da die photochemische Distickstoffabspaltung bei niedrigen Temperaturen erfolgen kann, könnte die thermische Folgereaktion unter diesen Bedingungen vermieden und der Rhodium-Nitrido-Komplex isoliert werden (Gleichung 3.5).





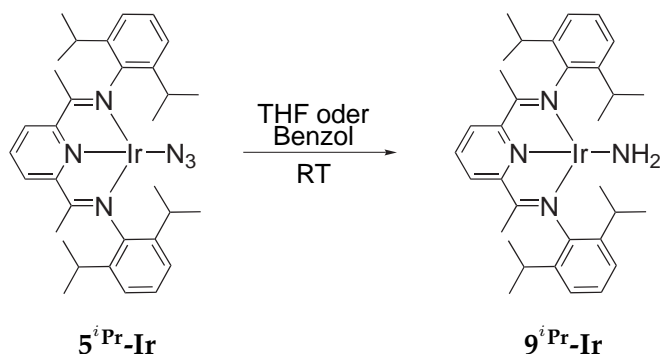
**Gleichung 3.5:** Mögliche Synthese von  $\text{X}^{i\text{Pr}}\text{-Rh}$ .

Hierzu wurde von dem stark absorbierenden Rhodium-Azido-Komplex  $5^{i\text{Pr}}\text{-Rh}$  in einem Schlenkgefäß mit Teflonverschluss eine verdünnte Benzollösung hergestellt. Diese Lösung wurde bei Raumtemperatur mit einer Hochdruck-Quecksilberdampfampe\* 24 Stunden bestrahlt. Durch eine 1M Natriumnitrit-Filterlösung wurde der Wellenlängenbereich zunächst auf  $> 400 \text{ nm}$  begrenzt.<sup>113</sup> In dem anschließend aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten jedoch nur die Signale des eingesetzten Azido-Komplexes  $5^{i\text{Pr}}\text{-Rh}$  beobachtet werden. Der Rhodium-Azido-Komplex ist somit bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht stabil.

Ein weiterer Versuch wurde mit energiereicherem Licht durchgeführt. Hierfür wurde der in THF gelöste Komplex  $5^{i\text{Pr}}\text{-Rh}$  in einer 1 cm Quarzküvette mit Teflonverschluß ohne Filterlösung bestrahlt. In diesem Versuch konnte bereits nach 6 Stunden eine Farbänderung von grün zu schwarz beobachtet werden und es begann sich ein Niederschlag zu bilden. Nach weiteren 6 Stunden wurde von der überstehenden Lösung ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Die Signale des Azido-Komplexes stellen neben vielen neuen Signalen die Hauptkomponente in dem Spektrum dar. Die übrigen Signale weisen auf eine Zersetzung der Probe hin, so dass auf weitere Bestrahlungsversuche verzichtet wurde.

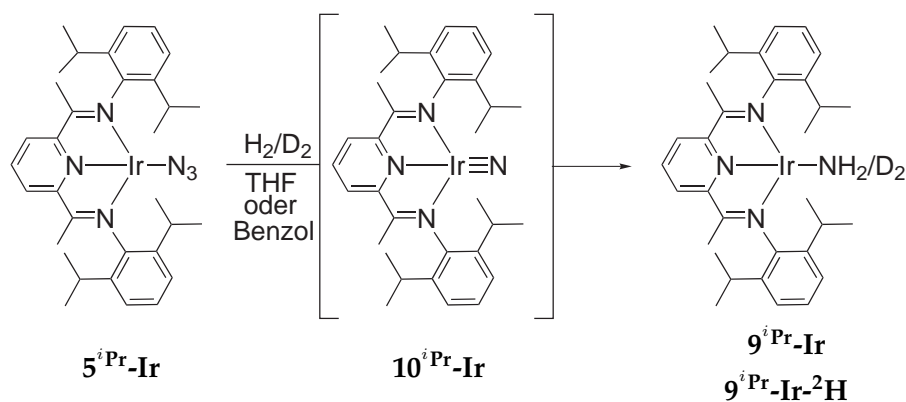
Die thermoanalytischen Untersuchungen des terminalen Iridium-Azido-Komplexes  $5^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  zeigen, dass die Abspaltung von molekularem Stickstoff und die Bildung eines Nitrido-Komplexes thermisch möglich sein sollten. Der Azido-Komplex  $5^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  ist bei Raumtemperatur in Lösung nicht stabil und zerfällt langsam zu einer löslichen Verbindung. Während des Zerfalls ändert die grüne Lösung des Azido-Komplexes ihre Farbe über violett zu braun zurück zu grün. Die lösliche Verbindung wird nachfolgend als der Iridium-Amido-Komplex  $9^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  charakterisiert (Gleichung 3.6).

\* Philips HPK 125W



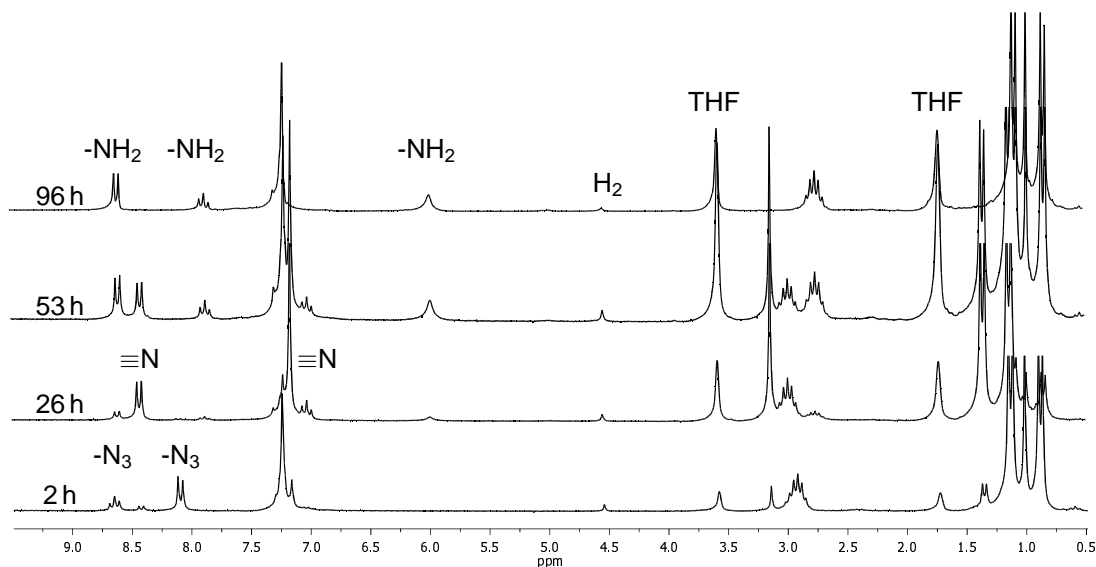
**Gleichung 3.6:** Zerfall des Iridium-Azido-  $5^i\text{Pr-Ir}$  zum Amido-Komplex  $9^i\text{Pr-Ir}$ .

Die Bildung des Amido-Komplexes  $9^i\text{Pr-Ir}$  kann schneller und quantitativ durch die Reaktion mit molekularem Wasserstoff durchgeführt werden. Diese Reaktion ist innerhalb von vier Tagen bei  $40^\circ\text{C}$  vollständig abgelaufen. Ebenso wie beim Zerfall ist der Farbverlauf der Reaktionslösung von grün über violett und braun zurück zu grün zu beobachten. Wird die Reaktion mit Deuterium ausgeführt, erhält man den deuterierten Amido-Komplex  $9^i\text{Pr-Ir-}^2\text{H}$ . So konnte nachgewiesen werden, dass es sich um eine Reaktion mit molekularem Wasserstoff bzw. Deuterium handelt (Gleichung. 3.7).



**Gleichung 3.7:** Synthese der Amido-Komplexe  $9^i\text{Pr-Ir}$  und  $9^i\text{Pr-Ir-}^2\text{H}$ .

Da der Amido- wie der Azido-Komplex diamagnetisch ist, konnte der Reaktionsverlauf mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beobachtet werden. Hierzu wurde der Komplex in  $\text{d}_8\text{-THF}$  gelöst und in ein NMR-Röhrchen mit Teflonverschluss gegeben. Anschließend wurde die Lösung durch drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast und das Volumen über der Lösung mit einer halben Atmosphäre molekularem Wasserstoff befüllt. In Abb. 3.16 sind die NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung dargestellt. Während der Reaktion kann im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Zwischenprodukt beobachtet werden. Das Zwischenprodukt wird in Kapitel 3.2.5 als der Iridium-Nitrido-Komplex  $10^i\text{Pr-Ir}$  charakterisiert.

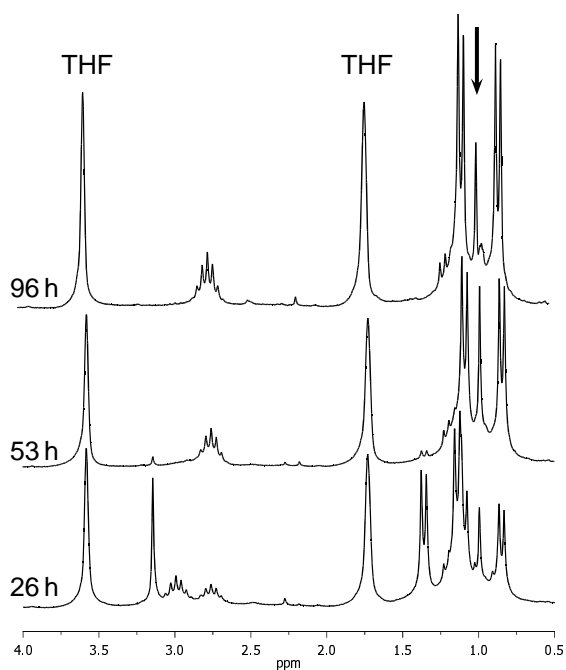


**Abbildung 3.16:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung von der Umsetzung des Iridium-Azido-Komplexes  $5^{iPr}\text{-Ir}$  mit  $H_2$  über den Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  zum Amido-Komplex  $9^{iPr}\text{-Ir}$ .

Das unterste Spektrum ist 2 Stunden nach Beginn der Reaktion aufgenommen worden. Die beobachtbaren <sup>1</sup>H-NMR-Signale entsprechen hauptsächlich dem Iridium-Azido-Komplex  $5^{iPr}\text{-Ir}$ . Kleine Signale des Zwischenproduktes, des Nitrido-Komplexes  $10^{iPr}\text{-Ir}$ , können bereits beobachtet werden. Nach 26 Stunden Reaktionszeit stammen die <sup>1</sup>H-NMR-Signale hauptsächlich vom Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$ . Signale vom Azido-Komplex  $5^{iPr}\text{-Ir}$  sind nicht mehr zu beobachten, jedoch beginnen langsam die Signale des Amido-Komplexes  $9^{iPr}\text{-Ir}$  erkennbar zu werden. Nach 53 Stunden Reaktionszeit kann das Verhältnis zwischen dem Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  und dem Amido-Komplex  $9^{iPr}\text{-Ir}$  durch Integration der Dubletts bei 8.42 ppm und 8.60 ppm ungefähr zu 1:1.5 bestimmt werden. Nach 96 Stunden sind in dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur noch die Signale des Amido-Komplexes  $9^{iPr}\text{-Ir}$  zu beobachten.

Ähnlich sieht die Reaktionsverfolgung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktion des Azido-Komplexes  $5^{iPr}\text{-Ir}$  mit  $D_2$  aus. Hier fehlt nur das Signal für die Amido-Protonen bei 5.99 ppm. Zusätzlich beginnt nach der Reaktion des Azido-Komplexes mit molekularem Deuterium zum deuterierten Amido-Komplex das Signal der Imin-Methylgruppe bei 0.98 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum abzunehmen. In Abb. 3.17 sind Ausschnitte der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung abgebildet. Im Spektrum, welches nach 26 Stunden Reaktionszeit aufgenommen wurde,

liegen die Signale des Nitrido-Komplexes  $10^{iPr}\text{-Ir}$  und des Amido-Komplexes  $9^{iPr}\text{-Ir-}^2\text{H}$  im Verhältnis 1.5:1 vor. Nach 53 Stunden sind fast nur noch die Signale des Amido-Komplexes zu beobachten. Das Singulett der Imin-Methylgruppe kann bei 0.98 ppm beobachtet werden und besitzt die gleiche Höhe wie die Dubletts der *iso*-Propyl-Methylgruppen. In dem Spektrum, das nach 96 Stunden Reaktionszeit aufgenommen wurde, ist das Signal der Imin-Methylgruppe ungefähr um die Hälfte kleiner. Es findet somit ein H/D Austausch statt. Die Acidität dieser Protonen wurde von Nüchel bei der Synthese der Methoxido-Komplexe  $2^{\text{Me}}\text{-Rh}$  und  $2^{\text{Me}}\text{-Ir}$  aus dem jeweiligen Chlorido-Komplex in  $d_4$ -Methanol beobachtet.<sup>26</sup> Der Mechanismus des H/D Austauschs wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

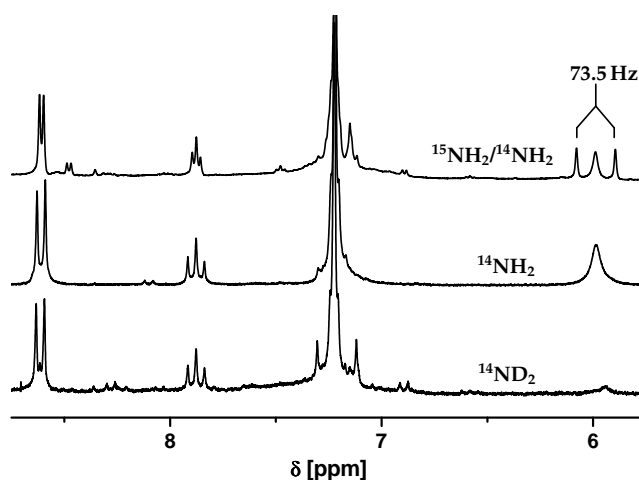


**Abbildung 3.17:** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung des Iridium-Azido-Komplex  $5^{iPr}\text{-Ir}$  mit  $\text{D}_2$ .

In dem  $^1\text{H}$ -NMR- (Sp13) und dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Amido-Komplexes  $9^{iPr}\text{-Ir}$  sind die Signale mit einer  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie in Einklang zu bringen. Die Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind für die Protonen an den Arylsubstituenten, der Imin-Methylgruppen und an den Pyridin-Kohlenstoffatomen  $\text{C}_{\text{py}}(3,5)$  vergleichbar mit denen des Methoxido-Komplexes  $2^{iPr}\text{-Ir}$  und des Azido-Komplexes  $5^{iPr}\text{-Ir}$  (vgl. Sp20). Das Proton an dem Pyridin-Kohlenstoffatom  $\text{C}_{\text{py}}(4)$  zeigt hingegen eine Tieffeldverschiebung zu 7.88 ppm. In dem Methoxido-Komplex  $2^{iPr}\text{-Ir}$  wird diese Resonanz bei 8.33 ppm und in dem Azido-Komplex  $5^{iPr}\text{-Ir}$  bei 8.66 ppm beobachtet. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ähnelt ebenfalls dem von  $2^{iPr}\text{-Ir}$  und  $5^{iPr}\text{-Ir}$  (vgl. Sp21). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Arylsubstituenten, der Imin-Methylgruppen und des Pyridinringes in 3,4,5-Position sind in der gleichen Größenordnung. Unterschiede sind in den chemischen Verschiebungen der Imin-Kohlenstoffatome ( $\text{N}=\text{C}$ ) und der Pyridin-Kohlenstoffatome in 2,6-Position ( $\text{C}_{\text{py}}(2,6)$ ) zu beobachten. Die Resonanzen des Azido-Komplexes  $5^{iPr}\text{-Ir}$  sind mit 171.9 ppm ( $\text{N}=\text{C}$ ) und 162.7 ppm ( $\text{C}_{\text{py}}(2,6)$ ) am stärksten tieffeldverschoben. In dem Methoxido-Komplex  $2^{iPr}\text{-Ir}$  werden diese Signale mit 166.4 ppm ( $\text{N}=\text{C}$ ) und 161.7 ppm ( $\text{C}_{\text{py}}(2,6)$ ) unwesentlich weiter hochfeldverschoben.

ben beobachtet. In dem Amido-Komplex  $9^{iPr}\text{-Ir}$  sind diese beiden Signale im Vergleich sehr stark hochfeldverschoben. Sie werden bei 159.5 ppm (N=C) und 155.0 ppm ( $C_{py(2,6)}$ ) beobachtet. Würden die Verschiebungen dieser beiden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale zu höherem Feld mit der  $\pi$ -Donorstärke der Liganden korrelieren, würde der Amido-Komplex  $9^{iPr}\text{-Ir}$  den stärksten  $\pi$ -Donor-Liganden dieser drei Verbindungen tragen. Der Azido-Komplex mit der stärksten Tieffeldverschiebung den schwächsten.

Die Protonen des Amido-Liganden zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 5.99 ppm ein breites Singulett, welches bei der deuterierten Spezies fehlt. Wird die Reaktion mit dem  $^{15}\text{N}$ -isotopenmarkierten Azido-Komplex  $5^{iPr}\text{-Ir-}^{15}\text{N}$  durchgeführt, erhält man den Amido-Komplex  $9^{iPr}\text{-Ir-}^{15}\text{N}$  mit einer 1:1 Mischung bestehend aus den Isotopologen mit dem  $^{15}\text{NH}_2$ - und dem  $^{14}\text{NH}_2$ -Liganden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird für jedes der beiden Isotopologe ein Signal beobachtet. Für die Protonen, die am  $^{15}\text{N}$ -Isotop gebunden sind, wird ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten  $^1J(^{15}\text{N}/^1\text{H})$  von 73.5 Hz beobachtet. Für die Protonen, die an dem  $^{14}\text{N}$ -Isotop gebunden sind, wird ein quadrupolverbreitertes Singulett beobachtet. Von allen Isotopologen des Amido-Komplexes  $9^{iPr}\text{-Ir}$  ist ein Ausschnitt der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in Abb. 3.18 dargestellt.



**Abbildung 3.18:** Ausschnitt der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $9^{iPr}\text{-Ir}$ ,  $9^{iPr}\text{-Ir-}^2\text{H}$  und  $9^{iPr}\text{-Ir-}^{15}\text{N}$  (8.75 ppm - 5.75 ppm).

Zwischen der  $^1J(^{15}\text{N}/^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten und der Hybridisierung eines Stickstoffatoms wird in organischen Verbindungen eine lineare Abhängigkeit beobachtet. Der prozentuale  $2s(\text{N})$ -Charakter eines Amin-Stickstoffatoms kann mit  $s = 0.43 \cdot |^1J(^{15}\text{N}/^1\text{H})| - 6\%$  berechnet werden.<sup>114</sup> Der  $2s(\text{N})$ -Charakter in dem Amido-Komplex  $9^{iPr}\text{-Ir-}^{15}\text{N}$  würde mit  $2s(\text{N})$  von 25.6% einer  $sp^3$ -Hybridisierung entsprechen. Jedoch konnte Götze diese lineare Abhängigkeit in einer Untersuchung von Organometallamiden nicht bestätigen.<sup>115</sup> Bei dieser Untersu-

chung wurden Amido-Verbindungen der schwereren Elemente der 4. Hauptgruppe (Si, Ge, Sn, Pb) untersucht. Aus den  $^1J(^{15}\text{N}/^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten wurden mit der oben angegebene Gleichung für alle Verbindungen ein prozentualer  $2s(\text{N})$ -Charakter von  $\leq 25\%$  berechnet. Dies würde für eine  $sp^3$ -Hybridisierung des Stickstoffatoms sprechen. Jedoch wurde für einige dieser Verbindungen aus Elektronenbeugungsdaten eine planare Anordnung ermittelt, die mit einer  $sp^2$ -Hybridisierung in Einklang zubringen ist. Es wurde von Götze gefolgert, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der  $^1J(^{15}\text{N}/^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten und der Stickstoff-Hybridisierung bei Organometallamiden nicht beobachtet werden kann, wenn die Elektronegativität der Organometallgruppe merklich von der des Kohlenstoffs abweicht.<sup>115</sup> In der Literatur konnte kein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines vergleichbaren strukturell charakterisierten Übergangsmetall-Komplexes mit einem  $^{15}\text{N}$ -markiertem Amido-Liganden gefunden werden. Da die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Ergebnisse und die folgende Kristallstruktur für eine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Iridiumzentrum und dem Amido-Stickstoffatom sprechen, wird angenommen, dass die lineare Abhängigkeit der Stickstoff-Hybridisierung auch nicht auf Übergangsmetall-Amido-Komplexe übertragen werden. Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Resonanz des Amido-Stickstoffatoms wurde durch eine  $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -HSQC-Messung bei 133 ppm ( $\text{NH}_3$ -Skala)\* erhalten. In Übersichtsartikeln über  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie wird der charakteristische Bereich für Amido-Liganden zwischen 0 ppm und 180 ppm beschrieben.<sup>116,117</sup> Somit liegt das  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signal des Amido-Stickstoffatoms im oberen Bereich der erwarteten Größenordnung.

In dem IR-Spektrum von  $9^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  kann die symmetrische NH-Valenzschwingung ( $\nu_s(\text{NH}_2)$ ) und eine IrN-Valenzschwingung, welche erheblich mit einer Schwingung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe ( $\nu(\text{IrNH}_2)$ ) gekoppelt ist, durch die IR-Spektren der verschiedenen Isotopologe zugeordnet werden.

Die  $^{14}\text{NH}$ -Valenzschwingung unterscheidet sich in ihrer Lage nicht von der des  $^{15}\text{NH}_2$ -Isotopologen. Beide Absorptionen sind als schwache, aber scharfe Banden bei  $3303\text{ cm}^{-1}$  und  $3301\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Der über die Gleichung des harmonischen Oszillators<sup>†</sup> berechnete  $^{14}\text{NH}/^{15}\text{NH}$ -Isotopenshift für  $\nu_s(\text{NH}_2)$  zwischen  $^{14}\text{NH}_2$  und  $^{15}\text{NH}_2$  beträgt  $7\text{ cm}^{-1}$ . Diese Differenz ist jedoch bei einer Messauflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  nicht relevant. Eine wesentlich stärkere Verschiebung der Absorptionsbande wird für den deuterierten Amido-Liganden beobachtet. Der theoretisch berechnete NH/ND-Isotopenshift von  $893\text{ cm}^{-1}$  würde zu einer Verschiebung zu  $2410\text{ cm}^{-1}$  führen. In guter Übereinstimmung mit der Theorie wird die

\*  $\delta(\text{NH}_3)_1 = -380\text{ ppm}$  vs.  $\delta(\text{MeNO}_2)_1$

†  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$ , mit  $\nu \hat{=}$  Frequenz,  $f \hat{=}$  Kraftkonstante,  $\mu \hat{=}$  reduzierte Masse

ND-Valenzschwingung bei  $2425\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\tilde{\nu}(\text{NH}/\text{ND}) = 878\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet. Ein ähnlicher Isotopenshift wird für den Iridium(III)-Phenylamido-Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Ir}-\text{PPh}_3(\text{H})(\text{NHPh})]$  beschrieben. Die NH-Valenzschwingung absorbiert bei  $3357\text{ cm}^{-1}$  und ist damit  $865\text{ cm}^{-1}$  energiereicher als die ND-Valenzschwingung mit  $2492\text{ cm}^{-1}$ .<sup>118</sup>

In Abb. 3.19 ist jeweils ein Ausschnitt der IR-Spektren aller drei Isotopologe

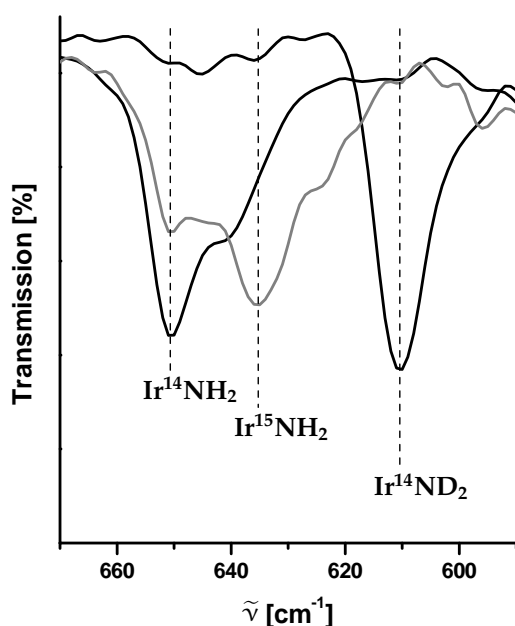


Abbildung 3.19: Ausschnitt der IR-Spektren (KBr) von  $9^i\text{Pr}-\text{Ir}$ ,  $9^i\text{Pr}-\text{Ir}-2\text{H}$  und  $9^i\text{Pr}-\text{Ir}-15\text{N}$ .

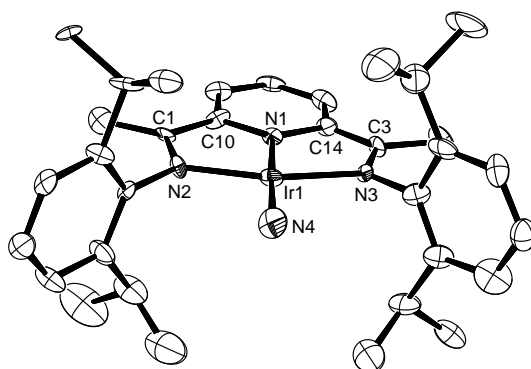
dargestellt. In diesem werden die Metall-Stickstoff-Valenzschwingungen erwartet, die gemäß Bradley und Gitlitz für Übergangsmetall-Amido-Komplexe zwischen  $590\text{ cm}^{-1}$  und  $700\text{ cm}^{-1}$  liegen.<sup>119</sup> In diesem Bereich wird für jedes Isotopolog eine eigene Absorption beobachtet. Die Lage der Bande ist für  $\text{Ir}^{14}\text{NH}_2$  bei  $650\text{ cm}^{-1}$ , für  $\text{Ir}^{15}\text{NH}_2$  bei  $635\text{ cm}^{-1}$  und für  $\text{Ir}^{14}\text{ND}_2$  bei  $610\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Würde hier eine reine IrN-Valenzschwingung vorliegen, sollte für den deuterierten Komplex  $9^i\text{Pr}-\text{Ir}-2\text{H}$  keine und für den Komplex mit dem  $^{15}\text{N}$ -Isotop  $9^i\text{Pr}-\text{Ir}-15\text{N}$  eine Isotopenverschiebung ( $\Delta\tilde{\nu}$ ) von  $21\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten sein. Für eine reine  $\text{NH}_2$ -De-

formationsschwingung würde ein Isotopenshift für  $9^i\text{Pr}-\text{Ir}-2\text{H}$  von  $175\text{ cm}^{-1}$  erwartet, während für die Verbindung  $9^i\text{Pr}-\text{Ir}-15\text{N}$  mit  $1\text{ cm}^{-1}$  keine Änderung zu beobachten sein sollte. Da aber für jedes Isotopologe ein Isotopenshift beobachtet werden kann, muss es sich hier um eine gekoppelte  $\text{IrNH}_2$ -Schwingung handeln. Für diese gekoppelte Schwingung kann ebenfalls über die Gleichung des harmonischen Oszillators\* der Isotopenshift berechnet werden, indem man die  $\text{NH}_2$ -Gruppe als eine Punktmasse betrachtet. Der berechnete  $\text{IrNH}_2/\text{IrND}_2$ -Isotopenshift stimmt mit  $34\text{ cm}^{-1}$  sehr gut mit dem beobachteten Wert von  $40\text{ cm}^{-1}$  überein. Der berechnete  $\text{Ir}^{14}\text{NH}_2/\text{Ir}^{15}\text{NH}_2$ -Isotopenshift von  $18\text{ cm}^{-1}$  ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentell beobachteten Wert von  $15\text{ cm}^{-1}$ . Diese Übereinstimmung zeigt, dass die IrN-Valenzschwingung stark mit anderen Schwingungsmoden der  $\text{NH}_2$ -Gruppe gekoppelt ist.

\*  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$ , mit  $\nu \hat{=}$  Frequenz,  $f \hat{=}$  Kraftkonstante,  $\mu \hat{=}$  reduzierte Masse

Eine ähnliche Beobachtung wurde auch von Extine et al. für die Wolfram(VI)-Amido-Komplexe  $[W(N(CH_3)_2)_6]$  und  $[W(N(CD_3)_2)_6]$  berichtet.<sup>120</sup> Der protische Komplex absorbiert bei  $545\text{ cm}^{-1}$ , während der deuterierte Komplex zu  $466\text{ cm}^{-1}$  verschoben absorbiert. Der beobachtete Isotopenshift konnte ebenfalls nur durch eine gekoppelte Schwingung der WN- und NMe<sub>2</sub>-Gruppen erklärt werden.

Von dem Amido-Komplex **9<sup>i</sup>Pr-Ir** konnte ein geeigneter Einkristall für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Trotz der geringen Qualität des Kristalls\* war die Konstitution eindeutig bestimmbar. In dem Strukturmotiv ist neben dem Pyridin-Diimin-Liganden ein weiterer einfach gebundener Stickstoff-Ligand in der quadratisch-planaren Ebene koordiniert. Die Ortep-Darstellung von **9<sup>i</sup>Pr-Ir** ist in Abb. 3.20 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.6 aufgeführt.



**Abbildung 3.20:** Kristallstrukturmotiv von Komplex **9<sup>i</sup>Pr-Ir** (Ortep-Darstellung; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome nicht mit dargestellt).

**Tabelle 3.6:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **9<sup>i</sup>Pr-Ir** <sup>a)</sup>

Ir1–N1	1.886(13)	Ir1–N3	2.006(11)
Ir1–N2	1.997(12)	Ir1–N4	1.926(15)
N2–C1	1.357(19)	C1–C10	1.43(2)
N3–C3	1.37(2)	C3–C14	1.41(2)
N1–Ir1–N2	80.1(5)	N2–Ir1–N4	101.4(6)
N1–Ir1–N3	79.4(5)	N3–Ir1–N4	99.1(6)

<sup>a)</sup> geschätzte Standardabweichung in Klammern

Das Iridiumzentrum liegt, wie auch in den zuvor vorgestellten Komplexen, in einer quadratisch-planaren Koordination mit einer Winkelsumme von  $360^\circ$ . Diese setzt sich aus zwei gemittelten N–Ir–N-Bindungswinkeln von  $80^\circ$  zwischen

\*  $R_1(F^2 > 2\sigma F^2) = 0.1191$ ,  $\omega R_2(F^2 > 2\sigma F^2) = 0.2510$ ,  $\text{Goof} = 1.164$



dem Pyridin-Stickstoffatom und den Imin-Stickstoffatomen (N1–Ir1–N2 und N1–Ir1–N3) und zwei gemittelten N–Ir–N-Bindungswinkeln von  $100^\circ$  zwischen dem Amido-Stickstoffatom und den Imin-Stickstoffatomen (N2–Ir1–N4 und N3–Ir1–N4) zusammen. Alle vier Ir–N-Bindungslängen entsprechen Ir–N-Einfachbindungen.<sup>1</sup> Die beiden Ir–N-Bindungslängen zu den Imin-Stickstoffatomen sind mit Ir1–N2 1.997(12) Å und Ir1–N3 2.006(11) Å länger als die Ir1–N1-Bindung zum Pyridin-Stickstoffatom mit einem Ir–N-Bindungsabstand von 1.886(13) Å. Der Ir1–N4-Bindungsabstand ist mit 1.926(15) Å für eine Metall-Amido-Bindung sehr kurz. Ein vergleichbarer Komplex, dem  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Metall und dem Amido-Stickstoffatom zugeschrieben werden, ist der quadratisch-pyramidale Iridium(III)-Komplex [(PCP)IrH(NH<sub>2</sub>)]<sup>†</sup> mit einer Ir–N-Bindungslänge von 1.999(4) Å.<sup>121</sup> Hierbei ist jedoch zu beachten, dass das Iridiumzentrum in diesem Komplex in der Oxidationsstufe +III vorliegt und somit nur d<sup>6</sup>-konfiguriert ist.

Die beiden Amido-Wasserstoffatome konnten nicht in der Elektronendichtekarte lokalisiert werden und wurden somit per Hand mit einem N–H-Bindungsabstand von 0.88 Å in die quadratisch-planare Ebene gelegt\*. Die Lage in der quadratisch-planaren Ebene wurde aufgrund der beobachteten Hochfeldverschiebung der <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen (C<sub>py</sub>(2,6); C=N) und der sehr kurzen Ir–N-Bindung gewählt, welches beides  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Iridiumzentrum und dem Amido-Liganden vermuten lässt. Die aus der <sup>1</sup>J(<sup>15</sup>N/<sup>1</sup>H)-Kopplungskonstanten berechnete sp<sup>3</sup>-Hybridisierung des Amido-Stickstoffatoms wurde wegen der ungesicherten linearen Abhängigkeit in Übergangsmetall-Amido-Komplexen nicht berücksichtigt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass aus dem gelösten Rhodium-Azido-Komplex **5<sup>i</sup>Pr-Rh** photochemisch kein molekularer Stickstoff abgespalten werden konnte. Im Gegensatz dazu konnte N<sub>2</sub> aus dem Iridium-Azido-Komplex **5<sup>i</sup>Pr-Ir** thermisch abgespalten werden. Die Synthese des Nitrido-Komplexes **10<sup>i</sup>Pr-Ir** gelang nicht, da stattdessen der Amido-Komplex **9<sup>i</sup>Pr-Ir** erhalten wurde. Auf den Mechanismus der Amido-Bildung wird in Kap. 4.2.1 detailliert eingegangen. Die nasschemische Synthese des Nitrido-Komplexes **10<sup>i</sup>Pr-Ir** ist in den gewählten Lösungsmitteln aufgrund der beobachteten Amido-Bildung nicht möglich.

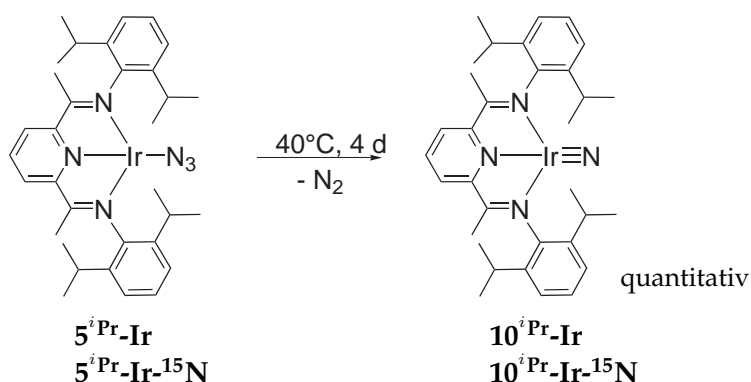
<sup>†</sup> PCP  $\triangleq$   $\eta^3$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-(CH<sub>2</sub>P(<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

\* SHELXL Befehle: DFIX 0.88 0.01 N4 H1 N4 H2; SADI 0.001 Ir1 H1 Ir1 H2; FLAT H1 H2 N4 N3 N2

### 3.2.5 Thermolyse von $5^{iPr}\text{-Ir}$ bei 40 °C

Die thermoanalytischen Untersuchungen zur  $\text{N}_2$ -Abspaltung zeigen, dass der Rhodium-Azido-Komplex  $5^{iPr}\text{-Rh}$  bei 40 °C stabil ist. Der Iridium-Azido-Komplex  $5^{iPr}\text{-Ir}$  unterscheidet sich davon stark. Bei der oben beschriebenen Umsetzung konnte gezeigt werden, dass der Azido-Komplex  $5^{iPr}\text{-Ir}$  in Lösung schon bei Raumtemperatur langsam zerfällt und zum Amido-Komplex  $9^{iPr}\text{-Ir}$  reagiert.

Erwärmt man den Iridium-Azido-Komplex  $5^{iPr}\text{-Ir}$  über vier Tage als lösungsmittelfreien Feststoff in einem Schlenkgefäß mit Teflonverschluss unter Vakuum auf 40 °C, spaltet sich quantitativ  $\text{N}_2$  ab. Als Produkt wird der in Gleichung 3.8 dargestellte, violette Iridium(III)-Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  erhalten. Die Synthese kann analog mit dem  $^{15}\text{N}$ -isotopenangereicherten Azido-Komplex  $5^{iPr}\text{-Ir-}^{15}\text{N}$  durchgeführt werden. Dabei erhält man ein Isotopologengemisch des Nitrido-Komplexes  $10^{iPr}\text{-Ir-}^{15}\text{N}$ , in dem das Nitrido-Stickstoffatom zu 50% aus dem  $^{15}\text{N}$ -Isotop und zu 50% aus dem  $^{14}\text{N}$ -Isotop besteht.



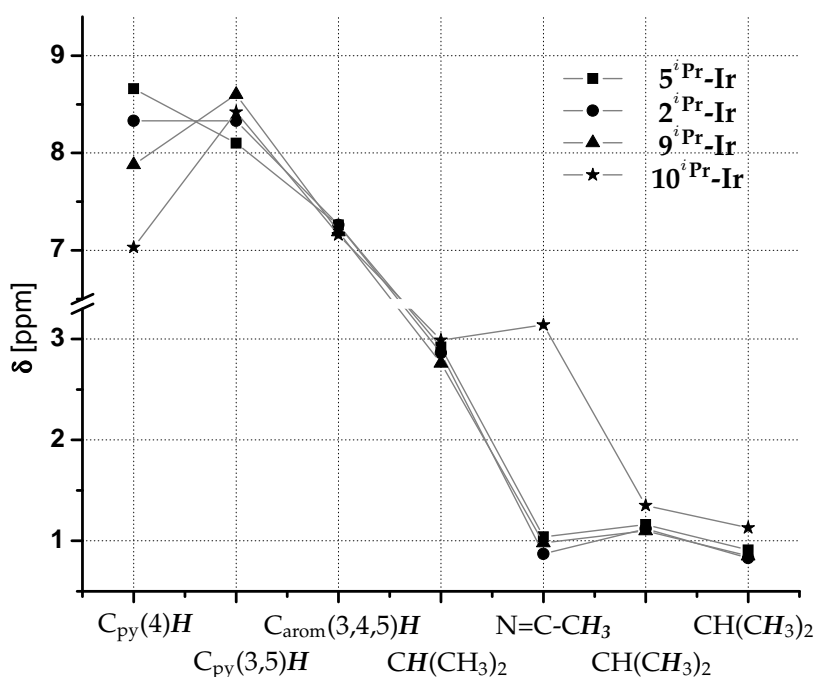
**Gleichung 3.8:** Synthese des terminalen Iridium(III)-Nitrido-Komplexes  $10^{iPr}\text{-Ir}$ .

Der Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  zeigt eine hohe Löslichkeit in THF, Ether und Benzol und ist selbst in Pentan mit sehr wenig THF als Cosolvens löslich. Der Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  ist analog zum Azido-Komplex  $5^{iPr}\text{-Ir}$  in Lösung nicht stabil und reagiert langsam bei Raumtemperatur zum Amido-Komplex  $9^{iPr}\text{-Ir}$ . Ein photochemischer Prozess konnte ausgeschlossen werden, da die Amido-Bildung sowohl im Dunkeln als auch bei Tageslicht abläuft.

Der Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  ist eine diamagnetische Verbindung. Diese Eigenschaft wurde bereits bei der Umsetzung des Azido-Komplexes mit  $\text{H}_2$  belegt, bei welcher der Nitrido-Komplex als Zwischenprodukt auftrat. Wie in den NMR-

Spektren der zuvor vorgestellten Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe, sind in dem  $^1\text{H}$ - (vgl. Sp14) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die Signale mit einer  $C_{2v}$ -Symmetrie in Einklang zu bringen. Somit sollte eine quadratisch-planare Koordination um das Iridiumzentrum vorliegen.

Bei dem Vergleich mit dem Methoxido-, dem Azido- und dem Amido-Komplex ( $2^i\text{Pr-Ir}$ ,  $5^i\text{Pr-Ir}$  und  $9^i\text{Pr-Ir}$ ) zeigt sich ein Unterschied in den  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen der Protonen an dem Pyridinring in 4-Position ( $C_{\text{py}}(4)$ ) und denen der Imin-Methylgruppen (Abb. 3.21). Das Proton  $C_{\text{py}}(4)\text{H}$  weist eine chemische Verschiebung von 7.03 ppm auf. Im Vergleich zu  $2^i\text{Pr-Ir}$ ,  $5^i\text{Pr-Ir}$  und  $9^i\text{Pr-Ir}$  ist diese um 1.3 ppm, 1.6 ppm und 0.9 ppm hochfeldverschoben. Ein noch größer Unterschied wird für die Resonanz der Imin-Methylprotonen festgestellt: In dem Nitrido-Komplex  $10^i\text{Pr-Ir}$  ist diese bei 3.14 ppm zu beobachten. Im Vergleich zu  $2^i\text{Pr-Ir}$ ,  $5^i\text{Pr-Ir}$  und  $9^i\text{Pr-Ir}$  ist die Resonanz von  $10^i\text{Pr-Ir}$  um 2.3 ppm, 2.1 ppm und 2.2 ppm zu tieferem Feld verschoben.

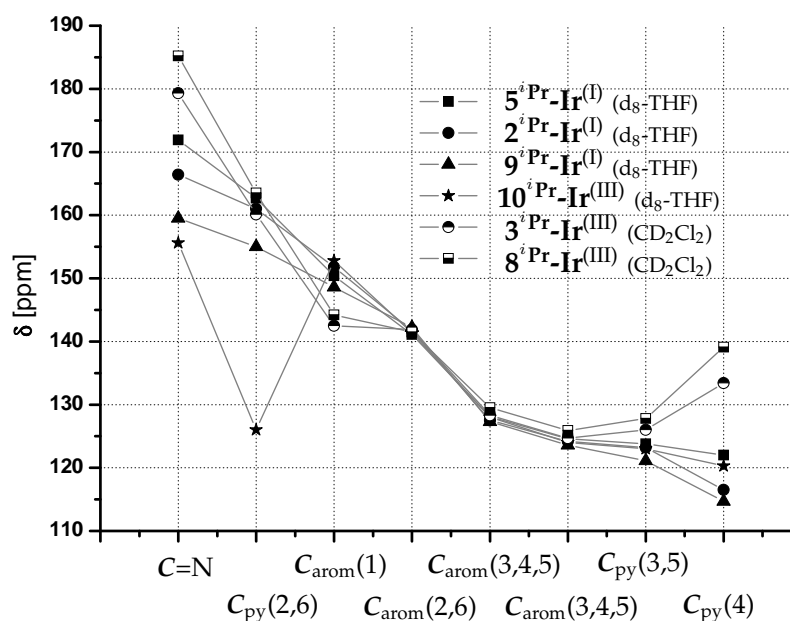


**Abbildung 3.21:** Schematischer Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen der Komplexe  $5^i\text{Pr-Ir}$ ,  $2^i\text{Pr-Ir}$ ,  $9^i\text{Pr-Ir}$ , und  $10^i\text{Pr-Ir}$  ( $d_8\text{-THF}$ ).

Einen ähnlichen Effekt beobachtet man beim Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. In Abb. 3.22 sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen des Azido-  $5^i\text{Pr-Ir}$ , Methoxido-  $2^i\text{Pr-Ir}$ , Amido-  $9^i\text{Pr-Ir}$ , Nitrido-  $10^i\text{Pr-Ir}$ , Methyl-Bistriflato-  $3^i\text{Pr-Ir}$  und des Chlorido-Peroxo-Komplexes  $8^i\text{Pr-Ir}$  schematisch dargestellt.\* Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der oktaedrischen Iridium(III)-Komplexe sind zwar im Unterschied zu den Iri-

\* Die schematische Darstellung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen mit den Verschiebungen der aliphatischen Kohlenstoffatome ist im Spektrenanhang Sp21 zu finden

dium(I)-Komplexen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen worden, jedoch zeigt der Vergleich mit dem Komplex  $[\text{Ir}(\text{Me}_4\text{N}_3)\text{THF}(\text{Cl})_2][\text{SbCl}_6]^*$  dessen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $d_8$ -THF aufgenommen wurde, dass die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen trotz unterschiedlicher Lösungsmittel vergleichbar sind.<sup>66</sup> Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen des Nitrido-Komplexes sind zu den oben aufgeführten quadratisch-planaren Iridium(I)-Komplexen ähnlicher, als zu denen der oktaedrischen Iridium(III)-Komplexe. Da kein weiterer quadratisch-planarer Iridium(III)-Pyridin-Diimin-Komplex bekannt ist, wird die Diskussion der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen im Vergleich zu den Komplexen  $2^i\text{Pr-Ir}$ ,  $5^i\text{Pr-Ir}$  und  $9^i\text{Pr-Ir}$  durchgeführt. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Arylsubstituenten und des Pyridinringes in 3,4,5-Position sind für die quadratisch-planaren Komplexe  $2^i\text{Pr-Ir}$ ,  $5^i\text{Pr-Ir}$ ,  $9^i\text{Pr-Ir}$  und  $10^i\text{Pr-Ir}$  zwar bei vergleichbarem Feld zu beobachten, jedoch sind große Unterschiede für die chemischen Verschiebungen Kohlenstoffatome des Pyridinringes in 2,6-Position ( $C_{\text{py}}(2,6)$ ) sowie für die Imin-Kohlenstoffatome ( $\text{C}=\text{N}$ ) und die der Imin-Methylgruppen ( $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ) zu beobachten.



**Abbildung 3.22:** Schematischer Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der Komplexe  $5^i\text{Pr-Ir}$ ,  $2^i\text{Pr-Ir}$ ,  $9^i\text{Pr-Ir}$ ,  $10^i\text{Pr-Ir}$ ,  $3^i\text{Pr-Ir}$  und  $8^i\text{Pr-Ir}$ .

Hierbei fallen die Unterschiede in den Resonanzen für die Kohlenstoffatome der Imin-Methylgruppe am geringsten aus. Für den Nitrido-Komplex ist diese Resonanz bei 15.4 ppm zu beobachten, während sie für die drei zum Vergleich herangezogenen Komplexe im Mittel um 5 ppm weiter tieffeldverschoben beobachtet werden. Die Resonanz der Imin-Kohlenstoffatome liegt im Nitrido-Komplex mit 155.6 ppm ebenfalls bei höherem Feld. In dem Methoxido-Komplex  $2^i\text{Pr-Ir}$

\*  $\text{Me}_4\text{N}_3$  - 2,6-Bis-[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]-pyridin

wird diese Resonanz um 11 ppm und im Azido-Komplex  $5^i\text{Pr-Ir}$  um 16 ppm weiter tieffeldverschoben beobachtet. Der Unterschied zum Amido-Komplex, dessen Resonanz bei 159.5 ppm liegt, ist hingegen nur 4 ppm. Der größte Unterschied tritt beim Vergleich der chemischen Verschiebung der Pyridin-Kohlenstoffatome  $C_{\text{py}}(2,6)$  auf. Diese Verschiebung wird für den Nitrido-Komplex bei 126.0 ppm beobachtet. Für  $2^i\text{Pr-Ir}$ ,  $5^i\text{Pr-Ir}$  und  $9^i\text{Pr-Ir}$  liegt sie mit 161.0 ppm, 162.7 ppm und 155.0 ppm deutlich tieffeldverschobener. Dieser Unterschied entspricht einer Differenz von 35 ppm, 37 ppm und 29 ppm und ist somit nicht zu vernachlässigen. Eine mögliche Begründung für die Änderungen dieser Verschiebungen könnte eine höhere Elektronendichte im Pyridin-Diimin-Liganden darstellen. Denn dieser Ligand ist als guter Elektronenakzeptor-Ligand bekannt.<sup>26-29</sup> Aus diesem Grund wurde der Pyridin-Diimin-Ligand gewählt, um die hohe Elektronendichte am Iridiumzentrum bei der Koordination des starken  $\pi$ -Donorliganden zu stabilisieren. Die Auswertung der NMR-Daten würde somit eine Zunahme der Akzeptoreigenschaft des Pyridin-Diimin-Liganden von dem Azido-  $5^i\text{Pr-Ir}$ , über den Methoxido-  $2^i\text{Pr-Ir}$  und Amido-  $9^i\text{Pr-Ir}$  zum Nitrido-Komplex  $10^i\text{Pr-Ir}$  zeigen. Die Reihenfolge der  $\pi$ -Donorstärke der Liganden würde somit folgender entsprechen:  $\equiv\text{N} > \text{NH}_2 > \text{OMe} > \text{N}_3$ . Dies würde auch erklären warum die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen des Nitrido-Komplexes mehr denen der Iridium(I)-Komplexe mit einem  $\pi$ -Donor-Liganden ähneln, als denen der Iridium(III)-Komplexe, die keinen  $\pi$ -Donor-Liganden koordiniert haben.

Von dem  $^{15}\text{N}$ -isotopenmarkierten Nitrido-Komplex  $10^i\text{Pr-Ir-}^{15}\text{N}$  wurde ein  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Resonanz des Nitrido-Stickstoffatoms wurde bei 1117 ppm beobachtet ( $\text{NH}_3$ -Skala)\*. Gewöhnlich liegen die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Resonanzen von Nitrido-Komplexen ( $d^n$  mit  $n \leq 3$ ) zwischen 300 ppm und 700 ppm.<sup>117</sup> Das  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signal von  $10^i\text{Pr-Ir-}^{15}\text{N}$  ist demgegenüber stark tieffeldverschoben. Eine ähnlich starke Tieffeldverschiebung konnte für die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Verschiebungen der in der Einleitung vorgestellten  $d^4$ -konfigurierten Eisen- und Ruthenium-Nitrido-Komplexe (Kap. 1.1.2, Abb.1.8) beobachtet werden. Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Resonanzen der Nitrido-Liganden von  $[(\text{TIMEN}^{\text{R}})\text{FeN}][\text{BPh}_4]^{\dagger}$ ,  $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{FeN}]^{\ddagger}$  und  $[(\text{PNP})\text{RuN}]^{\S}$  liegen bei 1121 ppm, 1019 ppm und 960 ppm.<sup>33-35</sup>

Anzumerken ist, dass in der Literatur eine relative Abhängigkeit der Entschirmung eines Nitrido-Stickstoffkerns in Übergangsmetall-Komplexen von der Lage des Metalls im Periodensystem beobachtet wurde. So nimmt die Abschirmung

\*  $\delta(\text{NH}_3)_1 = -380$  ppm vs.  $\delta(\text{MeNO}_2)_1$

†  $\text{TIMEN}^{\text{R}}$  - Tris[2-(3-R-imidazol-2-ylidene)ethyl]amin, R - Mesityl, Xylyl

‡  $\text{L}^{\text{tBu}}$  - Phenyl-tris(1-tert-butylimidazol-2-yliden)borat

§ PNP -  $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}^{\text{tBu}})_2$

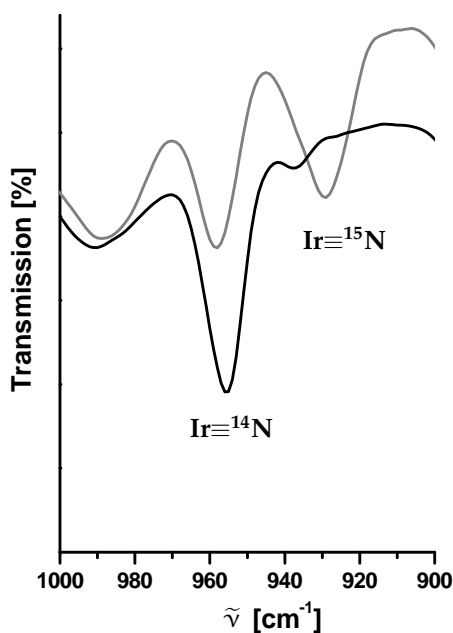
eines Nitrido-Stickstoffkerns in Komplexen mit Übergangsmetallen ( $d^n$  mit  $n \leq 3$ ) der gleichen Periode von links nach rechts und innerhalb einer Gruppe von oben nach unten zu. Aus diesem Grund erfahren normalerweise die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Resonanzen der Nitrido-Stickstoffatome mit Übergangsmetallen, die weiter unten und weiter rechts im Periodensystem stehen, eine schwächere Tieffeldverschiebung.<sup>100,116,122</sup> Die hier beobachtete chemische Verschiebung von  $10^i\text{Pr-Ir}$  liegt sogar in der gleichen Größenordnung wie die der  $d^4$ -konfigurierten Eisen-Nitrido-Komplexe.

Dieser starken Entschirmung des Nitrido-Stickstoffkerns könnte die gleiche Ursache zugrunde liegen wie bei der von Cummins et al. beobachteten Entschirmung der dreifach gebundenen Phosphor- und Kohlenstoff-Liganden in den beiden  $d^0$ -konfigurierten Molybdän-Komplexen  $[(\text{Ar}(^t\text{Bu})\text{N})_3\text{MoCH}]^*$ <sup>123</sup> und  $[(\text{Ar}(^t\text{Bu})\text{N})_3\text{MoP}]^*$ .<sup>124</sup> In beiden Komplexen liegt eine kovalente Mo-C- bzw. Mo-P-Dreifachbindung vor. Durch diese Bindung bedingt wurden in den  $^{13}\text{C}$ - bzw.  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Messungen gleich große Beiträge zum anisotropen Abschirmungstensor entlang der Senkrechten der Mo-C- bzw. Mo-P-Dreifachbindung beobachtet. Die ungewöhnlich hohen Werte konnten mit geringen Energiedifferenzen zwischen dem HOMO ( $\sigma(\text{Mo-C})$  bzw.  $\sigma(\text{Mo-P})$ ) und dem LUMO ( $\pi^*(\text{Mo-C})$  bzw.  $\pi^*(\text{Mo-P})$ ) erklärt werden.

Weiterhin kann zur Charakterisierung von Nitrido-Komplexen die Metall-Stickstoff-Valenzschwingung ( $\nu(\text{M}\equiv\text{N})$ ) herangezogen werden. Die Lage der Bande kann Aufschluss über die Bindungsstärke<sup>†</sup> der  $\text{M}\equiv\text{N}$ -Bindung geben. Die Absorptionsbande von Nitrido-Komplexen mit unbesetzten  $d_{\pi^*}$ -Orbitalen liegt zwischen  $1100\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Durch die Besetzung der  $d_{\pi^*}$ -Orbitale verringert sich die Bindungsordnung. Die Metall-Nitrido-Bindung wird schwächer und die Schwingung energieärmer.<sup>122,125</sup> Die gleiche Tendenz ist zu beobachten, wenn weitere  $\pi$ -Donor-Liganden an einem Metallzentrum koordiniert sind. So liegt die Absorption der Mo-N-Schwingung des Nitrido-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{N})\text{Br}_4]^-$  bei  $1054\text{ cm}^{-1}$ , während die Bande des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{N})\text{F}_4]^-$  mit dem stärkeren  $\pi$ -Donor-Liganden bei  $969\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten ist.<sup>70</sup> Die  $\text{Ir}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung von Komplex  $10^i\text{Pr-Ir}$  wird im IR-Spektrum mit einer Bande von mittlerer Intensität bei  $958\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Durch die  $\text{Ir}\equiv^{15}\text{N}$ -Valenzschwingung der isotopenmarkierten Verbindung  $10^i\text{Pr-Ir-}^{15}\text{N}$  bei  $927\text{ cm}^{-1}$  konnte diese Bande eindeutig zugeordnet werden. Der Bereich der  $\text{Ir}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung der Isotopologen  $10^i\text{Pr-Ir}$  und  $10^i\text{Pr-Ir-}^{15}\text{N}$  ist in Abb. 3.23 dargestellt. Der beobachtete  $\text{Ir}^{14}\text{N}/\text{Ir}^{15}\text{N}$ -

\* Ar - 3,5-Dimethylphenyl

† Eine direkte Korrelation zwischen der Wellenzahl und der Bindungsstärke ist nicht gegeben, da die Frequenz (Wellenzahl) zusätzlich noch von den Massen der schwingenden Atome abhängig ist.



**Abbildung 3.23:** Ausschnitt der IR-Spektren (KBr) von  $10^i\text{Pr-Ir}$  und  $10^i\text{Pr-Ir-}^{15}\text{N}$  mit  $958\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{Ir}\equiv^{14}\text{N}$  und  $927\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{Ir}\equiv^{15}\text{N}$ .

Isotopenshift von  $31\text{ cm}^{-1}$  stimmt mit dem über die Gleichung des harmonischen Oszillators\* berechneten Wert von  $30\text{ cm}^{-1}$  überein. Die Absorption unter  $1000\text{ cm}^{-1}$  ist vermutlich auf eine schwächere Ir–N-Bindung zurückzuführen. Die Lage der  $\text{Ir}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung ist im Vergleich zu den in der Einleitung vorgestellten  $d^4$ -konfigurierten Nitrido-Komplexen des Eisens und Rutheniums (Abb.1.8) wie zu erwarten zu niedrigeren Wellenlängen verschoben. Die  $\text{M}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungen der Nitrido-Komplexe [(TIMEN<sup>R</sup>)-FeN][BPh<sub>4</sub>], [(L<sup>tBu</sup>)FeN] und [(PNP)RuN] absorbieren bei  $1008\text{ cm}^{-1}$ ,  $1028\text{ cm}^{-1}$  und  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Die Valenzschwingung der zweiatomigen Verbindung IrN, welche in der Gasphase erzeugt wurde und keine besetzten  $d_{\pi^*}$ -Orbitale aufweist, liegt mit  $1126\text{ cm}^{-1}$  bei höheren Wellenzahlen.<sup>126</sup>

Der Nitrido-Komplex  $10^i\text{Pr-Ir}$  ist das Reaktionsprodukt der Thermolyse des Azido-Komplexes  $5^i\text{Pr-Ir}$ . Aus diesem Grund sollte eine DSC-Untersuchung des Nitrido-Komplexes der des Azido-Komplexes (Abb. 3.15) ohne Distickstoffabspaltung entsprechen. Demzufolge sollte nur der zweite irreversible Prozess zu beobachten sein. In Abb. 3.24 sind die Ergebnisse der DSC-Untersuchung von  $10^i\text{Pr-Ir}$  graphisch dargestellt. Wie erwartet wird bis zu einer Temperatur von  $130\text{ }^\circ\text{C}$  keine Reaktion beobachtet. Ab  $130\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $190\text{ }^\circ\text{C}$  findet wie bei der DSC-Messung des Azido-Komplexes  $5^i\text{Pr-Ir}$  eine stark exotherme, irreversible Reaktion statt. Diese Beobachtung belegt, dass der erste Prozess der TG/MS- und der DSC-Messung von Komplex  $5^i\text{Pr-Ir}$  der Distickstoffabspaltung und somit der Bildung des Nitrido-Komplexes  $10^i\text{Pr-Ir}$  entspricht. Der zwischen  $140\text{ }^\circ\text{C}$  und  $190\text{ }^\circ\text{C}$  zu beobachtbare Prozess weist bei  $176\text{ }^\circ\text{C}$  ein Minimum auf. Demnach ist dieser Prozess, wie bei der DSC-Messung des Azido-Komplexes  $5^i\text{Pr-Ir}$  exotherm.

\*  $\tilde{\nu}_{\text{Ir}^{15}\text{N}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{Ir}^{14}\text{N}}}{\mu_{\text{Ir}^{15}\text{N}}}} \tilde{\nu}_{\text{Ir}^{14}\text{N}}$  mit  $\mu \hat{=}$  reduzierte Masse,  $\tilde{\nu} \hat{=}$  Wellenzahl

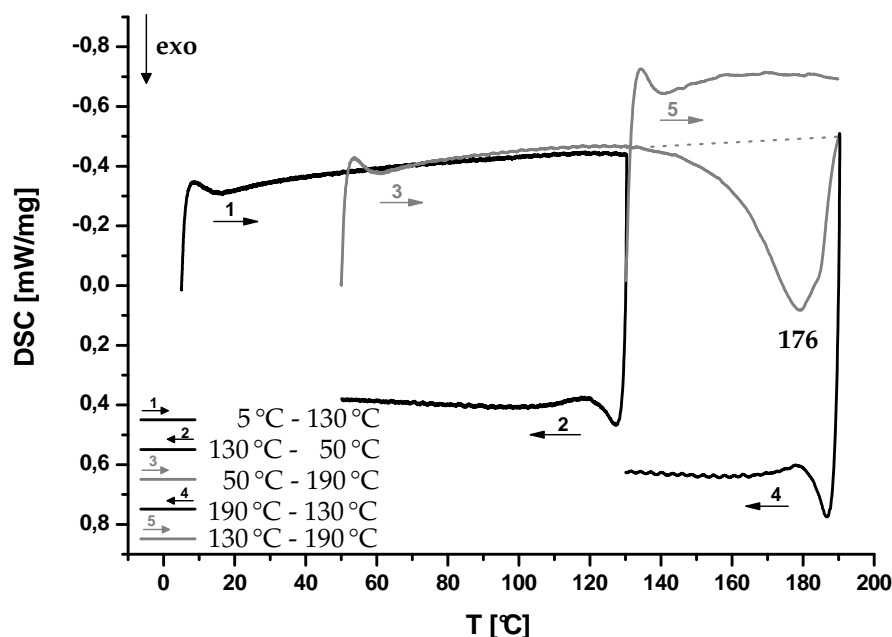
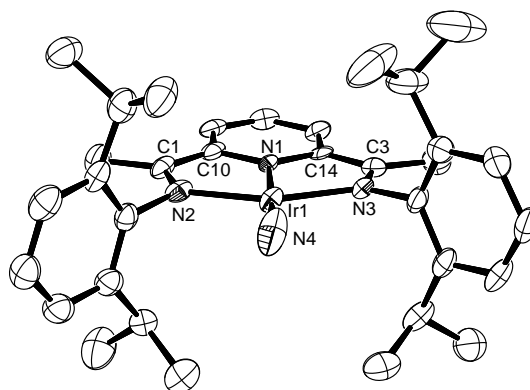


Abbildung 3.24: DSC-Messung von  $10^{iPr}\text{-Ir}$ ; Heizrate 10 K/min

Der Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  konnte weiterhin durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Eine Ortep-Darstellung der Struktur ist in Abb. 3.25 dargestellt. In Tabelle 3.7 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt. Um das Iridiumzentrum liegt eine quadratisch-planare Koordination vor. Die Ir1–N4-Bindung zum Nitrido-Liganden ist mit 1.646(9) Å sehr kurz und entspricht einer Ir–N-Dreifachbindung.<sup>1</sup> Im Vergleich dazu wurde durch Emissions-Spektroskopie für die ligandfreie, zweiatomige Verbindung IrN in der Gasphase eine Bindungslänge von 1.606 Å bestimmt.<sup>126</sup> Der pseudo-tetraedrische  $d^4$ -konfigurierte Ruthenium-Nitrido-Komplex [(PNP)RuN] besitzt in seiner Röntgenstruktur eine in der gleichen Größenordnung liegende Ru–N-Bindungslänge von 1.627(2) Å.<sup>33</sup> Eine Metall-Nitrido-Bindung sollte aufgrund ihres dreifach kovalenten Charakters kürzer als die einer Metall-Oxo- bzw. -Imido-Dreifachbindung sein, da sie nur aus zwei kovalenten und einer dativen Bindung besteht.<sup>1</sup> Als ungefähren Richtwert kann man annehmen, dass die Metall-Dreifachbindung zu einem Oxo- bzw. Imido-Liganden 0.03 Å bis 0.05 Å länger ist als die zu einem Nitrido-Liganden.<sup>1</sup> Die M–O-Bindungslängen der beiden strukturell charakterisierten  $d^6$ -konfigurierten terminalen Oxo-Komplexe des Rheniums<sup>40</sup> und des Platins<sup>41</sup> (Abb.1.9) sind mit 1.756(3) Å und 1.720(18) Å sogar 0.1 Å und 0.07 Å länger als die Ir1–N4-Bindung in  $10^{iPr}\text{-Ir}$ . Ebenso wird die Ir–N-Bindungslänge des Iridium(III)-Imido-Komplexes [Cp\*IrN<sup>t</sup>Bu] mit 1.721(7) Å um 0.9 Å länger beschrieben.<sup>36</sup> Die Pd–O-Bindungslänge des  $d^6$ -konfigurierten Palladium-Oxo-Komplexes ist mit 1.68(3) Å nur 0.03 Å länger und somit im Bereich der Erwartungen.<sup>42</sup>





**Abbildung 3.25:** Kristallstruktur von Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  (Ortep-Darstellung; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome nicht mit dargestellt).

**Tabelle 3.7:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $10^{iPr}\text{-Ir}$  <sup>a)</sup>

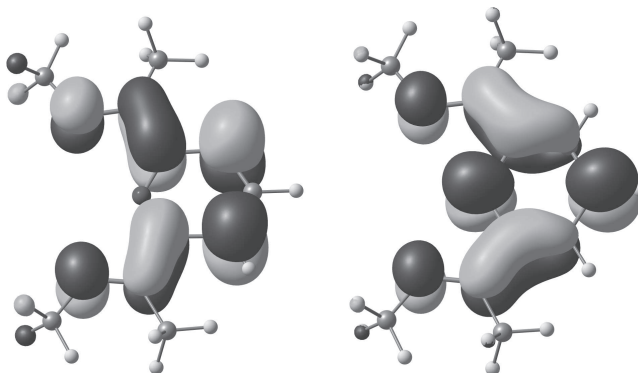
Ir1–N1	2.007(6)	N2–C1	1.321(9)
Ir1–N2	2.006(6)	N3–C3	1.337(9)
Ir1–N3	2.020(6)	C1–C10	1.428(10)
Ir1–N4	1.646(9)	C3–C14	1.421(10)
N1–Ir1–N2	75.2(2)	N2–Ir1–N4	103.6(3)
N1–Ir1–N3	75.4(2)	N3–Ir1–N4	105.8(3)

<sup>a)</sup> geschätzte Standardabweichung in Klammern

Weiterhin ist in dieser Struktur die Zusammensetzung der Winkelsumme von  $360^\circ$  und der lange Ir1–N1-Bindungsabstand zum Pyridin-Stickstoffatom auffällig. In den bisher vorgestellten quadratisch-planaren Komplexen wurden die N–Ir–N-Bindungswinkel vom Pyridin-Stickstoffatom zu den Imin-Stickstoffatomen mit ungefähr  $80^\circ$  beobachtet. In dieser Struktur ist der N1–Ir1–N2- und der N1–Ir1–N3-Winkel mit  $75.2(2)^\circ$  und  $75.4(2)^\circ$  wesentlich kleiner. Dadurch ist die Ir1–N1-Bindungslänge zum Pyridin-Stickstoffatom mit  $2.007(6)$  Å sehr lang und liegt in der Größenordnung der Ir–N-Bindungslängen zu den Imin-Stickstoffatomen (Ir1–N2 und Ir1–N3) die  $2.006(6)$  und  $2.020(6)$  betragen. In den bisher vorgestellten Strukturen wurde der Ir1–N1-Bindungsabstand zum Pyridin-Stickstoffatom mit  $< 1.9$  Å immer als die kürzeste Ir–N-Bindungslänge beobachtet. Die Verlängerung des Ir1–N1-Bindungsabstands zum Pyridin-Stickstoffatom ist vermutlich auf den starken *trans*-Einfluss des Nitrido-Liganden zurückzuführen. Der *trans*-Einfluss in Nitrido-Komplexen kann sogar so stark ausgeprägt sein, dass in der *trans*-ständigen Position kein Ligand mehr koordiniert ist.<sup>70</sup> In der Literatur wird weiterhin als Auswirkung der Koordination eines Nitrido-Liganden in

quadratisch-pyramidalen und oktaedrischen Komplexen von einer Abwinklung der axialen Liganden berichtet.<sup>1,127</sup> Die in Komplex **10<sup>i</sup>Pr-Ir** beobachtete Abwinklung kann auch sterisch bedingt sein, denn die Verlängerung der Ir1–N1-Bindung führt in diesem rigiden dreizähligen Liganden zwangsläufig zu einer Verkleinerung des N2–Ir1–N3-Bindungswinkels. Die Ir–N-Bindungslängen zu den Imin-Stickstoffatomen (Ir1–N2 und Ir1–N3) liegen in der Größenordnung, die auch bei den zuvor vorgestellten, strukturell charakterisierten Komplexen zu beobachten war.

Die Ergebnisse der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie haben bereits aufgrund der Lage der Resonanzen gezeigt, dass der Pyridin-Diimin-Ligand im Nitrido-Komplex als Akzeptor-Ligand fungiert. Dieser Ligand ist dafür bekannt sogar ein bis drei Elektronen vom Metallzentrum aufzunehmen und als anionischer Ligand in diesen Komplexen vorzuliegen.<sup>26–29</sup> Sollte dies im Iridium-Nitrido-Komplex der Fall sein, würde man als Auswirkung des Elektronentransfers Änderungen der Bindungslängen in der Iminfunktion des Liganden beobachten können. Budzelaar et. al. zeigten, dass die Elektronen vom Metallzentrum in die beiden niedrigsten unbesetzten  $\pi^*$ -Orbitale des Pyridin-Diimin-Liganden transferiert werden. Diese  $\pi^*$ -Orbitale sind anteilig an den beiden Iminfunktionen und dem Pyridinring lokalisiert (Abb. 3.26).



**Abbildung 3.26:**  $\pi^*$ -Orbitale des Pyridin-Diimin-Liganden.<sup>27</sup>

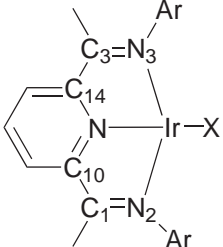
Aufgrund der anti-bindenden Wechselwirkungen zwischen dem Stickstoff- und dem Kohlenstoffatom der Iminfunktion würde die Besetzung des  $\pi^*$ -Molekülorbitals zu einer Verlängerung der C–N-Bindungen (N2–C1 und N3–C3) führen. Weiterhin führen die bindenden Wechselwirkungen des  $\pi^*$ -Molekülorbitals zwischen dem Kohlenstoffatom der Iminfunktion und den Pyridin-Kohlenstoffatomen in *ortho*-Position (C1–C10 und C3–C14) zu einer Bindungsverkürzung. Diese Änderungen der Bindungslängen konnten von Budzelaar et al. durch den Vergleich von Kristallstrukturen verschiedener Pyridin-Diimin-Komplexe mit 3d-

Metallen bestätigt werden.<sup>27</sup> In Tab. 3.8 sind die von Budezelaar et al. angegebenen Bindungslängen des formal neutral ( $L^0$ ), einfach ( $L^{-1}$ ), zweifach ( $L^{-2}$ ) und dreifach ( $L^{-3}$ ) reduzierten Liganden aufgeführt. Die C–N-Bindungslängen werden demnach in 3d-Metall-Komplexen mit einem neutralen Liganden mit 1.28 Å beobachtet und verlängern sich bis hin zu 1.40 Å in Komplexen mit einem dreifach negativ geladenen Liganden. Die C–C-Bindungslängen hingegen sind in einem neutralen 3d-Metall-Komplex 1.50 Å lang und verkürzen sich durch den Elektronentransfer in Komplexen mit einem dreifach negativ geladenen Liganden bis hin zu 1.37 Å. Die Bindungslängen der Pyridin-Diimin-Liganden in 3d-Metall-Komplexen sind nicht mit denen von späten 4d- bzw. 5d-Übergangsmetall-Komplexen vergleichbar. Jedoch wird auch in den C–N- und C–C-Bindungslängen der Iminfunktion in Komplexen mit Metallen aus höheren Perioden der Elektronentransfer beobachtet. Eine vergleichbare Gegenüberstellung von Komplexen mit späten Übergangsmetallen aus höheren Perioden ist derzeit noch nicht in der Literatur beschrieben, da von diesen noch keiner mit einem reduzierten Liganden bekannt ist. Jedoch konnte in dieser Arbeit der Iridium(I)-Nitrosyl-Komplex **12<sup>iPr</sup>-Ir** isoliert und charakterisiert werden, der einen zweifach reduzierten Liganden trägt (Kap. 4.2.2). Deshalb wird an dieser Stelle ein Vergleich des Nitrido-Komplexes mit dem Methoxido- **2<sup>iPr</sup>-Ir**, dem Methyl-Bistriflato- **3<sup>iPr</sup>-Ir** und dem Azido-Komplex **5<sup>iPr</sup>-Ir**, die alle drei einen neutralen Pyridin-Diimin-Liganden tragen und dem Nitrosyl-Komplex **12<sup>iPr</sup>-Ir**, der einen zweifach reduzierten Pyridin-Diimin-Liganden trägt, durchgeführt (Tab. 3.9). Die Bindungslängen der Pyridin-Diimin-Liganden in den Komplexen **2<sup>iPr</sup>-Ir**, **3<sup>iPr</sup>-Ir**, **5<sup>iPr</sup>-Ir** und **10<sup>iPr</sup>-Ir** sind vergleichbar mit literaturbekannten Komplexen, die ebenfalls aus Metallen der höheren Perioden und einem neutralen Pyridin-Diimin-Liganden bestehen.<sup>25,26,66,75,128–130</sup>

**Tabelle 3.8:** Bindungslängen [Å] der Imin-Funktion nach Budezelaar<sup>27</sup>

	N–C <sup>b)</sup>	C–C <sup>c)</sup>
$L^0$	1.28	1.50
$L^{-1}$	1.32	1.44
$L^{-2}$	1.36	1.40
$L^{-3}$	1.40	1.37

**Tabelle 3.9:** Bindungslängen [Å] versch. komplexierter Pyridin-Diimin-Liganden <sup>a)</sup>

	N2–C1	N3–C3	C1–C10	C3–C14	
	<b>2<sup>iPr</sup>-Ir</b>	1.348(11)	1.348(9)	1.434(11)	1.443(11)
	<b>5<sup>iPr</sup>-Ir</b>	1.324(2)	1.323(2)	1.446(3)	1.445(3)
	<b>10<sup>iPr</sup>-Ir</b>	1.321(9)	1.337(9)	1.428(10)	1.421(10)
	<b>12<sup>iPr</sup>-Ir</b>	1.328(6)	1.336(6)	1.387(6)	1.395(6)
	<b>3<sup>iPr</sup>-Ir</b> <sup>b)</sup>	1.311(6)	1.298(7)	1.464(7)	1.478(7)

<sup>a)</sup> geschätzte Standardabweichung in Klammern; <sup>b)</sup> **3<sup>iPr</sup>-Ir** liegt im Gegensatz zu den anderen aufgeführten Komplexen in einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie vor

Bei dem Vergleich sollte jedoch beachtet werden, dass sich die Komplexe sehr voneinander unterscheiden. Der Methoxido-  $2^{iPr}\text{-Ir}$ , der Azido-  $5^{iPr}\text{-Ir}$  und der Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  sind zwar jeweils quadratisch-planare Komplexe mit einem  $\pi$ -Donor-Liganden, jedoch unterscheiden sich diese in der  $\pi$ -Donorstärke des Liganden und in der formalen Oxidationsstufe des Iridiumzentrums. Der Nitrosyl-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  liegt ebenfalls in einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie vor. Jedoch ist in  $10^{iPr}\text{-Ir}$  neben dem reduzierten Pyridin-Diimin-Liganden mit dem Nitrosyl-Liganden ein weiterer  $\pi$ -Akzeptor-Ligand koordiniert. Der Methyl-Bistriflato-Komplex  $3^{iPr}\text{-Ir}$  liegt in einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie vor und trägt weder einen Liganden der für seine  $\pi$ -Akzeptor- noch für seine  $\pi$ -Donor-Eigenschaften bekannt ist. Somit dient  $3^{iPr}\text{-Ir}$  hier zum Vergleich mit einem Komplex indem der Pyridin-Diimin-Ligand am wenigsten als  $\pi$ -Akzeptor-Ligand dienen sollte.

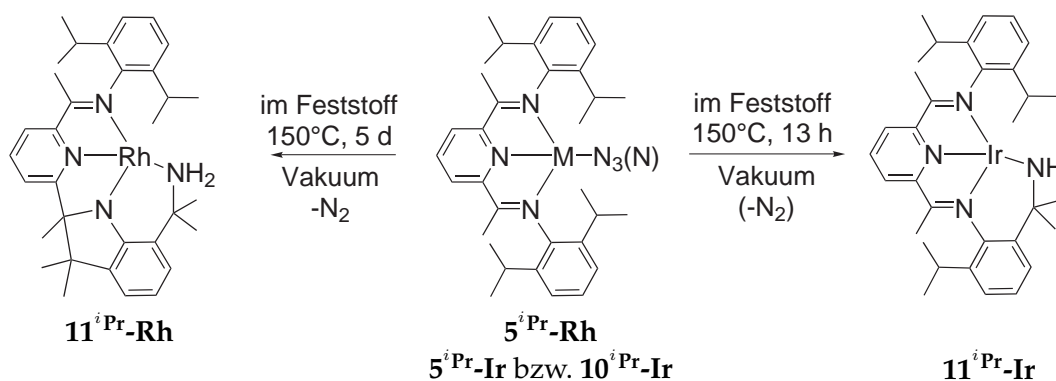
Wie zu erwarten, werden die kürzesten C–N-Bindungslängen in dem Methyl-Bistriflato-Komplex  $3^{iPr}\text{-Ir}$  mit gemittelten 1.305 Å beobachtet. Ebenfalls entsprechen die ein wenig längeren Bindungslängen in den Komplexen mit einem zusätzlichen  $\pi$ -Donor-Liganden den Erwartungen. Die gemittelten C–N-Bindungslängen im Methoxido-  $2^{iPr}\text{-Ir}$ , Azido-  $5^{iPr}\text{-Ir}$  und Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  sind 1.348 Å, 1.324 Å und 1.329 Å lang. Auch in dem Nitrosyl-Komplex  $12^{iPr}\text{-Ir}$  werden die C–N-Bindungslängen in dieser Größenordnung beobachtet, obwohl er keinen  $\pi$ -Donor-Liganden trägt. Die gemittelten C–N-Bindungslängen betragen in  $12^{iPr}\text{-Ir}$  1.332 Å. Für den Methyl-Bistriflato-Komplex  $3^{iPr}\text{-Ir}$  werden für die Iminfunktion nicht nur die kürzesten C–N-Bindungen, sondern auch die längsten C–C-Bindungen beobachtet. Die gemittelten C–C-Bindungen betragen 1.471 Å. Die Komplexe mit  $\pi$ -Donor-Liganden zeigen erwartungsgemäß davon abweichende Längen. In dem Methoxido-  $2^{iPr}\text{-Ir}$  und dem Azido-Komplex  $5^{iPr}\text{-Ir}$ , die beide einen schwächeren  $\pi$ -Donor-Liganden tragen, sind die gemittelten C–C-Bindungslängen bei 1.439 Å und 1.446 Å zu beobachten. In dem Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  sind diese gemittelten Bindungsabstände, aufgrund des stärkeren  $\pi$ -Donor-Liganden 1.425 Å lang. Der größte Unterschied wird jedoch beim Vergleich der Bindungslängen der Iminfunktion des Nitrosyl-Komplexes  $12^{iPr}\text{-Ir}$  beobachtet. Die C–C-Bindungslängen sind hierin im Vergleich zum Methyl-Bistriflato-Komplex  $3^{iPr}\text{-Ir}$  im Mittel um 0.08 Å kürzer und werden bei 1.391 Å beobachtet. Diese enorme Verkürzung im Nitrosyl-Komplex  $12^{iPr}\text{-Ir}$  kann nur durch einen reduzierten Liganden erklärt werden.

Zusammenfassend ist die Darstellung des Iridium-Nitrido-Komplexes  $10^{iPr}\text{-Ir}$  durch die thermische  $\text{N}_2$ -Abspaltung mittels lösungsmittelfreier Reaktionsführung möglich. Die Ir–N-Schwingung besitzt eine geringe Energie und deutet auf

eine relativ schwache Dreifachbindung hin. Der in der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie stark entschirmte Nitrido-Stickstoffkern liefert Hinweise auf eine kovalente achsensymmetrische Dreifachbindung. Einen weiteren Hinweis auf einen Mehrfachbindungscharakter liefert die Kristallstruktur, in welcher ein sehr kurzer Iridium-Nitrido-Bindungsabstand beobachtet wird. Die Bindungsabstände der Iminfunktion im Pyridin-Diimin-Liganden weisen auf einen neutralen Liganden hin. Die  $^1\text{H}$ - und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie liefern zudem Hinweise, dass stabilisierende Wechselwirkungen zwischen dem Iridiumzentrum und den  $\pi^*$ -Orbitalen des Pyridin-Diimin-Liganden auftreten. Folglich können die bisherigen Ergebnisse mit einem  $d^6$ -konfiguriertem Iridiumzentrum, welches einen dreifach gebundenen Nitrido-Liganden trägt, in Einklang gebracht werden. Auf eine genauere Analyse der Bindungsverhältnisse und die daraus resultierende Reaktivität wird in Kap. 4 gesondert eingegangen.

### 3.2.6 Thermolyse von $5^i\text{Pr-Rh}$ , $5^i\text{Pr-Ir}$ und $10^i\text{Pr-Ir}$ bei $150\text{ }^\circ\text{C}$

Der Rhodium-Azido-Komplex  $5^i\text{Pr-Rh}$  sollte der DSC-Messung zufolge bei höheren Temperaturen ebenfalls Distickstoff abspalten. Deshalb wurde  $5^i\text{Pr-Rh}$  als lösungsmittelfreier Feststoff in einem Schlenkgefäß mit Teflonverschluss im Vakuum bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach fünf Tagen konnte eine quantitative Umsetzung zu einem violett gefärbten Feststoff  $11^i\text{Pr-Rh}$  beobachtet werden. Sowohl der Iridium-Azido-Komplex  $5^i\text{Pr-Ir}$  als auch der Nitrido-Komplex  $10^i\text{Pr-Ir}$  sollten ebenfalls den Thermoanalysen zufolge bei höheren Temperaturen zu einem weiteren Produkt reagieren. Beide Komplexe wurden somit in einem Schlenkgefäß mit Teflonverschluss auf  $150\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Hier fand für  $5^i\text{Pr-Ir}$  und  $10^i\text{Pr-Ir}$  gleichermaßen nach zwölf Stunden eine quantitative Umsetzung zu einem violetten Produkt  $11^i\text{Pr-Ir}$  statt. Die beiden unterschiedlichen Reaktionsprodukte, die im folgenden als „tuck-in“-Komplexe bezeichnet werden, sind in Gleichung 3.9 dargestellt.

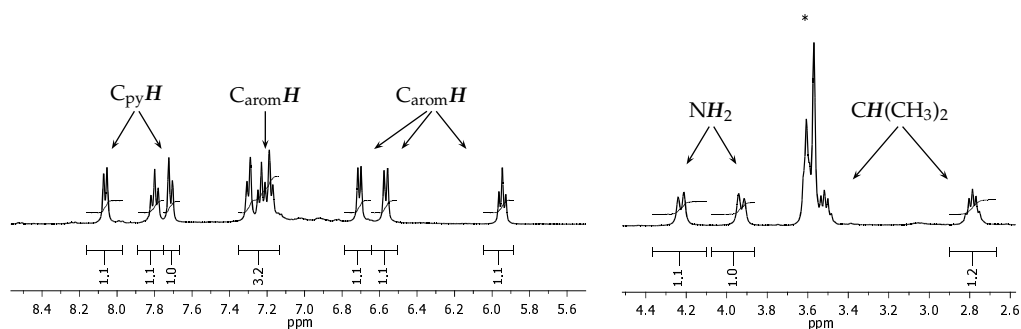


**Gleichung 3.9:** Synthese der Rhodium- und Iridium-„tuck-in“-Komplexe  $11^i\text{Pr-Rh}$  und  $11^i\text{Pr-Ir}$ .

Bei der Thermolyse des Rhodium-Azido-Komplexes **5<sup>iPr</sup>-Rh** blieben die *iso*-Propylsubstituenten einer Arylgruppe unverändert. An den beiden Methingruppen der *iso*-Propylsubstituenten der anderen Arylgruppe fand jeweils eine C–H-Aktivierung statt. Eine der *iso*-Propylgruppen hat eine C–C-Bindung zu dem Kohlenstoffatom der Iminfunktion ausgebildet. Dieses Kohlenstoffatom liegt in dem Produkt demzufolge sp<sup>3</sup>-hybridisiert vor. Dadurch wird das Imin-Stickstoffatom durch die Thermolyse zu einem Amido-Stickstoffatom. Von dem Methin-Kohlenstoffatom der anderen *iso*-Propylgruppe wurde eine neue C–N-Bindung zu dem „Nitrido-Stickstoffatom“ ausgebildet. Dieses Stickstoffatom trägt desweiteren zwei Protonen und liegt somit nach der Reaktion als Amino-Ligand vor. Bei der Thermolyse der Iridium-Komplexe **5<sup>iPr</sup>-Ir** und **10<sup>iPr</sup>-Ir** wurde hingegen ein anderer „tuck-in“-Komplex erhalten. Das Reaktionsprodukt **11<sup>iPr</sup>-Ir** (Gl. 3.9) entstand durch eine C–H-Aktivierung sowie einer N–H- und C–N-Bindungsknüpfung an einer der vier *iso*-Propylgruppen. Der Nitrido-Ligand liegt nach der Reaktion als Amido-Ligand vor. Auf den Mechanismus dieser beiden Reaktionen wird nach der Charakterisierung beider Thermolyseprodukte, **11<sup>iPr</sup>-Rh** und **11<sup>iPr</sup>-Ir**, eingegangen.

Die beiden erhaltenen „tuck-in“-Komplexe **11<sup>iPr</sup>-Rh** und **11<sup>iPr</sup>-Ir** wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale sind in dem für diamagnetische Verbindungen typischen Bereich zu beobachten und sind für beide Komplexe nur noch mit einer C<sub>1</sub>-Symmetrie in Einklang zu bringen (vgl. Sp15 und Sp16). Alle Signale der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren konnten mittels <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-COSY-, <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-HSQC- und <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-HMBC-Spektren den beiden in Gleichung 3.9 dargestellten „tuck-in“-Komplexen **11<sup>iPr</sup>-Rh** und **11<sup>iPr</sup>-Ir** zugeordnet werden.

In dem in Abb. 3.27 dargestellten Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums des Rhodium-„tuck-in“-Komplexes **11<sup>iPr</sup>-Rh** sind nur zwei Septetts der CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Protonen der *iso*-Propylsubstituenten zu beobachten, denen durch Integration jeweils ein Proton zugeordnet werden kann. Desweiteren können den beiden stickstoffgebundenen Protonen die zwei quadrupolverbreiterten Dubletts bei 4.23 ppm und 3.93 ppm zugeordnet werden. Die <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-Kopplungskonstante der Dubletts beträgt jeweils 11 Hz. Für jedes aromatische Proton des Pyridinrings und der beiden Arylsubstituenten ist jeweils ein Signal zubeobachten. Die <sup>1</sup>H-Signale der Protonen des Arylsubstituenten, an dessen *iso*-Propylgruppen die C–H-Aktivierung stattgefunden hat sind am stärksten hochfeldverschoben. Die <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen der Protonen des Pyridinringes sind am stärksten tieffeldverschoben. Mit den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen der zuvor vorgestellten Komplexe kann, aufgrund der intramolekularen Reaktion kein Vergleich angestellt werden.



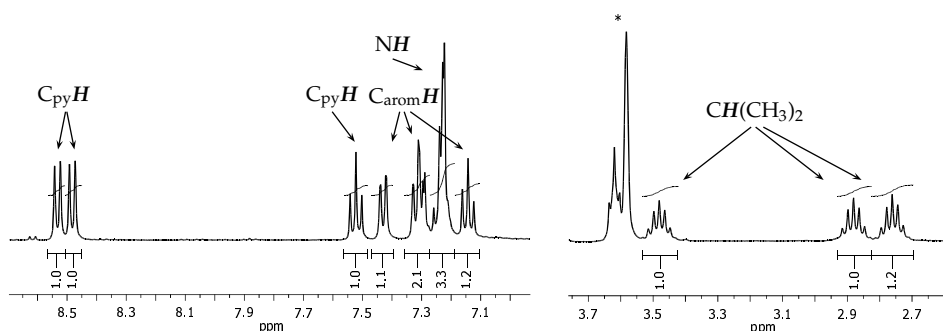
**Abbildung 3.27:** Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $11^{i\text{Pr}}\text{-Rh}$ ; rechts: 8.6 ppm - 5.5 ppm, links: 2.6 ppm - 4.5 ppm; \* THF

Für die aus den NMR-spektroskopischen Daten abgeleitete Struktur von  $11^{i\text{Pr}}\text{-Rh}$  muss bei der Thermolyse des Azido-Komplexes  $5^{i\text{Pr}}\text{-Rh}$  Distickstoff abgespalten worden sein. Diese Annahme konnte durch eine CHN-Analyse bestätigt werden. Für den Azido-Komplex  $5^{i\text{Pr}}\text{-Rh}$  ist theoretisch ein prozentualer Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff von 63.2%, 6.9% und 13.4% zu erwarten, während sich der Gehalt durch die Abspaltung von  $\text{N}_2$  zu 66.2%, 7.2% und 9.4% ändert. Die Elementaranalyse von  $11^{i\text{Pr}}\text{-Rh}$  ergab einen prozentualen Gehalt von 66.2% für Kohlenstoff, 7.2% für Wasserstoff und 8.9% für Stickstoff und stützt somit die vorgeschlagene Struktur.

Bei der Thermolyse des Iridium-Azido-Komplexes  $5^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  muss die Distickstoffabspaltung ebenfalls stattgefunden haben, da sowohl der Azido-Komplex  $5^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  als auch der Nitrido-  $10^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  zu dem Produkt  $11^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  reagieren. Dieser „tuck-in“-Komplex wurde durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$  und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. In Abb. 3.28 sind zwei Ausschnitte des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums dargestellt. Hierin sind drei Septetts für die  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen der *iso*-Propylsubstituenten zu beobachten. Durch Integration kann jedes Septett einem Proton zugeordnet werden. Dies stimmt mit dem vorgeschlagenen Reaktionsprodukt überein, das durch C–H-Aktivierung an einem der Methingruppen der *iso*-Propylsubstituenten entstanden ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $11^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  konnte im Vergleich zum Rhodium-„tuck-in“-Komplex  $11^{i\text{Pr}}\text{-Rh}$  kein separates Signal für ein stickstoffgebundenes Proton beobachtet werden. Der Nachweis des stickstoffgebundenen N–H-Protons war erst durch ein  $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -HSQC-Experiment möglich. Im Spektrum konnte ein Crosspeak zwischen einer  $^{15}\text{N}$ -NMR-Resonanz bei 175.7 ppm ( $\text{NH}_3$ -Skala)\* und dem Multiplett des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums zwischen 7.26 ppm und 7.21 ppm beobachtet werden. Durch Integration kann es einem stickstoffgebundenen Proton

\*  $\delta(\text{NH}_3)_1 = -380$  ppm vs.  $\delta(\text{MeNO}_2)_1$

zugeordnet werden. Die Beobachtung einer  $^{15}\text{N}$ -NMR-Resonanz bei 175.7 ppm kann mit einem Amido-Liganden in Einklang gebracht werden. Für Amido-Liganden ist in der Literatur der Bereich von 0 ppm bis 180 ppm angegeben.<sup>117</sup> Die chemische Verschiebung des Amido-Stickstoffatoms des zuvor vorgestellten Amido-Komplexes **9**<sup>i</sup>Pr-Ir war bei 133.3 ppm zu beobachten. Da in Komplex **11**<sup>i</sup>Pr-Ir das Pyridin-Diimin-Gerüst intakt geblieben ist, sind die Verschiebungen in den  $^1\text{H}$ - und den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in dem gleichen Bereich wie für den Amido-Komplex zubeobachten. Die Signale des Arylsubstituenten, an welchen die C–H-Aktivierung stattgefunden hat, weichen geringfügig ab.

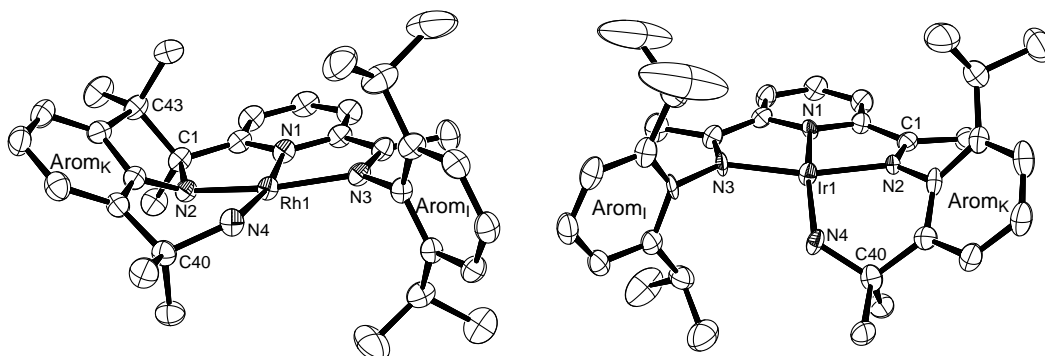


**Abbildung 3.28:** Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **11**<sup>i</sup>Pr-Ir; rechts: 8.7 ppm - 6.9 ppm, links: 3.8 ppm - 2.6 ppm; \* THF

Die mittels der NMR-Spektroskopie ermittelten Strukturvorschläge konnten durch die erhaltenen Röntgenstrukturen der Komplexe **11**<sup>i</sup>Pr-Rh und **11**<sup>i</sup>Pr-Ir bestätigt werden. In Abb. 3.29 (links: **11**<sup>i</sup>Pr-Rh, rechts: **11**<sup>i</sup>Pr-Ir) sind die Ortep-Darstellungen der Strukturen **11**<sup>i</sup>Pr-Rh und **11**<sup>i</sup>Pr-Ir aufgezeigt. In Tab. 3.10 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt. Die Strukturen beider Komplexe zeigen eine quadratisch-planare Koordination um die Metallzentren, wie sich durch die Winkelsumme von  $360^\circ$  belegen lässt. Die Winkelsumme setzt sich aus folgenden Winkeln zusammen: In der Struktur von **11**<sup>i</sup>Pr-Rh ist der N1–Rh1–N2-Bindungswinkel zwischen dem Pyridin-Stickstoffatom und dem Amido-Stickstoffatom mit  $81.4^\circ$  in der gleichen Größenordnung wie der N1–Rh1–N3-Bindungswinkel zwischen dem Pyridin-Stickstoffatom und dem Imin-Stickstoffatom mit  $79.4^\circ$  zu beobachten. In dem Iridium-Komplex sind die Bindungswinkel zwischen dem Pyridin-Stickstoffatom und den Imin-Stickstoffatomen mit N1–Ir1–N2  $80.8^\circ$  und N1–Ir1–N3  $78.7^\circ$  ebenfalls in der gleichen Größenordnung. In beiden Strukturen sind die N2–M–N4-Bindungswinkel mit  $89.5^\circ$  für **11**<sup>i</sup>Pr-Rh und  $93.0^\circ$  für **11**<sup>i</sup>Pr-Ir kleiner als die N3–M–N4-Bindungswinkel mit  $108.7^\circ$  für **11**<sup>i</sup>Pr-Rh und  $106.9^\circ$  für **11**<sup>i</sup>Pr-Ir. In beiden Strukturen steht der Arylsubstituent (Arom<sub>1</sub>), an dessen *iso*-Propylgruppen keine C–H-Aktivierung stattgefunden hat, mit  $85^\circ$  in



$11^{iPr}\text{-Rh}$  und  $82^\circ$  in  $11^{iPr}\text{-Ir}$  annähernd senkrecht zur quadratisch-planaren Ebene. Die Arylsubstituenten ( $\text{Arom}_K$ ), an deren *iso*-Propylgruppen C–H-Aktivierungen stattgefunden haben, weichen hingegen mit Winkeln von  $42^\circ$  in  $11^{iPr}\text{-Rh}$  und  $40^\circ$  in  $11^{iPr}\text{-Ir}$  stärker von der senkrechten Anordnung des intakten Liganden ab.



**Abbildung 3.29:** Kristallstrukturen von links:  $11^{iPr}\text{-Rh}$  und rechts:  $11^{iPr}\text{-Ir}$  (Ortep-Darstellung, Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome nicht mit dargestellt).

**Tabelle 3.10:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von  $11^{iPr}\text{-Rh}$  &  $11^{iPr}\text{-Ir}$  <sup>a)</sup>

Rh1–N1	1.942(3)	Ir1–N1	1.853(6)
Rh1–N2	1.962(3)	Ir1–N2	1.952(7)
Rh1–N3	2.014(3)	Ir1–N3	2.017(7)
Rh1–N4	2.148(3)	Ir1–N4	1.875(7)
N4–C40	1.537(5)	N4–C40	1.464(11)
C1–N2	1.512(11)	C1–N2	1.314(11)
C1–C43	1.590(5)		
N1–Rh1–N2	82.38(12)	N1–Ir1–N2	80.8(3)
N1–Rh1–N3	79.44(12)	N1–Ir1–N3	78.7(3)
N2–Rh1–N4	89.48(12)	N2–Ir1–N4	93.0(3)
N3–Rh1–N4	108.66(12)	N3–Ir1–N4	106.9(3)
Rh1–N4–C40	119.0(2)	Ir1–N4–C40	121.8(5)
RhNNN–Arom <sub>K</sub> <sup>b,c)</sup>	42.29(13)	IrNNN–Arom <sub>K</sub> <sup>c,d)</sup>	39.9(4)
RhNNN–Arom <sub>I</sub> <sup>b,e)</sup>	85.27(10)	IrNNN–Arom <sub>I</sub> <sup>c,e)</sup>	82.2(3)

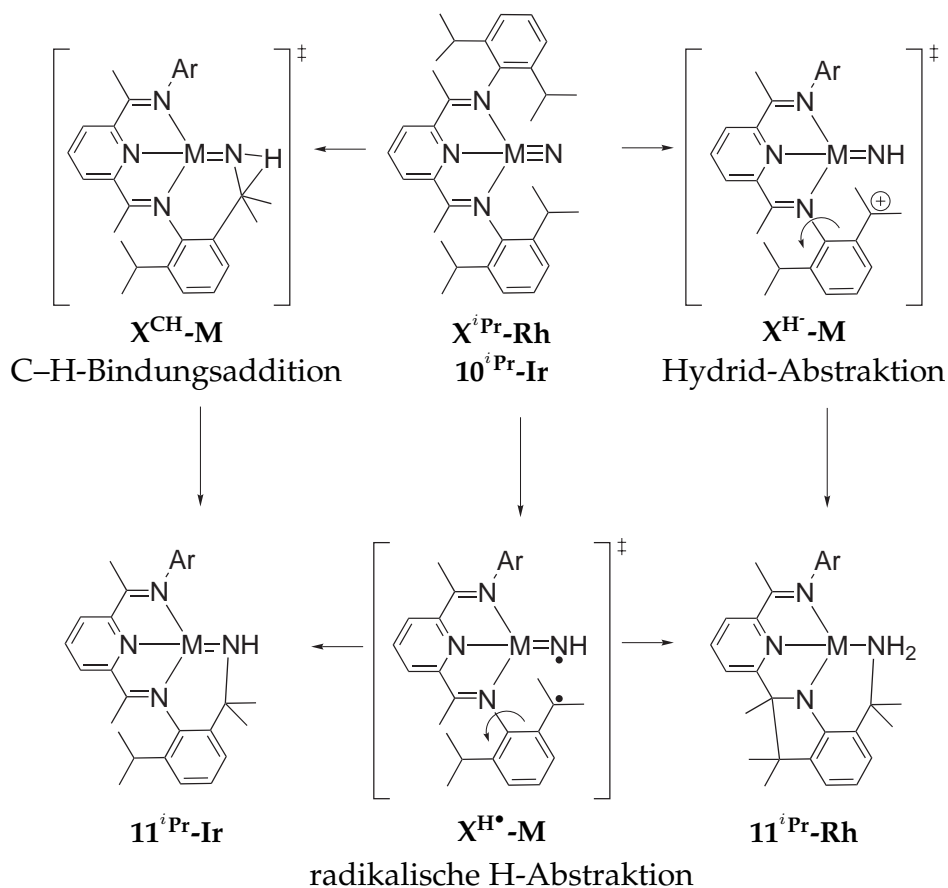
<sup>a)</sup> geschätzte Standardabweichung in Klammern; <sup>b)</sup> Ebene RhNNN aufgespannt durch Rh1–N1–N2–N3–N4; <sup>c)</sup> Ebene Arom<sub>K</sub> aufgespannt durch C40–C41–C42–C43–C44–C45; <sup>d)</sup> Ebene IrNNN aufgespannt durch Ir1–N1–N2–N3–N4; <sup>e)</sup> Ebene Arom<sub>I</sub> aufgespannt durch C30–C31–C32–C33–C34–C35

Die kürzesten M–N-Bindungslängen sind in beiden Strukturen zu den Pyridin-Stickstoffatomen zu finden. Die Rh1–N1-Bindungslänge ist hierbei mit 1.942(3) Å länger als die Ir1–N1-Bindungslänge mit 1.853(6) Å. Die nächst längere N–N-Bindung wird jeweils die zu dem Stickstoffatom, welches die negative Ladung trägt, beobachtet. In Komplex **11<sup>iPr</sup>-Rh** ist dies die Rh1–N2-Bindung zur sekundären Amido-Gruppe mit 1.962(3) Å. In **11<sup>iPr</sup>-Ir** wird die Ir1–N4-Bindung zur primären Amido-Gruppe mit 1.875(7) Å als nächst längere beobachtet. Die Rh–N3-Bindungslänge zum Imin-Stickstoffatom liegt mit 2.014(3) Å in der Größenordnung der bisher beobachteten Rh–N(Imin)-Bindungslängen vergleichbarer Komplexe.<sup>25</sup> Die längste Rh1–N4-Bindungslänge ist die zum Amino-Stickstoffatom mit 2.148(3) Å. Die beiden Ir–N-Bindungslängen zu den intakten Imin-Stickstoffdonoren in Komplex **11<sup>iPr</sup>-Ir** sind mit 1.952(7) Å für Ir1–N2 und 2.017(7) Å für Ir1–N3 unterschiedlich lang.

Bei der Thermolyse im Festkörper der drei Komplexe **5<sup>iPr</sup>-Rh**, **5<sup>iPr</sup>-Ir** und **10<sup>iPr</sup>-Ir** findet eine C–H-Aktivierung und eine C–N-Bindungsknüpfung statt. Die Reaktion des Iridium-Azido-Komplexes **5<sup>iPr</sup>-Ir** verläuft über die Zwischenstufe des Nitrido-Komplexes **10<sup>iPr</sup>-Ir**, wie aus den Thermoanalysen zu entnehmen ist, und führt zum gleichen Reaktionsprodukt **11<sup>iPr</sup>-Ir** wie die Thermolyse des Nitrido-Komplexes **10<sup>iPr</sup>-Ir** selbst. Somit wird angenommen, dass die C–H-Aktivierung durch den mehrfach gebundenen Nitrido-Liganden initiiert wird. Da der Rhodium-Azido-Komplex **5<sup>iPr</sup>-Rh** ebenfalls unter einer C–H-Aktivierung und einer C–N-Bindungsbildung reagiert, wird vermutet, dass der Rhodium-Nitrido-Komplex **X<sup>iPr</sup>-Rh** intermediär gebildet wird. Von intramolekularen C–H-Aktivierungen am Liganden wird in der Literatur häufig berichtet. Hauptsächlich wird hierbei von Imido-Komplexen berichtet, die einen weiteren Liganden mit einer C–H-Bindung in Reichweite des mehrfach gebundenen Liganden tragen.<sup>57,58,131,132</sup>

Die Reaktion des Rhodium-Nitrido-Komplexes **X<sup>iPr</sup>-Rh** verläuft vermutlich nach einem anderen Mechanismus als die Thermolyse des Iridium-Nitrido-Komplex **10<sup>iPr</sup>-Ir**, da ein anderes Reaktionsprodukt entsteht. Bei der Reaktion des Rhodium-Nitrido-Komplexes **X<sup>iPr</sup>-Rh** findet neben der C–N-Bindungsbildung weiterhin noch eine C–C-Bindungsbildung statt, die im Thermolyseprodukt der Iridium-Komplexe **11<sup>iPr</sup>-Ir** nicht beobachtet wird.

Man kann drei verschiedene Reaktionsmechanismen annehmen, die in Abb. 3.30 skizziert sind: Eine C–H-Bindungsaddition einer *iso*-Propylgruppe am Nitrido-Stickstoffatom, eine radikalische H•- oder eine H-Abstraktion am tertiären Kohlenstoffatom der *iso*-Propylgruppe durch den Nitrido-Liganden.

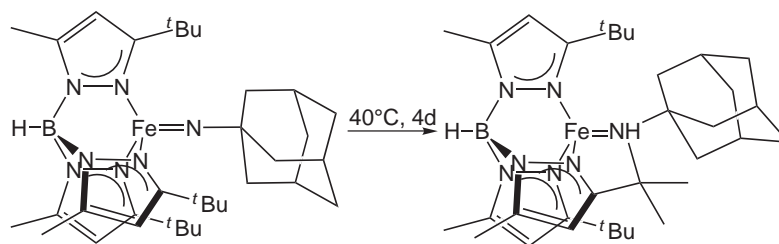


**Abbildung 3.30:** Mögliche Reaktionsverläufe zur Bildung der unterschiedlichen „tuck-in“-Komplexe  $11^{iPr}\text{-Rh}$  und  $11^{iPr}\text{-Ir}$ .

Nimmt man eine C–H-Bindungsaddition am Nitrido-Stickstoffatom an (Abb. 3.30 links), sollte es sich bei dem Reaktionsprodukt ausschließlich um ein dem Iridium-„tuck-in“  $11^{iPr}\text{-Ir}$  entsprechenden Komplex handeln. Eine anschließende C–C-Bindungsbildung zwischen dem tertiären Kohlenstoffatom der *iso*-Propylgruppe mit dem Kohlenstoffatom der Iminfunktion sollte in diesem Fall nicht stattfinden.

Eine intramolekulare C–H-Bindungsaddition eines Liganden durch einen  $\pi$ -Donor-Liganden konnte von Theopold in dem Cobalt(III)-Imido-Komplex  $[\text{Tp}^{tBu,Me}\text{-CoNAd}]^*$  beobachtet werden (Abb. 3.31). Bei der Erwärmung des Imido-Komplexes auf 40 °C über 10 Tage bildet sich der Amino-Komplex durch eine C–H-Aktivierung einer Methylgruppe des *tert*-butylsubstituierten Liganden.<sup>57,58</sup>

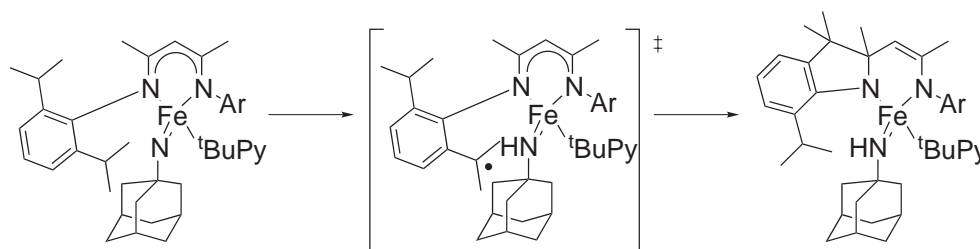
\*  $\text{Tp}^{tBu,Me}$  - Hydrotris(3-*t*Bu,5-Me-pyrazolyl)borate und Ad - Adamantyl



**Abbildung 3.31:** Intramolekulare C–H-Aktivierung durch einen Cobalt(III)-Imido-Komplex.<sup>57,58</sup>

Die radikalische  $\text{H}^\bullet$ -Abstraktion könnte zu beiden Reaktionsprodukten führen (Abb. 3.30 Mitte). Durch die  $\text{H}^\bullet$ -Abstraktion würde ein durch Konjugation mit dem  $\pi$ -System des Aromaten stabilisiertes *iso*-Propylradikal gebildet werden. Dieses *iso*-Propylradikal könnte sofort mit dem  $\text{NH}$ -Radikal rekombinieren und ein dem Iridium-„tuck-in“ entsprechenden Komplex bilden. Alternativ wäre nach der Abstraktion des Wasserstoffatoms eine Drehung um die C–N-Bindung zwischen dem Imin-Stickstoffatom und dem  $\text{C}_{\text{arom}}(1)$  möglich. Durch diese Drehung könnte die C–H-Bindungsaddition der noch intakten *iso*-Propylgruppe an das  $\text{NH}$ -Radikal und die C–C-Bindungsbildung zwischen dem *iso*-Propylradikal und dem Kohlenstoffatom der Iminfunktion stattfinden. Da die Reaktionen zu den unterschiedlichen „tuck-in“-Komplexen selektiv verlaufen, ist der radikalische Mechanismus, der beide Reaktionsprodukte zulassen würde, eher unwahrscheinlich.

Ein radikalischer Mechanismus der „tuck-in“-Bildung wird von Holland in dem Eisen(III)-Imido-Komplex  $[\text{L}^{\text{Me}}\text{FeNAd}(\text{}^t\text{BuPy})]^*$  vermutet (Abb. 3.32). Der Imido-Komplex reagiert bei RT innerhalb weniger Stunden zu dem „tuck-in“-Komplex. Die Substitution der Imin-Stickstoffatome mit den 2,6-Di-*iso*-propylphenylgruppen besitzt eine starke Ähnlichkeit mit den hier vorgestellten Komplexen.



**Abbildung 3.32:** Intramolekulare C–H-Aktivierung durch einen Eisen(III)-Imido-Komplex.<sup>57,58</sup>

\*  $\text{L}^{\text{Me}}$  - 2,4-bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)pent-3-yl,  
Ad - Adamantyl und  $\text{}^t\text{BuPy}$  - 4-tert-Butylpyridin

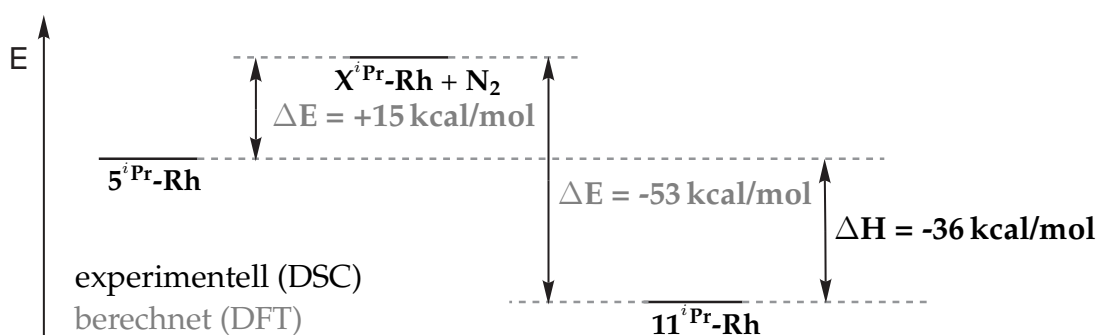
Die C–H-Aktivierung wird durch eine radikalische H•-Abstraktion an der *iso*-Propylgruppe erklärt. Nach einer Drehung um die C–N-Bindung soll das *iso*-Propylradikal unter C–C-Bindungsknüpfung mit dem Kohlenstoffatom der Iminfunktion reagieren. In diesem Fall findet keine Rekombination des *iso*-Propylradikals mit dem Amidoradikal statt. Mit dem radikalischen Mechanismus kann jedoch nicht die unterschiedliche Reaktivität mit 1,4-Cyclohexadien (CHD) und 9,10-Dihydroanthrachinon (DHA) erklärt werden. Die Umsetzung mit CHD führt zur Bildung eines Amido-Komplexes und Benzol ohne „tuck-in“-Bildung. Die Reaktion mit DHA verläuft dagegen ausschließlich zu dem „tuck-in“-Komplex, obwohl bei einem radikalischen Mechanismus die sterische Hinderung keine Rolle spielen sollte.<sup>132</sup>

Bei der dritten Variante, der Hydrid-Abstraktion an der *iso*-Propylgruppe (Abb. 3.30 rechts), sollte das Reaktionsprodukt dem des Rhodium-„tuck-in“-Komplexes entsprechen. Durch die Abstraktion eines Hydrids würde ein durch die Konjugation mit dem  $\pi$ -System des Aromaten stabilisiertes *iso*-Propylkation gebildet werden. Die Bildung des Reaktionsproduktes würde nun, zum einen durch die Reaktion eines elektrophilen *iso*-Propylkations mit der C=N-Doppelbindung und zum anderen durch die hohe Reaktivität des nukleophilen NH-Liganden gegenüber C–H-Bindungen, zu dem Rhodium-„tuck-in“-entsprechenden Komplex führen.

Eine genauere Analyse des Reaktionsverlaufs, insbesondere des Unterschieds zwischen dem Rhodium-  $X^{iPr}\text{-Rh}$  und dem Iridium-Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$ , wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen. Zusammenfassend ist jedoch festzustellen, dass die „beiden“ Nitrido-Komplexe,  $X^{iPr}\text{-Rh}$  und  $10^{iPr}\text{-Ir}$ , die vermutete Reaktivität gegenüber C–H-Bindungen zeigen (Kap. 1.2.1).

### 3.2.7 DFT-Berechnungen zur N<sub>2</sub>-Abspaltung (Teil 2)

Die DFT-Berechnungen in Kap. 3.2.2 bezogen sich auf die Distickstoffabspaltung aus den Azido-Komplexen  $5^{iPr}\text{-Rh}$  und  $5^{iPr}\text{-Ir}$ . In diesem Kapitel werden die Berechnungen\* auf die „tuck-in“-Bildung erweitert und ein Vergleich der berechneten mit den experimentell erhaltenen Energien aus den DSC-Messungen angestellt. Die Berechnungen werden an den Komplexen durchgeführt, die den 2,6-di-*iso*-propylphenylsubstituierten Pyridin-Diimin-Liganden tragen. In Abb. 3.33 sind die erhaltenen Reaktionsenthalpien der DSC-Messung und die Energiedifferenzen der DFT-Berechnungen für den Rhodium-Azido-, Nitrido- und „tuck-in“-Komplex ( $5^{iPr}\text{-Rh}$ ,  $X^{iPr}\text{-Rh}$  und  $11^{iPr}\text{-Rh}$ ) schematisch dargestellt.

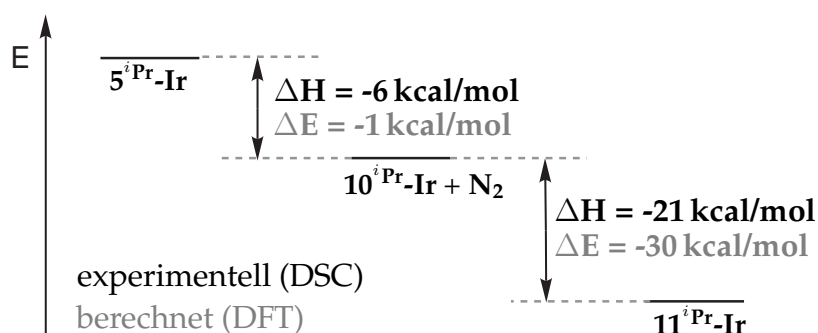


**Abbildung 3.33:** Vergleich der experimentell erhaltenen Reaktionsenthalpien (schwarz) mit den berechneten Energiedifferenzen (grau) der Thermolyse des Rhodium-Azido-Komplexes  $5^{iPr}\text{-Rh}$ .

Der Unterschied der berechneten Energiedifferenzen der Distickstoffabspaltung zwischen den Modellkomplexen mit H-substituiertem Pyridin-Diimin-Ligand und den kompletten Komplexen mit dem 2,6-Di-*iso*-propylphenylsubstituierten Ligand unterscheiden sich nur um 2 kcal/mol. Die Energiedifferenz für die Distickstoffabspaltung aus dem Komplex  $5^{iPr}\text{-Rh}$  beträgt 15 kcal/mol, während diese für den Modellkomplex mit 13 kcal/mol berechnet wurde. Die Energiedifferenz zwischen dem Nitrido-Komplex  $X^{iPr}\text{-Rh}$  und dem „tuck-in“-Komplex  $11^{iPr}\text{-Rh}$  wurde zu -53 kcal/mol berechnet werden. Somit beträgt die berechnete Energiedifferenz zwischen dem Azido-Komplex  $5^{iPr}\text{-Rh}$  und dem „tuck-in“-Komplex  $11^{iPr}\text{-Rh}$  -38 kcal/mol. Diese Differenz ist im Einklang mit der in der DSC-Messung beobachteten Reaktionsenthalpie von -36 kcal/mol.

\* BP-86, def2-SVP: C-, H- und N-Atome des Pyridin-Diimin-Liganden, def2-TZVPP, mit zusätzlicher diffuser Basisfunktion: Ir- und N-Atome des Azido/Nitrido-Liganden, Ir: ECP-60-MWB

In Abb. 3.34 sind die erhaltenen Reaktionsenthalpien der DSC-Messung und die Energiedifferenzen der DFT-Berechnung für die Thermolyse des Iridium-Azido- $5^{iPr}\text{-Ir}$ , über die Stufe des Nitrido- $10^{iPr}\text{-Ir}$  zum „tuck-in“-Komplex  $11^{iPr}\text{-Ir}$ , schematisch dargestellt. Für die Distickstoffabspaltung des 2,6-di-*iso*-propylphenyl-substituierten Komplexes wurde zwischen dem Azido- $5^{iPr}\text{-Ir}$  und dem Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  eine Energiedifferenz von -1 kcal/mol berechnet. Diese Differenz ist vergleichbar mit der Differenz von -1.8 kcal/mol, die für den Modellkomplex mit dem H-substituierten Liganden erhalten werden konnte. Für die Distickstoffabspaltung konnte in der DSC-Messung eine Reaktionsenthalpie von -6 kcal/mol beobachtet werden. Für die Energiedifferenz zwischen dem Nitrido- $10^{iPr}\text{-Ir}$  und dem „tuck-in“-Komplex  $11^{iPr}\text{-Ir}$  wurde ein Wert von -30 kcal/mol berechnet. Diese Energiedifferenz ist etwas höher als die experimentell bestimmte Reaktionsenthalpie der „tuck-in“-Bildung von -21 kcal/mol.



**Abbildung 3.34:** Vergleich der experimentell erhaltenen Reaktionsenthalpien (schwarz) mit den berechneten Energiedifferenzen (grau) der Thermolyse des Iridium-Azido-Komplexes  $5^{iPr}\text{-Ir}$ .

Die theoretischen Werte des H-substituierten Modellkomplexes sind sowohl mit den theoretischen als auch mit den experimentellen Werten der Rhodium- und der Iridium-Komplexe mit dem 2,6-di-*iso*-propylphenylsubstituierten Pyridin-Diimin-Liganden in Einklang zu bringen. Dies spricht für eine gute Beschreibung der Rhodium- und der Iridium-Komplexe durch die gewählte Methode und die gewählten Modellkomplexe.

## 4 Iridium-Nitrido-Komplex $10^i\text{Pr-Ir}$

### 4.1 Bindungsverhältnisse

Der Iridium-Nitrido-Komplex  $10^i\text{Pr-Ir}$  ist durch die bisher vorgestellte Analytik mit einem dreifach gebundenen Nitrido-Liganden ( $\text{N}^{3-}$ ) in Einklang zu bringen. Diese Annahme wird insbesondere durch den sehr kurzen Ir–N-Bindungsabstand in der Kristallstruktur, der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Resonanz des Nitrido-Liganden und der Ir–N-Valenzschwingung im IR-Spektrum gestützt. Um weitere Hinweise für die  $d^6$ -Konfiguration zu erhalten, wurde der Iridium-Nitrido-Komplex mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS) untersucht.

Durch Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) können die Bindungsenergien (B.E.) der kernnahen Elektronen aus den verschiedenen Zuständen der betrachteten Elemente bestimmt werden. Dabei beeinflusst nicht nur die formale Oxidationsstufe des betrachteten Atoms, sondern auch die Art und Anzahl der benachbarten Atome, sowie deren Koordinationsgeometrie die Höhe der Bindungsenergie. Die Auswirkung dieser einzelnen Phänomene ist oft sehr unterschiedlich. Ein Rückschluss des Ausmaßes eines Phänomens auf die beobachtete Summe der Effekte ist nur dann möglich, wenn alle Parameter, außer der zu beobachtende, konstant gehalten werden. Will man die formale Oxidationsstufe eines Zentralmetalls in einem Komplex untersuchen, sollte deshalb ein Vergleich mit sehr ähnlichen Komplexen angestellt werden.<sup>133,134</sup> Bei der Bestimmung der Bindungsenergie der Elektronen mittels XPS-Spektroskopie bietet sich für Iridium-Komplexe der 4f-Zustand an. Dieser ist aufgrund der Spin-Bahnkopplung in den  $4f_{7/2}$ - und den  $4f_{5/2}$ -Zustand aufgespalten.

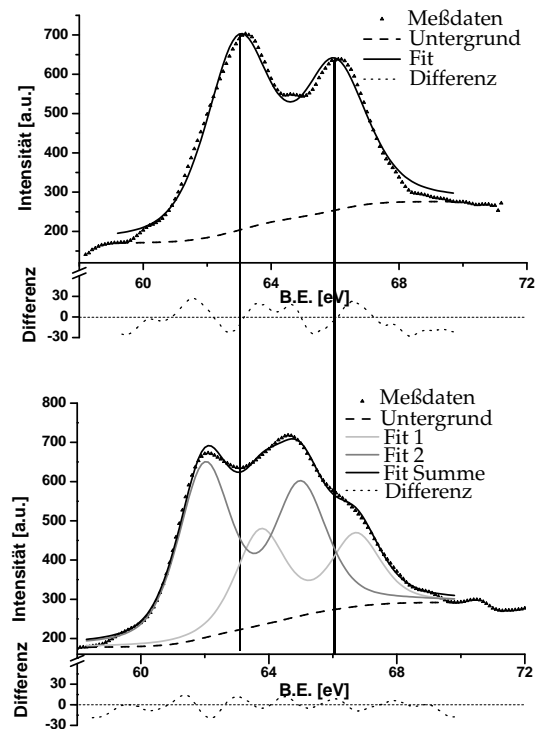
Von Bremser und Leigh wurden durch die XPS-Spektroskopie verschiedene 4d- und 5d-Übergangsmetall-Komplexe mit den formalen Oxidationsstufen +III und +IV untersucht.<sup>133</sup> Die Bindungsenergien der 4f- bzw. der 3d-Zustände der Zentralmetalle in den untersuchten Komplexen der formalen Oxidationsstufe +III sind im Vergleich 1-2 eV niedriger als für jene in der formalen Oxidationsstufe +IV. Für die untersuchten Iridium-Komplexe beträgt die Bindungsenergie der Elektronen des  $4f_{7/2}$ -Zustands in *fac*- $[\text{Ir}^{(\text{III})}\text{Cl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  62.7 eV während sie in  $[\text{Ir}^{(\text{IV})}\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  63.7 eV beträgt. Der Unterschied einer Oxidationsstufe entspricht in diesem Beispiel für die Iridium-Komplexe einer Verschiebung der Bindungsenergie um 1.0 eV.<sup>133</sup>



Von Copperthwaite et al. wurden verschiedene Iridium-Komplexe der formalen Oxidationsstufen +I und +III untersucht. Hierbei wurden z.B. die Bindungsenergien der Elektronen des  $4f_{7/2}$ -Zustandes der Komplexe  $[\text{Ir}^{(I)}(\text{phen})(\text{cod})\text{I}]$  und  $[\text{Ir}^{(I)}(\text{phen})(\text{cod})\text{Cl}]$  zu 62.4 eV und 62.7 eV bestimmt, während die Bindungsenergie von  $[\text{Ir}^{(III)}(\text{phen})(\text{cod})\text{CH}_3\text{I}]^*$  und  $[\text{Ir}^{(III)}(\text{phen})(\text{cod})\text{Cl}_2]\text{Cl}^*$ , die beide die formale Oxidationsstufe +III tragen, 64.2 eV und 64.6 eV aufweisen. Dies entspricht für den formalen Wechsel der Oxidationsstufe um 2 Einheiten einem Unterschied von 1.8 eV und 1.9 eV.<sup>135</sup>

Die ermittelten Bindungsenergien der Iridium(III)-Komplexe von Copperthwaite sind höher als die der Iridium(IV)-Komplexe von Bremser und Leigh. In beiden Fällen konnte aufgrund der Vergleichbarkeit der Komplexe für die Bindungsenergie der Elektronen des  $4f_{7/2}$ -Zustands in den formal höher oxidierten Iridiumzentren ein höherer Wert beobachtet werden.

Zur Ermittlung der formalen Oxidationsstufe des Iridium-Nitrido-Komplexes  $10^i\text{Pr-Ir}$  wurde ein XPS-Spektrum der 4f-Zustände aufgenommen. Zum Vergleich mit einem ähnlichen Komplex der formalen Oxidationsstufe +I wurde ein Spektrum der 4f-Zustände des Chlorido-Komplexes  $1^i\text{Pr-Ir}$  aufgenommen. Beide Spektren sind in Abbildung 4.1 dargestellt (oben:  $10^i\text{Pr-Ir}$ , unten:  $1^i\text{Pr-Ir}$ ). Die Probenpräparation konnte leider nur an der Atmosphäre durchgeführt werden. Aufgrund dessen ist im Spektrum des Chlorido-Komplexes  $1^i\text{Pr-Ir}$  eine weitere Spezies zu sehen, vermutlich der durch die Reaktion mit Luftsauerstoff gebildete Peroxo-Chlorido-Komplex  $8^i\text{Pr-Ir}$ . Der Iridium-Nitrido-Komplex  $10^i\text{Pr-Ir}$  ist während des kurzen Kontaktes mit der Atmosphäre bei der Probenpräparation stabil.



**Abbildung 4.1:** XPS-Spektren der Ir 4f-Zustände des Iridium-Nitrido-Komplexes  $10^i\text{Pr-Ir}$  (oben) und des Iridium-Chlorido-Komplexes  $1^i\text{Pr-Ir}$  (unten).

\* phen - 1,10-Phenanthrolin, cod - cis-1,5-Cyclooctadien

In dem Chlorido-Komplex  $1^{iPr}\text{-Ir}$ , in welchem das Iridiumzentrum formal in der Oxidationsstufe +I vorliegt, weisen die Elektronen des  $4f_{7/2}$ -Zustandes eine Bindungsenergie von 62.0 eV auf. Für den Nitrido-Komplex, in welchem das Iridiumzentrum formal um zwei Stufen höher oxidiert vorliegen sollte, ist für die Elektronen eine erwartungsgemäß höhere Bindungsenergie des  $4f_{7/2}$ -Zustandes von 63.1 eV zu beobachten. Im Vergleich zu den vorangehenden Beispielen ist eine Differenz von 1.1 eV für einen Wechsel von zwei Oxidationsstufen recht gering. Die Bindungsenergie der Elektronen des  $4f_{7/2}$ -Zustandes des vermeintlichen Peroxo-Chlorido-Komplexes  $8^{iPr}\text{-Ir}$ , welcher ebenfalls eine formale Oxidationsstufe von +III besitzt, beträgt 63.8 eV. Diese Differenz von 1.8 eV entspricht eher einem formalen Oxidationsstufenwechsel von zwei Einheiten. Da der Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  jedoch ein diamagnetischer Komplex ist, muss das Iridiumzentrum mit einer geraden Elektronenkonfiguration vorliegen. Die höhere Bindungsenergie spricht somit eher für ein  $d^6$ - als für ein  $d^8$ -konfiguriertes Iridiumzentrum.

Eine weitere Methode um Hinweise der formalen Oxidationsstufe zu erhalten, ist die Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS). Bei dieser Methode werden ebenfalls kernnahe Elektronen aus ihren Zuständen herausgeschlagen. Diese kernnahen Elektronen werden dabei in unbesetzte Zustände bzw. ins Kontinuum promoviert. Die entstehenden charakteristischen Absorptionskanten werden nach dem Ursprungszustand der promovierten Elektronen benannt. Die Spektren der Röntgen-Absorptions-Spektroskopie werden in Transmission aufgenommen. Es wird die Intensität der eingestrahnten Röntgenphotonen vor ( $I_0$ ) und nach dem Durchgang durch die Probe ( $I$ ) der Schichtdicke  $d$  in Abhängigkeit der Photonenenergie registriert. Die nötige Energie zur Promotion der Elektronen ist wie bei der XPS-Spektroskopie nicht nur von der Ladung des untersuchten Elementes abhängig, sondern auch von der Art und Anzahl der umgebenen Atome sowie deren Anordnung.<sup>134</sup> Bei dieser Methode ist somit nur ein Vergleich zwischen ähnlichen Komplexen möglich. Es gilt die Faustregel, dass bei Erhöhung der Oxidationsstufe um eine Einheit das Kantensignal eine Verschiebung von 1 eV zu höherer Energie erfährt.<sup>31, 136–138</sup> Aus dem Bereich nahe des Kantensignals (-10 eV - +40 eV, XANES\*) können tendenzielle Aussagen zur formalen Oxidationsstufe und zur Koordinationsgeometrie des untersuchten Elements getroffen werden. Aus der Feinstruktur des abklingenden Signals bis +1000 eV oberhalb des Kantensignals kann die nähere Koordinationsphäre des untersuchten Elements bestimmt werden (EXAFS†). Viele der Komplexe, die nicht durch Einkristallröntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden konnten, wer-

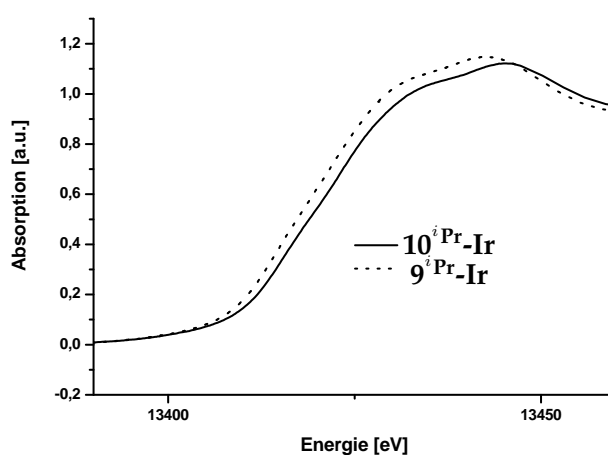
\* XANES - X-ray absorption near edge structure

† EXAFS - extended X-ray absorption fine structure

den mittels XAS-Spektroskopie untersucht. Somit stellt die EXAFS-Spektroskopie eine Alternative zur Einkristallröntgenstrukturanalyse dar. Die Untersuchung an leichteren Übergangsmetallen wird im allgemeinen an dem K-Kantensignal durchgeführt. Für Elemente mit höheren Ordnungszahlen werden meistens die L-Kanten vermessen.<sup>134</sup>

So konnte z.B. von Wieghardt et al. für einen Eisen(VI)-Nitrido-Komplex durch das K-Kantensignal zum einen der sehr kurze Fe–N-Bindungsabstand ermittelt, zum anderen eine Verschiebung des Kantensignals von 1 eV bezüglich eines vergleichbaren Eisen(V)-Nitrido-Komplexes beobachtet werden.<sup>137</sup> Ein weiterer mit der XAS-Technik durchgeführter Vergleich von Wieghardt et al. zwischen einem Eisen(V)-Nitrido-Komplex und einem formal zwei Oxidationsstufen niedrigeren Eisen(III)-Azido-Komplex zeigte für das K-Kantensignal eine Verschiebung von 2 eV.<sup>136</sup>

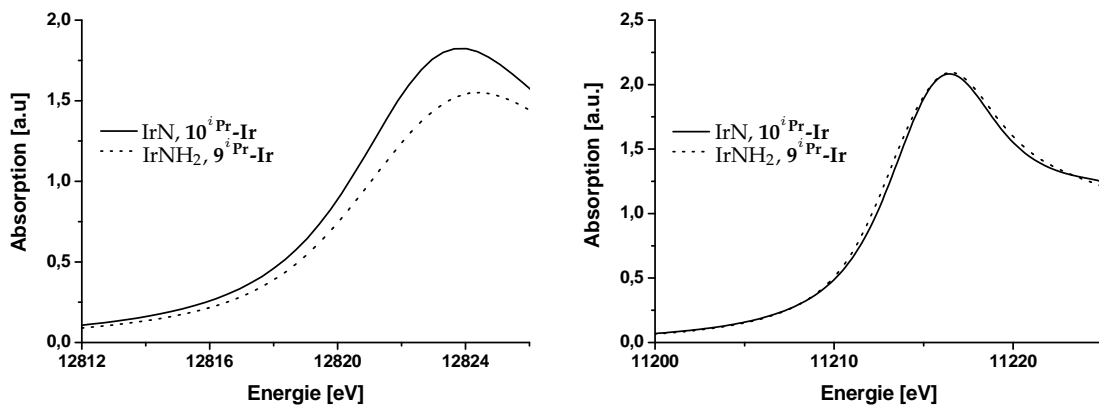
Bei der Vermessung der L-Kantensignale kann aus der  $L_I$ -Kante ein Rückschluss auf die formale Oxidationsstufe getroffen werden, da aufgrund der Dipol-Auswahlregel, die Promotion aus dem  $2s$ -Zustand in die äußeren  $p$ -Zustände erfolgt. Bei den  $L_{II}$ - und  $L_{III}$ -Kantensignalen findet die Anregung in die dipolerlaubten  $d$ - und  $s$ -Zustände statt. Für Übergangsmetalle, in denen unbesetzte  $d$ -Orbitale vorhanden sind, können somit Aussagen über das Ligandenfeld getroffen werden. Von dem Iridium-Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  wurden die  $L_I$ -,  $L_{II}$ - und  $L_{III}$ -Kantensignale aufgenommen. Als vergleichbarer Komplex mit der formalen Oxidationsstufe +I wurde der Amido-Komplex  $9^{iPr}\text{-Ir}$  herangezogen. In Abb. 4.2 ist das XANES-Signal der  $L_I$ -Kante des Iridiumzentrums ( $2s \rightarrow 6p$ ) dargestellt.



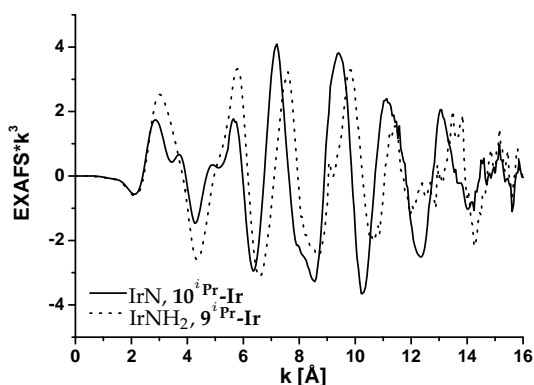
**Abbildung 4.2:** XANES-Signal der  $L_I$ -Kante des Iridium-Amido- $9^{iPr}\text{-Ir}$  und des Iridium-Nitrido-Komplexes  $10^{iPr}\text{-Ir}$ .

Der Nitrido-Komplex  $10^i\text{Pr-Ir}$  besitzt im Gegensatz zum Amido-Komplex  $9^i\text{Pr-Ir}$  für die Promotion aus dem  $2s$ -Zustand eine um  $\sim 1.5\text{ eV}$  höhere Energie. Diese höhere Energie spricht für eine höhere Oxidationsstufe des Iridiumzentrums im Nitrido-Komplex. Somit sollte das Iridiumzentrum im Nitrido-Komplex mit einer formalen Oxidationsstufe  $> +\text{I}$  vorliegen.

In Abb. 4.3 ist der kantennahe Bereich des  $L_{\text{II}}$ - ( $2p_{1/2} \rightarrow 5d$ , links) und des  $L_{\text{III}}$ -Kantensignals ( $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ , rechts) dargestellt. Für diese Übergänge, die charakteristisch für Effekte bezüglich des Ligandenfeldes sind, werden zwischen den Spektren des Amido- und des Nitrido-Komplexes kaum Unterschiede festgestellt. Ein kleiner Unterschied von  $0.2\text{ eV}$  wird bei dem  $L_{\text{II}}$ -Kantensignal beobachtet. In dem Signal der  $L_{\text{III}}$ -Kante ist kein Unterschied zwischen den beiden Komplexen zu beobachten. Die Aufspaltung des Ligandenfeldes der beiden Komplexe scheint somit sehr ähnlich zu sein.



**Abbildung 4.3:** XANES-Signal der  $L_{\text{II}}$ - (links) und  $L_{\text{III}}$ -Kante (rechts) des Iridium-Amido-Komplexes  $9^i\text{Pr-Ir}$  und des Iridium-Nitrido-Komplexes  $10^i\text{Pr-Ir}$ .



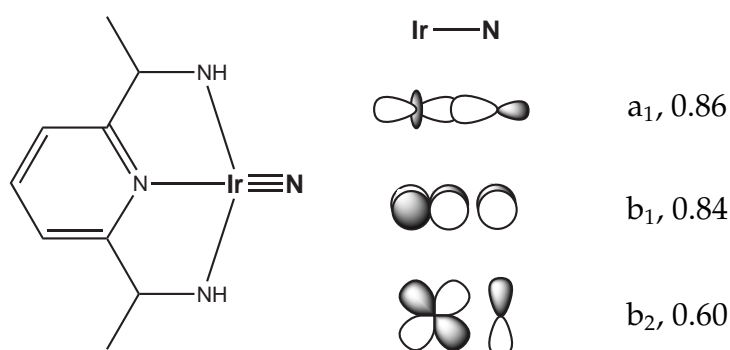
**Abbildung 4.4:** EXAFS-Spektrum des Iridium-Amido-  $9^i\text{Pr-Ir}$  und des Iridium-Nitrido-Komplexes  $10^i\text{Pr-Ir}$ .

In Abb. 4.4 ist die EXAFS-Funktion des  $L_{\text{III}}$ -Kantensignals des Iridium-Amido-  $9^i\text{Pr-Ir}$  und des Iridium-Nitrido-Komplexes  $10^i\text{Pr-Ir}$  dargestellt. In der EXAFS-Funktion wird bedingt durch den kürzeren Ir-N-Abstand für den Nitrido-Komplex eine höhere Frequenz beobachtet. Die Amplitude des Signals, welche proportional zur Anzahl der rückstreuenden Atome ist, liegt für beide Komplexe in der gleichen Größenordnung. Dies ist im Einklang mit den Molekülstrukturen der

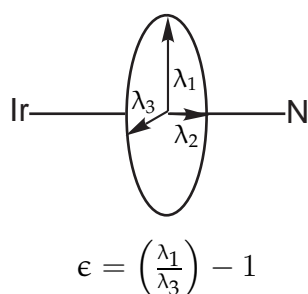
beiden Komplexe. Mehr Informationen über die nähere Koordinationssphäre hätten aus der fouriertransformierten EXAFS-Funktion erhalten werden können. Die Maxima dieser radialen Verteilungsfunktion entsprechen der Verteilung der rückstreuenden Atome in der näheren Umgebung des Iridiumzentrums. Leider konnte die Auswertung des fouriertransformierten Spektrums nicht bis zur Fertigstellung dieser Arbeit erhalten werden.

Aus den experimentellen Daten der XPS- und der XAS-Spektroskopie geht hervor, dass das Iridiumzentrum in dem Nitrido-Komplex  $10^i\text{Pr-Ir}$  in einer formal höheren Oxidationsstufe als +I vorliegt. Aufgrund der diamagnetischen Eigenschaft von Komplex  $10^i\text{Pr-Ir}$  ist dies nur mit einer um zwei bzw. vier Stufen höheren formalen Oxidationsstufe in Einklang zu bringen. Eine formal um vier Stufen höhere Oxidationsstufe könnte der Nitrido-Komplex nur tragen, wenn er an einen zweifach reduzierten Pyridin-Diimin-Liganden koordiniert wäre. Die beobachtete Verschiebung, die in beiden spektroskopischen Methoden beobachtet wurde, ist jedoch sehr klein, sodass das Vorliegen des Iridiumzentrums mit einer formalen Oxidationsstufe von +V unwahrscheinlich ist. Somit stützten auch diese beiden Methoden das Vorliegen eines  $d^6$ -konfigurierten Iridiumzentrums mit einem neutralen Pyridin-Diimin-Liganden. Um die Bindungsverhältnisse des Komplexes besser zu verstehen, wurden die experimentell erhaltenen Ergebnisse durch Berechnungen ergänzt. Dies geschah zum einen durch Berechnungen von Burger<sup>139</sup> auf der Basis der DFT und zum anderen von Rogachev<sup>140</sup> mittels der Complete-active-space-self-consistent-field-Theorie (CASSCF) gefolgt von der second-order-multiconfigurational-quasidegenerate-perturbation-Theorie (MCQDPT2).

Die DFT-Berechnungen\* wurden für den in Abb. 4.5 dargestellten Modellkomplex durchgeführt. In diesem sind die Arylsubstituenten durch H-Atome ersetzt. Für die Ir–N-Bindung wurde die Mayer-Bindungsordnung<sup>141</sup> mit 2.3 bestimmt. Diese setzt sich aus den in Abbildung 4.5 schematisch dargestellten, nach Symmetriebeiträgen geteilten Bindungsordnungen zusammen: Für die  $\sigma$ -Bindung ( $a_1$ ) wurde eine Besetzung von 0.86, für die  $\pi$ -Bindung senkrecht zur quadratisch-planaren-Ebene ( $b_1$ , out-of-plane) von 0.84 und für die  $\pi$ -Bindung in der Ebene ( $b_2$ , in-plane) von 0.60 erhalten. Diese Teilbindungsordnungen demonstrieren einen Mehrfachbindungscharakter zwischen dem Iridiumzentrum und dem Nitrido-Stickstoffatom.



**Abbildung 4.5:** Schematische Darstellung der nach den Symmetriebeiträgen aufgeteilten Mayer-Bindungsordnungen der Ir–N-Bindung.



**Abbildung 4.6:** Schematische Darstellung der Bindungselliptizität des kritischen Punktes.

Die Bindungselliptizität am bindungskritischen Punkt ( $\epsilon$ ) der Iridium-Nitrido-Bindung wurde durch die Atoms-in-Molecules-Theorie (AIM) berechnet<sup>†</sup> (Abb. 4.6).<sup>142</sup> Sie zeigt das Ausmaß der Anisotropie der Elektronendichte senkrecht zur Bindungsachse einer Bindung und stellt somit eine Möglichkeit zur Charakterisierung des  $\pi$ -Charakters einer Mehrfachbindung dar. In den rotationssymmetrischen

Einfachbindungen ist  $\epsilon = 0$ . Ebenso weisen perfekte Dreifachbindungen, deren  $\pi$ -Orbitale ebenfalls eine Rotationssymmetrie der Elektronendichte bezüglich der Senkrechten der Bindungsachse besitzen, eine Bindungselliptizität von 0 auf. Für die Bindungselliptizität des kritischen Punktes der Iridium-Nitrido-Bindung wird ein Wert von 0.05 erhalten. Dieser ist identisch mit  $\epsilon$  für die C–C-Dreifach-

\* DFT, BP-86, C-, H-, N- und Ir-Atome: def-TZP, Ir: ECP-60-MWB,  $C_{2v}$

† ADF-Programmpaket, ZORA: all-electron relativistic

bindung in Acetylen, welche über die DFT ebenfalls einen Wert von 0.05 erhält.<sup>142</sup> Dies ist ein weiterer Hinweis auf den Dreifachbindungscharakter dieser Ir–N-Bindung.

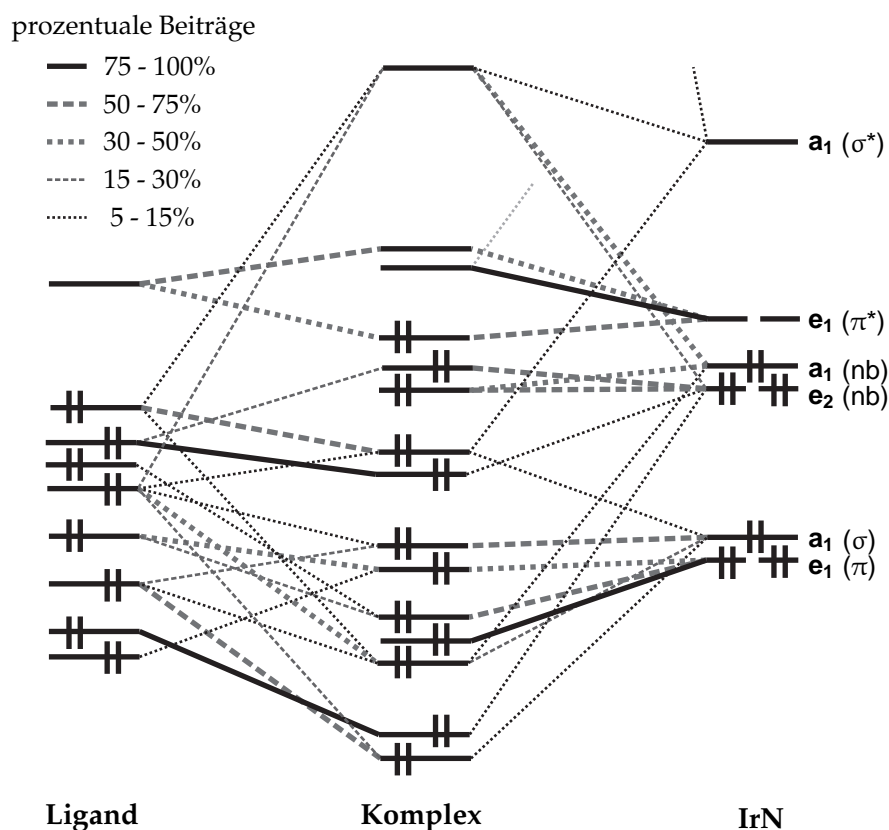
Ein Maß für die Stärke einer Bindung stellt die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) dar. Für den  $d^6$ -konfigurierten Iridium-Nitrido-Komplex  $10^i\text{Pr-Ir}$  wurde mit 116 kcal/mol eine geringere Bindungsdissoziationsenergie berechnet als für die literaturbekannten, unten aufgeführten,  $d^0$ -konfigurierten Nitrido-Molybdän- und Wolfram-Komplexe.

Für die  $d^0$ -konfigurierten Molybdän-Nitrido-Modellkomplexe  $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{Mo}\equiv\text{N}]$  und  $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Mo}\equiv\text{N}]$  wurden von Rösch et al. durch DFT-Berechnungen Mo–N-Bindungsdissoziationsenergien von 154 kcal/mol und 157 kcal/mol erhalten.<sup>143</sup> Diese Werte sind in der Größenordnung der von Nolan et al. experimentell erhaltene Mo–N-Bindungsdissoziationsenergie für den  $d^0$ -konfigurierten Molybdän-Nitrido-Komplex  $[(\text{Ar}(\text{R})\text{N})_3\text{Mo}\equiv\text{N}]^*$  von 155 kcal/mol.<sup>144</sup> Von Frenking und Pandey wurden die M–N-Bindungsdissoziationsenergien von ebenfalls  $d^0$ -konfigurierten Molybdän- und Wolfram-Modellkomplexen berechnet. Die Mo–N-Bindungsdissoziationsenergie des Molybdän-Nitrido-Komplexes  $[(\text{HO})_3\text{Mo}\equiv\text{N}]$  liegt mit 164 kcal/mol geringfügig höher als die von Rösch berechneten Werte. Die W–N-Bindung des analogen Wolfram-Modellkomplexes  $[(\text{HO})_3\text{W}\equiv\text{N}]$  wurde mit einer Bindungsdissoziationsenergie von 179 kcal/mol als eine noch stärkere Bindung beschrieben.<sup>145</sup> Im Vergleich dazu beträgt die Bindungsdissoziationsenergie für die C–C-Dreifachbindung in Acetylen<sup>146</sup> und die N–N-Dreifachbindung in molekularem Stickstoff<sup>147</sup> 229 kcal/mol und 226 kcal/mol.

Weiterhin wurden die natürlichen Orbitale auf DFT-Niveau für den Nitrido-Modellkomplex analysiert. Dies ergab für das Nitrido-Stickstoffatom einen  $sp$ -Charakter, wie man es für ein dreifach gebundenes Stickstoffatom erwartet hätte. Durch eine Fragment-Molekülorbital-Analyse (FMO), basierend auf einer Extended-Hückel-Rechnung, wurde ein Molekülorbitalschema berechnet. Der Ausschnitt, der die Ir–N-Dreifachbindung betrifft, ist in Abb. 4.7 schematisch dargestellt. Es setzt sich aus dem neutralen Fragment des Pyridin-Diimin-Liganden und dem neutralen  $\text{Ir}\equiv\text{N}$ -Fragment zusammen. Die schematische Darstellung zeigt deutlich die Einmischung des Pyridin-Diimin-Liganden in die Molekülorbitale der Ir–N-Dreifachbindung. Dies hat zur Folge, dass für jeden Symmetriebeitrag ( $a_1$ ,  $b_1$  und  $b_2$ ) der Ir–N-Dreifachbindung drei Molekülorbitale beobachtet werden können. Diese MOs setzten sich anteilig aus dem Pyridin-Di-

---

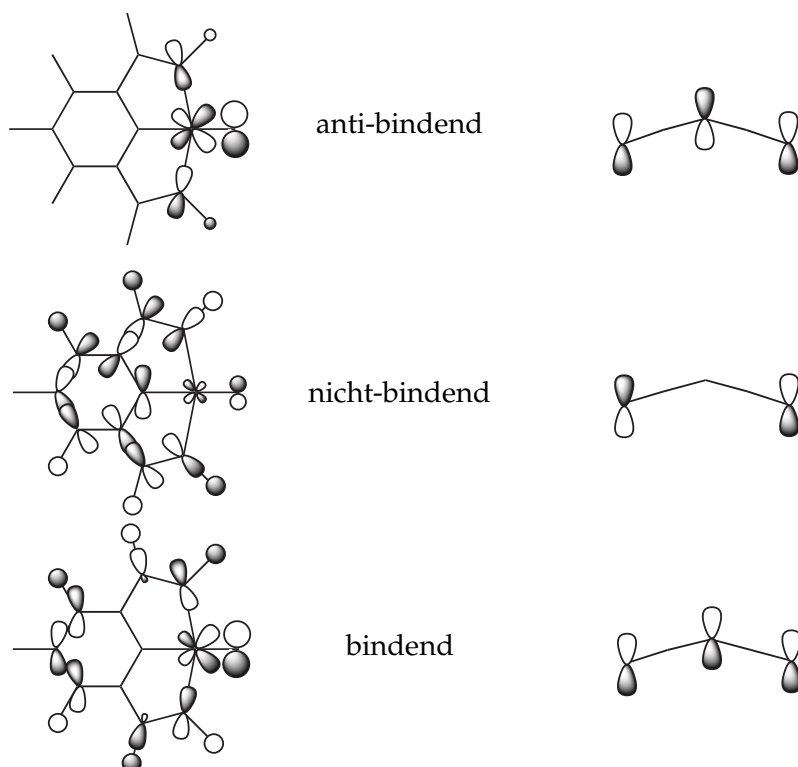
\* R = <sup>t</sup>Bu, Ar = 3,5-Dimethylphenyl



**Abbildung 4.7:** Partielles Molekülorbital-Schema der FMO-Analyse; ausgebildet aus dem neutralen Pyridin-Diimin-Ligand-Fragment und dem neutralen Ir-N-Fragment.

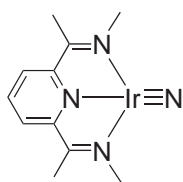
imin-Liganden, dem Iridiumzentrum und dem Nitrido-Stickstoffatoms zusammen. In Abb. 4.8 sind die drei Molekülorbitale, die an der  $b_2$ -symmetrischen  $\pi$ -Bindung (in-plane) beteiligt sind, exemplarisch dargestellt. Diese Bindungsbeschreibung ist dem Allyl- $\pi$ -System nach der Hückel-Molekülorbital-Theorie ähnlich.<sup>148</sup> Darin werden nicht-zyklische konjugierte  $\pi$ -Systeme mit einer ungeraden Anzahl  $n$  an Kettengliedern (Allyl:  $n = 3$ ) durch  $(n-1)/2$  bindende und anti-bindende, sowie durch ein nicht-bindendes Molekülorbital beschrieben. Für das Allyl- $\pi$ -System entspricht dies einem bindenden, einem nicht-bindenden, sowie einem anti-bindenden Molekülorbital. Genau diese Beschreibung kann für die Ir-N-Bindung in dem Pyridin-Diimin-Komplex angewendet werden (Abb. 4.8). Weiterhin können dem Iridiumzentrum durch die FMO-Analyse neun metallzentrierte Molekülorbitale zugeordnet werden. Dies entspricht 18 Valenzelektronen, die für ein  $d^6$ -konfiguriertes Iridiumzentrum mit vier Ir-N- $\sigma$ -Bindungen und zwei  $\pi$ -Bindungen der Ir-N-Dreifachbindung zu erwarten sind. Eine genauere Beschreibung der Ir-N-Dreifachbindung ist jedoch aufgrund der komplexen Zumischung des Pyridin-Diimin-Liganden schwierig.





**Abbildung 4.8:** Schematische Darstellung der Molekülorbitale der in-plane Ir-N- $\pi$ -Bindung ( $b_2$ ) im Vergleich zur HMO-Beschreibung des Allyl- $\pi$ -systems.

Um mehr Details zur elektronischen Struktur der Ir-N-Dreifachbindung des Modellkomplexes zu erhalten, wurde die Resolution-of-Identity-Coupled-Cluster-of-the-second-order-Methode (RICC2) angewendet. Der D1-Test<sup>149</sup> zeigt jedoch einen klaren Multireferenz-Charakter der Wellenfunktion. Deshalb wurden von Rogachev<sup>140</sup> die Multireferenz-Methoden CASSCF gefolgt von MCQDPT2 eingesetzt.



**Abbildung 4.9:** Modellkomplex

Diese Berechnungen wurden an dem in Abb. 4.9 dargestellten Modellkomplex, in welchem die Arylsubstituenten durch Methylgruppen ersetzt sind, durchgeführt. Die Geometrieoptimierung erfolgte auf DFT-Niveau\*. Als aktiver Orbitalraum wurden 10 Elektronen in 10 Orbitalen (CASSCF(10,10)) gewählt. Sechs dieser 10 Orbitale entsprechen den drei bindenden und anti-bindenden Orbitalen der Ir-N-Bindung mit  $a_1$ -,  $b_1$ - und  $b_2$ -Symmetrie. Die weiteren vier Orbitale stellen zwei besetzte und zwei unbesetzte, nicht-bindende, metallzentrierte Orbitale mit  $a_1$ - und  $a_2$ -Symmetrie dar. Die restlichen Elektronen sind in 58 doppelt besetzten Molekülorbitalen platziert.

\* BP-86/cc-pVTZ für C und H, aug-cc-pVTZ für N, def2-TZVPP mit ECP-60-MWB für Ir.

Die Analyse der Grundzustandswellenfunktion des Modellkomplexes ergibt einen Singulett-Zustand. Die Elektronenkonfiguration mit der größten Gewichtung entspricht:

$$\sigma^2 \pi_1^2 \pi_2^2 \delta_1^2 \delta_2^2 \sigma^{*0} \pi_1^{*0} \pi_2^{*0},$$

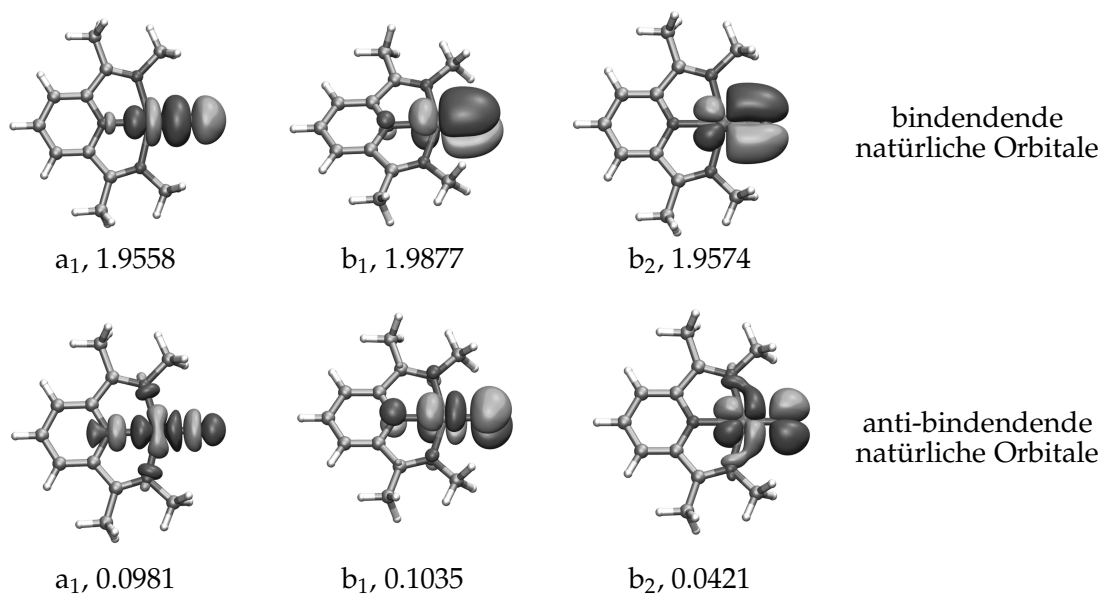
und trägt mit 84% den größten Beitrag zur Wellenfunktion bei. Weitere Elektronenkonfigurationen mit einer Gewichtung  $> 1\%$  sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

**Tabelle 4.1:** Elektronenkonfigurationen mit einer Gewichtung  $> 1\%$

Besetzung								
$\sigma$	$\pi_1$	$\pi_2$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\sigma^*$	$\pi_1^*$	$\pi_2^*$	Gewichtung [%]
2	2	2	2	2	0	0	0	84.4%
2	2	1	2	2	0	0	1	1.8%
2	2	0	2	2	0	0	2	2.0%
1	2	2	2	2	1	0	0	2.0%
1	2	1	2	2	1	0	1	1.4%
0	2	2	2	2	2	0	0	1.8%

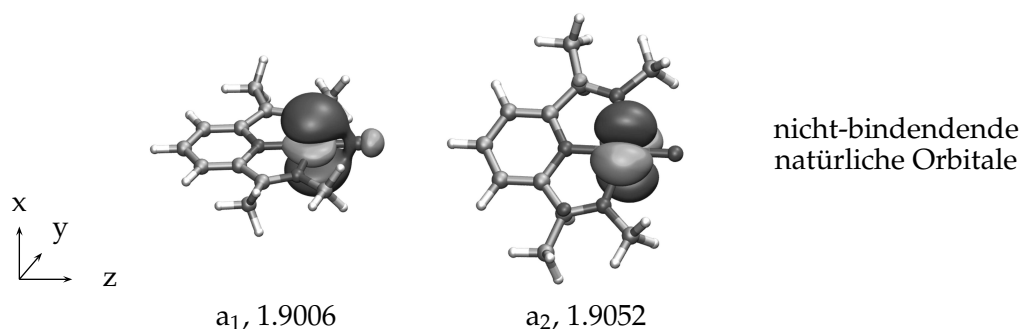
Die bindenden und anti-bindenden natürlichen Orbitale der Ir–N-Bindung des aktiven Orbitalraums basierend auf der MCQDPT2-Rechnung sind in Abb. 4.10 mit deren Besetzung dargestellt. Wie für eine Dreifachbindung zu erwarten wurden drei bindende und drei anti-bindende natürliche Orbitale erhalten. Die bindenden Orbitale weisen einmal  $\sigma$ - und zweimal  $\pi$ -Symmetrie auf und sind jeweils mit annähernd zwei Elektronen besetzt. Die anti-bindenden natürlichen  $\sigma^*$ - und  $\pi^*$ - ( $b_1$ ,  $b_2$ ) Orbitale können mit Besetzungen von 0.098, 0.104 und 0.042 als unbesetzt angegeben werden.

Die bindenden und anti-bindenden natürlichen Orbitale sind am Metallzentrum und dem Nitrido-Stickstoff-Atom zentriert. Geringe Einmischung des Pyridin-Diimin-Liganden sind in dem natürlichem  $\pi^*$ -Orbital (out-of-plane) und den natürlichen  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Orbitalen zu beobachten. Diese Wechselwirkungen besitzen einen antibindenden Charakter bezüglich des Pyridin-Diimin-Liganden. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass eine isolierte Dreifachbindung vorliegt. Die Bindungsordnung, die aus der Besetzung der bindenden und anti-bindenden natürlichen Orbitale berechnet werden kann, beträgt 2.8. Sie ist damit höher als die zuvor berechnete Mayer-Bindungsordnung von 2.3.



**Abbildung 4.10:** Bindende und anti-bindende natürliche Orbitale der Ir-N-Mehrfachbindung des Modellkomplexes mit Besetzungszahlen (CASSCF(10,10), MCQDPT2).

Weiterhin ergaben die CASSCF(10,10)- und die MCQDPT2-Methode zwei metallzentrierte nicht-bindende natürliche Orbitale (Abb. 4.11). Diese sind das  $a_1$ -symmetrische  $d_{x^2}$ -Orbital\* und das  $a_2$ -symmetrische  $d_{xy}$ -Orbital. Beide können mit einer Besetzung von jeweils 1.9 als voll besetzt angesehen werden.



**Abbildung 4.11:** Nicht-bindende natürliche Orbitale der Ir-N-Mehrfachbindung des Modellkomplexes mit Besetzungszahlen (CASSCF(10,10), MCQDPT2).

Demzufolge ist bei der Besetzung der d-Orbitale des Iridiumzentrums die in Kapitel 1.1.2 erwähnte Besonderheit einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie zu beobachten. Diese Besonderheit besteht darin, dass das  $d_{z^2}$ -Orbital (hier aufgrund der  $C_{2v}$ -Symmetrie:  $d_{x^2}$ ) bei einer kleinen Ligandfeldaufspaltung eine vergleichbare Energie wie die  $\pi^*$ -Orbitale der Ir-N-Dreifachbindung besitzt. Dadurch wird anstelle der  $\pi^*$ -Orbitale, deren Besetzung zu abstoßenden

\* entspricht  $d_{z^2}$  in  $D_{4h}$ -Symmetrie

$\pi$ -Wechselwirkungen führen würden, das  $d_{z^2}$ -Orbital besetzt. Diese Anordnung kann bei dem Nitrido-Modellkomplex beobachtet werden. Die Besetzung der  $\pi^*$ -Orbitale der Ir–N-Bindung beträgt nur 0.15, während die Besetzung für das  $d_{x^2}$ -Orbital 1.90 beträgt.

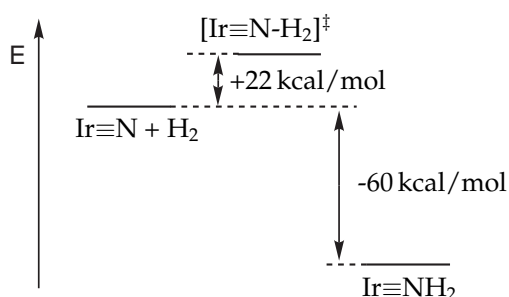
Die  $d^6$ -Konfiguration des Iridiumzentrums kann mit den experimentellen Daten der XPS- und XAS-Spektroskopie in Einklang gebracht werden. Die in der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und in der Kristallstruktur angedeutete Einmischung der  $\pi^*$ -Orbitale des Pyridin-Diimin-Liganden werden durch die Fragment-Molekülorbital-Analyse verdeutlicht. Jedoch kann auch in der Theorie, durch die Beobachtung der neun metallzentrierten Molekülorbitale, keine Reduktion des Pyridin-Diimin-Liganden beobachtet werden. Die Ir–N-Bindung wird über die CASSCF- und die MCQDPT2-Methode als isolierte Ir–N-Dreifachbindung beschrieben, welche durch die Besetzung des  $d_{x^2}$ -Orbitals annähernd unbesetzte  $\pi^*$ -Orbitale aufweist. Ebenso ist die  $sp$ -Hybridisierung des Nitrido-Stickstoffatoms, die Bindungselliptizität und die Bindungsordnung der Ir–N-Dreifachbindung mit den Erwartungen in Einklang zu bringen. Der enorm kovalente Charakter der Ir–N-Bindung gestaltet eine Zuordnung der formalen Oxidationsstufe und somit der Elektronenkonfiguration schwierig. Der Vergleich mit literaturbekannten Nitrido-Komplexen legt in Kombination mit den spektroskopischen Daten die Beschreibung eines Iridiumzentrums in der formalen Oxidationsstufe +III mit einem dreifach negativ geladenen Nitrido-Liganden nahe. Zusammenfassend ist der Nitrido-Komplex **10<sup>iPr</sup>-Ir** also als ein  $d^6$ -konfiguriertes Iridiumzentrum mit einem dreifach gebundenen Nitrido- und einem neutralen Pyridin-Diimin-Liganden zu beschreiben. Diese Ergebnisse zeigen, dass das gewählte Pyridin-Diimin-System in der Lage ist eine Metall-Ligand-Mehrfachbindung in einem späten Übergangsmetall-Komplex zu stabilisieren.

## 4.2 Reaktivität des Nitrido-Komplexes $10^{iPr}\text{-Ir}$

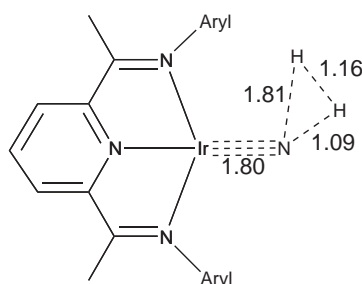
Die Fähigkeit des Iridium-Nitrido-Komplexes  $10^{iPr}\text{-Ir}$  C–H-Bindungen intramolekular zu aktivieren wurde bei der Bildung des „tuck-in“-Komplexes  $11^{iPr}\text{-Ir}$  bereits beschrieben. In diesem Kapitel wird auf die intermolekulare Aktivierung von molekularem Wasserstoff und die Bildung des Amido-Komplexes  $9^{iPr}\text{-Ir}$  näher eingegangen. Des Weiteren wird die Reaktion des Nitrido-Komplexes  $10^{iPr}\text{-Ir}$  mit dem Nukleophil Trimethylamin-N-oxid ( $\text{Me}_3\text{NO}$ ) vorgestellt.

### 4.2.1 Reaktivität von $10^{iPr}\text{-Ir}$ gegenüber $\text{H}_2$

Der Iridium-Azido-Komplex  $5^{iPr}\text{-Ir}$  reagiert mit molekularem Wasserstoff über den Nitrido-  $10^{iPr}\text{-Ir}$  zu dem Amido-Komplex  $9^{iPr}\text{-Ir}$ . Wird die Reaktion ausgehend vom Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  durchgeführt, verkürzt sich die Reaktionszeit, bei sonst gleich bleibenden Reaktionsbedingungen von vier Tagen auf



**Abbildung 4.12:** DFT-Berechnungen zur Reaktion des Nitrido-Komplexes  $10^{iPr}\text{-Ir}$  mit  $\text{H}_2$ .



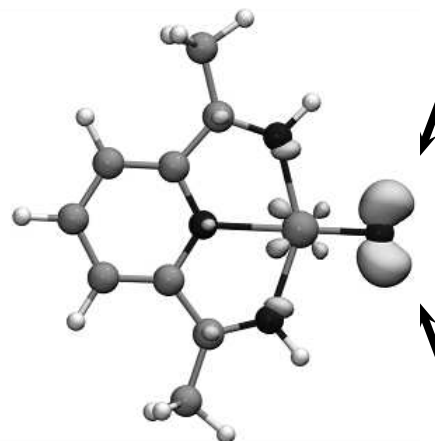
**Abbildung 4.13:** Übergangszustand der Reaktion des Nitrido-Komplexes  $10^{iPr}\text{-Ir}$  mit  $\text{H}_2$ .

24 Stunden. Die Abspaltung des molekularen Stickstoffs stellt nicht mehr den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Um diese Reaktivität besser zu verstehen, wurde der Reaktionsverlauf mittels DFT berechnet\*. Der Amido-Komplex liegt  $-60\text{ kcal/mol}$  unterhalb der Energie der Edukte (Abb. 4.12). Die Reaktion ist jedoch aufgrund der Aktivierungsbarriere von  $+22\text{ kcal/mol}$  bei RT sehr langsam. Dies spiegelt auch die Reaktionsbedingungen wieder. Erst ab einer Reaktionstemperatur von  $40\text{ }^\circ\text{C}$  kann eine langsame Umsetzung beobachtet werden. Der Übergangszustand der Reaktion ist in Abb. 4.13 dargestellt. Der Angriff des molekularen Wasserstoffs findet seitlich am Nitrido-Stickstoffatom statt. Für den Ort des Angriffs konnte über die Fukui  $f_+$  Funktion (Abb. 4.14) das elektrophil-

\* BP-86, def2-SVP: C-, H- und N-Atome des Pyridin-Diimin-Liganden, def2-TZVPP, mit zusätzlicher diffuser Basisfunktion: Ir- und N-Atome des Nitrido/Amido-Liganden, Ir: ECP-60-MWB

le Zentrum des Nitrido-Modellkomplexes berechnet werden. Das Wasserstoffmolekül nähert sich somit als Nukleophil von der Seite an und bildet eine Bindung zum Nitrido-Stickstoffatom aus. Dadurch erfährt es eine Polarisierung. Das äußere H-Atom erhält eine positive Partialladung und wird am nukleophilen Zentrum, dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms gebunden.

Die Aktivierungsenergie der Reaktion mit molekularem Wasserstoff kann auf 8 kcal/mol gesenkt werden, wenn man von einem protonierten Nitrido-Komplex ausgeht. Ein protonierter Nitrido-Komplex würde einem kationischen Imido-Komplex entsprechen. Die Protonierung sollte aufgrund des freien nukleophilen Elektronenpaares des Nitrido-Liganden keine Hürde darstellen. Ein Maß für die Basizität gegenüber Protonen stellt die Protonenaffinität dar. Sie entspricht der Reaktionsenthalpie der Reaktion  $M + H^+ \rightarrow MH^+$ .<sup>150</sup> Da die Energie eines unendlich entfernten Protons als Null angesehen werden kann, ist in nächster Näherung die berechnete Protonenaffinität die Energiedifferenz zwischen der neutralen und der protonierten Spezies. Für den Nitrido-Modellkomplex konnte hierfür ein Wert von 259 kcal/mol berechnet werden\*. Im Vergleich dazu wurde die Protonenaffinität für Acetonitril experimentell mit 188 kcal/mol bestimmt.<sup>150</sup> Selbst die Protonenaffinität von Trimethylamin ist mit 225 kcal/mol niedriger.<sup>150</sup>

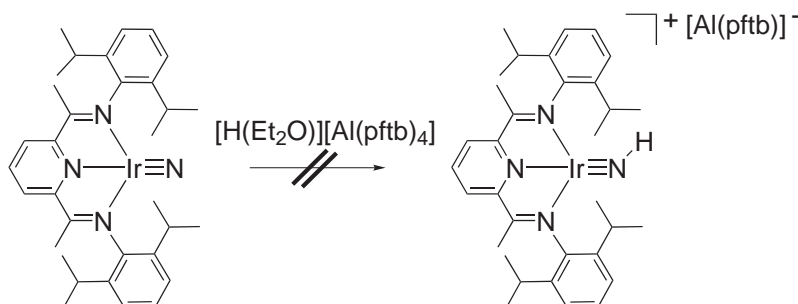


**Abbildung 4.14:** Fukui  $f_+$  Funktion des Iridium-Nitrido-Modellkomplexes.

Aufgrund der vorhergesagten Senkung der Aktivierungsbarriere für die Reaktion mit  $H_2$ , wurde die Synthese des kationischen Imido-Komplexes versucht. Hierfür wurde der Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  mit der Brønsted-Säure  $[H(Et_2O)_2]\text{-[Al(pftb)}_4]$  umgesetzt (Gleichung 4.1). Diese Säure wurde zum einen wegen der hohen Löslichkeit, zum anderen wegen der geringen Koordinationsfähigkeit des Anions gewählt. Die Reaktion wurde sowohl bei Raumtemperatur als auch bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Bei beiden Reaktionsführungen konnte eine Reaktion beobachtet werden. Eine Charakterisierung der Produkte war jedoch nicht möglich. In den aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionsprodukte wurden Signa-

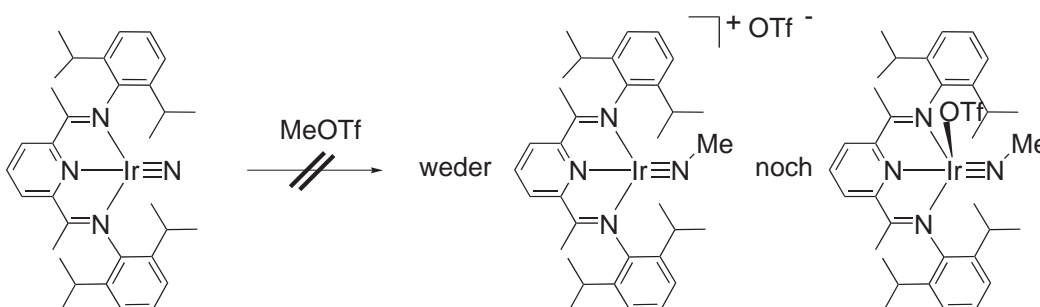
\* DFT, BP-86, C-, H-, N-Atome des Pyridin-Diimin-Liganden def2-SVP, N-Atom des Nitrido- und Imido-Liganden sowie Ir-Zentrum def2-TZVPP, mit zusätzlicher diffuser Basisfunktion, Ir: ECP-60-MWB

le beobachtet, die von mehreren Verbindungen stammen. Allerdings konnten sie keinen bekannten Verbindungen zugeordnet werden.



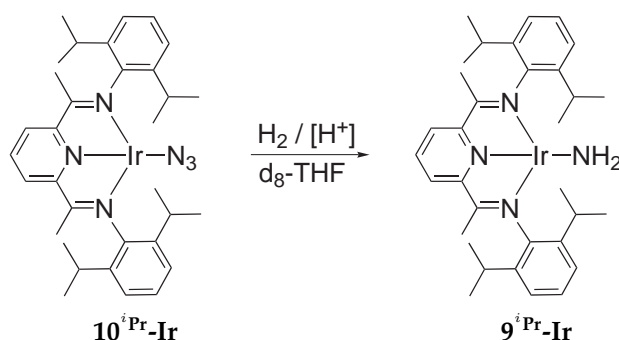
**Gleichung 4.1:** Versuch der Protonierung des Nitrido-Komplexes.

In einem weiteren Versuch wurde die Methylierung des Nitrido-Liganden mit Methyltriflat versucht (Gleichung 4.2). Da das Triflat-Anion in Komplexen sowohl metallgebunden als auch unkoordiniert vorliegen kann, wurde als Reaktionsprodukt entweder der kationische Methylimido-Komplex oder der Methylimido-Triflato-Komplex erwartet. Jedoch führte dieser Versuch zu mehr als zwei Reaktionsprodukten. Durch das aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte diese nicht charakterisiert werden konnten.



**Gleichung 4.2:** Versuch der Methylierung des Nitrido-Komplexes.

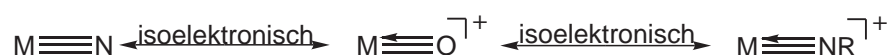
Um die Senkung der Aktivierungsbarriere experimentell nachzuweisen, wurde die Reaktion des Nitrido-Komplexes  $10^{iPr}\text{-Ir}$  mit molekularem Wasserstoff in Gegenwart von katalytischen Mengen der Säure  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{Al}(\text{pftb})_4]$  durchgeführt (Gleichung 4.3). Eine weitere Probe ohne Katalysator diente als Referenz. Die Proben wurden folgendermaßen präpariert: Der Nitrido-Komplex wurde als Feststoff in ein NMR-Röhrchen mit Teflonverschluss überführt. Zu einer Probe wurde eine geringe Menge der Säure gegeben. Auf beide Proben wurde deuteriertes THF durch eine Kälte destillation bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff kondensiert. Anschließend wurde das Volumen über beiden gefrorenen Lösungen mit einer halben Atmosphäre molekularem Wasserstoff befüllt. Direkt nach dem Auftauen und Schütteln wurde ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von beiden



**Gleichung 4.3:** Protonenkatalysierte Umsetzung von  $10^{iPr}\text{-Ir}$  mit  $\text{H}_2$  zu  $9^{iPr}\text{-Ir}$ .

Reaktionslösungen aufgenommen. In beiden Proben sind die Signale mit dem Nitrido-Komplex in Einklang zu bringen. Kleine Signale des Amido-Komplexes sind ebenfalls in beiden Proben zu beobachten. Nach 8 Stunden wurden von beiden Proben erneut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen. In dem Spektrum der unkatalysierten Reaktion sind die Signale des Nitrido- und des Amido-Komplexes im Verhältnis 2:1 zu beobachten (vgl. Sp18). In der Probe mit der katalytischen Menge an Säure konnte eine schnellere Umsetzung des Nitrido-Komplexes beobachtet werden. Das Verhältnis der Signale vom Nitrido- zum Amido-Komplex ist in dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit 1:5 zu beobachten (vgl. Sp19). Es wurden auch weitere Nebenprodukte beobachtet, die nicht charakterisiert wurden.

Diese Ergebnisse unterstützen die Annahme, dass die Reaktivität durch die Protonierung erhöht werden kann. Jedoch müssen in dieser Richtung noch weitere Untersuchungen erfolgen. Damit eine intramolekulare C–H-Aktivierung am Liganden als Nebenreaktion ausgeschlossen werden kann, sollte für diese Untersuchungen ein modifizierter Pyridin-Diimin-Ligand verwendet werden. Ein Komplex mit einem modifiziertem Pyridin-Diimin-Liganden, der der Protonierung standhält, sollte weiterhin in der Lage sein, den reaktiven terminalen Oxo-Liganden zu tragen. Denn der protonierte Nitrido-Komplex ist nicht nur isoelektronisch zu dem kationischen Oxo-Komplex, sondern auch strukturell sehr ähnlich (Abb. 4.15). Somit könnte die Protonierung eines Nitrido-Komplexes eine Testreaktion hinsichtlich der Stabilität eines terminalen Oxo-Komplexes darstellen.

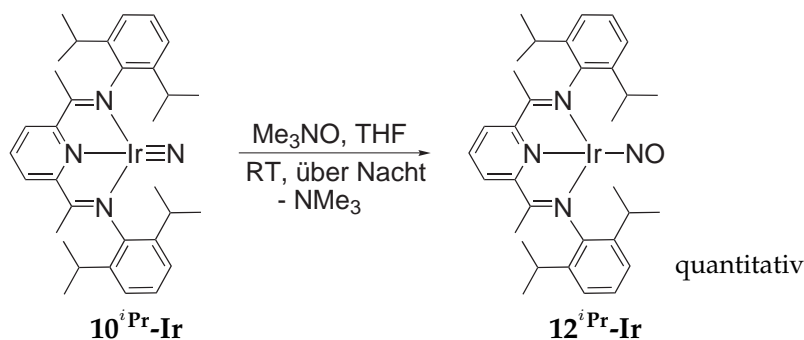


**Abbildung 4.15:** Schematische Darstellung der isoelektronischen Nitrido-, Oxo- und Imido-Verbindungen.



## 4.2.2 Reaktivität von $10^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$ gegenüber $\text{Me}_3\text{NO}$

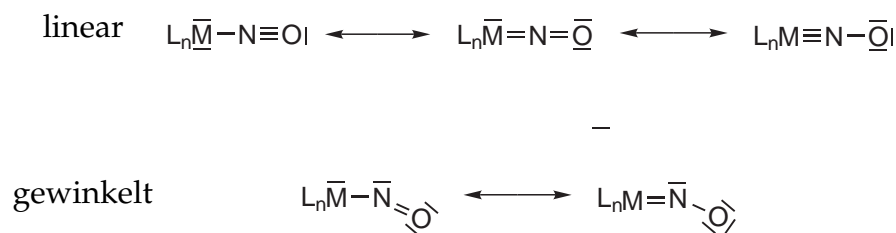
Um die Reaktion gegenüber einem Nukleophil zu untersuchen, wurde Trimethylamin-N-oxid ( $\text{Me}_3\text{NO}$ ) eingesetzt. Diese Reagenz ist als starkes Nukleophil und Oxidationsmittel, sowie als Sauerstofftransferreagenz bekannt.<sup>151</sup> In der Literatur gibt es mehrere Beispiele in denen ein Nitrido-Komplex mit  $\text{Me}_3\text{NO}$  zu einem Nitrosyl-Komplex reagiert.<sup>152-154</sup> Wird eine THF-Lösung des Nitrido-Komplexes  $10^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$  zu einem Äquivalent  $\text{Me}_3\text{NO}$  gegeben und diese Suspension mehrere Stunden gerührt, beginnt sich die violette Lösung langsam über bräunlich zu tiefgrün zu verfärben. Diese Reaktion kann analog mit dem  $^{15}\text{N}$ -isotopenmarkierten Komplex  $10^{i\text{Pr}}\text{-Ir-}^{15}\text{N}$  durchgeführt werden (Gleichung. 4.4).



**Gleichung 4.4:** Synthese des terminalen NO-Komplexes  $12^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$ .

Nitrosyl-Liganden können in Übergangsmetall-Komplexen sowohl gewinkelt als auch linear koordiniert vorliegen. Früher wurde bei einer linearen M–N–O-Gruppe davon ausgegangen, dass in den Nitrosyl-Komplexen das  $\text{NO}^+$ -Ion koordiniert ist. Bei Komplexen, die eine gewinkelte M–N–O-Gruppe aufwiesen, ging man von einer Koordination mit dem  $\text{NO}^-$ -Ion aus. Diese Zuordnung ist jedoch irreführend und lässt keine sinnvolle Zuordnung der Oxidationszahlen zu. Die formalen Oxidationsstufen der Metallzentren in den Komplexen  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$ ,  $[\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3]$  und  $[\text{Cr}(\text{NO})_4]$  würden dadurch die unrealistischen Werte von -1, -2, -3 und -4 tragen.<sup>155-157</sup> Heute werden linearen Nitrosyl-Liganden die Ladungen +1, -1 und -3 und den gewinkelten -1 und -3 zugeschrieben (Abb. 4.16).<sup>156, 158</sup>

Weil jedoch die Zuordnung einer formalen Oxidationsstufe sowohl für das Metallzentrum, als auch für den NO-Liganden schwierig ist, wurde von Enemark und Feltham für die M–N–O-Gruppe in Komplexen die Bezeichnung  $\{\text{MNO}\}^n$  eingeführt. Darin ist n die vorliegende Anzahl der d-Elektronen des Metallzen-



**Abbildung 4.16:** Koordinationsmöglichkeiten eines NO-Liganden.

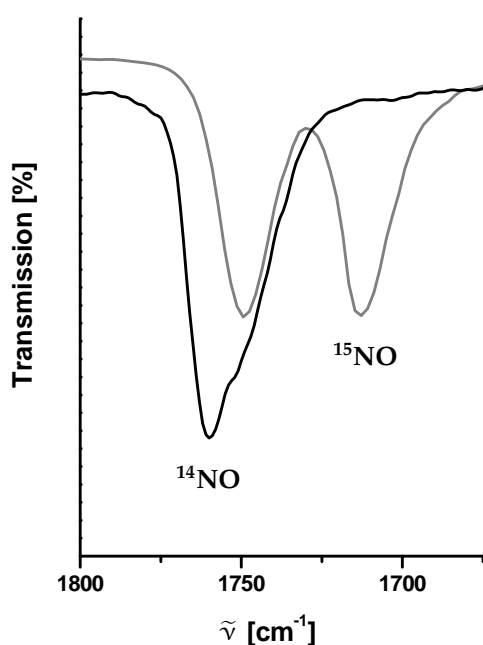
trums welches einen  $\text{NO}^+$ -Liganden trägt.<sup>157</sup> Dies ist eine unverfängliche Bezeichnung, da sie offen lässt, wie die Elektronendichte über die M–N–O-Gruppe verteilt ist. Der hier betrachtete Iridium-Nitrosyl-Komplex  $12^{iPr}\text{-Ir}$  wird durch die weiter unten vorgestellte Analytik mit einem Iridiumzentrum in der formalen Oxidationsstufe +I und einem zweifach reduzierten Pyridin-Diimin-Liganden beschrieben. Nach Enemark und Feltham ist Komplex  $12^{iPr}\text{-Ir}$  somit als  $\{\text{IrNO}\}^8$  zu bezeichnen ( $d^7 (\text{Ir}(2+)) + 1e^- (\text{NO}^\bullet \rightarrow \text{NO}^+) = d^8$ ).

Der MO-Theorie zufolge besteht die Bindung eines Nitrosyl-Liganden aus zwei unterschiedlichen Komponenten: einer  $\sigma$ -Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Nitrosyl-Liganden in ein unbesetztes d-Orbital des Metallzentrums und den  $\pi$ -Wechselwirkungen der besetzten  $\pi$ -symmetrischen d-Orbitale des Metallzentrums mit den  $\pi^*$ -Orbitalen des NO-Liganden. Diese Bindungsbeschreibung ähnelt der zwischen einem Metall und einem Carbonyl-Liganden. Der NO-Ligand ist jedoch ein wesentlich besserer Elektronenakzeptor als der CO-Ligand. Die Auswirkungen der  $\pi$ -Rückbindung auf die  $\pi^*$ -Orbitale des Nitrosyl-Liganden sind in der N–O-Bindungslänge zu beobachten.

Die Koordination eines Nitrosyl-Liganden kann IR-spektroskopisch anhand der sehr starken Absorption der NO-Valenzschwingung ( $\nu(\text{NO})$ ) erkannt werden. In dem IR-Spektrum von  $12^{iPr}\text{-Ir}$  wird eine sehr starke Absorptionsbande bei  $1759\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Aufgrund der Lage der Schwingung kann jedoch kaum eine Aussage zum Koordinationsmodus des Nitrosyl-Liganden getroffen werden. Die Energie der Absorption korreliert mit der Bindungsstärke\* und somit mit der Bindungsordnung. Die Bindungsordnung der N–O-Bindung kann in gewinkelten Komplexen zwischen 1 und 2, in den linearen zwischen 1 und 3 liegen. Deshalb überlagern sich die Bereiche der Absorption der Nitrosyl-Liganden stark. Die Absorption der gewinkelt gebundenen Nitrosyl-Liganden wird im Bereich zwischen  $1400\text{ cm}^{-1}$  und  $1720\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Linear gebundene Nitrosyl-

\* Eine direkte Korrelation zwischen der Wellenzahl und der Bindungsstärke ist nicht gegeben, da die Frequenz (Wellenzahl) zusätzlich noch von den Massen der schwingenden Atome abhängig ist.

Liganden können zwischen  $1450\text{ cm}^{-1}$  und  $1950\text{ cm}^{-1}$  absorbieren.<sup>155</sup> Die Lage der Absorptionsbande bei  $1759\text{ cm}^{-1}$  weist auf eine lineare M–N–O-Gruppierung hin. Durch den Vergleich der IR-Spektren von Komplexes  $12^{iPr}\text{-Ir-}^{15}\text{N}$ , der zu 50% mit dem  $^{15}\text{N}$ -Isotop angereichert ist, mit Komplex  $12^{iPr}\text{-Ir}$  konnte diese Schwingung eindeutig zugeordnet werden. Der angereicherte Komplex  $12^{iPr}\text{-Ir-}^{15}\text{N}$  zeigt mit  $1749\text{ cm}^{-1}$  für  $^{14}\text{NO}$  und  $1712\text{ cm}^{-1}$  für  $^{15}\text{NO}$  jeweils eine Absorption für jedes Isotopomer\*. Der  $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ -Isotopenshift beträgt im Spektrum von  $12^{iPr}\text{-Ir-}^{15}\text{N}$   $37\text{ cm}^{-1}$ . Mit der Gleichung des harmonischen Oszillators kann für die NO-Schwingung† ein theoretischer  $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ -Isotopenshift der gleichen Größenordnung von  $\Delta\tilde{\nu} = 32\text{ cm}^{-1}$  berechnet werden. Ein Ausschnitt aus den beiden IR-Spektren beider Komplexe mit der NO-Schwingung ist in Abb. 4.17 dargestellt.



**Abbildung 4.17:** Ausschnitt der IR-Spektren (KBr) von  $12^{iPr}\text{-Ir}$  (–) mit  $1760\text{ cm}^{-1}$  für  $^{14}\text{NO}$  und  $12^{iPr}\text{-Ir-}^{15}\text{N}$  (–) mit  $1749\text{ cm}^{-1}$  für  $^{14}\text{NO}$  und  $1712\text{ cm}^{-1}$  für  $^{15}\text{NO}$ .

Zum Vergleich der Lage der NO-Schwingung mit anderen Iridium-Komplexen sind in Tabelle 4.2 ausgewählte Beispiele aufgeführt. Die Absorptionen der NO-Schwingung der linearen  $\{\text{IrNO}\}^{10}$ -Komplexe liegen mit  $1615\text{ cm}^{-1}$  und  $1645\text{ cm}^{-1}$  bei niedrigeren Wellenlängen als die  $\{\text{IrNO}\}^8$ -Komplexe mit  $1758 - 1735\text{ cm}^{-1}$  und  $1780\text{ cm}^{-1}$ .<sup>159–162</sup> Die Absorption des hier vorgestellten Komplexes  $12^{iPr}\text{-Ir}$  liegt mit  $1759\text{ cm}^{-1}$  im Bereich der  $\{\text{IrNO}\}^8$ -Komplexe. Bei den beiden aufgeführten  $\{\text{IrNO}\}^6$ -Komplexen liegt die NO-Schwingung mit  $2008\text{ cm}^{-1}$  und  $1952\text{ cm}^{-1}$  bei sehr viel höheren Wellenzahlen. Zu beachten ist jedoch, dass der kationische Komplex  $[\text{PPh}_4][\text{IrCl}_5\text{NO}]$  eine annähernd gewinkelte Ir–N–O Koordination aufweist.<sup>138,163</sup>

Im Vergleich dazu sind die NO-Schwingungen der beiden gewinkelten  $\{\text{IrNO}\}^8$ -Komplexe mit  $1720\text{ cm}^{-1}$  und  $1520\text{ cm}^{-1}$  sehr unterschiedlich.<sup>160</sup> Dies zeigt deutlich, dass die IR-Spektroskopie ungeeignet ist, um Aussagen über den Koordinationsmodus einer M–N–O-Gruppe zu treffen.

\* Dem beobachteten Energieunterschied zwischen den beiden  $^{14}\text{NO}$ -Schwingungen der Spektren von  $12^{iPr}\text{-Ir}$  und  $12^{iPr}\text{-Ir-}^{15}\text{N}$  liegt die Messauflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  zugrunde.

†  $\nu_{^{15}\text{NO}} = \sqrt{\frac{\mu_{^{14}\text{NO}}}{\mu_{^{15}\text{NO}}}} \nu_{^{14}\text{NO}}$

**Tabelle 4.2:** NO-Schwingungsbanden ausgewählter Iridium-Nitrosyl-Komplexe

		$\angle\text{IrNO}$ [°]	$\nu(\text{NO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\text{NO}^{+164}$			2377
$\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]^{163,165}$	$\{\text{IrNO}\}^6$	174(1)	2008
$[\text{PPh}_4][\text{IrCl}_5\text{NO}]^{138}$	$\{\text{IrNO}\}^6$	149.3(7)	1952
$\text{NO}^{\bullet 164}$			1876
$[\text{IrH}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3][\text{ClO}_4]^{160}$	$\{\text{IrNO}\}^8$	175(3)	1780
<b><math>12^{iPr}\text{-Ir}</math></b>	$\{\text{IrNO}\}^8$	176(1)	1759
$[\{\text{IrCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\}_2(\mu\text{-O})]^{159}$	$\{\text{IrNO}\}^8$	177(1), 174(1)	1758-1735
$[\text{Ir}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4^{160,166}$	$\{\text{IrNO}\}^8$	125(3)	1720
$[\text{Ir}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^{161}$	$\{\text{IrNO}\}^{10}$	174(1)	1645
$[\text{Ir}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]^{162}$	$\{\text{IrNO}\}^{10}$	180	1615
$[\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^{160,167}$	$\{\text{IrNO}\}^8$	120(3)	1525
$\text{NO}^{-164}$			1470

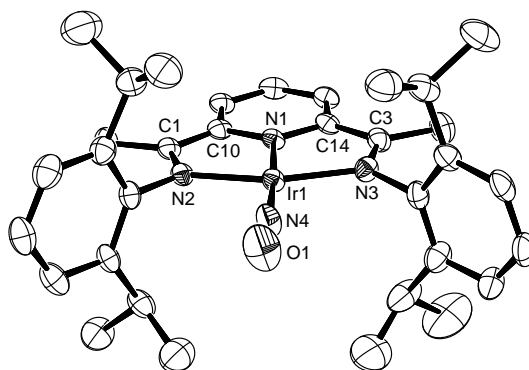
Eine bessere Methode zur Bestimmung des Koordinationsmodus eines Nitrosyl-Liganden (gewinkelt oder linear) stellt die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie dar. Der Bereich der chemischen Verschiebung von Nitrosyl-Liganden in Metall-Komplexen ist sehr groß. Für linear gebundene Nitrosyl-Liganden liegt der Bereich der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Resonanzen zwischen 280 ppm und 580 ppm, während diese für gewinkelte Komplexe weiter tieffeldverschoben zwischen 730 ppm und 1330 ppm zu beobachten sind ( $\text{NH}_3$ -Skala)\*. <sup>117,155,168</sup> Die NMR-Spektroskopie belegte für den Nitrosyl-Komplex  $12^{iPr}\text{-Ir}$  eindeutig eine diamagnetische Eigenschaft. Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Resonanz des Nitrosyl-Stickstoffatoms konnte für den isotonenmarkierten Nitrosyl-Komplex  $12^{iPr}\text{-Ir-}^{15}\text{N}$  bei 569 ppm beobachtet werden. Somit sollte der Nitrosyl-Ligand, wie durch die IR-Spektroskopie angedeutet, linear gebunden vorliegen.

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Komplexes  $12^{iPr}\text{-Ir}$  sind die Signale mit einer  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie der Verbindung in Einklang zu bringen (vgl. Sp17). Dies weist, wie in den bereits vorgestellten Komplexen, auf eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie hin. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen ähneln denen des Nitrido-Komplexes  $10^{iPr}\text{-Ir}$ . In dem Nitrosyl-Komplex  $12^{iPr}\text{-Ir}$  kommen die Imin-Methylprotonen mit 2.76 ppm in  $d_8\text{-THF}$  als Lösungsmittel bei sehr tiefen Feld zur Resonanz (vgl. Sp20). Ebenso wurde das Signal der Imin-Methylgruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Nitrido-Komplexes  $10^{iPr}\text{-Ir}$  in  $d_8\text{-THF}$  mit 3.14 ppm ungewöhnlich tieffeldverschoben beobachtet. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal des Protons am Pyridinring ( $\text{C}_{py}(4)\text{H}$ ) besitzt eine ebenfalls unübliche Hochfeldverschiebung und

\*  $\delta(\text{NH}_3)_1 = -380$  ppm vs.  $\delta(\text{MeNO}_2)_1$

wird bei 6.91 ppm beobachtet. Im Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  liegt diese  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanz bei 7.03 ppm. Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen von  $12^{iPr}\text{-Ir}$  unterscheiden sich wie die des Nitrido-Komplexes  $10^{iPr}\text{-Ir}$  von denen des Methoxido-  $2^{iPr}\text{-Ir}$ , Azido-  $5^{iPr}\text{-Ir}$  und Amido-Komplexes  $9^{iPr}\text{-Ir}$  (vgl. Sp21 und Sp22). Auch für den Nitrosyl-Komplex  $12^{iPr}\text{-Ir}$  sind die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Arylsubstituenten und des Pyridinringes in 3,4,5-Position bei vergleichbarem Feld, wie in den vier erwähnten Komplexen zu beobachten. Der Nitrosyl-Komplex  $12^{iPr}\text{-Ir}$  unterscheidet sich gleichermaßen wie der Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  von den Komplexen  $2^{iPr}\text{-Ir}$ ,  $5^{iPr}\text{-Ir}$  und  $9^{iPr}\text{-Ir}$  in den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Pyridinringes in 2,6-Position, sowie für die Imin-Kohlenstoffatome und die der Imin-Methylgruppen. Für den Nitrosyl-Komplex  $12^{iPr}\text{-Ir}$  liegt die Resonanz der Imin-Methylgruppe bei 15.6 ppm und für den Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  bei 15.4 ppm. Die Resonanz der Imin-Kohlenstoffatome ist in  $12^{iPr}\text{-Ir}$  mit 146.5 ppm im Vergleich zu  $10^{iPr}\text{-Ir}$  mit 155.6 ppm bei noch höherem Feld zu beobachten. In dem Methoxido-  $2^{iPr}\text{-Ir}$  und dem Azido-Komplex  $5^{iPr}\text{-Ir}$  wird diese Resonanz mit 166.4 ppm und 171.9 ppm bei sehr viel tieferem Feld beobachtet. Die Verschiebung zu tieferem Feld ist für den Amido-Komplex  $9^{iPr}\text{-Ir}$ , dessen Resonanz bei 159.5 ppm zu beobachten ist, hingegen nicht so stark ausgeprägt. Der größte Unterschied wird beim Vergleich der chemischen Verschiebung der Pyridin-Kohlenstoffatome  $C_{py}(2,6)$  beobachtet. Im Nitrosyl-Komplex wird diese Resonanz mit 130.1 ppm wie im Nitrido-Komplex mit 126.0 ppm ungewöhnlich hochfeldverschoben beobachtet. Dies entspricht im Vergleich mit  $2^{iPr}\text{-Ir}$ ,  $5^{iPr}\text{-Ir}$  und  $9^{iPr}\text{-Ir}$  einer Differenz von 31 ppm, 33 ppm und 25 ppm. Diese ungewöhnlichen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale wurden bisher nur bei diesen beiden Komplexen beobachtet. Im Zusammenhang mit dem Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  konnte eine Abhängigkeit von der  $\pi$ -Donorstärke des weiteren Liganden beobachtet werden. Der Nitrosyl-Ligand ist jedoch kein  $\pi$ -Donor- sondern ein  $\pi$ -Akzeptor-Ligand. Die Erhöhung der Elektronendichte im Pyridin-Diimin-Liganden könnte in diesem Komplex auf einen Elektronentransfer vom Metallzentrum in die  $\pi^*$ -Orbitale des Pyridin-Diimin-Liganden zurückzuführen sein.

Die aus den spektroskopischen Daten vorgeschlagene Struktur von  $12^{iPr}\text{-Ir}$  eines quadratisch-planaren Komplexes mit einem linear gebundenen Nitrosyl-Liganden und einem zweifach reduzierten Pyridin-Diimin-Liganden konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. In Abb. 4.18 ist die Ortep-Darstellung der Struktur von Komplex  $12^{iPr}\text{-Ir}$  gezeigt. In Tabelle 4.3 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet.



**Abbildung 4.18:** Kristallstruktur von Komplex  $12^{\text{iPr-Ir}}$  (Ortep-Darstellung; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome nicht mit dargestellt).

Um das Iridiumzentrum liegt in eine quadratisch-planare Koordination mit einer Winkelsumme von  $360^\circ$ . Die Winkelsumme setzt sich wie folgt zusammen: Der  $\text{N1-Ir1-N2}$ - und der  $\text{N1-Ir1-N3}$ -Bindungswinkel zwischen dem Pyridin- und dem Imin-Stickstoffatomen beträgt gemittelt  $78^\circ$ . Die Bindungswinkel zwischen den Imin-Stickstoffatomen und dem Nitrosyl-Stickstoffatom sind für  $\text{N2-Ir1-N4}$  mit  $99.1(2)^\circ$  und für  $\text{N3-Ir1-N4}$  mit  $104.4(2)^\circ$  zu beobachten.

**Tabelle 4.3:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von  $12^{\text{iPr-Ir}}$  <sup>a)</sup>

$\text{Ir1-N1}$	1.886(4)	$\text{Ir1-N3}$	1.994(4)
$\text{Ir1-N2}$	1.972(4)	$\text{Ir1-N4}$	1.752(5)
$\text{N4-O1}$	1.119(5)		
$\text{N2-C1}$	1.328(6)	$\text{C1-C10}$	1.387(6)
$\text{N3-C3}$	1.336(6)	$\text{C3-C14}$	1.336(6)
$\text{N1-Ir1-N2}$	77.84(16)	$\text{N2-Ir1-N4}$	99.09(18)
$\text{N1-Ir1-N3}$	78.71(16)	$\text{N3-Ir1-N4}$	104.38(18)
$\text{Ir1-N4-O1}$	176.4(4)		

<sup>a)</sup> geschätzte Standardabweichung in Klammern

Die relativ kurze  $\text{Ir1-N4}$ -Bindungslänge zum Nitrosyl-Stickstoffatom besitzt mit  $1.752(5) \text{ \AA}$  eindeutig einen Mehrfachbindungscharakter. Sie ist jedoch  $0.1 \text{ \AA}$  länger als die  $\text{Ir-N}$ -Dreifachbindung des Nitrido-Komplexes  $10^{\text{iPr-Ir}}$ . Der Nitrosyl-Ligand ist mit einem  $\text{Ir1-N4-O1}$ -Bindungswinkel von  $176^\circ$ , wie aufgrund der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Resonanz zu erwarten war, linear. Obwohl der Nitrosyl-Komplex  $12^{\text{iPr-Ir}}$ , wie in der strukturell ähnliche Nitrido-Komplex  $10^{\text{iPr-Ir}}$ , eine Mehrfachbindung in einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie aufzeigt, übt der Nitrosyl-

Ligand keinen *trans*-Einfluss aus. Die Ir1–N1-Bindungslänge zum Pyridin-Stickstoffatom ist mit 1.886(4) Å ebenso kurz, wie in den zuvor vorgestellten Strukturen der quadratisch-planaren Komplexe  $2^{iPr}\text{-Ir}$ ,  $4^{iPr}\text{-Ir}$ ,  $5^{iPr}\text{-Ir}$  und  $9^{iPr}\text{-Ir}$ .

Dieser Unterschied im *trans*-Einfluss zwischen Nitrido- und Nitrosyl-Komplexen wurde von Mingos und Lyne näher untersucht. Sie verglichen die beiden Komplexe  $[\text{OsNCl}_5]^{2-}$  und  $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$  in dem sie beide zum einen in einer Geometrie mit *trans*-Einfluss und zum anderen ohne berechneten.<sup>127</sup> In dem Nitrosyl-Komplex würde in der Geometrie mit *trans*-Einfluss die Metall-Stickstoff-Bindung zwar stärker werden, jedoch würde dadurch bedingt die N–O-Bindung geschwächt. Diese Schwächung resultiert aus dem größeren  $\pi$ -Überlapp zwischen dem Nitrosyl-Liganden und den Metallorbitalen und führt somit zu einer Erhöhung der Elektronendichte in dem  $\pi^*$ -MO des NO-Liganden.<sup>127</sup>

Die Ir–N-Bindungslängen zu den Imin-Stickstoffatomen (Ir1–N2 und Ir1–N3) liegen mit 1.972(4) Å und 1.994(4) Å in der Größenordnung, die auch bei den vorgestellten Pyridin-Diimin-Komplexen beobachtet wurde. Die N4–O1-Bindungslänge ist mit 1.119(5) Å eine sehr kurze Bindung. Im Vergleich dazu beträgt die Bindungslänge in  $\text{NO}^+$  1.06 Å, in  $\text{NO}^\bullet$  1.154 Å und in  $\text{NO}^-$  1.26 Å.<sup>155</sup> Somit liegt die N4–O1-Bindung zwischen einer Dreifach- und einer Doppelbindung. Diese Beobachtung stimmt mit den IR-spektroskopischen Daten überein, worin die NO-Schwingung leicht oberhalb des Bereiches eines gewinkelten NO-Liganden liegt. Folglich sollte die N4–O1-Bindung in  $12^{iPr}\text{-Ir}$  einer Bindungsordnung  $\geq 2$  entsprechen.

In Tabelle 4.4 sind die Ir–N- und N–O-Bindungslängen der Iridium-Nitrosyl-Komplexe, die auch schon bei der Diskussion der IR-Spektren als Vergleich heran gezogen wurden, nach fallender N–O-Bindungslänge aufgeführt. In dieser Auflistung ist erneut die Komplexität der Koordinationsmöglichkeiten des NO-Liganden ersichtlich. Die beiden längsten N–O-Bindungen treten in dem Komplex mit der kürzesten und in dem mit der längsten Ir–N-Bindung auf. Die Ir–N-Bindungen können anhand ihrer Längen in Einfach- und Mehrfachbindungen eingeteilt werden. In dieser Auswahl weisen nur die gewinkelten NO-Komplexe Ir–N-Einfachbindungscharakter auf. Die linearen Komplexe zeigen alle einen Mehrfachbindungscharakter.<sup>1</sup>

**Tabelle 4.4:** Bindungslängen und -winkel ausgewählter Iridium-Nitrosyl-Komplexe

		$\angle \text{IrNO} [^\circ]$	M–N [ $\text{\AA}$ ]	N–O [ $\text{\AA}$ ]
$\text{NO}^{-155}$				1.26
$[\text{Ir}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]^{162}$	$\{\text{IrNO}\}^{10}$	180	1.67(2)	1.24(3)
$[\text{IrI}(\text{CH}_3)(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^{160,167}$	$\{\text{IrNO}\}^8$	120(3)	1.91(2)	1.23(2)
$[\text{IrH}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]\text{ClO}_4^{160}$	$\{\text{IrNO}\}^8$	175(3)	1.68(3)	1.21(3)
$[\text{PPh}_4][\text{IrCl}_5\text{NO}]^{138}$	$\{\text{IrNO}\}^6$	149.3(7)	1.740(14)	1.195(2)
$[\text{Ir}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^{161}$	$\{\text{IrNO}\}^{10}$	174(1)	1.787(8)	1.180(9)
$[\{\text{IrCl}(\text{NO})\text{PPh}_3\}_2\text{O}]^{159}$	$\{\text{IrNO}\}^8$	177(1)	1.70(1)	1.18(2)
		174(1)	1.73(1)	1.14(2)
$[\text{IrI}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4^{160,166}$	$\{\text{IrNO}\}^8$	125(3)	1.89(3)	1.17(4)
$\text{NO}^{\bullet 155}$				1.15
$\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]^{163,165}$	$\{\text{IrNO}\}^6$	174(1)	1.760(11)	1.124(17)
<b><math>12^{\text{iPr-Ir}}</math></b>	$\{\text{IrNO}\}^8$	176.4(4)	1.752(5)	1.119(5)
$\text{NO}^{+155}$				1.06

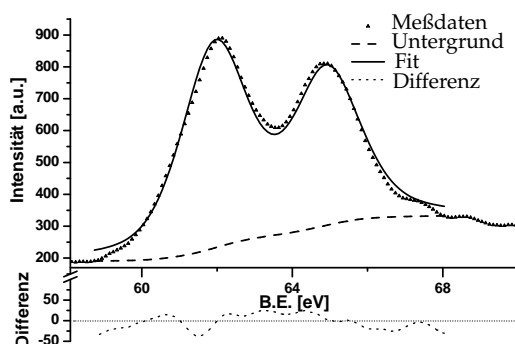
Der hier vorgestellte Komplex  $12^{\text{iPr-Ir}}$  besitzt die kürzeste N–O-Bindungslänge. Dies lässt auf die Koordination mit einem  $\text{NO}^+$ -Liganden schließen. Die Bindungsparameter des  $\{\text{IrNO}\}^6$ -Komplexes  $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$  liegen in der gleichen Größenordnung. Jedoch wird die NO-Schwingung im IR-Spektrum bei  $2008\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, während sie für Komplex  $12^{\text{iPr-Ir}}$  bei  $1759\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden kann. Aufgrund dieser außergewöhnlich energiereichen Absorption im IR-Spektrum und aufgrund der früheren Ansicht, dass linearen NO-Liganden immer das  $\text{NO}^+$ -Ion zugrunde liegt, wurde dieser Komplex als  $\text{K}[\text{Ir}(\text{III})\text{Cl}_5(\text{NO}^+)]$  beschrieben. Kürzlich konnte für diesen Komplex durch EXAFS-Messungen in Verbindung mit DFT-Berechnungen von Doctorovich et al. die formale Oxidationsstufe +III bestätigt werden. In der gleichen Studie konnte dem analogen Komplex  $[\text{PPh}_4][\text{IrCl}_5\text{NO}]$  die Oxidationsstufe +IV zugeordnet werden. In diesem Komplex ist somit, nur aufgrund eines anderen Kations im Festkörper, ein neutraler  $\text{NO}^\bullet$ -Ligand koordiniert.<sup>138</sup>

Eine weitere Besonderheit der Struktur des Nitrosyl-Komplexes  $12^{\text{iPr-Ir}}$  stellen die Bindungslängen der Iminfunktion dar (Kap. 3.2.5, S. 76). Die Bindungslängen zwischen den Imin-Stickstoffatomen und den Imin-Kohlenstoffatomen (N2–C1 und N3–C3) sind mit  $1.328(6)\text{ \AA}$  und  $1.336(6)\text{ \AA}$  in der gleichen Größenordnung wie die des Methoxido-  $2^{\text{iPr-Ir}}$ , Azido-  $5^{\text{iPr-Ir}}$  und Nitrido-Komplexes  $10^{\text{iPr-Ir}}$ . Die Bindungslängen zwischen den Imin-Kohlenstoffatomen und den Kohlenstoffatomen des Pyridinringes in *ortho*-Position (C1–C10 und C3–C14) sind sogar im Vergleich zu den zuvor erwähnten Komplexen kürzer (vgl. Tab. 3.8). Diese Bindungslängen betragen  $1.387(6)\text{ \AA}$  und  $1.395(6)\text{ \AA}$ . Der Nitrosyl-Komplex hat



im Gegensatz zu den erwähnten Komplexen keinen  $\pi$ -Donor-Liganden koordiniert. Die Änderung in den C–N- und C–C-Bindungslängen der Imin-Funktion kann mit einem zweifach reduzierten Pyridin-Diimin-Ligand erklärt werden. Da sich die Bindungslängen der Iminfunktion durch einen Elektronentransfer in das  $\pi^*$ -Orbital des Pyridin-Diimin-Liganden merklich ändern.<sup>27</sup> Ein Vergleich mit einem Komplex mit einem Metallzentrum der höheren Perioden ist in der Literatur noch nicht beschrieben, jedoch lässt der ausführliche Vergleich in Kapitel 3.2.5 diese Schlussfolgerung zu. Zudem erklärt dieser Elektronentransfer die ungewöhnlichen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen und ist auch mit den anderen spektroskopischen Methoden in Einklang zu bringen.

Um einen Hinweis auf die formale Oxidationsstufe des Iridiumzentrums zu erlangen, wurde von Komplex  $12^{\text{Ir}}\text{-Ir}$  mittels XPS-Spektroskopie die Bindungsenergie der Elektronen im Ir 4f-Zustand bestimmt. Das XPS-Spektrum des Ir 4f-Zustandes ist in Abb. 4.19 dargestellt. Die Bindungsenergie der Elektronen beträgt 62 eV. Sie ist somit identisch zu der des Iridium-Chlorido-Komplexes  $1^{\text{Ir}}\text{-Ir}$ ,



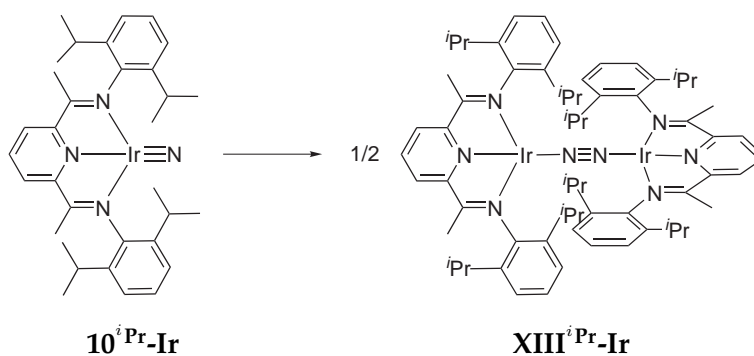
**Abbildung 4.19:** XPS-Spektrum des Ir 4f-Zustand des Iridium-Nitrosyl-Komplexes  $12^{\text{Ir}}\text{-Ir}$ .

in welchem das Iridiumzentrum formal in der Oxidationsstufe +I vorliegt. Für den Nitrido-Komplex  $10^{\text{Ir}}\text{-Ir}$ , in welchem das Iridiumzentrum formal in der Oxidationsstufe +III vorliegt, wurde eine Bindungsenergie von 63.1 eV beobachtet. Das bedeutet, dass die Bindungsenergie der Elektronen im Ir 4f-Zustand eine Energie besitzen, die in der Größenordnung von einem Iridiumzentrum mit der formalen Oxidationsstufe +I liegt. Diese formale Oxidationsstufe kann nur mit ei-

nem zweifach reduzierten Pyridin-Diimin-Liganden in Einklang gebracht werden, wenn der Nitrosyl-Ligand als  $\text{NO}^+$ -Kation angesehen wird. Mit dieser Beschreibung ist auch die NO-Schwingung im IR-Spektrum, die Bindungslängen der Molekülstruktur und die diamagnetische Eigenschaft vereinbar. Somit sollte der nach Enemark and Feltham  $\{\text{IrNO}\}^8$ -Nitrosyl-Komplex durch ein Iridiumzentrum der Oxidationsstufe +I, einen  $\text{NO}^+$ -Liganden und einen zweifach reduzierten Pyridin-Diimin-Liganden beschrieben werden.

### 4.2.3 Dimerisierung von $10^{iPr-Ir}$

In Kap. 1.1.2 wurde bereits beschrieben, dass terminale Nitrido-Komplexe mit elektronenreichen Metallzentren zur Dimerisierung tendieren. Durch die Dimerisierung wird aus der Dreifachbindung zwischen dem Metallzentrum und dem Nitrido-Stickstoffatom eine dative Einfachbindung. Die Dimerisierung sollte aufgrund der geminderten Ir–N-Bindungsordnung thermodynamisch begünstigt sein. In der Literatur wurde z.B. von Peters die Dimerisierung eines terminalen Eisen(IV)-Nitrido-Komplexes berichtet.<sup>30,31</sup> Der hier vorgestellte terminale Iridium-Nitrido-Komplex  $10^{iPr-Ir}$  kann isoliert werden und zeigt keine Tendenzen zur Bildung eines Dimers. Das Produkt der Dimerisierung von  $10^{iPr-Ir}$  würde dem dinuklearen Iridium-Distickstoff-Komplex  $XIII^{iPr-Ir}$  entsprechen (Gl. 4.5). In diesem Komplex würde das Iridiumzentrum formal in der Oxidationsstufe  $\pm 0$  vorliegen.

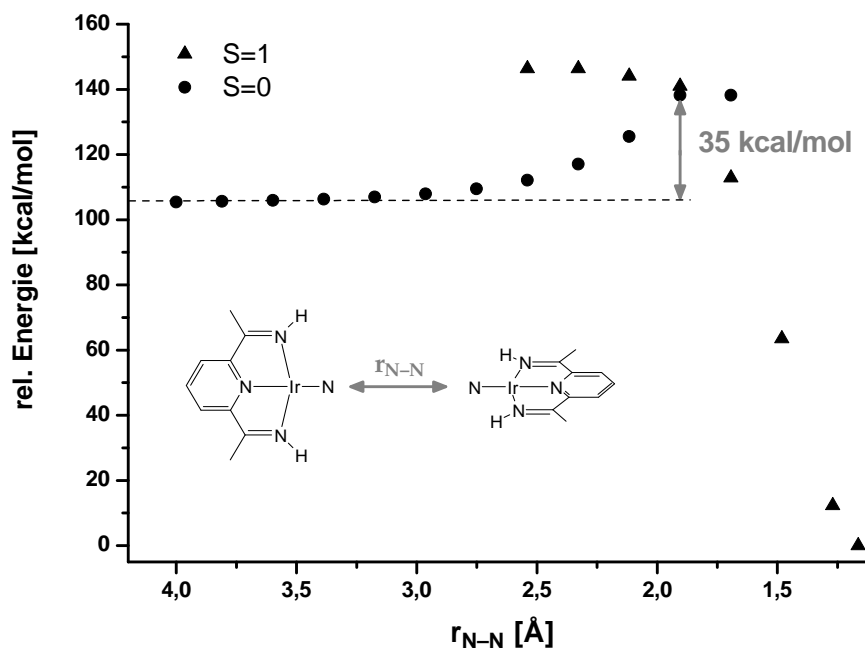


**Gleichung 4.5:** Dimerisierung des Iridium-Nitrido-Komplexes  $10^{iPr-Ir}$ .

Zu Beginn dieser Arbeit wurde davon ausgegangen, dass eine Dimerisierung des Nitrido-Komplexes  $10^{iPr-Ir}$  zu dem dinuklearen Iridium-Distickstoff-Komplex  $XIII^{iPr-Ir}$  nicht möglich ist, da in Komplexen mit dem *iso*-propylsubstituierten Pyridin-Diimin-Liganden eine Verbrückung über einen zweiatomigen Liganden sterisch nicht möglich ist. Diese Annahme stützte sich auf die Beobachtung der Ausbildung zweier unterschiedlicher Rhodium-Distickstoff-Komplexe in Abhängigkeit der Alkylsubstitution (vgl. Kap. 1.2.2). Jedoch zeigen DFT-Berechnungen von Burger\*, dass der dinukleare Iridium-Distickstoff-Komplex thermodynamisch stark begünstigt wäre. Die Verbrückung über einen zweiatomigen Stickstoff-Liganden sollte somit theoretisch in den Komplexen mit dem *iso*-propylsubstituierten Pyridin-Diimin-Liganden sterisch möglich sein. Die Berechnungen an den in Abb. 4.20 dargestellten Modellkomplexen zeigen, dass das Modelldimer

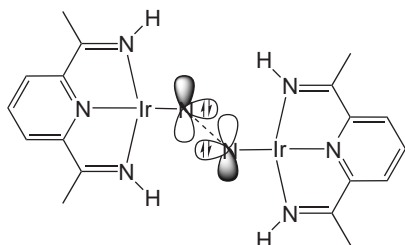
\* BP-86, def2-SVP: C-, H- und N-Atome des Pyridin-Diimin-Liganden, def2-TZVPP, mit zusätzlicher diffuser Basisfunktion: Ir- und N-Atome des Nitrido-Liganden, Ir: ECP-60-MWB

sogar mit einer Energiedifferenz von  $-110$  kcal/mol thermodynamisch günstiger ist als der Nitrido-Modellkomplex. Warum die Dimerisierung trotzdem nicht für den Nitrido-Komplex beobachtet werden kann, wird aus den folgenden DFT-Berechnungen ersichtlich. Hierzu wurden zwei Nitrido-Modellkomplexe kollinear einander angenähert. Die erhaltenen Energien bezüglich der Ir–N-Bindungsachse für die unterschiedlichen Abstände zwischen den Nitrido-Stickstoffatomen der beiden Komplexe ( $r_{\text{N-N}}$ ) sind in Abb. 4.20 graphisch dargestellt.



**Abbildung 4.20:** Änderung der Energie bei Vergrößerung des N–N-Abstandes ( $r_{\text{N-N}}$ ).

Bei der Dimerisierung findet ein Wechsel des Spin-Zustandes statt. Der Iridium(III)-Nitrido-Komplex liegt in einem Singulett-Grundzustand vor, während der Iridium(0)-Distickstoff-Komplex im Grundzustand einen Triplett-Zustand aufweist. In der Graphik ist ein extremer Energieabfall von  $-110$  kcal/mol bei Verringerung des N–N-Abstandes hin zu dem dinuklearen Modellkomplex zu beobachten.

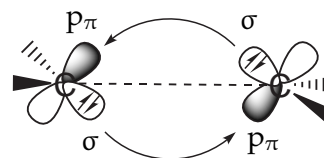


**Abbildung 4.21:** Schematische Darstellung der seitlichen und coplanaren Anordnung zweier Nitrido-Modellkomplexe.

Jedoch weist die Dimerisierung mit  $+35$  kcal/mol eine hohe Energiebarriere auf. Diese Barriere resultiert aus einer 4-Elektronen-2-Orbitale-Wechselwirkung, die bei der kollinearen Annäherung von den, auf der Dimerisierungsachse liegenden freien Elektronenpaaren der Nitrido-Stickstoffatome ausgeübt wird. Um diese abstoßenden Wechselwirkungen zu umgehen, müssen die freien Elektro-

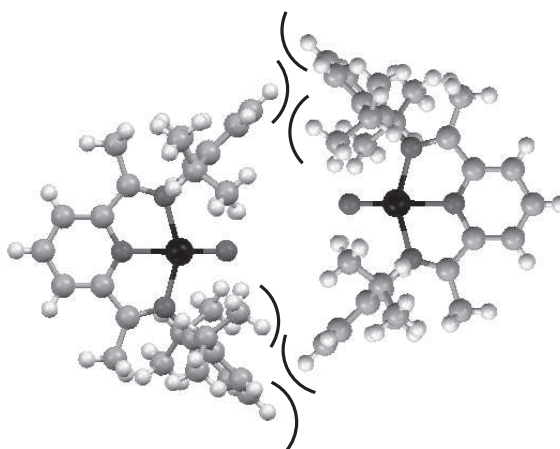
nenpaare jeweils an dem elektrophilen Zentrum des anderen Nitrido-Liganden angreifen können. Dies ist nur bei einem seitlichen Angriff mit coplanarer Anordnung möglich (Abb. 4.21).

Die Dimerisierung des Nitrido-Modellkomplexes ähnelt somit der Dimerisierung von Singulett Carbenen (Abb. 4.22). Von dieser Reaktion wird angenommen, dass sie durch einen Angriff des besetzten in-plane liegenden freien Elektronenpaars mit  $\sigma$ -Symmetrie in das unbesetzte out-of-plane  $p_{\pi}$ -Orbital des anderen Carbens verläuft.<sup>169</sup>



**Abbildung 4.22:** Schematische Darstellung der Dimerisierung von zwei Singulett Carbenen.

Eine solche seitliche und coplanare Annäherung ist nur dann möglich, wenn der Pyridin-Diimin-Ligand keine Arylsubstituenten trägt. In dem Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  ist diese Näherung wie in Abb. 4.23 dargestellt, nicht möglich. Darin liegt vermutlich der Grund, dass die Dimerisierung bei dem Iridium-Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  nicht beobachtet wurde.

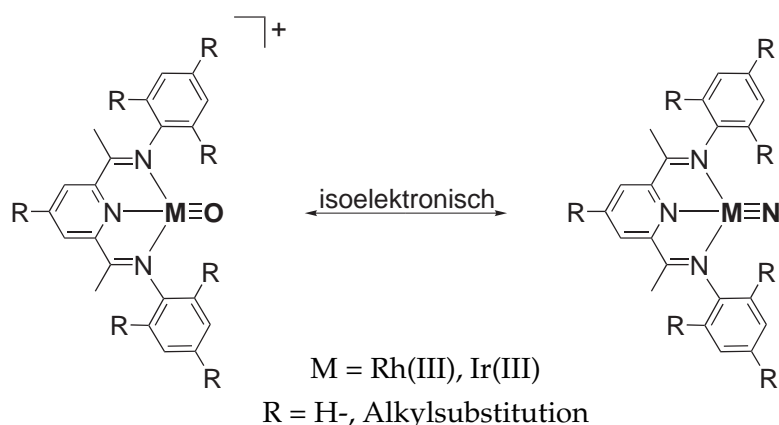


**Abbildung 4.23:** Schematische Darstellung der sterischen Hinderung durch die Arylsubstituenten bei coplanarer Annäherung zweier Nitrido-Komplexe  $10^{iPr}\text{-Ir}$ .

# Zusammenfassung

Metall-Ligand-Mehrfachbindungen sind in der Chemie später Übergangsmetalle eine Seltenheit. Die Ursache liegt im Auftreten von abstoßenden  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den besetzten Orbitalen des elektronenreichen späten Übergangsmetalls und des  $\pi$ -Donor-Liganden bei der Ausbildung der  $\pi$ -Bindungen. Jedoch wird gerade diesen Komplexen eine hohe Reaktivität gegenüber nicht-aktivierten C–H-Bindungen zugesprochen. So basiert der von Burger postulierte Katalysezyklus zur Oxidation von Methan zu Methanol, der die Grundlage dieser Arbeit darstellt, auf einem kationischen terminalen Oxo-Komplex der Elemente Rhodium und/oder Iridium in der Oxidationstufe +III (Gl. 1). Als Ligand wurde für diese Systeme ein dreizähniger Pyridin-Diimin-Ligand gewählt. Dieser Ligand kann aufgrund der sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten die Dimerisierung eines terminal gebundenen  $\pi$ -Donor-Liganden verhindern und die Metall-Ligand-Mehrfachbindung durch seine  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft stabilisieren.

In vorangegangenen Arbeiten war es nicht möglich solche kationischen Rhodium- oder Iridium-Komplexe mit einem terminalen Oxo-Liganden zu synthetisieren. Mit dieser Arbeit sollte gezeigt werden, dass eine Metall-Ligand-Mehrfachbindung in den gewählten, quadratisch planaren Komplexen prinzipiell möglich ist. Dies sollte durch die Darstellung von Komplexen mit einem terminalen Nitrido-Liganden geschehen. Diese neutralen Nitrido-Komplexe sind isoelektronisch zu den kationischen Oxo-Komplexen (Gl. 1).

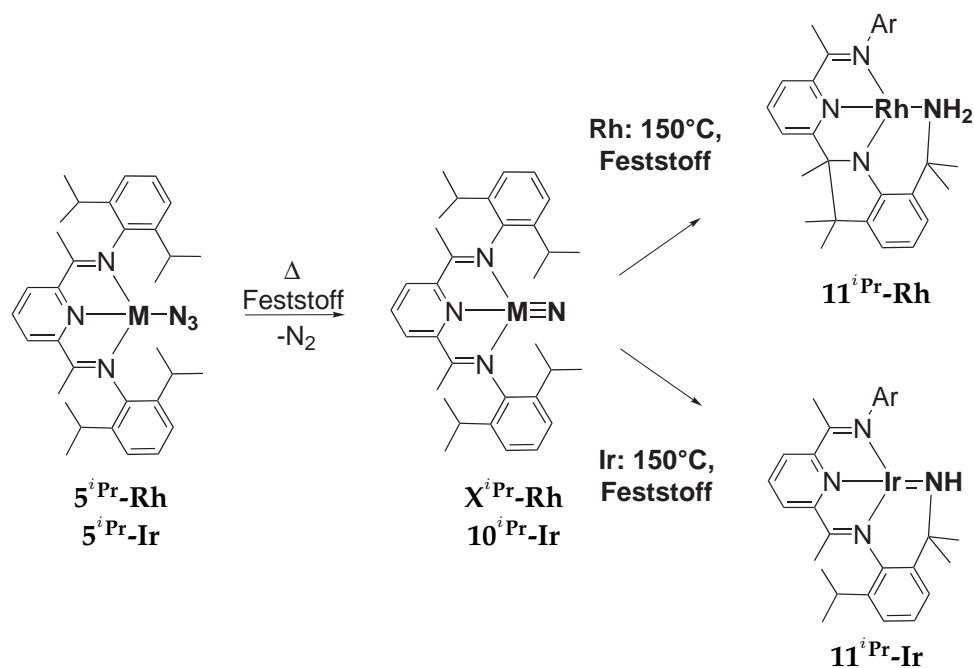


**Gleichung 1:** Kationische Oxo-Komplexe vs. isoelektronischer neutraler Nitrido-Komplexe.

In der Literatur gibt es viele Beispiele für die Darstellung von Nitrido-Komplexen, häufig wird von der Abspaltung von molekularem Stickstoff aus terminalen Azido-Komplexen berichtet. In dieser Arbeit wurde dieser Ansatz verfolgt

und zunächst eine Syntheseroute für Azido-Komplexe entwickelt. Ein Syntheseweg für Azido-Komplexe stellt die Umsetzung kationischer Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe mit Natriumazid,  $\text{NaN}_3$ , dar. In diesem Zusammenhang wurden bislang unbekannte kationische Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe sowie ein oktaedrischer Iridium(III)-Methyl-Bistriflato-Komplex synthetisiert und strukturell charakterisiert. Durch die Umsetzung der kationischen Komplexe mit  $\text{NaN}_3$  wurde ein terminaler Rhodium-Azido-Komplex und ein dinuklearer  $\mu$ -1,3-verbrückter Iridium-Azido-Komplex erhalten. Als geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese terminaler Azido-Komplexe beider Übergangsmetalle eigneten sich Methoxido-Komplexe. Durch die Umsetzung der Methoxido-Komplexe mit Trimethylsilylazid konnte eine quantitative Synthese für Azido-Komplexe entwickelt werden. Für zwei Iridium-Azido-Komplexe konnten Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden. Weiterhin wurde die Reaktivität von Iridium(I)-Chlorido- und -Azido-Komplexen gegenüber  $\text{O}_2$  und die Bildung von Iridium(III)-Peroxo-(Pseudo)halogenido-Komplexen untersucht.

Aus den Rhodium- und Iridium-Azido-Komplexen beider Metalle,  $5^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  und  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$ , konnte thermisch molekularer Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) abgespalten werden (Gl. 2). Der erhaltene Rhodium-Nitrido-Komplex  $X^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  reagiert unter den Reaktionsbedingungen sofort zu einem sogenannten „tuck-in“-Komplex  $11^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  weiter. Die „tuck-in“-Bildung verläuft unter intramolekularer C–H-Aktivierung, sowie C–C-, C–N- und N–H-Bindungen.



**Gleichung 2:** Synthese der Rhodium- und Iridium-Nitrido  $X^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  und  $10^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  sowie der „tuck-in“-Komplexe  $11^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  und  $11^{\text{iPr}}\text{-Ir}$  ausgehend von dem jeweiligen Azido-Komplex  $5^{\text{iPr}}\text{-Rh}$  bzw.  $5^{\text{iPr}}\text{-Ir}$ .

Der Iridium-Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  kann hingegen auf diesem Weg analysenrein isoliert werden. Bei höheren Temperaturen reagiert  $10^{iPr}\text{-Ir}$  allerdings ebenfalls zu einem „tuck-in“-Komplex  $11^{iPr}\text{-Ir}$ . Die Bildung des Iridium-„tuck-in“-Komplexes  $11^{iPr}\text{-Ir}$  verläuft ebenfalls unter C–H-Aktivierung, jedoch wird nur eine C–N- und eine N–H-Bindung gebildet. Die Thermodynamik der Thermolysereaktionen wurde für beide Übergangsmetalle mittels DFT-Rechnungen analysiert. Die berechneten Energiedifferenzen sind mit den aus thermoanalytischen Messungen (DSC) erhaltenen Reaktionsenthalpien vereinbar.

Der Iridium-Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  wurde durch  $^{15}\text{N}$ -Isotopenmarkierung und verschiedene spektroskopische Methoden (NMR, IR, XPS, XAS) sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die experimentellen Daten sind mit einem Iridiumzentrum in der Oxidationsstufe +III, einem neutralen Pyridin-Diimin-Liganden und einem dreifach gebundenen Nitrido-Liganden vereinbar. Zum besseren Verständnis der elektronischen Struktur der Ir–N-Bindung wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Da der Iridium-Nitrido-Komplex einen klaren Multireferenz-Charakter der Wellenfunktion aufweist, wurden die DFT-Berechnung durch Multireferenz-Methoden (CASSCF, MCQDPT2) ergänzt. Diese Berechnungen zeigten, dass der Pyridin-Diimin-Ligand als Neutralligand an dem Iridiumzentrum koordiniert vorliegt. Eine Schwierigkeit bei der Zuordnung der Oxidationsstufe stellt die beobachtete hohe Kovalenz der Ir–N-Bindung dar. Berücksichtigt man jedoch bei der Zuordnung die spektroskopischen Daten, dann kann dieser Iridium-Nitrido-Komplex nur durch eine  $d^6$ -Konfiguration sinnvoll beschrieben werden.

Weiterhin wurde der Iridium-Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  im Rahmen dieser Arbeit hinsichtlich der Reaktivität gegenüber molekularem Wasserstoff und Trimethylamin-N-oxid ( $\text{Me}_3\text{NO}$ ) untersucht. Es zeigte sich, dass der Iridium-Nitrido-Komplex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  unter Bildung eines Amido-Komplexes in der Lage ist molekularen Wasserstoff zu aktivieren. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde durch DFT-Berechnungen näher untersucht. Es stellte sich hierbei heraus, dass die Aktivierung von  $\text{H}_2$  ohne Beteiligung des Metallzentrums direkt am Nitrido-Liganden abläuft. Die Berechnungen zeigten weiterhin, dass ein protonierter Nitrido-Komplex eine ungemein niedrigere Aktivierungsenergie für diese Reaktion aufweist. Diese Reaktivitätssteigerung konnte im Rahmen von Voruntersuchungen bestätigt werden. Die Reaktion des Nitrido-Komplexes  $10^{iPr}\text{-Ir}$  mit Trimethylamin-N-oxid führte zu einem Nitrosyl-Komplex. In diesem liegt das Iridiumzentrum in der Oxidationsstufe +I mit einem kationischen  $\text{NO}^+$ -Liganden und einem zweifach reduzierten Pyridin-Diimin-Liganden vor. Dieser Nitrosyl-Komplex ist das

erste literaturbekannte Beispiel eines zweifach reduzierten Pyridin-Diimin-Liganden in einem späten 5d-Übergangsmetall-Komplex.

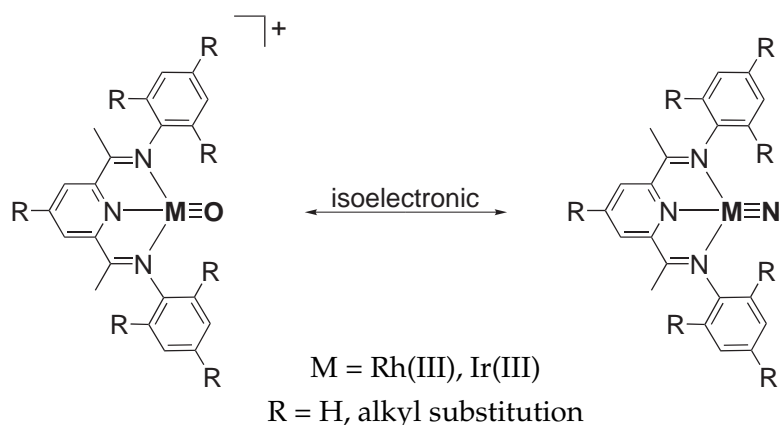
Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass das gewählte Pyridin-Diimin-Ligandsystem eine Metall-Ligand-Mehrfachbindung in einem späten Übergangsmetall-Komplex hervorragend stabilisieren kann. Die elektronische Struktur der Ir(III)-N-Dreifachbindung konnte durch experimentelle und theoretische Untersuchungen veranschaulicht werden. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass der Nitrido-Ligand die Reaktivität des Komplexes dominiert. Die beobachtete Reaktivitätssteigerung des protonierten Nitrido-Komplexes gegenüber  $H_2$  unterstützt die These, dass analoge terminale Oxo-Komplexe eine hohe Reaktivität gegenüber nicht-aktivierten C-H-Bindungen zeigen werden. Diese Erkenntnisse schaffen eine fundierte Grundlage für die weitere Erforschung späterer Übergangsmetall-Komplexe in niedrigen Oxidationsstufen mit einem terminalen  $\pi$ -Donor-Liganden.



# Summary

Metal-ligand multiple bonds are a curiosity in the chemistry of late transition metals. Causing by the destabilizing  $\pi$  antibonding interactions by forming  $\pi$  bonds between an electron rich late transition metal and an  $\pi$  donor ligand. However, these complexes are assigned by an high reactivity towards non-activated C–H bonds. For this reason, the catalytic active species of the catalytic cycle postulated by Prof. Burger for the selective aerobic oxidation of methane to methanol is based on cationic Rhodium(III) and/or Iridium(III) complexes with a terminal metal oxo unit (Eq. 1). This cycle forms the basis of the present study. For the systems a pyridine-diimine ligand was chosen. This ligand prevents a dimerisation of the terminal  $\pi$  donor unit by the sterical demanding phenyl substituents and stabilizes the system by its  $\pi$  acceptance ability.

Till this day no such cationic rhodium or iridium complex with a terminal oxo unit were synthesized. Thus, the present study demonstrates that a metal-ligand multiple bond in square planar complexes with the terdentate pyridine-diimine ligand is indeed possible to be synthesized. This can be proved by the synthesis of rhodium and/or iridium complexes with a terminal nitrido unit. Importantly, these neutral nitrido complexes are isoelectronic to the cationic oxo species (Eq. 1).

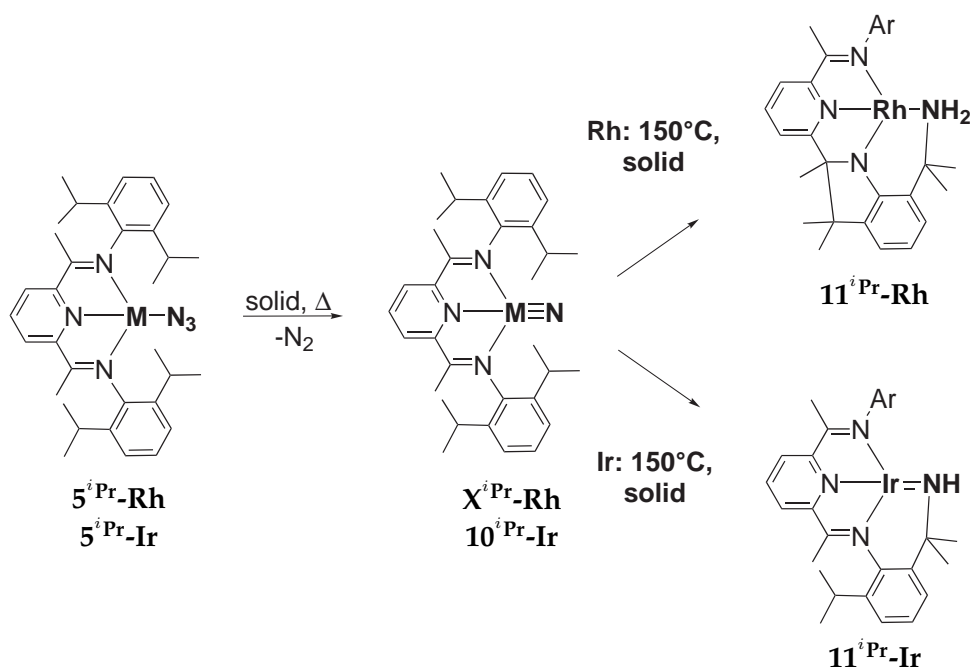


**Equation 1:** Cationic oxo complexes vs. isoelectronic neutral nitrido complexes.

Since nitrido complexes can be efficiently synthesized by  $\text{N}_2$  extrusion from the respective azido complexes, in the present study a route of synthesis for azido complexes was established. One of the approaches to synthesize azido complexes is the reaction of cationic rhodium(I) and iridium(I) complexes with  $\text{NaN}_3$ . In this regard, novel cationic rhodium(I) and iridium(I) complexes as well as an octahedral iridium(III) complex with a methyl and two coordinated triflate li-

gands were synthesized and characterized by X-ray crystallography. The reaction of the cationic complexes with  $\text{NaN}_3$  led to a terminal rhodium and a dinuclear  $\mu$ -1,3-bridged iridium azido complex. Methoxido complexes displayed to be the major precursors for the synthesis of the azido complexes. By reaction of the methoxido complexes with trimethylsilylazide a quantitative synthesis for terminal azido complexes was successfully developed. Two of the azido complexes were characterized by X-ray crystallography. Furthermore, the reactivity of iridium(I) chlorido and azido complexes towards molecular oxygen and the formation of iridium(III) peroxy (pseudo)halogenido complexes was examined.

The azido complexes,  $5^i\text{Pr-Rh}$  and  $5^i\text{Pr-Ir}$ , turned out to be excellent precursors for the named nitrido complexes. For both metal complexes an extrusion of molecular nitrogen was observed (Eq. 2). However, for the rhodium system the  $\text{N}_2$  extrusion was immediately followed by a further intramolecular reaction. At this juncture a so called „tuck-in“ complex  $11^i\text{Pr-Rh}$  was formed. Contrastingly, the iridium nitrido complex  $10^i\text{Pr-Ir}$  can be obtained by thermolysis as analytical pure product. At higher temperature the iridium nitrido complex  $10^i\text{Pr-Ir}$  can also be converted to another „tuck-in“ complex  $11^i\text{Pr-Ir}$ . The thermodynamic parameters of the thermolysis reactions were calculated for both metal complexes. The energies from DFT calculations are comparable to the reaction enthalpies obtained by thermoanalytical measurements (DSC).



**Equation 2:** Synthesis of the rhodium and iridium nitrido complexes  $X^i\text{Pr-Rh}$  and  $10^i\text{Pr-Ir}$  as well as of the „tuck-in“ complexes  $11^i\text{Pr-Rh}$  and  $11^i\text{Pr-Ir}$  starting from the azido complexes  $5^i\text{Pr-Rh}$  respectively  $5^i\text{Pr-Ir}$ .

The iridium nitrido complex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  was further characterized by  $^{15}\text{N}$  isotopic labeling and diverse spectroscopic methods (NMR, IR, XPS, XAS) and finally by X-ray crystallography. All experimental data are consistent with an iridium center in the oxidation state +3, a neutral pyridine-diimine and a triple bonded nitrido ligand. Further theoretical considerations have been made for the in-depth understanding of the nature of the Ir(III)–N bond. Due to the fact that the wavefunction of nitrido model complex shows a remarkable multireference character, the calculations at the DFT level of theory have been expanded to multireference methods (CASSCF, MCQDPT2). The results showed unambiguously that a neutral pyridine-diimine ligand is coordinated to the iridium center. The observed high covalence of the Ir–N bond is the onliest complexity for the assignment of the oxidation state of the iridium center. Considering the spectroscopic data, the assignment of this iridium nitrido complex is reasonably described by an  $d^6$  configuration.

The iridium nitrido complex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  was studied regarding to its reactivity towards molecular hydrogen and the nucleophile trimethylamine-N-oxide. It showed to have the ability to activate molecular hydrogen resulting in the formation of an amido complex. The mechanism of this reaction was clarified through DFT calculations. It turned out that the activation of  $\text{H}_2$  occurs at the nitrido ligand itself without involvement of the metal center. Furthermore, the achieved DFT calculations had shown that a protonated nitrido complex should show a immense smaller activation barrier for the reaction. This increasing in reactivity was approved by a preliminary investigation. The reaction product of the conversion of the nitrido complex  $10^{iPr}\text{-Ir}$  with trimethylamine-N-oxide turned out to be a nitrosyl complex. Herein, the iridium center exhibits the oxidation state +1. The nitrosyl ligand is coordinated as  $\text{NO}^+$  and the pyridine-diimine ligand as twice reduced ligand. Importantly, this nitrosyl complex is the first known example of a twice reduced pyridine-diimine ligand in a complex of a late 5d transition metal.

By this work it was unambiguously shown that it is indeed possible to stabilize such a metal-ligand multiple bond with the chosen pyridine-diimin ligand system. The electronic structure of the Ir(III)–N bond was illustrated by expensive experimental and theoretical analyses. It was shown, that the nitrido ligand dominates the reactivity of the complex. The observed increased reactivity of the protonated nitrido complex supports the statement, that the terminal oxo complex should show a high reactivity towards non-activated C–H bonds. These findings are, therefore, a excellent ground for further research on  $\pi$  donor complexes of late transition metals in low oxidation states.

# 5 Experimenteller Teil

## 5.1 Arbeitstechnik

Die beschriebenen Synthesen wurden soweit nicht anders beschrieben unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit in einer Glovebox und mittels Standard-Schlenktechnik unter Stickstoffatmosphäre dargestellt und gehandhabt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und mit Distickstoff gesättigt. Deuterierte Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und nach der „freeze-pump-thaw“-Methode entgast.

## 5.2 Charakterisierungsmethoden

Sofern nichts anderes beschrieben wurde die Probenpräparation in der Glovebox bei Raumtemperatur durchgeführt.

### NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$ -NMR	Bruker Avance 400, Messfrequenz 400 MHz Varian Gemini 2000 BB, Messfrequenz 200 MHz
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	Bruker Avance 400, Messfrequenz 100 MHz
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR	Varian Gemini 2000 BB, Messfrequenz 188 MHz
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR	Bruker Avance 400, Messfrequenz 40 MHz

Die Referenzierung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren bezieht sich auf die Resonanzen der verwendeten deuterierten Lösungsmittel. Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale erfolgte durch zweidimensionale NMR-Techniken (COSY, HSQC und HMBC). Soweit nichts anderes angegeben, handelt es sich bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen um Singulets. Für die  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren dient  $\text{CCl}_3\text{F}$  als externer Standard. Als Standard der  $^{15}\text{N}$ -NMR Spektren dient  $\text{NH}_3$  (25 °C, flüssig), aus der internen Referenzliste des Spektrometers ( $\delta(\text{NH}_3)_1 = -380$  ppm vs.  $\delta(\text{MeNO}_2)_1$ ).<sup>170,171</sup>

Für die Beschreibung der Multipletts werden folgende Abkürzungen verwendet: s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, sept: Septett, m: Multiplett, p-q: Pseudo-Quartett

## UV-Vis-Spektroskopie

Cary 50 Scan UV-Vis-Spektrometer

Die Proben wurden in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln in 1 cm Quarzglas Küvetten vermessen.

## IR-Spektroskopie

FT-IR Perkin Elmer 1720

Die Proben wurden in der Glovebox unter Stickstoffatmosphäre mit KBr vermörsernt und in das Presswerkzeug gefüllt. Der Pressvorgang wurde an der Atmosphäre vorgenommen. Die Auflösung der Messungen betrug  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Die Intensitäten der Schwingungsbanden werden wie folgt angegeben: vs: sehr stark, s: stark, m: mittel, w: schwach

## Elementaranalytik

Heraeus CHN Rapid analyzer

## TG-MS

Netzsch STA 409C/CD gekoppelt mit einem Balzers MID Quadrupole Massenspektrometer.

Die Tiegel wurden zusammen mit den, als Schutz vor der Atmosphäre dienenden, Präperategläschen tariert. Die Befüllung der Tiegel wurde in der Glovebox unter Stickstoff durchgeführt, während die Überführung in das Gerät unter Argon stattfand. Die Bestimmung der Einwaage erfolgte durch Rückwaage des Tiegels zusammen mit dem Präperategläschen. Die Messung wurde mit einer Heizrate von  $10.0\text{ K/min}$  durchgeführt.

## DSC

Netzsch DSC 204 F1

In der Glovebox wurden die zuvor tarierten Aluminium Tiegel unter Stickstoff mit den Proben befüllt und verschlossen. Kurz vor der Messung wurde der Tiegeldeckel im Gerät unter Stickstoff durch Anritzen geöffnet. Die Messung wurde

mit einer Heizrate von 10.0 K/min durchgeführt. Die Kalibrierung des Instruments wurde gegen die Schmelzenthalpie von Indium durchgeführt.

## XPS-Spektroskopie

Omicron Full-Lab (Omicron GmbH) XPS-Spektrometer, Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung  
Die Spektren wurden gegen die Bindungsenergie von C(1s) 284.6 eV referenziert. Für die Auswertung wurde das Programm XPSPEAK für WIN95/98 Version 4.1 verwendet. Die Ir 4f-Signale wurden durch ein Dublett mit fester Spinbahn-Aufspaltung von 2.98 eV und unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse des spinaufgespaltenen f-Zustands angepasst.<sup>172</sup> Die Präparation der kristallinen Proben wurde unter nicht inerten Bedingungen schnell durchgeführt, um den Kontakt mit der Atmosphäre zu minimieren. Die Aufnahme der XPS-Spektren wurde freundlicherweise von Dr. Zaporojtchenko durchgeführt.

## XAS-Spektroskopie

Die XAS-Spektroskopie wurde am Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL) an der Beamline 9-3 in Transmission aufgenommen. Für die interne Kalibration wurde das  $L_I$ -Signal einer Iridiumfolie auf 13424.0 eV gesetzt. In einer mit Inertgas gefüllten Glovebox wurden die Proben mit dem als Matrix dienenden Bornitrid vermischt und in ein Aluminiumträger mit Kapton Fenster gefüllt. Die Temperatur wurde während der XAS-Messung durch einen Oxford Instruments CF1208 continuous-flow Flüssig-Helium-Kyrostaten konstant auf 10 K gehalten. Sowohl die Aufnahme als auch die weitere Bearbeitung und Auswertung wurden freundlicherweise von Dr. Serena DeBeer George durchgeführt. Die Verfahrensweise der Auswertung ist detailliert in der Literatur beschrieben.<sup>173</sup>

### 5.3 Verwendete Reagenzien

Die eingesetzten Edelmetalle  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  wurden von Johnson Matthey und Pressure Chemicals bezogen. Die isopenangereicherten Reagenzien  $\text{NaN}_3$  ( $^{15}\text{N}$ -terminal, 98%) und  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$  (99%) wurden bei Cambridge Isotope Laboratories,  $\text{D}_2$  bei Merck-Schuchardt bezogen. Alle anderen Chemikalien wurden bei Aldrich, Fluka oder Merck gekauft.

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

4-*tert*-Butyl-2,6-diacetylpyridin<sup>25</sup>

2,6-Dimethyl-4-*tert*-butyl-1-nitrobenzen<sup>174</sup>

2,6-Bis-[1-(2,6-Dimethylphenylimino)ethyl]pyridin  $\text{Me}_4\text{N}_3$  (**Me**)<sup>175,176</sup>

Di- $\mu$ -chloro-tetrakis(ethen)dirhodium(I),<sup>77</sup>

Di- $\mu$ -chloro-tetrakis(cycloocten)diiridium(I),<sup>177</sup>

Di- $\mu$ -chloro-tetrakis(ethen)diiridium(I),<sup>78</sup>

$\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ ,<sup>178</sup>

[2,6-Bis-[1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl]pyridin-rhodium- $\text{N}_2$ ],<sup>66</sup>

**1<sup>Me</sup>-Rh**, **1<sup>Me</sup>-Ir**, **1<sup>iPr</sup>-Ir**, **2<sup>Me</sup>-Rh**, **2<sup>Me</sup>-Ir** und **2<sup>iPr</sup>-Rh**,<sup>25</sup>

**1<sup>iPr</sup>-Rh**,<sup>25,75</sup>

**4<sup>Me</sup>-Rh** und **4<sup>Me</sup>-Ir**,<sup>66</sup>

Für die folgenden Verbindungen wurden die Literaturvorschriften modifiziert. Die vorgenommenen Modifikationen sind als Fußnote vermerkt.

2,6-Dimethyl-4-*tert*-butyl-anilin\*,<sup>174</sup>

2,6-Bis-[1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl]pyridin  ${}^i\text{Pr}_4\text{N}_3^\dagger$  (**iPr**),<sup>175,176</sup>

$[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^\ddagger$ ,<sup>89</sup>

Ferrocenium $[\text{BAr}^{\text{F}}]^\S$ ,<sup>179</sup>

\* Aufarbeitung des Anilins: Bildung des Hydrochlorides mit 1.5 eq konz. HCl, ausgiebiges Waschen dessen mit Aceton; Mit NaOH (0.6 mol/l) und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) entschützen, Phasen trennen, org. Phase mit  $\text{H}_2\text{O}$  waschen, und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  trocknen

† Zur Aufarbeitung wird das Rohprodukt in Methanol aufgekocht und heiß filtriert, das Produkt ist im Gegensatz zu dem einfachen Kondensationsprodukt und den Edukten nicht in heißem Methanol löslich

‡ Umsetzung des Lithiumsalzes mit HOTf statt HBr, überschüssiges HOTf kann durch ausgiebiges Waschen mit Toluol/Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  (10:1:1) entfernt werden (67%)

§ Als Ausgangsverbindung des Umsalzens diente  $\text{Cp}_2\text{FePF}_6$ , statt wie in der Literatur beschrieben  $\text{Cp}_2\text{FeBF}_4$ .

## 5.4 Synthesen

In Abb. 5.1 ist das angewendete Bezeichnungsschema des Pyridin-Diimin-Liganden dargestellt, welches der Zuordnung der NMR-Spektren zugrunde liegt.

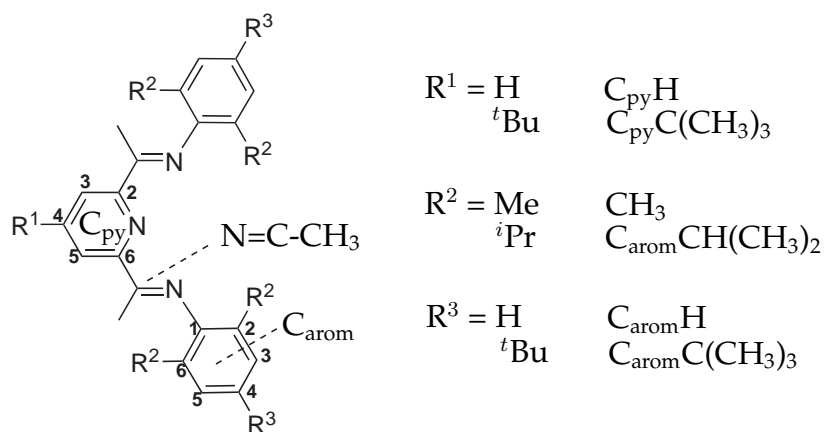
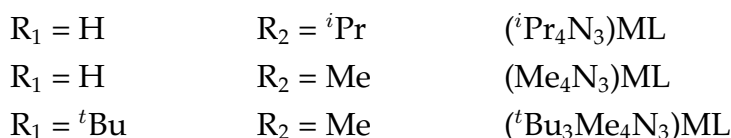


Abbildung 5.1: Bezeichnungsschema des Pyridin-Diimin-Liganden.

Die Benennung der Verbindungen erfolgt nach folgendem Schema:



Mit M = Rh, Ir und L den jeweiligen weiteren Liganden

### $\text{}^t\text{Bu}_3\text{Me}_4\text{N}_3$ ( $\text{}^t\text{Bu}$ )

Zu 2.4 g (11.1 mmol) 2,6-Dimethyl-4-*tert*-butyl-anilin gelöst in 200 ml Methanol 3.9 g (22.2 mmol) 4-*tert*-Butyl-2,6-diacetylpyridin werden wenige Tropfen Eisessig gegeben. Diese Reaktionsmischung wird für 4 d unter Rückfluss gekocht. Nachdem die entstandene Suspension auf RT abgekühlt ist, wird der Feststoff abfiltriert und mit Aceton und Methanol gewaschen. Das erhaltene Produkt wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4 g (67%).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] (vgl. Sp1) = 8.88 (s, 2H,  $C_{\text{py}}(3,5)\text{H}$ ), 7.23 (s, 4H,  $C_{\text{arom}}(3,5)\text{H}$ ), 2.28 (s, 6H,  $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 2.14 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 (s, 18H,  $C_{\text{arom}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.18 (s, 9H,  $C_{\text{py}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 167.1 (C=N), 160.9 ( $\text{C}_{\text{py}}(4)$ ), 155.6 ( $\text{C}_{\text{py}}(2,6)$ ), 146.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}(1)$ ), 145.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}(4)$ ), 125.1 ( $\text{C}_{\text{arom}}(3,5)$ ), 124.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}(2,6)$ ), 119.2 ( $\text{C}_{\text{py}}(3,5)$ ), 34.8 ( $\text{C}_{\text{py}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.2 ( $\text{C}_{\text{py}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 18.3 ( $\text{CH}_3$ ), 16.4 (N=C- $\text{CH}_3$ ).

<b>Elementaranalyse</b> ( $\text{C}_{37}\text{H}_{51}\text{N}_3$ )	ber.	C 82.63 %,	H 9.56 %,	N 7.82 %
	gef.	C 82.14 %,	H 9.42 %,	N 7.81 %

### **[Rh( $^t\text{Bu}_3\text{Me}_4\text{N}_3$ )Cl] ( $1^{t\text{Bu}}\text{-Rh}$ )**

Es werden 436 mg (810  $\mu\text{mol}$ )  $^t\text{Bu}_3\text{Me}_4\text{N}_3$  ( $^t\text{Bu}$ ) in 7 ml THF suspendiert und mit 158 mg (405  $\mu\text{mol}$ )  $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2]$  gelöst in 10 ml THF versetzt hierbei findet ein sofortiger Farbumschlag nach grün statt. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene grüne Rohprodukt wurde in THF/Pentan (2:1) bei  $-35^\circ\text{C}$  umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 262 mg (48%).

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ )  $\delta$  [ppm] (vgl. Sp2) = 7.86 (s, 2H,  $\text{C}_{\text{py}}(3,5)\text{H}$ ), 7.08 (s, 4H,  $\text{C}_{\text{arom}}(3,5)\text{H}$ ), 2.08 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.55 (s, 6H, N=C- $\text{CH}_3$ ), 1.45 (s, 9H,  $\text{C}_{\text{py}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.33 (s, 18H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ )  $\delta$  [ppm] = 164.9 (C=N), 154.3 ( $\text{C}_{\text{py}}(2,6)$ ), 145.2, 145.0 und 144.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}(2,6)$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}(4)$  und  $\text{C}_{\text{py}}(4)$ ), 127.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}(1)$ ), 122.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}(3,5)$ ), 119.5 ( $\text{C}_{\text{py}}(3,5)$ ), 34.9 ( $\text{C}_{\text{py}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.0 ( $\text{C}_{\text{arom}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.0 ( $\text{C}_{\text{arom}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.9 ( $\text{C}_{\text{py}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 16.4 ( $\text{CH}_3$ ), 14.0 (N=C- $\text{CH}_3$ ).

<b>Elementaranalyse</b> ( $\text{C}_{37}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{IrCl}$ )	ber.	C 65.72 %,	H 7.60 %,	N 6.22 %
	gef.	C 65.20 %,	H 7.38 %,	N 5.81 %

### **[Ir( $^t\text{Bu}_3\text{Me}_4\text{N}_3$ )Cl] ( $1^{t\text{Bu}}\text{-Ir}$ )**

Es werden 2.0 g (3.7 mmol)  $^t\text{Bu}_3\text{Me}_4\text{N}_3$  ( $^t\text{Bu}$ ) in 40 ml THF suspendiert und mit 1.1 g (1.9 mmol)  $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$  gelöst in 40 ml THF versetzt. Bei der Zugabe findet ein sofortiger Farbumschlag nach grün statt. Die Reaktionsmischung wird für 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene grüne Produkt wurde einmal mit 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.6 g (90%).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $d_8\text{-THF}$ )  $\delta$  [ppm] (vgl. Sp3) = 8.13 (s, 2H,  $C_{\text{py}}(3,5)\text{H}$ ), 7.14 (s, 4H,  $C_{\text{arom}}(3,5)\text{H}$ ), 2.00 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.43 (s, 9H,  $C_{\text{py}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.36 (s, 18H,  $C_{\text{arom}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.92 (s, 6H,  $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $d_8\text{-THF}$ )  $\delta$  [ppm] = 169.7 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 161.8 ( $C_{\text{py}}(2,6)$ ), 148.6 ( $C_{\text{arom}}(2,6)$ ), 145.9 ( $C_{\text{arom}}(4)$ ), 144.4 ( $C_{\text{py}}(4)$ ), 127.7 ( $C_{\text{arom}}(1)$ ), 122.5 ( $C_{\text{arom}}(3,5)$ ), 116.9 ( $C_{\text{py}}(3,5)$ ), 35.7 ( $C_{\text{py}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.0 ( $C_{\text{arom}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.1 ( $C_{\text{arom}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.2 ( $C_{\text{py}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 16.3 ( $\text{CH}_3$ ) und ( $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).

<b>Elementaranalyse</b> ( $\text{C}_{37}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{IrCl}$ )	ber.	C 58.05 %	H 6.72 %	N 5.49 %
	gef.	C 57.93 %	H 6.87 %	N 5.25 %

### **[Ir( $^i\text{Pr}_4\text{N}_3$ )OMe] ( $2^i\text{Pr-Ir}$ )**

Das Rohprodukt der Synthese von  $[\text{Ir}(^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{Cl}]$  ( $1^i\text{Pr-Ir}$ ) (theor. 4.2 g (6.0 mmol)) wird mit Methanol in einen Kolben mit 0.46 g (8.55 mmol) NaOMe extrahiert bis sich die Extraktionslösung nur noch schwach grün färbt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird durch dreimalige Aufnahme in Pentan und anschließende destillative Entfernung im Vakuum lösungsmittelfrei getrocknet. Das Rohprodukt wird danach mit Toluol extrahiert. In den ersten Toluolfractionen setzt sich zum größten Anteil aus Nebenprodukten zusammen und besitzen eine braune Färbung, die letzteren, die hauptsächlich aus Produkt bestehen haben eine grüne Färbung. Die braunen Fraktionen werden vereinigt. Das Lösungsmittel wird bis hin zu einer übersättigten Lösung konzentriert und bei  $-35^\circ\text{C}$  zur weiteren Fällung von Rohprodukt gebracht. Die überstehende Lösung wird nach erfolgter Fällung dekantiert und der Niederschlag so lange mit kaltem Pentan (kleine Mengen) gewaschen, bis die Waschlösung eine grüne Färbung aufweist. Das so erhaltene grüne Produkt kann wenn nötig aus THF/-Pentan (1:1) umkristallisiert werden. Die grünen Fraktionen der Toluol Extraktion werden ebenfalls vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Der erhaltene grüne Feststoff wird ebenfalls so lange mit kaltem Pentan (kleine Mengen) gewaschen bis sich die Waschlösung grün färbt. Auch hier kann, wenn nötig aus THF/Pentan (1:1) umkristallisiert werden. Ausbeute: 1.2 g (29%). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer konz. Toluol Lösung durch Diffusion von Pentan bei  $-35^\circ\text{C}$  erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] (vgl. Sp4) = 7.96 - 7.88 (m, 1H,  $C_{\text{py}}(4)\text{H}$ ), 7.77 - 7.73 (m, 2H,  $C_{\text{py}}(3,5)\text{H}$ ), 7.26 - 7.18 (m, 6H,  $C_{\text{arom}}\text{H}$ ), 5.36 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.02 (sept, 4H,  $^3\text{J} = 6.8\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.10 - 1.06 (m, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.51 (s, 6H,  $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ )  $\delta$  [ppm] = 8.33 (m, 3H,  $\text{C}_{\text{py}}(3,4,5)\text{H}$ ), 7.30 - 7.21 (m, 6H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ), 4.87 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.86 (sept, 4H,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.12 (d, 12H,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.87 (s, 6H,  $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 0.83 (d, 12H,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ )  $\delta$  [ppm] = 166.4 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 161.0 ( $\text{C}_{\text{py}}(2,6)$ ), 151.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}(1)$ ), 141.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}(2,6)$ ), 127.5 und 124.2 ( $\text{C}_{\text{arom}}(3,4,5)$ ), 123.2 und 116.5 ( $\text{C}_{\text{py}}(3,4,5)$ ), 66.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 28.6 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 24.5 und 23.9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 20.6 ( $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).

**UV-Vis** (THF)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] = 330, 431, 473, 558 und 650.

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3058, 2952s, 2918, 2862, 2773, 1944, 1586, 1457, 1420, 1390s, 1342, 1323, 1300s, 1247, 1197, 1163, 1141, 1096, 1062s, 984, 937, 800, 777, 758, 718, 579, 517.

<b>Elementaranalyse</b> ( $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{IrN}_3\text{O}$ )	ber.	C 57.93 %,	H 6.58 %,	N 5.96 %
	gef.	C 57.93 %,	H 6.57 %,	N 5.64 %

### **$[\text{Ir}(^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{O}^{13}\text{CH}_3]$ ( $2^i\text{Pr-Ir-}^{13}\text{C}$ )**

43 mg (61  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Ir}(^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{Cl}]$  ( $1^i\text{Pr-Ir}$ ) und 33 mg (610  $\mu\text{mol}$ )  $\text{NaO}^{13}\text{CH}_3$  in 10 ml THF gelöst und bei 40 °C über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum einedampft. Das Rohprodukt wird durch deimalige Aufnahme in Pentan und anschließende destillative Entfernung im Vakuum lösungsmittelfrei getrocknet. Das trockene Rohprodukt wird mit Toluol extrahiert. Die Extraktionslösung wird im Vakuum konzentriert und bei -35 °C zur Kristallisation gebracht. Die überstehende Lösung wird dekantiert und der grüne Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] (vgl. Sp5) = 7.92 (m, 1H,  $\text{C}_{\text{py}}(4)\text{H}$ ), 7.75 (m, 2H,  $\text{C}_{\text{py}}(3,5)\text{H}$ ), 7.23 - 7.17 (m, 6H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ), 5.36 (s, 7%, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.36 (d, 93%, 3H,  $^1\text{J} = 136$  Hz,  $\text{O}^{13}\text{CH}_3$ ), 3.02 (sept, 4H,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.11 - 1.06 (m, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.51 (s, 6H,  $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).

**[Ir(<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)OMe] (2<sup>t</sup>Bu-Ir)**

Es werden 600 mg (784  $\mu$ mol) [Ir(<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)Cl] mit 80 mg (1.5 mmol) NaOMe in 100 ml Methanol gelöst und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird durch dreimalige Aufnahme in Pentan und anschließende destillative Entfernung im Vakuum lösungsmittelfrei getrocknet. Das trockene Rohprodukt wird mit Toluol extrahiert. Die erhaltene Extraktionslösung wird stark eingengt; das grüne Produkt kristallisiert bei -35 °C aus dieser Lösung aus. Ausbeute: 476 mg (80%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, d<sub>8</sub>-THF)  $\delta$  [ppm] (vgl. Sp6) = 8.40 (s, 2H, C<sub>py</sub>(3,5)H), 7.14 (s, 4H, C<sub>arom</sub>(3,5)H), 4.84 (s, 3H, OH<sub>3</sub>), 1.97 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 9H, C<sub>py</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.36 (s, 18H, C<sub>arom</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.72 (s, 6H, N=C-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, d<sub>8</sub>-THF)  $\delta$  [ppm] = 165.6 (C=N), 161.2 (C<sub>py</sub>(2,6)), 152.7 (C<sub>arom</sub>(1 o. 2,6)), 149.0 (C<sub>arom</sub>(4)), 140.4 (C<sub>py</sub>(4)), 130.9 (C<sub>arom</sub>(1 o. 2,6)), 125.8 (C<sub>arom</sub>(3,5)), 119.4 (C<sub>py</sub>(3,5)), 67.0 (OCH<sub>3</sub>) 38.0 (C<sub>py</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.1 (C<sub>arom</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.1 (C<sub>arom</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.0 (C<sub>py</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.9 (N=C-CH<sub>3</sub>) 19.0 (CH<sub>3</sub>).

UV-Vis (THF)  $\lambda_{max}$  [nm] = 338, 428, 475 und 678.

**[Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)Me(OTf)<sub>2</sub>] (3<sup>i</sup>Pr-Ir)**

Zu einer Lösung von 56 mg (79  $\mu$ mol) [Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)Cl] (1<sup>i</sup>Pr-Ir) in 5 ml Toluol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) werden unter Rühren 80  $\mu$ g (707  $\mu$ mol) Methyltriflat gegeben und für 24 h gerührt. Währenddessen ist die Bildung eines Niederschlages und ein Farbumschlag von einer kräftigen Grünfärbung zu einer bläuen rötlichen Braunfärbung zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird drei mal mit je 2 ml Pentan gewaschen und erneut im Vakuum getrocknet. Anschließend wird es mit Diethylether so lange gewaschen bis keine Braunfärbung der Waschlösung mehr zu erkennen ist. Nach erneutem Trocknen im Vakuum wird ein hellgrüner Feststoff erhalten. Ausbeute: 68 mg (69%). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer konzentrierten Toluollösung bei -35 °C erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] (vgl. Sp7) = 7.91 - 7.98 (m, 3H, C<sub>py</sub>(3,4,5)H), 7.38 - 7.29 (m, 6H, C<sub>arom</sub>H), 3.55 (sept, 2H, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 2.86 (s, 6H, N=C-CH<sub>3</sub>), 2.51 (sept, 2H, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 1.32 (d, 6H, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.26 (s, 3H, Ir-CH<sub>3</sub>) 1.21 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.00 (d, 6H, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 185.2 (C=N), 163.5 ( $\text{C}_{\text{py}}(2,6)$ ), 144.2 ( $\text{C}_{\text{arom}}(2 \text{ o. } 6)$ ), 142.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}(1)$ ), 140.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}(2 \text{ o. } 6)$ ), 139.1 ( $\text{C}_{\text{py}}(3,5 \text{ o. } 4)$ ), 129.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}(3,4 \text{ o. } 5)$ ), 127.8 ( $\text{C}_{\text{py}}(3,5 \text{ o. } 4)$ ), 126.2 und 125.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}(3,4 \text{ o. } 5)$ ), 29.3 und 28.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 26.6, 25.5 und 22.1 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 21.5 (Ir- $\text{CH}_3$ ) 20.3 (N=C- $\text{CH}_3$ ).  
(Die Signale der  $^{13}\text{CF}_3$ -Gruppen der Triflat-Anionen konnten nicht beobachtet werden)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = -80.8 (s,  $\text{CF}_3$ ), -80.2 (s (br),  $\text{CF}_3$ ).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3064, 2871, 2875, 1553, 1465, 1413, 1389, 1376, 1332m, 1301m, 1261, 1228s, 1200vs, 1057, 1011s, 800, 779, 758, 639m, 574 und 517.

Elementaranalyse ( $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{IrO}_6\text{S}_2\text{F}_6$ ) ber. C 43.80 %, H 4.70 %, N 4.26 %  
gef. C 44.05 %, H 4.89 %, N 4.05 %

### [Rh( $^i\text{Pr}_4\text{N}_3$ )THF][BAr<sup>F</sup>] (4<sup>*i*</sup>Pr-Rh)

Zu einer Lösung von 161 mg (181  $\mu\text{mol}$ ) [ $\text{Cp}_2\text{Fe}$ ][BAr<sup>F</sup>] suspendiert in 5 ml Toluol wird eine Lösung von 111 mg (181  $\mu\text{mol}$ ) [ $\text{Rh}(^i\text{Pr}_4\text{N}_3)_2\text{N}_2$ ] in 5 ml Toluol gegeben. Diese Suspension wird 18 h bei RT gerührt. Während der Reaktion beginnt das Produkt aus der Lösung auszufallen. Der entstandene Feststoff wird durch Filtration von der Reaktionsmischung abgetrennt und mit THF von dem Filter gewaschen. Die THF-Lösung wird anschließend im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan bei  $-35^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Ausbeute: 187 mg (68%). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten nach einigen Tagen durch Diffusion von Pentan in eine konz.  $\text{Et}_2\text{O}$  Lösung des Komplexes erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{d}_8$ -THF)  $\delta$  [ppm] = 8.44 (t, 1H,  $^3\text{J} = 8.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{py}}(4)\text{H}$ ), 7.94 (d, 2H,  $^3\text{J} = 8.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{py}}(3,5)\text{H}$ ), 7.80 (m, 8H,  $\text{C}_{\text{BAr}^{\text{F}}}(2,6)\text{H}$ ), 7.58 (m, 8H,  $\text{C}_{\text{BAr}^{\text{F}}}(4)\text{H}$ ), 7.40 - 7.32 (m, 6H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ), 3.34 (sept, 4H,  $^3\text{J} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 2.07 (s, 6H, N=C- $\text{CH}_3$ ), 1.23 (d, 12H,  $^3\text{J} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.19 (d, 12H,  $^3\text{J} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{d}_8$ -THF)  $\delta$  [ppm] = 172.4 (C=N), 162.8 (ps-q,  $^1\text{J}_{\text{CB}} = 49.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{BAr}^{\text{F}}}(1)$ ), 158.0 ( $\text{C}_{\text{py}}(2,6)$ ), 145.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}(1)$ ), 141.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}(2,6)$ ), 135.6 ( $\text{C}_{\text{BAr}^{\text{F}}}(2,6)$ ), 131.4 ( $\text{C}_{\text{py}}(4)$ ), 130.3 (q,  $^2\text{J}_{\text{CF}} = 31.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{BAr}^{\text{F}}}(3,5)$ ), 128.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}(3,4,5)$ ), 127.1 ( $\text{C}_{\text{py}}(3,5)$ ), 125.5 (q,  $^1\text{J}_{\text{CF}} = 270.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_3$ ), 125.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}(3,4,5)$ ), 118.1 ( $\text{C}_{\text{BAr}^{\text{F}}}(4)$ ), 29.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 23.5 und 24.1 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 18.1 (N=C- $\text{CH}_3$ ).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR(376 MHz,  $d_8$ -THF)  $\delta$  [ppm] = -61.5 (s,  $\text{CF}_3$ ).

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{69}\text{H}_{63}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{ORh}$ ) ber. C 54.52 %, H 4.18 %, N 2.77 %  
gef. C 54.49 %, H 4.76 %, N 2.35 %

### **$[\text{Ir}(^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{THF}][\text{Al}(\text{pftb})_4]$ ( $2^i\text{Pr-Ir}$ )**

Es werden 678 mg (961  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Ir}(^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{OMe}]$  ( $2^i\text{Pr-Ir}$ ) in 15 ml Diethylether gelöst. Zu dieser Lösung wird unter Rühren eine Lösung von 1074 mg (962  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{Al}(\text{pftb})_4]$ , gelöst in 5 ml Diethylether, gegeben. Bei der Zugabe ist ein sofortiger Farbumschlag von grün nach rötlich braun zu beobachten. Die Reaktionslösung wird für 1 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum destillativ entfernt. Es wird ein sehr dunkel violetter Feststoff erhalten, der aus einer  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan-Lösung (2:1) umkristallisiert wird. Nach dem Dekantieren der überstehenden Lösung werden die erhaltenen Kristalle noch drei mal mit einer auf  $-35^\circ\text{C}$  abgekühlten  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan-Lösung (1:1) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 685 mg (42%). Die im Feststoff violette Verbindung löst sich in THF und Diethylether unter Bildung von braunen Lösungen. In Pentan ist die Verbindung nicht löslich. In Benzol oder Toluol bildet sich ein Öl, das sich mit diesen Lösungsmitteln nicht vermischt. Durch häufigere Aufnahme in Pentan und anschließende destillative Entfernung im Vakuum wird das Öl wieder zu einem amorphen Feststoff. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Diffusion von Pentan in eine konzentrierte  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung dieser Verbindung bei  $-35^\circ\text{C}$  erhalten werden. Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte trotz mehrfacher Versuche nicht erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $d_8$ -THF)  $\delta$  [ppm] (vgl. Sp8) = 8.68 (t, 1H,  $^3\text{J} = 8.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{py}}(4)\text{H}$ ), 7.94 (d, 2H,  $^3\text{J} = 8.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{py}}(3,5)\text{H}$ ), 7.47 - 7.40 (m, 6H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ), 3.19 (sept, 4H,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.85 (s, 6H,  $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.21 (d, 12H,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.05 (d, 12H,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $d_8$ -THF)  $\delta$  [ppm] = 179.5 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 164.8 ( $\text{C}_{\text{py}}(2,6)$ ), 149.1 ( $\text{C}_{\text{arom}}(1)$ ), 142.1 ( $\text{C}_{\text{arom}}(2,6)$ ), 130.9 ( $\text{C}_{\text{py}}(4)$ ), 129.5 und 125.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}(3,4,5)$ ), 125.4 ( $\text{C}_{\text{py}}(3,5)$ ), 122.3 (q,  $^1\text{J}_{\text{CF}} = 290.3$  Hz,  $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ ), 29.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 24.3 und 23.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 19.4 ( $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).

(Die Signale der quartären Kohlenstoffatome der  $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ -Gruppen des Anions konnten nicht beobachtet werden.)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR(188 MHz,  $d_8$ -THF)  $\delta$  [ppm] = -75.9 ( $\text{CF}_3$ ).

**UV-Vis (THF)**  $\lambda_{max}$  [nm] = 316, 407, 449, 481, und 584.

**IR (KBr)**  $\tilde{\nu}_{max}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2972, 1466, 1354m, 1303s, 1278s, 1242s, 1220s, 1166m, 975s, 833, 783, 728s, 561, 561, 537m und 446m.

### **[Rh(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)N<sub>3</sub>] (5<sup>i</sup>Pr-Ir)**

Zu einer Lösung von 428 mg (695  $\mu$ mol) [Rh(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)OMe] (**2<sup>i</sup>Pr-Rh**) in 10 ml THF werden 200  $\mu$ l (1.68 mmol) Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> gegeben und für 24 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel sowie die flüchtigen Nebenprodukte im Vakuum destillativ entfernt. Durch dreimalige Aufnahme in Pentan und anschließende destillative Entfernung im Vakuum kann das Produkt vollständig von den flüchtigen Nebenprodukte befreit werden. Der erhaltene grüne Feststoff kann ohne weitere Aufarbeitung genutzt werden.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>66</sup>

**UV-Vis (THF)**  $\lambda_{max}$  [nm] = 280, 326(Schulter), 464, 602 and 664.

**IR (KBr)**  $\tilde{\nu}_{max}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3058, 2952, 2862, 2022vs ( $\nu_{as}(\text{N}_3)$ ), 1482, 1454, 1381, 1314, 1289, 1250, 1200, 1107, 1037, 934, 777, 730, 525.

### **[Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)N<sub>3</sub>] (5<sup>i</sup>Pr-Ir)**

Es wird jeweils eine Lösung von 238 mg (338  $\mu$ mol) [Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)OMe] (**2<sup>i</sup>Pr-Ir**) in 10 ml THF und eine Lösung von 200  $\mu$ l (1.7 mmol) Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> in 3 ml THF auf -35 °C abgekühlt. Die gekühlten Lösungen werden zusammen gegeben und über Nacht bei -35 °C stehen gelassen. Anschließend werden das Lösungsmittel und die flüchtigen Nebenprodukte im Vakuum destillativ entfernt. Durch dreimalige Aufnahme in Pentan und anschließende destillative Entfernung im Vakuum kann das Produkt vollständig von den flüchtigen Nebenprodukte befreit werden. Der schwarz braune Feststoff kann ohne weitere Aufarbeitung verwendet werden. Die Verbindung löst sich in THF, Et<sub>2</sub>O, Benzol und Toluol unter Bildung von intensiv grün braunen Lösungen. Die Lagerung des Produktes sollte bei -35 °C geschehen, da es sich um ein thermolabiles Produkt handelt. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer konzentrierten THF/Pentan (1:2) Lösung der Verbindung bei -35 °C nach mehreren Tagen erhalten werden. Da die Verbindung bei intensiver Trocknung im Vakuum langsam zerfällt, konnte von dem Produkt keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] (vgl. Sp9) = 8.03 (t, 1H,  $^3\text{J} = 8$  Hz,  $\text{C}_{\text{py}}(4)\text{H}$ ), 7.29 - 7.26 (m, 8H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ) u.  $\text{C}_{\text{py}}(3,5)\text{H}$ ), 3.04 (sept, 4H,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 1.16 (d, 12H,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.06 (d, 12H,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.50 (s, 6H,  $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ )  $\delta$  [ppm] = 8.66 (t, 1H,  $^3\text{J} = 7.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{py}}(4)\text{H}$ ), 8.10 (d, 2H,  $^3\text{J} = 7.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{py}}(3,5)\text{H}$ ), 7.30 - 7.22 (m, 6H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ), 2.92 (sept, 4H,  $^3\text{J} = 6.6$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 1.16 (d, 12H,  $^3\text{J} = 6.6$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.04 (s, 6H,  $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 0.91 (d, 12H,  $^3\text{J} = 6.6$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ )  $\delta$  [ppm] = 170.7 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 161.5 ( $\text{C}_{\text{py}}(2,6)$ ), 149.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}(1)$ ), 140.0 ( $\text{C}_{\text{arom}}(2,6)$ ), 126.9 und 123.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}(3,4,5)$ ), 122.7 ( $\text{C}_{\text{py}}(3,5)$ ), 120.9 ( $\text{C}_{\text{py}}(4)$ ), 27.6 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 23.3 und 23.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 18.8 ( $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).

UV-Vis (THF)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] = 337, 432, 497, 590 und 652.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2959, 2921, 2866, 2137w, 2034vs ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ), 1464, 1440, 1411, 1383, 1352, 1328, 1297, 1251, 1200, 1112, 1047, 975, 846, 797, 780, 734, 728.

### **[Ir( $^i\text{Pr}_4\text{N}_3$ ) $^{15}\text{NN}_2/\text{N}_2$ $^{15}\text{N}$ ] ( $5^i\text{Pr-Ir-}^{15}\text{N}$ )**

Das isotopenmarkierte Trimethylsilylazid wird *in situ* durch Rühren bei RT von 7  $\mu\text{l}$  (60  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in 1 ml THF über 20 mg (300  $\mu\text{mol}$ )  $\text{NaN}_3$  (terminal  $^{15}\text{N}$ ) für 24 h erhalten. Nach Filtration der Suspension wird der Rückstand mit wenigen Tropfen THF gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösung werden vereinigt und auf  $-35$  °C abgekühlt. Eine Lösung von 20 mg (30  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Ir}(^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{OMe}]$  ( $2^i\text{Pr-Ir}$ ) wird in 1 ml THF gelöst und ebenso auf  $-35$  °C abgekühlt. Die beiden kalten Lösungen werden zusammen gegeben und für 24 h bei  $-35$  °C zur Reaktion gebracht. Die weitere Vorgehensweise der Aufarbeitung des Produktes verläuft analog dem nicht isotopenmarkiertem Azido-Komplex  $5^i\text{Pr-Ir}$ .

IR (KBr)  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Azido-Bereich) = 2027 ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_2^{15}\text{N})$ ) und 2016 ( $\nu_{\text{as}}(^{15}\text{NN}_2)$ ).

### **[Rh( $\text{Me}_4\text{N}_3$ ) $\text{N}_3$ ] ( $5^{\text{Me-Rh}}$ )**

Zu einer Lösung von 210 mg (431  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Rh}(\text{Me}_4\text{N}_3)\text{OMe}]$  ( $2^{\text{Me-Rh}}$ ) in 5 ml THF werden 62  $\mu\text{l}$  (521  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  gegeben und für 4 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel und die flüchtigen Nebenprodukte im Vakuum destillativ entfernt. Durch dreimalige Aufnahme in Pentan und anschließende destillative Entfernung im Vakuum kann das Produkt vollständig von den flüch-



tigen Nebenprodukte befreit werden. Der erhaltene grüne Feststoff kann ohne weitere Aufarbeitung genutzt werden. Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte von dieser Verbindung nicht erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $d_8$ -THF)  $\delta$  [ppm] (vgl. Sp10) = 8.41 (t, 1H,  $^3J = 8.0$  Hz,  $C_{\text{py}}(4)H$ ), 7.83 (d, 2H,  $^3J = 8.0$  Hz,  $C_{\text{py}}(3,5)H$ ), 7.11 - 6.98 (m, 6H,  $C_{\text{arom}}H$ ), 2.10 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.60 (s, 6H,  $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $d_8$ -THF)  $\delta$  [ppm] = 168.0 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 156.7 ( $C_{\text{py}}(2,6)$ ), 149.6 ( $C_{\text{arom}}(1)$ ), 130.7 ( $C_{\text{arom}}(2,6)$ ), 129.2 und 126.5 ( $C_{\text{arom}}(3,4,5)$ ), 125.9 ( $C_{\text{py}}(3,5)$ ), 123.7 ( $C_{\text{py}}(4)$ ), 18.8 ( $\text{CH}_3$ ), 16.7 ( $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).

UV-Vis (THF)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] = 286, 330, 473, 610 und 675.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2961, 2905, 2100, 2022 vs ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ), 1583, 1455, 1375, 1311, 1258, 1222, 1166, 1088, 1030, 975, 866, 797, 769, 725.

### **[Ir(Me<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)N<sub>3</sub>] (5<sup>Me</sup>-Ir)**

Zu einer auf  $-35^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 434 mg (0.73 mmol) [Ir(Me<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)OMe] (2<sup>Me</sup>-Ir) in 10 ml THF wird eine ebenfalls auf  $-35^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 170  $\mu\text{l}$  (1.47 mmol) Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> in 3 ml THF gegeben. Die Reaktionslösung wird bei RT gut vermischt und für 4 h bei  $-35^\circ\text{C}$  stehen gelassen. Anschließend wird das Lösungsmittel und die flüchtigen Nebenprodukte im Vakuum destillativ entfernt. Durch dreimalige Aufnahme in Pentan und anschließende destillative Entfernung im Vakuum kann das Produkt vollständig von den flüchtigen Nebenprodukten befreit werden. Der erhaltene braune Feststoff kann ohne weitere Aufarbeitung genutzt werden. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer konzentrierten THF/Pentan-Lösung (1:1) der Verbindung nach mehreren Tagen bei  $-35^\circ\text{C}$  erhalten werden. Da die Verbindung bei intensiver Trocknung im Vakuum langsam zerfällt, konnte von dem Produkt keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $d_8$ -THF)  $\delta$  [ppm] (vgl. Sp11) = 8.61 (t, 1H,  $^3J = 7.9$  Hz,  $C_{\text{py}}(4)H$ ), 8.08 (d, 2H,  $^3J = 7.9$  Hz,  $C_{\text{py}}(3,5)H$ ), 7.17 - 7.01 (m, 6H,  $C_{\text{arom}}H$ ), 2.04 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (s, 6H,  $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $d_8$ -THF)  $\delta$  [ppm] = 171.7 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 162.7 ( $C_{\text{py}}(2,6)$ ), 153.6 ( $C_{\text{arom}}(1)$ ), 131.0 ( $C_{\text{arom}}(2,6)$ ), 129.1 ( $C_{\text{arom}}(3,5)$ ), 127.1 ( $C_{\text{arom}}(4)$ ), 123.8 ( $C_{\text{py}}(3,5)$ ), 121.9 ( $C_{\text{py}}(4)$ ), 18.9 ( $\text{CH}_3$ ), 16.6 ( $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).

**UV-Vis (THF)**  $\lambda_{max}$  [nm] = 334, 430, 493, 589, 650 und 800.

**IR (KBr)**  $\tilde{\nu}_{max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3064, 3025, 2954w, 2918w, 2038vs ( $\nu_{as}(\text{N}_3)$ ), 1591, 1469m, 1443w, 1380m, 1352, 1314m, 1294, 1218, 1174, 1165, 1165, 1092, 1047, 991, 841w, 776m.

### **[Ir(Me<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)N<sub>3</sub>Ir(Me<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)]OTf (6<sup>Me</sup>-Ir)**

Zu einer auf -35 °C abgekühlten Suspension von 26 mg (406  $\mu\text{mol}$ ) NaN<sub>3</sub> in 5 ml THF wird eine ebenfalls auf -35 °C abgekühlte Lösung von 107 mg (136  $\mu\text{mol}$ ) [Ir(Me<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)THF]OTf (4<sup>Me</sup>-Ir) in 5 ml THF gegeben. Diese Reaktionsmischung wird 5 h gerührt, wobei sie immer im Wechsel eine halbe Stunde an RT rührt und dann wieder für eine halbe Stunde im Kühlschrank auf -35 °C abgekühlt wird. Während dieser Zeit wird die zu Beginn braune Lösung intensiv violett. Der Feststoff wird durch Filtration von der Lösung abgetrennt und das Filtrat wird anschließend im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der erhaltene schwarze Feststoff, der sich mit einer intensiv violetten Farbe in THF löst, kann ohne weitere Aufarbeitung genutzt werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Diffusion von Pentan in eine konzentrierte THF-Lösung der Verbindung bei -35 °C nach mehreren Tagen erhalten werden. Da die Verbindung bei intensiver Trocknung im Vakuum langsam zerfällt, konnte von dem Produkt keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, d<sub>8</sub>-THF)**  $\delta$  [ppm] (vgl. Sp12) = 8.55 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, C<sub>py</sub>(4)H), 8.06 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, C<sub>py</sub>(3,5)H), 7.01 - 6.85 (m, 12H, C<sub>arom</sub>H), 1.93 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 12H, N=C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, d<sub>8</sub>-THF)**  $\delta$  [ppm] = 175.5 (C=N), 163.7 (C<sub>py</sub>(2,6)), 152.7 (C<sub>arom</sub>(1)), 131.5 (C<sub>arom</sub>(2,6)), 129.7 und 127.6 (C<sub>arom</sub>(3,4,5)), 128.5 (C<sub>py</sub>(4)), 124.6 (C<sub>py</sub>(3,5)), 18.9 (CH<sub>3</sub>), 18.2 (N=C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR(188 MHz, d<sub>8</sub>-THF)**  $\delta$  [ppm] = -78.9 (s, 3F, CF<sub>3</sub>).

**UV-Vis (THF)**  $\lambda_{max}$  [nm] = 323, 427, 537 und 830.

**IR (KBr)**  $\tilde{\nu}_{max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3067, 2917, 2145s ( $\nu_{as}(\text{N}_3)$ ), 1464, 1381, 1345, 1323, 1271vs ( $\nu(\text{OTf})$ ), 1222m, 1152m, 1091, 1031s, 872, 772, 710, 637s, and 518.

**[Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)Cl(O<sub>2</sub>)] (8<sup>i</sup>Pr-Ir)**

240 mg (338  $\mu$ mol) [Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)Cl] (1<sup>i</sup>Pr-Ir), in 20 ml THF, werden in einem Schlenk mit Teflonverschluss mit einem Kältebad mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Das Volumen ( $\sim$ 100 ml) über der gefrorenen Lösung wird mit 82 mbar (mit 293 K  $\hat{=}$  337  $\mu$ mol) molekularem Sauerstoff gefüllt. Die Lösung wird langsam wieder auf RT gebracht, für 3.5 h gerührt, dabei verfärbt sich die zu Beginn grüne Lösung zu braun. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum destillativ entfernt. Durch dreimalige Aufnahme in Pentan und anschließende destillative Entfernung im Vakuum kann das Rohprodukt von Lösungsmittelresten befreit werden. Anschließend wird zweimal mit Et<sub>2</sub>O (5 ml) gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Da die Verbindung bei intensivem Trocknen im Vakuum langsam zerfällt, konnten von dem Produkt keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = 8.03 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8 Hz, C<sub>py</sub>(3,5)H), 7.60 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 8 Hz, C<sub>py</sub>(4)H), 7.35 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 8 Hz, C<sub>arom</sub>(4)H), 7.24 und 7.14 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8 Hz, C<sub>arom</sub>(3,5)H), 3.36 (sept, 2H, <sup>3</sup>J = 8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 2.86 (s, 6H, N=C-CH<sub>3</sub>), 2.01 (sept, 2H, <sup>3</sup>J = 8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 1.29, 1.13, 1.05 und 1.00 (d, 6H, <sup>3</sup>J = 8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = 179.3 (C=N), 160.1 (C<sub>py</sub>(2,6)), 142.5, 141.9 und 141.8 (C<sub>arom</sub>(1,2 u. 6)) 133.4 (C<sub>py</sub>(4)), 128.3 (C<sub>arom</sub>(4)), 126.0 (C<sub>py</sub>(3,5)), 124.8 und 124.7 (C<sub>arom</sub>(3,5)), 29.0 und 28.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 25.2, 24.8, 24.7 und 24.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 18.8 (N=C-CH<sub>3</sub>).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}_{max}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3059, 2963s, 2928, 2866, 1637, 1587, 1466m, 1444, 1381m, 1361, 1330, 1312m, 1252, 1214, 1193, 1101, 1058, 1045, 990, 939, 907, 855m ( $\nu$ (O<sub>2</sub>)), 799, 781, 759, 746, 734, 711, 651.

**[Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub>] (9<sup>i</sup>Pr-Ir)****Variante 1**

In einem NMR Röhrchen mit Teflonhahn wird eine Lösung von 16 mg (22  $\mu$ mol) [Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)N<sub>3</sub>] (5<sup>i</sup>Pr-Ir) in 1 ml d<sub>8</sub>-THF 3 mal durch „freeze-pump-thaw“ Zyklen entgast. Anschließend wird das Volumen über der Lösung mit 500 mbar H<sub>2</sub> befüllt. Die Reaktionslösung wird für 4 d in dem verschlossenen NMR-Röhrchen auf 40 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, zurück bleibt ein grünes, analysenreines Produkt. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse

konnten aus einer konzentrierten THF/Pentan-Lösung (2:1) der Verbindung bei -35 °C nach mehreren Tagen erhalten werden. Von dieser Verbindung konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden. In mehreren Bestimmungen unterschieden sich die Werte der gleichen Charge um 1.1% für Kohlenstoff- und Stickstoff, sowie um 0.7% bei der Bestimmung des Wasserstoffgehalts.

### Variante 2

Eine Lösung von 200 mg (280  $\mu$ mol)  $[\text{Ir}(\text{}^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{N}]$  (**10<sup>i</sup>Pr-Ir**) in 10 ml THF wird in einem Schlenk mit Teflonverschluss 3 mal durch Freeze-Pump-Thaw Zyklen entgast. Anschließend wird das überstehende Volumen mit 500 mbar H<sub>2</sub> gefüllt. Die Reaktionsmischung wird im verschlossenen Schlenk über Nacht auf 40 °C erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und man erhält ein grünes Produkt.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**  $\delta$  [ppm] (vgl. Sp13) = 8.20 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8 Hz, C<sub>py</sub>(3,5)H), 7.63 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 8 Hz, C<sub>py</sub>(4)H), 7.23 - 7.17 (m, 6H, C<sub>arom</sub>H), 6.39 (s (br), 2H, NH<sub>2</sub>), 2.93 (sept, 4H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.06 - 1.03 (m, 24H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.70 (s, 6H, N=C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, d<sub>8</sub>-THF)**  $\delta$  [ppm] = 8.60 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, C<sub>py</sub>(3,5)H), 7.88 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, C<sub>py</sub>(4)H), 7.28 - 7.10 (m, 6H, C<sub>arom</sub>H), 5.99 (s (br), 2H, NH<sub>2</sub>), 2.76 (sept, 4H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.10 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.98 (s, 6H, N=C-CH<sub>3</sub>), 0.85 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, d<sub>8</sub>-THF)**  $\delta$  [ppm] = 159.5 (C=N), 155.0 (C<sub>py</sub>(2,6)), 148.6 (C<sub>arom</sub>(1)), 142.2 (C<sub>arom</sub>(2,6)), 127.3 und 123.6 (C<sub>arom</sub>(3,4,5)), 121.1 (C<sub>py</sub>(3,5)), 114.7 (C<sub>py</sub>(4)), 28.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 25.0 und 24.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 20.1 (N=C-CH<sub>3</sub>).

**UV-Vis (THF)**  $\lambda_{max}$  [nm] = 340, 430, 475 und 680.

**IR (KBr)**  $\tilde{\nu}_{max}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3388vw, 3303w ( $\nu$ (NH)), 3058, 2957s, 2925, 2864m, 2034, 1701, 1642, 1584, 1503, 1465m, 1439m, 1382m, 1364m, 1302s, 1247, 1200, 1163, 1134, 1100, 1067w, 1045, 989, 805, 761w, 737, 714, 650m (IrNH<sub>2</sub>), 534, 518.

### **[Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)ND<sub>2</sub>] (9<sup>i</sup>Pr-Ir-<sup>2</sup>H)**

Die Synthese verläuft analog zur Darstellung von [Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub>] (9<sup>i</sup>Pr-Ir), anstatt von H<sub>2</sub> wird D<sub>2</sub> eingesetzt.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, d<sub>8</sub>-THF) δ [ppm] = 8.60 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, C<sub>py</sub>(3,5)H), 7.88 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, C<sub>py</sub>(4)H), 7.28 - 7.10 (m, 6H, C<sub>arom</sub>H), 2.76 (sept, 4H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.10 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.00 (s, 6H, N=C-CH<sub>3</sub>), 0.85 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}_{max}$  [cm<sup>-1</sup>] (Amido-Bereich) = 2425w (ν(ND)), 610m (IrND<sub>2</sub>).

### **[Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>/NH<sub>2</sub>] (9<sup>i</sup>Pr-Ir-<sup>15</sup>N)**

Die Synthese verläuft analog zur Darstellung von [Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub>] (9<sup>i</sup>Pr-Ir) nach Variante 2. Als Ausgangsverbindung dient jedoch hier der isotopenmarkierte Iridium-Nitrido-Komplex (5<sup>i</sup>Pr-Ir-<sup>15</sup>N).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, d<sub>8</sub>-THF) δ [ppm] = 8.60 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, C<sub>py</sub>(3,5)H), 7.88 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, C<sub>py</sub>(4)H), 7.28 - 7.10 (m, 6H, C<sub>arom</sub>H), 5.99 (s (br), <sup>2</sup>H, NH<sub>2</sub>), 5.99 (d (br), <sup>2</sup>H, <sup>2</sup>J = 73.5 Hz, <sup>15</sup>NH<sub>2</sub>), 2.76 (sept, 4H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.10 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.00 (s, 6H, N=C-CH<sub>3</sub>), 0.85 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H,<sup>15</sup>N-HSQC(400 MHz/40 MHz, d<sub>8</sub>-THF) δ [ppm] = 133.3 (<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}_{max}$  [cm<sup>-1</sup>] (Amido-Bereich) = 3301w (ν(<sup>14</sup>NH/<sup>15</sup>NH)), 651m (Ir<sup>14</sup>NH<sub>2</sub>), 635m (Ir<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>).

### **[Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)N] (10<sup>i</sup>Pr-Ir)**

20 mg (280 μmol) [Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)N<sub>3</sub>] (5<sup>i</sup>Pr-Ir) werden als lösungsmittelfreier Feststoff unter statischem Vakuum für 4 d in einen Schlenk mit Teflonverschluss bei 40 °C gegeben. Der Feststoff verfärbt sich in dieser Zeit von grün zu violett. Eine weitere Aufarbeitung ist nicht erforderlich. Kristallines Produkt für die Thermoanalysen wurde durch Umkristallisation aus einer konzentrierten Pentan/THF (4:1) Lösung der Verbindung bei -35 °C erhalten. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer konzentrierten Lösung aus Pentan mit wenigen Tropfen THF der Verbindung bei -35 °C nach mehreren Tagen erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT)  $\delta$  [ppm] = 7.83 (d, 2H,  $^3\text{J} = 7.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{py}}(3,5)\text{H}$ ), 7.08 (m, 6H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ), 6.64 (t, 1H,  $^3\text{J} = 7.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{py}}(4)\text{H}$ ), 2.77 (s, 6H,  $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 3.18 (sept, 4H,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.60 (d, 12H,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.06 (d, 12H,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ ,  $-35^\circ\text{C}$ )  $\delta$  [ppm] (vgl. Sp14) = 8.42 (d, 2H,  $^3\text{J} = 7.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{py}}(3,5)\text{H}$ ), 7.19 - 7.14 (m, 6H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ), 7.03 (t, 1H,  $^3\text{J} = 7.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{py}}(4)\text{H}$ ), 3.14 (s, 6H,  $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 2.99 (sept, 4H,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.35 (d, 12H,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.13 (d, 12H,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ ,  $-35^\circ\text{C}$ )  $\delta$  [ppm] = 155.6 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 152.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}(1)$ ), 141.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}(2,6)$ ), 128.0 ( $\text{C}_{\text{arom}}(3,5 \text{ o. } 4)$ ), 126.0 ( $\text{C}_{\text{py}}(2,6)$ ), 124.0 ( $\text{C}_{\text{arom}}(3,5 \text{ o. } 4)$ ), 123.0 ( $\text{C}_{\text{py}}(3,5)$ ), 120.3 ( $\text{C}_{\text{py}}(4)$ ), 28.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 25.4 und 23.6 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 15.4 ( $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).

UV-Vis (THF)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] = 433 (Schulter), 459, 539 (Schulter), 575, 784.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3061, 2960s, 2926m, 2865, 2034, 1464m, 1439m, 1383, 1362, 1286vs, 1249m, 1194, 1156, 1127s, 1100, 1057, 990, 958s ( $\text{Ir}\equiv\text{N}$ ), 799, 778m, 760m, 714, 535. .

Elementaranalyse ( $\text{C}_{37}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{IrO}$ )	ber. C 58.47 %, H 6.75 %, N 7.37 %
	gef. C 58.42 %, H 6.88 %, N 7.32 %

### $[\text{Ir}(^i\text{Pr}_4\text{N}_3)^{15}\text{N}/\text{N}]$ ( $10^i\text{Pr-Ir-}^{15}\text{N}$ )

Die Synthese erfolgt analog der Synthese des nicht isotopenmarkierten Iridium-Nitrido-Komplexes  $10^i\text{Pr-Ir}$ .

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (40 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ , NS = 1200, AQ = 2.03 sec, D1 = 10.0 sec,  $\text{NH}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 1117 ( $\equiv^{15}\text{N}$ ).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Nitrido-Bereich) = 958 ( $\text{Ir}\equiv^{14}\text{N}$ ), 929 ( $\text{Ir}\equiv^{15}\text{N}$ ).

**[Rh(„tuck-in“)]-Komplex (11<sup>iPr</sup>-Rh)**

55 mg (88  $\mu$ mol) [Rh(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)N<sub>3</sub>] (**5<sup>iPr</sup>-Rh**) werden als Feststoff im Vakuum für 5.5 d in ein Schlenkgefäß mit Teflonverschluss bei 150 °C gegeben. Die Substanz ändert während der Zeit ihre Farbe von grün zu violett. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Produktes weist auf eine quantitative Umsetzung hin. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer konzentrierten Toluol/Et<sub>2</sub>O (2:1) Lösung bei -35 °C erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**  $\delta$  [ppm] (vgl. Sp15) = 7.66 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz), 7.35 - 7.28 (m, 3H), 7.22 - 7.18 (m, 1H), 7.13 - 7.09 (m, 1H), 7.04 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz), 6.79 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz), 6.43 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz), 4.11 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 11.6 Hz), 3.69 (sept, 1H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz), 3.48 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 11.6 Hz), 2.78 (sept, 1H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz), 1.88 (s, 3H), 1.79 (s, 3H), 1.53 (d, 3H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz), 1.32 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.06 (s, 3H), 1.03 (d, 3H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz), 0.88 - 0.83 (m, 6H), 0.08 (s, 3H).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, d<sub>8</sub>-THF)\***  $\delta$  [ppm] = 8.06 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, C<sub>py</sub>(3)**H**), 7.82 - 7.78 (m, 1H, C<sub>py</sub>(4)**H**), 7.73 - 7.71 (m, 1H, C<sub>py</sub>(5)**H**), 7.31 - 7.17 (m, 3H, C<sub>arom</sub>(3,4,5)**H<sub>I</sub>**), 6.71 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, C<sub>arom</sub>(5)**H<sub>K</sub>**), 6.57 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, C<sub>arom</sub>(3)**H<sub>K</sub>**), 5.95 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, C<sub>arom</sub>(4)**H<sub>K</sub>**), 4.23 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 11.2 Hz, **NH<sub>2</sub>**), 3.93 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 11.2 Hz, **NH<sub>2</sub>**), 3.52 (sept, 1H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 2.79 (sept, 1H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 1.82 (s, 3H, **CC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 1.75 (s, 3H, **N=C-CH<sub>3</sub>**), 1.56 (s, 3H, **NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 1.46 (d, 3H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 1.10 (s, 3H, **NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 1.05 - 1.04 (m, 6H, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 0.95 (d, 3H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 0.90 (s, 3H, **CC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 0.23 (s, 3H, **N-C-CH<sub>3</sub>**).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, d<sub>8</sub>-THF)\***  $\delta$  [ppm] = 169.9 (C=N), 152.7 (C<sub>py</sub>(6)), 152.2 (C<sub>arom</sub>(1)**K**), 148.1 (C<sub>arom</sub>(1)**I**), 145.4 (C-N), 138.6 (C<sub>arom</sub>(6)**I**), 137.2 (C<sub>arom</sub>(2)**K**), 136.9 (C<sub>arom</sub>(2)**I**), 124.5 (C<sub>py</sub>(4)), 122.9 (C<sub>arom</sub>(4)**I**), 121.3 (C<sub>arom</sub>(3)**K**), 121.0 (C<sub>arom</sub>(5)**I**), 120.8 (C<sub>arom</sub>(3)**I**), 119.7 (C<sub>arom</sub>(6)**K**), 118.9 (C<sub>py</sub>(5)), 118.0 (C<sub>arom</sub>(5)**K**), 115.0 (C<sub>py</sub>(3)), 109.5 (C<sub>arom</sub>(4)**K**), 87.6 (C<sub>py</sub>(2)), 50.5 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 48.7 (CC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.1 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.5 und 25.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.4 (N=C-CH<sub>3</sub>), 24.3 (CC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.5 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.2, 21.8, 21.0 und 20.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.1 (CC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 15.8 (N-C-CH<sub>3</sub>).

**UV-Vis (THF)**  $\lambda_{max}$  [nm] = 280, 380 und 566.

**IR (KBr)**  $\tilde{\nu}_{max}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3435, 3292, 3060, 2959s, 2925, 2866, 2033, 1969, 1577, 1462, 1428s, 1381m, 1360, 1336m, 1316, 1285m, 1253, 1253, 1161, 1100, 1059, 996, 977, 788, 748.

\* Bezeichnung: Index K - Atome und Substituenten, die dem Arylring angehören, an welchem die C-H-Aktivierung stattgefunden hat; Index I - Atome und Substituenten, die dem Arylring angehören, an welchem keine C-H-Aktivierung stattgefunden hat

Elementaranalyse (C <sub>33</sub> H <sub>43</sub> N <sub>4</sub> Rh)	ber.	C 66.21 %,	H 7.24 %,	N 9.36 %
	gef.	C 66.16 %,	H 7.15 %,	N 8.85 %

## [Ir(„tuck-in“)]-Komplex (11 <sup>i</sup>Pr-Ir)

### Variante 1

100 mg (145 μmol) [Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)N<sub>3</sub>] (5<sup>i</sup>Pr-Ir) werden als Feststoff unter statischem Vakuum für 13 h in ein Schlenkgefäß mit Teflonverschluss bei 150 °C gegeben. Die Umsetzung verläuft nahezu quantitativ. Die erhaltene violette Substanz wird aus einer THF/Pentan (2:1) Lösung umkristallisiert. Für die Röntgenstrukturanalyse konnten geeignete Einkristalle aus einer konzentrierten Pentan/THF (2:1) Lösung der Verbindung bei -35 °C erhalten werden.

### Variante 2

Analog kann die Synthese auch ausgehend von dem Iridium-Nitrido-Komplex [Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)N] (10<sup>i</sup>Pr-Ir) durchgeführt werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, d<sub>8</sub>-THF)\* δ [ppm] (vgl. Sp16) = 8.53 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, C<sub>py</sub>(3 o. 5)H), 8.43 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, C<sub>py</sub>(3 o. 5)H), 7.52 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, C<sub>py</sub>(4)H), 7.43 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, C<sub>arom</sub>(3)H<sub>K</sub>), 7.33 - 7.29 (m, 3H, C<sub>arom</sub>(3 o. 5)H<sub>I</sub>, C<sub>arom</sub>(5)H<sub>K</sub>), 7.26 - 7.21 (m, 2H, C<sub>arom</sub>(4, 3 o. 5)H<sub>I</sub> und (NH)), 7.14 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, C<sub>arom</sub>(4)H<sub>K</sub>), 3.48 (sept, 1H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2K</sub>), 2.88 (sept, 1H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2I</sub>), 2.76 (sept, 1H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2I</sub>), 1.86 (s, 3H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.48 (d, 3H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2K</sub>), 1.39 (s, 3H, N=C-CH<sub>3</sub>), 1.22 - 1.20 (m, 6H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N=C-CH<sub>3</sub>), 1.17 (d, 3H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2(I)</sub>), 1.11 (d, 3H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2(I)</sub>), 1.08 (d, 3H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2(I)</sub>), 0.71 (d, 3H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2(I)</sub>), 0.52 (d, 3H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2(K)</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, d<sub>8</sub>-THF)\* δ [ppm] = 156.5 (C=N), 156.3 (C=N), 152.2 und 151.6 (C<sub>py</sub>(2,6)), 150.1 (C<sub>arom</sub>(1)<sub>I</sub>), 146.5 (C<sub>arom</sub>(1)<sub>K</sub>), 146.2 (C<sub>arom</sub>(2)<sub>K</sub>), 143.7 (C<sub>arom</sub>(6)<sub>K</sub>), 142.2 und 141.0 (C<sub>arom</sub>(2,6)<sub>I</sub>), 127.1 (C<sub>arom</sub>(4)<sub>I</sub>), 126.4 (C<sub>arom</sub>(4)<sub>K</sub>), 124.7 (C<sub>arom</sub>(5)<sub>K</sub>), 124.3 (C<sub>arom</sub>(3 o. 5)<sub>I</sub>), 124.2 (C<sub>arom</sub>(3)<sub>K</sub>), 123.8 (C<sub>arom</sub>(3 o. 5)<sub>I</sub>), 122.0 und 121.9 (C<sub>py</sub>(3,5)), 114.0 (C<sub>py</sub>(4)), 62.6 (HNC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 48.3 und 36.1 (HNC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2(K)</sub>), 28.4 und 27.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2(I)</sub>), 26.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2(K)</sub>), 25.9, 25.9, 24.9 und 23.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2(I)</sub>), 20.3 und 19.3 (N=C-CH<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H,<sup>15</sup>N-HSQC(400 MHz/40 MHz, d<sub>8</sub>-THF) δ [ppm] = 175,7 (NH).

\* Bezeichnung: Index K - Atome und Substituenten, die dem Arylring angehören, an welchem die C-H-Aktivierung stattgefunden hat; Index I - Atome und Substituenten, die dem Arylring angehören, an welchem keine C-H-Aktivierung stattgefunden hat



**UV-Vis (THF)**  $\lambda_{max}$  [nm] = 341, 433(Schulter), 487 und 700.

**IR (KBr)**  $\tilde{\nu}_{max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3305, 3053, 2957s, 2924m, 286w, 1700w, 1630, 1577w, 1460, 1420, 1381 1342m, 1297s, 1244w, 1213, 1200, 1158w, 1141w, 1096w, 1043, 981, 886, 794, 774, 755m, 741w, 710, 657, 570.

<b>Elementaranalyse</b> ( $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{Ir}$ )	ber.	C 57.61 %,	H 6.30 %,	N 8.15 %
	gef.	C 57.66 %,	H 6.68 %,	N 7.41 %

### **[Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)NO] (12<sup>i</sup>Pr-Ir)**

70 mg (100  $\mu\text{mol}$ ) [Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)N] (**10<sup>i</sup>Pr-Ir**) werden in 5 ml THF gelöst und zu 8 mg (100  $\mu\text{mol}$ ) festes Trimethylamin-N-oxid (Me<sub>3</sub>NO) gegeben. Die erhaltene Suspension wird bei RT über Nacht gerührt. Während der Reaktion verfärbt sich die anfangs violette Lösung über bräunlich zu einer satt grünen Lösung. Anschließend wird die Reaktionslösung filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum destillativ entfernt. Man erhält ein grünes analysenreines Produkt. Es konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse aus einer konzentrierten Et<sub>2</sub>O/Pentan (1:1) Lösung der Verbindung nach mehreren Tagen bei -35 °C erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**  $\delta$  [ppm] (vgl. Sp17) = 7.79 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, C<sub>py</sub>(3,5)H), 7.10 (m, 6H, C<sub>arom</sub>H), 6.68 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, C<sub>py</sub>(4)H), 2.99 (sept, 4H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 2.46 (s, 6H, N=C-CH<sub>3</sub>), 1.18 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.04 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, d<sub>8</sub>-THF)**  $\delta$  [ppm] = 8.23 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, C<sub>py</sub>(3,5)H), 7.19 (m, 6H, C<sub>arom</sub>H), 6.91 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, C<sub>py</sub>(4)H), 2.82 (sept, 4H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 2.76 (s, 6H, N=C-CH<sub>3</sub>), 1.12 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.99 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, d<sub>8</sub>-THF)**  $\delta$  [ppm] = 149.5 (C<sub>arom</sub>(1)), 146.5 (C=N), 142.2 (C<sub>arom</sub>(2,6)), 130.1 (C<sub>py</sub>(2,6)), 127.9 und 124.0 (C<sub>arom</sub>(3,4,5)), 122.7 (C<sub>py</sub>(3,5)), 113.1 (C<sub>py</sub>(4)), 28.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 24.7 und 24.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 15.6 (N=C-CH<sub>3</sub>).

**UV-Vis (THF)**  $\lambda_{max}$  [nm] = 858, 800, 607, 430, 375 und 326.

**IR (KBr)**  $\tilde{\nu}_{max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2957s, 2924, 2862, 1759vs (NO), 1583, 1462, 1437, 1379, 1359, 1269vs, 1205, 1152, 1118s, 1096, 1018, 979, 895, 864, 800, 758.

Elementaranalyse (C <sub>33</sub> H <sub>43</sub> IrN <sub>4</sub> O)	ber.	C 56.30 %,	H 6.16 %,	N 7.96 %
	gef.	C 56.16 %,	H 6.24 %,	N 7.58 %

### **[Ir(<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)<sup>15</sup>NO/NO] (12<sup>i</sup>Pr-Ir-<sup>15</sup>N)**

Die Synthese verläuft analog zur Darstellung der nicht isotopenmarkierten Verbindung **12<sup>i</sup>Pr-Ir** indem von dem isotopenmarkierten Iridium-Nitrido-Komplex **10<sup>i</sup>Pr-Ir-<sup>15</sup>N** ausgegangen wird.

<sup>15</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR(40 MHz, d<sub>8</sub>-THE, NS = 4439, AQ = 0.62 sec, D1 = 7 sec, NH<sub>3</sub>)  
δ [ppm] = 569 (<sup>15</sup>NO).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}_{max}$  [cm<sup>-1</sup>] (Nitrosyl-Bereich) = 1749vs (<sup>15</sup>NO), 1713vs (<sup>15</sup>NO).

# Literaturverzeichnis

- [1] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley-Interscience, New York, **1988**.
- [2] M. T. Benson, T. R. Cundari, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *65*, 987–996.
- [3] R. R. Schrock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, *18*, 2541–2550.
- [4] D. A. Vicic, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4070–4071.
- [5] M. P. Doyle, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 348–356.
- [6] P. Müller, C. Fruit, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2905–2920.
- [7] C. C. Cummins, *Chem. Comm.* **1998**, *17*, 1777–1786.
- [8] B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2457–2760.
- [9] R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2004–2008.
- [10] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie: Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*, Teubner, Stuttgart, **1991**.
- [11] M. C. Durrant, *Inorg. Chem. Comm.* **2001**, *4*, 60–62.
- [12] D. C. Rees, F. A. Tezcan, C. A. Haynes, M. Y. Walton, S. Andrade, O. Einsle, J. B. Howard, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2005**, *363*, 971–984.
- [13] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76–78.
- [14] M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2841–2887.
- [15] E. I. Solomon, T. C. Brunold, M. I. Davis, J. N. Kemsley, S.-K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y.-S. Yang, J. Zhou, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 235–350.
- [16] J. M. Mayer, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, *8*, 125–135.
- [17] K. G. Caulton, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 25–41.
- [18] R. H. Holm, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1401–1449.
- [19] A. Niemann, U. Bossek, G. Haselhorst, K. Wieghardt, B. Nuber, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 906–915.
- [20] T. B. Gunnoe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *9*, 1185–1203.
- [21] Y. Jean, *Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes*, Oxford, University

- Press, **2003**.
- [22] P. Burger, *Habilitationsschrift*, Universität Zürich, **2002**.
- [23] L. Luo, G. Lanza, I. L. Fragalà, C. L. Stern, T. M. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3111–3122.
- [24] R. S. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2009–2012.
- [25] S. Nüchel, *Dissertation*, Universität Zürich, **2002**.
- [26] S. Nüchel, P. Burger, *Organometallics* **2001**, *20*, 4345–4359.
- [27] Q. Knijnenburg, S. Gambarotta, P. H. M. Budzelaar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **2006**, *46*, 5442–5448.
- [28] B. de Bruin, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2936–2947.
- [29] P. H. M. Budzelaar, B. de Bruin, A. W. Gal, K. Wieghardt, J. H. van Lenthe, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4649–4655.
- [30] A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6252–6254.
- [31] J.-U. Rohde, T. A. Betley, T. A. Jackson, C. T. Saouma, J. C. Peters, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5720–5726.
- [32] V. Miskowski, H. B. Gray, C. K. Poon, C. J. Ballhausen, *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 747–757.
- [33] A. Walstrom, M. Pink, X. Yang, J. Tomaszewski, M.-H. Baik, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5330–5331.
- [34] J. J. Scepaniak, M. D. Fulton, R. P. Bontchev, E. N. Duesler, M. L. Kirk, J. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10515–10517.
- [35] C. Vogel, F. W. Heinemann, J. Sutter, C. Anthon, K. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2681–2684.
- [36] D. S. Glueck, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2719–2721.
- [37] A. K. Burrell, A. J. Steedman, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, *20*, 2109–2110.
- [38] D. J. Mindiola, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4623–4624.
- [39] D. M. Jenkins, T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11238–11239.
- [40] E. Spaltenstein, R. R. Conry, S. C. Critchlow, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*

- 1989, 111, 8741–8742.
- [41] M. A. Travis, A. N. Wade, M. L. Kirk, P. M. B. Piccoli, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, D. G. Musaev, K. Morokuma, R. Cao, C. L. Hill, *Science* **2004**, 306, 2074–2077.
- [42] T. M. Anderson, R. Cao, E. Slonkina, K. O. Hodgson, K. I. Hardcastle, W. A. Neiwert, S. Wu, M. L. Kirk, Sushilla Knottenbelt, E. C. Depperman, B. Keita, L. Nadjjo, D. G. Musaev, K. Morokuma, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11948–11949.
- [43] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [44] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, H. H. K. Kubas, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 953–996.
- [45] J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, 63, 165–174.
- [46] R. A. Periana, G. Bhalla, W. J. Tenn III, K. J. H. Young, X. Y. Liu, O. Mironov, C. J. Jones, V. R. Ziatdinov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 220, 7–25.
- [47] S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2180–2192.
- [48] A. E. Shilov, A. A. Shteinman, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, 24, 97–148.
- [49] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, 280, 560–564.
- [50] R. A. Periana, D. J. Taube, E. R. Evitt, D. G. Loffler, P. R. Wentreck, G. Voss, T. Masuda, *Science* **1993**, 259, 340–343.
- [51] P. C. Schaller, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 131–144.
- [52] T. R. Cundari, T. R. Klinckman, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1481–1487.
- [53] P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8729–8731.
- [54] J. L. Bennett, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2179–2180.
- [55] J. de With, A. D. Horton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 903–905.
- [56] A. R. Muci, S. L. Buchwald, *Top. Curr. Chem.* **2002**, 219, 131–209.

- [57] D. T. Shay, G. P. A. Yap, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1508–1510.
- [58] D. T. Shay, G. P. A. Yap, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7870.
- [59] E. Kogut, H. L. Wiencko, L. Zhang, D. E. Cordeau, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11248–11249.
- [60] J. Kaizer, E. J. Klinker, N. Y. Oh, J.-U. Rohde, W. J. Song, A. Stubna, J. Kim, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 472–473.
- [61] T. R. Cundari, T. V. Grimes, T. B. Gunnoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13172–13182.
- [62] J. R. Fulton, S. Sklenak, M. W. Bouwkamp, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4722.
- [63] Y. Feng, M. Lail, K. A. Barakat, T. R. Cundari, T. B. Gunnoe, J. L. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14174–14175.
- [64] W. J. Tenn, III, K. J. H. Young, G. Bhalla, J. Oxgaard, W. A. Goddard, III, R. A. Periana, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14172–14173.
- [65] P. R. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *16*, 2647–2657.
- [66] N. Šušnjar, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2006**.
- [67] Z. Dori, R. F. Ziolo, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 247–254.
- [68] K. Meyer, E. Bill, B. Mienert, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4859–4876.
- [69] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188–5240.
- [70] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 413–426.
- [71] J. Chatt, C. D. Falk, G. J. Leigh, R. J. Paske, *J. Chem. Soc. A* **1969**, *9*, 2288–2293.
- [72] J. Šima, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2325–2334.
- [73] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Comm.* **1998**, *7*, 849–850.
- [74] E. C. Alyea, P. H. Merrell, *Syn. React. Inorg. Met-Org. Chem.* **1974**, *4*, 535–544.
- [75] E. L. Dias, M. Brookhart, P. S. White, *Organometallics* **2000**, *19*, 4995–5004.
- [76] A. Lavery, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, *5*, 1053–1055.

- [77] R. Cramer, J. A. McCleverty, J. Bray, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 86–88.
- [78] M. A. Arthurs, J. Bickerton, S. T. Stobart, J. J. Wang, *Organometallics* **1998**, *17*, 2743–2750.
- [79] M. Reichenbacher, J. Popp, *Strukturanalytik organischer und anorganischer Verbindungen: Ein Übungsbuch*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**.
- [80] N. Muller, D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 1471–1476.
- [81] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **2005**.
- [82] C. A. Miller, T. S. Janik, C. H. Lake, L. M. Toomey, M. R. Churchill, J. D. Atwood, *Organometallics* **1994**, *13*, 5080–5087.
- [83] D. M. Lunder, E. B. Lobkovsky, W. E. Streib, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1837–1838.
- [84] H. Kooijman, J. W. Kaagman, K. Mach, A. L. Spek, A. M. M. Schreurs, H. F. Haarman, K. Vrieze, C. J. Elsevier, *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, 1052–1054.
- [85] E. L. Dias, M. Brookhart, P. S. White, *Chem. Comm.* **2001**, *5*, 423–424.
- [86] P. J. Stang, Y.-H. Huang, A. M. Arif, *Organometallics* **1992**, *11*, 231–237.
- [87] G. A. Lawrance, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 17–33.
- [88] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [89] I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *10*, 1979–1989.
- [90] M. Laubender, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2937–2946.
- [91] S. Wee, M. J. Grannas, W. D. McFadyen, R. A. J. O. O’Hair, *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 245–251.
- [92] J. Green, E. Sinn, S. Woodward, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *230*, 231–233.
- [93] W. Rigby, P. M. Bauley, J. A. McCleverty, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, *2*, 371–381.
- [94] W. S. Han, S. W. Lee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **2004**, *10*, 1656–1663.
- [95] Z.-H. Zhang, X.-H. Bu, Z.-H. Ma, W.-M. Bu, Y. Tang, Q.-H. Zhao, *Polyhedron* **2000**, *19*, 1559–1566.
- [96] P. Chaudhuri, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *252*, 195–202.
- [97] M. D. Walter, F. Weber, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Angew. Chem. Int.*

- Ed.* **2006**, *45*, 1903–1905.
- [98] R. Haiges, J. A. Boatz, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4830–4835.
- [99] I. Agrell, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 2965–2974.
- [100] K. Meyer, J. Bendix, N. Metzler-Nolte, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7260–7270.
- [101] T. Suzuki, A. G. DiPasquale, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10514–10515.
- [102] I. Walker, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *506*, 13–21.
- [103] T. Suzuki, *Acta Cryst.* **2005**, *C61*, m488–m490.
- [104] K. v. Werner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3209–3214.
- [105] J. Strähle, *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *4*, 295–321.
- [106] S. D. Dingman, N. P. Rath, W. E. Buhro, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **2003**, *19*, 3675–3679.
- [107] S. D. Dingman, N. P. Rath, P. D. Markowitz, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1470–1472.
- [108] J. W. Connolly, G. Urry, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 718–719.
- [109] J. E. Pate, T. J. Thamann, E. I. Solomon, *Spectrochim. Acta* **1986**, *42A*, 313–318.
- [110] L. Vaska, *Science* **1963**, *140*, 809–810.
- [111] J. S. Valentine, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 235–245.
- [112] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 955–978.
- [113] J. Kopecky, *Organic Photochemistry - A visual approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **1991**.
- [114] G. J. Martin, M. L. Martin, J. P. Gouesnard, *<sup>15</sup>N-NMR Spektroskopie*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, **1981**, p. 191 f.
- [115] H.-J. Götze, *Spectrochim. Acta* **1980**, *36A*, 891–894.
- [116] J. Mason, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 205–227.
- [117] W. v. Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 383–413.
- [118] D. S. Glueck, L. J. Newman Winslow, R. G. Bergman, *Organometallics* **1991**, *10*, 1462–1479.



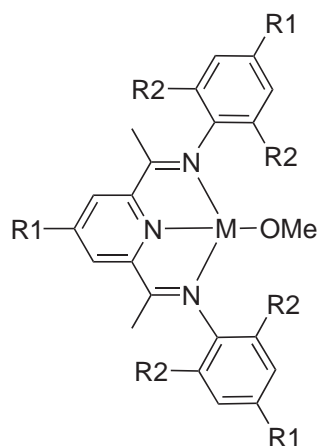
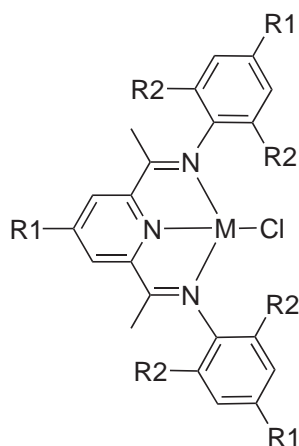
- [119] D. C. Bradley, M. H. Gitlitz, *Nature* **1968**, *218*, 353–354.
- [120] D. C. Bradley, M. H. Christholm, M. W. Extine, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1791–1794.
- [121] J. Zhao, A. S. Goldman, J. F. Hartwig, *Science* **2005**, *307*, 1080–1082.
- [122] J. Bendix, K. Meyer, T. Weyhermüller, E. Bill, N. Metzler-Nolte, K. Wiegardt, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1767–1775.
- [123] J. B. Greco, J. C. Peters, T. A. Baker, W. M. Davis, C. C. Cummins, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5003–5013.
- [124] G. Wu, D. Rovnyak, M. J. A. Johnson, N. C. Zanetti, D. G. Musaev, K. Morokuma, R. R. Schrock, R. G. Griffin, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10654–10655.
- [125] W.-D. Wagner, K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4044–4045.
- [126] R. S. Ram, P. F. Bernath, *J. Mol. Spec.* **1999**, *193*, 363–375.
- [127] P. D. Lyne, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, *10*, 1635–1643.
- [128] H. Sugiyama, I. Korobkov, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **2007**, *43*, 5771–5779.
- [129] G. J. P. Britovsek, J. England, S. K. Spitzmesser, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **2005**, *5*, 945–955.
- [130] H. Yoo, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6039–6040.
- [131] H. Zhu, J. Chai, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, J. Magull, D. Vidovic, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, P. P. Power, W. A. Merrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9472–9473.
- [132] N. A. Eckert, S. Vaddadi, S. Stoian, R. J. Lachicotte, T. R. Cundari, P. L. Holland, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6868–6871.
- [133] G. J. Leigh, W. Bremser, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, *12*, 1216–1219.
- [134] A. Meisel, G. Leonhardt, R. Szargan, *X-Ray Spectra and Chemical Binding*, Springer-Verlag, Berlin, **1989**.
- [135] W. J. Louw, D. J. A. de Waal, T. I. A. Gerber, C. M. Demanet, R. G. Coppert-hwaite, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1667–1668.
- [136] N. Aliaga-Alcalde, S. DeBeer George, B. Mienert, E. Bill, K. Wiegardt, F. Neese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2908–2912.
- [137] J. F. Berry, E. Bill, E. Bothe, S. DeBeer George, B. Mienert, F. Neese, K. Wiegardt, *Science* **2006**, *312*, 1937–1941.

- [138] F. Di Salvo, N. Escola, D. A. Scherlis, D. A. Estrin, C. Bondia, D. Murgida, J. M. Ramallo-Lopez, F. G. Requejo, L. Shimon, F. Doctorovich, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8428–8436.
- [139] P. Burger, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Universität Hamburg, **2008**.
- [140] A. Y. Rogachev, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Universität Hamburg, **2008**.
- [141] A. J. Bridgeman, G. Cavigliasso, L. R. Ireland, J. Rothery, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, *14*, 2095–2108.
- [142] M. Cherif, R. J. Boyd, *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [143] K. M. Neyman, V. A. Nasluzov, J. Hahn, C. R. Landis, N. Rösch, *Organometallics* **1997**, *16*, 995–1000.
- [144] J.-P. F. Cherry, A. R. Johnson, L. M. Baraldo, Y.-C. Tsai, C. C. Cummins, S. V. Kryatov, E. V. Rybak-Akimova, K. B. Capps, C. D. Hoff, C. M. Haar, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7271–7286.
- [145] K. K. Pandey, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *22*, 4388–4395.
- [146] K. M. Ervin, S. Gronert, S. E. Barlow, M. K. Gilles, A. G. Harisson, V. M. Bierbaum, C. H. DePuy, W. C. Lineberger, G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5750–5759.
- [147] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics, 76<sup>th</sup> Edition (1995 - 1996)*, CRC Press, Cleveland, **1995**.
- [148] E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung, Grundlagen und Handhabung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1968**.
- [149] C. L. Janssen, I. M. B. Nielson, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 423–430.
- [150] S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*, 695–808.
- [151] J.-K. Shen, Y.-C. Gao, Q.-Z. Shi, F. Basolo, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, 295–303.
- [152] M. R. McCarthy, T. J. Crevier, B. Bennett, A. Dehestani, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12391–12392.
- [153] X.-Y. Yi, T. C. H. Lam, Y.-K. Sau, Q.-F. Zhang, I. D. Williams, W.-H. Leung, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7193–7198.
- [154] D. S. Williams, T. J. Meyer, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 823–824.
- [155] J. A. McCleverty, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 403–4184.

- [156] V. K. Landry and K. Pang, S. M. Quan, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2007**, 8, 820–824.
- [157] J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 13, 339–406.
- [158] D. Steinborn, *J. Chem. Educ.* **2004**, 81, 1148–1154.
- [159] P.-T. Cheng, S. C. Nyburg, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 327–329.
- [160] D. M. P. Mingos, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1479–1486.
- [161] C. P. Brock, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2812–2817.
- [162] V. G. Albano, P. Bellon, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 9, 2420–2425.
- [163] F. Bottomley, S. G. Clarkson, S.-B. Tong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 21, 2344–2346.
- [164] Y. Chen, F.-T. Lin, R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 973–983.
- [165] F. Bottomley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 23, 2538–2541.
- [166] D. J. Hodgson, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1282–1287.
- [167] D. M. P. Mingos, W. T. Robinson, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1043–1048.
- [168] L. K. Bell, M. P. Mingos, D. G. Tew, L. F. Larkworthy, B. Sandell, D. C. Povey, J. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 3, 125–126.
- [169] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39–92.
- [170] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Babral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1795–1818.
- [171] D. S. Wishart, C. G. Bigam, J. Yao, F. Abildgaard, H. J. Dyson, E. Oldfield, J. L. Markley, B. D. Sykes, *J. Biomol. NMR* **1995**, 6, 135–140.
- [172] J. Chastain, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Cooperation, Minnesota, **1992**.
- [173] J. B. H. Strautmann, S. DeBeer George, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, A. Stammler, H. Bögge, T. Glaser, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6804–6824.
- [174] G. C. Hsu, W. P. Kosar, W. D. Jones, *Organometallics* **1994**, 13, 385–396 (supp. mat.).
- [175] G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8728–8740.

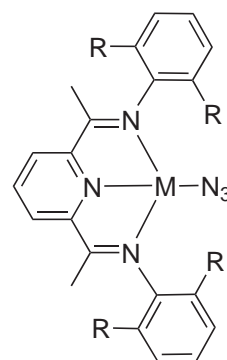
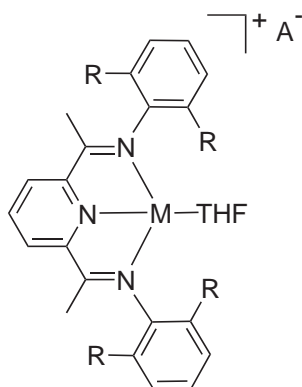
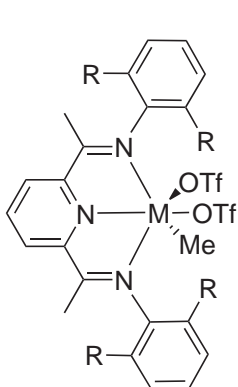
- [176] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049–4050.
- [177] J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 18–20.
- [178] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [179] I. Chavez, A. Alvarez-Carena, E. Molins, A. Roig, W. Maniukiewicz, A. Arancibia, V. Arancibia, H. Brand, J. M. Manriquez, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 126–132.
- [180] G. M. Sheldrick, *SADABS - Programm zur Absorptionskorrektur von Flächenzählerdaten*, Universität Göttingen, **1996**.
- [181] G. M. Sheldrick, *SHELXL 97- Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1997**.
- [182] G. M. Sheldrick, *SHELXL 97- Programm für die Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1997**.
- [183] L. J. Farrugia, *WinGX - Version 1.70.01. An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data*, Dept. of Chemistry, University of Glasgow, **1997-2005**.
- [184] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837–838.

# Verbindungsverzeichnis



M	R1	R2	
Rh	H	<i>i</i> Pr	<b>1<sup><i>i</i>Pr</sup>-Rh<sup>25</sup></b>
Rh	H	Me	<b>1<sup>Me</sup>-Rh<sup>25</sup></b>
Rh	<i>t</i> Bu	Me	<b>1<sup><i>t</i>Bu</sup>-Rh</b>
Ir	H	<i>i</i> Pr	<b>1<sup><i>i</i>Pr</sup>-Ir<sup>25</sup></b>
Ir	H	Me	<b>1<sup>Me</sup>-Ir<sup>25</sup></b>
Ir	<i>t</i> Bu	Me	<b>1<sup><i>t</i>Bu</sup>-Ir</b>

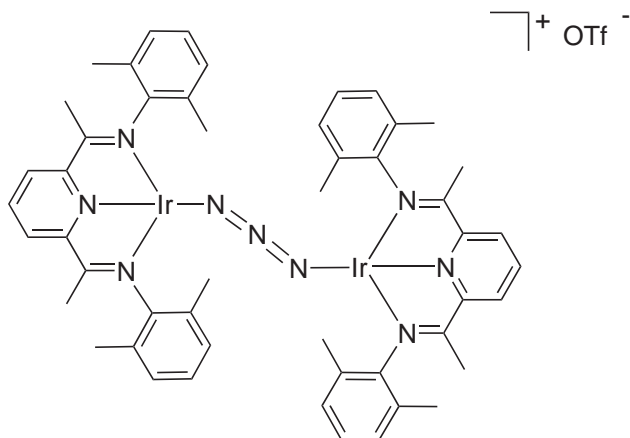
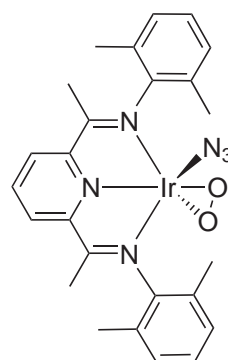
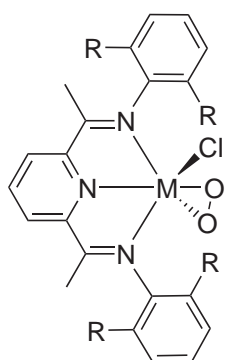
M	R1	R2	
Rh	H	<i>i</i> Pr	<b>2<sup><i>i</i>Pr</sup>-Rh<sup>66</sup></b>
Rh	H	Me	<b>2<sup>Me</sup>-Rh<sup>25</sup></b>
Ir	H	<i>i</i> Pr	<b>2<sup><i>i</i>Pr</sup>-Ir</b>
Ir	H	Me	<b>2<sup>Me</sup>-Ir<sup>25</sup></b>
Ir	<i>t</i> Bu	Me	<b>2<sup><i>t</i>Bu</sup>-Ir</b>



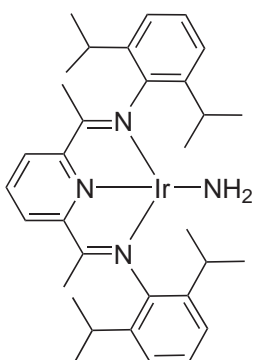
M	R	
Rh	<i>i</i> Pr	<b>3<sup><i>i</i>Pr</sup>-Rh<sup>25,75</sup></b>
Rh	Me	<b>3<sup>Me</sup>-Rh<sup>25</sup></b>
Ir	<i>i</i> Pr	<b>3<sup><i>i</i>Pr</sup>-Ir</b>
Ir	Me	<b>3<sup>Me</sup>-Ir<sup>25</sup></b>

M	R	A	
Rh	<i>i</i> Pr	BArF	<b>4<sup><i>i</i>Pr</sup>-Rh</b>
Rh	Me	OTf	<b>4<sup>Me</sup>-Rh<sup>25</sup></b>
Ir	<i>i</i> Pr	Al(pftb) <sub>4</sub>	<b>4<sup><i>i</i>Pr</sup>-Ir</b>
Ir	Me	OTf	<b>4<sup>Me</sup>-Ir<sup>66</sup></b>

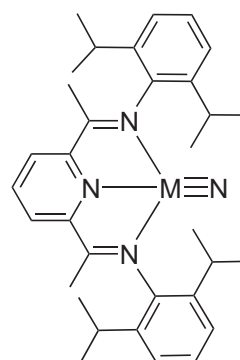
M	R	
Rh	<i>i</i> Pr	<b>5<sup><i>i</i>Pr</sup>-Rh<sup>66</sup></b>
Rh	Me	<b>5<sup>Me</sup>-Rh</b>
Ir	<i>i</i> Pr	<b>5<sup><i>i</i>Pr</sup>-Ir</b>
Ir	Me	<b>5<sup>Me</sup>-Ir-<sup>15</sup>N</b>

**6<sup>Me</sup>-Ir****7<sup>Me</sup>-Ir**

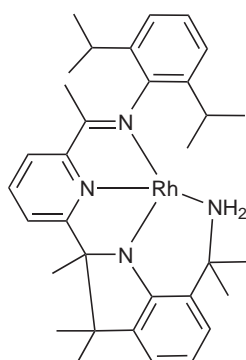
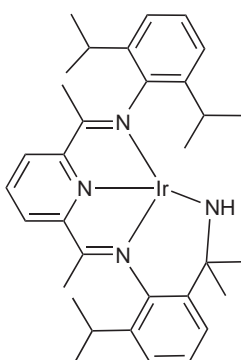
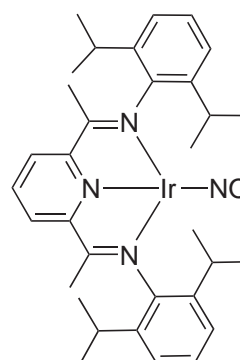
R = Me **8<sup>Me</sup>-Ir**  
 R = Me **8<sup>Me</sup>-Ir**  
 R = <sup>i</sup>Pr **8<sup>i</sup>Pr-Ir**



<sup>14</sup>NH<sub>2</sub>: **9<sup>i</sup>Pr-Ir**  
<sup>14</sup>ND<sub>2</sub>: **9<sup>i</sup>Pr-Ir-<sup>2</sup>H**  
<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>: **9<sup>i</sup>Pr-Ir-<sup>15</sup>N**



Ir≡<sup>14</sup>N: **10<sup>i</sup>Pr-Ir**  
 Ir≡<sup>15</sup>N: **10<sup>i</sup>Pr-Ir-<sup>15</sup>N**  
 Rh≡<sup>14</sup>N: **X<sup>i</sup>Pr-Rh**

**11<sup>i</sup>Pr-Rh****11<sup>i</sup>Pr-Ir**

<sup>14</sup>NO: **12<sup>i</sup>Pr-Ir**  
<sup>15</sup>NO: **12<sup>i</sup>Pr-Ir-<sup>15</sup>N**

# Angaben zu den Kristallstrukturen

Für die Messung geeignete Einkristalle wurden in einem hochviskosen Polybuten-Öl auf einen am Goniometerkopf montierten Glasfaden auf das Diffraktometer gesetzt und in einem Distickstoffstrom auf 153(2) K gekühlt. Die Messungen wurden mit graphitmonochromatisierter Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) auf einem Bruker APEX Einkristall Diffraktometer durchgeführt. Die Absorptionskorrektur wurde für alle Komplexe empirisch mit dem Programm SADABS durchgeführt.<sup>180</sup> Die Strukturen wurden über direkte Methoden mit den Programmen SHELXS-86 und SHELXL-97 gelöst.<sup>181,182</sup> Die Verfeinerung der Strukturen wurde unter Verwendung aller unabhängigen Reflexe  $F_0^2$  mit den Programmen SHELXL-97 und dem Programmpaket WinGX v1.70.01 durchgeführt.<sup>182-184</sup> Für alle Verbindungen wurden die Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Ausnahmen sind hiernach folgend aufgeführt. Die Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell, in dem die Methylgruppen um ihre lokale Achse rotieren können, verfeinert. Besonderheiten der einzelnen Datenbearbeitung sind im folgenden Text erläutert. Die resultierenden kristallographischen Daten sind in den danach folgenden Tabellen angegeben.

Die ursprüngliche Zellbestimmung der Daten der Struktur des Ir-Methyl-Bistriflato-Komplex **3<sup>i</sup>Pr-Ir** ergab eine doppelt so große Zelle, da in höheren Schichten die Auslöschungsbedingungen durch das Auftreten kleinerer Zwischenreflexe nicht mehr gegeben ist. Die Lösung dieser größeren Zelle in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei unabhängigen Komplexen liefert jedoch keine physikalisch sinnvollen Bindungsparameter. Durch die Halbierung der Zelle ( $\frac{1}{2}a$ ), konnten physikalisch sinnvolle Bindungsparameter erhalten werden. Jedoch sind in dieser Lösung die ungewöhnlich großen anisotropen Temperaturfaktoren auffällig. Zusätzlich liegt in dieser Struktur ein kokristallisiertes fehlgeordnetes Toluolmolekül vor. Dieses wurde durch geeignete restraints der erwarteten Geometrie angepasst und anisotrop verfeinert.

In der Struktur des kationischen Rh(I)-Komplexes **4<sup>i</sup>Pr-Rh** liegt ein kokristallisiertes fehlgeordnetes Pentanmolekül vor. Dieses wurde durch geeignete restraints der erwarteten Geometrie angepasst und isotrop verfeinert. In dem fluorierten Anion  $\text{BAR}^{\text{F}}$  sind zwei der Trifluormethylgruppen fehlgeordnet. Eine dieser  $\text{CF}_3$ -Gruppen wurde auf drei, die andere auf zwei Splittlagen geteilt. Die Verfeinerung konnte trotzdem für beide  $\text{CF}_3$ -Gruppen anisotrop vorgenommen werden.

In der Struktur des kationischen Ir(I)-Komplexes **4<sup>iPr</sup>-Ir** liegt ein halbes Diethylethermolekül auf einem kristallographischen Inversionszentrum (Symmetrioperation: 1-x, 1-y, 1-z). Es wurde durch geeignete restraints der erwarteten Geometrie angepasst und isotrop verfeinert. Weiterhin liegt eine perfluorierte *tert*-Butoxy-Gruppe des Anions [Al(pftb)<sub>4</sub>] ebenfalls fehlgeordnet vor. Das Sauerstoffatom und die drei CF<sub>3</sub>-Gruppen liegen auf zwei unterschiedlichen Lagen, während das quartäre Kohlenstoffatom dieser Gruppe nur auf einer Lage liegt. Diese Gruppe konnte anisotrop ohne weitere restraints verfeinert werden.

In der Struktur des Azido-Komplexes mit dem *iso*-propylsubstituierten Liganden **5<sup>iPr</sup>-Ir** sind zwei THF-Moleküle pro Komplexmolekül cokrystallisiert. Eines der THF-Moleküle ist fehlgeordnet und liegt auf zwei Lagen. Beide THF Moleküle wurden anisotrop verfeinert.

Die asymmetrische Einheit der Struktur des Azido-Komplexes mit dem methylsubstituierten Liganden **5<sup>Me</sup>-Ir** besteht aus zwei unabhängigen Komplexen und einem THF-Molekül. Nach der Verfeinerung war ein aromatischer Kohlenstoffatom (C121) „NON POSTIVE DEFINITE“. Dieser wurde durch den Befehl ISOR 0.004 einem physikalisch sinnvollen Wert angepasst.

In der Struktur des verbrückten Azido-Komplexes **6<sup>Me</sup>-Ir** ist ein Toluolmolekül cokrystallisiert. Diese wurde durch geeignete restraints der erwarteten Geometrie angepasst und anisotrop verfeinert.

Nach der Verfeinerung hatte das Pyridin-Stickstoffatom in der Struktur des Peroxo-Azido-Komplexes **7<sup>Me</sup>-Ir** einen physikalisch nicht sinnvollen Temperaturfaktor, deshalb wurde es mit einem kleinen ISOR von 0.01 versehen.

Aufgrund der geringen Qualität des Einkristalls wurde für den Amido-Komplex **9<sup>iPr</sup>-Ir** nur ein Strukturmotiv erhalten. In der asymmetrischen Einheit ist ein halbes THF-Molekül cokrystallisiert. Dieses befindet sich auf einer kristallographischen C<sub>2</sub>-Achse (Symmetrioperation: -x+1/2, y, -z+1) und wurde mit geeigneten restraints der erwarteten Geometrie angepasst und isotrop verfeinert. Die Temperaturfaktoren aller drei Stickstoffatome des Pyridin-Diimin-Liganden sowie ein Kohlenstoffatom einer Methylgruppe einer *iso*-Propylgruppe wurden mit ISOR einem physikalisch sinnvollen Wert angepasst (N1: ISOR 0.01, N2: 0.05, N3: 0.02, C41: 0.003). Die Amido-Wasserstoffatome konnten nicht in der Differenzdichtekarte lokalisiert werden. Sie wurden per Hand in die vom Pyridin-Diimin-Liganden aufgespannte Ebene gelegt (DFIX 0.88 0.01 N4 H1 N4 H2, SADI 0.001 Ir1 H1 Ir1 H2, FLAT H1 H2 N4 N3 N2).



In der asymmetrischen Einheit des Nitrido-Komplexes **10<sup>i</sup>Pr-Ir** liegen die cokrystallisierten Solvensmoleküle Pentan und THF auf der kristallographischen C<sub>2</sub>-Achse (Symmetrieoperation:  $-x+1, y, -z$ ). Jedes Molekül zählt somit nur zu einem viertel zur asymmetrischen Einheit. Beide Solvensmoleküle wurden mit geeigneten restraints der erwarteten Geometrie angepasst und isotrop verfeinert.

In der Struktur des Rhodium-„tuck-in“-Komplexes **11<sup>i</sup>Pr-Rh** liegt ein halbes fehlgeordnetes Toluol auf dem kristallographischen Inversionszentrum (Symmetrieoperation:  $-x+2, -y, -z$ ). Dieses wurde mit geeigneten restraints der erwarteten Geometrie angepasst und anisotrop verfeinert.

In der Struktur des Iridium-„tuck-in“-Komplexes **11<sup>i</sup>Pr-Ir** liegen auf einem kristallographischen Inversionszentrum (Symmetrieoperation:  $-x+1, -y+1, -z$ ) zwei Lösungsmittel Moleküle, THF- und Pentanmolekül, die somit beide jeweils zu einem viertel in der asymmetrischen Einheit vertreten sind. Beide Lösungsmittelmoleküle wurden mit geeigneten restraints der erwarteten Geometrie angepasst und isotrop verfeinert.

In der Struktur des Nitrosyl-Komplexes **12<sup>i</sup>Pr-Ir** liegt ein fehlgeordnetes Diethylethermolekül auf der kristallographischen C<sub>2</sub>-Achse (Symmetrieoperation:  $-x+1, y, 1/2-z$ ). Dieses wurde durch geeignete restraints der erwarteten Geometrie angepasst und isotrop verfeinert.

Verbindung	( <b>2<sup>i</sup>Pr-Ir</b> )	( <b>3<sup>i</sup>Pr-Ir</b> )
	[Ir( <sup>i</sup> Pr <sub>4</sub> N <sub>3</sub> )OMe]	[Ir( <sup>i</sup> Pr <sub>4</sub> N <sub>3</sub> )Me(OTf) <sub>2</sub> ] × Toluol
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>46</sub> IrN <sub>3</sub> O	C <sub>43</sub> H <sub>54</sub> F <sub>6</sub> IrN <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]	704.94	1079.21
Habitus	grün, Nadel	rot, Block
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.40×0.10×0.04	0.34×0.12×0.10
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Nr. 19)	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
a [Å]	18.079(2)	11.6657(8)
b [Å]	8.4094(11)	15.8960(11)
c [Å]	20.418(3)	25.3688(18)
α [°]		
β [°]		101.4090(19)
γ [°]		
V [Å <sup>3</sup> ]	3104.2(7)	4611.4(6)
Z	4	4
Berechn. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.508	1.554
T [K]	153(2)	153(2)
λ [Å], Mo-Kα	0.71073	0.71073
Θ Bereich [°]	1.99 - 27.50	2.08 - 27.00
Anz. gem., unabh. Reflexe	34896, 7062	53539, 10045
Anz. Parameter	363	602
R <sub>1</sub> (F <sup>2</sup> >2σF <sup>2</sup> )	0.0537	0.0421
wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> >2σF <sup>2</sup> )	0.0835	0.0666
GooF, S	0.993	0.857
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å]	3.163, -3.530	1.483, -0.887

Verbindung	( <b>4<sup>i</sup>Pr-Rh</b> )	( <b>4<sup>i</sup>Pr-Ir</b> )
	[Rh( <sup>i</sup> Pr <sub>4</sub> N <sub>3</sub> )THF] [BAr <sup>F</sup> ]×Pentan	[Ir( <sup>i</sup> Pr <sub>4</sub> N <sub>3</sub> )THF] [Al(pftb) <sub>4</sub> ]×Et <sub>2</sub> O
Summenformel	C <sub>74</sub> H <sub>75</sub> BF <sub>24</sub> N <sub>3</sub> ORh	C <sub>55</sub> H <sub>56</sub> AlF <sub>36</sub> IrN <sub>3</sub> O <sub>5.50</sub>
Molmasse [g/mol]	1592.09	1750.21
Habitus	grün, Plättchen	rot, Plättchen
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.46×0.38×0.14	0.48×0.12×0.05
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)	P-1 (Nr. 2)
a [Å]	12.0166(5)	11.853(3)
b [Å]	17.3008(8)	15.603(4)
c [Å]	18.3946(8)	18.858(5)
α [°]	87.9340(10)	75.630(4)
β [°]	80.2510(10)	87.607(5)
γ [°]	87.7700(10)	78.751(5)
V [Å <sup>3</sup> ]	3764.4(3)	3313.6(15)
Z	2	2
Berechn. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.405	1.754
T [K]	153(2)	153(2)
λ [Å], Mo-Kα	0.71073	0.71073
Θ Bereich [°]	2.05 - 32.00	2.01 - 25.00
Anz. gem., unabh. Reflexe	101843, 25485	32642, 11611
Anz. Parameter	978	1031
R <sub>1</sub> (F <sup>2</sup> >2σF <sup>2</sup> )	0.0516	0.0602
wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> >2σF <sup>2</sup> )	0.1249	0.0990
GooF, S	0.956	0.832
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	0.984, -0.729	2.278, -2.307

Verbindung	(6 <sup>Me</sup> -Ir)	(5 <sup>Me</sup> -Ir)
	[Ir(Me <sub>4</sub> N <sub>3</sub> )-N <sub>3</sub> - Ir(Me <sub>4</sub> N <sub>3</sub> )]OTf × Toluol	[Ir(Me <sub>4</sub> N <sub>3</sub> )N <sub>3</sub> ] × $\frac{1}{2}$ THF
Summenformel	C <sub>58</sub> H <sub>62</sub> Ir <sub>2</sub> N <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> IrN <sub>6</sub> O <sub>0.5</sub>
Molmasse [g/mol]	1406.63	639.78
Habitus	violett, Plättchen	schwarz, Block
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.48 × 0.36 × 0.05	0.31 × 0.24 × 0.24
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	Pn (Nr. 7)
a [Å]	18.049(3)	10.1756(3)
b [Å]	15.450(3)	23.0832(6)
c [Å]	20.890(4)	10.9432(3)
α [°]		
β [°]	97.103(3)	95.7890(10)
γ [°]		
V [Å <sup>3</sup> ]	5780.6(19)	2557.29(12)
Z	4	4
Berechn. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.616	1.662
T [K]	153(2)	153(2)
λ [Å], Mo-Kα	0.71073	0.71073
Θ Bereich [°]	2.07 - 26.00	0.88 - 32.50
Anz. gem., unabh. Reflexe	61227, 11350	68901, 18132
Anz. Parameter	686	635
R <sub>1</sub> (F <sup>2</sup> > 2σF <sup>2</sup> )	0.0523	0.0573
wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> > 2σF <sup>2</sup> )	0.0871	0.1323
GooF, S	0.880	1.144
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å]	1.358, -1.607	3.962, -2.064

Verbindung	( <sup>7</sup> Me-Ir)	( <sup>5</sup> Pr-Ir)
	[Ir(Me <sub>4</sub> N <sub>3</sub> )N <sub>3</sub> (O <sub>2</sub> )]	[Ir( <sup>i</sup> Pr <sub>4</sub> N <sub>3</sub> )N <sub>3</sub> ]×2THF
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> IrN <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>41</sub> H <sub>59</sub> IrN <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]	635.73	860.14
Habitus	schwarz, Plättchen	grün, Block
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.24×0.17×0.05	0.50×0.31×0.26
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	P-1 (Nr. 2)
a [Å]	10.430(6)	10.0193(4)
b [Å]	11.908(7)	14.2066(6)
c [Å]	20.279(12)	15.9325(15)
α [°]		111.7420(10)
β [°]	90.101(9)	93.7340(10)
γ [°]		104.2850(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	2519(3)	2010.27(15)
Z	4	2
Berechn. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.677	1.421
T [K]	153(2)	153(2)
λ [Å], Mo-Kα	0.71073	0.71073
Θ Bereich [°]	2.60 - 26.00	2.13 - 32.00
Anz. gem., unabh. Reflexe	25840, 4938	53882, 13601
Anz. Parameter	313	488
R <sub>1</sub> (F <sup>2</sup> >2σF <sup>2</sup> )	0.0615	0.0261
wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> >2σF <sup>2</sup> )	0.1123	0.0657
GooF, S	0.768	1.037
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å]	1.449, -2.383	2.508, -1.971

Verbindung	(10 <sup>i</sup> Pr-Ir)	(9 <sup>i</sup> Pr-Ir)
	[Ir( <sup>i</sup> Pr <sub>4</sub> N <sub>3</sub> )N] × $\frac{1}{4}$ THF × $\frac{1}{4}$ Pentan	[Ir( <sup>i</sup> Pr <sub>4</sub> N <sub>3</sub> )NH <sub>2</sub> ] × $\frac{1}{2}$ THF
Summenformel	C <sub>35.25</sub> H <sub>48</sub> IrN <sub>4</sub> O <sub>0.25</sub>	C <sub>35</sub> H <sub>49</sub> IrN <sub>4</sub> O <sub>0.5</sub>
Molmasse [g/mol]	723.98	725.98
Habitus	violett, Nadel	schwarz, Plättchen
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.31 × 0.10 × 0.07	0.50 × 0.36 × 0.07
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	I2/a (Nr. 15)	I2/a (Nr. 15)
a [Å]	21.297(3)	21.108(2)
b [Å]	14.581(2)	14.6591(17)
c [Å]	21.596(5)	21.714(4)
α [°]		
β [°]	98.844(2)	99.003(2)
γ [°]		
V [Å <sup>3</sup> ]	6627(2)	6636.1(16)
Z	8	8
Berechn. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.451	1.453
T [K]	153(2)	153(2)
λ [Å], Mo-Kα	0.71073	0.71073
Θ Bereich [°]	1.69 - 27.50	1.90 - 27.49
Anz. gem., unabh. Reflexe	37442, 7529	38755, 7515
Anz. Parameter	384	380
R <sub>1</sub> (F <sup>2</sup> > 2σF <sup>2</sup> )	0.0559	0.1191
wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> > 2σF <sup>2</sup> )	0.1006	0.2510
GooF, S	0.971	1.164
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å]	2.337, -2.221	4.866, -7.521

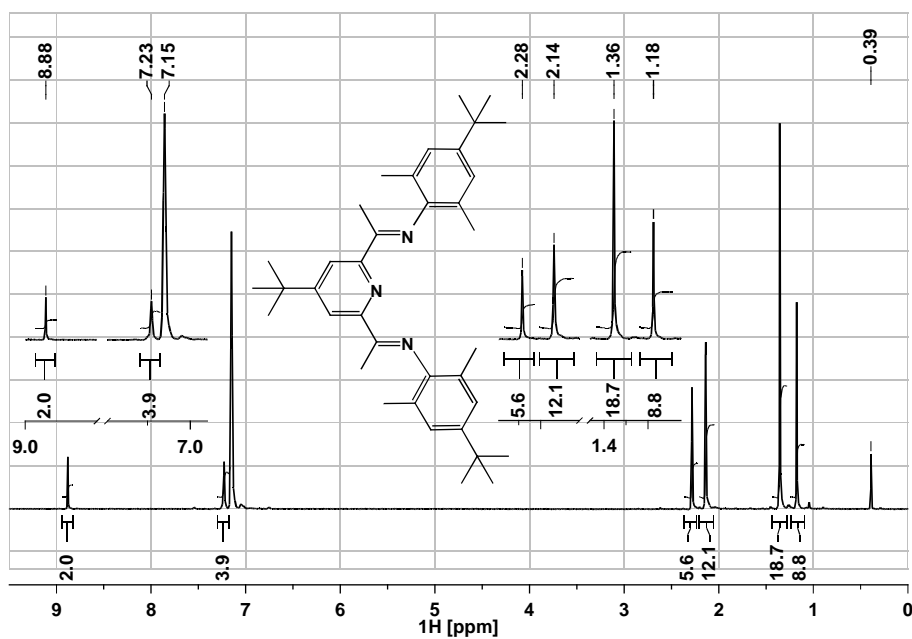
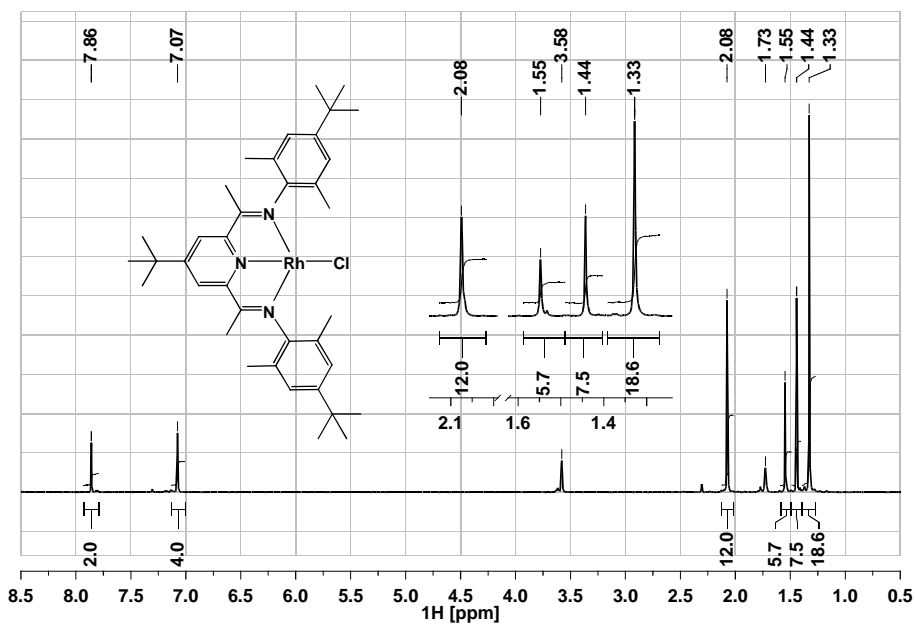
Verbindung	(12 <sup>iPr</sup> -Ir)	(11 <sup>iPr</sup> -Rh)
	$[\text{Ir}(\text{iPr}_4\text{N}_3)\text{NO}] \times \frac{1}{2}\text{Et}_2\text{O}$	$[\text{Rh}(\text{tuck-in})] \times \frac{1}{2}\text{Et}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{IrO}_{1.5}$	$\text{C}_{36.5}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{Rh}$
Molmasse [g/mol]	740.97	644.69
Habitus	schwarz, Plättchen	rot, Plättchen
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.50×0.19×0.14	0.50×0.24×0.14
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
a [Å]	27.412(4)	14.3536(16)
b [Å]	14.446(2)	9.2451(10)
c [Å]	20.921(3)	25.920(3)
α [°]		
β [°]	129.036(2)	103.168(2)
γ [°]		
V [Å <sup>3</sup> ]	6434.9(17)	3349.2(6)
Z	8	4
Berechn. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.530	1.279
T [K]	153(2)	153(2)
λ [Å], Mo-Kα	0.71073	0.71073
Θ Bereich [°]	1.91 - 27.50	1.61 - 27.50
Anz. gem., unabh. Reflexe	37110, 7359	36224, 7577
Anz. Parameter	376	410
R <sub>1</sub> (F <sup>2</sup> >2σF <sup>2</sup> )	0.0352	0.0565
wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> >2σF <sup>2</sup> )	0.0779	0.1202
GooF, S	1.034	1.042
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	2.239, -1.635	2.063, -1.038

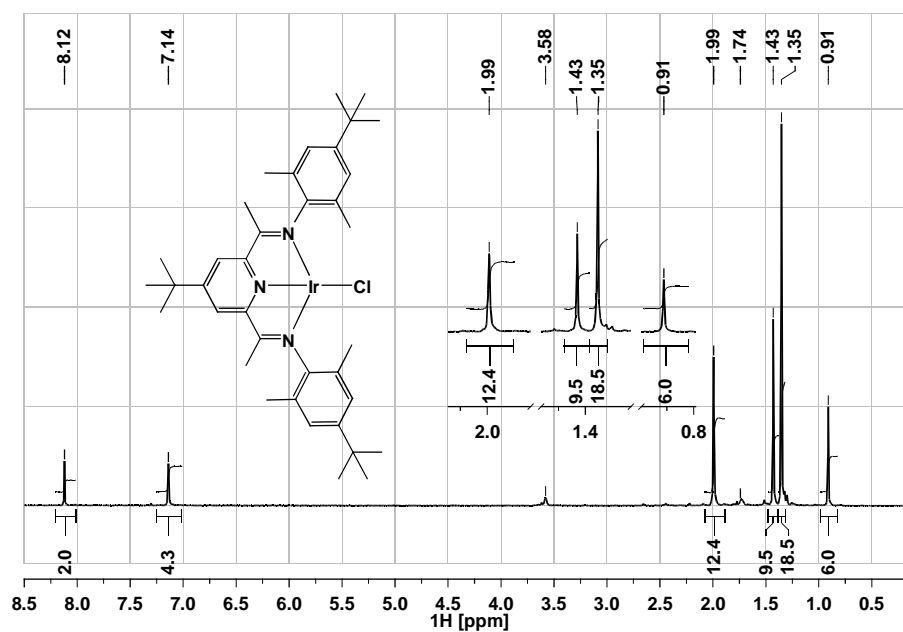
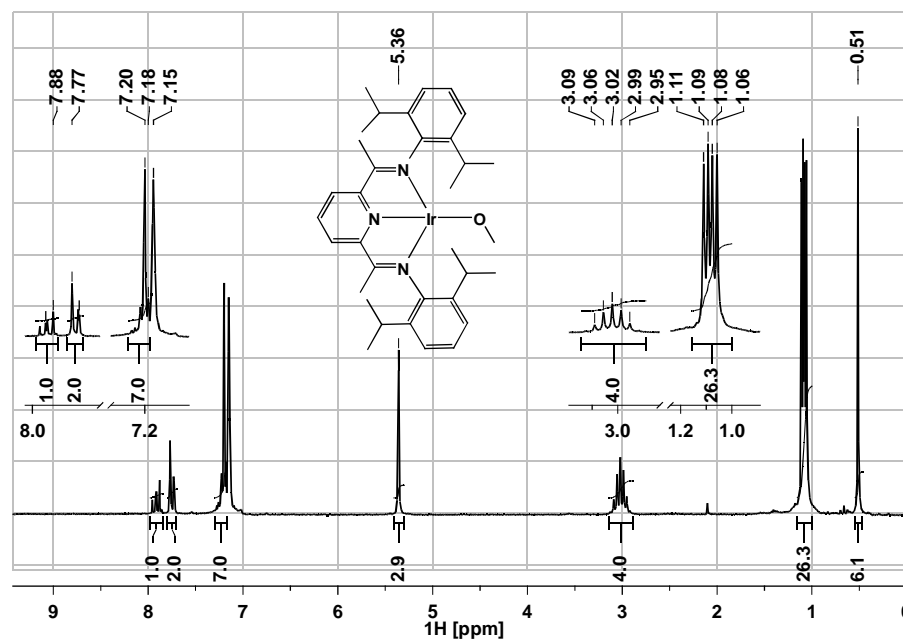
Verbindung	( <b>11<sup>iPr</sup>-Ir</b> ) [Ir(tuck-in)] × $\frac{1}{2}$ THF × $\frac{1}{2}$ Pentan
Summenformel	C <sub>37.5</sub> H <sub>53</sub> N <sub>4</sub> IrO <sub>0.5</sub>
Molmasse [g/mol]	760.04
Habitus	rotbraun, Plättchen
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.48 × 0.19 × 0.10
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)
a [Å]	11.6656(19)
b [Å]	12.176(2)
c [Å]	13.376(2)
α [°]	78.743(3)
β [°]	65.544(2)
γ [°]	76.307(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	1670.2(5)
Z	2
Berechn. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.511
T [K]	153(2)
λ [Å], Mo-Kα	0.71073
Θ Bereich [°]	2.82 - 27.49
Anz. gem., unabh. Reflexe	7269
Anz. Parameter	389
R <sub>1</sub> (F <sup>2</sup> > 2σF <sup>2</sup> )	0.0601
wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> > 2σF <sup>2</sup> )	0.1265
GooF, S	1.068
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å]	3.548, -3.460

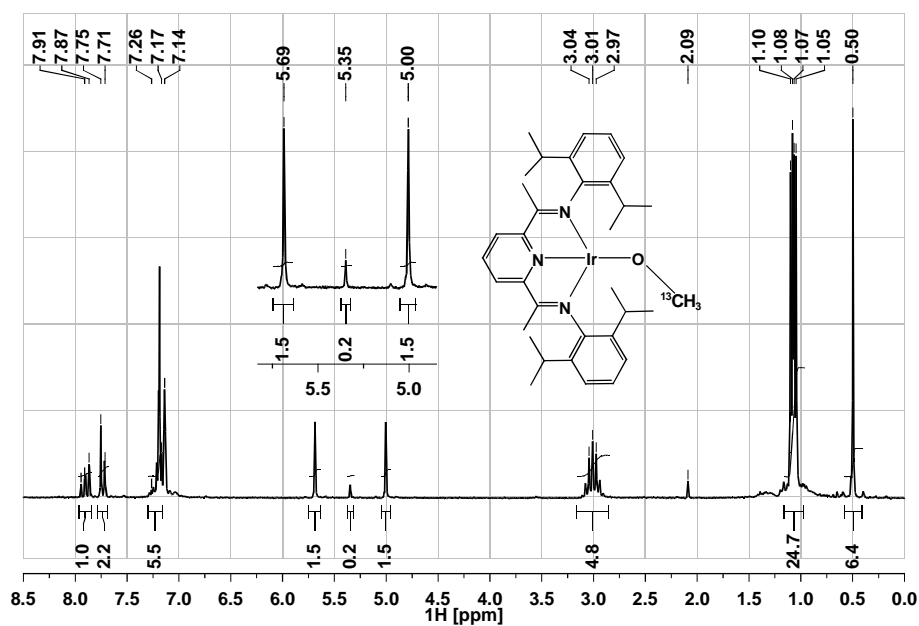
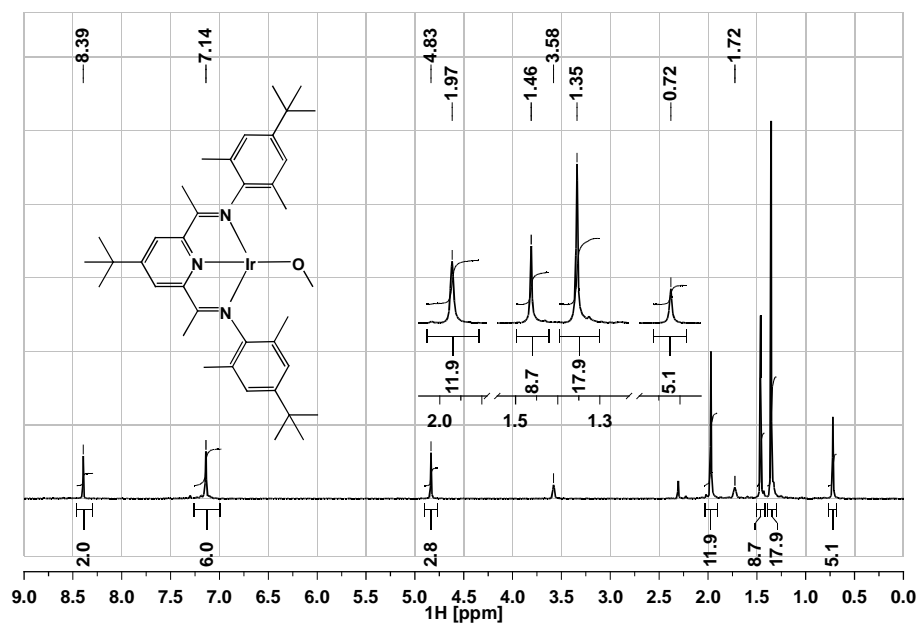


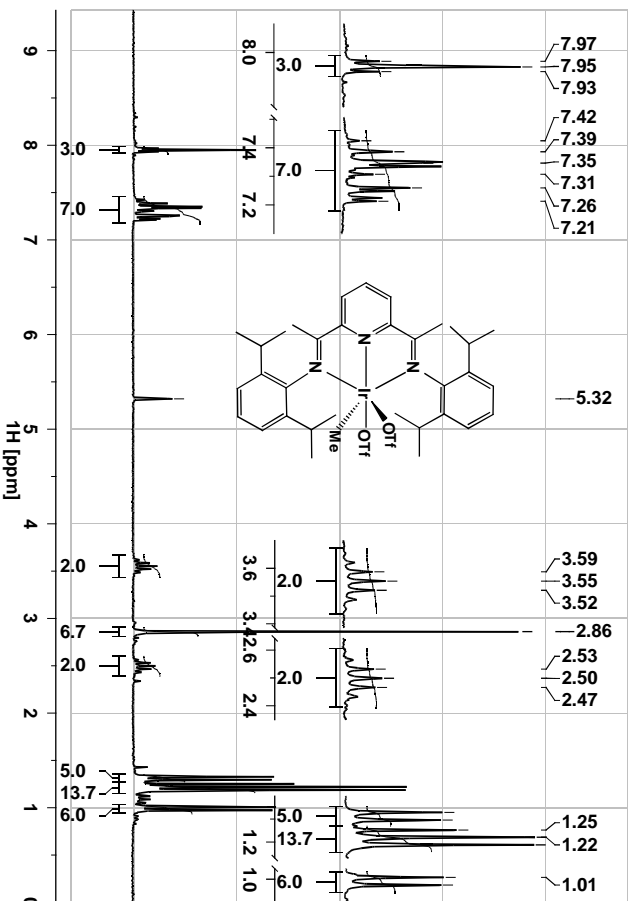
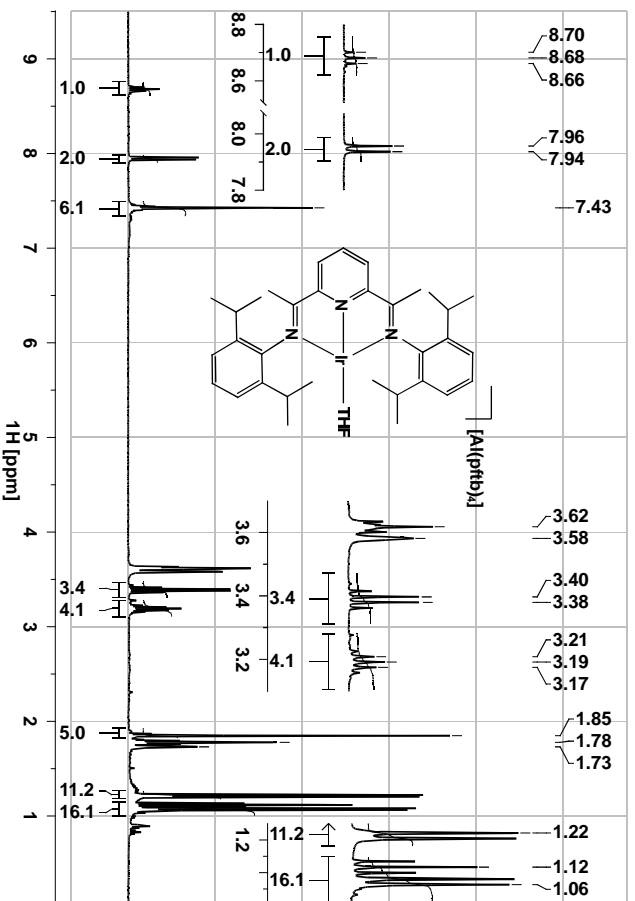
# Spektrenanhang

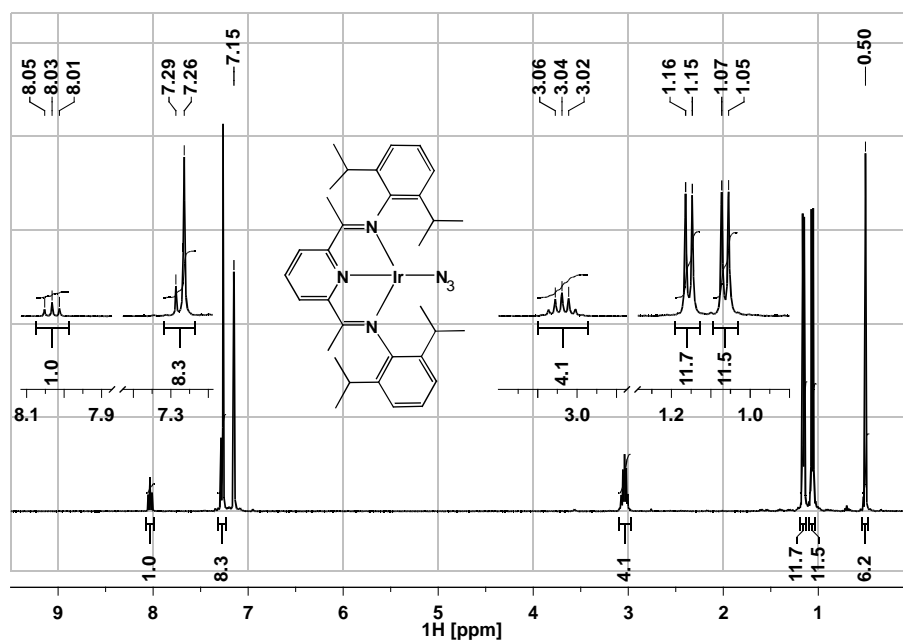
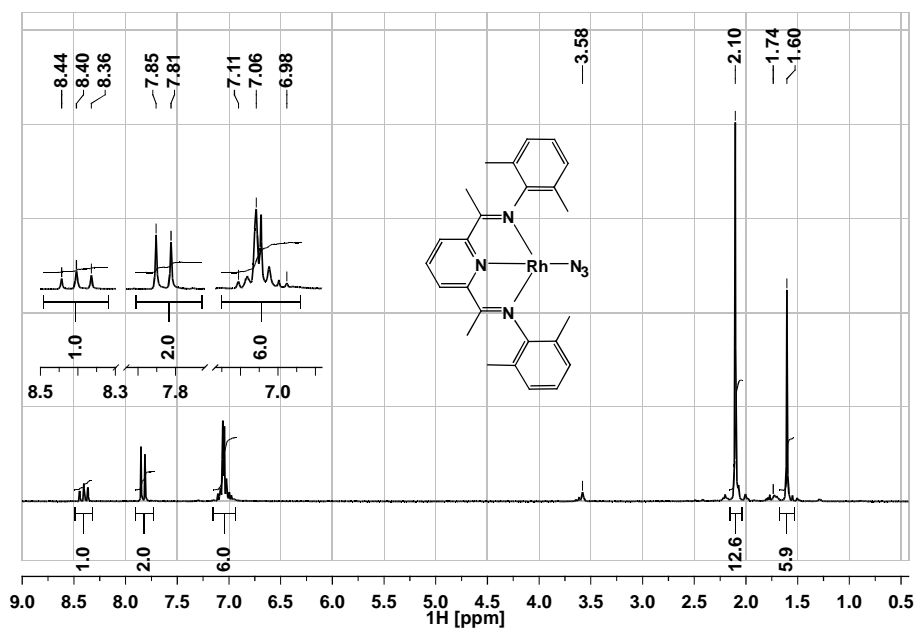
Nr.	Verbindung	Spektrum	Seite
Sp1	<i>t</i> Bu	<sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	XXIV
Sp2	<b>1<sup>t</sup>Bu-Rh</b>	<sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, d <sub>8</sub> -THF)	XXIV
Sp3	<b>1<sup>t</sup>Bu-Ir</b>	<sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, d <sub>8</sub> -THF)	XXV
Sp4	<b>2<sup>i</sup>Pr-Ir</b>	<sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	XXV
Sp5	<b>2<sup>i</sup>Pr-Ir-<sup>13</sup>C</b>	<sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, d <sub>8</sub> -Toluol)	XXVI
Sp6	<b>2<sup>t</sup>Bu-Ir</b>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, d <sub>8</sub> -THF)	XXVI
Sp7	<b>3<sup>i</sup>Pr-Ir</b>	<sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	XXVII
Sp8	<b>4<sup>i</sup>Pr-Ir</b>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, d <sub>8</sub> -THF)	XXVII
Sp9	<b>5<sup>i</sup>Pr-Ir</b>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	XXVIII
Sp10	<b>5<sup>Me</sup>-Rh</b>	<sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, d <sub>8</sub> -THF)	XXVIII
Sp11	<b>5<sup>Me</sup>-Ir</b>	<sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, d <sub>8</sub> -THF)	XXIX
Sp12	<b>6<sup>Me</sup>-Ir</b>	<sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, d <sub>8</sub> -THF)	XXIX
Sp13	<b>9<sup>i</sup>Pr-Ir</b>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	XXX
Sp14	<b>10<sup>i</sup>Pr-Ir</b>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, d <sub>8</sub> -THF)	XXX
Sp15	<b>11<sup>i</sup>Pr-Rh</b>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	XXXI
Sp16	<b>11<sup>i</sup>Pr-Ir</b>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, d <sub>8</sub> -THF)	XXXI
Sp17	<b>12<sup>i</sup>Pr-Ir</b>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	XXXII
Sp18	<b>10<sup>i</sup>Pr-Ir + H<sub>2</sub></b>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, d <sub>8</sub> -THF)	XXXII
Sp19	<b>10<sup>i</sup>Pr-Ir + H<sub>2</sub>, [H<sup>+</sup>]</b>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, d <sub>8</sub> -THF)	XXXIII
Sp20	<b>5<sup>i</sup>Pr-Ir, 2<sup>i</sup>Pr-Ir, 9<sup>i</sup>Pr-Ir, 10<sup>i</sup>Pr-Ir und 12<sup>i</sup>Pr-Ir</b> graphischer Vergleich der <sup>1</sup> H-NMR-Verschiebungen		XXXIII
Sp21	<b>5<sup>i</sup>Pr-Ir, 2<sup>i</sup>Pr-Ir, 9<sup>i</sup>Pr-Ir, 10<sup>i</sup>Pr-Ir, 12<sup>i</sup>Pr-Ir, 3<sup>i</sup>Pr-Ir und 8<sup>i</sup>Pr-Ir</b> graphischer Vergleich der <sup>13</sup> C-NMR-Verschiebungen		XXXIV
Sp22	<b>5<sup>i</sup>Pr-Ir, 2<sup>i</sup>Pr-Ir, 9<sup>i</sup>Pr-Ir, 10<sup>i</sup>Pr-Ir, 12<sup>i</sup>Pr-Ir, 3<sup>i</sup>Pr-Ir und 8<sup>i</sup>Pr-Ir</b> graphischer Vergleich der <sup>13</sup> C-NMR-Verschiebungen		XXXIV

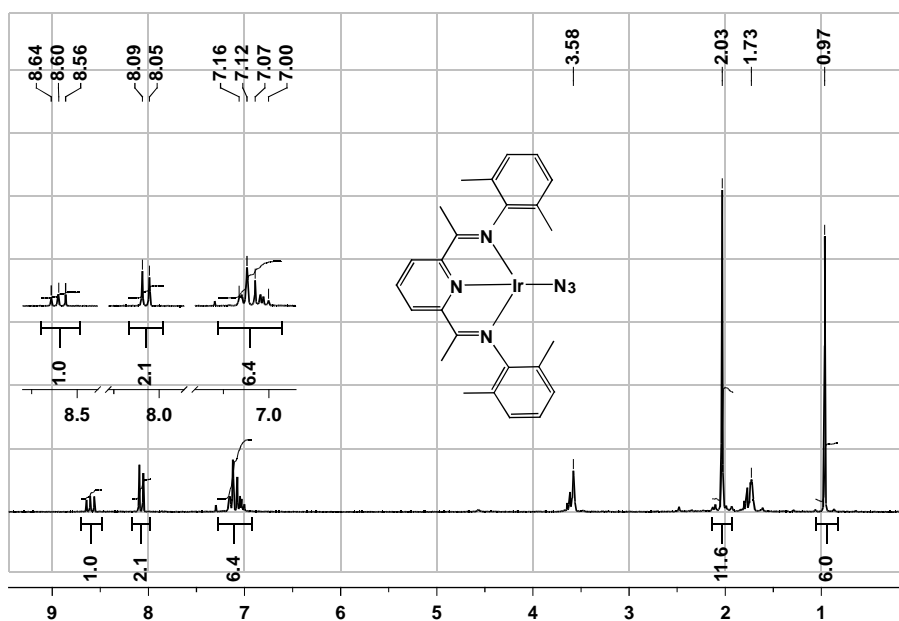
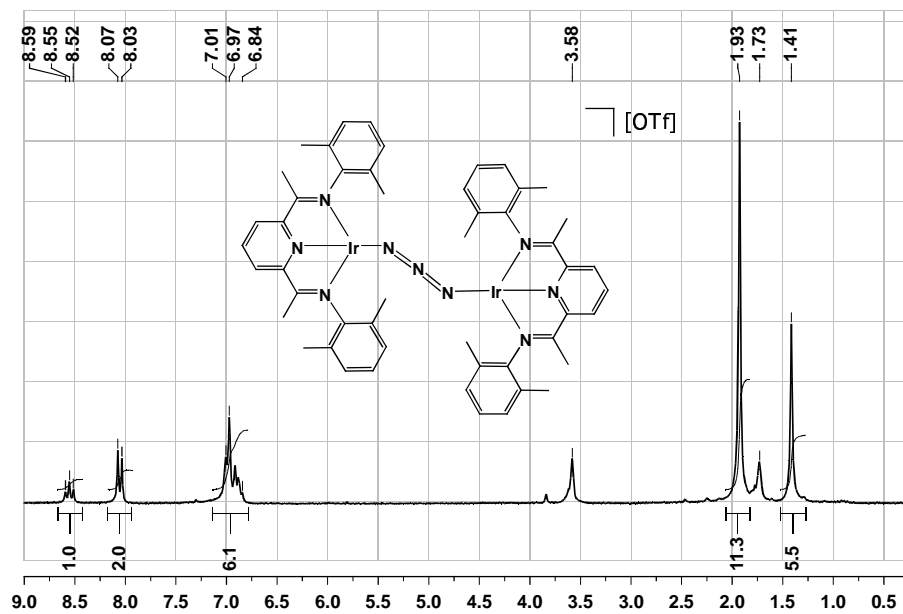
**Sp1**  $t\text{Bu}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )**Sp2**  $^1\text{Bu-Rh}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ )

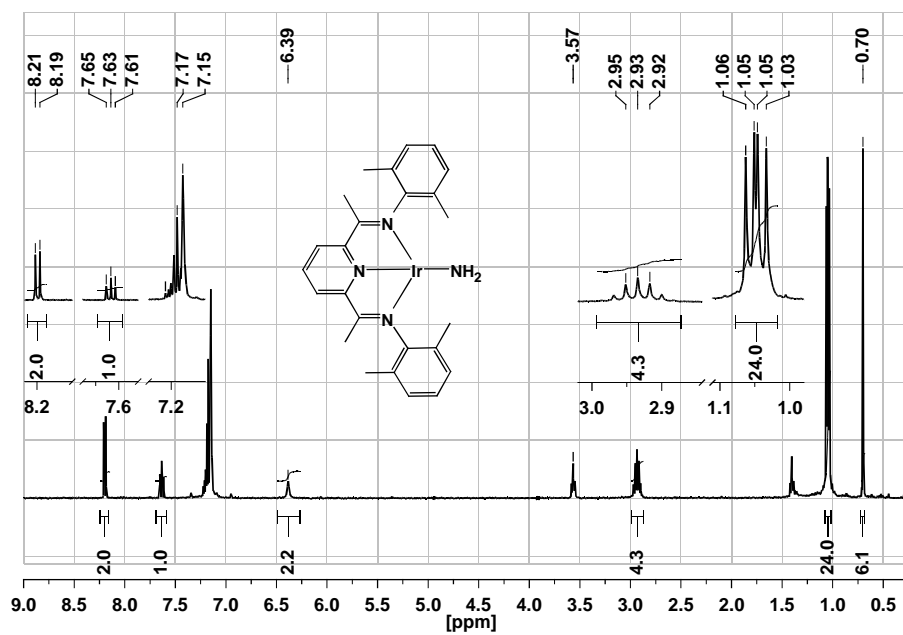
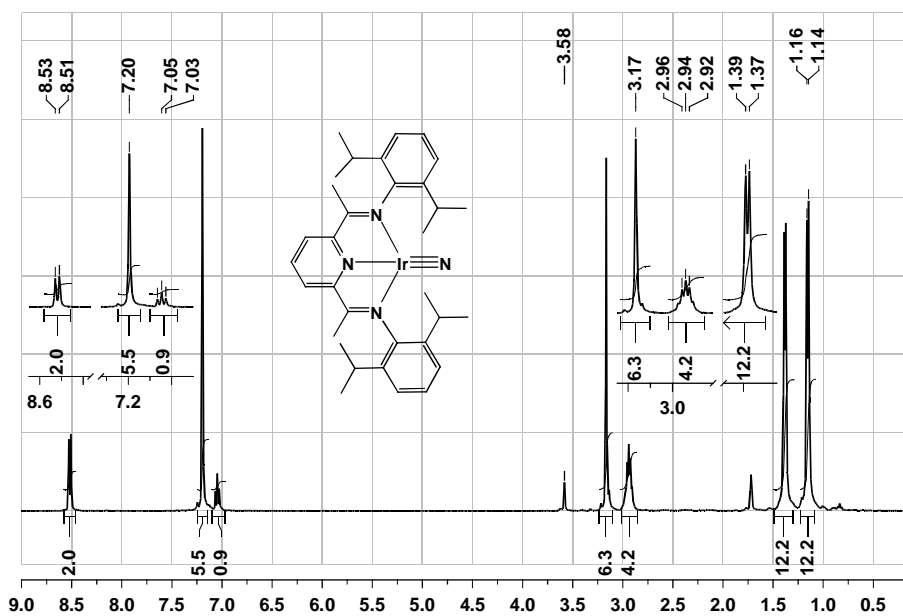
**Sp3**  $1^{t\text{Bu}}\text{-Ir}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $d_8\text{-THF}$ )**Sp4**  $2^{i\text{Pr}}\text{-Ir}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

**Sp5**  $2^{iPr}\text{-Ir-}^{13}\text{C}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $d_8\text{-Toluol}$ )**Sp6**  $2^{tBu}\text{-Ir}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $d_8\text{-THF}$ )

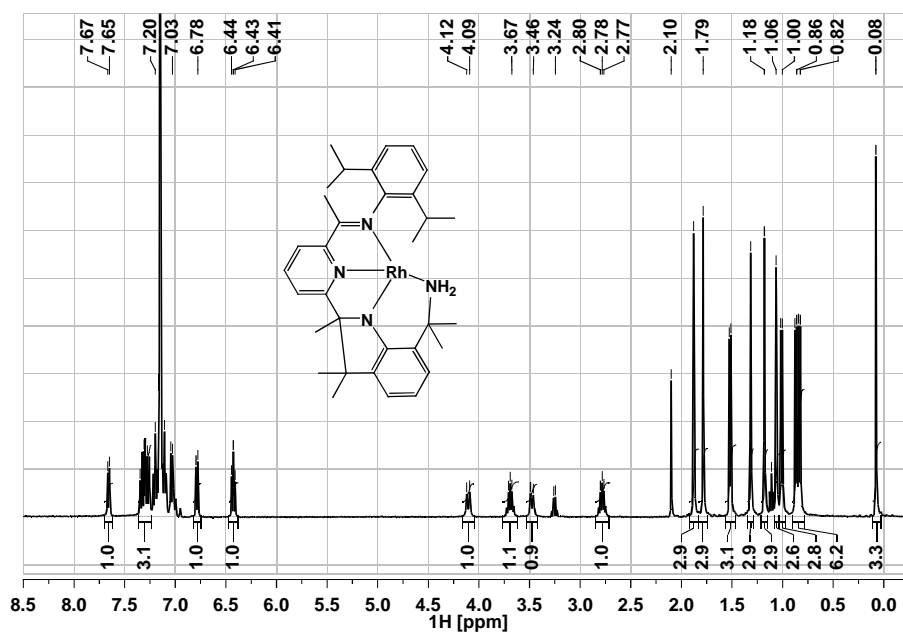
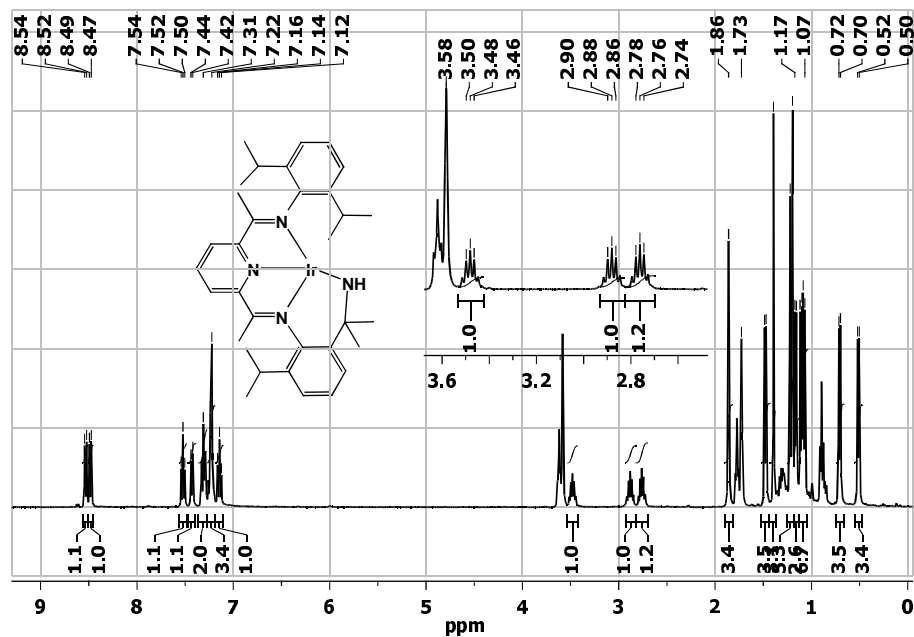
**Sp7**  $^3\text{Pr-Ir}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )**Sp8**  $^4\text{Pr-Ir}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $d_8\text{-THF}$ )

**Sp9**  $5^i\text{Pr-Ir}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )**Sp10**  $5^{\text{Me}}\text{-Rh}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ )

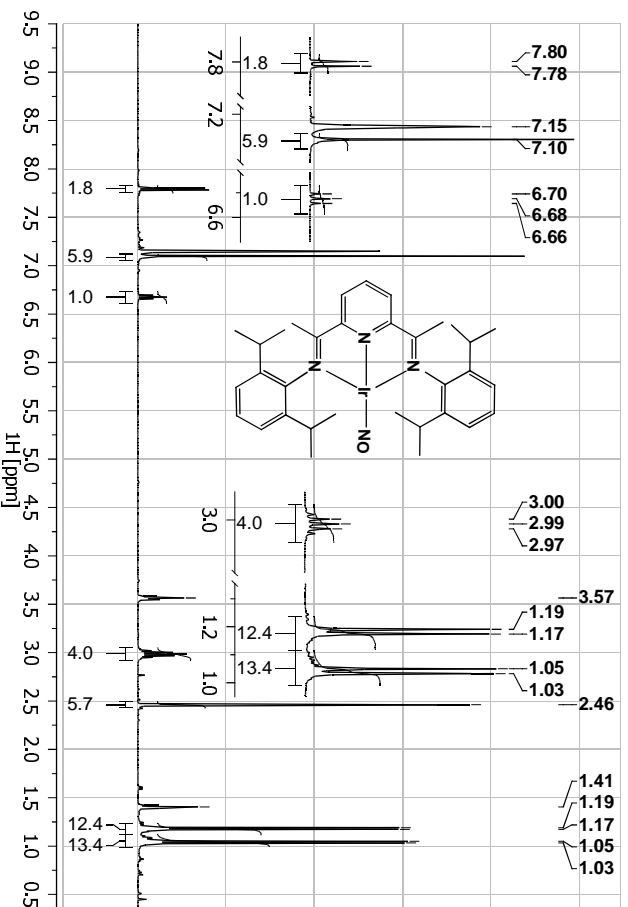
**Sp11**  $5^{\text{Me}}\text{-Ir}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $d_8\text{-THF}$ )**Sp12**  $6^{\text{Me}}\text{-Ir}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $d_8\text{-THF}$ )

**Sp13**  $9^i\text{Pr-Ir}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )**Sp14**  $10^i\text{Pr-Ir}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ )

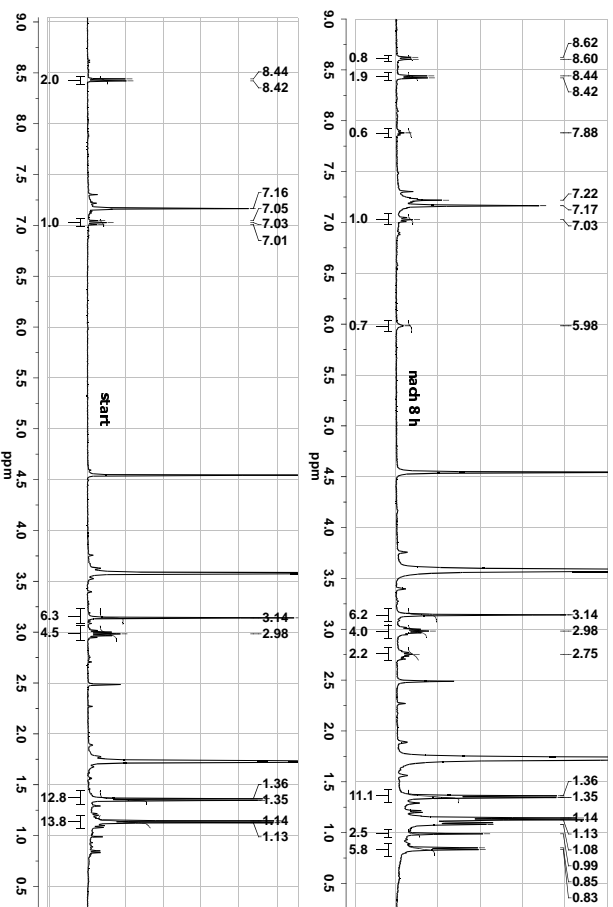


**Sp15**  $^{11}\text{Pr-Rh}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )**Sp16**  $^{11}\text{Pr-Ir}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ )

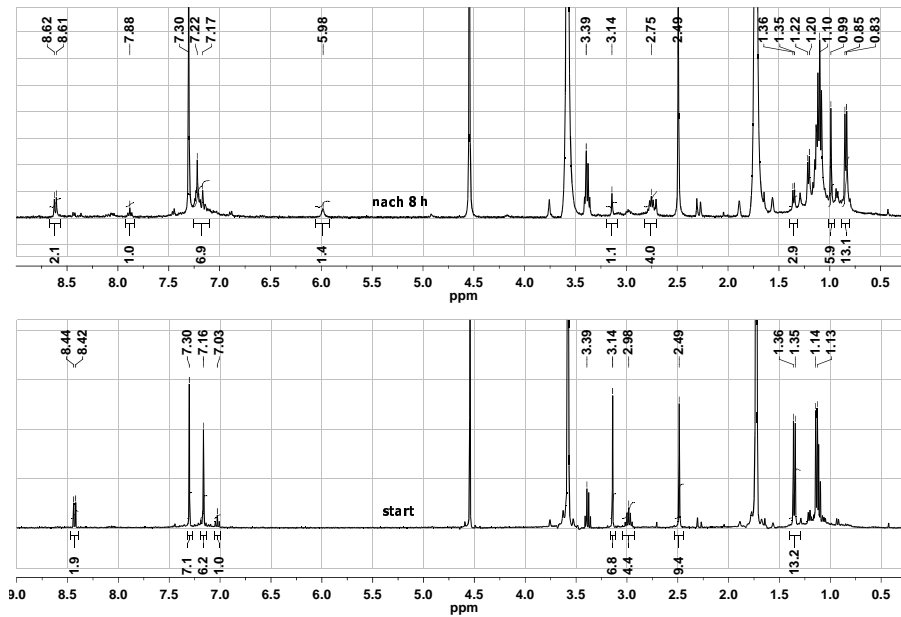
## Sp17

 $^{12}\text{Pr-Ir}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

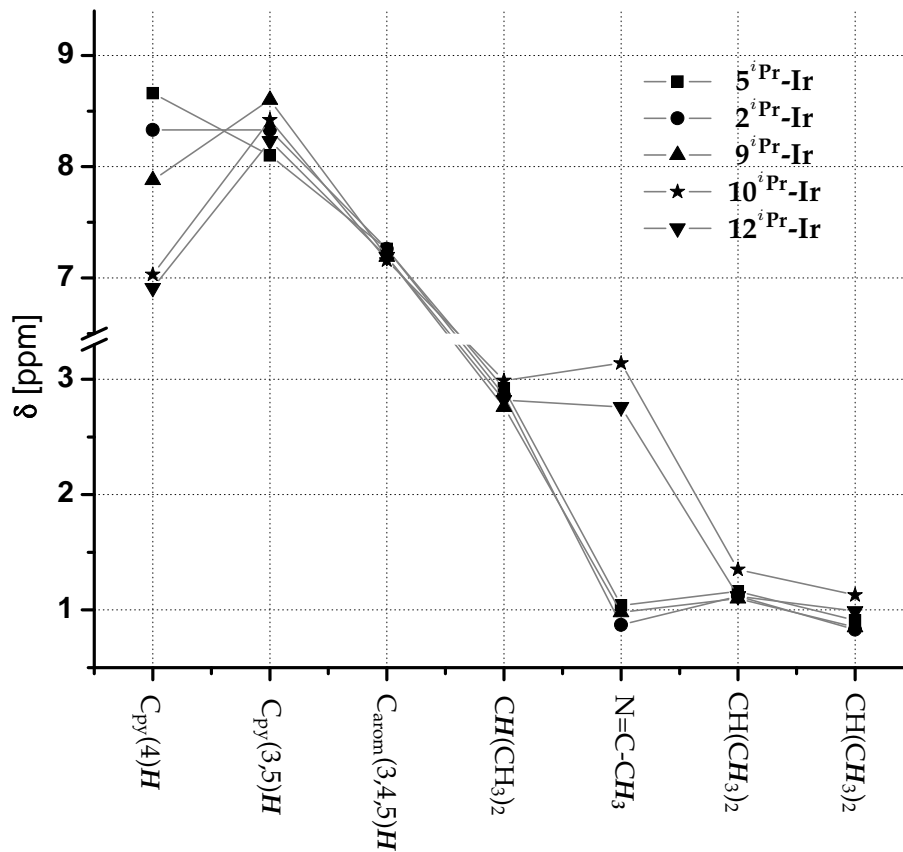
## Sp18

 $^{10}\text{Pr-Ir} + \text{H}_2$ :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ )

**Sp19**  $10^i\text{Pr-Ir} + \text{H}_2, [\text{H}^+]: ^1\text{H-NMR} (400 \text{ MHz}, d_8\text{-THF})$

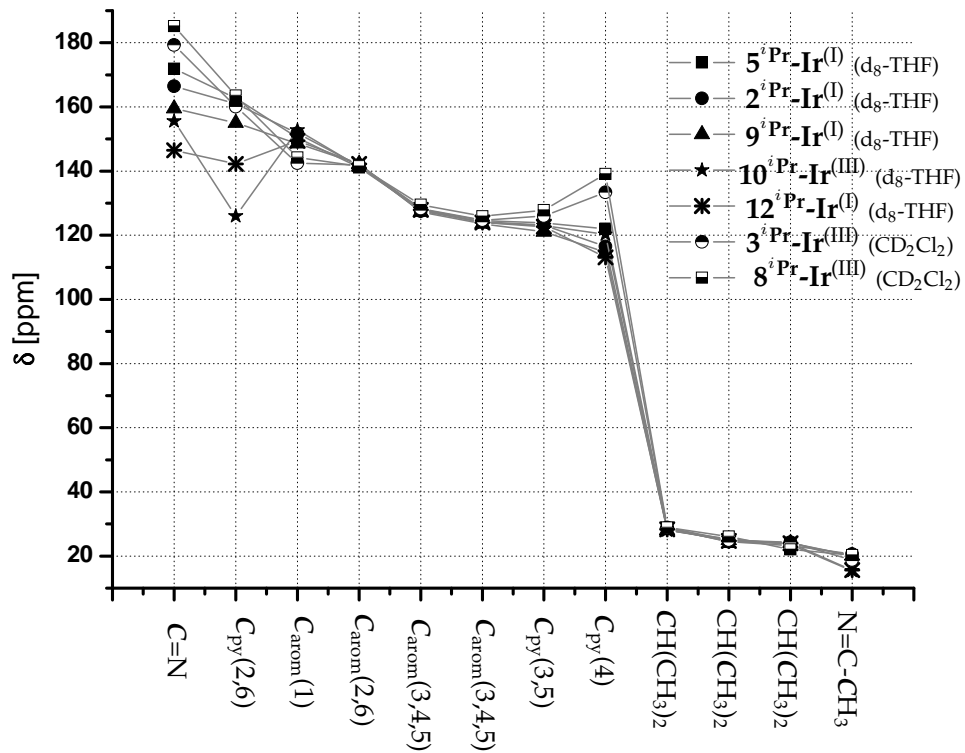


**Sp20** graphischer Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen ( $d_8\text{-THF}$ ) von:  $5^i\text{Pr-Ir}$ ,  $2^i\text{Pr-Ir}$ ,  $9^i\text{Pr-Ir}$ ,  $10^i\text{Pr-Ir}$  und  $12^i\text{Pr-Ir}$



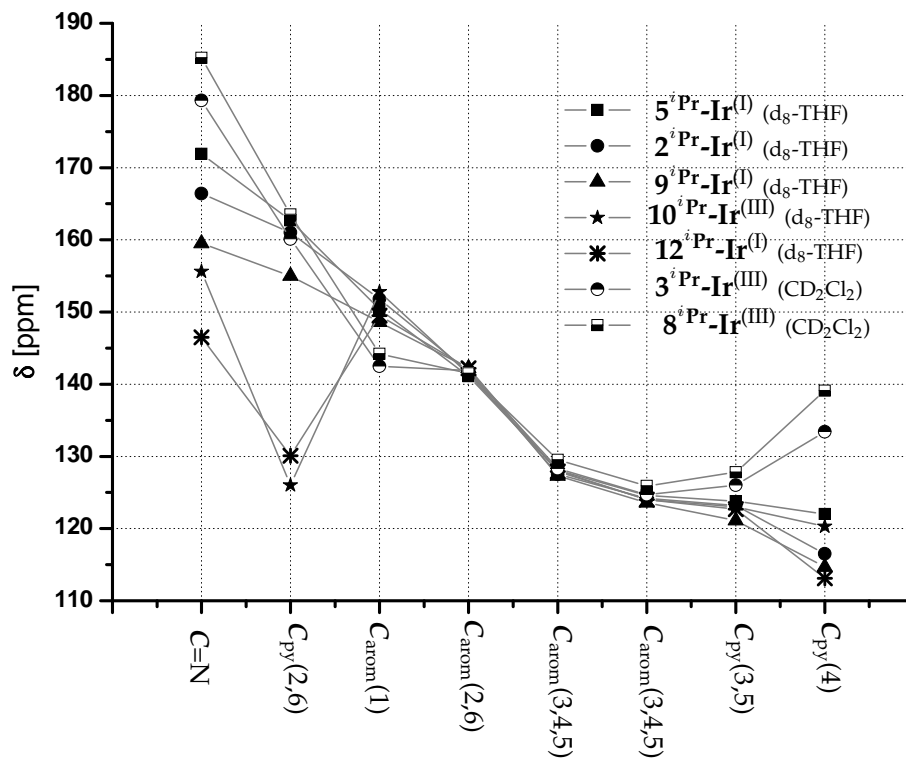
### Sp21

graphischer Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von:  
 $5^i\text{Pr-Ir}$ ,  $2^i\text{Pr-Ir}$ ,  $9^i\text{Pr-Ir}$ ,  $10^i\text{Pr-Ir}$ ,  $12^i\text{Pr-Ir}$ ,  $3^i\text{Pr-Ir}$  und  $8^i\text{Pr-Ir}$



### Sp22

graphischer Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von:  
 $5^i\text{Pr-Ir}$ ,  $2^i\text{Pr-Ir}$ ,  $9^i\text{Pr-Ir}$ ,  $10^i\text{Pr-Ir}$ ,  $12^i\text{Pr-Ir}$ ,  $3^i\text{Pr-Ir}$  und  $8^i\text{Pr-Ir}$



# Gefahrenmerkmale besonders relevanter Gefahrstoffe

---

2,6-Diacetylpyridin	R: 36/37/38 S: 26-36	X <sub>i</sub>
2,6-Diisopropylanilin	R: 52/53 S: 61	
2,6-Dimethylanilin	R: 20/21/22-37/38-40-51/53 S: 23-25-36/37-61	X <sub>n</sub> , N
Benzol	R: 45-46-11-36/38-48/23/24/25-65 S: 53-45	F, T
cis,cis-1,5-Cyclooctadien	R: 10-36/38-42/43-65 S: 23-26-36/37-62	X <sub>n</sub>
Diethylether	R: 12-19-22-66-67 S: 9-16-29-33	F <sup>+</sup> , X <sub>n</sub>
Ethylen	R: 12-67 S: 9-16-33-46	F <sup>+</sup>
Ferrocenium-Hexafluorophosphat	R: 36/37/38 S: 26-36	X <sub>i</sub>
Iridium(III)-Chlorid Hydrat	R: 36/37/38 S: 26-36	X <sub>i</sub>
Isopropanol	R: 11-36-67 S: 7-16-24/25-26	F, X <sub>i</sub>
Lithium-Aluminium-Hydrid	R: 15 S: 24/25-43-7/8	F
Methanol	R: 11-23/24/25-39/23/24/25 S: 7-16-36/37-45	F, T
Methylenchlorid	R: 40 S: 23-24/25-36/37	X <sub>n</sub>
Methyltriflat	R: 10-34 S: 26-36/37/39-45	C

---

Natrium	R: 14/15-34 S: 8-43-45	F, C
Natriummethoxid	R: 11-14-34 S: 8-16-26-43-45	F, C
Natrium-Azid- <sup>15</sup> N <sub>1</sub> (terminal N)	R: 28-32-50/53 S: 28-45-60-61	T <sup>+</sup> , N
Natrium-Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl]borat	Keine gefährliche Substanz oder Zubereitung im Sinne der EG-Richtlinien 67/548/EWG oder 1999/45/EG. Achtung - noch nicht vollständig geprüfter Stoff.	
Pentan	R: 12-51/53-65-66-67 S: 9-16-29-33-61-62	F <sup>+</sup> , X <sub>n</sub> , N
Perfluoro-tert-butanol	R: 23-36/37/38 S: 26-36/37-45	T
Rhodium(III)-Chlorid Hydrat	R: 22-41 S: 26-36/39	X <sub>n</sub>
Sauerstoff	R: 8 S: 17	O
Tetrahydrofuran	R: 11-19-36/37 S: 16-29-33	F, X <sub>i</sub>
Toluol	R: 11-38-48/20-63-65-67 S: 36/37-46-62	F, X <sub>n</sub>
Triflatsäure	R: 21/22-35 S: 26-36/37/39-45	C
Trimethylamin-N-Oxid	R: 36/37/38 S: 26-37/39	X <sub>i</sub>
Trimethylsilylazid	R: 11-23/24/25 S: 16-36/37/39-45	F, T
Wasserstoff	R: 12 S: 9-16-33	F <sup>+</sup>

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Arbeit wurde bislang noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt.

Hamburg, Dezember 2008