
Untersuchungen zu Bindungsaktivierungen an Iridiumnitridokomplexen

Dissertation

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

**am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
Universität Hamburg**

vorgelegt von
Daniel Sieh

Februar 2013

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2009 bis Februar 2013 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. P. Burger am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Department Chemie, Universität Hamburg.

Gutachter:

Prof. Dr. Peter Burger

PD. habil. Dr. Michael Steiger

Tag der Disputation: 22.3.2013

*We live amidst a violent storm; leaves us unsatisfied at best,
so fill your heart with what's important, and be done with all the rest.*

Jordan Dreyer

Für meine Familie und meine Freunde!

Danksagung

Zuvorderst möchte ich Prof. Dr. Peter Burger für die Überlassung des spannenden und herausfordernden Themas danken, die unzähligen langen und lehrreichen Gespräche über Chemie und die Erkenntnis, dass jedes Experiment kritisch zu hinterfragen ist. Weiterhin danke ich ihm für die Durchführung vieler DFT-Rechnungen.

PD. Dr. Michael Steiger danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Prof. Dr. Alf Mews und Dr. Thomas Hackl danke ich für die Teilnahme an der Disputation.

Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die schöne Zeit, die Unterstützung und die netten Abende. Julia danke ich vor allen für die Einführung in das Thema, die ganze Mühe, die sie in mich gesteckt hat und für den unglaublich schönen Sommer. Yan danke ich für die Hilfe bei den CV Messungen, aber viel mehr noch dafür, dass sie so ein bestärkendes Beispiel dafür ist, niemals aufzugeben. Mandy danke ich dafür, dass sie (nahezu) nichts aus der Ruhe bringen kann. Friedrich danke ich für die Erinnerung, dass der eigene Stolz einen nicht dazu verleiten sollte unfair anderen Menschen gegenüber zu sein. Jan, Thorsten und Natascha danke ich für die Hilfe bei den DFT-Rechnungen.

Dem Team des AC-NMR-Service (Gabriele Eggers, Ute Gralla und Claudia Wontorra) sei für die Aufnahme der unzähligen NMR-Spektren gedankt und dafür, dass sie angesichts meiner ganzen „Extrawünsche“ nicht verzweifelt sind. Besonderer Dank gilt hierbei Dr. Erhard Haupt, der sich jedes noch so absurden Problems bezüglich der NMR-Spektroskopie von mir angenommen hat. Genauso möchte ich Dr. Thomas Hackl danken, der ebenfalls viele „nicht-Routine“-Spektren für mich aufgenommen und mir bei vielen Fragestellungen geholfen hat.

Für die Durchführung einer Vielzahl von thermoanalytischen Messungen möchte ich Uta Sazama und Sandra Maracke danken.

Isabelle Nevoigt und Cornelia Bretzke möchte ich für die Messung der Einkristalle danken.

Dr. Frank Hoffmann, aber viel mehr noch Prof. Dr. Ulrich Behrens, sei für die vielen Stunden gedankt, die sie geopfert haben, um mir bei der Lösung von Strukturproblemen zu helfen und vor allem für all die Dinge, die ich dabei gelernt habe.

Allen meinen ISP-, AC-F- und Schwerpunktpraktikanten (die zu viele wären um sie hier alle namentlich aufzuführen) danke ich für die Hilfe im Labor und das Interesse, dass sie für meine Arbeit an den Tag gelegt haben. Besonders hervorgehoben seien hier Sven, Jan, Matze, Basti und Nils, die ein besonderes Interesse gezeigt haben und mir eine große Hilfe waren.

Wolfgang Schindler danke ich dafür, dass er meine Faszination für Chemie geweckt und uns so einen tollen Unterricht gegeben hat, so dass wir auch nach den Prüfungen gerne Zeit mit ihm verbracht haben.

Ich danke meiner Familie, vor allem aber meinen Eltern Anke und Wolfgang für die Unterstützung über all die Jahre, die mir so vieles ermöglicht hat.

Ich kann Hannah und Natascha nicht genug dafür danken, dass sie mich aufgefangen haben als es mir richtig schlecht ging. Ich weiss nicht wo ich ohne euch jetzt wäre. Basti, Klaus, Matze, Nils, Rike, Sven, Thomas, Timo und sicher noch vielen anderen danke ich für die vielen langen und hilfreichen Gespräche auf dem Weg danach.

Basti und Nils danke ich für die großartige, aber leider viel zu kurze Zeit im Proberaum. Das war eine der besten Sachen, die ich in den letzten paar Jahren an den Start gebracht habe.

Sven und Bernhard danke ich für die netten gemeinsamen Abende vor dem Bildschirm.

Leonie danke ich für die Erkenntnis, dass die einfachste Sache einen ohne Vorwarnung völlig aus dem Konzept werfen kann. Ich hoffe ich habe die Chance von dir in ein paar Jahren erzählt zu bekommen, wie mensch langfristig 100% gibt.

Sarah danke ich für die schöne Zeit am Ende meiner Promotion.

Melanie danke ich für all die Jahre, die wir zusammen verbracht haben. Es gibt kaum einen Menschen, der mir jemals soviel bedeutet hat wie du.

Abkürzungsverzeichnis

^iPr	<i>iso</i> -Propyl
^nBu	<i>n</i> -Butyl
^tBu	<i>tert</i> -Butyl
(Me ₂ $^i\text{Pr}_4\text{N}_3$)	2,6-Bis[1-(2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenylimino)ethyl]pyridin
(Me ₂ Cl ₄ N ₃)	2,6-Bis[1-(2,6-Dichlorphenylimino)ethyl]pyridin
(Ph ₂ $^i\text{Pr}_4\text{N}_3$)	2,6-Bis[1-(2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenylimino)phenylmethyl]pyridin
Abb.	Abbildung
ALMO	absolutely localized molecular orbital
AOM	Model der winkelabhängigen Überlappung (angular overlap model)
BAr ^F	Tetrakis- <i>meta</i> -bis[(trifluormethyl)phenyl]borat
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
COSY	Correlation Spectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CSD	Cambridge Structural Database
CTA	charge-transfer analysis
CV	Cyclovoltammetrie
Cys	Cystein
d	Dublett
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
DTA	Differenzthermoanalyse
X	

DTG	Differentialthermogravimetrie
EDA	energy-decomposition analysis
Et	Ethyl
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
Fc	Ferrocen
FMO	Grenzorbitale (frontier molecular orbitals)
FWHM	Halbwertsbreite (full width at half maximum)
Gl.	Gleichung
HIPT	Hexa- <i>iso</i> -propylterphenyl
His	Histidin
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
HOMO	highest occupied molecular orbital
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IRC	intrinsic reaction coordinate
KIE	kinetischer Isotopeneffekt
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	Multipllett
Me	Methyl
MEP	minimum energy path
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
NBO	natural bond orbital
NMR	Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
OTf	Triflat
PDI	Pyridindiimin
pftb	Perfluoro- <i>tert</i> -butyloxy

Ph	Phenyl
q	Quartett
RI	resolution of identity
Rkt.	Reaktionsschema
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
TEMPO-H	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyhydroxy
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TSR	two state reactivity
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray Absorption Spectroscopy)
XMCQDPT	extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	X
1. Einleitung	1
1.1. Metall-Ligandmehrfachbindungen	1
1.2. Metall-Ligandmehrfachbindungen später Übergangsmetalle	4
1.2.1. Oxokomplexe später Übergangsmetalle	5
1.2.2. Nitridokomplexe später Übergangsmetalle	7
1.3. Strategien zur Stabilisierung	10
1.4. Stand der Forschung in der Arbeitsgruppe	12
1.5. Aktuellste Entwicklungen	16
2. Planung und Zielsetzung	19
3. Synthese der Ausgangsverbindungen	21
3.1. Rh(I)- und Ir(I)-Chlorido- und -Methoxidokomplexe	21
3.2. Weitere Ausgangsverbindungen	29
4. Vergleich der thermischen Stabilität verschiedener Azidokomplexe	37
5. Aktivierung von molekularem Wasserstoff und verwandten Substraten	45
5.1. Aktivierung von Si-H- und Sn-H-Bindungen	45
5.2. Mechanistische Untersuchung zur Si-H-Aktivierung	56
5.2.1. Direkte Addition oder „rebound“ Mechanismus?	64
5.2.2. Nukleophiler oder elektrophiler Angriff?	72
5.2.3. DFT-Rechnungen zur Si-H-Aktivierung	77
5.2.4. Abschließende Diskussion des Mechanismus	83
5.3. Vollständige Hydrogenolyse des Komplexes 8^c-Ir	85
5.3.1. DFT-Rechnungen zur Diwasserstoffaktivierung	101
6. Redox-Chemie des Nitridokomplexes 8^c-Ir	105
6.1. C-C-Aktivierung von Ferrocenium	105
6.1.1. DFT-Rechnungen zur C-C-Aktivierung	113
6.1.2. Versuch der Isolierung von 8^c-Ir⁺	114
6.1.3. Fazit	116
7. Zusammenfassung	117

8. Summary	121
9. Experimenteller Teil	125
9.1. Allgemeine Angaben	125
9.2. Analytik	125
9.3. Synthesen	128
9.3.1. Synthesen nach Literaturvorschriften	128
9.3.2. Synthesen aus Kapitel 3	129
9.3.2.1. (Cl ₄ N ₃) (Ligand b)	129
9.3.2.2. [Rh(Cl ₄ N ₃)Cl] (14^b-Rh)	130
9.3.2.3. [Rh(Ph ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ N ₃)Cl] (14^d-Rh)	130
9.3.2.4. [Ir(Me ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ N ₃)Cl] (14^c-Ir)	131
9.3.2.5. [Rh(Ph ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ N ₃)OMe] (15^d-Rh)	132
9.3.2.6. [Ir(Me ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ N ₃)OMe] (15^c-Ir)	133
9.3.2.7. [Rh(Ph ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ N ₃)OH] (16^d-Rh)	133
9.3.2.8. [Ir(Me ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ N ₃)OH] (16^c-Ir)	134
9.3.2.9. [Rh(Ph ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ N ₃)THF][Al(pftb) ₄] (17^d-Rh^A)	135
9.3.2.10. [Ir(Me ₂ Cl ₄ N ₃)THF][Al(pftb) ₄] (17^b-Ir^A)	135
9.3.2.11. [Rh(Ph ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ N ₃)N ₃] (18^d-Rh)	136
9.3.3. Synthesen aus Kapitel 5.1	137
9.3.3.1. [Ir(Me ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ N ₃)NHSnPh ₃] (19^c-Ir^{Ph})	137
9.3.3.2. [Ir(Me ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ N ₃)NHSiEt ₃] (20^c-Ir^{Et})	138
9.3.3.3. [Ir(Me ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ N ₃)NHSiPh ₃] (20^c-Ir^{Ph})	139
9.3.3.4. [Ir(Me ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ N ₃)NHSnPh ₃] + H ₂ O	140
9.3.3.5. [Ir(Me ₂ Cl ₄ N ₃)N] + Ph ₃ SiH oder Et ₃ SiH	140
9.3.3.6. [Ir(Me ₂ Cl ₄ N ₃)NHSiPh ₃] (20^b-Ir^{Ph})	141
9.3.3.7. [Ir(Me ₂ Cl ₄ N ₃)NHSiEt ₃] (20^b-Ir^{Et})	142
9.3.4. Reaktionen und Synthesen aus Kapitel 5.2	142
9.3.4.1. ¹ H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion 8^c-Ir → 20^c-Ir^{Et}	142
9.3.4.2. Generelles Vorgehen bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	143
9.3.4.3. [Ir(Me ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ N ₃)NHSiMe ₃] (20^c-Ir^{Me})	144
9.3.4.4. [Ir(Me ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ N ₃)NDSiEt ₃] (20^c-Ir^{Et}-D)	144
9.3.4.5. [Ir(Me ₂ Cl ₄ N ₃)N] + Me ₃ SiH und Et ₃ SiD	144
9.3.4.6. Spektroskopische Daten für Buten–Me ₂ SiH	145
9.3.4.7. [Ir(Me ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ N ₃)NHSiMe ₂ buten] (20^c-Ir^{Bu})	145

9.3.4.8.	Spektroskopische Daten für p -Me ₂ N-ArPh ₂ SiH	147
9.3.4.9.	Spektroskopische Daten für p -F ₃ C-ArPh ₂ SiH	147
9.3.4.10.	Umsatzbestimmung 8 ^c -Ir + X-ArPh ₂ SiH	148
9.3.4.11.	[Ir(Me ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)NHSiPh ₂ ArCF ₃] (20 ^c -Ir ^{ArCF₃})	148
9.3.4.12.	[Ir(Me ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)NHSiPh ₂ ArNMe ₂] (20 ^c -Ir ^{ArNMe₂})	149
9.3.5.	Reaktionen und Synthesen aus Kapitel 5.3	150
9.3.5.1.	[Ir(Me ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)N] + H ₂	150
9.3.5.2.	[Ir(Me ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃) ¹⁵ N] + H ₂	151
9.3.5.3.	[Ir(Me ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)(H ₂ BH ₂)] (23 ^c -Ir)	151
9.3.5.4.	[Ir(Me ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)(H ₂ BH ₂)] + H ₂	152
9.3.6.	Reaktionen und Synthesen aus Kapitel 6	152
9.3.6.1.	[Ir(Me ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)Py]BAR ^F (27 ^c -Ir ^B)	152
9.3.6.2.	[Ir(Me ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)Py][Al(pftb) ₄] (27 ^c -Ir ^A)	153
9.3.6.3.	[Ir(Me ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)N] + Ag[Al(pftb) ₄] + [Cp ₂ Fe]BAR ^F	154
9.3.6.4.	[Ir(Me ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)N] + Ag[Al(pftb) ₄]	154

Literaturverzeichnis

155

Anhang

171

I.	Verbindungsverzeichnis	172
II.	Angaben zu den Kristallstrukturen	174
II.I.	[Rh(Me ₂ Cl ₄ N ₃)Cl] (14 ^b -Rh)	175
II.II.	[Rh(Ph ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)Cl] (14 ^d -Rh)	176
II.III.	[Rh(Ph ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)OH] (16 ^d -Rh)	177
II.IV.	[Ir(Me ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)OH] (16 ^c -Ir)	178
II.V.	[Rh(Ph ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)N ₃] (18 ^d -Rh)	179
II.VI.	[Ir(Me ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)NHSiPh ₃] (20 ^c -Ir ^{Ph})	180
II.VII.	[Ir(Me ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)NHSiEt ₃] (20 ^c -Ir ^{Et})	181
II.VIII.	[Ir(Me ₂ Cl ₄ N ₃)NHSiPh ₃] (20 ^b -Ir ^{Ph})	183
II.IX.	[Ir(Me ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)NHSiMe ₂ buten] (20 ^c -Ir ^{Bu})	184
II.X.	[Ir(Me ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)NHSiPh ₂ ArCF ₃] (20 ^c -Ir ^{ArCF₃})	186
II.XI.	[Ir(Me ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)Py][Al(pftb) ₄] (27 ^c -Ir ^A)	187
II.XII.	[Ir(Me ₂ ⁱ Pr ₄ N ₃)Py][BAR ^F] (27 ^c -Ir ^B)	188
III.	Spektren- und Tabellenanhang	190
III.I.	Spektren aus Kapitel 3	190
III.II.	Spektren aus Kapitel 4	195
III.III.	Spektren aus Kapitel 5.1	197
III.IV.	Spektren aus Kapitel 5.2	203

XV

III.V.	Spektren aus Kapitel 5.3	212
III.VI.	Spektren aus Kapitel 6	213
IV.	Gefahrenmerkmale besonders relevanter Gefahrstoffe	216
IV.I.	Besondere Gefahren von verwendeten Stoffklassen	216
IV.II.	Einzelauflistung von Gefahrenmerkmalen	216

Lebenslauf		221
-------------------	--	------------

1. Einleitung

1.1. Metall-Ligandmehrfachbindungen - Beispiele aus natürlichen Prozessen

Mehrfachbindungen zwischen π -Donorliganden, wie Oxo- oder Nitridoliganden, und Übergangsmetallen spielen in der Natur eine wichtige Rolle. Dies soll im Folgenden anhand von zwei Beispielen kurz beschrieben werden.

Die Cytochrom P450 Enzyme sind Gegenstand von immensen Forschungsbemühungen, was sich nicht zuletzt an der Fülle von Übersichtsartikeln zeigt, die in den letzten 30 Jahren zu diesem Thema veröffentlicht worden sind.¹⁻⁵

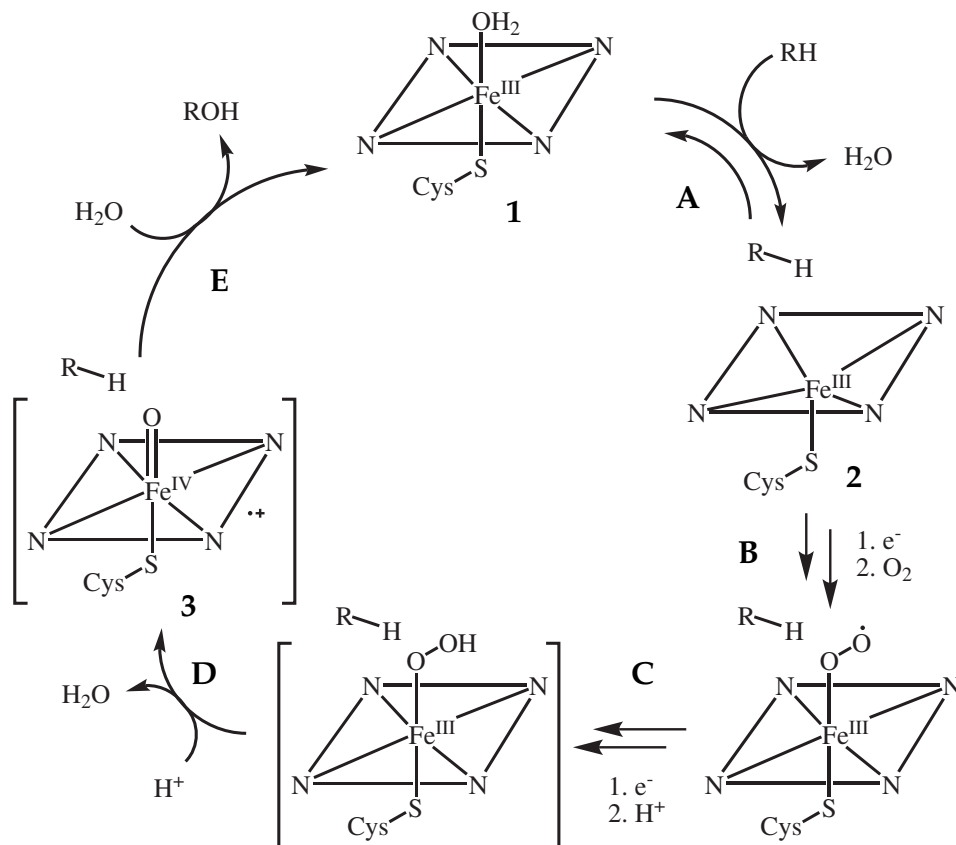


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung des postulierten Mechanismus der Alkanhydroxylierung durch Cytochrom P450 Enzyme. Bild in Anlehnung an Dawson *et al.*^{2,6}

Als aktives Zentrum dieser Enzyme konnte eine Eisenporphyrineinheit identi-

ziert werden.⁷⁻¹¹ Diese zu den Oxidoreduktasen gehörenden Hämproteine sind seit langem bekannt und unter anderem dazu in der Lage, die unreaktiven C–H-Bindungen von Alkanen zu hydroxylieren. In Abbildung 1.1 sind einige der einzelnen Schritte des hierfür postulierten Mechanismus schematisch skizziert. Neben dem Porphyrinliganden koordinieren der Rest einer Cysteinseitenkette und ein Molekül Wasser an den axialen Koordinationsstellen des Eisenzentrums (vergl. Struktur **1** in Abb. 1.1). Der Aqualigand wird im ersten Schritt (**A**) durch das Substrat verdrängt, wodurch es zu einer Auslenkung des Eisenzentrums aus der quadratisch-planaren Ebene des Porphyrinliganden kommt (**2**). Nach der schrittweisen reduktiven Spaltung eines Moleküls Disauerstoff (Schritte **B**, **C** und **D** in Abb. 1.1) wird die Bildung eines Eisenoxoradikals **3** mit einer terminalen Eisen-Sauerstoffmehrfachbindung angenommen. Dieses hochreaktive Intermediat ist dann schließlich in der Lage die starke C–H-Bindung zu aktivieren und damit das hydroxylierte Substrat freizusetzen (**E**). Das Eisenoxointermediat **3** wird hierbei von einigen Autoren auch als Eisen(V)-Oxokomplex formuliert.³

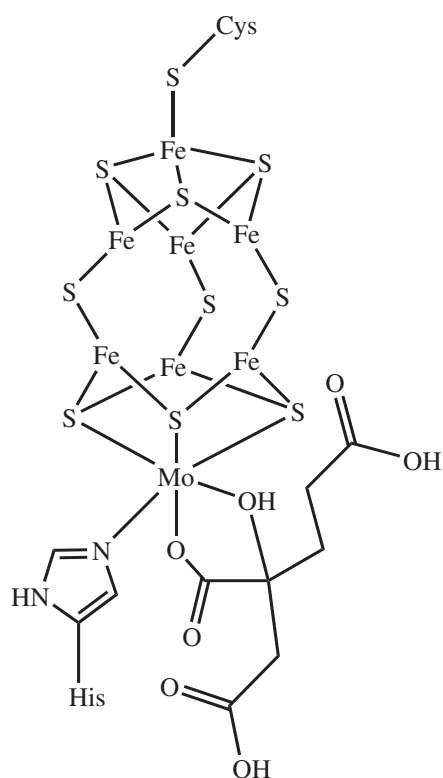


Abbildung 1.2.: Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoco) im Ruhezustand. Bild nach Durrant.¹²

Ursprünglich wurde für diesen abschließenden Hydroxyierungsschritt der sogenannte „oxygen rebound“ Mechanismus von Groves vorgeschlagen.^{13,14} Hierbei wird die C–H-Bindung des Substrats homolytisch gespalten. Das entstehende Alkylradikal rekombiniert dann mit dem Sauerstoffatom unter Bildung des Alkohols. Kontroversen über den exakten Verlauf dieses Zwischenschritts führten später zu Verfeinerung und Abwandlung des mechanistischen Modells. Beispielfhaft seien hier die Formulierung eines konzertierten-nichtsynchronen Radikalmechanismus¹⁵ oder die „two state reactivity“ (TSR)^{16,17} genannt. Auf die Kontroversen wird an geeigneter Stelle in Kapitel 5.2 genauer eingegangen.

Ein weiteres viel untersuchtes System sind die Nitrogenaseenzyme. Diese sind in der Lage, unter milden Bedingungen molekular

laren Stickstoff zu Ammoniak zu reduzieren, also die $\text{N}\equiv\text{N}$ -Bindung zu spalten.^{18,19} Angesichts der extrem stabilen $\text{N}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung (226 kcal/mol²⁰) wird die Besonderheit dieser Reaktion deutlich. Das aktive Zentrum für die Aktivierung des Distickstoffs ist hierbei meist ein Eisen-Molybdän-Sulfidcluster (Fe-Moco, Abb. 1.2),²¹⁻²⁵ wobei auch Nitrogenasen bekannt sind, die Vanadium anstelle von Molybdän enthalten.²⁶ Der Mechanismus der biologischen Stickstofffixierung ist bislang nicht aufgeklärt worden, aber es wurden Modellsysteme entwickelt, mit denen ein möglicher Verlauf imitiert werden konnte.¹⁹ Wichtige Informationen lieferte hierbei Chatt mit seinen Arbeiten zu Distickstoff- und Hydridokomplexen.¹⁸ Der darauf basierende postulierte Mechanismus ist als „Chatt cycle“²⁷ bekannt. Bei der schrittweisen Reduktion und Protonierung in diesem

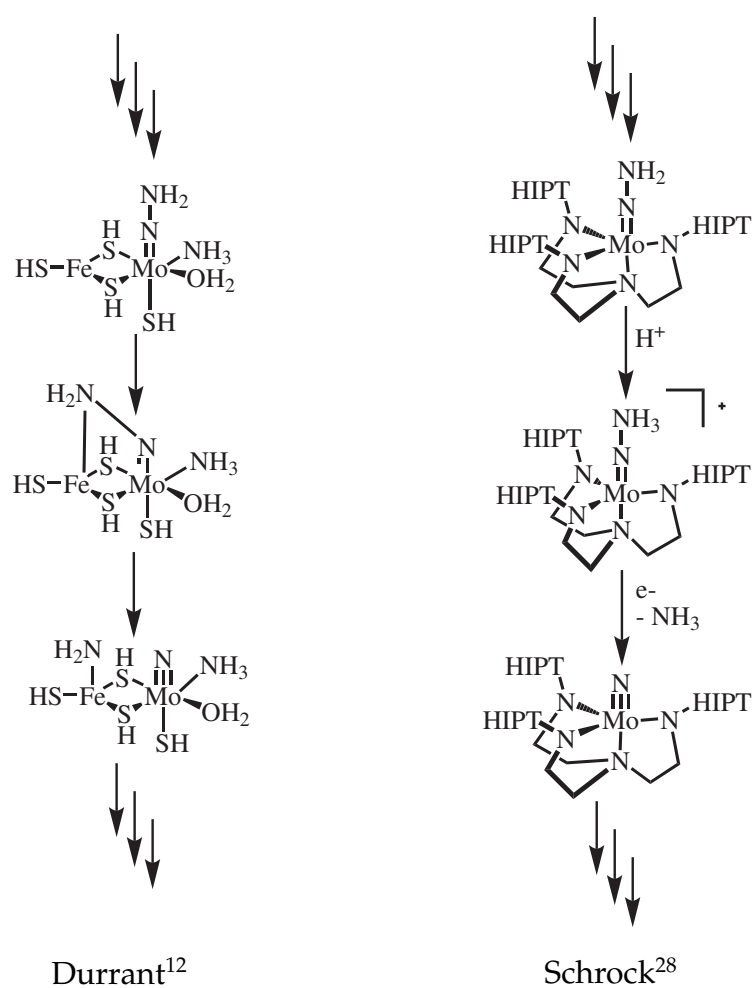


Abbildung 1.3.: Auschnitte aus den Katalysezyklen, die als Modell für die Nitrogenaseenzyme dienen.^{12,28,*}

Modellmechanismus spielen Imido- und Nitridokomplexe, d.h. Komplexe mit einer Metall-Stickstoffmehrfachbindung eine Rolle. Schrock *et al.* konnten später mit eleganten Experimenten einen vollständigen Katalysezyklus an einem Molybdänkomplex verwirklichen (Abb. 1.3 rechts*).²⁸ Eine ganze Reihe der postu-

* HIPT: Hexa-*iso*-propylterphenyl

lierten Intermediate konnten hierbei auch isoliert werden. Gleichzeitig entwickelte Durrant auf Basis von DFT-Rechnungen ein Eisen-Molybdänmodellsystem (Abb. 1.3 links), welches ebenfalls Intermediate mit Mo-N-Mehrfachbindungen beinhaltet.¹²

Im Gegensatz zu den milden Bedingungen, unter denen in der Natur molekularer Stickstoff zu Ammoniak umgesetzt wird, wird industriell zur Synthese von Ammoniak nach wie vor das Haber-Bosch-Verfahren eingesetzt. Hierbei wird ein Diwasserstoff-Distickstoffgemisch bei ~200 bar und ~500 °C an einem α -Eisenkatalysator umgesetzt.²⁰ Auch hier werden Nitridintermediate als reaktive Spezies angenommen.²⁹ Die Erkenntnisse über späte Übergangsmetallnitridokomplexe der letzten Jahre (siehe unten) hat einige Autoren dazu veranlasst in diesen Komplexen mögliche Alternativen zum Haber-Bosch-Verfahren zu sehen.^{30,31}

1.2. Metall-Ligandmehrfachbindungen später Übergangsmetalle

Die obigen Ausführungen machen deutlich, dass die Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen mit Mehrfachbindungen zwischen dem Zentralmetall und einem π -Donorliganden sowohl von akademischem als auch von praktischem Interesse ist. Trotz vielversprechender Ansätze von Shilov *et al.*^{32,33} und Periana *et al.*³⁴ gibt es nach wie vor noch kein ökonomisch anwendbares, katalytisches System, welches zur milden, selektiven Hydroxylierung von Alkanen in der Lage ist. Angesichts der Tatsache, dass Methanol industriell in zwei Schritten (Steamrefoming und Hydrierung von Synthesegas)²⁰ unter hohem energetischen Aufwand hergestellt wird, wird das Interesse an reaktiven Oxokomplexen (siehe P450, oben) verständlich.

Die frühen, elektronenarmen Übergangsmetalle bilden eine Vielzahl von stabilen Komplexen mit π -Donorliganden.³⁵⁻⁴¹ Für Komplexe der späten, elektronenreichen Übergangsmetalle sind hingegen kaum Beispiele bekannt. Dies lässt sich leicht verstehen, indem man die Orbitalwechselwirkungen betrachtet. Schon früh wurde die Bedeutung der π -Wechselwirkungen in Oxokomplexen der frühen Übergangsmetalle für deren Stabilität erkannt.^{42,43} Mayer hat auf die Bedeutung von π -antibindenden Wechselwirkungen bei späten Übergangsmetallkomplexen hingewiesen.^{35,41} In Abbildung 1.4 ist ein Ausschnitt aus dem qualitativen MO-Diagramm eines oktaedrischen Komplexes mit terminalem Oxoliganden abgebildet.^{41,42}

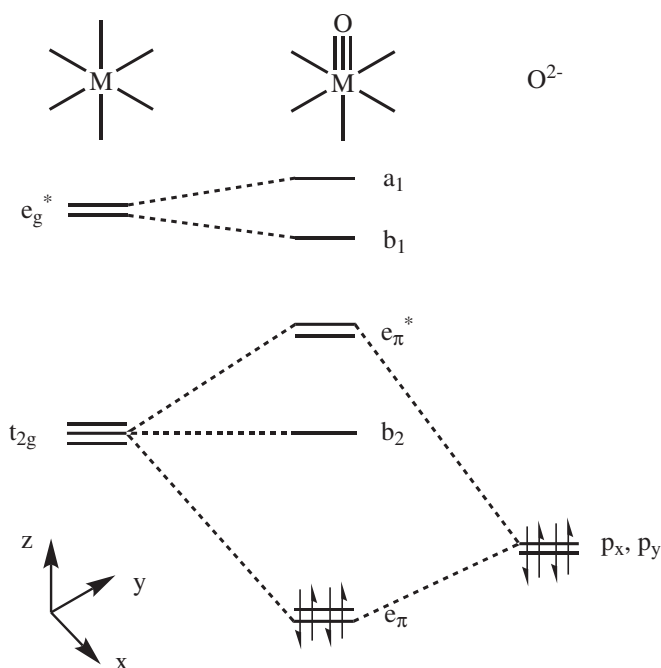


Abbildung 1.4.: Ausschnitt aus dem qualitativen MO-Schema eines oktaedrischen Oxo-komplexes. Bild in Anlehnung an Mayer und Gray.^{41,42}

Ab einer d^3 -Elektronenkonfiguration müssen die antibindenden e_{π}^* -Orbitale besetzt werden. Dies führt zu destabilisierenden 4-Elektronen-2-Zentren Wechselwirkungen, wodurch die Bindungsordnung erniedrigt wird. Diese Überlegungen führten zu der Schlußfolgerung, dass die Metall-Sauerstoffmehrfachbindung in terminalen Oxokomplexen mit einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie nur bis zu einer d^4 -Elektronenkonfiguration stabilisiert ist.⁴⁰ Die meisten bekannten Beispiele haben eine Elektronenkonfiguration von d^n mit $n < 3$.³⁵⁻⁴¹ Oft führt eine zusätzliche positive Ladung dieser Komplexe dazu, dass die Nukleophilie des Oxoliganden reduziert wird.⁴¹

1.2.1. Oxokomplexe später Übergangsmetalle

Zu den wenigen bekannten Beispielen von Übergangsmetallkomplexen mit terminalen Oxoliganden und einer „hohen“ d-Elektronenkonfiguration ($d^{\geq 4}$) gehören die Iridium- und Rheniumkomplexe, die in Abbildung 1.5 wiedergegeben sind.

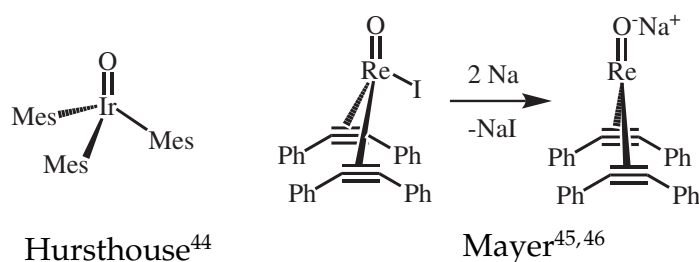


Abbildung 1.5.: Bekannte terminale Oxokomplexe mit Elektronenkonfigurationen $d^{\geq 4}$.

Der Iridiumoxokomplex nach Hursthouse⁴⁴ und der Rheniumiodidooxokomplex nach Mayer⁴⁵ sind beide d^4 -konfiguriert. Aus der Rheniumiodidoverbindung ist durch Reduktion ein Rheniumoxokomplex mit einer formalen Oxidationsstufe von I, also einer Elektronenkonfiguration von d^6 , zugänglich.⁴⁷

Ein weiteres Beispiel für einen terminalen Oxokomplex mit einer d^6 -Elektronenkonfiguration ist von Milstein *et al.* veröffentlicht worden (Abb. 1.6).⁴⁸

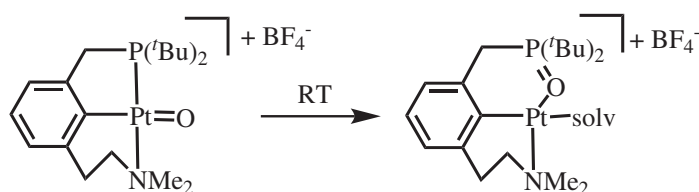


Abbildung 1.6.: Zersetzung eines Platin(IV)-Oxokomplexes bei RT nach Milstein.⁴⁸

Die hohe Reaktivität der Pt=O-Gruppe zeigt sich daran, dass das Oxosauerstoffatom bereits bei Raumtemperatur in Lösung in die Platin-Phosphorbindung insertiert und damit die destabilisierende π -Antibindung aufhebt. Aufgrund dieser Instabilität in Lösung konnten Milstein *et al.* keine strukturelle Charakterisierung für diesen Komplex durchführen. Eine weitere denkbare Möglichkeit, wie in terminalen Oxokomplexen die destabilisierende π -Antibindung aufgehoben werden kann, ist die Dimerisierung zu μ -verbrückten Oxokomplexen ($2 L_n M=O \rightarrow L_n M(\mu-O)_2 M L_n$).⁴¹

Die oben aufgeführten Beispiele stellen Grenzfälle dar, welche die maximal mögliche Anzahl an d-Elektronen ausreizen. Zwischen 2004 und 2007 publizierten Hill *et al.* Polyoxometallat-basierte terminale Oxokomplexe der Übergangsmetalle Platin(IV),⁴⁹ Palladium(IV)⁵⁰ und Gold(III)⁵¹ (Abb. 1.7).

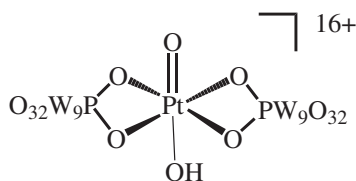


Abbildung 1.7.: Postulierter Pt(IV)-Oxokomplex nach Hill.⁴⁹

In diesen oktaedrischen Komplexen überstieg die Anzahl der d-Elektronen die bis dahin für oktaedrische Komplexe möglich gehaltene maximale Anzahl von vier. Nach einigen Kontroversen⁵²⁻⁵⁴ haben Hill und seine Mitarbeiter diese Komplexe 2012 unter dem Titel „The „Oxo Wall“ Stands“ zurückgezogen.⁵⁵

Sie mussten feststellen, dass anstelle der angenommenen Pt/Pd/Au=O-Gruppen jeweils W=O-Einheiten vorlagen. Es sind also nach wie vor keine Komplexe bekannt, welche die sog. „Oxo Wall“, also die Regel durchbrechen, dass in oktaedrischen terminalen Oxokomplexen keine Zentralmetalle mit mehr als vier d-Elektronen vorliegen können. Der quadratisch-planare Platinnoxokomplex von Milstein zeigt aber, dass diese Koordinationsgeometrie ein hohes Potential für die Stabilisierung dieser Bindungsverhältnisse hat.

1.2.2. Nitridokomplexe später Übergangsmetalle

Die Überlegungen, welche zu der Formulierung der „Oxo Wall“ führten, gelten analog für Nitridokomplexe. In einem Übersichtsartikel von 2009 verweist Berry darauf, dass nur Nitridokomplexe mit Übergangsmetallen bis zu Gruppe 8 des Periodensystems und mit maximal vier d-Elektronen bekannt sind.⁵⁶ Der Nitridoligand mit einer formalen N³⁻-Einheit kann wie der isoelektronische Oxoligand bis zu drei Bindungen zum Metallzentrum ausbilden.

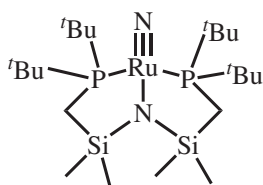


Abbildung 1.8.: Ruthenium(IV)-Nitridokomplex nach Caulton.⁵⁷

Das erste Beispiel für einen vollständig charakterisierten Nitridokomplex, der als elektronenreich bezeichnet werden kann, wurde 2005 von Caulton *et al.* publiziert.⁵⁷ Der verzerrt quadratisch-planare Rutheniumkomplex besitzt eine d⁴-Elektronenkonfiguration (Abb. 1.8). Etwa zeitgleich berichteten Peters *et al.* von verzerrt tetraedrischen Eisennitridokomplexen mit der selben Elektronenkonfiguration.

Da der terminale Nitridokomplex **4** in Lösung zu einem μ -1,2-verbrückten Distickstoffkomplex dimerisiert (Abb. 1.9), konnte keine Charakterisierung mittels Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden.^{58,59}

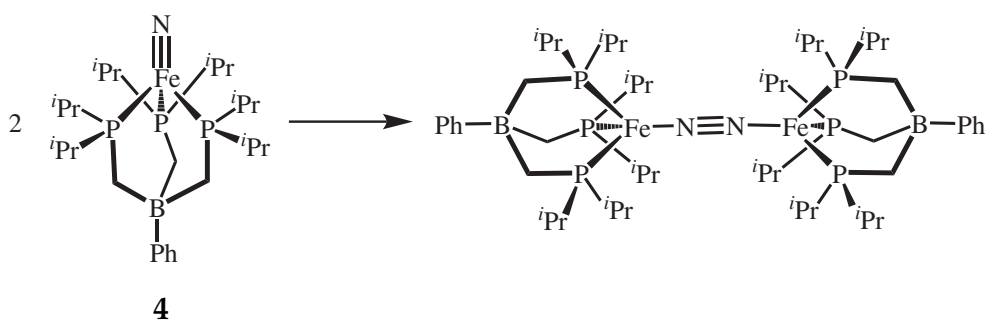


Abbildung 1.9.: Dimerisierung zweier Eisennitridokomplexe zu einem μ -1,2-verbückten Distickstoffkomplex.^{58,59}

Die Dimerisierung konnte durch die Verwendung von sperrigeren Cyclohexylmethylgruppen anstelle der *iso*-Propylgruppen in Komplex 4 unterbunden werden. Über Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) konnten später sehr kurze Eisen-Stickstoffbindungsängen von 1.51-1.55 Å für diese Komplexe bestimmt werden.⁶⁰

Mit der Dimerisierung werden analog zu den Oxokomplexen die ungünstigen Wechselwirkungen zwischen dem starken π -Donorliganden und dem elektronenreichen Zentralmetall aufgehoben. Dies steht im klaren Gegensatz zu Komplexen früherer Übergangsmetalle. So konnte Cummins zeigen, dass der trigonalplanare Molybdänkomplex 5 in der Lage ist, molekularen Stickstoff unter Ausbildung zweier Nitridokomplexe zu aktivieren (Abb. 1.10).⁶¹

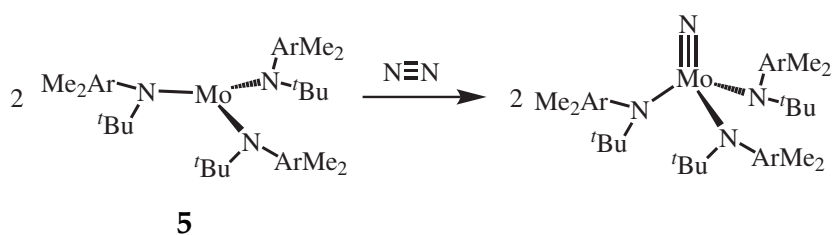


Abbildung 1.10.: Aktivierung von Distickstoff unter Bildung von zwei Nitridokomplexen nach Cummins.⁶¹

Kurz nach der Veröffentlichung des ersten pseudo-tetraedrischen Eisen(IV)-Nitridokomplexes durch Peters *et al.* gelang den Arbeitsgruppen von Smith und Meyer die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von analogen Eisen(IV)- und Eisen(V)-Nitridokomplexen (Abb. 1.11).^{62,63}

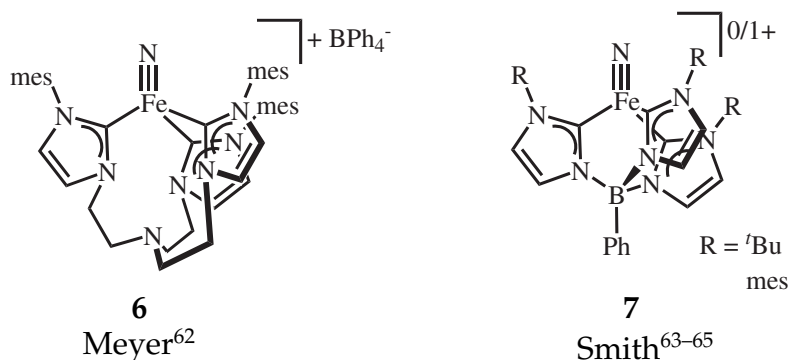
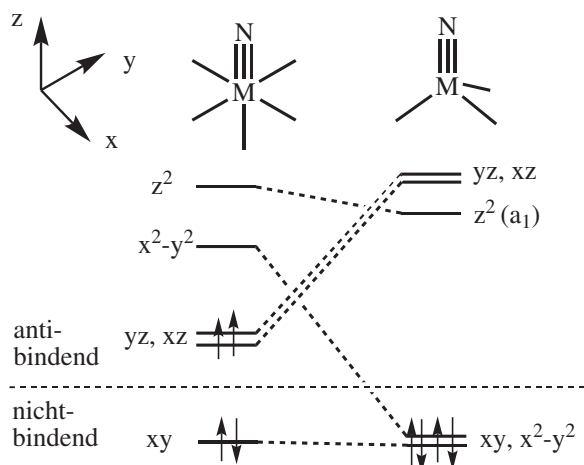


Abbildung 1.11.: Eisen(IV)- und Eisen(V)-Nitridokomplexe nach Smith und Meyer.

Die dreizählige Symmetrie in diesen Komplexen stabilisiert die „hohe“ Elektronenzahl durch Absenkung des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals (Abb. 1.12), welches dadurch nichtbindend wird.⁶⁶⁻⁶⁹ Hierdurch ist eine d^4 -Elektronenkonfiguration möglich.



Durch die Reaktion mit dem Nukleophil Triphenylphosphan konnten Smith *et al.* zeigen, dass der Nitridoligand im Eisen(IV)-Nitridokomplex 7 einen elektrophilen Charakter hat.⁶³ Diese Reaktivität des Nitridoliganden ist für kationische, späte Übergangsmetallnitridokomplexe in hohen Oxidationsstufen bekannt,⁷⁰⁻⁷³ für elektronenreiche Nitridokomplexe hingegen evt. nicht eingängig. Die HOMO (Abb. 1.12) dieser Verbindungen zeigen nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den Eisenzentren und den dreizähligen Carbenliganden. Der Nitrido-

ligand ist an diesen Orbitalen nicht beteiligt. Das LUMO (a_1) hingegen ist anti-bindend und im wesentlichen Stickstoff-zentriert und belegt den elektrophilen Charakter des formalen Nitridoliganden. Der Komplex reagiert somit elektrophil mit dem Triphenylphosphan.⁶³ Später konnten Smith *et al.* allerdings zeigen, dass der Mechanismus komplexer ist (siehe unten).⁷⁴

1.3. Strategien zur Stabilisierung der Bindungsverhältnisse - das Pyridindiiminligandensystem

Die bisherigen Ausführungen zeigen, dass durch die Wahl der Koordinationsgeometrie höhere d-Elektronenkonfigurationen in Übergangsmetall-Ligandmehrfachbindungen stabilisiert werden können. So sind im Allgemeinen höhere Elektronenkonfigurationen bei dreizähligen Symmetrien (tetraedrisch, trigonal-planar) als bei tetragonalen Symmetrien (oktaedrisch) möglich.⁶⁶⁻⁶⁹ Das Beispiel eines quadratisch-planaren Platinoxokomplexes von Milstein⁴⁸ zeigt, dass auch in dieser Koordinationsgeometrie höhere d-Elektronenkonfigurationen möglich sein können.

Um die Dimerisierungen von späten Übergangsmetallnitrido- und -oxokomplexen zu verhindern, sind zusätzliche, sterisch anspruchsvolle Liganden notwendig.

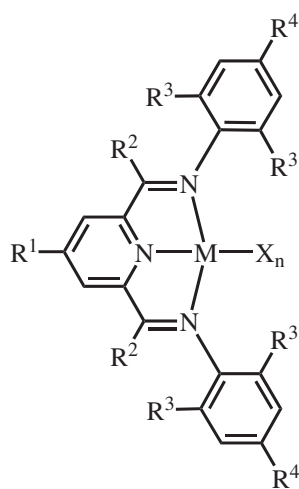


Abbildung 1.13.: Pyridindiimin-komplex mit möglichen Substitutionsstellen.

Das Pyridindiiminligandensystem (PDI) bietet hierfür über die Wahl der Substituenten die Möglichkeit, die sterische Abschirmung des Zentralmetalls zu steuern. Hierbei sind PDI-Liganden mit substituierten Arylringen an den Iminstickstoffatomen am häufigsten, es gibt aber auch PDI-Liganden mit Alkylgruppen.⁷⁵ In Abbildung 1.13 ist ein PDI-Komplex mit den gängigsten Substitutionsstellen abgebildet.

Ein weiterer wichtiger Ansatz für die Stabilisierung der ungünstigen Bindung zwischen dem elektronenreichen Zentralmetall und dem π -Donorliganden sind die anderen Liganden im Komplex. Bereits Mayer verwies darauf, dass zusätzliche π -Akzeptorliganden die Elektronendichte der antibindenden Orbitale mit Ligand-Metall-Mehrfachbindungs-

charakter stabilisieren können.^{41,76} Dies ist in Abbildung 1.14 am Beispiel einer Wechselwirkung eines Alkoxidoliganden (π -Donorligand) und eines Carbonylliganden (π -Akzeptorligand) mit demselben Zentralmetall verdeutlicht. Diese Art der Wechselwirkung wird allgemein auch als „push-pull“ Wechselwirkung bezeichnet.

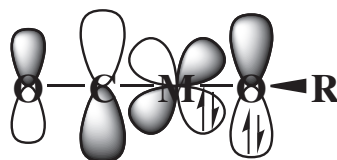


Abbildung 1.14.: „Push-pull“ Wechselwirkung. Bild nach Caulton.⁷⁶

Seit der Entdeckung von hochaktiven PDI-Eisen- und Cobaltkatalysatoren für die Ethylenpolymerisation durch Brookhart⁷⁷ und Gibson⁷⁸ Ende der neunziger Jahre, ist dieses Ligandsystem intensiv untersucht worden. Zunächst wurde vor allem der Einfluss der Substituenten auf die Polymerisationsaktivität und -eigenschaften untersucht. Obwohl bereits Mitte der Neunziger spektroelektrochemische Untersuchungen an PDI-Eisenkomplexen durchgeführt worden waren,^{79,80} waren es später Wieghardt und Budzelaar, die als Erste auf die Redoxaktivität von PDI-Liganden hinwiesen.^{81,82} Sie konnten zeigen, dass PDI-Liganden zur Klasse der sogenannten „non-innocent“ oder „suspect“ Liganden gehören.* Dieser Begriff wurde bereits 1966 von Jørgensen eingeführt,⁸³ hat aber erst in den letzten Jahren stark an Aufmerksamkeit gewonnen. Hierdurch wird ausgedrückt, dass der entsprechende Ligand in der Lage ist, Elektronen vom Metallzentrum in eigene, unbesetzte Orbitale aufzunehmen, bzw. Elektronen an das Metallzentrum abzugeben. Im Unterschied zu den „klassischen“ π -Akzeptorliganden ist hierbei aber ein kompletter Transfer von einem oder mehreren Elektronen möglich. Hierdurch ist eine Zuordnung der formalen Oxidationsstufe des Zentralmetalls nicht mehr möglich. Ein schon lange bekanntes Beispiel für einen solchen Liganden ist das Stickstoffmonooxidmolekül NO. Es ist schon länger bekannt, dass dieses in Komplexen als NO^+ , NO, NO^- oder NO^{3-} vorliegen kann,⁸⁴⁻⁸⁷ und kürzlich wurde außerdem ein Yttriumkomplex mit einem dianionischen Nitrosylliganden NO^{2-} isoliert.⁸⁸ Inzwischen ist eine Vielzahl von redoxaktiven Liganden bekannt†

* Im Folgenden wird anstelle des inzwischen gängigen Begriffs „non-innocent“ der Begriff redoxaktiv verwendet.

† Kaim spricht in einem Übersichtsartikel sogar von „the shrinking world of innocent ligands“.⁸⁷

und kürzlich haben zwei große anorganische Zeitschriften diesem Thema jeweils eine Sonderausgabe gewidmet.^{89,90} Das PDI-Ligandsystem gehört hierbei zu den mit am besten untersuchten redoxaktiven Liganden.^{81,82,91–96} Es ist in der Lage, bis zu drei Elektronen vom Metallzentrum aufzunehmen^{81,82} und damit bestens geeignet, um hohe Elektronendichten am Metallzentrum zu stabilisieren.

Die in Abbildung 1.15 gezeigten Ligandorbitale \mathbf{b}_2 und \mathbf{a}_2 konnten hierbei als die Orbitale identifiziert werden, welche die Elektronen vom Metallzentrum aufnehmen.

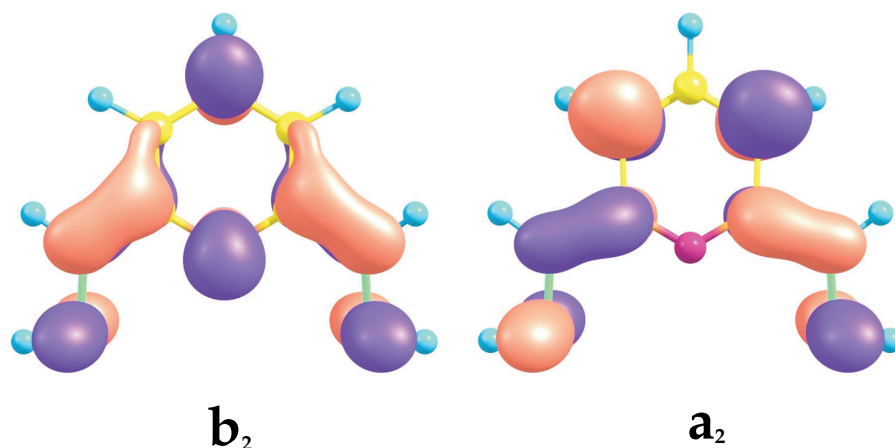


Abbildung 1.15.: PDI-basierte Orbitale, welche für die Redoxaktivität verantwortlich sind.^{82,92,93,97}

Wie zu erkennen ist, haben diese Orbitale einen bindenden Charakter in Bezug auf die exocyclische C–C-Bindung des Pyridinrings und einen antibindenden Charakter in Bezug auf die C=N-Bindung. Anhand einer Verlängerung der C=N-Bindung bzw. einer Verkürzung der exocyclischen C–C-Bindung des Pyridinrings lässt sich der Grad an Elektronentransfer in den PDI-Liganden bestimmt.

1.4. Stand der Forschung in der Arbeitsgruppe

Schöffel gelang es während ihrer Doktorarbeit den quadratisch-planaren Nitrido-komplex $\mathbf{8}^c\text{-Ir}$ (Abb. 1.17) durch milde Thermolyse des analogen Azidokomplexes $\mathbf{18}^c\text{-Ir}$ (siehe Kap. 3) zu isolieren und vollständig zu charakterisieren.^{98,99} Über eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse konnte eine sehr kurze Iridium-Stickstoffbindungs-länge von 1.646 Å bestimmt werden und mit DFT- und Multireferenz-rechnungen (XMCQDPT¹⁰⁰) wurde eine Bindungsordnung von 2.5 ermittelt. Röntgenphotoelektronenspektroskopische (XPS) und -absorptionsspek-

troscopische (XAS) Messungen am Komplex **8^c-Ir** legen eine Oxidationsstufe von III des Iridiumzentralmetalls nahe. Nach klassischen Gesichtspunkten ist diese Oxidationsstufe, also eine d^6 -Elektronenkonfiguration, inkompatibel mit einer 2-3fach Bindung. Bei der Betrachtung des Nitridoliganden als N^{3-} -Einheit werden sechs Elektronen zum Zentralmetall doniert und folglich müssten zwei antibindende Orbitale (d_{yz} und d_{z^2}) besetzt werden (Abb. 1.16). Theoretische Methoden legen nahe, dass diese 4-Elektronen-2-Zentren Wechselwirkung teilweise durch einen zweifach reduzierten PDI-Liganden stabilisiert wird.⁹⁹ Außerdem muss die Natur des Nitridoliganden bedacht werden. In diesem Zusammenhang ist es hilfreich, einen Vergleich zu den isoelektronischen Carbinliganden zu ziehen. Hier sind elektrophile Fischer- und nukleophile Schrock-Carbinkomplexe bekannt. Zur Beschreibung der elektronischen Struktur dieser Komplexe werden die Carbinliganden als $R-C^+$ - (Fischer) und $R-C^{3-}$ -Ligand (Schrock) betrachtet.¹⁰¹ Übertragen auf den Nitridoliganden führt dies zu N^+ - und N^{3-} -Liganden.

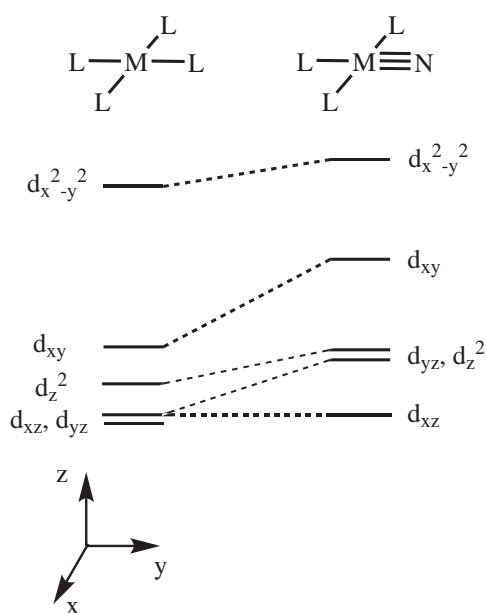


Abbildung 1.16.: Ausschnitt aus dem qualitativen MO-Diagramm beim Wechsel von reinen σ -Donorliganden zu einem Nitridoliganden. Bild in Anlehnung an Berry.⁵⁶

Anhand der oben diskutierten Nitrosyliganden wird deutlich, dass redoxaktive Liganden meist in mehreren elektronischen Konfigurationen vorliegen können. Es ist also auch ein einfach negativ geladener Nitridoligand (N^-) denkbar. Für den Nitridokomplex **8^c-Ir** wird folglich ein zweifach negativ geladener PDI-Ligand in Kombination mit einem N^- -Nitridoliganden vorgeschlagen, wodurch eine Ir(III)-Oxidationsstufe möglich ist.⁹⁷ Der Komplex **8^c-Ir** ist somit der erste bekannte d^6 -konfigurierte Nitridokomplex. Die eher ungewöhnliche Betrachtung des Nitridoliganden als N^- -Gruppe spiegelt sich auch in der interessanten Reaktivität des Nitridokomplexes **8^c-Ir** wider (siehe unten und Kap. 5.2).

Zu den von Schöffel aufgeklärten Reaktionen (Abb. 1.17) des Nitridokomplexes **8^c-Ir** gehört zunächst die Reaktion mit dem Nukleophil Me_3NO unter Sauerstofftransfer und Bildung des Nitrosylkomplexes **10^c-Ir**. Wie beim Eisennitridokomplex

von Smith⁶³ kann bei dieser Reaktion ein elektrophiler Nitridoligand angenommen werden. Hierdurch wird deutlich, dass die klassische Betrachtung des Nitridoliganden als N^{3-} - π -Donorligand keinen Hinweis auf die tatsächliche elektronische Struktur und damit die Reaktivität geben kann, da in Analogie zu Schrock-Carbinkomplexen eine nukleophile Reaktivität zu erwarten wäre.^{101,102}

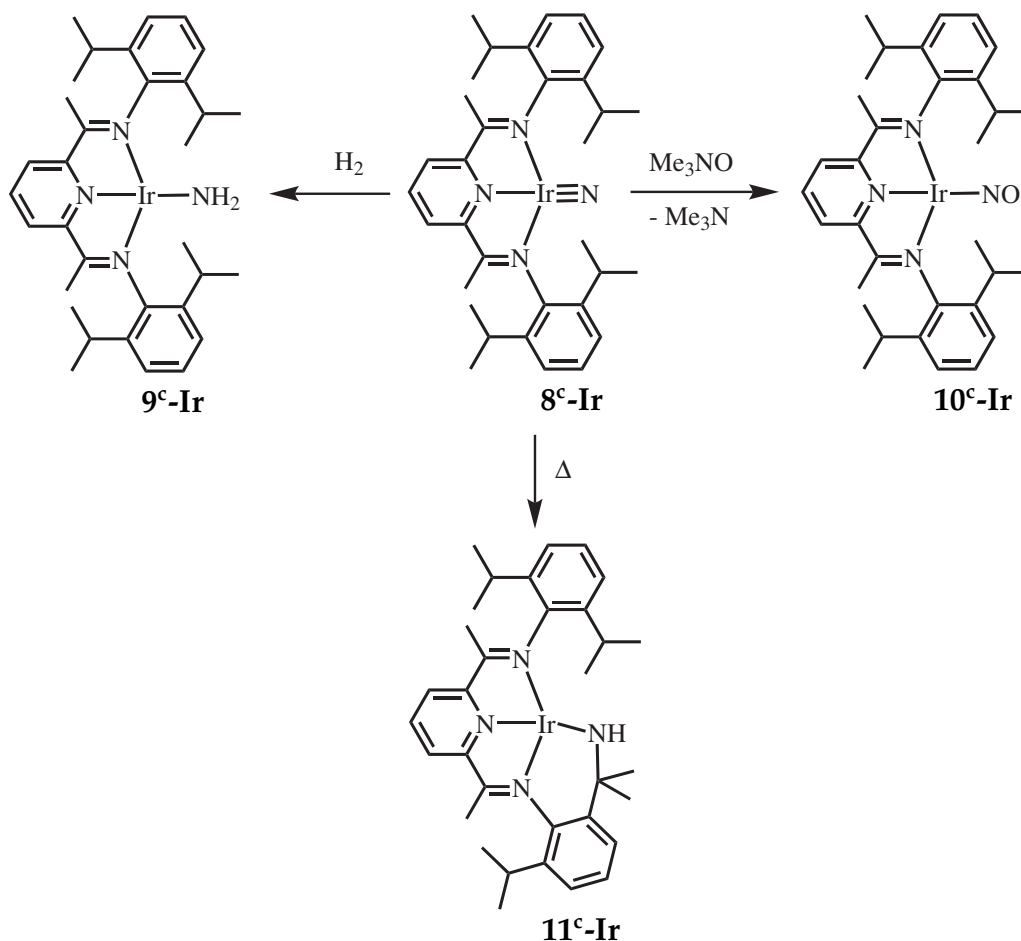


Abbildung 1.17.: Bekannte Reaktivität des Iridiumnitridokomplex **8^c-Ir**.^{98,99}

Eine weitere interessante Reaktion ist die Aktivierung von molekularem Wasserstoff, wobei der Amidokomplex **9^c-Ir** gebildet wird. DFT-Rechnungen legen auch hier einen elektrophilen Charakter des Nitridoliganden, sowie eine direkte Aktivierung des Diwasserstoffs am Nitridostickstoffatom nahe. Im berechneten Übergangszustand ist zu erkennen, dass das Wasserstoffmolekül seitlich in der Ebene des PDI-Liganden am Nitridostickstoffatom angreift. Hier ist auch die

Fukui- f^+ -Funktion, also der elektrophilste Teil des Moleküls,* des Nitridokomplexes **8^c-Ir** lokalisiert.^{98,99}

Weiterhin führte eine stärkere Erwärmung des Nitridokomplexes **8^c-Ir** im Festkörper zur Bildung eines sogenannten „Tuck-In“-Komplexes **11^c-Ir**. In diesem ist eine der Methingruppen der *iso*-Propylgruppen des PDI-Liganden am Nitridostickstoffatom aktiviert worden.^{98,108}

Ein zum Iridiumnitridokomplex **8^c-Ir** analoger Rhodiumnitridokomplex **8^c-Rh** konnte nicht isoliert werden. Im Gegensatz zur Iridiumverbindung ist die Abspaltung von molekularem Stickstoff aus dem Azidokomplex **18^c-Rh** endotherm und hat eine deutlich höhere Aktivierungsbarriere. Dies führt dazu, dass zusammen mit der N_2 -Abspaltung auch die intramolekulare C–H-Aktivierung des Liganden stattfindet und ausschließlich der „Tuck-In“-Komplex **11^c-Rh** isoliert wird. Im Gegensatz zum Iridiumkomplex **11^c-Ir** sind hier aber beide Methingruppen der *iso*-Propylgruppen des PDI-Liganden aktiviert worden.^{98,108}

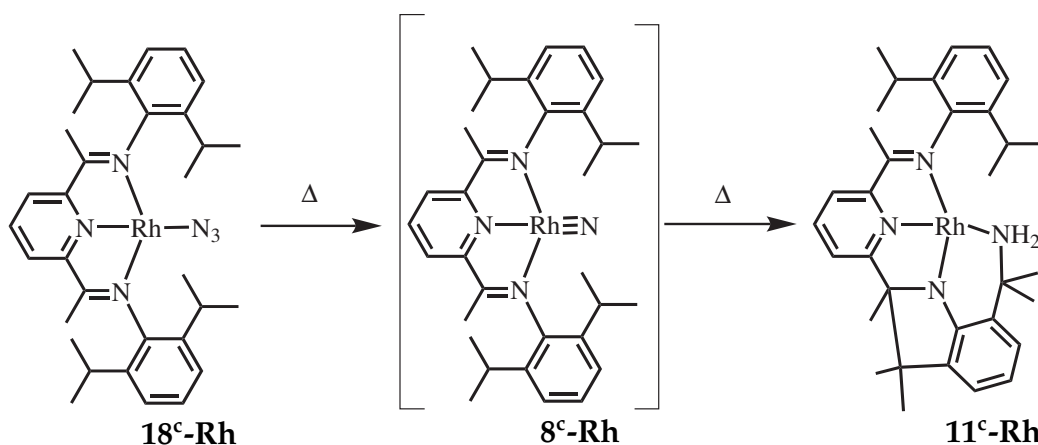


Abbildung 1.18.: „Tuck-In“-Bildung des Rhodiumazidokomplexes **18^c-Rh**.^{98,108}

* Genauer gesagt beschreibt die Fukui-Funktion den Ort des Moleküls, an dem eine „Entnahme“ oder eine „Hinzugabe“ eines Elektrons zu der geringsten Destabilisierung führt.^{103–106} Dies wird häufig mit den Grenzorbitalen der „frontier molecular orbital“ (FMO) Theorie¹⁰⁷ gleichgesetzt, was nicht exakt ist, da letztere keine Elektronenkorrelation und Orbitalrelaxation berücksichtigt. Die qualitativen Ergebnisse beider Theorien sind aber meistens vergleichbar.

1.5. Aktuellste Entwicklungen

Während der Erstellung dieser Arbeit hat die Erforschung später Übergangsmetallnitridokomplexe einige Fortschritte gemacht. Smith *et al.* konnten zeigen, dass mit einer geeigneten H⁻-Quelle (TEMPO-H) die Darstellung von Ammoniak aus dem Eisennitridokomplex **7** möglich ist (Abb. 1.19).⁶⁴

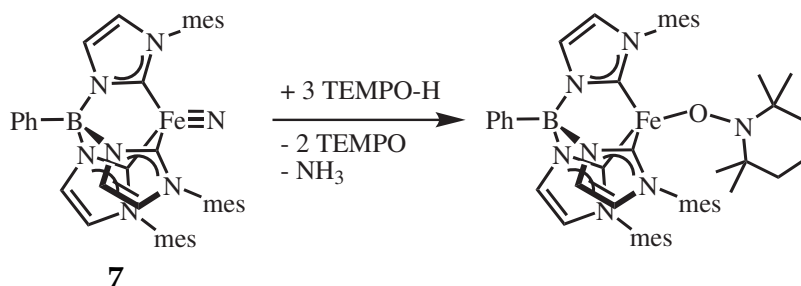


Abbildung 1.19.: Abspaltung von Ammoniak aus dem Nitridokomplex **7** nach Smith.⁶⁴

Weiterhin konnten sie für die bereits erwähnte Reaktion des Komplexes **7** mit Triphenylphosphan (Abb. 1.20) über eine Hammettstudie mit unterschiedlich substituierten Triphenylphosphanen zeigen, dass eine einfache Betrachtung des Nitridoliganden als Elektrophil nur ein unvollständiges Bild des Reaktionsverlaufs gibt.⁷⁴ Sie beobachteten höhere Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Verwendung

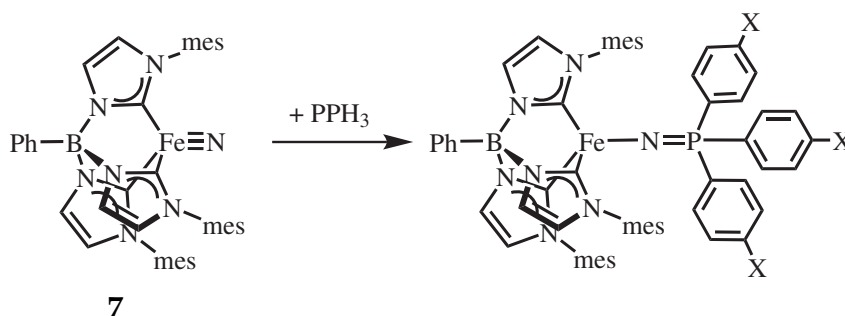


Abbildung 1.20.: Reaktion des Nitridokomplex **7** mit Triphenylphosphanen nach Smith.^{63,74}

von elektronenziehenden Substituenten (X), was für einen nukleophilen Nitridoliganden spricht. Als Erklärung hierfür konnten sie über DFT-Methoden zeigen, dass im Übergangszustand sowohl σ -Donation vom Triphenylphosphan zum Nitrido-zentrierten LUMO, als auch π -Donation vom HOMO des Nitridokomplexes zum σ^* -Akzeptororbital des Phosphanliganden eine Rolle spielen.

Schließlich gelang es ihnen, unter Regeneration des Nitridokomplexes mit Natriumazid, das Nitridostickstoffatom zunächst auf *tert*-Butyl-*iso*-nitril und dieses dann auf geeignete Substrate (z.B. Benzylchlorid) zu übertragen, wobei das entsprechende *N,N'*-Carbodiimid gebildet wird.¹⁰⁹

Schneider *et al.* haben kürzlich das Strukturmotiv von Caulton⁵⁷ aufgegriffen und einen vergleichbaren Rutheniumnitridokomplex **12** dargestellt (Abb. 1.21).¹¹⁰

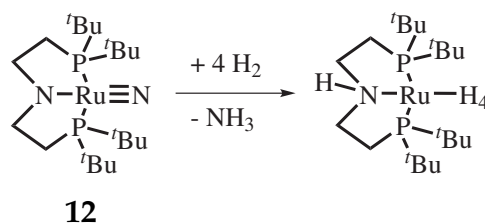


Abbildung 1.21.: Hydrogenolyse des Nitridokomplexes **12** nach Scheider.¹¹⁰

Inspiziert von der Hydrogenolyse des Iridiumnitridokomplexes **8^c-Ir** konnten sie für den Rutheniumkomplex **12** zeigen, dass eine vollständige Hydrogenolyse mit Diwasserstoff unter Bildung von Ammoniak möglich ist (Abb. 1.21).

Außerdem konnten Schneider *et al.* für einen quadratisch-planaren Iridiumnitridokomplex **13** mit der formalen Oxidationsstufe V zeigen, dass eine Reduktion zur N–N-Kupplung unter Ausbildung eines μ -1,2-verbrückten Distickstoffkomplexes führt (Abb. 1.22).¹¹¹

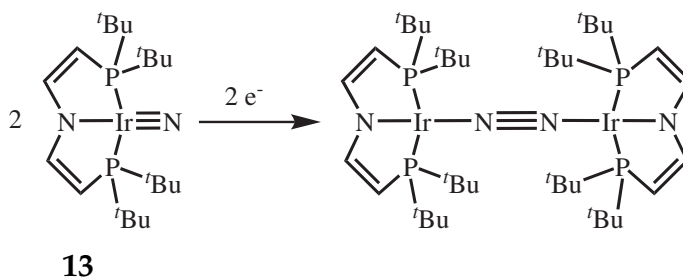
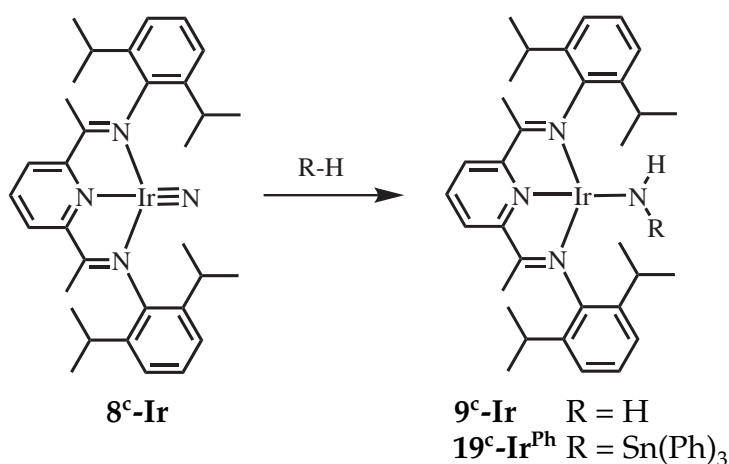


Abbildung 1.22.: N–N-Kupplung nach Reduktion zweier formaler Iridium(IV)-Nitridokomplexe nach Scheider.¹¹¹

2. Planung und Zielsetzung

Der von Schöffel synthetisierte d^6 -konfigurierte Iridiumnitridokomplex ist ein ungewöhnlicher Komplex mit einer Mehrfachbindung zwischen einem elektronenreichen Übergangsmetall und einem starken π -Donorliganden. Diese Verbindung zeigte in vorangegangenen Reaktivitätsstudien eine Aktivität gegenüber molekularem Wasserstoff und intramolekularen C–H-Bindungen.^{98,99,108} Gerade die Bildung des Amidokomplexes **9^c-Ir** durch Aktivierung von H_2 am Nitridostickstoffatom ist im Hinblick auf die Ammoniaksynthese ein interessanter Reaktionsschritt.

In dieser Arbeit sollten weitergehende Studien zum Mechanismus der vorgenannten Reaktionen und zur Aktivierung von Bindungen durch den Nitridokomplex durchgeführt werden. In Vorarbeit zu dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine polare Sn–H-Bindung in Analogie zur Aktivierung von Diwasserstoff am Nitridoliganden addiert (Rkt. 2.1).¹¹²



Reaktionsschema 2.1: Reaktion des Nitridokomplexes mit H_2 ^{98,99} und mit einem Stannan.¹¹²

Das Produkt dieser Reaktion zeigte in Lösung nur eine geringe Stabilität. Aus diesem Grund wurde nach vergleichbaren Substraten gesucht und eine Studie zur Aktivierung von Silanen am Nitridokomplex ins Auge gefasst, die aufgrund der geringen Polarität als gute Modellsubstrate für H_2 gewählt wurden. Bisherige Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Nitridoligand im Komplex **8^c-Ir** einen elektrophilen Charakter hat. Der Einsatz substituierter Silane bietet den besonderen Vorteil die elektronischen Eigenschaften der Si–H-Bindung modifizieren zu

können. Dies sollte erlauben, einen näheren Einblick in die elektronische Struktur des Nitridokomplexes zu erlangen.

Die Aktivität des Nitridokomplexes gegenüber intramolekularen C–H-Bindungen ist vielversprechend im Hinblick auf die Funktionalisierung von Alkanen. Für die intermolekulare Funktionalisierung von C–H-Bindungen muss dieser Reaktionsschritt aber unterbunden werden. Aus diesem Grund sollten Modifikationen der Pyridindiiminliganden vorgenommen werden, um dessen Stabilität gegenüber einer intramolekularen Zersetzung des Nitridokomplexes zu erhöhen.

3. Synthese der Ausgangsverbindungen

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen an quadratisch-planaren Rhodium- und Iridiumkomplexen durchgeführt. In diesem Kapitel sind die Synthesen und Charakterisierungen diverser neuer und literaturbekannter Ausgangsverbindungen zusammengestellt. Das in Formeln benutzte Abkürzungsschema für die verwendeten substituierten terdentaten Pyridindiiminliganden (PDI) ist zusammen mit den verwendeten Nummerierungen in den NMR-Spektren der Verbindungen in Abb. 3.1 dargestellt.

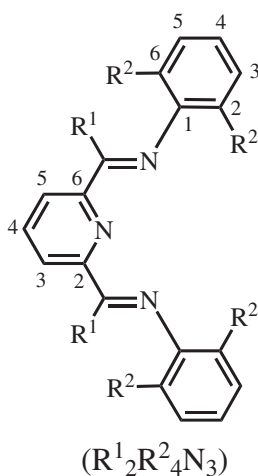
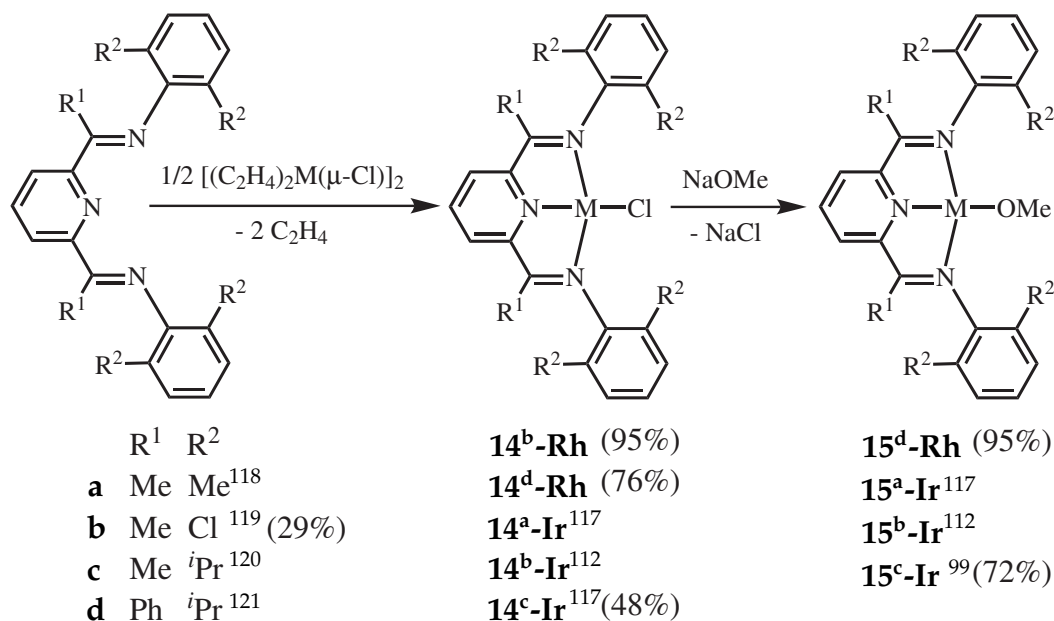


Abbildung 3.1.: Nummerierungs- und Abkürzungsschema für die Pyridindiiminliganden.

3.1. Rh(I)- und Ir(I)-Chlorido- und -Methoxidokomplexe

Für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen stellen Rhodium(I)- und Iridium(I)-Methoxidokomplexe die wichtigsten Ausgangsverbindungen dar. Zur Synthese der Methoxidokomplexe wurden die substituierten terdentaten Pyridindiiminliganden mit dimeren, thermolabilen Rh(I)- und Ir(I)-Ethylenkomplexen^{113,114} umgesetzt, wodurch es unter Abspaltung der Ethylenliganden zur Bildung von Rhodium(I)- und Iridium(I)-Chloridokomplexen kommt.^{112,115-117} Das allgemeine Reaktionsschema für die Synthese der Rhodium(I)- und Iridium(I)-

Chlorido- und Methoxidokomplexe ist in Reaktionsschema 3.1 wiedergegeben.*



Reaktionsschema 3.1: Synthese der Rh- und Ir-Methoxidokomplexe.*

Die beiden Rh(I)-Chloridokomplexe **14^b-Rh** und **14^d-Rh** konnten auf diese Weise in guten Ausbeuten analysenrein erhalten werden. Wie für die bekannten Chloridokomplexe **14^a-Ir**, **14^b-Ir** und **14^c-Ir** bereits berichtet wurde,^{112,117} deuten auch die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten der neuen Chloridokomplexe **14^b-Rh** und **14^d-Rh** auf eine verzerrt quadratisch-planare, *C*_{2v}-symmetrische Geometrie hin. Dies wird für den Komplex **14^b-Rh** durch homotope Iminmethylgruppen und für den Komplex **14^d-Rh** durch homo- bzw. enantiotop Aryl- und Methinprotonen[†] angezeigt. Aufgrund der Abwesenheit von ¹H-NMR-aktiven Substituenten in den 2- und 6-Positionen der Arylringe und Resonanzen höherer Ordnung für die Protonen in den entsprechenden 3- und 5-Positionen kann für Komplex **14^b-Rh** mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie allerdings keine vollständige Aussage über die Symmetrie des Komplexes getroffen werden. Im ¹³C-NMR-Spektrum des Komplexes **14^d-Rh** können ²*J*_{103Rh,13C}- bzw. ³*J*_{103Rh,13C}-Kopplungen vom Zentralmetall zu den Kohlenstoffkernen der Imingruppen, den *ortho*-

* Hier und im Folgenden ist bei literaturbekannten Verbindungen die Literaturstelle, bei neuen Komplexen die Ausbeute angegeben. Bei Modifikation der literaturbekannten Synthese ist beides angegeben (siehe auch Kap. 9).

† **homotop:** 2- und 6-Positionen der Arylringe; **enantiotop:** 2- und 6-Positionen in einem Arylring sowie die 2- (bzw. 6-) Positionen der Arylringe.

Positionen der Phenylsubstituenten und den 2,6-Positionen des Pyridinrings beobachtet werden. Die Kopplungskonstanten $J_{103\text{Rh},13\text{C}}$ betragen hierbei zwischen 2 und 3 Hz. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Komplexes **14^b-Rh** konnten die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Imingruppe und der 2,6-Positionen des Pyridinrings nur im $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -Korrelationspektrum detektiert werden, aus dem wegen der geringeren Auflösung kleine Kopplungskonstanten nicht sicher bestimmt werden konnten. Die Rhodium-Kohlenstoff-Kopplungskonstante für die Ketiminmethylgruppe beträgt $^3J_{103\text{Rh},13\text{C}} = 2.2$ Hz.

Von den neuen Rhodiumkomplexen $[\text{Rh}(\text{Me}_2\text{Cl}_4\text{N}_3)\text{Cl}]$ (**14^b-Rh**) und $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{Cl}]$ (**14^d-Rh**) konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Komplexe kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/n$ (**14^b-Rh**) bzw. $P2_1/c$ (**14^d-Rh**) mit jeweils einem co-kristallisierten Lösungsmittelmolekül pro Komplexmolekül, wobei die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung **14^d-Rh** zwei unabhängige Komplexmoleküle enthält. Die Ortep-Darstellungen der beiden Kristallstrukturen sind in Abbildung 3.2 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und Winkel in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

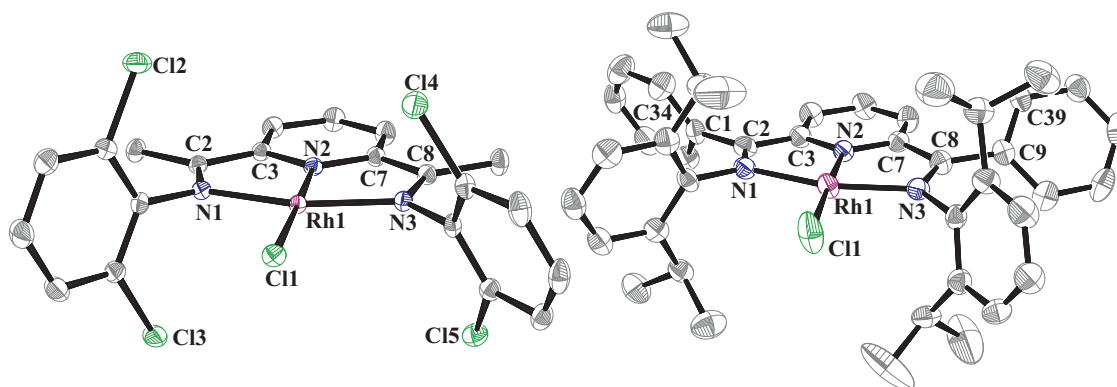


Abbildung 3.2.: Kristallstrukturen der Komplexe **14^b-Rh** und **14^d-Rh** (Ortep-Darstellung; 50%). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Von Verbindung **14^d-Rh** ist nur eines der beiden unabhängigen Komplexmoleküle in der asymmetrischen Einheit dargestellt.

Für Verbindung **14^d-Rh** wurden die Bindungslängen (abgesehen von den merklich unterschiedlichen Rh–Cl-Bindungslängen) und -winkel über beide unabhängigen Komplexmoleküle gemittelt und ohne Standardabweichung angege-

Tabelle 3.1.: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **14^b-Rh** und **14^d-Rh**.^{a,b}

	14^b-Rh	14^d-Rh
Rh1-N1	2.0168(14)	2.047
Rh1-N2	1.8915(14)	1.885
Rh1-N3	2.0323(14)	2.003
Rh1-Cl1	2.3211(4)	2.3207(16) 2.3450(15)
N1-C2	1.315(2)	1.313
N3-C8	1.316(2)	1.323
C2-C3	1.457(2)	1.463
C7-C8	1.457(2)	1.466
N1-Rh1-N3	158.34(6)	158.76
N2-Rh1-Cl1	178.77(5)	177.14
N1-Rh1-N2	79.03(6)	79.62
N1-Rh1-Cl1	99.74(4)	101.37
N2-Rh1-N3	79.32(6)	79.18
N3-Rh1-Cl1	101.90(4)	99.87
C34-C1-C2-N1		68.4(7) 112.5(6)
C39-C9-C8-N3		-132.5(6) -54.1(8)

^a geschätzte Standardabweichung in Klammern

^b für Komplex **14^d-Rh** gemittelt über beide unabhängigen Moleküle sofern nicht anders ersichtlich

ben.* Eine vollständige Tabelle mit den Bindungslängen und -winkeln beider unabhängiger Moleküle ist im Anhang (Kap. III.I) angegeben.

* Es sei angemerkt, dass eine Mittelung nicht bei allen hier gegebenen Bindungslängen und -winkeln erlaubt ist, was in der Wahrscheinlichkeitsrechnung begründet liegt.¹²² Der reine Bezug auf die Wahrscheinlichkeitsrechnung führt allerdings zu der paradoxen Tatsache, dass je genauer Bindungslängen bestimmt sind, desto weniger eine Mittelung erlaubt ist, selbst wenn die Differenz zwischen zwei Bindungslängen sehr klein wird. Außerdem trägt die Wahrscheinlichkeitsrechnung nur statistischen Fehlern Rechnung, was dazu führt, dass die Standardabweichungen von Bindungslängen und -winkeln im Allgemeinen als zu genau betrachtet werden und selbst die aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung hervorgehende 3σ Regel als zu eng angesehen wird.¹²³ Hier und im Folgenden wird eine Differenz (Δ) als signifikant betrachtet, sofern für ihr Verhältnis zu den Standardabweichungen der Einzelwerte (σ_i) gilt: $\frac{\Delta}{\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}} \geq 5$. Für die Entscheidung, ob die Diskussion eines Unterschiedes sinnvoll ist, oder ob im Gegenzug eine Mittelung zweier Werte gerechtfertigt ist, werden allerdings zusätzlich chemische Intuition, die Qualität der Strukturdaten und literaturbekannte Werte herangezogen.

Die Rhodium-Chlorabstände liegen mit 2.32-2.35 Å im erwarteten Bereich für eine Chlor-Rhodiumeinfachbindung.¹¹⁷ Die Winkelsummen um die Zentralmetalle von 360° in beiden Komplexen bestätigen die aus den NMR-Daten angezeigte verzerrt quadratisch-planare, C_{2v} -symmetrische Geometrie. Hierbei ist das Zentralmetall jeweils ausgehend von der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie des Pyridindiiminliganden hin zur vierten Koordinationsstelle, dem Chloridoliganden, ausgelenkt. Dies lässt sich anhand der Winkel N1-Rh1-N2 und N2-Rh1-N3 belegen, welche kleiner als 90° sind. Entsprechend liegt der Winkel zwischen dem Zentralmetall und den beiden *trans*-ständigen Iminstickstoffatomen bei etwa 158° (N1-Rh1-N3), wie es für die meisten Komplexe dieser Art gefunden wird.* Diese Abweichung von der perfekt quadratisch-planaren Geometrie ist eine allgemeine Eigenschaft von Komplexen mit Pyridindiiminliganden, welche in der Literatur aber kaum Erwähnung findet.^{91,135} Die Imin-C=N-Bindung ist im Vergleich zu einigen anderen sogenannten Pincerliganden[†] zu kurz um eine perfekt quadratisch-planare Geometrie zu erreichen. Dies ermöglicht eine bindende

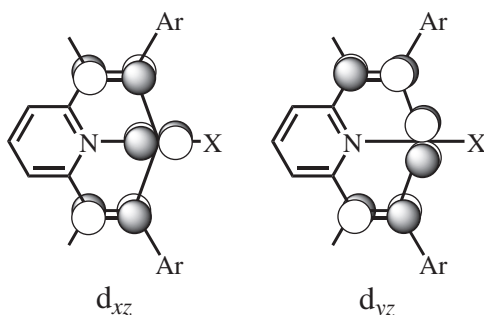


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der unbesetzten a_2 und b_2 π^* -Orbitale^{82,92,93} des PDI-Liganden und der zusätzlichen π -Rückbindung durch die verzerrte Geometrie.

beiden ligandbasierten Orbitale sind die tiefsten unbesetzten Orbitale (LUMO) im neutralen Zustand des PDI-Liganden. Sie sind in der Lage Elektronen vom Metallzentrum aufzunehmen und sind die Basis für die Redoxaktivität der PDI-Liganden.^{82,92,93}

Wechselwirkung zwischen dem d_{xz} -Orbital und den π^* -Orbitalen (b_2 und a_2) des PDI-Liganden,^{82,92,93} die in einer perfekt quadratisch-planaren Geometrie nicht-bindend wäre (Abb. 3.3). Im Gegenzug verliert das d_{yz} -Orbital etwas an bindendem Charakter mit dem π^* -Orbital (a_2) des PDI-Liganden, da die Überlappung abnimmt ($\Delta E \propto S^2 / |E_i - E_j|$),¹⁴⁵ insgesamt kommt es aber zu einer besseren π -Überlappung zwischen den Metall-d-Orbitalen und den PDI- π^* -Orbitalen. Genau diese

* Für einige Beispiele von Pyridindiimin Komplexen mit anderen Metallen siehe: Cu,¹²⁴ Co,^{78,125-127} Fe,^{78,127-131} Ti,¹³² Li.^{133,134}

† Einige Pincerliganden, bei denen eher eine quadratisch-planare Geometrie erreicht wird: $(R_2P(CH_2)_2)_2N^-$ (P-M-P: 166-171°),¹³⁶⁻¹³⁸ $(R_2PCH_2)_2N_{py}$ (P-M-P: 163-169°),¹³⁹⁻¹⁴¹ $(R_2N(CH_2)_2)_2NH$ (N-M-N: 168°).¹⁴²⁻¹⁴⁴

Im PDI-Liganden **d** des Komplexes **14^d-Rh** sind die Iminmethylgruppen durch Phenylgruppen ersetzt. In diesem Zusammenhang ist interessant, inwieweit das π -Elektronensystem der Phenylgruppen mit dem des PDI-Gerüsts konjugiert ist. Abgesehen von einigen Rhodium- und Iridiumkomplexen aus dieser Arbeitsgruppe sind in der Cambridge Structural Database (CSD) nur Strukturdaten einiger weniger Fe-,^{127,146} Co-^{127,147,148} und Ag¹⁴⁹-Komplexe hinterlegt worden, welche einen PDI-Liganden mit phenylsubstituierten Imingruppe enthalten. In diesen Komplexen liegen die Abwinkelungen der Phenylebene aus der Ligandenebene, die durch die Imingruppen und dem *ortho*-Kohlenstoffatom der Phenylgruppe aufgespannt wird, zwischen 40 und 69°, mit einem Mittelwert von 53°.

Über das angular overlap Model (AOM),¹⁵⁰ kann der Grad der Überlappung und damit die Orbitalwechselwirkung abgeschätzt werden. Der winkelabhängige Teil des Quadrats des Überlappungsintegrals S^2 ist hierbei für die Rotation eines von zwei p_x -Orbitalen über eine Cosinusfunktion gegeben ($S^2 = (\cos \chi \cdot \frac{2\pi}{360})^2$, Abb. 3.4).¹⁴⁵

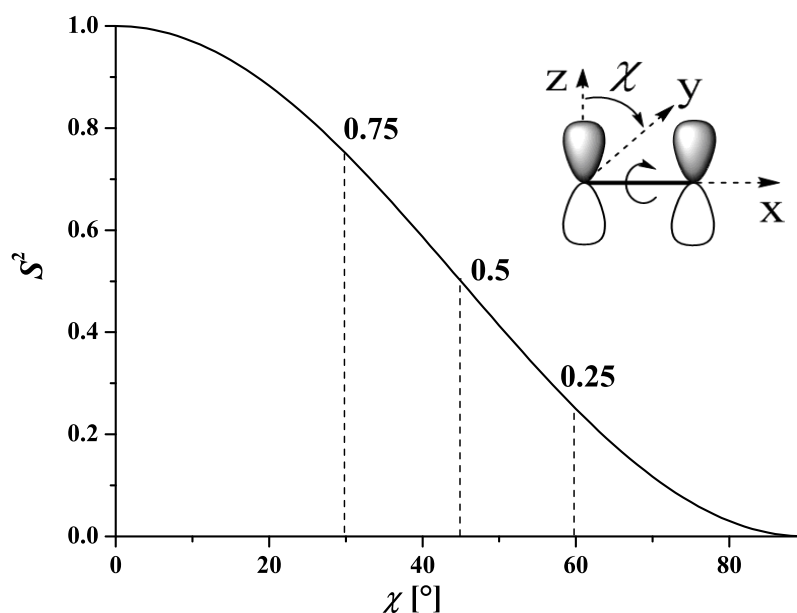


Abbildung 3.4.: Verringerung der π^* -Wechselwirkung durch Rotation um den Winkel χ .

Mit steigendem Winkel χ nimmt die Überlappung ab, bis sie bei einem Wert von $\chi = 90^\circ$ null wird und die Wechselwirkung damit nicht-bindend ist. Bei einem Winkel von 53° würden noch ~36% Überlappung erwartet werden. Im Komplex

14^d-Rh werden in den beiden unabhängigen Molekülen jeweils zwei unterschiedliche Torsionswinkel für die beiden Phenylringe gefunden. Einer liegt bei etwa 50°, also nahe des Mittelwerts der bereits bekannten Komplexe. Der zweite Torsionswinkel liegt mit 68° schon am oberen Ende der bekannten Torsionswinkel für dieses System. Bei einem solchen Winkel ist der Grad der Überlappung auf unter 15% abgefallen. Eine Auswirkung der Phenylringe auf die N=C_{Im} oder die C_{Im}-C_{Py} Bindung durch Wechselwirkung der π-Systeme kann in beiden Fällen nicht beobachtet werden. Im Rahmen des Fehlers unterscheiden sich die Bindungslängen nicht von denen des analogen Rhodiumchloridokomplexes **14^b-Rh**.

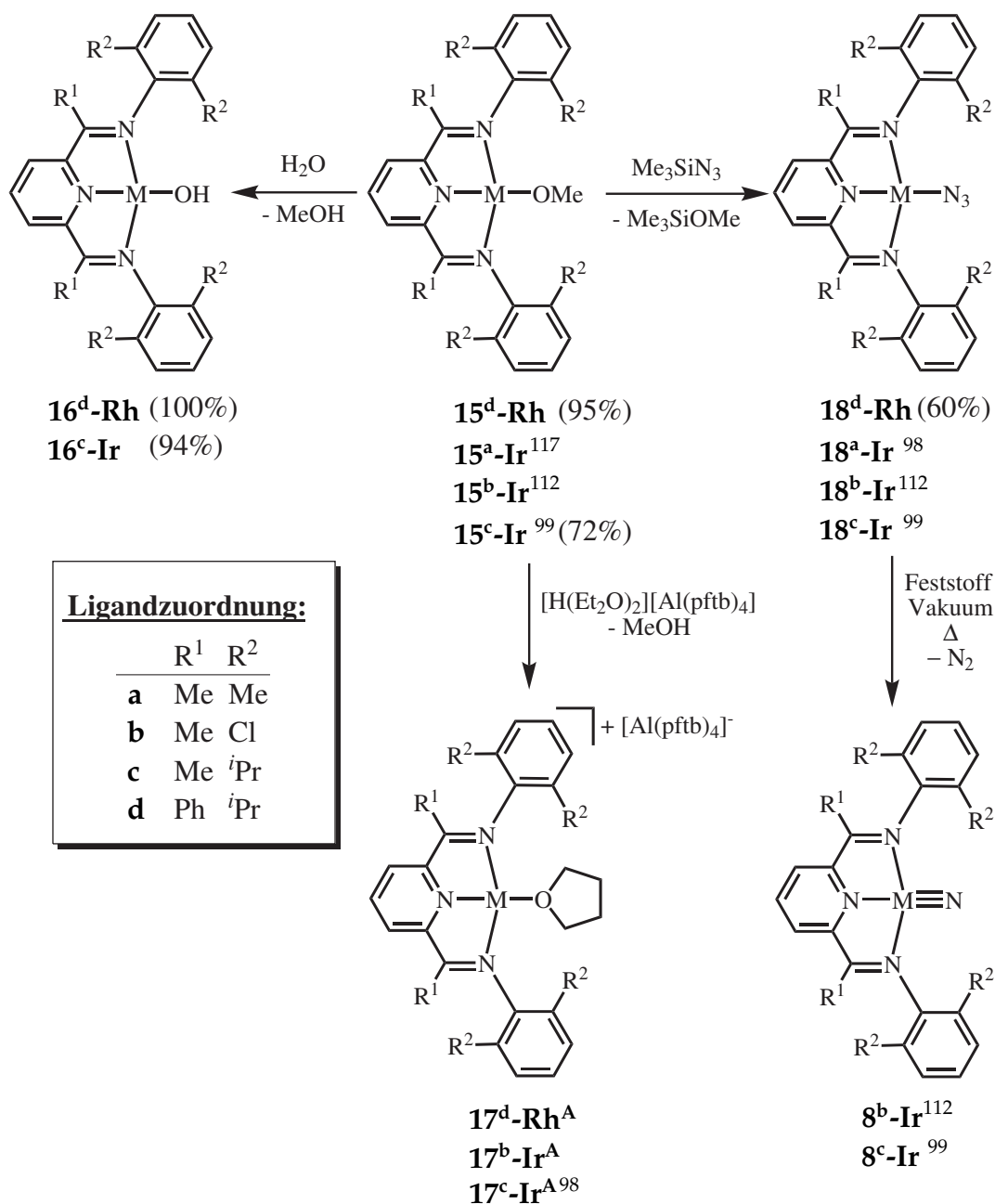
In dieser und vorangegangenen Arbeiten^{98,99} hat sich gezeigt, dass die ursprüngliche Synthese¹¹⁷ des Komplexes [Ir(Me₂ⁱPr₄N₃)Cl] (**14^c-Ir**) bei größeren Reaktionsansätzen mit Problemen bei der Reinigung des Produktes verbunden ist. Dies führte auch zu einem erhöhten Aufwand bei der Isolierung des Folgeproduktes [Ir(Me₂ⁱPr₄N₃)OMe] **15^c-Ir**. Als Grund hierfür konnte eine unvollständige Umsetzung identifiziert werden. Die Abtrennung des freien Liganden **c** durch Extraktion mit Methanol in der Synthese von Verbindung **14^c-Ir** war allerdings zeitaufwendig und ineffizient. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Problem durch den Einsatz des Liganden im Unterschuss gelöst. Das Verhältnis von Ligand zum dimeren Iridiumkomplex ([Ir(C₂H₄)₂Cl]₂) wurde hierbei auf ~30% optimiert. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert. Auf diese Weise wurden Reaktionsansätze bis zu 2.5 g Ligand durchgeführt und Ausbeuten bis zu 50% erhalten. Dies ist nicht nur eine deutlich erleichterte Reaktionsführung, sondern auch eine Steigerung der Ausbeute gegenüber dem ursprünglichen Wert von 30%.¹¹⁷

Die Chloridokomplexe **14** können durch Salzmetathese mit Natriummethanolat zu den entsprechenden Methoxidoverbindungen **15** umgesetzt werden.^{98,99,112,117} Die bisherigen Synthesevorschriften sehen eine Umsetzung der Chloridokomplexe in Methanol vor. Bei einer analogen Reaktionsführung zur Darstellung von Komplex **15^d-Rh** konnte allerdings nur ein unvollständiger Umsatz erreicht werden, so dass die Synthese modifiziert werden musste. Hierzu wurde eine THF-Suspension des löslichen Komplexes und Natriummethanolat in einem geschlossenen Schlenkrohr mit Teflonhahn auf 50 bis 55 °C erwärmt. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels und Extraktion des Komplexes in Toluol konnte dieser analysenrein in guter Ausbeute isoliert werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Komplexes **15^d-Rh** ergab die typischen Charakteristika von Rhodiummethoxidokomplexen. So kann die Resonanz der Protonen des

Methoxidoliganden bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.85$ ppm (THF- d_8) beobachtet werden. Dies ist im Vergleich zu analogen Iridiummethoxidokomplexen deutlich hochfeldverschoben, bei denen die entsprechenden Resonanzen in einem Bereich von 4.9-5.5 ppm beobachtet werden können.^{98,99,117,151} Die ^{13}C -NMR-Resonanz des Methoxidoliganden liegt bei 59 ppm. Wie für den analogen Chloridokomplex **14^d-Rh** können auch für die Verbindung **15^d-Rh** im ^{13}C -NMR-Spektrum $^2J_{^{103}\text{Rh},^{13}\text{C}}$ - bzw. $^3J_{^{103}\text{Rh},^{13}\text{C}}$ -Kopplungen vom Zentralmetall zu den Kohlenstoffkernen der Imingruppen, den *ortho*-Positionen der Phenylsubstituenten und den 2,6-Positionen des Pyridinrings beobachtet werden. Die Kopplungskonstanten liegen wie für den analogen Chloridokomplex zwischen 2 und 3 Hz.

3.2. Weitere Ausgangsverbindungen

Die in Kapitel 3.1 beschriebenen Chlorido- und Methoxidokomplexe bilden die Ausgangsverbindungen für die in dieser Arbeit behandelten Synthesen. Im Reaktionsschema 3.2 sind Darstellungen von weitergehenden Ausgangsverbindungen zusammengefasst, die aus den Methoxidokomplexen zugänglich sind.



Reaktionsschema 3.2: Synthesen von Ausgangsverbindungen ausgehend von Ir- und Rh-Methoxidokomplexen.

Wie bereits beschrieben wurde,¹⁵¹ können aus den PDI-Rhodium- und Iridiummethoxidokomplexen durch zweimalige Umsetzung mit entgastem Wasser die analogen Hydroxidokomplexe dargestellt werden. Auf diesem Weg konnten auch die beiden neuen Hydroxidokomplexe **16^d-Rh** und **16^c-Ir** erhalten werden. Die Abwesenheit der charakteristischen ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzen in den entsprechenden Spektren der Komplexe zeigt eindeutig den Verlust des Methoxido-liganden an. Stattdessen kann in den ¹H-NMR-Spektren jeweils ein breites Singulett mit einem Integral für ein Proton beobachtet werden. Diese Signale werden den Protonen der Hydroxidoliganden in den Verbindungen **16^d-Rh** und **16^c-Ir** zugeschrieben. Wie bereits von Nüchel beschrieben,¹⁵¹ ist die Tieffeldverschiebung der ¹H-NMR-Resonanz des Hydroxidoliganden im Iridiumkomplex ($\delta = 7.89$ ppm, C₆D₆) im Vergleich zum Rhodiumkomplex ($\delta = 1.82$ ppm, THF-*d*₈) stärker ausgeprägt als in den analogen Methoxidokomplexen. In letzterer Verbindung erscheint die Resonanz des OH-Liganden als Dublett mit einer ²J_{103Rh,1H}-Kopplung von 0.6 Hz. Die ungewöhnliche ¹H-NMR-Verschiebung der Hydroxidoresonanz im Iridiumkomplex **16^c-Ir** stimmt gut mit vorangegangenen Arbeiten aus dieser Arbeitsgruppe überein,¹⁵¹ hat in der Literatur aber ansonsten keinen Vergleich. Nur ein quadratisch-pyramidaler Iridium(III)-hydroxidokomplex (16 Valenzelektronen) konnte in der Literatur gefunden werden, der ebenfalls eine merkliche Tieffeldverschiebung der ¹H-NMR-Resonanz des Protons des Hydroxidoliganden aufweist ($\delta = 5.6$ ppm).¹⁵² Insgesamt sind wenig Iridium(I)-komplexe mit terminalem Hydroxidoliganden bekannt. In einem Übersichtsartikel von 2006¹⁵³ wird zwar erwähnt, dass „einige terminale Hydroxidokomplexe sowohl von Ir(I), als auch von Ir(III) charakterisiert worden sind“, es werden dann aber nur zwei Beispiele für Komplexe in der Oxidationsstufe I aufgeführt. Für einen der beiden wird in der Originalliteratur keine ¹H-NMR-Verschiebung für die OH-Resonanz angegeben.¹⁵⁴ Für den anderen Komplex (*trans*-[Ir(CO)(OH)(PCy₃)₂]) wurde das Signal im starken Gegensatz zum Iridiumhydroxidokomplex **16^c-Ir** bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -1$ ppm beobachtet.¹⁵⁵ Eine ¹H-NMR-Verschiebung unterhalb von 0 ppm für die OH-Resonanz in Iridiumhydroxidokomplexen ist allerdings auch für Iridium(III)-Hydroxidokomplexe beschrieben worden.^{156,157} Die Diskrepanz von ¹H-NMR-Verschiebungen zwischen analogen Iridium(I)- und Rhodium(I)-Komplexen wurde auch für die Resonanz der Protonen von Methylliganden in PDI-Komplexen beobachtet.¹³⁵ Die restlichen Resonanzen der Protonen der beiden Komplexe **16^c-Ir** und **16^d-Rh** deuten auf eine C_{2v}-Symmetrie hin, was durch jeweils nur eine Resonanz für die Methinprotonen angezeigt wird.

Von beiden Verbindungen konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ortep-Darstellungen der beiden Kristallstrukturen sind in Abbildung 3.5 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Die Verbindung **16^d-Rh** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 1.5 Molekülen Toluol in der asymmetrischen Einheit, der Komplex **16^c-Ir** in der ebenfalls monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem halben, fehlgeordneten Et₂O-Molekül in der asymmetrischen Einheit.

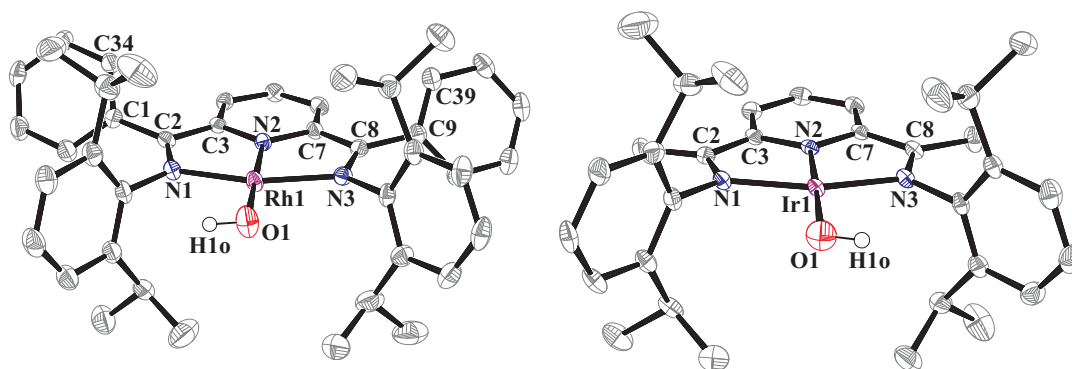


Abbildung 3.5.: Kristallstrukturen der Komplexe **16^d-Rh** und **16^c-Ir** (Ortep-Darstellung; 50%). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome und co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt.

Tabelle 3.2.: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **16^d-Rh** und **16^c-Ir**.^a

	16^d-Rh	16^c-Ir
M1-N1	2.013(2)	2.016(3)
M1-N2	1.880(2)	1.885(2)
M1-N3	2.040(2)	1.998(3)
M1-O1	1.965(2)	1.951(3)
N1-C2	1.321(4)	1.336(5)
N3-C8	1.317(3)	1.337(4)
C2-C3	1.458(4)	1.443(5)
C7-C8	1.456(4)	1.443(5)
N1-M1-N3	159.28(10)	159.08(12)
N2-M1-O1	176.22(9)	178.42(13)
N1-M1-N2	79.25(9)	79.67(12)
N1-M1-O1	102.21(9)	99.03(13)
N2-M1-N3	80.04(9)	79.41(12)
N3-M1-O1	98.43(9)	101.89(13)
M1-O1-H1o	108(2)	
C34-C1-C2-N1	127.3(3)	
C39-C9-C8-N3	-122.5(5)	
N1-M1-O1-H1o	3.2	176.0

^a geschätzte Standardabweichung in Klammern

Die Bindungsparameter zeigen die typische verzerrt quadratisch-planare Geometrie für Rhodium(I)- und Iridium(I)-PDI-Komplexe (Winkelsummen um das Zentralmetall von 360° , Winkel $N1-M1-N3 < 160^\circ$). Für die Rhodiumverbindung **16^d-Rh** waren die Strukturdaten von ausreichender Qualität, um das Hydroxidowasserstoffatom H1o in den Elektronendichtekarten zu lokalisieren. Dieses wurde mit isotropen Temperaturfaktoren und einem festen Sauerstoff-Wasserstoffabstand frei verfeinert. Beim Iridiumkomplex **16^c-Ir** wurde dieses Wasserstoffatom nach dem Reitermodell auf eine geometrisch berechnete Position gesetzt, wobei der Torsionswinkel anhand der Elektronendichte verfeinert wurde. In beiden Fällen ist das Wasserstoffatom annähernd in der Ebene des PDI-Liganden lokalisiert

(Torsionswinkel: $N1-M1-O1-H1o$ 3 bzw. 176°).

In verwandten Methoxidokomplexen, bei denen die Methylgruppe ebenfalls in der Ebene des PDI-Liganden liegt, unterscheiden sich die beiden Winkel zwischen den Iminstickstoffatomen und dem Methoxidosauerstoffatom ($N1-M1-O1$ und $N3-M1-O1$) um beinahe 20° (Abb. 3.6).^{98,117,151} Hierbei wird der größere Winkel auf der Seite der Methylgruppe gefunden, so-

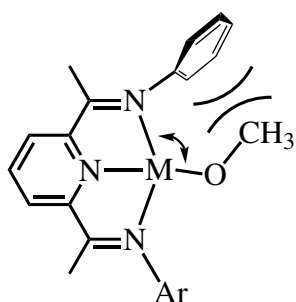


Abbildung 3.6.: Sterische Abstoßung zwischen einem Arylring des PDI-Liganden und dem Methoxidoliganden.

dass als Grund eine sterische Abstoßung zwischen der OMe-Gruppe und dem Arylring des PDI-Liganden angenommen werden kann. Im

Gegensatz dazu sind diese Winkel bei den bei-

den Hydroxidokomplexen fast gleich, was den geringeren sterischen Anspruch des Hydroxidoliganden widerspiegelt. Die Metall-Sauerstoffabstände ($M1-O1$) sind mit $1.965(2)$ (**16^d-Rh**) und $1.951(3)$ Å (**16^c-Ir**) annähernd gleich und stimmen gut mit denen bereits bekannter Hydroxido- und auch Methoxidokomplexe mit PDI-Liganden überein.^{98,117,151} Die Abstände sind verglichen mit anderen Rhodium- und Iridium-Sauerstoffbindungsängen kurz,* was zum einen die guten π -Donoreigenschaften des Hydroxidoliganden aufzeigt. Zum anderen werden hiermit auch die guten π -Akzeptoreigenschaften des PDI-Liganden unter-

* CCDC Suche: CSD Version 5.33 inklusive der Updates vom Nov. 2012. Filter: $R_1 < 0.1$, keine Fehlordnung, keine Fehler, keine Polymerstrukturen, keine Pulverdaten.

Ir-O: 663 Strukturdaten, 1267 Abstände. Abgesehen von einem Ir-Komplex mit terminalem Oxido-Liganden von Hursthouse *et al.*⁴⁴ (Ir-O $1.725(9)$ Å) wurden nur 10 Ir-O-Abstände < 1.95 Å (> 1.85 Å) gefunden. 84% der Abstände liegen zwischen 2.0 und 2.2 Å.

Rh-O: 1231 Strukturdaten, 3805 Abstände. Ein Rhodium(V)-Oxokomplex mit sehr kurzen Rh-O-Abständen ($1.700(5)$ und $1.712(5)$ Å)¹⁵⁸ wurde gefunden; 12 Rh-O-Abstände liegen zwischen 1.85 und 1.95 Å. 85% der Abstände liegen zwischen 2.0 und 2.2 Å.

strichen, der in der Lage ist, die zum Metallzentrum donierte Elektronendichte aufzunehmen und den Mehrfachbindungscharakter zwischen dem Metall und dem Hydroxidossauerstoffatom zu stabilisieren. Dies zeigt sich auch am Vergleich mit dem oben erwähnten Hydroxidokomplex *trans*-[Ir(CO)(OH)(PCy₃)₂], in der der Hydroxidoligand *trans*-ständig zu dem Carbonylliganden angeordnet ist. Für diese Verbindung wurde ebenfalls ein sehr kurzer Iridium-Sauerstoffabstand von 1.978(12) Å bestimmt.¹⁵⁵ In der Struktur des Komplexes **16^d-Rh** sind die Phenylringe mit Torsionswinkeln von 53 und 58° etwa im selben Maß aus der quadratisch-planaren Ebene des PDI-Liganden herausgedreht, wie es in der Kristallstruktur des oben aufgeführten Chloridokomplexes **14^d-Rh** beobachtet wurde.

Die kationischen THF-Komplexe **17^d-Rh^A**, **17^b-Ir^A** und **17^c-Ir^A** lassen sich durch Protonierung des Methoxidoliganden unter Abspaltung von Methanol aus den Methoxidokomplexen darstellen.⁹⁸ Durch die Verwendung der „Krossing-Säure“ [H(Et₂O)₂][Al(pftb)₄]^{*159,160} wird hierbei ein schwach koordinierendes Anion eingeführt, das gleichzeitig für eine gute Löslichkeit der erhaltenen Komplexe in etherischen Lösungsmitteln sorgt. Die Abwesenheit der charakteristischen Resonanzen der Methoxidoliganden in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der kationischen Komplexe deutet auf eine quantitative Umsetzung der Ausgangsverbindungen hin. In den ¹⁹F-NMR-Spektren der beiden bislang unbekanntenen Komplexe **17^d-Rh^A** und **17^b-Ir^A** kann zudem die Resonanz des [Al(pftb)₄]-Anions bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = \sim -74$ ppm beobachtet werden. Aufgrund von Problemen bei der Kristallisation konnten die beiden neuen Komplexe im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht analysenrein isoliert werden.

Weiterhin aus den Methoxidokomplexen zugänglich sind die analogen Azidokomplexe. Hierbei wird der Azidoligand durch Metathese mit Trimethylsilylazid eingeführt, sodass sich der entsprechende Methyltrimethylsilylether bildet, der zusammen mit dem Lösungsmittel und überschüssigem Me₃SiN₃ destillativ entfernt werden kann. Wie bei den bekannten Azidokomplexen **18^a-Ir**, **18^b-Ir** und **18^c-Ir**,^{98,99,112} kann im IR-Spektrum der bislang unbekanntenen Verbindung **18^d-Rh** eine starke Bande bei 2031 cm⁻¹ beobachtet werden, die charakteristisch für die asymmetrische Streckschwingung von terminalen Azidoliganden ist.^{161,162} Die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung **18^d-Rh** zeigen das typische Muster für einen C_{2v}-symmetrischen Komplex mit dem PDI-Liganden **d**. Auch hier sind kleine ²J_{103Rh,13C}- bzw. ³J_{103Rh,13C}-Kopplungen vom Zentralme-

* pftb: Perfluoro-*tert*-butoxy (C(CF₃)₃)

tall zu den Kohlenstoffkernen der Imingruppen, der *ortho*-Position der Phenylsubstituenten und der 2,6-Positionen des Pyridinrings zu beobachten ($J_{103\text{Rh}, 13\text{C}} = 2\text{-}3\text{ Hz}$).

Vom Azidokomplex **18^d-Rh** konnten Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ortep-Darstellung der Struktur ist in Abbildung 3.7 wiedergegeben, ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt. Der Komplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Molekül Toluol in der asymmetrischen Einheit.

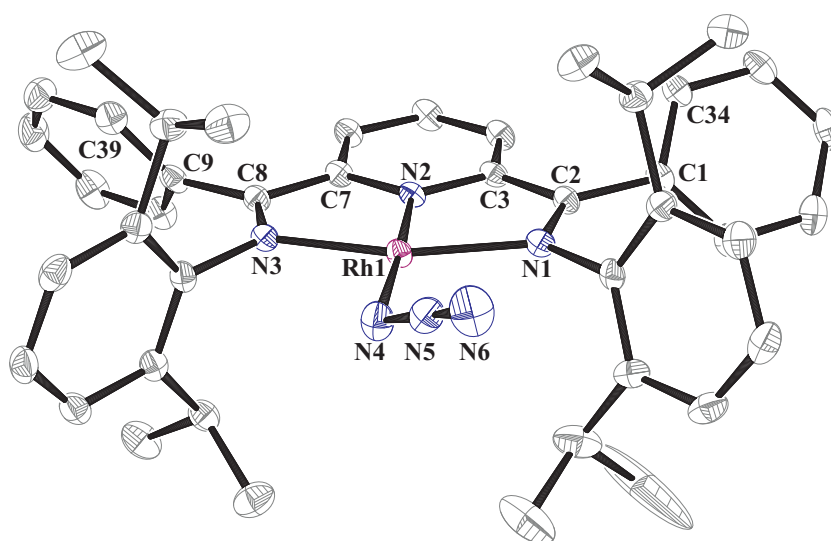


Abbildung 3.7.: Kristallstruktur des Komplexes **18^d-Rh** (Ortep-Darstellung; 50%). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und das co-kristallisierte Lösungsmittelmolekül nicht dargestellt.

Tabelle 3.3.: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **18^d-Rh**.^a

Rh1-N1	2.040(2)	Rh1-N2	1.903(2)
Rh1-N3	2.0477(19)	Rh1-N4	2.046(2)
N4-N5	1.201(3)	N5-N6	1.169(3)
N1-C2	1.334(3)	C2-C3	1.464(3)
N3-C8	1.323(3)	C7-C8	1.468(3)
N1-Rh1-N3	159.03(8)	N2-Rh1-N4	177.28(9)
N1-Rh1-N2	79.50(8)	N2-Rh1-N3	79.55(8)
N1-Rh1-N4	103.05(8)	N3-Rh1-N4	97.88(8)
Rh1-N4-N5	128.11(16)	N4-N5-N6	175.7(3)
N1-Rh1-N4-N5	33.1(3)	C34-C1-C2-N1	-128.8(3)
C39-C9-C8-N3	63.6(3)		

^a geschätzte Standardabweichung in Klammern

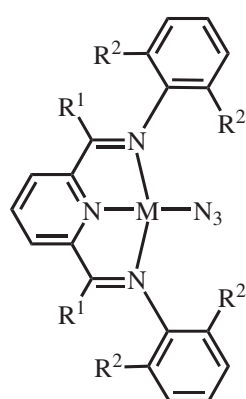
Das Rhodiumzentrum ist pseudo quadratisch-planar koordiniert (Winkelsumme: 360°). Der Abstand vom Azidoliganden zum Zentralmetall Rh1-N4 ist mit $2.046(2)$ Å länger als in anderen in dieser Arbeitsgruppe strukturell charakterisierten analogen Iridium- und Rhodiumkomplexen (1.987 bis 2.030 Å),^{98,99,163} liegt aber in der selben Größenordnung. In der Cambridge Structural Database (CSD) ist nur ein weiterer Rhodium(I)-Komplex mit einem terminalen Azidoliganden hinterlegt. Bei diesem Komplex beträgt die Rhodium-Stickstoffbindungs-länge 2.08 Å¹⁶⁴ und ist damit etwas länger als in den hier verwendeten PDI-Systemen. Für Rhodiumazidokomplexe mit anderen Oxidationsstufen oder Koordinationsgeometrien wurden Rh-N-Abstände von terminalen Azidoliganden zwischen 2.038 bis 2.180 Å bestimmt.¹⁶⁵⁻¹⁷⁰ Die Abstände im Azidoliganden sind mit $1.201(3)$ Å (N4-N5) und 1.169 Å (N5-N6) im oberen Bereich von bekannten Übergangsmetallkomplexen mit terminalem Azidoliganden,¹⁶² aber gut vergleichbar mit den Bindungslängen in den bereits erwähnten PDI-Rh(I)- und -Ir(I)-Azidokomplexen.^{98,99,163} Dass die größere Bindungslänge hierbei am metallgebundenen Stickstoffatom gefunden wird, steht im Einklang mit den folgenden beiden Resonanzformen: $M-\bar{N}^- - \overset{+}{N} \equiv N | \longleftrightarrow M-\bar{N} = \overset{+}{N} = \bar{N}^-$.¹⁷¹ In Azidoverbindungen von Übergangsmetallen gilt diese Regel allerdings nicht so streng, wie für kovalente oder ionische Azide.¹⁶² Das Stickstoffatom N5 kann damit aber als sp-hybridisiert angesehen werden und der Azidoligand ist entsprechend annähernd linear (N4-N5-N6 $175.7(3)^\circ$). Der Winkel am metallgebundenen Stickstoffatom N4 deutet mit Rh1-N4-N5 $128.11(16)^\circ$ auf eine sp²-Hybridisierung dieses Atoms hin. Der Azidoligand ist im Gegensatz zu den oben vorgestellten Hydroxidoliganden nicht in der Ebene des PDI-Liganden lokalisiert, sondern um $33.1(3)^\circ$ (N1-Rh1-N4-N5) aus dieser abgewinkelt. Bei den bereits erwähnten analogen Iridium- und Rhodiumazidokomplexen^{98,99,163} wurden sowohl Anordnungen in der Ebene des PDI-Liganden, als auch leicht aus der Ebene gedrehte Konformationen beobachtet. Da der Azidoligand nicht senkrecht zur Ebene des PDI-Liganden steht, ist er nach wie vor in Richtung einer der Arylgruppen orientiert und es können analog zu den oben erwähnten Methoxidokomplexen leicht unterschiedliche Winkel zwischen den Iminstickstoffatomen und dem metallgebundenen Azidostickstoffatom (N1-Rh1-N4 $103.05(8)^\circ$ und N3-Rh1-N4 $97.88(8)^\circ$) beobachtet werden. Der Unterschied ist jedoch weniger stark ausgeprägt als in den Methoxidoverbindungen. Im Gegensatz zu der zeitgemittelten C_{2v}-Symmetrie, die durch Interpretation der ¹H-NMR-spektroskopischen Daten für den Komplex **18^d-Rh** bestimmt wurde, kann in der Festkörperstruktur des Komplexes **18^d-Rh** keine Symmetrie beobachtet werden. Durch DFT-Rechnungen für analoge Kom-

plexe konnte bereits gezeigt werden, dass diese Diskrepanz sowohl durch eine Rotation um die M1-N4 Bindung, als auch durch eine „Scheibenwischerbewegung“ des Azidoliganden mit niedrigen Barrieren erklärt werden kann.^{98,163}

Aus den Iridiumazidokomplexen **18^b-Ir** und **18^c-Ir** können durch Thermolyse unter milden Bedingungen im Festkörper durch Abspaltung von Distickstoff die analogen Nitridokomplexe **8^b-Ir** und **8^c-Ir** dargestellt werden.^{98,112} Für den Iridiumkomplex **18^a-Ir** sowie einen analogen Rhodiumkomplex **18^c-Rh** (nicht abgebildet, siehe Kap. 1.4) konnten durch Thermolyse keine Nitridokomplexe erhalten werden. Auf diesen Unterschied soll im nächsten Kapitel durch Vergleich der thermischen Stabilitäten der Azidokomplexe **18^a-Ir**, **18^b-Ir**, **18^c-Ir** sowie **18^d-Rh** näher eingegangen werden.

4. Vergleich der thermischen Stabilität verschiedener Azidokomplexe

Wie in Kapitel 1.4 bereits ausgeführt, hat Schöffel die Thermolyse von Rhodium- und Iridiumazidokomplexen **18^c-Rh** und **18^c-Ir** (Ligand **c**) untersucht.^{98,99,108} Thermoanalytische Messungen zeigen, dass im Iridiumazidokomplex **18^c-Ir** bei ~75 °C die Abspaltung von Distickstoff einsetzt (Minimum des DSC-Signals: 120 °C) und der Nitridokomplex **8^c-Ir** gebildet wird. Ab ~145 °C (Minimum des



	R ¹	R ²	M
18^c-Rh ¹⁰⁸	Me	ⁱ Pr	Rh
18^d-Rh ⁹⁹	Ph	ⁱ Pr	Rh
18^a-Ir	Me	Me	Ir
18^b-Ir ¹¹²	Me	Cl	Ir
18^c-Ir	Me	ⁱ Pr	Ir

Abbildung 4.1.: Untersuchte Azidokomplexe.

der Temperatur für die Distickstoffabspaltung aus dem Rhodiumazidokomplex **18^c-Rh**, sodass auch dieser Ligand vermutlich nicht geeignet ist, um einen analogen Rhodiumnitridokomplex zu isolieren.

Bei der „Tuck-In“-Bildung muss sich der Arylring durch Rotation um die N_{Imin}-C_{Aryl}-Bindung nahezu coplanar zum Pyridinring des PDI-Liganden anordnen (Abb. 4.2). Es lag daher nahe, eine solche Orientierung durch größere Substituenten zu erschweren. In dieser Arbeit wurde der Ligand **d** verwendet, welcher Phenylringe anstelle der Methylgruppen an der Ketiminfunktion trägt. Die

DSC-Signals: 170 °C) findet dann eine C–H-Aktivierung unter Bildung des „Tuck-In“-Komplexes **11^c-Ir** (vergl. Kap. 1.4) statt. In der analogen Rhodiumverbindung wird die N₂-Abspaltung bei 231 °C detektiert, die C–H-Aktivierung bei 246 °C. Aufgrund der geringen thermischen Separation dieser Prozesse gelingt es nicht, den Rhodiumnitridokomplex durch Thermolyse darzustellen. In Vorarbeit zu dieser Arbeit wurde der Ligand **b** verwendet, der Chlorreste anstelle der *iso*-Propylsubstituenten in den 2,6-Positionen der Arylringe hat. Für den entsprechenden Iridiumazidokomplex **18^b-Ir** konnte gezeigt werden, dass die intramolekulare Zersetzungsreaktion des gebildeten Nitridokomplexes **8^b-Ir** bei einer etwas höheren Temperatur (196 °C) als für den ⁱPr-substituierten Komplex **18^c-Ir** stattfindet.¹¹² Dies liegt aber immer noch unterhalb

C–H-Aktivierung an der dem Nitridostickstoff zugewandten *iso*-Propylgruppe sollte damit erschwert werden.

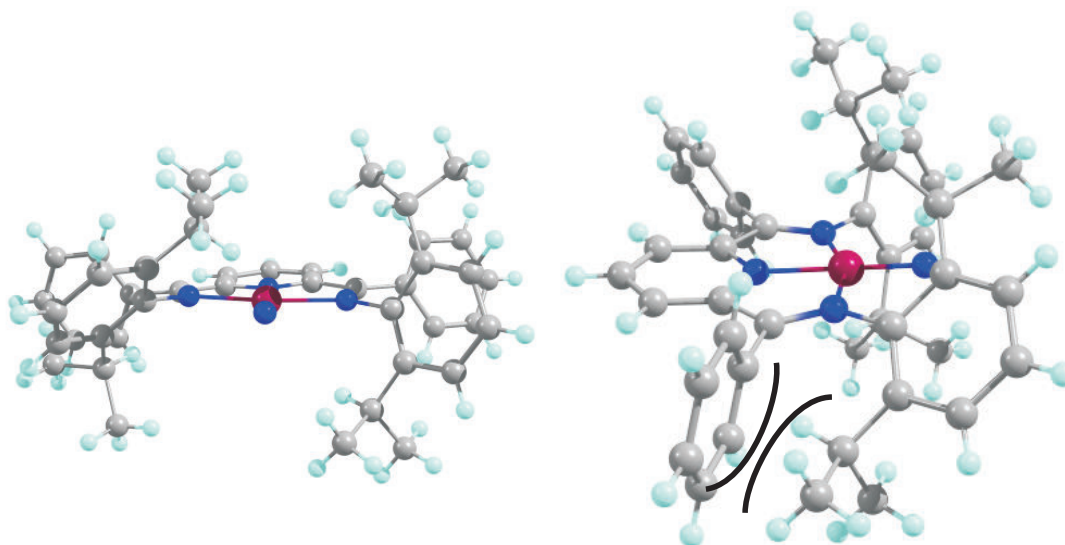


Abbildung 4.2.: Sterische Abstoßung durch die Phenylringe. Links: Frontansicht, rechts: Seitenansicht.

Zusätzlich wurde auch der Komplex **18^a-Ir** thermoanalytisch vermessen, um einen Azidokomplex zu untersuchen, dessen 2,6-Dimethylreste der Phenylringe einen vergleichbaren sterischen Anspruch wie die Chlorsubstituenten von Verbindung **18^b-Ir** haben.

In Abbildung 4.3 sind die Resultate der Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermoanalyse (DTA) des Rhodiumazidokomplexes **18^d-Rh** gezeigt. Zusätzlich wurden flüchtige Abspaltungsprodukte im Trägergas massenspektrometrisch untersucht. Im Bereich zwischen 100 und 153 °C ist in der DTA eine leicht endotherme Reaktion mit einem Maximum bei 137 °C zu beobachten. In diesem Temperaturbereich findet ein Massenverlust von ~2.18% statt, der deutlich unter dem berechneten Wert von 3.73% für die Abspaltung von Distickstoff aus dem Komplex **18^d-Rh** liegt. In den Massenspektren können keine Signale für N_2^+ ($m/z = 28$) und N_2^{2+} ($m/z = 14$) beobachtet werden. Stattdessen werden unter anderem Signale bei $m/z = 91$ und 92 beobachtet, welche auf co-kristallisiertes (vergl. Kap. II) Toluol (C_7H_8^+ (M) und $[\text{M} + \text{H}]^+$) schließen lassen.¹⁷² Trotz langem Trocknen des isolierten Komplexes im Vakuum konnte dieses DTA-Signal in zwei unabhängigen Messungen aus unterschiedlichen Reaktionsansätzen reproduziert werden, wobei in der zweiten Messung das Maximum zu einer etwas tieferen Temperatur ($T_{max} = 104$ °C) verschoben ist.

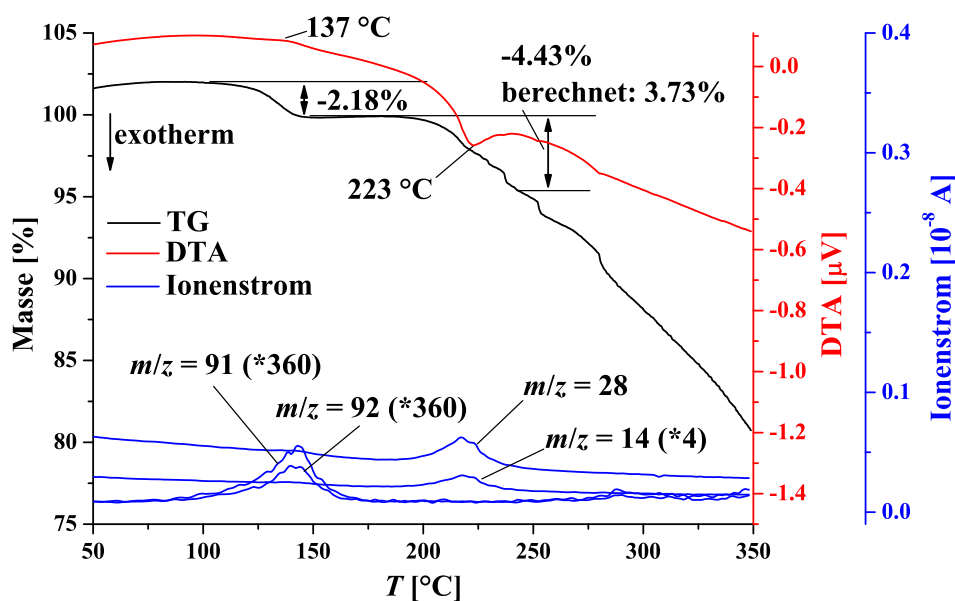


Abbildung 4.3.: TG/DTA-MS zwischen 50 und 350 °C vom Komplex **18^d-Rh**.

In einem Temperaturbereich zwischen 197 und 240 °C (Minimum: 223 °C) kann in der DTA ein zweites Signal beobachtet werden. Anhand des kontinuierlichen Massenverlustes oberhalb von 200 °C deutet sich eine allgemeine Zersetzung des Komplexes an. Der Wert für den Massenverlust dieser exothermen Reaktion kann daher nur abgeschätzt werden, stimmt mit ~4.43% aber gut mit den für die Abspaltung von Distickstoff aus dem Komplex **18^d-Rh** berechneten 3.73% überein. In den Massenspektren des Trägergasstroms können in diesem Temperaturbereich Signale bei $m/z = 28$ und 14 für N_2^+ und N_2^{2+} beobachtet werden.

Die Thermolyse des Rhodiumazidokomplexes **18^d-Rh** wurde außerdem mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) untersucht. In Abbildung 4.4 sind die Ergebnisse der Messung grafisch dargestellt. Auch hier wird eine endotherme Reaktion in einem Temperaturbereich zwischen 120 und 160 °C (Maximum: 147 °C) beobachtet. Dieses Signal wird aufgrund der TG/DTA-MS-Analyse der Verdampfung von Lösungsmittelresten (vornehmlich Toluol) zugeordnet. Eine zweite, exotherme Reaktion findet in einem Bereich zwischen 180 und 244 °C statt. Aus der Integration dieses Signals lässt sich eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H = 36$ kcal/mol bestimmen.* Dies stimmt mit dem Wert überein, der für den analogen Rhodiumazidokomplex **18^c-Rh** bestimmt wurde

* Da die genaue Menge an Lösungsmittelresten nicht bekannt ist, kann dieser Wert aber nicht als exakt angesehen werden.

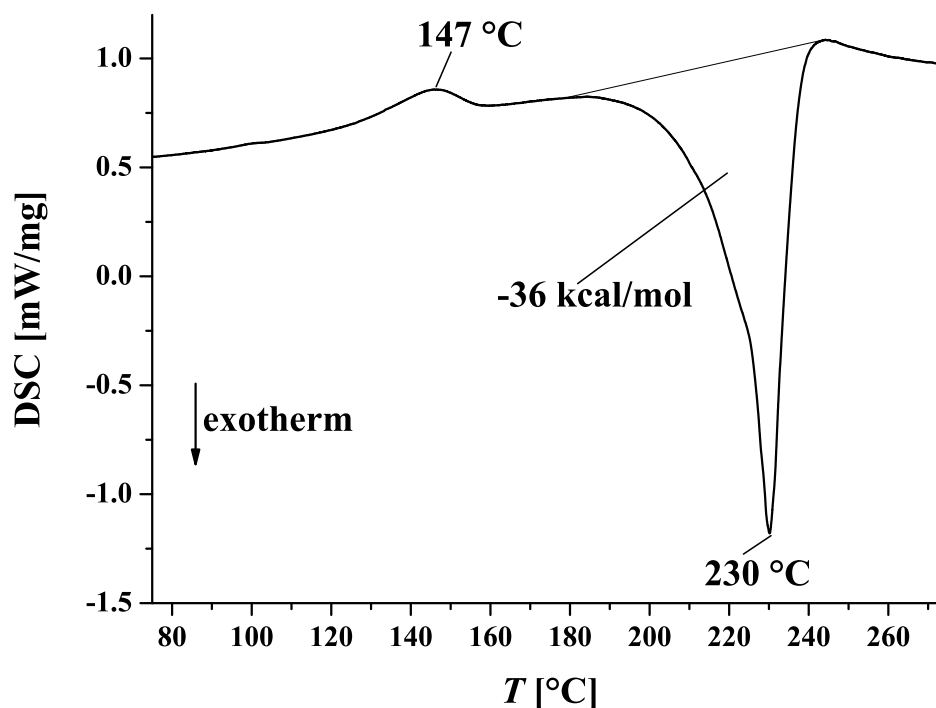


Abbildung 4.4.: DSC-Kurve zwischen 75 und 275 °C des Komplexes **18^d-Rh**.

(Tab. 4.1). Für den Komplex **18^c-Rh** konnte gezeigt werden, dass die N₂-Abspaltung und die C–H-Aktivierung gleichzeitig stattfinden und die bestimmte Enthalpie der Summe aus beiden Reaktionsenthalpien entspricht. Für den Komplex **18^d-Rh** konnte das Reaktionsprodukt der Thermolyse im Rahmen dieser Arbeit nicht isoliert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum einer Probe, die analog zur Synthese des Rhodium-“Tuck-In“-Komplexes **11^c-Rh**^{98,108} für fünf Tage im Vakuum bei 150 °C thermolysiert wurde, deutet mit einer Vielzahl von Multipletts auf mehrere Reaktionsprodukte hin (vgl. Abb. III.X im Anhang). Die bestimmten Reaktionsenthalpien für die Thermolyse der Komplexe **18^c-Rh** und **18^d-Rh** sind vergleichbar. Es kann daher angenommen werden, dass die Distickstoffabspaltung und intramolekulare Zersetzungsreaktion(en) auch bei Verbindung **18^d-Rh** thermisch nicht separiert sind. Der Ligand **d** führt folglich nicht zur gewünschten Stabilisierung des entsprechenden Nitridokomplexes.

Zusätzlich wurde der 2,6-dimethylarylsubstituierte Iridiumazidokomplex **18^a-Ir** thermoanalytisch untersucht. In Abbildung 4.5 sind die Resultate der Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse des Iridiumazidokomplexes **18^a-Ir** gezeigt. Zusätzlich wurden flüchtige Abspaltungsprodukte im Trägergas massenspektrometrisch untersucht.

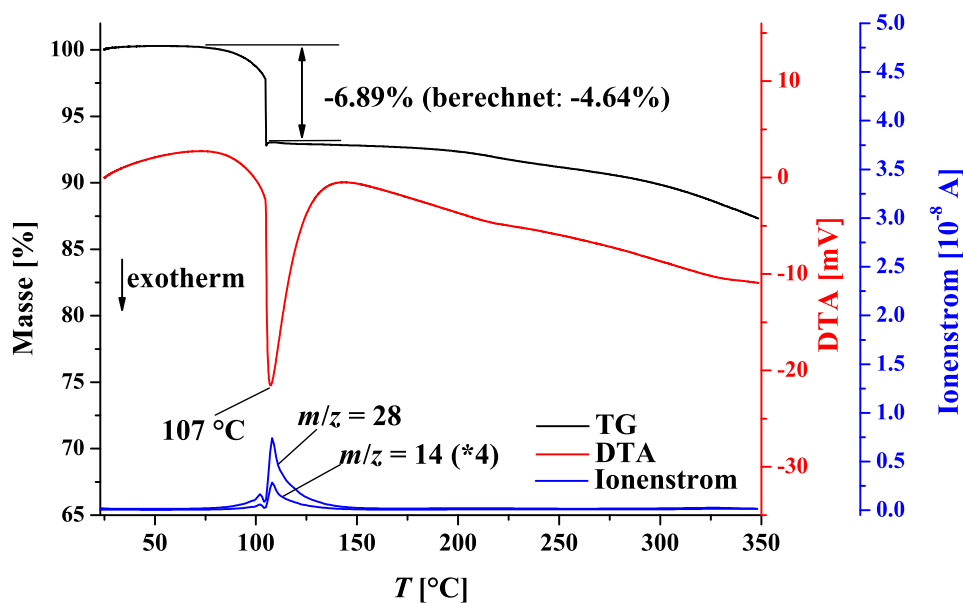


Abbildung 4.5.: TG/DTA-MS des Komplexes **18^a-Ir** zwischen 20 und 350 °C.

In der DTA-Kurve ist ein Signal mit einem Minimum bei 107 °C zu erkennen. Diese exotherme Reaktion setzt bei ~77 °C ein und ist mit einem Massenverlust von 6.89% verbunden. Dies liegt oberhalb des berechneten Wertes von 4.64% für die Abspaltung von Distickstoff. In den Massenspektren des Trägergasstroms können in dem Temperaturbereich dieser Reaktion (77 bis 141 °C) Signale bei $m/z = 28$ und 14 für N_2^+ und N_2^{2+} beobachtet werden. Dies lässt darauf schließen, dass in diesem Temperaturbereich die Abspaltung von Distickstoff aus dem Azidokomplex **18^a-Ir** stattfindet.

Die DSC-Kurve des Komplexes **18^a-Ir** ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Hier ist das Minimum der Reaktion bei 112 °C zu beobachten. Um die Daten besser mit dem Azidokomplex **18^b-Ir** vergleichen zu können, der einen chloresubstituierten PDI-Liganden trägt, ist in Abbildung 4.6 auch die DSC-Kurve von Verbindung **18^b-Ir** dargestellt. Auch hier kann ein exothermes Signal mit einem Minimum bei 114 °C beobachtet werden, das der Abspaltung von Distickstoff aus dem Azidokomplex **18^b-Ir** unter Bildung des analogen Nitridokomplexes **8^b-Ir** zugeordnet wird.¹¹² Aus der Integration dieses Signals wurde eine Reaktionsenthalpie von -11.5 kcal/mol bestimmt. Im Unterschied dazu kann für die Reaktion des Azidokomplexes **18^a-Ir** in diesem Temperaturbereich eine Reaktionsenthalpie von -35.2 kcal/mol berechnet werden. Dieser Wert stimmt wiederum gut mit der Enthalpie überein, welche für die N_2 -Abspaltung und gleichzeitige „Tuck-

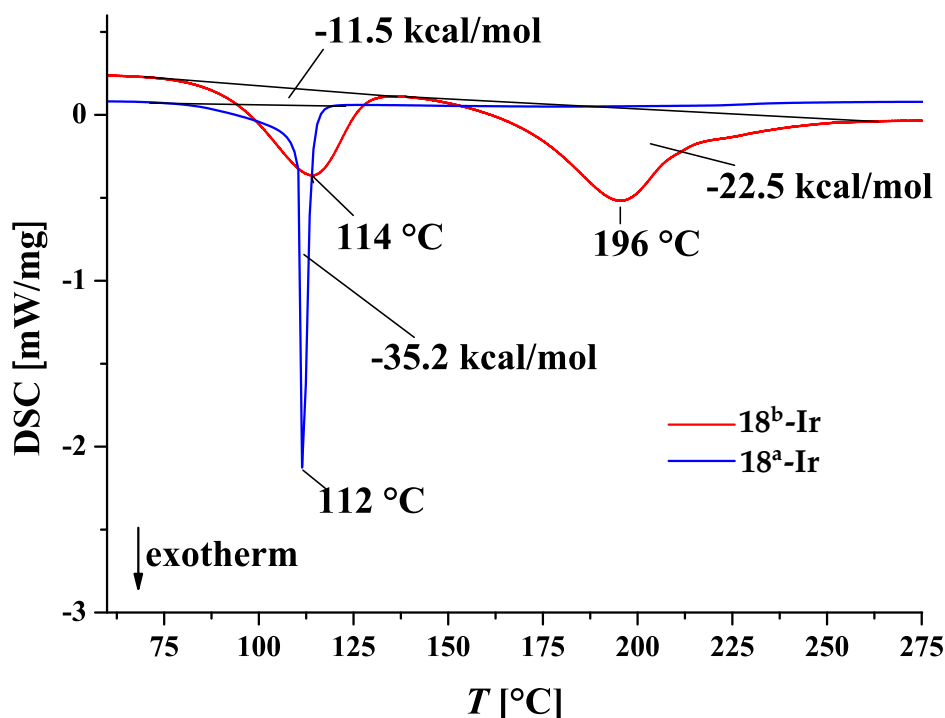


Abbildung 4.6.: DSC-Kurven der Komplexe 18^a-Ir und 18^b-Ir ¹¹² zwischen 60 und 275 °C.

In“-Bildung aus dem Komplex 18^c-Rh bestimmt werden konnte.^{98,108} Dies gibt einen Hinweis darauf, dass auch für den Iridiumazidokomplex 18^a-Ir beide Prozesse thermisch nicht separiert sind. Entsprechend kann in der DSC-Kurve des Komplexes 18^a-Ir kein zweites Signal beobachtet werden. Im Unterschied dazu findet die Zersetzungsreaktion des Nitridokomplexes 8^b-Ir erst bei etwa 150 °C statt.

Das Reaktionsprodukt der Thermolyse des Azidokomplexes 18^a-Ir konnte nicht eindeutig identifiziert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer bei 90 °C im Vakuum thermolysierten Probe konnte eine Vielzahl von Signalen beobachtet werden, sodass von mehr als einem Reaktionsprodukt auszugehen ist (vergl. Abb. III.XII im Anhang). So sind im Bereich zwischen 7.5 und 9 ppm mindestens zehn sich teilweise überlagernde Signale zu beobachten. In diesem Bereich der chemischen Verschiebung werden typischerweise die Protonen der Pyridineinheit detektiert. Wurde die Probe bei tiefen Temperaturen durch Kondensation von THF- d_8 bei -196 °C zum Thermolyseprodukt präpariert und bei -80 °C vermessen, sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei breite Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 25.5$ und 16.8 ppm auffällig (Abb. III.XI). Diese konnten nicht mehr beobach-

tet werden, nachdem die Probe auf Raumtemperatur aufgewärmt war. Das ^1H -NMR-Spektrum gleicht dann dem Spektrum einer Probe, die bei Raumtemperatur präpariert und gemessen wurde. Auch wenn über die genaue Konstitution des Produktes keine Aussage gemacht werden kann, so scheint sich zunächst ein paramagnetisches Produkt zu bilden, welches in Lösung bei Raumtemperatur weiter zu diamagnetischen Produkten reagiert.

Die Charakterisierung des Reaktionsproduktes des zweiten Thermolyseschlittes des chloresubstituierten Azidokomplexes **18^b-Ir** gestaltete sich ebenfalls schwierig. Da die gebildete Verbindung annähernd unlöslich in organischen Lösungsmitteln ist, konnte keine NMR-spektroskopische Charakterisierung vorgenommen werden. Das UV/vis-Spektrum, welches als KBr-Pressling aufgenommen wurde, war nicht informativ. Im IR-Spektrum kann die asymmetrische Streck-schwingung des Azidoliganden (2035 cm^{-112}) des Edukts **18^b-Ir** nicht mehr beobachtet werden. Auch die $\text{Ir}\equiv\text{N}$ -Schwingung (955 cm^{-112}) des im ersten Thermolyseschlitt gebildeten Nitridokomplexes **8^c-Ir** ist nur mit sehr kleiner Intensität zu beobachten. Die Elementaranalyse einer bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ im Festkörper thermolysierten Probe des Komplexes **8^b-Ir** stimmt gut mit den Werten der Nitridoverbindung überein,* sodass auch für diesen Komplex von einer intramolekularen Zersetzung ausgegangen werden muss.

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse früherer und der im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten DSC-Messungen zusammengestellt.

Tabelle 4.1.: Minima (T_{min}) und Enthalpien (ΔH) der Reaktionen bei der Thermolyse verschiedener Azidokomplexe bestimmt aus DSC-Messungen.

	N ₂ -Abspaltung		„Tuck-In“-Bildung	
	T_{min} [°C]	ΔH [kcal/mol]	T_{min} [°C]	ΔH [kcal/mol]
$[\text{Ir}(\text{Me}_2\text{Me}_4\text{N}_3)\text{N}_3]$	112	-35*	112	-35*
$[\text{Ir}(\text{Me}_2\text{Cl}_4\text{N}_3)\text{N}_3]^\ddagger$	114	-11.5	196	-22.5
$[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{N}_3]^\dagger$	122	-6	173	-21
$[\text{Rh}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{N}_3]^\dagger$	231	-36*	246	-36*
$[\text{Rh}(\text{Ph}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{N}_3]$	230	-36*	230	-36*

* N₂-Abspaltung und „Tuck-In“-Bildung zusammen.

† Daten aus den Referenzen^{98,99,108}

‡ Daten aus der Referenz¹¹²

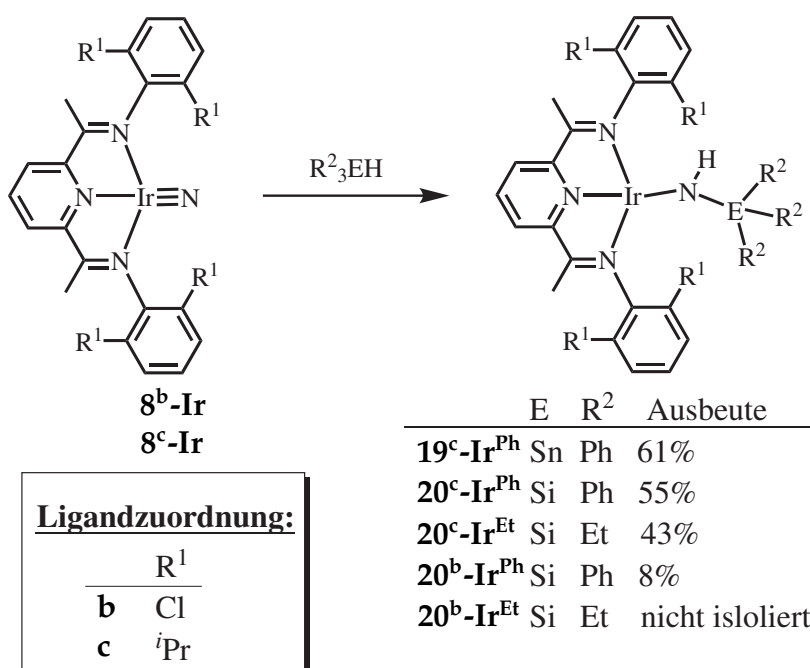
* **Elementaranalyse** ($\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{IrN}_4$)(**8^b-Ir**) ber. C 38.37%, H 2.34%, N 8.25%
gef. C 38.72%, H 2.44%, N 8.43%

Alle drei Iridiumazidokomplexe spalten zwischen 112 und 122 °C Distickstoff ab, sodass die drei verschiedenen PDI-Liganden auf diesen Prozess nur einen geringen Einfluss haben. Für den Iridiumazidokomplex **18^a-Ir**, dessen PDI-Ligand Methylsubstituenten in den 2,6-Positionen der Arylringe trägt, setzt die intramolekulare Zersetzungsreaktion des gebildeten Nitridokomplexes ebenfalls bei knapp über 100 °C ein, sodass letzterer nicht isoliert werden kann. Werden hingegen *iso*-Propylgruppen verwendet (Komplex **18^c-Ir**), verschiebt sich die Zersetzungsreaktion zu höheren Temperaturen (~170 °C). Die merkliche Separierung der N₂-Abspaltung und der „Tuck-In“-Bildung erlaubt die Isolierung des Iridiumnitridokomplexes **8^c-Ir**. Die Verwendung von Chlorsubstituenten anstelle der ⁱPr-Gruppen erschwerte die intramolekulare Zersetzung nur wenig (Minimum des DSC-Signals: 196 °C). Allerdings war somit die Isolierung eines Iridiumnitridokomplexes (**8^b-Ir**) möglich, der einen PDI-Liganden mit geringerem sterischen Anspruch trägt. Bei den Rhodiumazidokomplexen **18^c-Rh** und **18^d-Rh** erfordert die thermische Distickstoffabspaltung deutlich mehr Energie und findet erst oberhalb von 200 °C statt. Bei diesen Temperaturen setzt auch bereits die intramolekulare Zersetzung der gebildeten Nitridokomplexe angeregt ein. Der etwas größere sterische Anspruch der Phenylringe an den Iminfunktionen im Komplex **18^d-Rh** führt also nicht zu der Unterdrückung einer intramolekularen Zersetzung.

5. Aktivierung von molekularem Wasserstoff und verwandten Substraten

5.1. Aktivierung von Si-H- und Sn-H-Bindungen

Wie in Kapitel 1.4 ausgeführt wurde, ist der Nitridokomplex **8^c-Ir** in der Lage molekularen Wasserstoff zu aktivieren. Als Mechanismus konnte mittels DFT-Rechnungen ein direkter, nukleophiler Angriff des Wasserstoffmoleküls am Nitridoliganden vorgeschlagen werden.^{98,99} Weiterhin konnte gezeigt werden, dass Triphenylstannan unter Aktivierung der polaren Sn–H-Bindung an das Nitridostickstoffatom addiert. Dies führt zur Bildung eines (PDI)Ir–N(H)–SnR₃ Komplexes **19^c-Ir^{Ph}**.¹¹² Aufgrund der Analogie der Produktbildung des Amido- **9^c-Ir** und des Stannylamidokomplexes **19^c-Ir^{Ph}** wurde auch die Aktivierung von Si–H-Bindungen untersucht. Im Reaktionsschema 5.1 ist die Reaktion der Komplexe **8^b-Ir** und **8^c-Ir** mit Silanen bzw. Stannanen wiedergegeben.



Reaktionsschema 5.1: Reaktion der Nitridokomplexe **8^b-Ir** und **8^c-Ir** mit Stannanen bzw. Silanen.

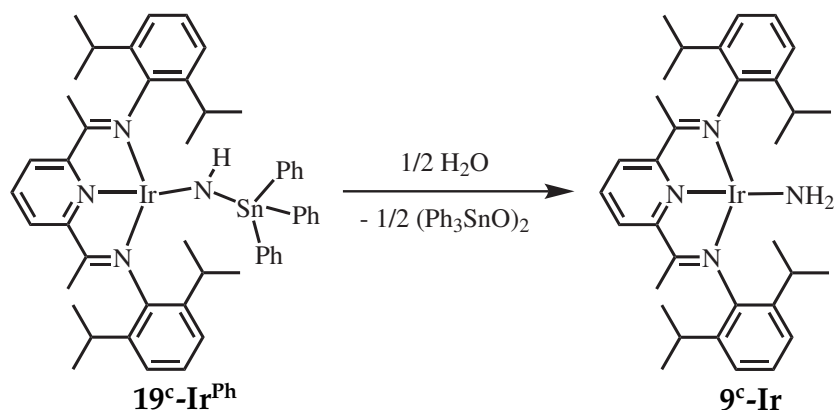
Im Unterschied zur Umsetzung des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit Triphenylzinnhydrid, bei der die Reaktion bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen und

nur ein Äquivalent für einen quantitativen Umsatz erforderlich ist,¹¹² verlaufen die Reaktionen mit Triphenyl- und Triethylsilan bei Raumtemperatur deutlich langsamer. Es sind 20-30 Äquivalente erforderlich, um innerhalb weniger Stunden einen quantitativen Umsatz zu erreichen. Für die Resonanzen der Protonen an den Resten der Silylgruppen in den gebildeten Komplexen kann eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zum jeweiligen freien Silan beobachtet werden. So liegt z. B. das Triplett der CH₃-Gruppe der Ethylsubstituenten im freien Silan bei $\delta = 0.99$ ppm und wird im Komplex **20^c-Ir^{Et}** bei $\delta = 0.54$ ppm (THF-*d*₈) beobachtet. Wie für den Stannylamidokomplex **19^c-Ir^{Ph}** bereits beschrieben wurde,¹¹² deutet die Analyse der ¹H-NMR-spektroskopischen Daten der Reaktionsprodukte auch hier auf die Bildung von C_{2v}-symmetrischen Produkten hin. Dies zeigt sich daran, dass nur eine Resonanz für alle vier Methingruppen beobachtet werden kann. Weiterhin konnten breite Singuletts beobachtet werden ($\delta_{1H} = 7.59$ (**20^c-Ir^{Ph}**), 7.54 (**20^c-Ir^{Et}**) ppm), für die eine ¹J-Kopplung zu einem Stickstoffatom in heteronuklearen Korrelationsexperimenten (¹H,¹⁵N-HSQC) nachgewiesen werden konnte ($\delta_{15N} = 97$ (**20^c-Ir^{Ph}**), 130 (**20^c-Ir^{Et}**) ppm),* was auf eine Amidfunktionalität hinweist. Die Anwesenheit eines Siliziumatoms in räumlicher Nähe des Amidprotons konnte durch ¹H,²⁹Si-HMBC Experimente bestätigt werden ($\delta_{29Si} = -12$ (**20^c-Ir^{Ph}**), 15 (**20^c-Ir^{Et}**) ppm). Die Hochfeldverschiebung von der alkyl- zur arylsubstituierten Verbindung stimmt gut mit den ²⁹Si-NMR-Verschiebungen der freien Silane überein (Ph₃SiH: -12 ppm; Et₃SiH: 15 ppm).¹⁷³ Weiterhin wird in freien Silanen eine Tieffeldverschiebung beobachtet, wenn das Silizium-gebundene Proton gegen eine Amidfunktion getauscht wird ($\delta_{29Si} = -16$ ((CH₃)₃SiH) bzw. 2 ppm ((CH₃)₃SiNH-*n*-C₄H₉)).¹⁷³ Für die Reaktionen des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit Triphenyl- und Triethylsilan liegt also in Analogie zur Umsetzung mit Triphenylstannan die Bildung von Silylamidokomplexen nahe. Alle drei Reaktionen verlaufen quantitativ (siehe unten), wobei sich der bekannte Amidokomplex [Ir(ⁱPr₄N₃)NH₂] **9^c-Ir** als Nebenprodukt bildet. Allerdings konnten die Reaktionsprodukte nach Umkristallisieren nur in Ausbeuten zwischen 40 und 60% analysenrein isoliert werden.

Während der Amidokomplex **9^c-Ir** bei der Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit Silanen nur in Spuren gebildet wird, liegt der Anteil bei der Reaktion mit Ph₃SnH bei ~6%. Da für Zinnhydride bekannt ist, dass sie Radikalreaktionen eingehen,¹⁷⁴ legt dies eine partielle Wasserstoffatomabstraktion von zwei Äquivalenten Ph₃SnH mit anschließender Rekombination der gebildeten Zinnradikale

* NH₃-Skala: $\delta_{15N}(\text{NH}_3)_1 = \delta_{15N}(\text{MeNO}_2)_1 - 380$ ppm

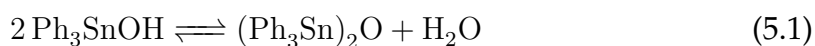
($2 \text{ Ph}_3\text{Sn}\cdot \rightarrow \text{Ph}_3\text{SnSnPh}_3$) nahe. Eine Verdopplung der Zinnhydridäquivalente erhöhte zwar den Anteil des Amidokomplex **9^c-Ir** auf ~11%, führte aber nicht dazu, dass dieser primär gebildet wurde und selbst die Umsetzung mit 5 bis 20 Äquivalenten Ph_3SnH führte nicht zur ausschließlichen Bildung des Amidokomplexes **9^c-Ir**. Mit Hilfe einer ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionsprodukte konnte hierbei vielmehr die Bildung eines weiteren Iridium-PDI-Komplexes beobachtet werden, dessen genaue Konstitution bislang aber nicht gesichert werden konnte. Für diese Verbindung werden zwei (Pseudo)Septetts mit einem Intergalverhältnis von ca. 1:1 im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet. Außerdem können vier Dubletts für die Methylgruppen der *iso*-Propylfunktionen beobachtet werden, wobei sich zwei dieser Signale zu einem Pseudotriplett überlagern. Die Integrale dieser Resonanzen deuten auf jeweils sechs (Dublett) bzw. zwölf (Pseudotriplett) Protonen hin. Resonanzen für die Iminmethylgruppen konnten nicht eindeutig identifiziert werden. Während die isolierten Silylamidokomplexe in Lösung ausreichend inert sind, konnten selbst vom isolierten, analysereinen Stannylamidokomplex keine spektroskopischen Daten ohne Spuren der Amidoverbindung **9^c-Ir** erhalten werden. Dies ließ auf eine partielle Hydrolyse durch Wasserspuren im Lösungsmittel und/oder von der Glaswand schließen. Die Umsetzung des Stannylamidokomplexes **19^c-Ir^{Ph}** mit Wasser unterstützte diese Annahme (Rkt. 5.2).



Reaktionsschema 5.2: Reaktion des Stannylamidokomplexes **19^c-Ir^{Ph}** mit Wasser.

Hierbei konnte eine zügige Reaktion zum Amidokomplex **9^c-Ir** durch Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten beobachtet werden. Formal wird hierbei zunächst Triphenylstannyloxyd gebildet. Allerdings ist bekannt, dass Stannyloxyde, abhängig von den Bedingungen, in Lösung mit den entspre-

chenden Bisstannylethern im Gleichgewicht stehen (Gl. 5.1).^{175–178}



Es wurde außerdem berichtet, dass die Zugabe von Et₂O zu einer CCl₄-Lösung von Ph₃SnOH die Kondensationsreaktion einleitet.¹⁷⁹ Um der Frage nach dem Verbleib der Stannylverbindung nachzugehen, wurden die ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopischen Daten des Reaktionsgemisches mit den Spektren von kommerziell erhältlichen Proben von Ph₃SnOH und (Ph₃Sn)₂O verglichen. Hierbei musste allerdings festgestellt werden, dass die THF-*d*₈-Lösungen dieser beiden Verbindungen identische ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren ergaben. Die Zinnverbindung, welche bei der Reaktion des Komplexes **19^c-Ir^{Ph}** mit Wasser gebildet wird, weist ebenfalls die selben ¹³C- (Abb. 5.1) und ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebungen (Abb. III.XVIII) auf.

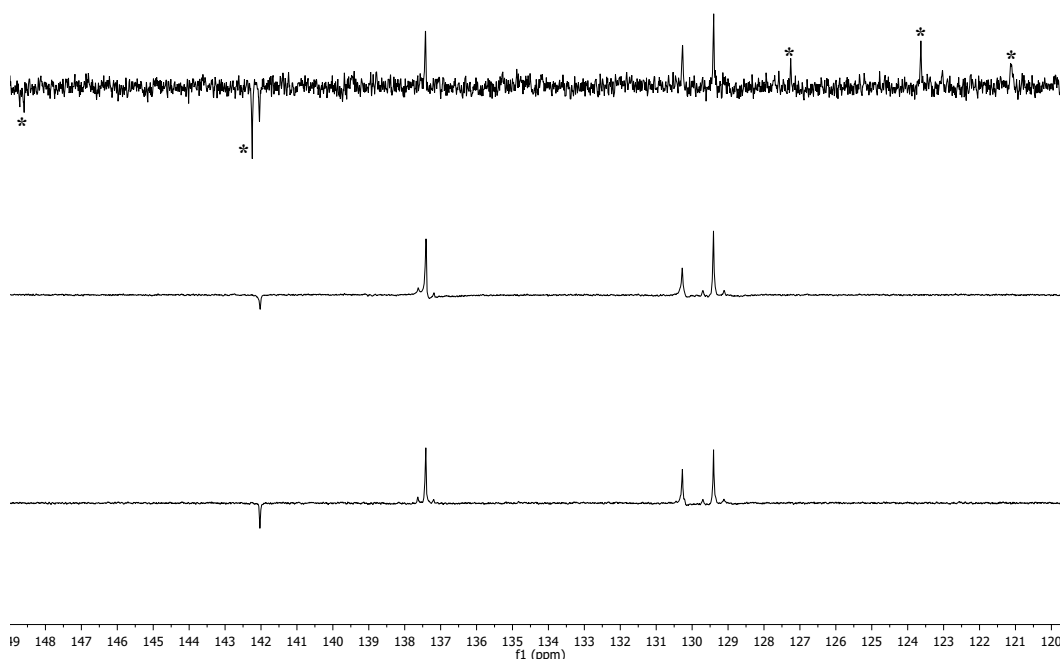


Abbildung 5.1.: Aromatischer Bereich der ¹³C-NMR-Spektren in THF-*d*₈ kommerzieller Proben von Ph₃SnOH (unten), (Ph₃Sn)₂O (Mitte) und des Produktgemisches der Reaktion **19^c-Ir^{Ph}** + H₂O (oben). Resonanzen, die dem Amidokomplex **9^c-Ir** zugeordnet werden können, sind mit einem * markiert.

Da es sehr unwahrscheinlich ist, dass beide Zinnverbindungen tatsächlich identische ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebungen haben, wurden zusätzlich die IR-

Spektren (Nujolverreibung und KBr-Presslinge) der beiden erworbenen Zinnverbindungen verglichen. Hierbei wurden die Verbindungen sowohl in ihrer erworbenen Form, als auch nach Auflösen in THF und Trocknen im Vakuum vermessen. In Abbildung 5.2 sind die entsprechenden IR-Spektren von Ph_3SnOH (Nujolverreibung) einander gegenübergestellt.

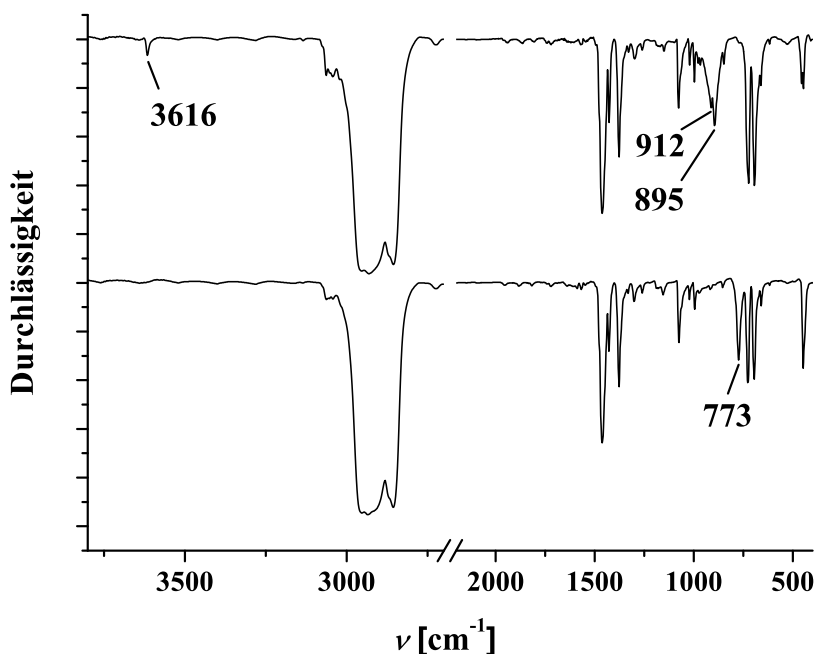


Abbildung 5.2.: Ausschnitte aus den IR-Spektren von Ph_3SnOH als Nujolverreibung. Oben: Wie erhalten. Unten: Nach Auflösen der Verbindung in THF für eine Stunde und erneutem Trocknen im Vakuum.

Die Banden bei $\nu = 912$ und 895 cm^{-1} werden in der Literatur der Triphenylzinnhydroxidverbindung zugeschrieben.^{176-178,180} Weiterhin wurden Banden oberhalb 3600 cm^{-1} der O–H Streckschwingung in Ph_3SnOH zugeordnet,¹⁷⁷⁻¹⁸⁰ dies wurde allerdings von anderen Gruppen in Frage gestellt.¹⁷⁶ Die charakteristische Bande für $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ kann bei $\nu = 773 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden.^{176-178,180} Wie in Abbildung 5.2 zu erkennen ist, können die charakteristischen Banden bei $\nu = 3600$, 912 und 895 cm^{-1} für die Hydroxidverbindung nicht mehr beobachtet werden, nachdem dieses in THF gelöst worden ist. An charakteristischen Banden wird nur noch die Bande bei $\nu = 773 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Das selbe Ergebnis wird auch bei den Messungen als KBr-Presslinge erhalten. Wie in der Literatur beschrieben,

führt hier allerdings bereits der Pressvorgang zu einer partiellen Kondensationsreaktion.¹⁸⁰ Hieraus wird klar, dass in wasserfreiem THF zwei Triphenylzinnhydroxidmoleküle zum entsprechenden Ether kondensieren. Dies erklärt, warum bereits Wasserspuren zur Bildung von detektierbaren Mengen des Amidokomplexes **9^c-Ir** führen, da ein Molekül Wasser ausreicht um zwei Moleküle der Stannylamidoverbindung zu hydrolysieren. Der Silylamidokomplex **20^c-Ir^{Et}** reagiert ebenfalls quantitativ mit Wasser zum Amidokomplex **9^c-Ir**, allerdings deutlich langsamer.

Von allen drei Produkten der Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit Triphenylzinnhydrid, sowie Triphenyl- und Triethylsilan konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Komplexe **19^c-Ir^{Ph}** und **20^c-Ir^{Ph}** kristallisieren aus einer mit Pentan überschichteten THF-Lösung bei -35 °C isostrukturell in der Raumgruppe $P2_1/c$. In Abbildung 5.3 sind die Molekülstrukturen der beiden Komplexe dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beiden Komplexe sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

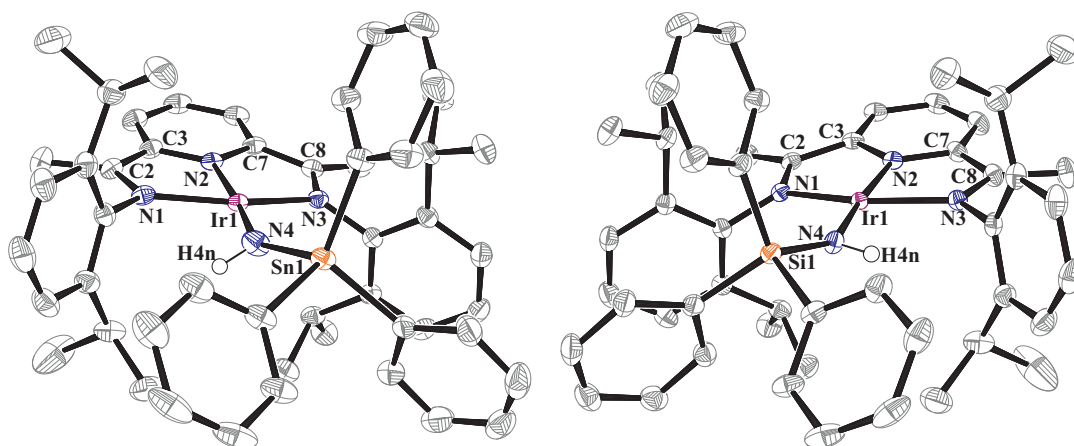


Abbildung 5.3.: Kristallstrukturen der Komplexe **19^c-Ir^{Ph}** und **20^c-Ir^{Ph}** (Ortep-Darstellung; 50%). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome und co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt.

Die Winkelsummen von 360° des jeweiligen Zentralmetalls belegen eine pseudo quadratisch-planare Koordination, mit der für Komplexe mit PDI-Liganden typischen Verzerrung hin zur vierten Koordinationsstelle (N1-Ir1-N2 und N2-Ir1-N3 < 90°). Während der Ir1-N4 Abstand im Silylamidokomplex **20^c-Ir^{Ph}** mit 1.9935(17) Å zwar kurz ist, aber dennoch im Bereich einer Einfachbindung liegt, ist die entsprechende Bindung im Stannylanalogon **19^c-Ir^{Ph}** mit 1.965(2) Å verkürzt. Die Zinn-Stickstoff- (2.014(2) Å) und die Silizium-Stickstoffabstände (1.7199(19) Å) liegen beide im Bereich von Einzelbindungen.¹⁸¹⁻¹⁸³ Die Struktur-

Tabelle 5.1.: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **19^c-Ir^{Ph}** und **20^c-Ir^{Ph}**.^a

	19^c-Ir^{Ph}	20^c-Ir^{Ph}
Ir1-N1	2.006(2)	2.0459(17)
Ir1-N2	1.9028(19)	1.9044(17)
Ir1-N3	2.033(2)	2.0230(17)
Ir1-N4	1.965(2)	1.9935(17)
N4-E1 ^b	2.014(2)	1.7199(19)
N1-C2	1.344(3)	1.337(3)
N3-C8	1.348(3)	1.331(3)
C2-C3	1.436(4)	1.431(3)
C7-C8	1.430(4)	1.433(3)
N1-Ir1-N3	157.42(8)	156.52(7)
N2-Ir1-N4	171.80(10)	171.50(8)
N1-Ir1-N2	79.06(9)	78.34(7)
N1-Ir1-N4	93.49(9)	109.64(7)
N2-Ir1-N3	78.85(8)	78.80(7)
N3-Ir1-N4	108.82(9)	93.49(7)
Ir1-N4-E1 ^b	148.18(13)	148.61(11)
Ir1-N4-H4n		105(2)
Si1-N4-H4n		105(2)
N3-Ir1-N4-E1 ^b	34.3(3)	150.9(2)

^a geschätzte Standardabweichung in Klammern

^b E1: Sn1 (**19^c-Ir^{Ph}**), Si1 (**20^c-Ir^{Ph}**)

daten des Silylamidokomplexes **20^c-Ir^{Ph}** waren von ausreichender Qualität, um das amidische Wasserstoffatom (H4n) in den Elektronendichtekarten lokalisieren zu können. Dieses wurde mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Hierbei sind insbesondere die Winkel um das Amidostickstoffatom (N4) interessant. Während die Winkel Ir1-N4-H4n und Si1-N4-H4n mit jeweils 105(2)° vergleichsweise klein sind, wurde ein großer Ir1-N4-Si1 Winkel von 148.61(11)° gefunden. Mit einer Winkelsumme von 358.61° kann von einem sp²-hybridisierten Stickstoffatom ausgegangen werden. Die Abweichung von der idealen trigonalplanaren Geometrie ist auf Abstoßung zwischen der sterisch anspruchsvollen Triphenylsilylgruppe und den Arylringen des PDI-Liganden zurückzuführen. Entsprechend werden unterschiedliche Bindungswinkel zwischen den Stickstoffatomen der Ketimino-Gruppen, Ir1 und N4 beobachtet. Der größere von beiden (N3-Ir1-N4 108.82(9)°) wird hierbei auf der Seite des Ph₃Si-Substituenten gefunden. Die gleichen Beobachtungen können für den Stanylamidokomplex **19^c-Ir^{Ph}** ge-

macht werden. In beiden Fällen ist die Ph_3Si -Gruppe um $\sim 30^\circ$ aus der quadratischen Ebene des Komplexes ausgelenkt.

Der ethylsubstituierte Silylamidokomplex $20^c\text{-Ir}^{\text{Et}}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ortep-Darstellung der Molekülstruktur ist in Abbildung 5.4 abgebildet.

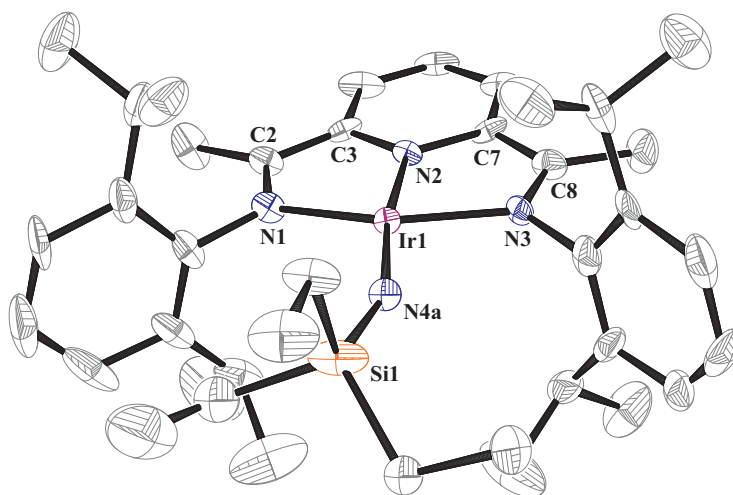


Abbildung 5.4.: Kristallstruktur des Komplexes $20^c\text{-Ir}^{\text{Et}}$ (Ortep-Darstellung; 50%). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht dargestellt. Nur eine Position der fehlgeordneten Atome wurde abgebildet.

Der Silylamidoligand weist Fehlorderungen des Stickstoffatoms (N4) und von zwei Ethylgruppen auf. Aufgrund dieser Fehlordnung und der insgesamt schlechten Strukturdaten wird an dieser Stelle auf eine Diskussion der Bindungsparameter verzichtet.

Einer besonderen Erwähnung bedarf die Reaktion des Nitridokomplexes 8^b-Ir mit Triphenyl- und Triethylsilan. Da der Nitridokomplex 8^b-Ir in organischen Lösungsmitteln wie THF nahezu unlöslich ist, konnte dieser primär über Festkörper-IR-Spektroskopie charakterisiert werden. Nähere Untersuchungen zur Reaktivität blieben bislang erfolglos.¹¹² Aufgrund der Unlöslichkeit wurde der Komplex 8^b-Ir als Feststoff mit einer Lösung des entsprechenden Silans in THF (Et_3SiH) oder Toluol (Ph_3SiH) versetzt. Hierbei konnte eine rasche Braun-/Grünfärbung der Silanlösung beobachtet werden. Nach Entfernung unlöslicher Reaktionsrückstände, zeigen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Produkte die auch für die Komplexe $20^c\text{-Ir}^{\text{Ph}}$ und $20^c\text{-Ir}^{\text{Et}}$ beobachtete Hochfeldverschiebung für die Protonen an den Alkyl- bzw. Arylresten der Silangruppe. Weiterhin konnten die

beobachteten breiten Singulets ($\delta_{1\text{H}} = 7.22$ ($20^{\text{b}}\text{-Ir}^{\text{Ph}}$), 8.06 ($20^{\text{b}}\text{-Ir}^{\text{Et}}$) ppm) den Stickstoff-gebundenen Protonen durch ^1H , ^{15}N -HSQC-Korrelationsspektroskopie ($\delta_{^{15}\text{N}} = 104$ ($20^{\text{b}}\text{-Ir}^{\text{Ph}}$), 127 ($20^{\text{b}}\text{-Ir}^{\text{Et}}$) ppm) zugeordnet werden.

Obwohl für die Reaktion des Nitridokomplexes 8^{b}-Ir mit Triphenyl- und Triethylsilan in NMR-Reaktionen durch Integration von geeigneten Resonanzen gegen Ferrocen als internem Standard Umsätze von bis zu 50% ($20^{\text{b}}\text{-Ir}^{\text{Et}}$) und 90% ($20^{\text{b}}\text{-Ir}^{\text{Ph}}$) bestimmt werden konnten, fielen die isolierten Ausbeuten deutlich geringer aus. Nur der Silylamidokomplex $20^{\text{b}}\text{-Ir}^{\text{Ph}}$ konnte analysenrein in 8%iger Ausbeute isoliert werden und wurde weiter durch ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Von Komplex $20^{\text{b}}\text{-Ir}^{\text{Ph}}$ konnten auch geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ortep-Darstellung der Molekülstruktur ist in Abbildung 5.5 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Die Bindungsparameter entsprechen im Wesentlichen denen des Silylamidokomplexes $20^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{Ph}}$ (siehe oben), weshalb auf eine ausführlichere Diskussion verzichtet wird.

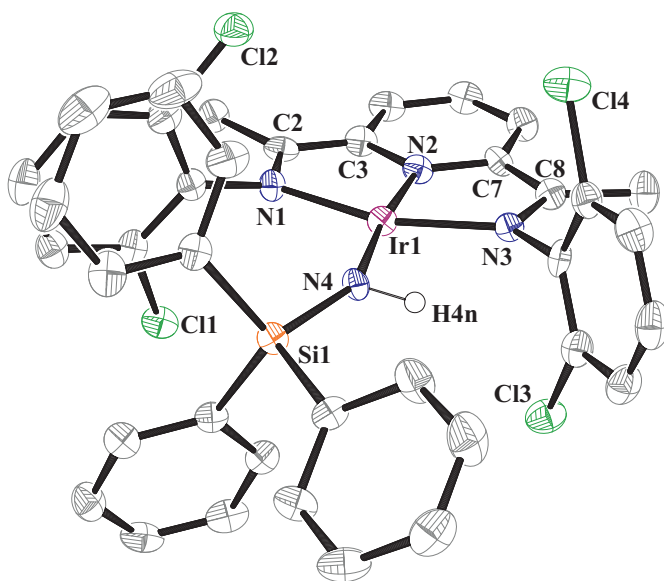


Abbildung 5.5.: Kristallstruktur des Komplexes $20^{\text{b}}\text{-Ir}^{\text{Ph}}$ (Ortep-Darstellung; 50%). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome und das co-kristallisierte Lösungsmittelmolekül nicht dargestellt.

Tabelle 5.2.: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **20^b-Ir^{Ph}**^a

Ir1-N1	2.042(6)	Ir1-N2	1.911(6)
Ir1-N3	2.006(6)	Ir1-N4	1.998(5)
N4-Si1	1.694(6)	N1-C2	1.350(9)
N3-C8	1.336(9)	C2-C3	1.416(11)
C7-C8	1.431(10)		
N1-Ir1-N3	157.2(2)	N2-Ir1-N4	173.4(3)
N1-Ir1-N2	78.7(2)	N2-Ir1-N3	78.8(2)
N1-Ir1-N4	107.9(2)	N3-Ir1-N4	94.7(2)
Ir1-N4-Si1	144.5(4)	Ir1-N4-H4n	100(7)
Si1-N4-H4n	113(7)		
N3-Ir1-N4-Si1	-166.8(6)		

^a geschätzte Standardabweichung in Klammern

Die Diskrepanz zwischen der in Lösung bei Raumtemperatur beobachteten zeitgemittelten C_{2v} -Symmetrie und der Abwesenheit von molekularer Symmetrie, die in den Kristallstrukturen der Silyl- und Stannylamidokomplexe beobachtet wird, wurde mit VT-¹H-NMR-Spektroskopie für die Amidverbindungen **20^b-Ir^{Ph}** und **19^c-Ir^{Ph}** untersucht.

Die ¹H-NMR-Spektren dieser Komplexe zeigen ein deutliches temperaturabhängiges Verhalten. Für den Silylamidokomplex **20^b-Ir^{Ph}** zeigen alle Signale

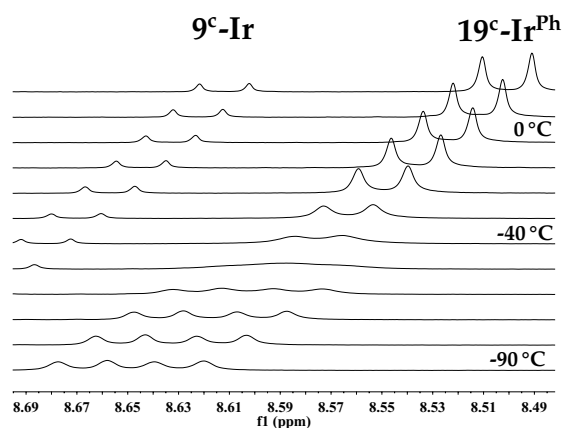


Abbildung 5.6.: Ausschnitte aus den VT-¹H-NMR-Spektren (400 MHz) des Komplexes **19^c-Ir^{Ph}** zwischen -90 °C (unterstes Spektrum) und 20 °C (oberstes Spektrum) in 10 °C Schritten.

bis auf die Resonanzen des amidischen Protons und des Protons in der *para*-Position des Pyridinringes eine deutliche Verbreiterung (vergl. Abb. III.XXII im Anhang). Der Koaleszenzpunkt war aber auch bei -100 °C noch nicht erreicht. Die selben Verbreiterungen können auch für den Komplex **19^c-Ir^{Ph}** beobachtet werden (Abb. III.XXIII im Anhang). Starke Überlagerungen durch Signale des Amidokomplexes **9^c-Ir** (siehe Diskussion oben) erschweren aber eine Zuordnung jeder einzelnen Resonanz bei den verschiedenen Temperaturen. Exemplarisch ist

in Abbildung 5.6 die Veränderung der gut separierten Resonanz der *meta*-ständigen Protonen des Pyridinringes dargestellt. Der Koaleszenzpunkt ist bei diesem Signal im Bereich um $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Bei einer Temperatur von $-90\text{ }^\circ\text{C}$ können für die Protonen in den beiden *meta*-Positionen des Pyridinringes zwei annähernd separierte, scharfe Signale beobachtet werden. Bei anderen Signalen wird der Koaleszenzpunkt teilweise schon zwischen -30 und $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Dass in beiden Fällen die Signale aller Protonen außer den beiden, zu denen jeweils kein chemisch äquivalentes Proton vorhanden ist ($\text{C}_{py}\text{H}(4)$ und NH), in jeweils zwei Signale aufgespalten werden, steht im Einklang mit einer C_s -Symmetrie der Komplexe bei tiefen Temperaturen. Nach Gutowsky und Holm¹⁸⁴ kann eine grobe Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante am Koaleszenzpunkt (k_c) über Gleichung 5.2¹⁸⁵ erfolgen,

$$k_c = \frac{\pi\Delta\nu}{\sqrt{2}} \quad (5.2)$$

in der $\Delta\nu$ die Differenz der Frequenzen bei tiefen Temperaturen ist. Für die Resonanz der Protonen in den 2,6-Positionen des Pyridinringes des Komplexes **19^c-Ir^{Ph}** ($\Delta\nu \sim 20.4\text{ Hz}$, Abb. 5.6) konnte so eine Geschwindigkeitskonstante von 34 s^{-1} für den Prozeß bestimmt werden. Mit der Koaleszenztemperatur ($T_c = -50\text{ }^\circ\text{C}$) kann außerdem die Barriere ($\Delta G_{T_c}^\#$) abgeschätzt werden (Gl. 5.3):¹⁸⁵

$$G_{T_c}^\# = RT_c[22.96 + \ln(T_c/\Delta\nu)] \quad (5.3)$$

Für die Verbindung **19^c-Ir^{Ph}** ergibt sich darüber eine Barriere von 11 kcal/mol . Der selbe Wert wird auch über die Auswertung der Resonanzen der Methingruppen erhalten.

5.2. Mechanistische Untersuchung zur Si–H-Aktivierung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der mechanistischen Studie der Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit Silanen vorgestellt und mit dem Mechanismus für die Diwasserstoffaktivierung^{98,99} verglichen. Die kinetischen Daten wurden durch UV/vis-spektroskopische Reaktionsverfolgungen bestimmt. Die Ausgangskonzentrationen des Komplexes betragen $[\mathbf{8}^c\text{-Ir}]_0 \approx 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Hierbei wurde unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung gearbeitet, wobei jeweils das Silan im Überschuß eingesetzt wurde. Um die hierdurch ermittelten Daten auch für höhere Konzentrationen des Nitridokomplexes ($[\mathbf{8}^c\text{-Ir}]_0 \approx 3\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und mit einer zweiten Methode zu verifizieren, wurden außerdem ¹H-NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt.

Zunächst wurde die Reaktion des Komplexes **8^c-Ir** mit einem Überschuß an Triethylsilan bei 0 °C ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt (Abb. 5.7).

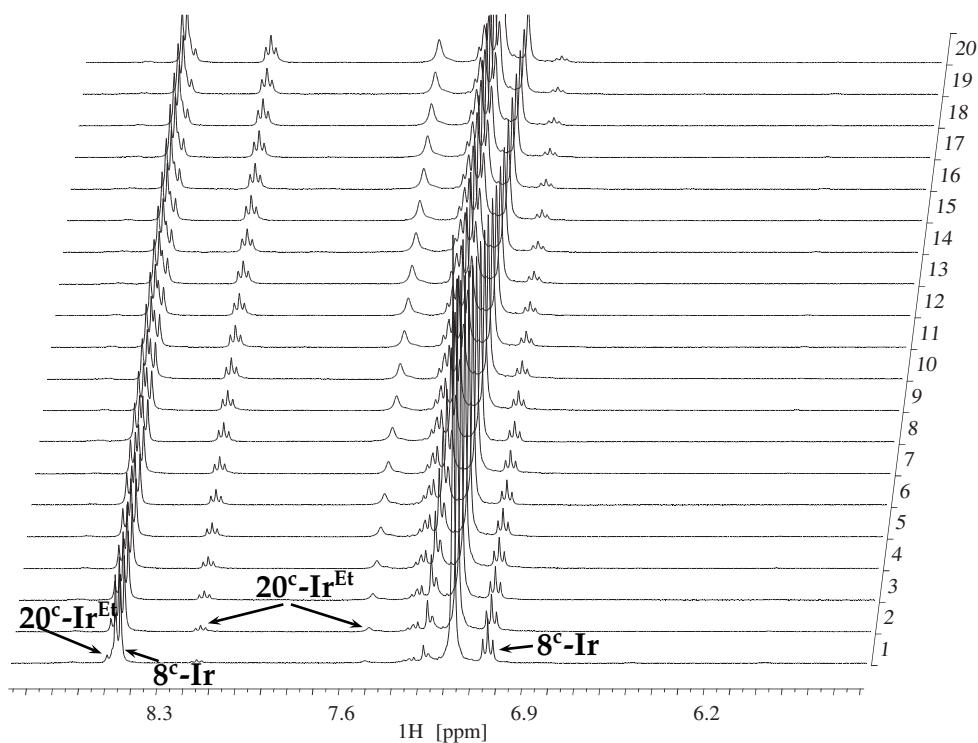


Abbildung 5.7.: Ausschnitt aus der ¹H-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion $\mathbf{8}^c\text{-Ir} + \text{Et}_3\text{SiH} \rightarrow \mathbf{20}^c\text{-Ir}^{\text{Et}}$ im Bereich von 3.5 h.

Hierbei konnte eine saubere Umsetzung des Nitridokomplexes **8^c-Ir** zum Silylamidokomplex **20^c-Ir^{Et}** beobachtet werden, mit geringen Spuren des Amidokomplexes **9^c-Ir** (siehe Kap. 5.1). Langlebige Intermediate konnten im Rahmen der Detektierbarkeit nicht beobachtet werden. Hierbei ist insbesondere die Abwesenheit von Signalen zu erwähnen, die auf Hydridokomplexe hindeuten würden. Letztere wären zu erwarten, wenn das Zentralmetall an der Aktivierung des Silans beteiligt wäre. Bei einer entsprechenden Reaktionsverfolgung unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung und mit Ferrocen als internem Standard konnte durch eine kinetische Auswertung nach erster Ordnung der Integrale geeigneter Resonanzen von Edukt- und Produktprotonen gute lineare Korrelationen erhalten werden (Abb. 5.8).

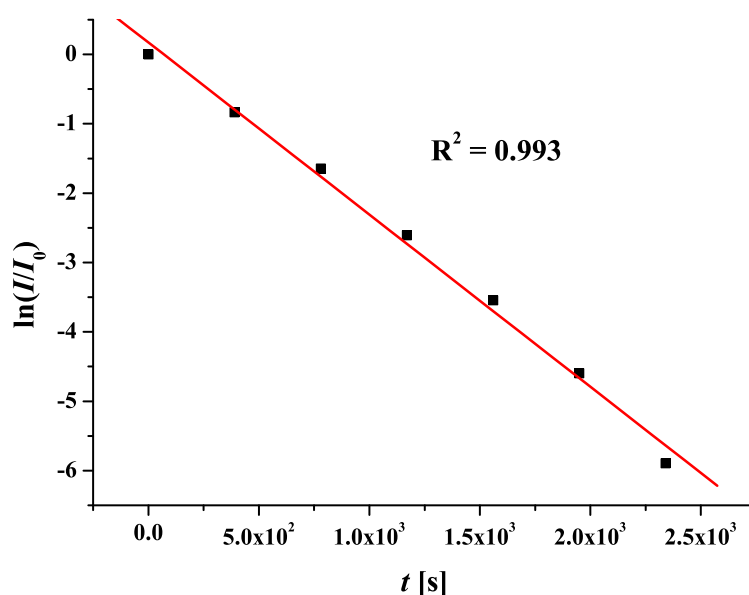


Abbildung 5.8.: Auswertung nach pseudo-erster Ordnung der NMR-Kinetik. Abnahme des Integrals (I) der Protonen der CH_3 -Gruppe des Edukts.

Aus den hierdurch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (k_{obs}) wurde eine Geschwindigkeitskonstante nach zweiter Ordnung ($k_{2nd} = k_{obs}/[\text{Et}_3\text{SiH}]$) von $k_{2nd} = 3.8(2) \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt. Dieser Wert stimmt gut mit den aus UV/vis-spektroskopischen Reaktionsverfolgungen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten überein (siehe unten). Das im Folgenden diskutierte Geschwindigkeitsgesetz konnte also auch für eine ~100fach höhere Konzentration abgesichert werden.

Ausführlicher wurde die Kinetik der Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit

Silanen UV/vis-spektroskopisch untersucht. Hierbei wurde das jeweilige Silan in großem Überschuß (20-1000 Äquivalente) eingesetzt, sodass eine Auswertung der Daten nach pseudo-erster Ordnung möglich ist. In Abbildung 5.9 ist ein Beispiel für die UV/vis-kinetische Verfolgung der Reaktion des Komplexes **8^c-Ir** mit Et₃SiH dargestellt.

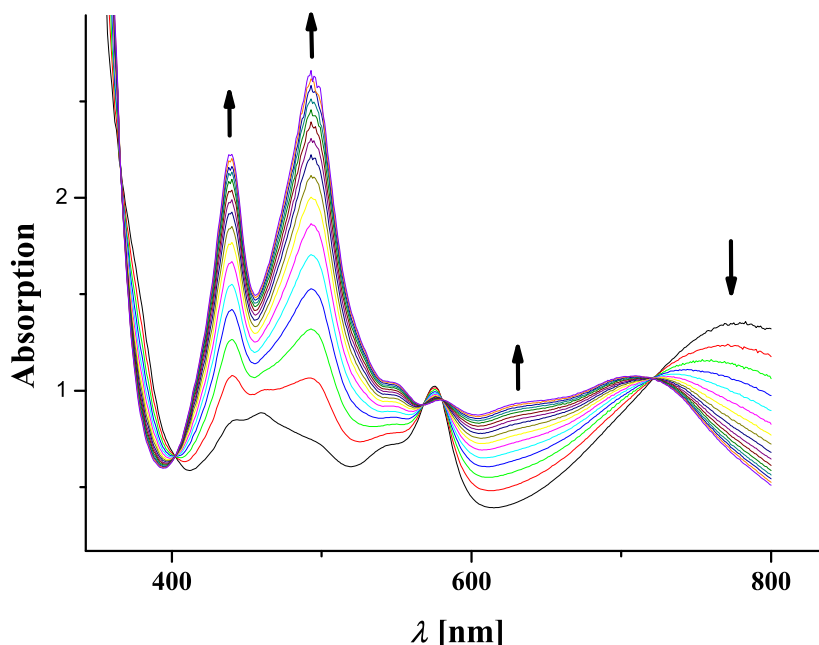


Abbildung 5.9.: Beispiel für eine UV/vis-spektroskopische Reaktionsverfolgung **8^c-Ir** + Et₃SiH → **20^c-Ir^{Et}** in THF. [8^c-Ir]₀ = 2.31·10⁻⁴ mol·L⁻¹, [Et₃SiH]₀ = 2.30·10⁻² mol·L⁻¹.

Auch hier deuten klare isosbestische Punkte darauf hin, dass die Reaktion ohne langlebige Intermediate abläuft. UV/vis-spektroskopische Reaktionsverfolgungen vergleichbarer Qualität wurden auch in anderen Lösungsmitteln, mit mono-deuteriertem Et₃SiD und für die Reaktion mit Ph₃SiH erhalten.

Die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten (k_{obs}) wurden durch logarithmische Auftragung der Absorption (A_t) gegen die Zeit (t) erhalten (Gl. 5.4 A (Eduktabnahme) und B (Produktzunahme)).¹⁸⁶

$$(A) \quad k_{obs} = \frac{\ln\left\{\frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right\}}{t} \qquad (B) \quad k_{obs} = \frac{\ln\left\{\frac{A_\infty}{A_\infty - A_t}\right\}}{t} \qquad (5.4)$$

Die Absorption bei „unendlicher“ Reaktionszeit (A_∞) wurde hierbei durch exponentielle Anpassung der Absorption gegen die Zeit empirisch ermittelt. In Abbildung 5.10 ist ein Beispiel für eine Auswertung der Wellenlänge bei 780 nm abgebildet.

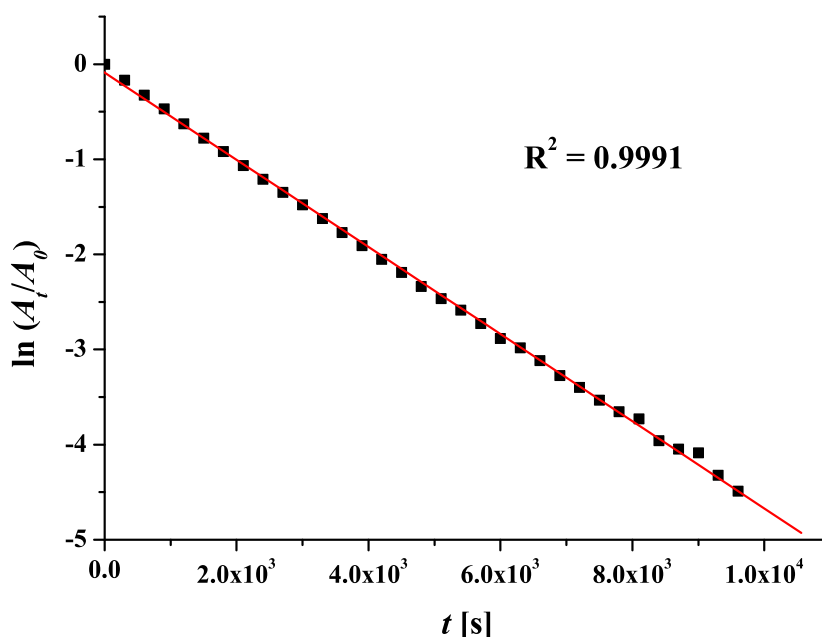


Abbildung 5.10.: Beispiel für eine Auswertung nach pseudo-erster Ordnung für die Reaktion $8^c\text{-Ir} + \text{Et}_3\text{SiH} \longrightarrow 20^c\text{-Ir}^{\text{Et}}$ in THF. $[8^c\text{-Ir}]_0 = 2.31 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Et}_3\text{SiH}]_0 = 2.30 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Bei den einzelnen Messungen konnten mindestens vier, teilweise bis zu sechs Halbwertszeiten für eine lineare Korrelation nach pseudo-erster Ordnung verwendet werden. Die guten linearen Korrelationen zeigen, dass die Reaktionen des Nitridokomplexes 8^c-Ir mit den Silanen erster Ordnung bezüglich der Konzentration des Nitridokomplexes ist. Die hierdurch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle III.II (Kap. 9.3.4) zusammengestellt. In dieser Studie wurde die Eduktabnahme bei 780 nm verfolgt. Die Auswertung der Daten nach pseudo-erster Ordnung bei anderen Wellenlängen ergab vergleichbare Geschwindigkeitskonstanten (siehe Tab. 5.3).

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung des Silans wurden die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten (k_{obs}) gegen die relative Silankonzentration ($[\text{Silan}]_{\text{rel}} = [\text{Silan}]_0 / [8^c\text{-Ir}]_0$) aufgetragen. In Abbildung 5.11 ist beispielhaft die Auftragung für die Reaktionen des Nitridokomplexes mit Et_3SiH in THF wiedergegeben. Aus der guten linearen Korrelation und dem Ordinatenabschnitt (Y_0), der im Rahmen des Fehlers bei 0 liegt, lässt sich ableiten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit (v) erster Ordnung bezüglich der Silankonzentration ($[\text{Silan}]$) ist. Vergleichbar gute Korrelationen wurden auch für die anderen in Tabelle III.II aufgeführten Reaktionsbedingungen erhalten (siehe Anhang). Zusammen

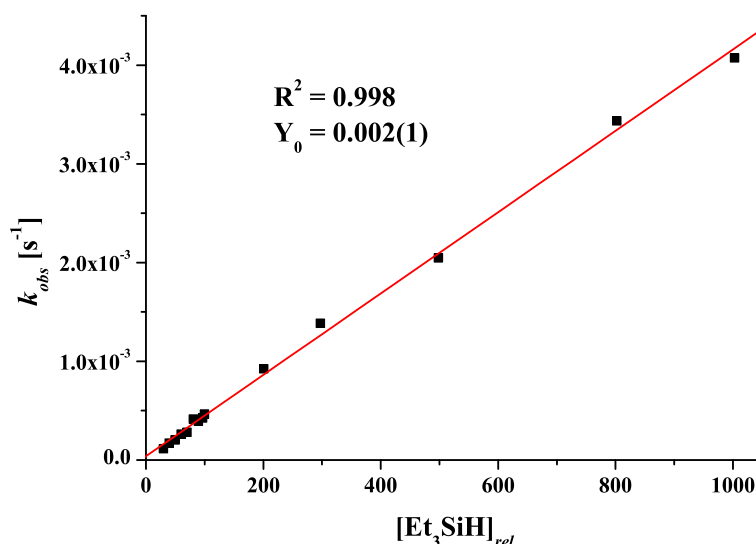


Abbildung 5.11.: Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten (k_{obs}) von der relativen Silankonzentration ($[\text{Et}_3\text{SiH}]_{rel} = [\text{Et}_3\text{SiH}]/[\mathbf{8}^c\text{-Ir}]$) in THF bei 25 °C.

mit der linearen Abhängigkeit von der Komplexkonzentration ($[\mathbf{8}^c\text{-Ir}]$) lässt sich das allgemeine Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion des Nitridokomplexes mit $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{D}$ und Ph_3SiH wie folgt formulieren (Gl. 5.5):

$$v = k_{2nd} \cdot [\mathbf{8}^c\text{-Ir}] \cdot [\text{Silan}] \quad (5.5)$$

Die Geschwindigkeitskonstante nach zweiter Ordnung (k_{2nd}) wurde durch Division der beobachteten Geschwindigkeitskonstante (k_{obs}) durch die Silankonzentration erhalten (Tab. III.II). Die Auswertung von UV/vis-kinetischen Daten hängt von der Bestimmung der Absorption bei unendlicher Reaktionszeit (A_∞) ab. Deshalb wurden, zur Verifizierung der Ergebnisse, die Daten für die Reaktion $\mathbf{8}^c\text{-Ir} + \text{Et}_3\text{SiH} \rightarrow \mathbf{20}^c\text{-Ir}^{\text{Et}}$ in THF bei 25 °C zusätzlich mit zwei sogenannten „time-lag“-Methoden für Reaktionen (pseudo) erster Ordnung ausgewertet (Gl. 5.6 und 5.7). Methode nach Guggenheim:¹⁸⁷

$$\ln(A_t - A_{t+\tau}) = \ln\{(A_\infty - A_0)(1 - e^{-kt})\} - kt \quad (5.6)$$

Methode nach Swineborne:¹⁸⁸

$$A_{t+\tau} = A_t e^{-kt} + A_\infty (1 - e^{-kt}) \quad (5.7)$$

Wie den Gleichungen 5.6 und 5.7 zu entnehmen ist, bedienen sich beide Methoden der Tatsache, dass bei Messwerten, die in äquidistanten Zeitabständen (τ) aufgenommen worden sind, weder die Kenntnis der Absorption zum Zeitpunkt $t = 0$ (A_0), noch die Absorption bei unendlicher Reaktionszeit A_∞ für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante (k) notwendig ist. Beide Methoden haben allerdings auch Nachteile, sodass sie hier nur zur Absicherung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten nach der oben erwähnten empirischen Methode dienen sollen. Die Methode nach Swinebourne liefert für jedes Geschwindigkeitsgesetz einen linearen Zusammenhang und ist deshalb nicht zur Bestimmung der Reaktionsordnung geeignet. Bei der Methode nach Guggenheim liegt das Problem in der Differenzbildung aufeinanderfolgender Messwerte. Im Fall von nahe beieinander liegenden Messwerten, können Ergebnisse außerhalb der Signifikanz der eigentlichen Messwerte erhalten werden, was zu schlechten Korrelationen führen kann.¹⁸⁶

Die hierdurch erhaltenen, über 16 Messungen gemittelten Geschwindigkeitskonstanten für zwei Wellenlängen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst und denen der empirischen Methode gegenübergestellt.

Tabelle 5.3.: Vergleich der gemittelten Geschwindigkeitskonstanten nach 2. Ordnung (k_{2nd} [$10^{-2} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]) errechnet für zwei Wellenlängen durch verschiedene Methoden für die Reaktion $8^c\text{-Ir} + \text{Et}_3\text{SiH} \rightarrow 20^c\text{-Ir}^{\text{Et}}$ in THF bei 25 °C.

λ [nm]	empirisch	Guggenheim ¹⁸⁷	Swinebourne ¹⁸⁸
615	2.15(18)	2.06(18)	2.12(16)
		2.09(17)	
		2.11(18)	
780	2.00(15)	2.02(19)	2.10(16)
		2.06(18)	
		2.04(17)	
615 + 780 ^a	2.07(18)	2.04(18)	2.11(16)
		2.07(17)	
		2.07(17)	

^a gemittelt

Im Rahmen der Standardabweichung ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Auswertungen nach verschiedenen Methoden, oder den beiden Wellenlängen

gen ($\lambda = 615$ nm: Produktzunahme; $\lambda = 780$ nm: Eduktabnahme) erkennbar, wodurch die Beschränkung auf eine Auswertung der Daten für die Wellenlänge 780 nm nach der empirischen Methode gerechtfertigt scheint.

Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung (k_{2nd}) für die empirische Auswertung der Eduktabnahme ($\lambda = 780$ nm) sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4.: Zusammenfassung der kinetischen Parameter.

kinetische Parameter für $8^c\text{-Ir} \longrightarrow 20^c\text{-Ir}^{\text{Et}}$	
k_{2nd} (THF/ Et_3SiH)	$1.99(15) \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{2nd} (THF/ Et_3SiD)	$1.13(3) \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_H/k_D	1.76
k_{2nd} (Et_2O)	$2.91(7) \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{2nd} (Toluol)	$3.4(3) \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
kinetische Parameter für $8^c\text{-Ir} \longrightarrow 20^c\text{-Ir}^{\text{Ph}}$	
k_{2nd} (THF)	$2.75(5) \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Zunächst ist zu erkennen, dass die Reaktion mit Ph_3SiH etwas schneller verläuft als mit dem ethylsubstituierten Analogon. Weiterhin steigt die Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion mit Et_3SiH in unpolarerer Lösungsmitteln. Der Unterschied zwischen den Geschwindigkeitskonstanten ist zwar gering, allerdings ist die Reaktion in Toluol immerhin fast doppelt so schnell wie in THF und die Geschwindigkeitskonstanten korrelieren linear mit den Dielektrizitätskonstanten (ϵ), wie in Abbildung 5.12 zu sehen ist. Dies könnte einerseits für einen radikalischen Mechanismus sprechen. Reaktionen bei denen freie Radikale gebildet werden zeigen häufig nur eine geringe Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von dem verwendeten Lösungsmittel und es werden teilweise höhere Reaktionsgeschwindigkeiten in unpolaren Lösungsmitteln beobachtet.¹⁸⁹ Andererseits wird auch bei einem Additionsmechanismus im Übergangszustand das Dipolmoment gegenüber dem Edukt erniedrigt, was zu einer Stabilisierung des Übergangszustandes in unpolaren Lösungsmitteln führen könnte. Schließlich konnte für die Reaktion mit Et_3SiH durch den Vergleich mit dem monodeuterierten Analogon Et_3SiD ein kinetischer Isotopeneffekt (KIE) von $k_H/k_D = 1.76$ ermittelt werden. Dieser ist kleiner als der maximale klassische kinetische Isotopeneffekt von 4,^{*} aber signifikant. Hierdurch liegt nahe, dass im Übergangszu-

* basierend auf der Si–H-Streckschwingung $\nu_{\text{SiH}} = 2100 \text{ cm}^{-1}$ für Et_3SiH

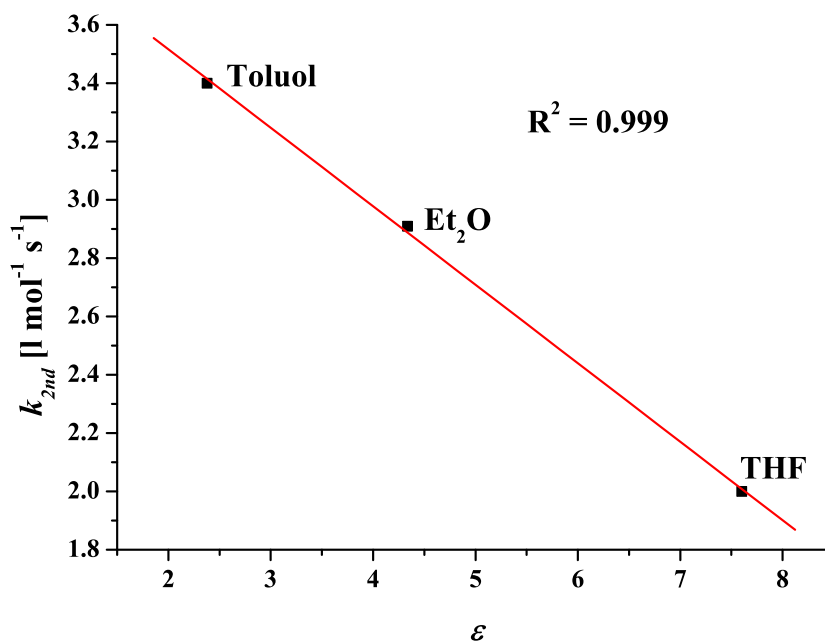


Abbildung 5.12.: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (k_{2nd}) vom Lösungsmittel für die Reaktion $8^c\text{-Ir} + \text{Et}_3\text{SiH} \rightarrow 20^c\text{-Ir}^{\text{Et}}$ bei 25 °C.

stand der Bruch der Si–H-Bindung beteiligt ist. Hierbei ist zu erwähnen, dass für viele Cytochrom P450 Enzyme, bei denen ein radikalischer Verlauf („oxygen rebound mechanism“^{13,14} oder „two state reactivity“^{16,190,191}) für die C–H-Aktivierung von Alkanen angenommen wird, häufig (allerdings nicht immer)* kinetische Isotopeneffekte von $k_H/k_D \geq 10$ beobachtet werden konnten, was für den kompletten Bruch der C–H-Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt spricht.^{2,5,13,16,191}

Die Reaktion des Nitridokomplexes 8^c-Ir mit Triethylsilan wurde weiterhin temperaturabhängig untersucht, um die Aktivierungsparameter zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle III.III zusammengefasst. Zur Berechnung der Aktivierungsparameter wurde die Reaktion UV/vis-spektroskopisch zwischen 10 und 50 °C verfolgt. Eine Auswertung nach Eyring¹⁹² lieferte eine gute lineare Korrelation ($R^2 = 0.997$). Die bei 0 °C durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmte Geschwindigkeitskonstante von $k_{2nd} = 3.8 \cdot 10^{-1} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ lässt sich ebenfalls gut in die Korrelation einbeziehen (Abb. 5.13).

* Grade die Diskrepanz der für verschiedene Substrate bestimmten KIE's, die teilweise bei $k_H/k_D \leq 2$, meistens bei ~10 aber auch bei ≥ 30 liegen, hat für Kontroversen um den Mechanismus der C–H-Aktivierung in Cytochrom P450 gesorgt. Auf diese Diskussion wird im nächsten Abschnitt (Kap. 5.2.1) näher eingegangen.

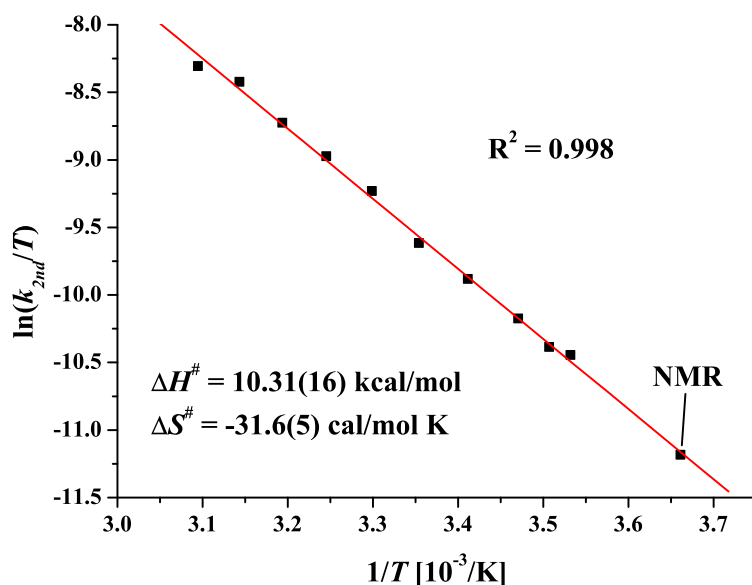


Abbildung 5.13.: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten für $8^c\text{-Ir} + \text{Et}_3\text{SiH} \rightarrow 20^c\text{-Ir}^{\text{Et}}$ nach Eyring.

Über die Eyring-Gleichung¹⁹³ lassen sich so die Aktivierungsparameter berechnen. Die Reaktion hat eine kleine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 10.31(16) \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Entscheidender ist hier aber die stark negative Aktivierungsentropie von $\Delta S^\ddagger = -31.6(5) \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, was ein weiteres Argument für einen Additionsmechanismus darstellt.

5.2.1. Direkte Addition oder „rebound“ Mechanismus?

Die bis hierhin aufgeführten Ergebnisse sprechen für eine direkte Addition der Silane an das Stickstoffatom des Nitridokomplexes, schließen aber auch eine radikalische Abstraktion des Wasserstoffatoms, gefolgt von einer schnellen Rekombination der gebildeten Radikale,

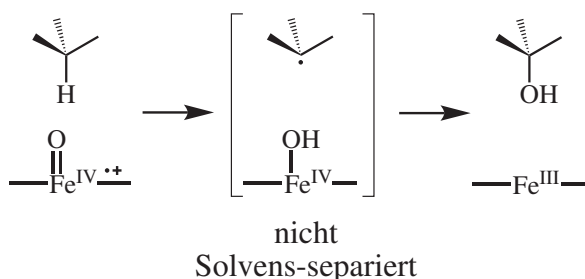


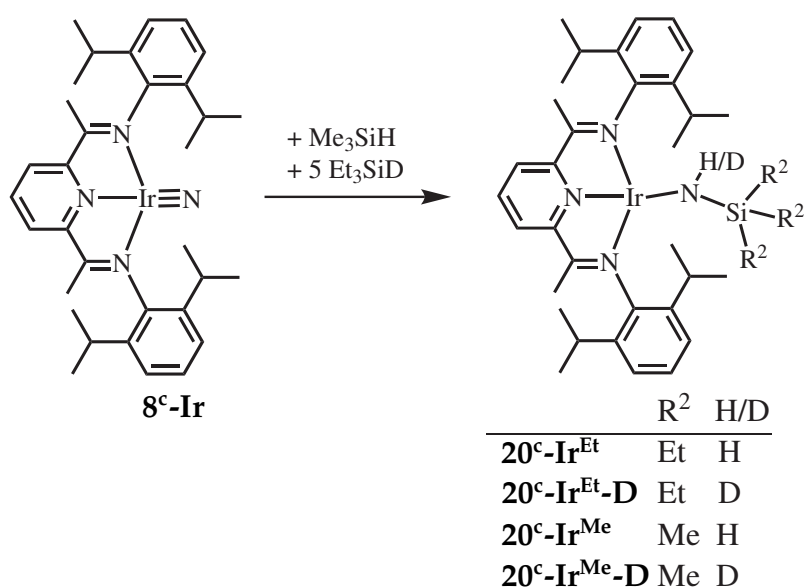
Abbildung 5.14.: „Rebound“ Mechanismus in P450 Enzymen. Bild nach Costas.⁵

dem sogenannten „rebound“ Mechanismus (Abb. 5.14), nicht aus. Dieser ist für die Aktivierung von C–H-Bindungen an Eisenoxokomplexen, namentlich Cytochrom P450 Enzyme und verwandte Modellkomplexe, etabliert.^{13,14} Das Problem bei der Unterscheidung zwischen einem

konzertierten, synchronen Additionsmechanismus und einem konzertierten, nicht-synchronen „rebound“ Mechanismus liegt darin, dass nahezu alle Experimente, die einen radikalischen Verlauf widerlegen könnten, auf negative Evidenz ausgelegt sind. Wie irreführend selbst diese Ergebnisse dann sein können, soll kurz am ausführlich untersuchten System der Cytochrom P450 Enzyme dargelegt werden, auch wenn die Systeme nicht direkt verglichen werden können, da es sich hier um ein high-spin System handelt und der Nitridokomplex ein diamagnetisches low-spin System darstellt.

Cytochrom P450 Enzyme sind unter anderem in der Lage, nicht-aktivierte Alkane zu hydroxylieren. Aufgrund des hohen Interesses an derartigen Reaktionen ist der Mechanismus ausführlich untersucht worden. Als katalytisch aktive Spezies wird hierbei ein Porphyrineisen(IV)-oxoradikal, bekannt als Compound I, angenommen.^{2,5} Die großen kinetischen Isotopeneffekte ($k_H/k_D \geq 10$), die bei der Hydroxylierung von Alkanen beobachtet werden konnten,^{6,13,194} deuten klar auf einen C–H-Bindungsbruch im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin. Weiterhin konnte bei einigen Substraten stereochemische Inversion an dem hydroxylierten Kohlenstoffatom beobachtet werden. So zeigte sich zum Beispiel, dass bei *exo-d*₄-Norbonan sowohl die Wasserstoff- als auch die Deuteriumatome abstrahiert werden konnten, und alle vier möglichen Stereoisomere (*endo*- und *exo*-Positionen für H/D und die Hydroxylgruppe) erhalten wurden.^{13,195} Dies spricht für freie radikalische Intermediate mit endlichen¹⁷ Lebensdauern. Einige gespannte Ringsysteme (sog. „radical clocks“) zeigten hingegen keine Umlagerung zu den entsprechenden offenkettigen Radikalen, andere aber schon.^{196,197} Die aus dem Verhältnis zwischen umgelagertem und nicht umgelagertem Produkt bestimmten „rebound“-Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Substrate zeigten allerdings keinerlei Korrelation.¹⁹⁸ Mit Cyclopropanen, für die eine „ultra-schnelle“ Ringöffnung bekannt ist, wurde schließlich auch umgelagertes Produkt beobachtet. Die Lebensdauern (τ) für die Intermediate, die hierfür berechnet wurden, lagen allerdings im Bereich von $\tau \leq 100$ fs, was die Frage aufwarf, ob in diesem Fall von einem realen Intermediat gesprochen werden kann.^{15,199} Ein elegantes Konzept um dieses „mechanistische Dilemma“¹⁹⁰ zu erklären, wurde von Shaik und Schwarz entwickelt. Unter dem Begriff „two-state reactivity“^{200,201} können viele der experimentellen Befunde durch einen oder mehrere Wechsel des Spinzustandes entlang der Reaktionskoordinate erklärt werden.^{17,190,191} Durch diese Ausführungen wird klar, dass einzelne Experimente oft nicht geeignet sind, um eine klare Aussage zu treffen, sondern nur einen Hinweis geben können.

Um einen ersten Hinweis darauf zu bekommen, ob radikalische Intermediate bei der Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit Silanen auftreten, wurde der Komplex **8^c-Ir** in einer Konkurrenzreaktion mit Me₃SiH und Et₃SiD umgesetzt, welche ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt wurde. Beim Auftreten von radikalischen Intermediaten kann hierbei ein Gemisch aus vier möglichen Produkten erwartet werden (Rkt.: 5.3), die durch H/D-Abstraktion gefolgt von Rekombination mit unterschiedlichen R₃Si· Radikalen entstehen können.



Reaktionsschema 5.3: Vier mögliche Produkte der Konkurrenzreaktion von Et₃SiD und Me₃SiH mit dem Nitridokomplex **8^c-Ir**.

Für den Additionsmechanismus sind hingegen nur die beiden Produkte **20^c-Ir^{Et}-D** und **20^c-Ir^{Me}** zu erwarten.* Ein Problem bei diesem Experiment besteht darin, dass Me₃SiH deutlich schneller mit dem Komplex **8^c-Ir** reagiert, als das entsprechende deuterierte, ethylsubstituierte Silan (Et₃SiD). Deshalb wurde deutlich mehr des Et₃SiD eingesetzt, um eine 1/1 Mischung der beiden Produkte zu erhalten. Die Auswertung einer Reaktion von Et₃SiD und Ph₃SiH, deren Geschwindigkeitskonstanten *k*_{2nd} in der gleichen Größenordnung liegen, war aufgrund von Überlagerungen der ¹H-NMR-Resonanzen der Phenylprotonen und einer N–H-

* Der Komplex **20^c-Ir^{Me}** wurde in dieser Arbeit nicht isoliert, es konnte aber in einem ¹H-NMR-Experiment gezeigt werden, dass auch mit Me₃SiH eine quantitative Umsetzung zum entsprechenden Silylamidokomplex erfolgt. Ein breites Singulett bei δ = 7.40 ppm deutet auch bei diesem Komplex auf eine N(H)Si-Funktionalität hin.

Gruppe nicht möglich. In Abbildung 5.15 ist ein Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktion dargestellt und den Spektren der Vergleichsreaktionen gegenübergestellt.

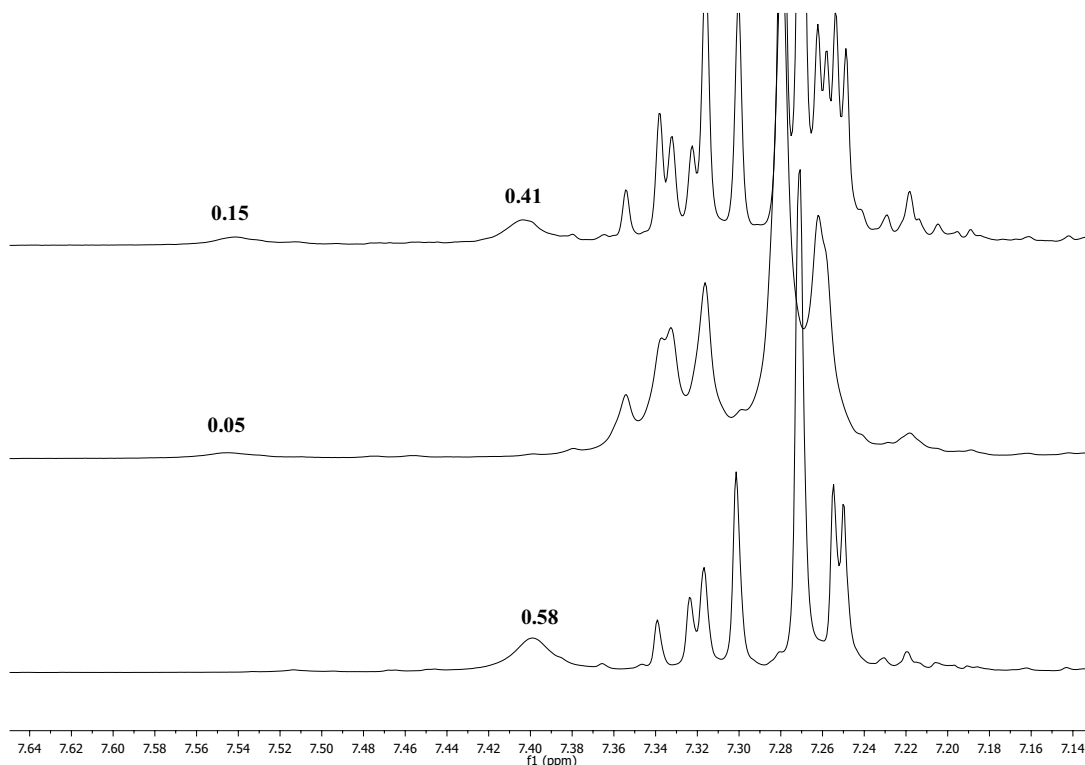
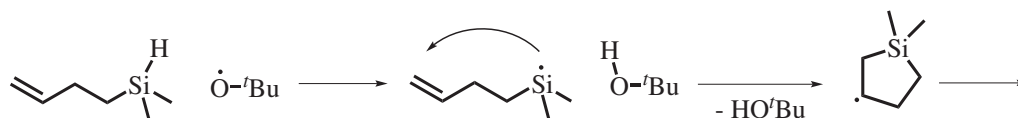


Abbildung 5.15.: Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in $\text{THF-}d_8$) der NMR-Reaktionen des Komplexes 8^c-Ir mit Et_3SiD und Me_3SiH . Unten: $8^c\text{-Ir} + 1 \text{Me}_3\text{SiH}$, Mitte: $8^c\text{-Ir} + 5 \text{Et}_3\text{SiD}$, oben: $8^c\text{-Ir} + 1 \text{Me}_3\text{SiH} + 5 \text{Et}_3\text{SiD}$.

Der untere Abschnitt von Abbildung 5.15 zeigt einen Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Reaktion des Nitridokomplexes 8^c-Ir mit Trimethylsilan. Das Signal bei $\delta = 7.40 \text{ ppm}$ (NH) integriert auf 0.58, referenziert auf das Integral der Resonanz der Protonen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe. Das Integral ist also merklich kleiner als das erwartete Integral von eins. Für den ethylsubstituierten Komplex $20^c\text{-Ir}^{\text{Et}}$ wurden für das amidische Proton ebenfalls Integrale von ~ 0.6 gefunden, unabhängig davon, ob die Reaktion direkt in $\text{THF-}d_8$ verfolgt oder die Reaktion in THF durchgeführt wurde. Es ist außerdem zu erkennen, dass eine genaue Integration hier schwierig ist, da das Signal nahe an den Arylsignalen liegt. In Abbildung 5.15 Mitte ist der entsprechende Ausschnitt für die Reaktion mit monodeuteriertem Et_3SiD dargestellt. Das Integral des Protons der Amidogruppe ($\delta = 7.54 \text{ ppm}$) liegt mit 0.05, referenziert auf die Methylenprotonen der $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ Gruppen, im erwarteten Rahmen des Deuterierungsgrades (97%). Im oberen Abschnitt der

Abbildung 5.15 ist schließlich das Spektrum für die Reaktion des Nitridokomplexes mit einem Äquivalent Me_3SiH und fünf Äquivalenten Et_3SiD dargestellt. Eine Integration der NH Resonanzen, referenziert gegen die eben aufgeführten Resonanzen, ergab 0.41 für den Komplex $20^c\text{-Ir}^{\text{Me}}$ und 0.15 für den Komplex $20^c\text{-Ir}^{\text{Et}}$. Da die Integrale tatsächlich erhöht ($20^c\text{-Ir}^{\text{Et}}$), bzw. erniedrigt ($20^c\text{-Ir}^{\text{Me}}$) sind, könnte argumentiert werden, dass radikalische Intermediate vorhanden sein müssen. Aufgrund der schlechten Integrierbarkeit, gerade des Signals bei $\delta = 7.40$ ppm, ist der Unterschied jedoch zu gering, um eine verlässliche Aussage treffen zu können.

Um einen weiteren Hinweis auf mögliche radikalische Intermediate zu erhalten, wurde ein sog. „radical-clock“ Experiment angestrebt. Hierbei gibt es prinzipiell zwei generelle Herangehensweisen. Zum einen werden gespannte Ringsysteme verwendet, die bei einer H-Atom Abstraktion intramolekular unter Ringöffnung reagieren, zum anderen Systeme mit Doppelbindungen, die bei einer entsprechenden Abstraktion zu Fünf- oder Sechsringen zyklisieren. Außerdem werden diverse andere radikalische Umlagerungsreaktionen verwendet.²⁰² Im Gegensatz zu den kohlenwasserstoffbasierten Systemen, die im Zusammenhang mit Cytochrom P450 angesprochen wurden, sind entsprechende Silizium basierte Systeme weniger genau untersucht. Einfache Silacyclopropane mit Si–H-Funktionalität scheinen bislang nicht isolierbar zu sein und für Silacyclobutan ist eine Ringöffnung durch H-Atom Abstraktion nicht bekannt. Jackson und Zarkadis haben zwar über eine Ringöffnung solcher Vierringe mit Bis-*tert*-butylperoxid berichtet, ihren Ergebnissen nach erfolgt aber ein Angriff des *tert*-Butoxyradikals am Silizium und keine H-Atom Abstraktion.²⁰³ Für Buten- und Pentensilane mit einer endständigen Doppelbindung ist hingegen bekannt, dass sie bei einer H-Radikal-Abstraktion intramolekular zu den analogen, radikalischen Silazyklen zyklisieren (Rkt. 5.4), die dann weitere radikalische Reaktionen eingehen.^{204–206}



Reaktionsschema 5.4: Radikalische Zyklisierung von 3-Buten-dimethylsilan.²⁰⁵

Allerdings sind auch intermolekulare Kopplungen von derartigen Silanradikalen

bekannt.^{206*} Exakte Geschwindigkeitskonstanten für die intramolekularen Zyklisierungen sind bislang nicht ermittelt worden; für 3-Dimethylpent-4-en-dimethylsilan wurden allerdings für die Zyklisierung die Ober- und die Untergrenze der Geschwindigkeitskonstante auf $k_{zyk} = 10^7$ und 10^9 s^{-1} bestimmt.²⁰⁶ Im Gegensatz zu den kohlenwasserstoffbasierten Systemen sind also keine kalibrierten „radical-clocks“ bekannt.

In dieser Arbeit wurde die Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit 3-Buten-dimethylsilan untersucht, welches in einer Grignard-Reaktion aus 4-Brom-1-buten und Chlordimethylsilan nach einer literaturbekannten Synthese dargestellt wurde (Rkt. 5.5).²⁰⁵

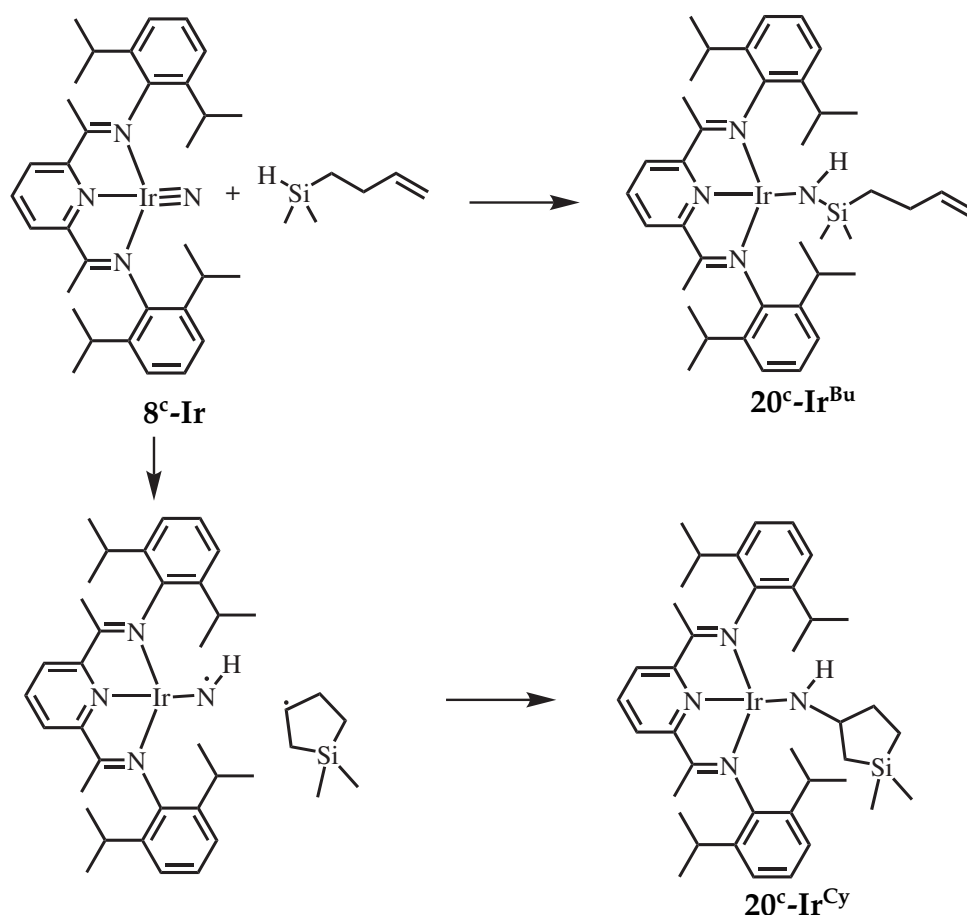


Reaktionsschema 5.5: Darstellung von 4-Buten-dimethylsilan.²⁰⁵

Im Reaktionsschema 5.6 sind die beiden möglichen Produkte der Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit 3-Buten-dimethylsilan aufgeführt.

Bei einer Wasserstoffatomabstraktion und einer schnellen Zyklisierung ($k_{zyk} \gg k_{reb}$) ist primär das umgelagerte Rekombinationsprodukt **20^c-Ir^{Cy}** zu erwarten. Für einen konzertierten Additionsmechanismus ist das offenkettige Produkt **20^c-Ir^{Bu}** zu erwarten. Letzteres gilt allerdings auch, wenn der „rebound“ schneller als die Zyklisierung ist ($k_{reb} \gg k_{zyk}$). Bei einer ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionprodukte konnten neben überschüssigem 3-Buten-dimethylsilan die Resonanzen für Reste des Edukts **8^c-Ir** und des Nebenproduktes **9^c-Ir** (siehe Kap. 5.1) identifiziert werden. Weiterhin waren als eindeutiges Hauptprodukt die Resonanzen einer Verbindung mit dem typischen Aufspaltungsmuster des Liganden **c** zu beobachten. Zusätzlich zu den Resonanzen des PDI-Liganden **c** war ein breites Singulett bei $\delta = 7.38 \text{ ppm}$ zu beobachten, welches über ein ¹H,¹⁵N-HSQC Experiment einer NH-Funktionalität zugeordnet werden konnte. Weitere Resonanzen liegen im typischen Olefinbereich bei $\delta = 5.68, 4.79$ und 4.71 ppm . Alle drei Signale haben jeweils eine charakteristische ddt-Signalform. Entsprechend konnten für das Signal bei $\delta = 5.68 \text{ ppm}$ drei Kopplungskonstanten bestimmt werden. Die Kopplungskonstanten von $J = 17.0$

* Chatgialloglu *et al.* haben bei hohen Konzentrationen intermolekulare radikalische Kopplungen beobachtet.



Reaktionsschema 5.6: Mögliche Reaktionsprodukte der Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit 4-Buten-dimethylsilan.

und 10.1 Hz sind typisch für vicinale *trans*- bzw. *cis*-Kopplungen in Alkenen und finden sich jeweils auch in einem der beiden anderen Signale. Weiterhin konnte eine vicinale Kopplungskonstante von $J = 6.2$ Hz zu einer Methylengruppe bestimmt werden. Die Signale bei $\delta = 4.79$ und 4.71 ppm zeigten neben der bereits erwähnten *trans*- bzw. *cis*-Kopplung eine geminale Kopplung von 2.2 Hz und eine 4J -Kopplung von 1.4 Hz. Resonanzen für zwei Methylengruppen finden sich bei 1.64-1.56 ppm und 0.10-0.04 ppm, die Kopplungskonstanten konnten hier allerdings nicht vollständig aufgelöst werden. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -0.57$ ppm ist ein Singulett zu beobachten, welches den Methylgruppen am Silizium zugeordnet werden konnte. Die Analyse der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten spricht folglich dafür, dass die Doppelbindung bei der Reaktion intakt geblieben ist. Entsprechend konnten im $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC Experiment Kreuzsignale der Resonanzen der drei Doppelbindungsprotonen zu Kohlenstoffatomen bei $\delta = 143.7$ und 112.0 ppm beobachtet werden (Abb. 5.16), die im typischen Bereich für

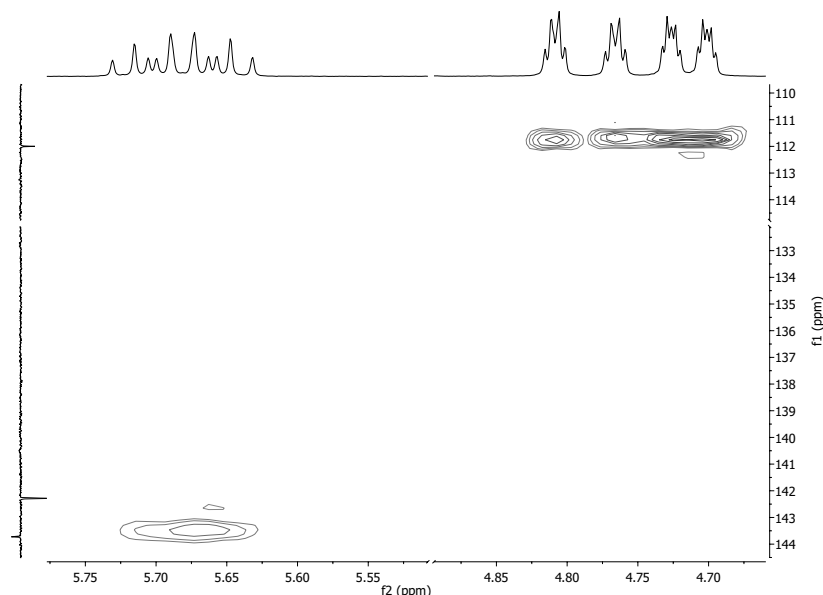


Abbildung 5.16.: Ausschnitt aus dem ^1H , ^{13}C -HSQC-Spektrums des Komplexes $20^c\text{-Ir}^{\text{Bu}}$.

tertiäre bzw. sekundäre Kohlenstoffatome in einer endständigen Doppelbindung liegen.

Der Komplex $20^c\text{-Ir}^{\text{Bu}}$ konnte nach Umkristallisation in 80%iger Ausbeute isoliert werden. Außerdem konnten auch Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Komplex $20^c\text{-Ir}^{\text{Bu}}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ortep-Darstellung der Molekülstruktur ist in Abbildung 5.17 wiedergegeben.

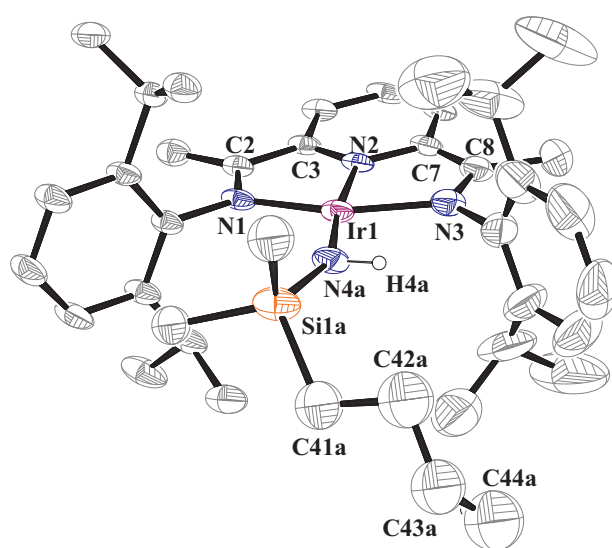


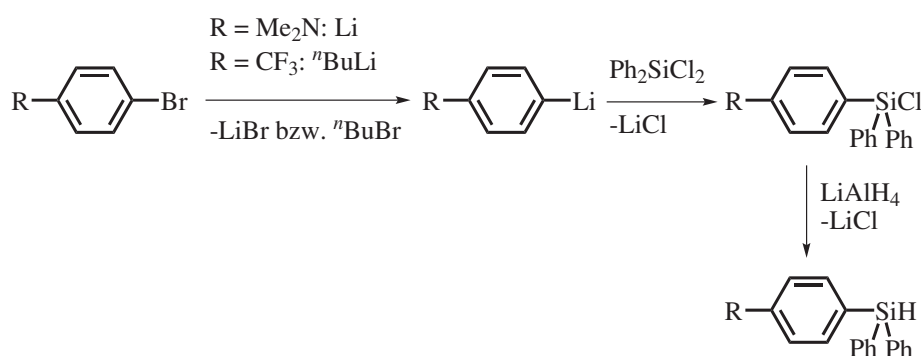
Abbildung 5.17.: Ortep-Darstellung (30%) der Kristallstruktur des Komplexes $20^c\text{-Ir}^{\text{Bu}}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Nur eine Position der fehlgeordneten Atome wurde abgebildet.

Aufgrund der insgesamt schlechten Strukturdaten wird an dieser Stelle auf eine ausführliche Diskussion der Bindungsparameter verzichtet. Zusätzlich ist der gesamte Silylamidoligand auf zwei Positionen fehlgeordnet. Die 3-Butengruppe konnte in beiden Fehlordnungspositionen zufriedenstellend modelliert werden, trotzdem ist eine sichere Aussage darüber, ob hier tatsächlich eine 3-Butengruppe vorliegt, nicht möglich. Sicher aus den Strukturdaten abzuleiten ist aber, dass das amidische Stickstoffatom (N4a bzw. N4b) an ein Silizium- und nicht an ein Kohlenstoffatom bindet, was ein offenkettiges Produkt nahelegt.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass als eindeutiges Hauptprodukt der Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit 3-Buten-dimethylsilan das nicht umgelagerte, offenkettige Produkt **20^c-Ir^{Bu}** erhalten wurde.

5.2.2. Nukleophiler oder elektrophiler Angriff?

Zur Vervollständigung der experimentellen mechanistischen Studie wurde eine Analyse nach Hammett^{207,208} durchgeführt. Hierzu konnten vier mono-*para*-substituierte Triphenylsilane (X–ArPh₂SiH, X = OMe, ^tBu, Me, Cl) kommerziell erworben werden, die einen σ_{para} -Bereich^{208,209} von -0.27 bis 0.23 abdecken. Zusätzlich wurden zwei weitere Silane mit einem Me₂N- bzw. CF₃-Substituenten nach literaturbekannten Synthesen^{210–212} dargestellt, um den Bereich auf $\sigma_{para} = -0.83$ bis 0.54 zu erweitern (Rkt.: 5.7). Beide Silane konnten analysenrein dargestellt werden.



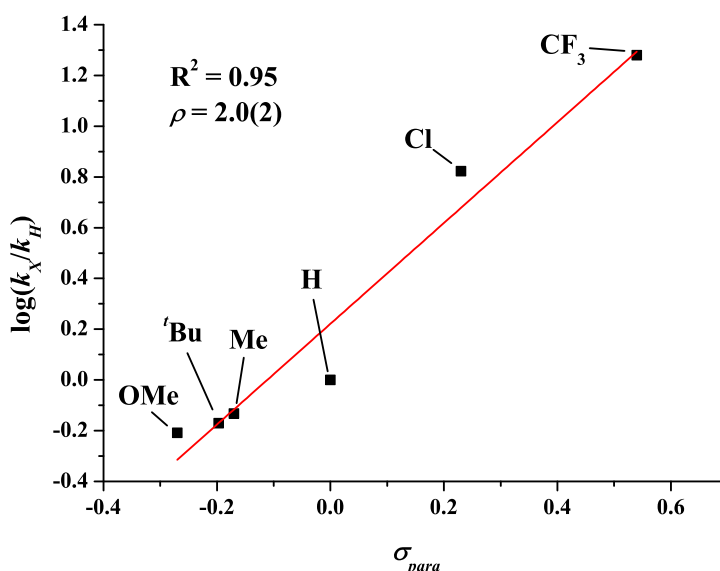
Reaktionsschema 5.7: Darstellung von *para*-Dimethylaminoaryl-diphenylsilan und *para*-Trifluormethylaryl-diphenylsilan.^{211,212}

Für die sechs substituierten Triphenylsilane wurden analog zum unsubstituierten Triphenylsilan die Geschwindigkeitskonstanten k_X in UV/vis-Messungen be-

Tabelle 5.5.: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des Komplexes 8^c -Ir mit unterschiedlich substituierten Triphenylsilanen in THF bei 25 °C.

X	σ_{para}	σ_{para}^-	k_X [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	$\log(k_X/k_H)$
OMe	-0.27	-0.26	$1.70 \cdot 10^{-2}$	-0.209
^t Bu	-0.197	-0.13	$1.87(4) \cdot 10^{-2}$	-0.167
Me	-0.17	-0.17	$2.03 \cdot 10^{-2}$	-0.132
H	0	0	$2.75(4) \cdot 10^{-2}$	0
Cl	0.23	0.19	$1.87(4) \cdot 10^{-1}$	0.833
F ₃ C	0.54	0.65	$5.3(3) \cdot 10^{-1}$	-0.167

stimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 zusammengestellt, die Auftragung entsprechend der Hammettgleichung ist in Abbildung 5.18 wiedergegeben.

**Abbildung 5.18.:** Auftragung nach Hammett für die Reaktion des Nitridokomplexes 8^c -Ir mit verschiedenen mono-*para*-substituierten Triphenylsilanen (σ_{para} -Parameter).

Es sei erwähnt, dass zunächst nur die fünf (inkl. X = H) kommerziell erhältlichen Silane mit dem σ_{para} -Bereich von -0.27 bis 0.23 vermessen wurden. Die Hammett Auftragung (Abb. 5.18) zeigte in diesem Bereich eine merkliche Krümmung. Um zu untersuchen, ob diese Abweichung von der Linearität einer zufälligen Streuung zugrunde liegt oder eine mechanistische Bedeutung hat, wurden die beiden zusätzlichen Silane synthetisiert. Unglücklicherweise führten die Auswertungen nach pseudo-erster Ordnung der Kinetik des Me₂N-substituierten Triphenylsilans zu vergleichsweise schlechten Korrelationen und die Geschwindigkeitskonstanten nach pseudo-erster Ordnung (k_{obs}) verhielten sich nicht linear

Tabelle 5.6.: Bestimmte Geschwindigkeitskonstanten 2ter Ordnung für die Reaktion des Nitridokomplexes mit $\text{Me}_2\text{N–ArPh}_2\text{SiH}$.

$[\text{Silane}]_{rel}$	$k_{2nd} [\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$
23	$4.98 \cdot 10^{-3}$
47	$6.25 \cdot 10^{-3}$
94	$9.92 \cdot 10^{-3}$
98	$8.76 \cdot 10^{-3}$
141	$9.21 \cdot 10^{-2}$
141	$9.00 \cdot 10^{-2}$

mit der Silankonzentration ($[\text{Silane}]_{rel}$, Tab. 5.6), weshalb diese Daten nicht berücksichtigt werden konnten. Die Erweiterung des σ_{para} -Bereichs um das CF_3 -substituierte Triphenylsilan zeigte aber, dass die Auftragung nach Hammett in einem Bereich von $\sigma_{para} = -0.27$ bis 0.54 eine zufriedenstellende lineare Korrelation liefert. Eine Auftragung gegen Hammetts σ_{para}^- -Parameter lieferte keine bessere lineare Korrelation (siehe Anhang). Die ursprüngliche

Annahme eines gekrümmten Hammettplots, also eines möglichen Wechsels im Reaktionsmechanismus, hat sich trotzdem als hilfreich erwiesen, da sie Anlass gab, den Übergangszustand für die Reaktion ausführlicher zu untersuchen (siehe Kap. 5.2.3).

Entgegen der ursprünglichen Annahme eines elektrophilen Nitridokomplexes **8^c-Ir**^{98,99} hat die Korrelation eine positive Steigung ($\rho = 2.0(2)$). Es wird also eine steigende Reaktionsgeschwindigkeit von elektronendonierenden zu elektronenziehenden Substituenten beobachtet, was für einen elektrophilen Angriff des Silans am Stickstoffatom des Nitridokomplexes **8^c-Ir** spricht.

Um zu verstehen, warum die Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit dem Me_2N -substituierten Triphenylsilan keine kinetischen Daten nach zweiter Ordnung liefert, wurden die Reaktionen mit $\text{Me}_2\text{N–ArPh}_2\text{SiH}$, $\text{F}_3\text{C–ArPh}_2\text{SiH}$ und Ph_3SiH auch im NMR-Maßstab unter Bedingungen nach pseudo-erster Ordnung durchgeführt. Der Umsatz wurde durch Integration von Produktresonanzen gegen die Resonanz der Protonen von Ferrocen als internem Standard ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

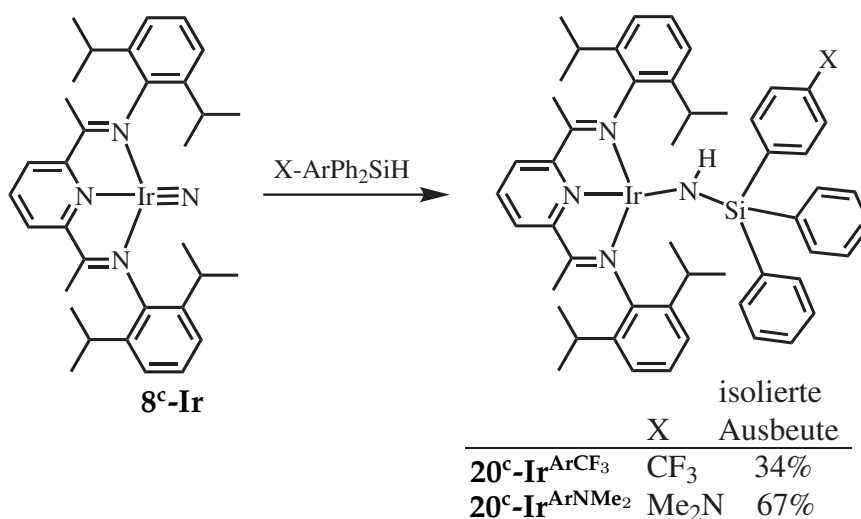
Tabelle 5.7.: Ermittelte Umsätze für die Reaktion des Komplexes **8^c-Ir** mit unterschiedlich substituierten Triphenylsilanen in THF-*d*₈.

X	∅	Ausbeute	
		min	max
Me ₂ N ^a	44% (73%)	40% (69%)	50% (80%)
H	81%	73%	88%
F ₃ C	76%	50%	89%

^a Ausreißer aus einem Experiment in Klammern.

Die bestimmten Umsätze liegen für die Substituenten H und CF₃ im Mittel bei etwa 80%, für den Substituenten Me₂N bei 44%. Dies legt nahe, dass bei diesem Silan kein ausreichend quantitativer Umsatz erreicht wird; allerdings wurde hier bei einem Experiment auch ein mittlerer Umsatz von 73% bestimmt. Das Ergebnis ist also nicht eindeutig genug für eine klare Aussage.

Um sicherzustellen, dass in beiden Fällen tatsächlich Silylamidokomplexe gebildet werden, wurden auch die beiden Komplexe **20^c-Ir^{ArCF₃}** und **20^c-Ir^{ArNMe₂}** isoliert (Rkt. 5.8) und ausführlich NMR-spektroskopisch charakterisiert.



Reaktionsschema 5.8: Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit den substituierten Triphenylsilanen.

Breite Singulets ($\delta_{1\text{H}} = 7.31$ (**20^c-Ir^{ArCF₃}**) bzw. 7.81 ppm (**20^c-Ir^{ArNMe₂}**)) in den ¹H-

NMR-Spektren mit 1J -Kopplungen* zu Stickstoffatomen ($\delta_{15\text{N}} = 87$ ($20^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{ArCF}_3}$) bzw. 101 ppm ($20^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{ArNMe}_2}$)) und $^{n>1}J$ -Kopplungen zu Siliziumatomen ($\delta_{29\text{Si}} = -14$ ($20^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{ArCF}_3}$) bzw. -14 ppm ($20^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{ArNMe}_2}$)) lassen auch bei diesen beiden Komplexen auf einen Silylamidoliganden schließen. Für den Silylamidokomplex $20^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{ArCF}_3}$ kann ein Signal bei $\delta = -61.7$ ppm im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet werden. Der analoge Komplex $20^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{ArNMe}_2}$ zeigt die charakteristischen ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen bei $\delta_{1\text{H}} = 2.87$ ppm und $\delta_{13\text{C}} = 40.6$ ppm des Dimethylaminosubstituenten. Bei letzterem Komplex ist weiterhin die starke Hochfeldverschiebung der Resonanz der Protonen in den 3,5-Positionen des dimethylaminosubstituierten Arylrings auffällig, die auch im freien Silan beobachtet werden kann ($\delta_{1\text{H}} = 6.72$ ppm) und im Komplex nochmal stärker ausgeprägt ist ($\delta_{1\text{H}} = 6.39$ ppm).

Vom trifluormethylsubstituierten Silylamidokomplex $20^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{ArCF}_3}$ konnten außerdem Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von Komplex $20^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{ArCF}_3}$ ist in Abbildung 5.19 dar-

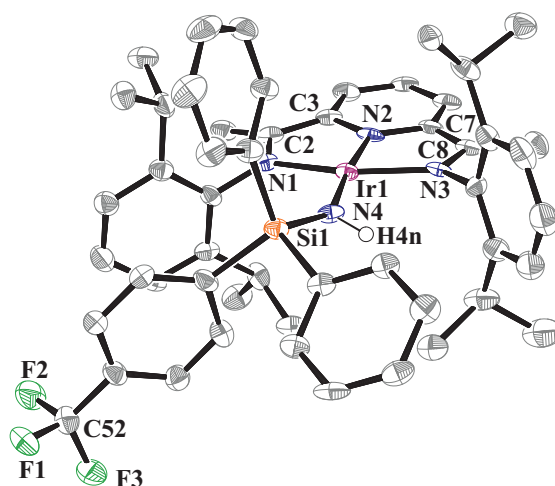


Abbildung 5.19.: Ortep-Darstellung (50%) eines der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur des Komplexes $20^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{ArCF}_3}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt.

gestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei unabhängigen Molekülen pro asymmetrischer Einheit. Das amidische Wasserstoffatom konnte nicht in den Elektronendichtekarten lokalisiert werden und wurde nach dem Reitermodell auf eine geometrisch berechnete Position gesetzt. Auch hier zeigt sich der sterische Anspruch der Triphenylsilylgruppe in un-

* Aus den 2D-Heterokernkorrelationsspektren, die in dieser Arbeit zur Bestimmung der ^{15}N - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen verwendet wurden, konnten keine Kopplungskonstanten bestimmt werden.

Tabelle 5.8.: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **20^c-Ir^{Ar}CF₃**.^a

Ir1-N1	2.034	Ir1-N2	1.916
Ir1-N3	2.017	Ir1-N4	2.004
N4-Si1	1.715	N1-C2	1.357
N3-C8	1.333	C2-C3	1.427
C7-C8	1.429		
N1-Ir1-N3	157.3	N2-Ir1-N4	172.5
N1-Ir1-N2	78.7	N2-Ir1-N3	78.9
N1-Ir1-N4	108.7	N3-Ir1-N4	93.9
Ir1-N4-Si1	147.2		
N3-Ir1-N4-Si1	140.8(9)		
N13-Ir11-N14-Si11	155.8(9)		

^a Gemittelt über beide unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

Die vollständige Tabelle ist im Anhang wiedergegeben.

symmetrischen Bindungswinkeln N1-Ir1-N4 (108.7°) und N3-Ir1-N4 (93.9°). Entsprechend ist auch hier der Winkel Ir1-N4-Si1 mit 147.2° deutlich größer als für ein sp²-hybridisiertes Stickstoffatom erwartet werden würde. Die restlichen Bindungsparameter stimmen ebenfalls gut mit denen des Komplexes **20^c-Ir^{Ph}** überein, sodass auf die ausführlichere Diskussion des letzteren Komplexes verwiesen sei.

5.2.3. DFT-Rechnungen zur Si–H-Aktivierung

Begleitend zu den experimentellen mechanistischen Untersuchungen wurden DFT-Rechnungen für die Si–H-Bindungsaktivierung durch den Nitridokomplex **8^c-Ir** durchgeführt.²¹³ In Tabelle 5.9 sind die hierdurch für verschiedene Silane ermittelten Reaktionsenergien (ΔE_R) zusammengestellt. Im Falle der mono-*para*-substituierten Triphenylsilane wurden zusätzlich NH₂- und NO₂-Substituenten gewählt, wodurch Hammettkonstanten (σ_{para}) in einem Bereich von $\sigma_{para} = -0.66$ bis 0.78 abgedeckt werden.^{208,209}

Die Bildung der Silylamidokomplexe aus dem Nitridokomplex **8^c-Ir** ist für alle Silane mit einer berechneten Reaktionsenergie von mindestens -40 kcal/mol stark begünstigt. Dies steht im Einklang mit der analogen Reaktion des Nitridokomplex **8^c-Ir** mit Diwasserstoff, für die eine Reaktionsenergie von $\Delta E_R = -60$ kcal/mol berechnet wurde.⁹⁹

Tabelle 5.9.: Über DFT-Rechnungen^a ermittelte Reaktionsenergien (ΔE_R) für die Bildung der Silylamidokomplexe bei den Reaktionen des Komplexes **8^c-Ir** mit unterschiedlich Silanen.

X	X–ArPh ₂ SiH						Et ₃ SiH
	NH ₂	OMe	Me	H	Cl	NO ₂	
ΔE_R [kcal/mol]	-40.8	-41.0	-41.4	-41.6	-42.2	-43.6	-49.9

^a Turbomole;²¹⁴ Funktional: BP86^{215,216} (RI-Methode²¹⁷); Basissätze: def2-TZVPP (Ir, Si, N_{Nit/Ami}, H_{Sil/Ami}), def2-SVP (restliche Atome); Ir: Stuttgart-Dresden Pseudopotential (ECP-60-MWB).²¹⁸

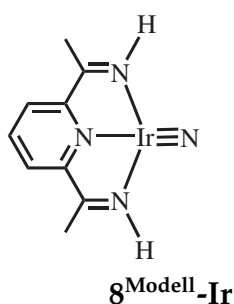


Abbildung 5.20.: Modellkomplex **8^{Modell}-Ir** für die Bestimmung des Übergangszustandes.

Für die Suche nach dem Übergangszustand wurde zunächst die Reaktion eines Modellkomplexes **8^{Modell}-Ir** (Abb. 5.20), bei dem die Arylringe durch Wasserstoffatome ersetzt wurden, mit SiH₄ untersucht. Hierbei konnten zwei unterschiedliche Übergangszustände (**TS_a** bzw. **TS_b**) lokalisiert werden, die sich in ihren Aktivierungsenergien (ΔE_A) um nur etwa 7 kcal/mol ($\Delta\Delta E_A = \Delta E_A(\text{TS}_b) - \Delta E_A(\text{TS}_a)$) unterscheiden ($\Delta E_A(\text{TS}_a) = 6.2$ kcal/mol bzw. $\Delta E_A(\text{TS}_b) = 13.5$ kcal/mol). Auf dieser Grundlage wurde auch der Übergangszustand für die Reaktion des vollständigen Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit Triphenylsilan untersucht. Hierbei konnten ebenfalls zwei Übergangszustände gefunden werden. Ausgewählte Bindungsparameter und Bindungsordnungen für beide Übergangszustände sind in Abbildung 5.21 dargestellt. Der energetische Unterschied ist noch kleiner als für das Modellsystem und beträgt $\Delta\Delta E_A = 0.9$ kcal/mol, mit einer leichten Bevorzugung für den Übergangszustand **TS_a**.

Die beiden Übergangszustände zeigen entscheidende Unterschiede im Grad des Si–H-Bindungsbruchs und der Ausbildung der beiden neuen N–H- und Si–N-Bindungen. Der Übergangszustand **TS_a** kann als früher Übergangszustand klassifiziert werden. Die Si–H-Bindung ist mit 1.55 Å annähernd intakt, verglichen mit der Si–H-Bindung des freien Triphenylsilans (DFT: 1.499 Å, Röntgenbeugung: 1.490 Å²¹⁹). Gleichzeitig ist der N–H-Abstand mit 1.84 Å zu lang, um schon von einer Bindung zu sprechen (N–H-Abstände aus Neutronenbeugungsexperimenten: ~1.01 Å¹⁸¹). Dies drückt sich auch in der Bindungsordnung nach Mayer

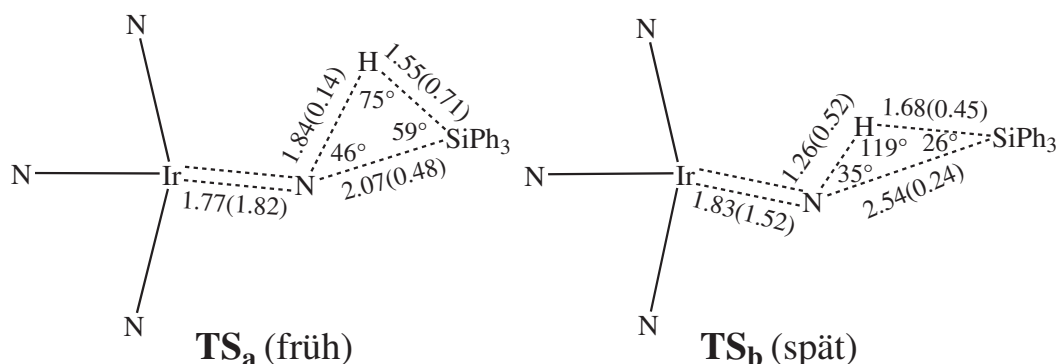


Abbildung 5.21.: DFT optimierte Geometrien der beiden Übergangszustände für die Reaktion $8^c\text{-Ir} + \text{Ph}_3\text{SiH} \rightarrow 20^c\text{-Ir}^{\text{Ph}}$ mit ausgewählten Bindungsabständen [Å] und -winkeln [°]. In Klammern sind Bindungsordnungen nach Mayer angegeben.

aus, die nur einen Wert von 0.14 hat. Auch der Ir–N-Abstand liegt mit 1.77 Å näher an der Bindungslänge des Nitridokomplexes 8^c-Ir (1.646 Å⁹⁹), als der des Produktes $20^c\text{-Ir}^{\text{Ph}}$ (1.9935(17) Å). Nur die N–Si-Bindung ist mit 2.07 Å schon merklich aufgebaut (N4–Si1 in $20^c\text{-Ir}^{\text{Ph}}$: 1.7199(19) Å, N–Si-Einfachbindungen aus anderen Röntgenbeugungsexperimenten: ~1.714 Å¹⁸¹), was sich auch in der Bindungsordnung von 0.48 äußert. Im Übergangszustand TS_b , der als später Übergangszustand beschrieben werden kann, liegt eine entgegengesetzte Situation vor. Während die Si–H-Bindung mit 1.68 Å und die Ir–N-Bindung mit 1.83 Å schon merklich gebrochen sind, liegt der N–H-Abstand mit 1.26 Å bereits in der Nähe des erwarteten Werts für eine N–H-Bindung. Nur der N–Si-Abstand ist mit 2.54 Å noch deutlich länger als im Produkt $20^c\text{-Ir}^{\text{Ph}}$. Es sei angemerkt, dass der Übergangszustand TS_b eine Remineszenz von einem konzertiert, nicht-synchronen „rebound“ Übergangszustand hat.¹⁵

Die Unterschiede zwischen den beiden Übergangszuständen in Bezug auf den Bruch und den Aufbau der entscheidenden Bindungen sind auch bei der Betrachtung der Korrelation der entsprechenden Bindungsordnungen nach Mayer* mit den „Intrinsic Reaction Coordinates“ (IRC[†]) Schritten zu erkennen (Abb. 5.22).

* ORCA 2.6.72²²⁰

† IRC: Gaussian 03 Geometrieoptimierer²²¹ in Verbindung mit einer Perl-Skript-Schnittstelle für Turbomole²¹⁴ (Karin Wichmann).

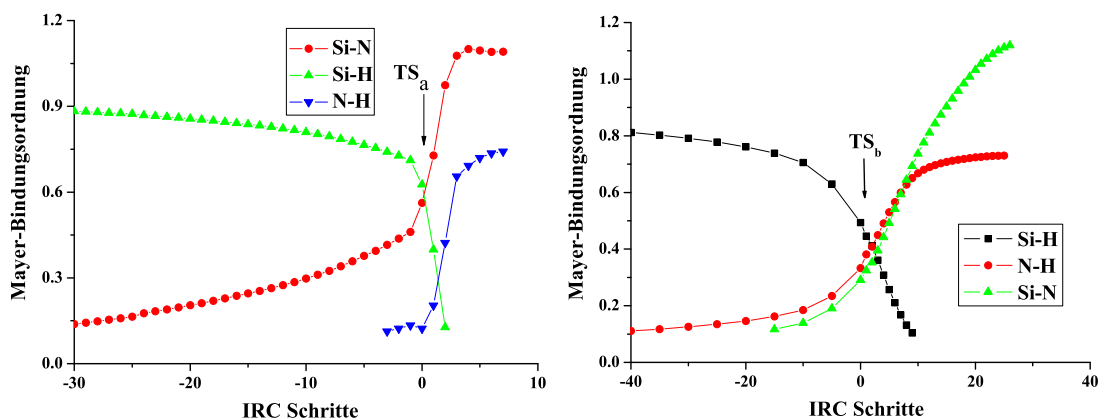


Abbildung 5.22.: Entwicklung der Bindungsordnungen nach Mayer entlang der IRC Schritte für die Si–H, N–H und Si–N Bindungen bei der Reaktion $8^c\text{-Ir} + \text{Ph}_3\text{SiH} \rightarrow 20^c\text{-Ir}^{\text{Ph}}$. links: TS_a , rechts: TS_b .

Während im minimum energy path (MEP) für den Übergangszustand TS_a merkliche Änderungen in den drei Bindungsordnungen erst nach Erreichen des Übergangszustands geschehen, ist die Entwicklung dieser Bindungen im MEP für den Übergangszustand TS_b schon deutlich fortgeschritten. Es sei erwähnt, dass die Summe der Bindungsordnungen am Siliziumatom in beiden Fällen vier bleibt.

Mit Ausnahme des Übergangszustandes TS_b für die beiden Triphenylsilane mit Cl- bzw. NO_2 -Substituent, konnten entsprechende Übergangszustände für alle in Tabelle 5.9 aufgeführten Silane gefunden werden. In Tabelle 5.10 sind die entsprechenden Reaktionsbarrieren (ΔE_A) zusammengestellt.

Tabelle 5.10.: Über DFT-Rechnungen^a ermittelte Aktivierungsbarrieren (ΔE_A) für die Bildung der Silylamidokomplexe bei den Reaktionen des Komplexes 8^c-Ir mit unterschiedlich Silanen.

X	X–ArPh ₂ SiH						Et ₃ SiH
	NH ₂	OMe	Me	H	Cl	NO ₂	
σ_{para}	-0.66	-0.27	-0.17	0	0.23	0.78	-
ΔE_A (TS_a) [kcal/mol]	20.8	20.0	19.5	19.2	18.4	16.5	16.8
ΔE_A (TS_b) [kcal/mol]	20.0	20.0	20.1	20.0	-	-	21.4

^a Turbomole;²¹⁴ Funktional: BP86^{215,216} (RI-Methode²¹⁷); Basissätze: def2-TZVPP (Ir, Si, N_{Nit/Ami}, H_{Sil/Ami}), def2-SVP (restliche Atome); Ir: Stuttgart-Dresden Pseudopotential (ECP-60-MWB).²¹⁸

Während sich die Aktivierungsbarrieren für den Übergangszustand TS_b bei den

unterschiedlich substituierten Triphenylsilanen mit jeweils 20 kcal/mol nicht unterscheiden, nimmt die Aktivierungsbarriere für den Übergangszustand TS_a für stärker elektronenziehende Substituenten.

Über die Eyring-Gleichung^{192,193} können aus den Aktivierungsbarrieren (ΔE_A) die Geschwindigkeitskonstanten (k) abgeschätzt werden. Der hierüber ermittelte Hammettplot für den Übergangszustand TS_a ist in Abbildung 5.23 dargestellt.

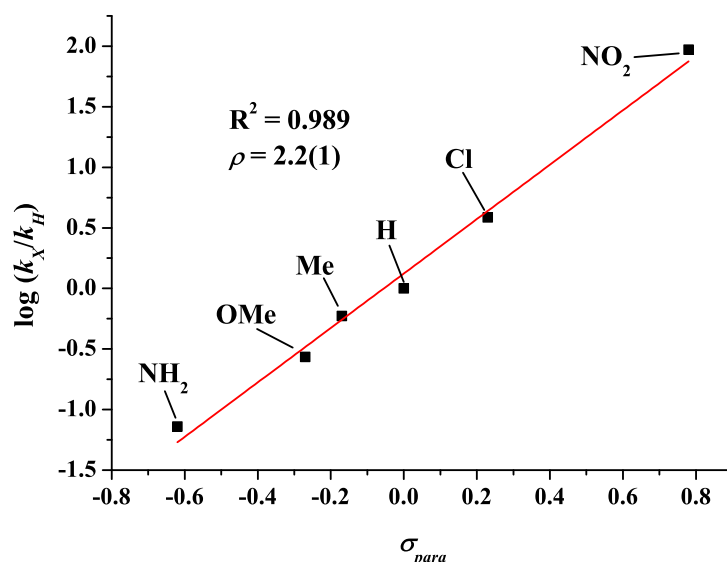


Abbildung 5.23.: Hammett Auftragung der berechneten Geschwindigkeitskonstanten gegen die σ_{para} -Parameter für die Reaktion des Nitridokomplexes $\mathbf{8}^c$ -Ir mit verschiedenen mono-*para*-substituierten Triphenylsilanen für den Übergangszustand TS_a .

Die Auftragung zeigt eine exzellente lineare Korrelation ($R^2 = 0.989$) und die Reaktionskonstante eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert ($\rho_{exp} = 2.0(2)$, $\rho_{DFT} = 2.2(1)$).

Ein weiteres geometrisches Detail, das nur im Übergangszustand TS_a zu finden ist, ist die Verlängerung einer der Si–C_{aryl}-Bindungen um 0.05 Å im Übergangszustand, während die anderen beiden annähernd unverändert bleiben. Diese Si–C_{aryl}-Bindung liegt im Übergangszustand in der quadratisch-planaren Ebene des PDI Liganden. Eine „natural bond orbital“ (NBO) Analyse nach Störungstheorie zweiter Ordnung liefert eine gute Erklärung für diese Beobachtung*. Die hierbei involvierten Orbitale sind in Abbildung 5.24 abgebildet.

* ORCA 2.6.72,²²⁰ NBO 5.0²²²

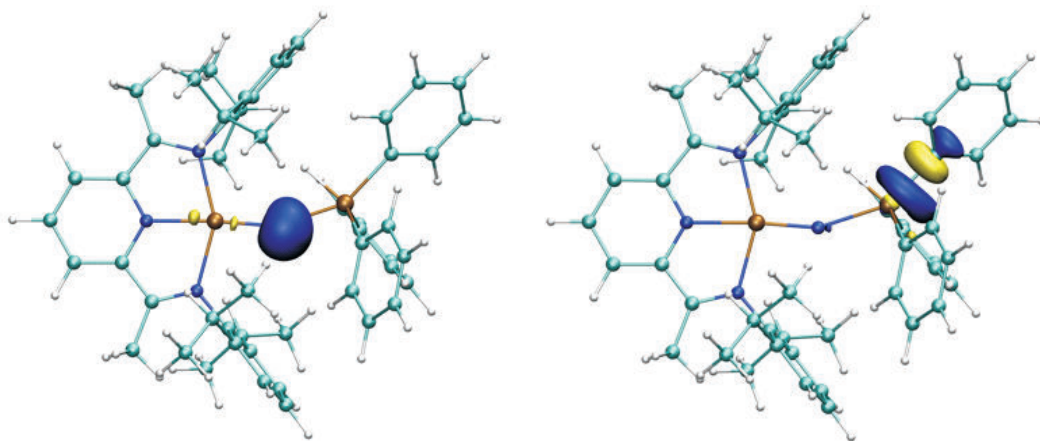


Abbildung 5.24.: Orbitalwechselwirkung im Übergangszustand TS_a , ermittelt über Störungstheorie zweiter Ordnung. Links: freies Elektronenpaar am Nitridostickstoffatom, rechts: σ^* -Si-C_{aryl} Akzeptororbital.

Das freie Elektronenpaar des Nitridostickstoffatoms doniert hierbei in das σ^* -Orbital der in der Ebene liegenden Si-C_{aryl}-Bindung, was zu einer Stabilisierung des Übergangszustands um 29.9 kcal/mol führt. Hierdurch lässt sich gut die experimentelle und theoretische (TS_a) Beobachtung erklären, dass elektronenarme Silane schnellere Reaktionen mit dem Nitridokomplex 8^c -Ir zeigen.

Der Übergangszustand TS_a lässt sich also am besten als nukleophilen Angriff des Nitridostickstoffatoms am σ^* -Orbital des Siliziumatoms beschreiben (Abb. 5.25).

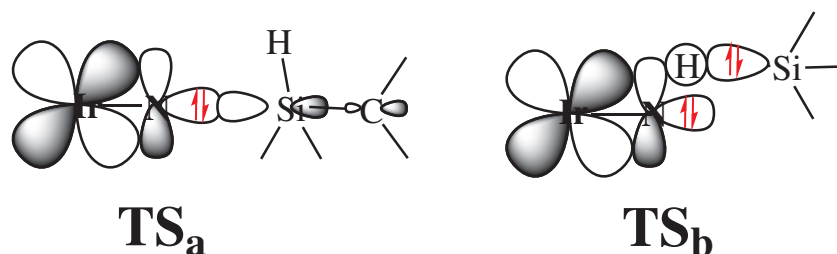


Abbildung 5.25.: Beteiligte Orbitale bei der Wechselwirkung des Nitridostickstoffatoms mit der Si–H-Bindung bei der Reaktion des Nitridokomplexes 8^c -Ir mit Silanen. Links: früher Übergangszustand TS_a , rechts: σ^* -Si-C_{aryl} Akzeptororbital.

Dieser Übergangszustand (TS_a) wird in der Reaktion der Silane mit dem Nitridokomplexes 8^c -Ir bevorzugt. Im Übergangszustand TS_b (Abb. 5.25) fungiert das Nitridostickstoffatom hingegen als Elektrophil, das Elektronendichte von der Si–H-Bindung aufnimmt. Dieser Übergangszustand wird bei der Aktivierung

von Diwasserstoff und Methan durch den Nitridokomplex **8^c-Ir** vorgeschlagen.^{213*}

5.2.4. Abschließende Diskussion des Mechanismus

Die isosbestischen Punkte bei den UV/vis-spektroskopischen Reaktionsverfolgungen und die Abwesenheit von detektierbaren Intermediaten bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktionen des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit Silanen deuten darauf hin, dass die Reaktion ohne langlebige Intermediate abläuft. Dies steht im Einklang mit einer direkten Addition der Si–H-Bindung an das Stickstoffatom des Nitridoliganden, wie es auch für die Aktivierung von Diwasserstoff durch den Nitridokomplex **8^c-Ir** vorgeschlagen wurde.^{98,99} Diese Deutung findet weitere Argumente in der ermittelten Reaktionsordnung und der stark negativen Aktivierungsentropie von $\Delta S^\ddagger = -31.6 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Außerdem deuten sowohl das „crossover“, als auch das „radical clock“ Experiment eher auf einen Additionsmechanismus, als einen radikalischen Verlauf hin, auch wenn diese Experimente keinen absoluten Beweis liefern können (siehe oben).

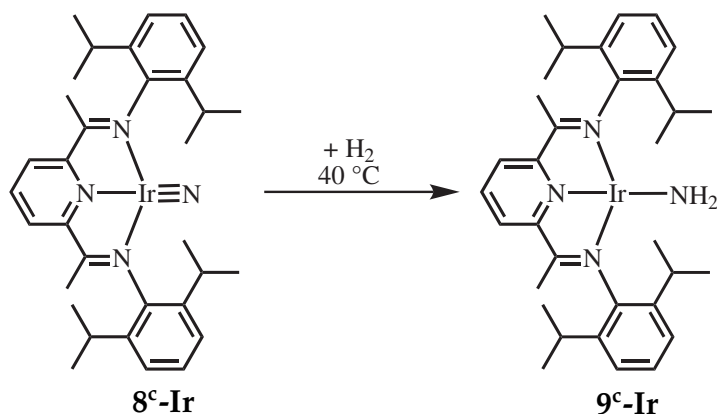
Entgegen der ursprünglichen Annahme eines elektrophilen Nitridokomplexes^{98,99} wurden höhere Reaktionsgeschwindigkeiten für elektronenarme *mono-para*-substituierte Triphenylsilane ermittelt. Dieser Trend wird gut durch die für den Übergangszustand **TS_a** berechnete (DFT-Methoden) Hammett Auftragung reproduziert. Dieser Unterschied zum vorgeschlagenen Mechanismus der Aktivierung von Diwasserstoff kann durch das Vorhandensein zweier konkurrierender Übergangszustände (**TS_a** und **TS_b**, Abb. 5.21) erklärt werden, die durch DFT-Rechnungen für die Aktivierung der Silane ermittelt werden konnten. Im Übergangszustand **TS_a** kommt es zur Donation des freien Elektronenpaares am Nitridostickstoffatom in das σ^* -Orbital einer der Si–C_{aryl}-Bindungen, was zu einer Verlängerung dieser Bindung führt. Diese N···Si-Wechselwirkung zeigt sich auch an dem, im Vergleich zu **TS_b**, kurzen Stickstoff-Siliziumabstand und der Bindungsordnung von 0.48 im Übergangszustand **TS_a**. Dieses zusätzliche anti-bindende Orbital ist im Diwasserstoff nicht vorhanden und liegt im Falle von Methan energetisch zu hoch, sodass es für diese beiden Substraten keine vergleichbaren stabilisierenden Wechselwirkungen gibt.²¹³ Gleichzeitig lassen die Bindungsordnung von 0.71 für die Si–H-Bindung im Übergangszustand **TS_a** und

* Hierbei soll aber erwähnt sein, dass ALMO EDA und CTA^{223,224} Analysen zeigen, dass auch im Übergangszustand **TS_a** Donation von der Si–H-Bindung zum Nitridostickstoffatom gegenüber der Donation von letzterem zum Siliziumatom dominiert. Dieser Beitrag ist im Übergangszustand **TS_b** allerdings doppelt so groß.²¹³

der ermittelte kinetische Isotopeneffekt von $k_H/k_D = 1.76$ darauf schließen, dass der Bruch der Si–H-Bindung bei der Aktivierung der Silane eine untergeordnete Rolle spielt. Im Übergangszustand **TS_b** hingegen ist die Si–H-Bindung schon deutlich stärker gebrochen (Bindungsordnung: 0.45), was durch zwei unterschiedliche Szenarien erklärt werden kann. Einerseits könnte Elektronendichte aus dem σ -Orbital der Si–H-Bindung auf den Nitridostickstoff übertragen werden (elektrophiler Nitridoligand), andererseits könnte auch der Nitridoligand Elektronendichte in das antibindende σ^* -Orbital der Si–H-Bindung donieren (nukleophiler Nitridoligand). Betrachtet man die Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit dem Nukleophil $\text{Me}_3\text{NO}^{98,99}$ auf der einen Seite und die positive Steigung des Hammettplots für die Reaktion des selben Komplexes mit unterschiedlich substituierten Triphenylsilanen ($\text{X-ArPh}_2\text{SiH}$) auf der anderen Seite, ist der Nitridokomplex **8^c-Ir** am besten als ambiphil zu beschreiben. Er reagiert also elektrophil mit H_2 (**TS_a**) und nukleophil mit Silanen (**TS_b**).

5.3. Vollständige Hydrogenolyse des Komplexes **8^c-Ir**

Analog zu der mechanistischen Untersuchung der Si–H-Aktivierung (Kap. 5.2) wurden kinetische Messungen für die bereits in der Einleitung vorgestellte Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit molekularem Wasserstoff angestrebt (Rkt. 5.9).



Reaktionsschema 5.9: Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit Diwasserstoff.^{98,99}

Hierzu wurde in einer UV/vis-Küvette mit Teflonhahn die Atmosphäre über einer THF-Lösung des Komplexes **8^c-Ir** mit einem Bar Diwasserstoff gefüllt, die Lösung mit der Atmosphäre durchmischt und die Reaktion bei 40 °C UV/vis-spektroskopisch verfolgt. In Abbildung 5.26 sind die UV/vis-Spektren für die Reaktion in einem zeitlichen Abstand von 90 min über einen Zeitraum von 21 h dargestellt.

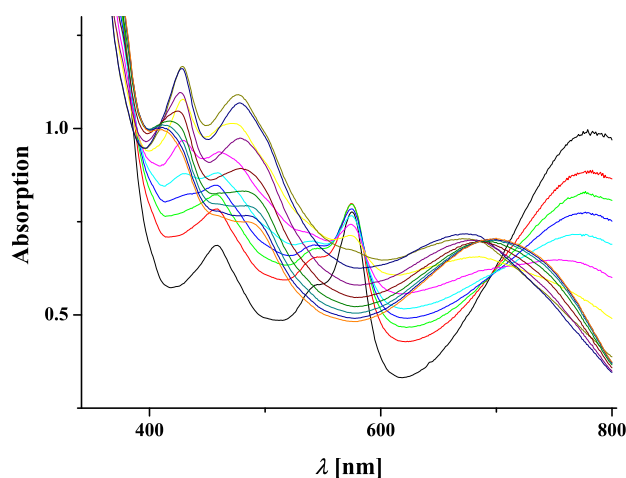


Abbildung 5.26.: UV/vis-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **8^c-Ir** mit Diwasserstoff. Zeitraum: 21 h, $\Delta t = 90$ min. —: erstes Spektrum, —: letztes Spektrum.

Bei der Betrachtung von Abbildung 5.26 ist leicht ersichtlich, dass im Gegensatz zu den einheitlichen Reaktionen des Komplexes **8^c-Ir** mit Silanen bei der Umsetzung mit molekularem Wasserstoff ein komplexerer Reaktionsverlauf vorliegt. Dies wird weiter deutlich, wenn kürzere zeitliche Abschnitte separat betrachtet werden. Betrachtet man nur die UV/vis-Spektren der ersten 6 h (Abb. 5.27 links), so ähneln diese stark denen der spektroskopischen Verfolgung der Reaktion mit Silanen (vergl. Abb. 5.9).

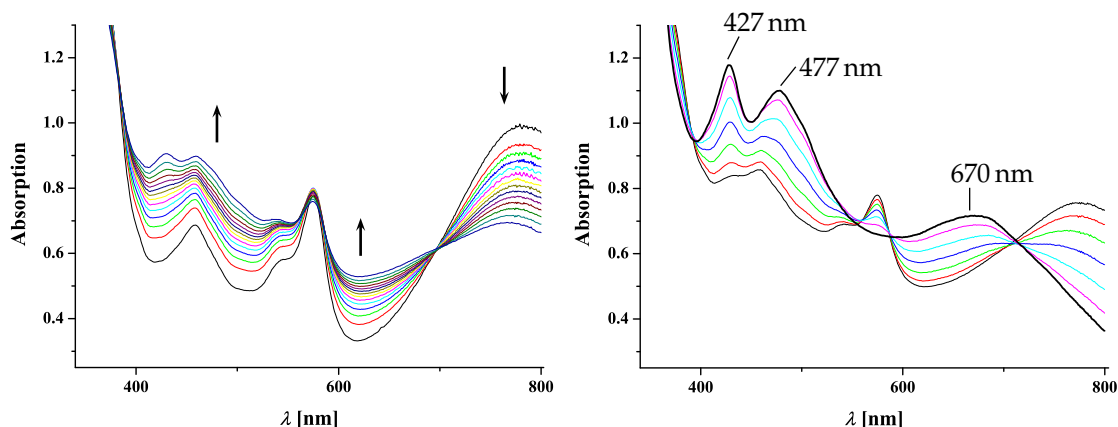


Abbildung 5.27.: UV/vis-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **8^c-Ir** mit Diwasserstoff. links: Zeitraum: die ersten 6 h, $\Delta t = 30$ min; rechts: Zeitraum: 5-11.5 h, $\Delta t = 60$ min, schwarz und hervorgehoben: UV/vis-Spektrum nach 11.5 h.

Das Absorptionsmaximum bei 780 nm des Nitridokomplexes **8^c-Ir** nimmt ab. Gleichzeitig bilden sich zwei Absorptionsmaxima bei ca. 430 und 475 nm aus. Die Absorptionsmaxima für den Amidokomplex **9^c-Ir** in diesem Bereich werden bei 430, 475 und 680 nm angegeben.^{98,99} Nach 11.5 h schließlich wird das Absorptionsspektrum (Abb. 5.27 rechts, schwarz und hervorgehoben) des Amidokomplexes **9^c-Ir** mit Absorptionsmaxima bei 340 (nicht mit abgebildet), 427, 477 und 670 nm beobachtet. Der in den ersten 6 h beobachtete isosbestische Punkt bei 696 nm zeigt, dass in dieser Zeit vornehmlich die Hydrierung des Nitridostickstoffatoms (**8^c-Ir** + H₂ → **9^c-Ir**) abläuft. Im weiteren Verlauf der Reaktion ändert sich das Absorptionsspektrum merklich (Abb. 5.28). Die Absorptionsmaxima bei $\lambda = 427$ und 477 nm nehmen ab, während sich das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 670$ nm zu höheren Wellenlängen verschiebt. Hierdurch wird klar, dass mindestens eine weitere Reaktion abläuft, die sich aller Wahrscheinlichkeit nach an die Bildung des Amidokomplexes **9^c-Ir** anschließt.

Für ein weitergehendes Verständnis des Reaktionsgeschehens wurde die Reaktion ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Hierzu wurde der Nitridokomplex **8^c-Ir**

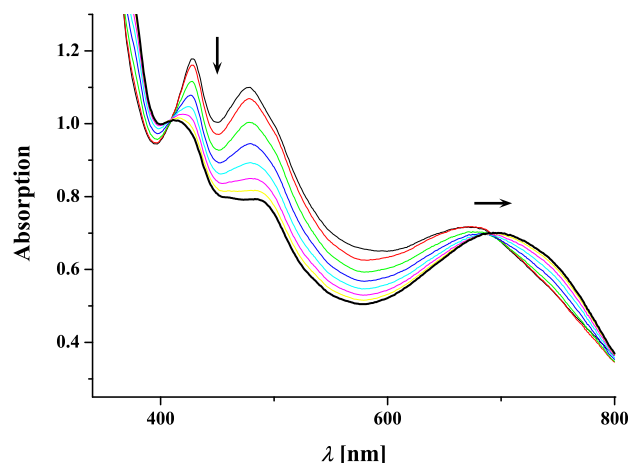


Abbildung 5.28.: UV/vis-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **8^c-Ir** mit Diwasserstoff. Zeitraum: 11.5-18 h, $\Delta t = 60$ min, schwarz und hervorgehoben: UV/vis-Spektrum nach 18 h.

in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 50 °C mit Diwasserstoff zur Reaktion gebracht. Hierbei wurde gelegentlich die Lösung mit der H₂-Atmosphäre durchmischt. In Abbildung 5.29 sind die ¹H-NMR-Spektren nach ~39 Stunden (unten), ~3.5 Tagen (Mitte) und ~17 Tagen (oben) abgebildet.

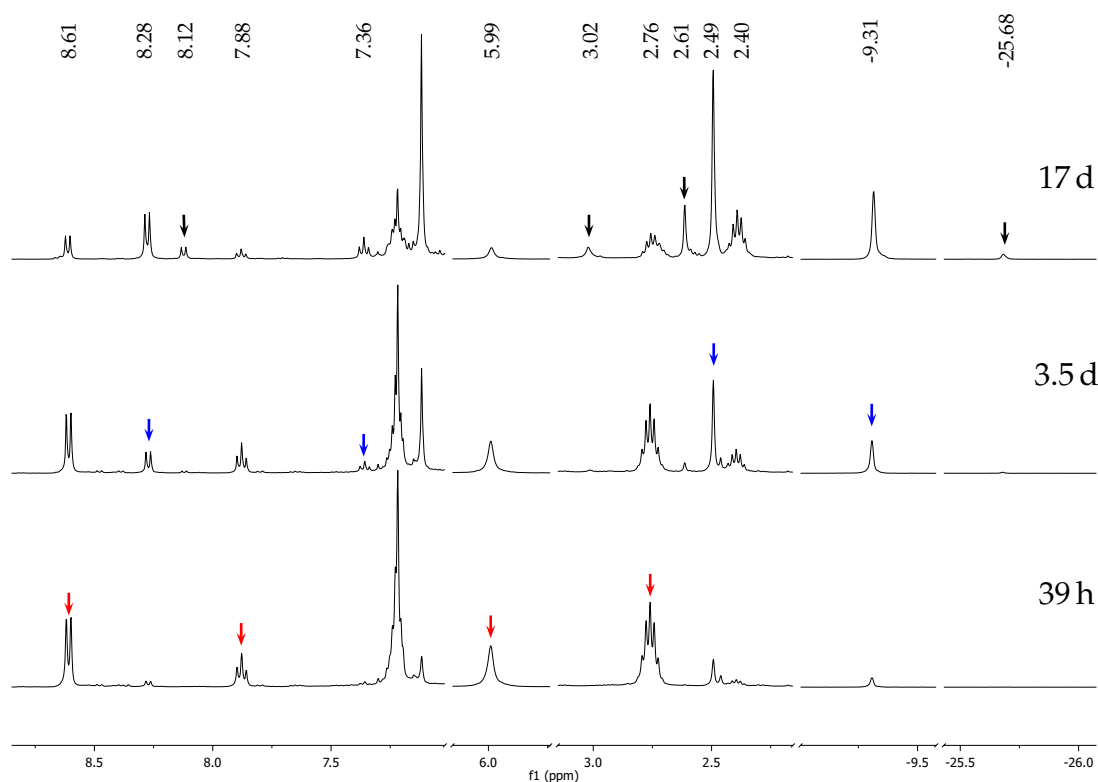


Abbildung 5.29.: ¹H-NMR-spektroskopische (200 MHz) Verfolgung der Reaktion des Komplexes **8^c-Ir** mit Diwasserstoff. Unten: nach ~39 h, Mitte: nach ~3.5 d, oben: nach ~17 d. Zahlenwerte in ppm, im unteren Spektrum sind vier Resonanzen des bekannten Amidokomplexes **9^c-Ir** (rot) markiert, in den oberen Spektren Resonanzen, die den unbekannt Komplexen **22^c-Ir** (blau) und **21^c-Ir** (schwarz) zugeordnet werden.

Nach ca. 39 h können die Resonanzen der Ausgangsverbindung **8^c-Ir** nicht mehr beobachtet werden. Dafür kann als Hauptkomponente der Amidokomplex **9^c-Ir** anhand der Resonanzen bei 8.61, 7.88, 5.99 und 2.75 ppm identifiziert werden, die in Abbildung 5.29 hervorgehoben sind. Neben kleineren Verunreinigungen sind ferner die Resonanzen eines zweiten Komplexes mit PDI-Liganden zu beobachten, was durch ein Dublett bei 8.28 ppm ($J = 7.7$ Hz) angedeutet wird. Dies ist eine typische chemische Verschiebung für die Resonanzen der Pyridinprotonen in den 3,5-Positionen des komplexierten PDI-Liganden. Ein weiteres auffälliges Signal kann bei -9.31 ppm beobachtet werden. Das Integralverhältnis zwischen diesen Resonanzen beträgt 2:3 (8.28 ppm (2H), -9.31 ppm (3H)). Diese beiden Signale wachsen im weiteren Verlauf der Reaktion, während die Signale des Amidokomplexes **9^c-Ir** abnehmen. Gleichzeitig erscheint ein weiteres Triplet bei 7.36 ($J = 7.7$ Hz) und ein Singulett bei 2.49 ppm. Aufgrund des Integralverhältnisses von 2:1:6 für die Resonanzen bei 8.28 ppm, 7.36 ppm und 2.49 ppm werden diese drei Resonanzen den *meta*- (d) und *para*-Pyridinprotonen (t), sowie den Protonen der Iminmethylgruppen des PDI-Liganden der neu gebildeten Verbindung **22^c-Ir** zu geordnet. Nach 39 h kann der Komplex **22^c-Ir** anhand der Intensitätsverhältnisse als Hauptkomponente identifiziert werden. Zusätzlich ist die Bildung einer dritten Komplexverbindung **21^c-Ir** zu beobachten, was sich an einem Dublett (8.12 ppm), sowie zweier Singuletts (2.61 und -25.68 ppm) zeigt (Integralverhältnis 2:6:1). Die chemische Verschiebung und die Integrale legen nahe, dass die erstgenannten Resonanzen den *meta*-Pyridinprotonen (d) und den Iminmethylgruppen zugeordnet werden können. Neben diesen Signalen wächst ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.02$ ppm. Diese Resonanz hat ein Integral von drei bezogen auf die Resonanzen, welche dem PDI-Liganden in Komplex **21^c-Ir** zugeordnet werden.

Auffällig ist, dass die entstehenden Komplexe **22^c-Ir** und **21^c-Ir** Resonanzen aufweisen, die im typischen Bereich für Hydridoliganden (ca. -10 bis -30 ppm) liegen. Abhängig von der Oxidationsstufe, der Koordinationsgeometrie und der Natur der anderen Liganden können sich die Resonanzen von Hydridoliganden aber über einen vergleichsweise großen Bereich der chemischen Verschiebung erstrecken. Für oktaedrische Iridium(III)-Komplexe werden die Resonanzen von Hydridoliganden häufig bei einer chemischen Verschiebung von knapp -20 bis -25 ppm beobachtet. Allerdings berichten Milstein *et al.* von einer chemischen Verschiebung von -9.35 ppm für die ¹H-NMR-Resonanzen zweier *trans*-ständiger Hydridoliganden in einem oktaedrischen Iridium(III)-Komplex.²²⁵ Wie

groß die Änderung der chemischen Verschiebung bei analogen Komplexen sein kann, zeigt sich gut an folgenden Beispielen: Hartwig *et al.* beobachteten die Resonanz von Hydridoliganden *trans*-ständig zu einem Chloridoliganden in einem oktaedrischen Iridium(III)-Komplex bei einer chemischen Verschiebung von \sim -21 ppm. Bei einem analogen Komplex mit gleicher Koordinationsgeometrie und Oxidationsstufe des Zentralmetalls, aber dem Hydridoliganden *trans*-ständig zu einem Carbonylliganden, wird die entsprechende Resonanz bei \sim -8 ppm beobachtet. Eine Hochfeldverschiebung der Resonanz des Hydridoliganden von mehr als 10 ppm beobachten sie auch beim Übergang von einem Phenylamido (-38.21 ppm) zu einem Amidoliganden (-26.66 ppm) in quadratisch-pyramidalen Iridium(III)-Komplexen.²²⁶ Auch andere Gruppen beobachten in einer Reihe von vergleichbaren Komplexen merkbare Änderungen der chemischen Verschiebungen von Hydridoliganden bei Änderungen in der Geometrie oder den anderen Liganden.^{227,228} Im Gegensatz zu Iridium(III)-Hydridokomplexen sind quadratisch-planare Iridium(I)-Komplexe mit einem terminalem Hydridoliganden selten. Ein Beispiel für einen solchen Komplex wurde von Figueroa und Mitarbeitern publiziert. Für die Resonanz des Hydridoliganden geben sie eine chemische Verschiebung von -11.2 ppm an.²²⁸ Allein aus der Lage der Resonanz eines Hydridoliganden kann also nicht auf die elektronische Struktur und Koordinationsgeometrie des Komplexes geschlossen werden. Der Bereich der chemischen Verschiebung legt aber nahe, dass in den Komplexen **21^c-Ir** und **22^c-Ir** Hydridoliganden vorhanden sind.

Eine vollständige Umsetzung des Amidokomplexes **9^c-Ir** zu den beiden Komplexen **22^c-Ir** und **21^c-Ir** gelang auch nach mehreren Wochen nicht. Ebenso wenig konnten diese beiden Komplexe isoliert werden. Nach Entfernen der Diwasserstoffatmosphäre und des Lösungsmittels konnten bei einer erneuten ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung des Produktgemisches nur die Resonanzen des Amidokomplexes **9^c-Ir** identifiziert werden. Eine Vielzahl weiterer Resonanzen deutet auf ein komplexes Produktgemisch von unbekanntem Komplexen hin. Die Resonanzen der beiden Komplexe **22^c-Ir** und **21^c-Ir** konnten nicht mehr beobachtet werden.

In einem weiteren Experiment in einem NMR-Röhrchen mit Teflonhahn wurde der Diwasserstoff nach etwa einer Woche bei einem Produktverhältnis von etwa 6.67 (**9^c-Ir**) zu 3.67 (**22^c-Ir**) zu 1 (**21^c-Ir**)* durch mehrere „freeze-pump-thaw“ Zy-

* Ermittelt anhand der Integralverhältnisse der Dubletts bei 8.61 ppm (**9^c-Ir**), 8.28 ppm (**22^c-Ir**) und 8.12 ppm (**21^c-Ir**).

klen aus entfernt. In Abbildung 5.30 sind die ¹H-NMR-Spektren vor (unten) und nach (Mitte) Entfernung der Diwasserstoffatmosphäre dargestellt. Im oberen Abschnitt ist das ¹H-NMR-Spektrum nach erneuter Zugabe von molekularem Wasserstoff und Reaktion des Produktgemisches für einen halben Tag abgebildet.

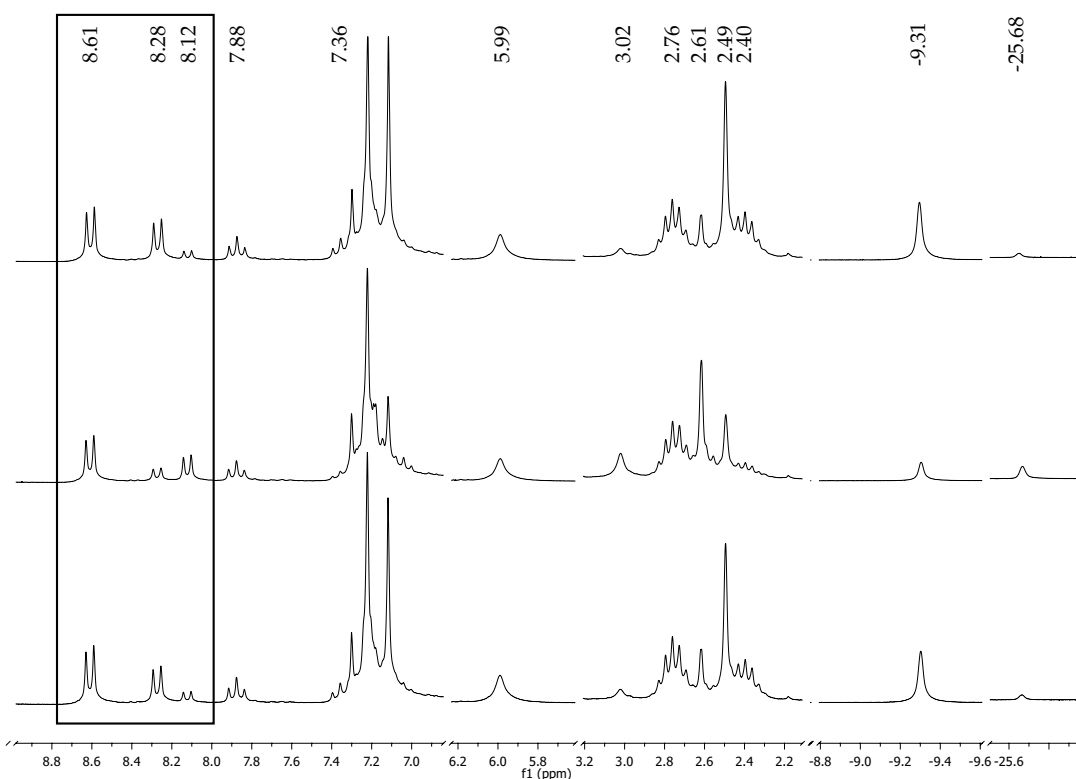


Abbildung 5.30.: ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung (200 MHz) der Reaktion des Komplexes **8^c-Ir** mit Diwasserstoff. Unten: vor, Mitte: nach Entfernung des Diwasserstoffs aus der Reaktionslösung, oben: nach erneuter Zugabe von H₂ zum Reaktionsgemisch und erneuter Reaktion für ~12 h. Zahlenwerte in ppm.

Deutlich ist anhand der Signalhöhe der Dubletts im Pyridinbereich zu erkennen, dass sich nach Entfernen der Diwasserstoffatmosphäre das Verhältnis zwischen Komplex **22^c-Ir** und **21^c-Ir** umgekehrt hat (Abb. 5.30 Mitte). Das selbe Ergebnis liefert die Betrachtung der Singulettis bei 2.61 ppm (**21^c-Ir**), 2.49 ppm (**22^c-Ir**), -9.31 ppm (**22^c-Ir**) und -25.68 ppm (**21^c-Ir**). Anhand der Integralverhältnisse der Dubletts kann nun ein Verhältnis zwischen dem Amidokomplex **9^c-Ir** und den beiden unbekanntem Komplexen **22^c-Ir** und **21^c-Ir** von etwa 4 zu 1 zu 2 ermittelt werden. Im selben Maße wächst das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.02$ ppm und behält sein Integralverhältnis von ~3 bezogen auf das Dublett bei 8.12 ppm von Verbindung **21^c-Ir**. Nach erneuter Reaktion des Produktgemisches mit Diwasserstoff für etwa 12 Stunden kann der unbekanntem Komplex

22^c-Ir neben dem Amidokomplex 9^c-Ir wieder als Hauptkomponente identifiziert werden (Abb. 5.30 oben; Verhältnis: 10 (9^c-Ir) zu 8 (22^c-Ir) zu 1 (21^c-Ir)). Die Intensität der Resonanz bei 3.02 ppm ändert sich im selben Maße wie die der Resonanzen, die dem Komplex 21^c-Ir zugeordnet werden. Aus diesen Ausführungen wird deutlich, dass die Komplexe 22^c-Ir und 21^c-Ir in einem vom Wasserstoffdruck abhängigen Gleichgewicht stehen ($21^c\text{-Ir} \xrightleftharpoons[-\text{H}_2]{+\text{H}_2} 22^c\text{-Ir}$).

Die Hydrogenolyse wurde auch mit einer 1:1 Mischung der Isotopologen Nitridokomplexe $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)^{14}\text{N}]$ und $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)^{15}\text{N}]$ durchgeführt. Die Reaktion wurde wiederum ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei dieser Reaktion konnte allerdings eine starke Niederschlagsbildung beobachtet werden, sodass keine Aussage über die gesamte Zusammensetzung der gebildeten Komplexe getroffen werden kann. In Abbildung 5.31 ist ein Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum nach 30-tägiger Reaktionsdauer dargestellt.

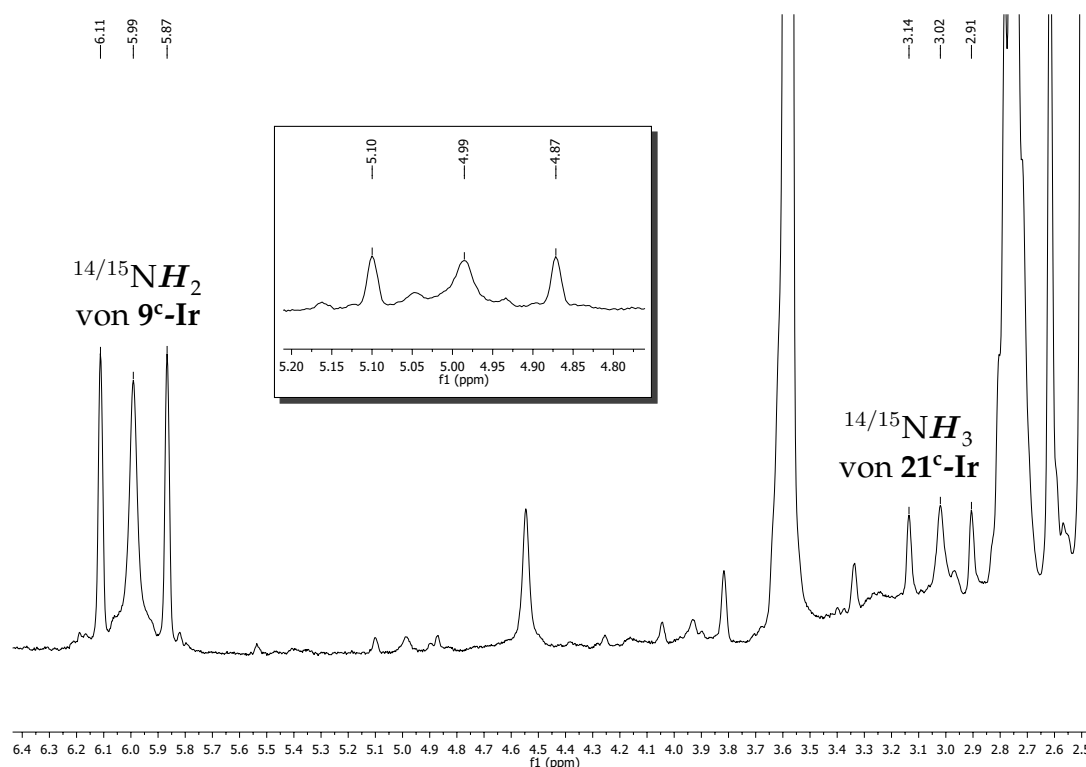


Abbildung 5.31.: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz) der Reaktion der Komplexe 8^c-Ir und 8^c-Ir¹⁵N mit Diwasserstoff nach 30 Tagen. Einschub: Signal bei 4.99 ppm nach 5 Tagen. Zahlenwerte in ppm.

Auch hier kann zunächst die Bildung des Amidokomplexes 9^c-Ir beobachtet werden. Wie bereits von Schöffel beschrieben,^{98,99} können für die amidischen Proto-

nen nun aber zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.99$ ppm beobachtet werden. Für die Isotopologen $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)^{14}\text{NH}_2]$ **9^c-Ir** und $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)^{15}\text{NH}_2]$ **9^c-Ir¹⁵N** sind hier ein Singulett und ein Dublett mit einer $^{15}\text{N}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstante von $^1J_{^{15}\text{N}, ^1\text{H}} = 73.6$ Hz (Literatur: $^1J_{^{15}\text{N}, ^1\text{H}} = 73.5$ Hz⁹⁸) zu beobachten. Das Integralverhältnis zwischen dem Singulett und dem Dublett liegt bei 1 zu 1. Im $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ -korrelierten NMR-Spektrum (HSQC) kann im Einklang mit der Literatur ($\delta = 133$ ppm)⁹⁸ die ^{15}N -NMR-chemische Verschiebung der NH_2 -Gruppe des bekannten Amidokomplexes **9^c-Ir¹⁵N** bei 132 ppm* beobachtet werden (Abb. 5.32).[†]

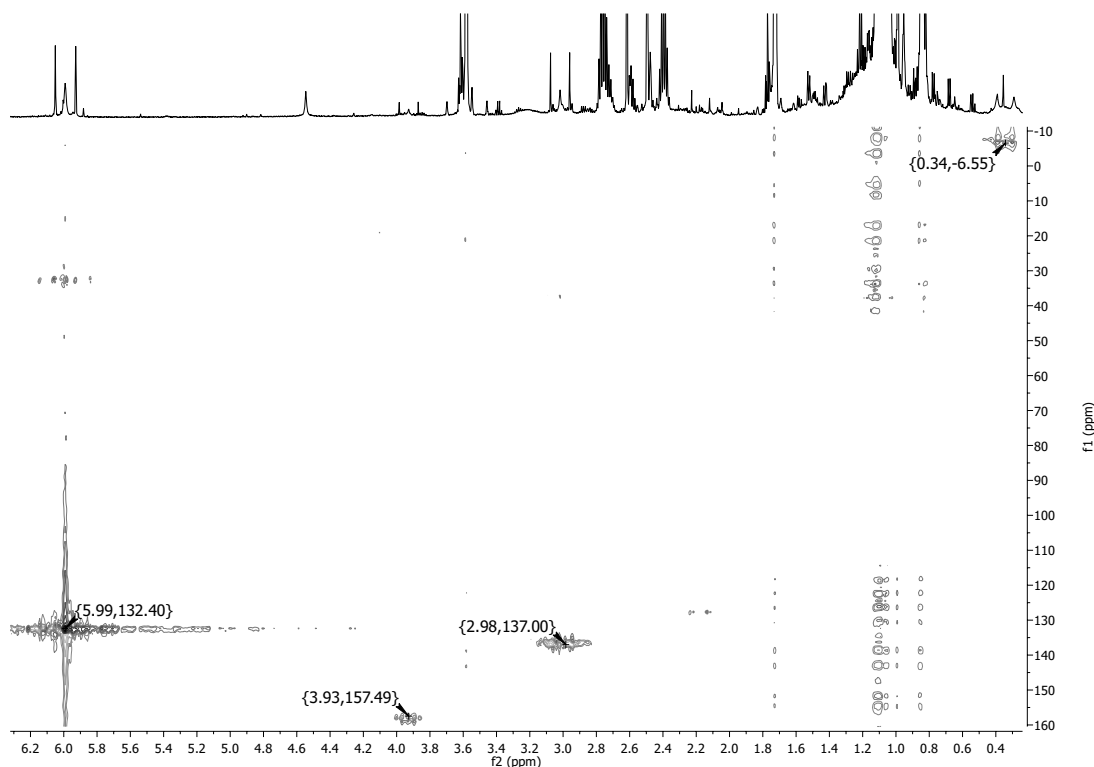


Abbildung 5.32.: $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ -HSQC-Spektrum (600 MHz/62 MHz) der Reaktion der Komplexe **8^c-Ir** und **8^c-Ir¹⁵N** mit Diwasserstoff. Zahlenwerte in ppm.

Ähnliche Signalsätze können auch bei 3.93 und 4.99 ppm beobachtet werden. Auch hier sind jeweils ein Singulett und ein Dublett ($^1J_{^{15}\text{N}, ^1\text{H}} \sim 68$ Hz) mit einem Integralverhältnis von ca 1:1 zu erkennen. In den vorangegangenen Experimenten mit dem unmarkierten Nitridokomplex wurden diese Signale ebenfalls als

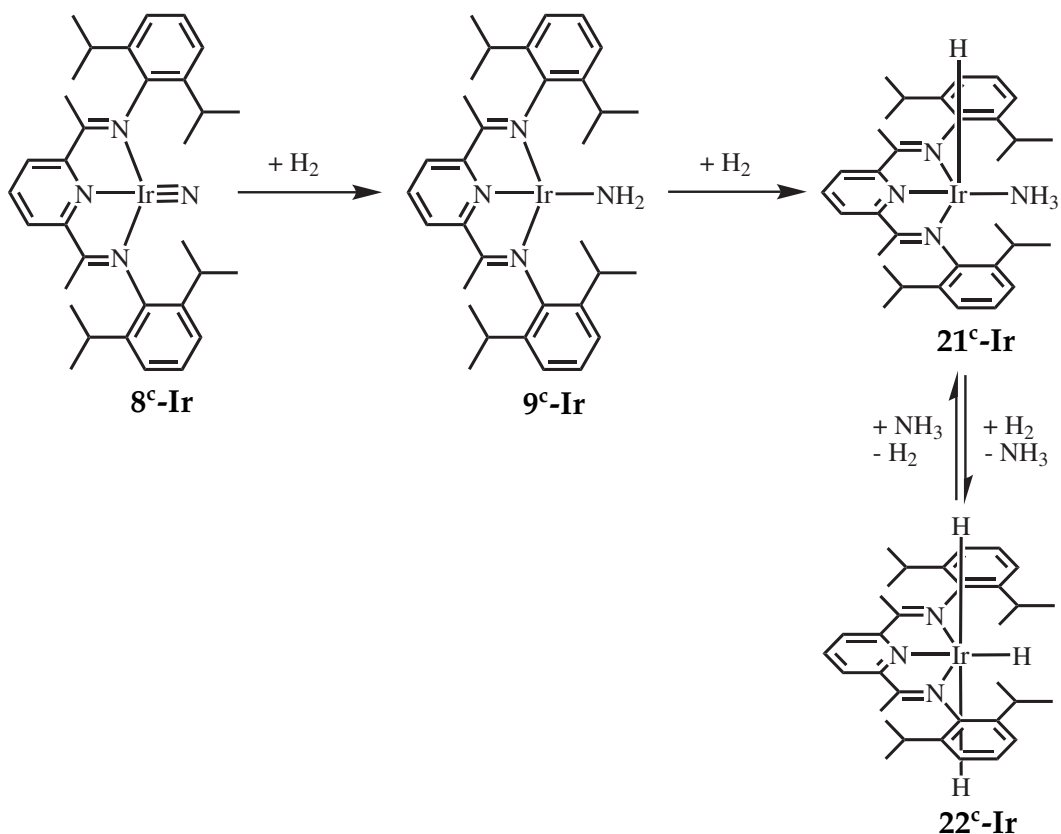
* Referenziert gegen $\text{NH}_3(\text{l})$

† Die Reproduzierbarkeit von ^{15}N -NMR-chemischen Verschiebungen ist im allgemeinen nicht besser als ± 1 ppm.²²⁹

Singulett beobachtet. Die Intensität dieser Signale blieb allerdings durchgängig gering und zeigten keinen erkennbaren Zusammenhang mit den Signalen der drei Hauptprodukte **9^c-Ir**, **21^c-Ir** und **22^c-Ir**, sodass hier von nicht identifizierten Neben- bzw. Zwischenprodukten ausgegangen werden kann. Im weiteren Verlauf der Reaktion ist die Bildung der Komplexe **21^c-Ir** und **22^c-Ir** zu erkennen. Die Resonanzen, die diesen Verbindungen zugeordnet werden bleiben durch die Verwendung des isotoopenmarkierten Nitridokomplexes **8^c-Ir¹⁵N** unbeeinflusst. Nur die Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.02$ ppm wird nun auch als Singulett und Dublett beobachtet. Das Singulett und das Dublett ($^1J_{^{15}\text{N},^1\text{H}} = 69.0$ Hz) haben auch hier ein Integralverhältnis von ca. eins zu eins. Dies lässt darauf schließen, dass auch diese Resonanz Stickstoff-gebundenen Protonen zuzuordnen ist, wobei das Stickstoffatom aus dem Nitridoliganden stammt. Die ¹⁵N-NMR-Resonanz dieses Stickstoffatoms konnte im ¹H,¹⁵N-HSQC-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 137$ ppm beobachtet werden. Das ¹H,¹⁵N-HSQC-Spektrum wurde auch phasensensitiv aufgenommen, wobei ein positives Kreuzsignal für diese Korrelation beobachtet wurde. Dies deutet zusammen mit dem Integral dieser Resonanz auf einen primären (M–NH₃) Amminliganden hin. Die starke Tieffeldverschiebung der ¹⁵N-NMR-Resonanz dieses Liganden gegenüber unkomplexiertem Ammoniak ($\delta_{^{15}\text{N}} = \sim 0$ ppm) ist ungewöhnlich verglichen mit bekannten Werten für Amminkomplexe. Für letzteren Verbindungstyp wird meistens eine Hochfeldverschiebung^{230,231} oder eine leichte Tieffeldverschiebung²³² beobachtet, allerdings konnte in der Literatur kein Beispiel für einen d⁸-konfigurierten Amminkomplex gefunden werden. In einem ebenfalls durchgeführten ¹H,¹⁵N-HMBC-Experiment konnte eine Kopplung zwischen der ¹⁵N-NMR-Resonanz bei 137 ppm und der Hydridoresonanz bei -25.68 ppm beobachtet werden. Hierdurch wurde die Annahme bestätigt, dass der Hydrido- und der Amminligand beide an das Iridiumzentrum in Verbindung **21^c-Ir** gebunden sind.

Die bisher aufgeführten UV/vis- und ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktion des Nitridokomplexes mit molekularem Wasserstoff bestätigen die Bildung des Amidokomplexes **9^c-Ir**^{98,99} als primäres Produkt. Dieser reagiert weiter zu zwei bislang unbekanntem Komplexen, welche ¹H-NMR-Resonanzen zeigen, die auf Hydridoliganden hinweisen. Diese beiden Verbindungen stehen in einem Wasserstoffdruck-abhängigen Gleichgewicht miteinander. Das jeweilige Integralverhältnis der Resonanz der *meta*-Pyridinprotonen des PDI-Liganden zu der Resonanz der Hydridoliganden deuten darauf hin, dass im Komplex **21^c-Ir** ein und im Komplex **22^c-Ir** drei äquivalente Hydridoliganden vorhanden sind.

Aus dem Experiment mit ¹⁵N markiertem Nitridokomplex lässt sich außerdem schließen, dass im Komplex **21^c-Ir** weiterhin ein Amminligand koordiniert ist, welcher aus dem ursprünglichen Nitridoliganden gebildet wird. Dies lässt auf den in Reaktionsschema 5.10 dargestellten Reaktionsverlauf schließen.



Reaktionsschema 5.10: Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit Wasserstoff.

Der Nitridokomplex **8^c-Ir** reagiert unter Addition von molekularem Wasserstoff am Nitridostickstoffatom zum Amidokomplex **9^c-Ir**. An diesen Komplex wird ein zweites Molekül Diwasserstoff addiert, wobei der Amminhydridokomplex **21^c-Ir** gebildet wird. Ein drittes Molekül Diwasserstoff führt schließlich zur Bildung des Trihydridokomplexes **22^c-Ir**. Dass in den ¹H-NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgungen zunächst nur der Trihydridokomplex **22^c-Ir** zu beobachten ist, bevor die Resonanzen des Amminhydridokomplexes **21^c-Ir** detektiert werden können, steht im gewissen Widerspruch zum postulierten Reaktionsverlauf. Dies liesse sich aber damit erklären, dass bei einer ausreichenden Diwasserstoffkonzentration das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Komplexen stark auf der Seite des Trihydridokomplexes **22^c-Ir** liegt.

Es muss an dieser Stelle allerdings auch erwähnt werden, dass in einem Experiment mit D₂ bei 50 °C auch die Hydridresonanzen der Komplexe **21^c-Ir** und **22^c-Ir** detektiert werden konnten. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit also nicht abschließend geklärt werden, ob bei den Reaktionen **9^c-Ir** → **21^c-Ir** und **21^c-Ir** → **22^c-Ir** tatsächlich eine Aktivierung von Diwasserstoff stattfindet. Das Experiment mit molekularem Deuterium spricht dagegen, könnte aber durch einen H/D-Austausch der gebildeten Komplexe mit der Glaswand o.ä. verfälscht sein. Dass sich das Gleichgewicht zwischen den Hydridokomplexen **21^c-Ir** und **22^c-Ir** über den H₂-Druck verschieben lässt, legt hingegen die Aktivierung von H₂ nahe.

Gemäß Reaktionsschema 5.10 würde freier Ammoniak als Endprodukt entstehen. Für diese Deutung spricht ein Signal bei 0.34 ppm, das im ¹H-

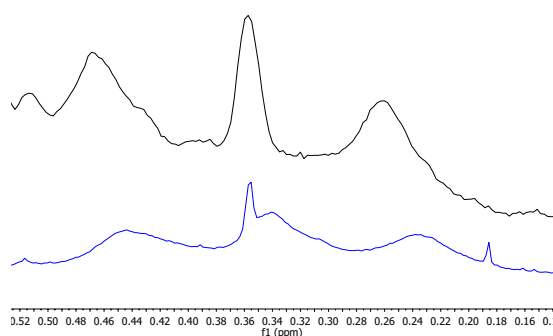


Abbildung 5.33.: Ausschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren der Reaktionen des Nitridokomplexes **8^c-Ir** (blau, 400 MHz) und der 1/1 Mischung der Isotopologen **8^c-Ir** und **8^c-Ir¹⁵N** (schwarz, 300 MHz) mit H₂.

NMR-Spektrum der Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit Diwasserstoff als breites Pseudotriplett (¹J_{14N,1H} = 41 Hz) beobachtet werden kann (Abb. 5.33). Die Halbwertsbreite (FWHM*) dieses Signals beträgt ~98 Hz.[†] In der Reaktion der 50:50 Mischung der Isotopologen wird dieses Signal durch Überlagerung eines Triplett (¹⁴NH₃) und eines Dubletts (¹⁵NH₃) als ein breites Pseudodublett (FWHM: ~86 Hz) beobachtet. Diese Beobachtungen stehen im guten Einklang mit den von Schneider *et al.* berichteten NMR-

spektroskopischen Daten[‡], die ebenfalls ein breites Pseudotriplett (¹⁴NH₃) und ein breites Pseudodublett (1:1 ¹⁴NH₃/¹⁵NH₃) beobachtet haben.¹¹⁰ Die ¹⁵N-NMR-chemische Verschiebung für ¹⁵NH₃ wurde im ¹H,¹⁵N-HSQC Experiment (Abb. 5.32) auf -6.5 ppm bestimmt. Die chemische Verschiebung von gelöstem Ammoniak variiert mit dem Lösungsmittel, der Konzentration und der Temperatur und wird leicht abweichend von flüssigem Ammoniak (δ_{15N} = 0 ppm) beobachtet.^{229,233} Es wurde in diesen Experimenten also die vollständige Hydrogenolyse eines Nitridoliganden zu Ammoniak nachgewiesen. Hiefür ist bislang nur ein

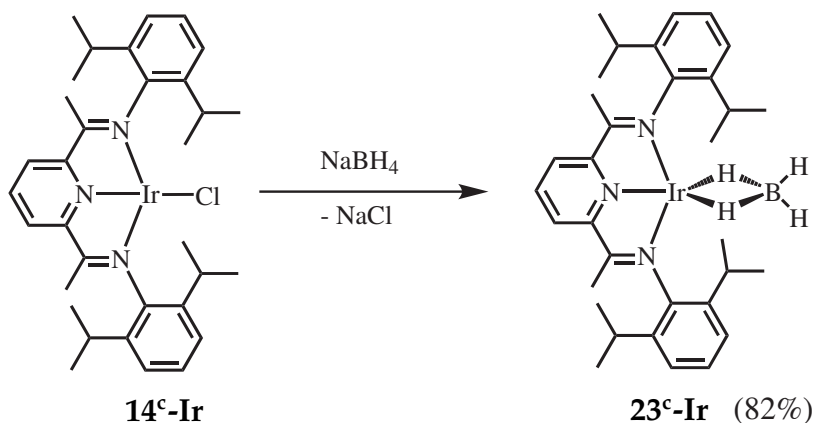
* full width at half maximum

† Das Signal ist von einem Singulett bei δ = 0.36 ppm überlagert.

‡ in C₆D₆

einziges Beispiel bekannt,¹¹⁰ das zeitgleich mit der Erstellung dieser Arbeit veröffentlicht wurde.

Um einen Hinweis darauf zu bekommen, ob es sich bei dem Komplex **22^c-Ir** um den postulierten Trihydridokomplex handelt, wurde nach einer alternativen Synthese dieses Komplexes gesucht. Hierbei muss angemerkt werden, dass es bereits diverse Versuche gab, analoge PDI-Rhodium- und Iridium-mono- und -trihydridokomplexe zu isolieren oder spektroskopisch nachzuweisen.^{151,163,234,235} Nüchel versuchte z.B. erfolglos durch Abspaltung von Boran aus einem Rhodiumtetrahydridoboratkomplex zum entsprechenden Monohydridokomplex zu gelangen.¹⁵¹ Dennoch sind Hydridoboratkomplexe mögliche Ausgangsverbindungen für Hydridokomplexe, wie Guan *et al.* kürzlich für die Gleichgewichte zwischen quadratisch-planaren Nickel(II)-Hydridokomplexen und analogen Hydridoboratkomplexen zeigen konnten.²³⁶ Aus diesem Grund wurde die Synthese des Iridiumtetrahydridoboratkomplexes **23^c-Ir** angestrebt (Rkt. 5.11).



Reaktionsschema 5.11: Synthese des Iridium-BH₄-Adduktes **23^c-Ir**.

Während Nüchel Probleme in der Umsetzung eines analogen Rhodiumchloridokomplexes mit Natriumborhydrid beschreibt,^{117,151} konnte Buban zeigen, dass der analoge Iridiumhydridoboratkomplex auf diesem Wege zugänglich ist.²³⁴ In Anlehnung an diese Vorschrift wurde der Iridiumchloridokomplex **14^c-Ir** gemäß Reaktionsschema 5.11 mit NaBH₄ zur Reaktion gebracht. Hierbei war eine leichte Farbveränderung von grün nach blaugrün zu erkennen. Das Produkt konnte nach Extraktion und Umkristallisation in einer guten Ausbeute isoliert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts kann das typische Aufspaltungsmuster eines C_{2v}-symmetrischen Komplexes beobachtet werden. So wird nur eine Resonanz für die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen detektiert. Das Singu-

lett der Iminmethylgruppen ist im Vergleich zu den meisten analogen neutralen Iridium(I)-Komplexen tiefeldverschoben und wird bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.69$ ppm (THF-*d*₈) beobachtet. In analogen neutralen Komplexen wird die Resonanz dieser Protonen bis auf wenige Ausnahmen zwischen ~ 0.5 und 1.2 ppm detektiert.^{*97} Eine solche chemische Verschiebung für die Resonanzen dieser Protonen ist eher für analoge kationische Iridium(I)-Komplexe charakteristisch, bei denen dieses Signal zwischen ~ 1.8 und 2.1 ppm detektiert wird.⁹⁷ Neben den Resonanzen, welche dem Liganden **c** zugeordnet werden können, finden sich zwei weitere Signale im ¹H-NMR-Spektrum. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.71$ ppm kann ein sehr breites Singulett beobachtet werden (FWHM: ~ 183 Hz), welches auf zwei Protonen integriert. Das zweite Signal wird bei einer chemischen Verschiebung von -8.25 ppm detektiert. Die Halbwertsbreite dieser Resonanz ist mit ~ 40 Hz ebenfalls breit, aber deutlich schmaler als die des Signals bei 5.71 ppm. Die Breite dieser beiden Resonanzen deutet jeweils auf eine B-H-Kopplung hin, deren Kopplung nicht aufgelöst ist. Für die in der Literatur bekannten terminalen Übergangsmetalltetrahydridoboratkomplexe finden sich sehr unterschiedliche Zuordnungen für die ¹H-NMR-Verschiebungen der BH₄-Protonen. Guan *et al.* beobachten für die oben erwähnten Nickelkomplexe jeweils ein 1:1:1:1 Quartett für alle vier Bor-gebundenen Protonen bei ~ -0.7 ppm.²³⁶ Nüchel detektiert erst bei -100 °C ein Pseudodoublett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -5.82$ ppm für alle vier Bor-gebundenen Protonen in einem Rhodiumtetrahydridoboratkomplex. Für die Bor-Wasserstoff-Kopplungskonstante gibt er einen Wert von ${}^1J_{\text{B},\text{H}} = 40$ Hz an.¹⁵¹ Milstein *et al.* beschreiben für oktaedrische Rutheniumkomplexe des Typs [L₃Ru(H)-η²-BH₄] bis zu vier verschiedene Resonanzen für die Bor-gebundenen Protonen. Hochfeldverschobene Signale werden den verbrückenden Wasserstoffatomen zugeordnet. Die terminalen Protonen werden bei ~ 5 ppm beobachtet.²³⁷ Die ¹¹B-NMR-Resonanz des Komplexes **23^c-Ir** konnte bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{B}} = 23$ ppm detektiert werden. Für die Nickeltetrahydridoboratkomplexe hingegen wird das ¹¹B-NMR-Signal bei ~ -30 ppm beobachtet.²³⁶

Von dem Iridiumtetrahydridoboratkomplex **23^c-Ir** konnten Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*m*. Die asymmetrische Einheit enthält zwei halbe Komplexmoleküle und zwei halbe co-kristallisierte Et₂O-Moleküle. Alle vier Moleküle liegen jeweils auf einer Spiegelebene. In einem der

* Hierbei ist zu beachten, dass es sich um C₆D₆- oder THF-*d*₈-Lösungen handelt. In CD₂Cl₂-Lösungen werden die Resonanzen dieser Protonen teilweise bei tieferem Feld detektiert.

beiden Komplexmoleküle ist das Boratom um die Spiegelebene fehlgeordnet. Alle Bindungsparameter, die nicht von dieser Fehlordnung betroffen sind, stimmen in beiden Komplexmolekülen gut überein (siehe Tab. III.V im Anhang), sodass an dieser Stelle nur auf die Parameter des nicht fehlgeordneten Moleküls eingegangen wird. Die Ortep-Darstellung des Komplexes ist in Abbildung 5.34 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5.11 zusammengestellt.

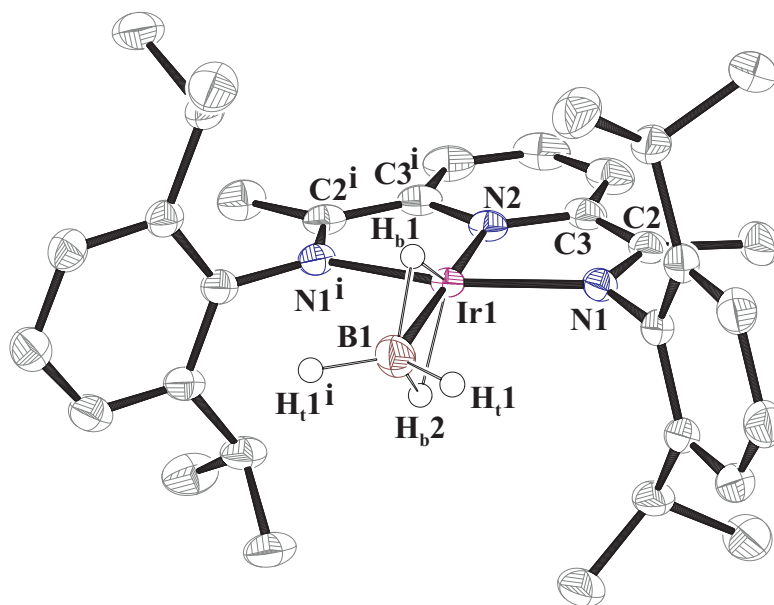


Abbildung 5.34.: Kristallstruktur des Komplexes 23^c-Ir (Ortep-Darstellung; 50%). Nur eines der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit ist dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome und die co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt.

Tabelle 5.11.: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 23^c-Ir.^a

Ir1-N1	2.018(2)	Ir1-N2	1.900(3)
Ir1···B1	2.236(4)	N1-C2	1.335(3)
C2-C3	1.433(4)	Ir1-H _b 1 ^b	1.69(4)
B1-H _b 1 ^b	1.32(4)	B1-H _t 1	1.09(4)
N1-Ir1-N3	158.23(12)	N2-Ir1-B1	179.78(15)
N1-Ir1-N2	79.13(6)	N1-Ir1-B1	100.87(6)
Ir1-H _b 1-B1	95(2)	H _b 1-Ir1-H _b 2	72(3)
H _t 1-B1-H _t 1 ⁱ	116(4)	H _t 1-B1-H _b 1	111(2)
H _t 1-B1-H _b 2	110(2)	H _b 1-B1-H _b 2	97(3)

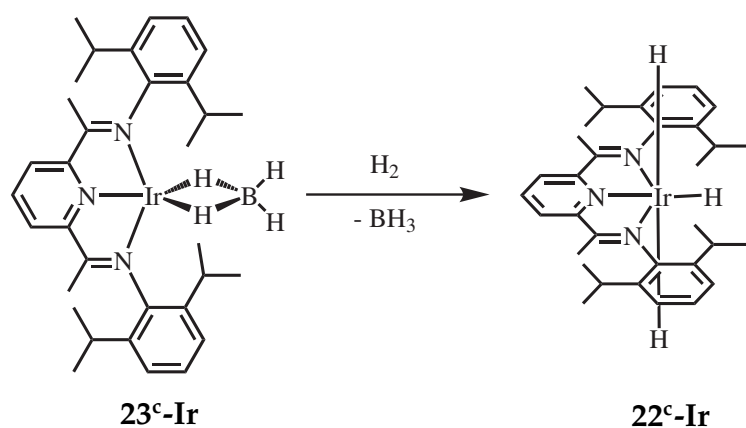
^a geschätzte Standardabweichung in Klammern

^b Die Abstände zu den brückenständigen Wasserstoffatomen sind gleich.

Das Iridiumzentralmetall ist pseudo quadratisch-planar koordiniert (Winkelsumme: 360°). Mit einem Winkel von N2-Ir1-B1 179.78(15)° ist das Boratom annähernd perfekt in der quadratisch-planaren Ebene des PDI-Liganden lokalisiert.* Der Iridium-Borabstand liegt bei 2.236(4) Å und ist damit um 0.035 Å kürzer als in dem bereits erwähnten analogen Rhodiumkomplex^{117,151} und auch ein wenig kürzer als in der Iridiumverbindung nach Buban.²³⁴ Die Bor-gebundenen Wasserstoffatome konnten in den Elektronendichtekarten lokalisiert werden und wurden mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Hierbei wurden äquivalente Abstände (Ir-H bzw. B-H) innerhalb eines Moleküls angenommen. Die Lage dieser Wasserstoffatome bestätigt den η^2 -Koordinationsmodus. Mit einer Winkelsumme von 434° ist das Boratom tetraedrisch von den vier Wasserstoffatomen umgeben. Der Abstand zu den beiden terminalen Wasserstoffatomen ist mit 1.09 Å wie erwartet deutlich kürzer, als in einem quadratisch-planaren Cobaltkomplex, bei dem die Strukturparameter in einem Neutronenbeugungsexperiment bestimmt worden sind. Hier liegt der Abstand vom Boratom zu den terminalen Wasserstoffatomen bei ~1.21 Å.²³⁸ Zwei weitere Wasserstoffatome verbrücken zum Iridiumzentralmetall in der Struktur des Komplexes **23^c-Ir**. Die verbrückten Bor-Wasserstoffbindungen sind um 0.23 Å länger als die terminalen B-H-Abstände. Dies steht im Einklang mit der Neutronenbeugungsstruktur des Cobaltkomplexes, bei dem auch leicht längere Bor-Wasserstoffabstände zu den verbrückenden Wasserstoffatomen gefunden wurden.²³⁸ Der Abstand der verbrückenden Wasserstoffatome zum Iridiumzentralmetall ist mit 1.69(4) Å kurz, verglichen mit den hier erwähnten Nickel- und Rhodiumkomplexen,^{117,151,236} aber genauso lang, wie die beobachteten Co-H-Abstände in der Neutronenbeugungsstruktur eines Cobaltkomplexes.²³⁸

Der Tetrahydridoboratkomplex **23^c-Ir** wurde mit Diwasserstoff unter leichtem Erwärmen (50 °C) umgesetzt (Rkt. 5.12) und die Reaktion ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt.

* In dem zweiten, fehlgeordneten Molekül ist das Boratom um ~10° abgewinkelt (N2-Ir1-B1 169.2(2)°).



Reaktionsschema 5.12: Reaktion des Iridium-BH₄-Adduktes **23^c-Ir** mit molekularem Wasserstoff.

In Abbildung 5.35 ist das ¹H-NMR-Spektrum dieser Reaktionen einem Spektrum der Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit Diwasserstoff gegenüber gestellt.

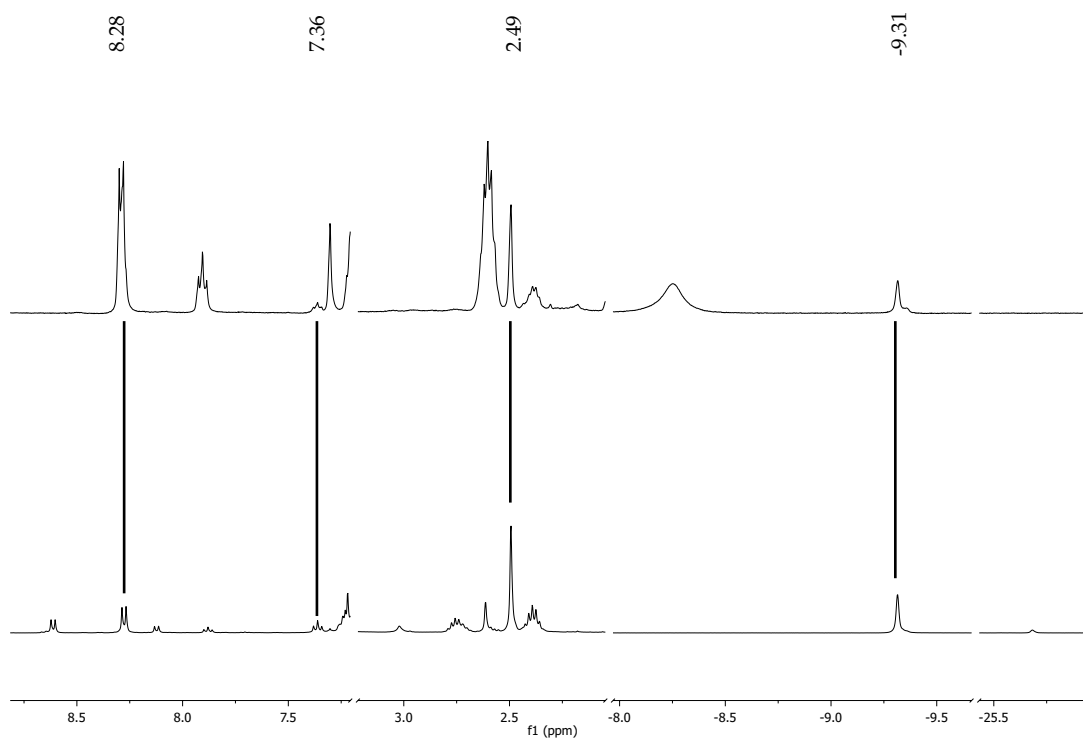


Abbildung 5.35.: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der Reaktionen der Komplexe **8^c-Ir** (unten, nach 17 d) und **23^c-Ir** (oben, nach 8 d) mit Diwasserstoff. Zahlenwerte in ppm.

Auch bei der Reaktion des Tetrahydridoboratkomplexes **23^c-Ir** mit H₂ kann im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta =$

-9.31 ppm beobachtet werden, welches den drei Hydridoliganden des Komplexes **22^c-Ir** zugeschrieben wird. Auch die Signale bei 2.49 und 7.36 ppm stimmen mit den Resonanzen des Komplexes **22^c-Ir** überein. Dass nur eine Resonanz für die axialen und den äquatorialen Hydridoliganden beobachtet wird, ist unerwartet. Vielmehr wären zwei Signale in einem Verhältnis von 2:1 zu erwarten. Heinekey *et al.* beobachten auch nur eine Resonanz bei -9 ppm für alle vier Wasserstoffatome in einem Iridiumdihydridodiwasserstoffkomplex und erklären dies mit einem schnellen Austausch der Atome.²³⁹ Das Dublett bei 8.28 ppm, welches den *para*-Pyridinprotonen im Komplex **22^c-Ir** zugeordnet werden, ist von der Resonanz der entsprechenden Protonen des Komplexes **23^c-Ir** überlagert. Die Reaktion verlief insgesamt aber sehr langsam und die Erhöhung der Temperatur führte zur Ausbildung unbekannter Nebenprodukte, sodass weder eine vollständige Umsetzung, noch eine Isolierung der Verbindung **22^c-Ir** auf diesem Wege gelang. Einen alternativen Syntheseweg zu Iridiumhydridokomplexen stellt die Hydrogenolyse von analogen Phenylkomplexen dar. Dieser Reaktionsweg wurde von Šušnjar und Buban untersucht. Auch sie hat dabei Hinweise auf einen Trihydridokomplex mit nur einer ¹H-NMR-Resonanz bei -9 ppm für alle drei Hydridoliganden erhalten.^{163,234} Šušnjar konnte zeigen, dass die ¹H-NMR-Resonanzen der Hydridoliganden bei tiefen Temperaturen in zwei Signale aufspalten. Der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der Reaktionen des Nitridokomplexes **8^c-Ir** und des Tetrahydridoboratkomplexes **23^c-Ir** mit Diwasserstoff gibt einen guten Hinweis darauf, dass in beiden Reaktionen der Komplex **22^c-Ir** gebildet wird. Für die Struktur dieses Komplexes wird ein oktaedrischer Trihydridokomplex (vergleiche Rkt. 5.12 und 5.10) vorgeschlagen.

5.3.1. DFT-Rechnungen zur Diwasserstoffaktivierung

Da keiner der beiden Hydridokomplexe **21^c-Ir** und **22^c-Ir** isoliert werden konnte, wurden zur Beurteilung der thermodynamischen Stabilität der postulierten Komplexe DFT-Rechnungen durchgeführt. Da die Thermodynamik des ersten Hydrogenolyseschrittes (**8^c-Ir** → **9^c-Ir**) bereits ausführlich untersucht worden ist,^{98,99} wurden an dieser Stelle nur die Folgereaktionen betrachtet. Zusätzlich wurden zwei weitere denkbare Produkte für die Hydrogenolyse des Amidokomplexes **9^c-Ir** berücksichtigt. Es wäre sowohl denkbar, dass Diwasserstoff unter Bildung eines Amino-*cis*-Dihydridokomplexes zunächst am Iridiumzentralmetall oxidativ addiert wird. Eine weitere Möglichkeit wäre σ -Bindungsmetathese unter Abspaltung von Ammoniak und der Ausbildung eines Monohydridokom-

plexes. Ein solcher Mechanismus wurde für die Reaktion eines analogen Iridiummethylkomplexes mit Benzol in Betracht gezogen.¹³⁵ In Abbildung 5.36 sind die mit DFT-Methoden* berechneten relativen Energien (ΔE_{rel}) graphisch aufgetragen. Hierbei wurde ein verkleinertes PDI-Ligandensystem verwendet, in dem die Iminmethylgruppen und die Arylringe gegen Wasserstoffatome getauscht sind.

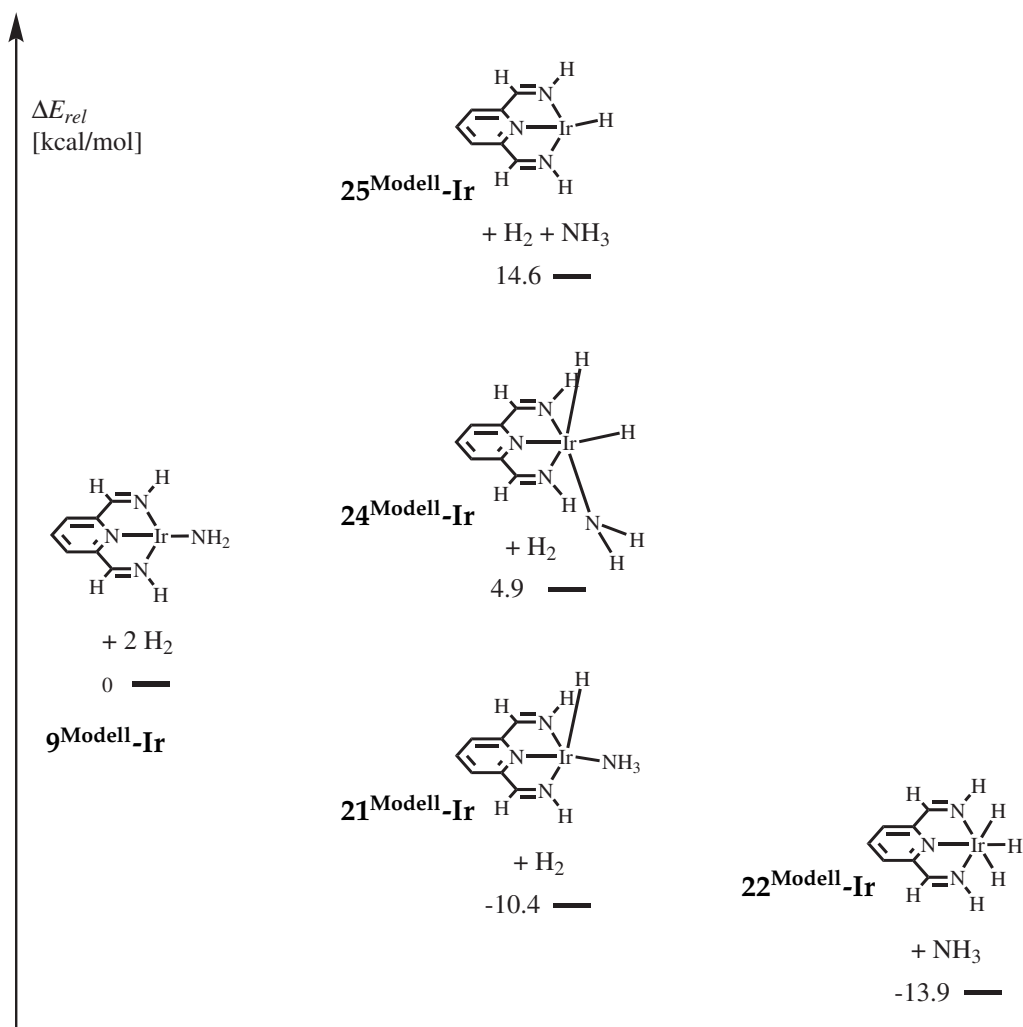


Abbildung 5.36.: Berechnete relative Energien (ΔE_{rel}) für die postulierten und weitere mögliche Produkte der Hydrogenolyse des Amidokomplexes **9^c-Ir**.

Zunächst ist auffällig, dass die optimierten Strukturen von allen nicht quadratisch-planaren Komplexen stark verzerrte Geometrien aufweisen. So sind die axialen Liganden in den pseudo oktaedrischen Modellkomplexen **24^{Modell}-Ir** und **22^{Modell}-Ir** merklich zur vierten Koordinationsstelle innerhalb der quadratischen

* Turbomole;²¹⁴ Funktional: BP86^{215,216} (RI-Methode²¹⁷); Basissätze: def2-TZVPP (Ir), def2-SVP (restliche Atome); Ir: Stuttgart-Dresden Pseudopotential (ECP-60-MWB).²¹⁸

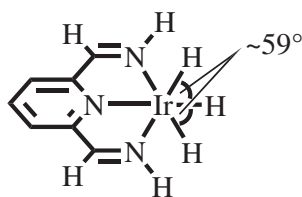
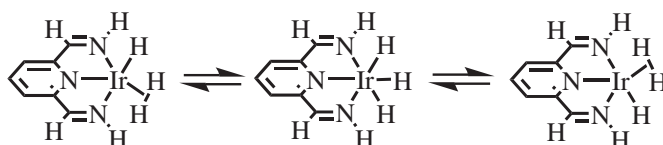


Abbildung 5.37.: Verzerrte pseudo oktaedrische Geometrie der optimierten Strukturen.

Ebene ausgelenkt. Dies ist in Abbildung 5.37 am Beispiel des Trihydridomodellkomplexes verdeutlicht. Hierbei sind vor allem die H–H-Abstände zwischen den Hydridoliganden interessant. Obwohl bis zu einem H–H-Abstand von 2 Å noch Wasserstoff-Wasserstoffwechselwirkungen angenommen werden können, ist ab einem Abstand von >1.6 Å von einem klassischen Dihydridokomplex auszugehen. Komplexe mit Hydrid-Hydridabständen kleiner 1.6 Å können als Diwasserstoffkomplexe betrachtet werden.²⁴⁰ Im Modellkomplex **24^{Modell}-Ir** liegt der Abstand zwischen den beiden Hydridoliganden bei ~1.86 Å, sodass hier von einem klassischen Dihydridokomplex ausgegangen werden kann. Im Modell **22^{Modell}-Ir** für den Trihydridokomplex liegen diese Abstände bei etwa 1.6 Å. Dies liegt genau an der Grenze zwischen einem klassischen Trihydrido- und einem Hydridodiwasserstoffkomplex, sodass von den drei in Reaktionsschema 5.13 abgebildeten Grenzstrukturen ausgegangen werden kann, von denen die links und rechts gezeigten Verbindungen isoenergetisch sind.



Reaktionsschema 5.13: Mögliche Grenzstrukturen des Komplexes **22^c-Ir**.

Eine vergleichbare Dynamik wurde bereits von Šušnjar für einen ähnlichen Iridiumhydridokomplex experimentell und theoretisch untersucht.¹⁶³

Die DFT-Rechnungen zeigen, dass der Monohydridomodellkomplex **25^{Modell}-Ir** 14.8 kcal/mol oberhalb der Edukte liegt.* Auch der Amino-*cis*-Dihydridokomplex **24^{Modell}-Ir** ist mit 4.9 kcal/mol weniger begünstigt als der Amidomodellkomplex **9^{Modell}-Ir**. Die Bildung des *trans*-Isomers (nicht abgebildet) ist noch stärker endotherm ($\Delta E_{rel} = 15.4$ kcal/mol). Der Amminhydridokomplex **21^{Modell}-Ir** liegt mit -10.4 kcal/mol thermodynamisch unterhalb der Edukte. Auch der Trihydridokomplex **22^{Modell}-Ir** liegt unterhalb der Edukte und ist um weitere 3.5 kcal/mol

* Die C_{2v} -symmetrische Struktur stellt kein Minimum dar ($\nu = -59$ cm⁻¹), sondern ist der Übergangszustand für die abgewinkelten Strukturen mit den Hydridoliganden oberhalb bzw. unterhalb der quadratisch-planaren Ebene (vergl. Burger *et al.*¹³⁵).

gegenüber dem Modellkomplex **21^{Modell}-Ir** stabilisiert.

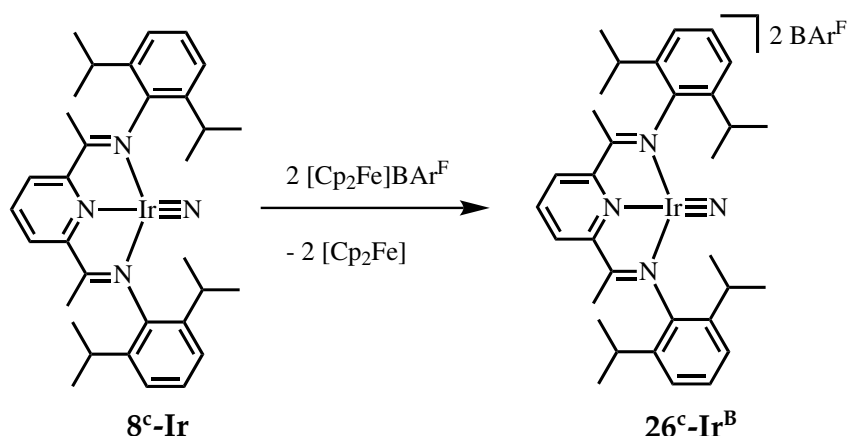
Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen stützen somit den postulierten Reaktionsverlauf für die Reaktion des Amidokomplexes **9^c-Ir** mit Diwasserstoff. Zunächst wird ein Amminhydridokomplex **21^c-Ir** gebildet. Dieser reagiert bei ausreichendem Diwasserstoffdruck vollständig weiter zum Trihydridokomplex **22^c-Ir**.

6. Redox-Chemie des Nitridokomplexes 8^c-Ir

6.1. C–C-Aktivierung von Ferrocenium

Im Kapitel zur Aktivierung von Silanen (Kap. 5.2) konnte gezeigt werden, dass der Iridiumnitridokomplexes 8^c-Ir sowohl elektrophile als auch nukleophile Eigenschaften hat. Durch eine Oxidation dieser Verbindung kann eine Verstärkung der Elektrophilie erwartet werden.

Der Nitridokomplex 8^c-Ir wurde mit zwei Äquivalenten Ferrocenium- BAr^{F} umgesetzt um den zweifach oxidierten Nitridokomplex $26^c\text{-Ir}^{\text{B}}$ zu erhalten (Rkt. 6.1). Hierbei war ein Farbumschlag von violett nach braun/grün zu beobachten. Wurde die Reaktion bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt und zunächst nur die Hälfte der Ferroceniumlösung zur Nitridokomplexlösung gegeben, trat zunächst ein Farbumschlag nach blau auf. Bei Zugabe des zweiten Äquivalents Ferrocenium, konnte dann wieder eine braun/grüne Farbe beobachtet werden.



Reaktionsschema 6.1: Geplante Oxidation des Nitridokomplexes 8^c-Ir mit Ferrocenium.

Bei der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchung des Rohprodukts in $\text{THF-}d_8$ wurden breite Signale in einem Bereich zwischen -5 und 40 ppm beobachtet (Abb. III.XXXIX), was auf das Vorhandensein mindestens einer paramagnetischen Verbindung hindeutet. Die erwarteten Resonanzen der Protonen von Ferrocen konn-

ten bei 4.11 ppm jedoch nicht beobachtet werden.* Außerdem konnten die Resonanzen eines diamagnetschen PDI-Iridiumkomplexes beobachtet werden. Die Integration der Resonanzen dieses Komplexes gegen die Resonanzen des BAR^{F} -Anions ergab eine Umsetzung von etwa 30% bezogen auf die eingesetzte Menge des Nitridokomplexes 8^{c}-Ir . Der diamagnetische Komplex konnte aus dem Reaktionsgemisch extrahiert werden und aus einer THF/Pentan-Mischung bei Raumtemperatur kristallisiert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb.: III.XL) können die Iminmethyl- ($\delta = 1.91$ ppm) und die Methingruppen ($\delta = 3.09$ ppm) des PDI-Liganden **c** jeweils als ein Signal beobachtet werden, was für einen C_{2v} -symmetrischen Komplex spricht. Neben dem typischen Kopplungsmuster der aromatischen Protonen des PDI-Liganden **c**, konnten drei weitere Resonanzen im typischen Bereich für aromatische Protonen bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 7.49$, 7.42 und 7.02 ppm beobachtet werden, deren Integration gegen die Re-

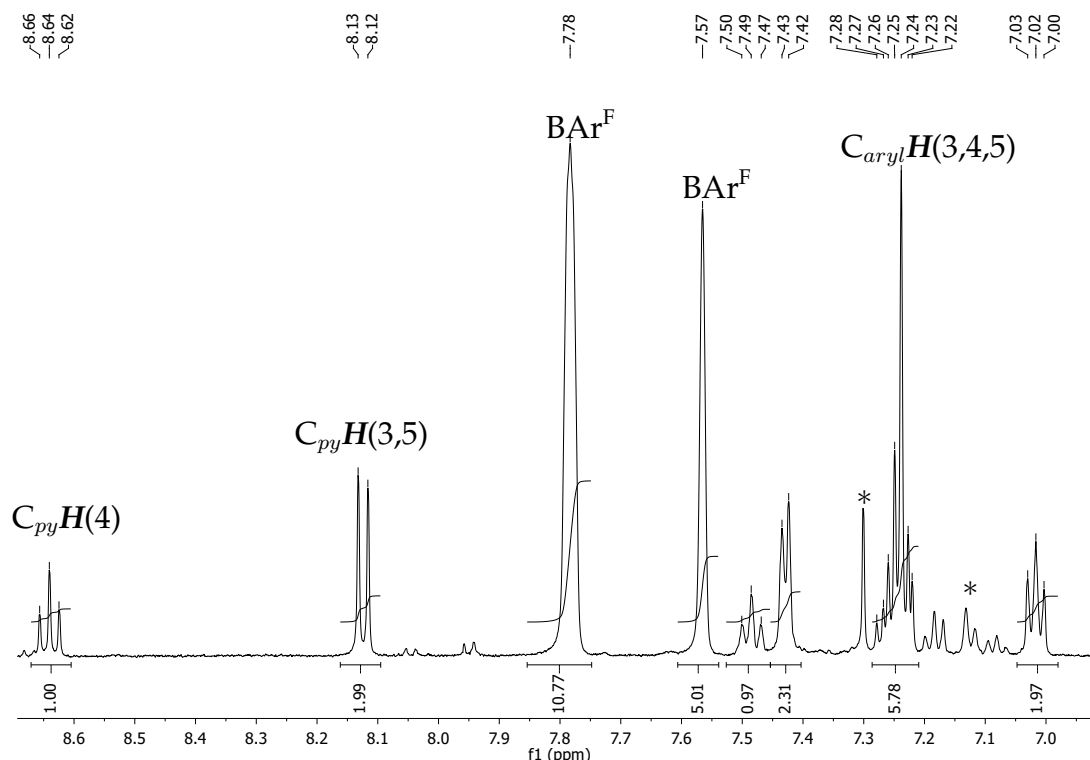


Abbildung 6.1.: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der erhaltenen Verbindung der Reaktion des Nitridokomplexes 8^{c}-Ir mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{BAR}^{\text{F}}$. *: Lösungsmittel aus der Glovebox Atmosphäre.

sonanzen des PDI-Liganden ein Verhältnis von 1:2:2 ergab (Abb. 6.1). Außerdem konnten die Resonanzen des BAR^{F} -Anions bei chemischen Verschiebungen von

* In weiterführenden Experimenten durch Lindenmaier konnte bei einer $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Reaktionsverfolgung mit einem Äquivalent Ferrocenium bei -80°C die Bildung von Ferrocen nachgewiesen werden.²⁴¹

$\delta = 7.78$ und 7.57 ppm beobachtet werden, was auf einen kationischen Komplex schließen ließ. Das Integral der Resonanzen der BAr^{F} -Protonen ist größer, als für ein eins zu eins Verhältnis zwischen Kation und Anion zu erwarten wäre, aber zu klein für ein eins zu zwei Verhältnis. Dies deutet auf eine nicht identifizierte Verunreinigung der erhaltenen Substanz hin, die sich durch Umkristallisation nicht abtrennen ließ. Die Verbindung $27^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{B}}$ konnte nicht sauber isoliert werden.

Die erhaltenen Kristalle waren allerdings für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet, welche Aufschluss über den Ursprung der zusätzlichen Resonanzen im aromatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums liefern konnte. Die Analyse der Daten ergab einen kationischen Pyridinkomplex mit einem BAr^{F} -Gegenion*. Die Ortep-Darstellung der Kristallstruktur des kationischen Pyridinkomplexes ist in Abbildung 6.2 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt.

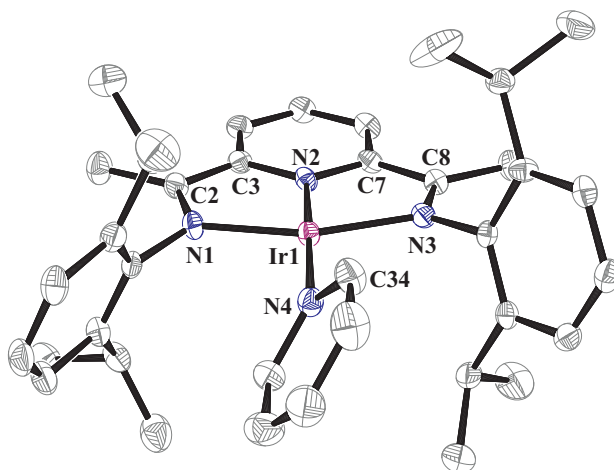


Abbildung 6.2.: Kristallstruktur des kationischen Pyridinkomplexes $27^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{B}}$ (Ortep-Darstellung; 50%). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome, das BAr^{F} -Gegenion und die co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt.

Tabelle 6.1.: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $27^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{B}}$.^a

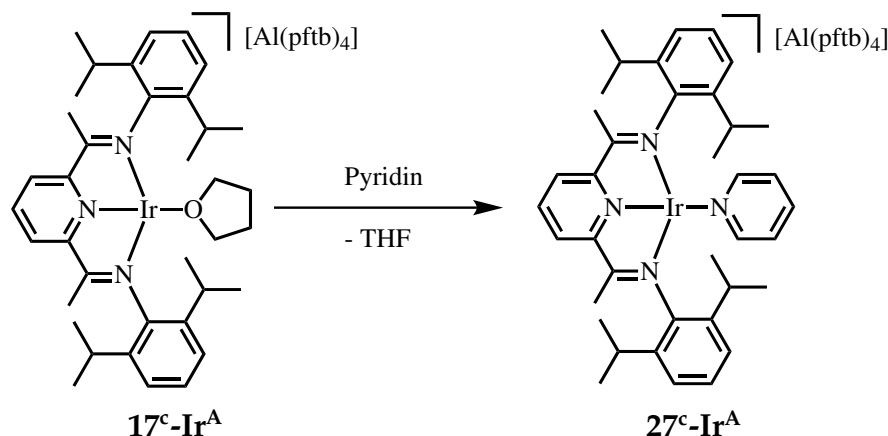
Ir1-N1	2.027(3)	Ir1-N2	1.903(3)
Ir1-N3	2.030(3)	Ir1-N4	2.083(3)
N1-C2	1.318(4)	C2-C3	1.458(5)
N3-C8	1.316(4)	C7-C8	1.452(5)
N1-Ir1-N3	158.01(12)	N2-Ir1-N4	178.74(12)
N1-Ir1-N2	79.09(12)	N2-Ir1-N3	79.03(12)
N1-Ir1-N4	100.16(12)	N3-Ir1-N4	101.75(12)
N3-Ir1-N4-C34	54.7(3)		

^a geschätzte Standardabweichung in Klammern

* Die asymmetrische Einheit enthält außerdem je ein halbes Molekül Pentan und THF fehlgeordnet auf der selben Position.

Die Analyse der Röntgenstrukturdaten ergab einen pseudo quadratisch-planaren Iridiumkomplex (Winkelsumme um das Zentralmetall: 360.0°). In der vierten Koordinationstelle ist ein Pyridinligand koordiniert, wodurch die zusätzlichen Resonanzen für insgesamt fünf Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erklärt werden. Die Bindungslänge zwischen dem Iridiumzentralmetall und dem Pyridinstickstoffatom liegt mit Ir1-N4 $2.083(3) \text{ \AA}$ in der Größenordnung anderer bekannter Iridumpyridinkomplexe und befindet sich hierbei in der unteren Hälfte.* Die Ebene des Pyridinliganden ist mit einem Torsionswinkel von N3-Ir1-N4-C34 $54.7(3)^\circ$ nicht parallel zur Ebene des PDI-Liganden angeordnet.

Da die Isolierung des Komplexes 27^c-Ir^B im Rahmen dieser Arbeit nicht gelang, wurde eine unabhängige Synthese des kationischen Pyridinkomplexes angestrebt. Ein analoger Komplex konnte durch Reaktion des kationischen THF-Komplexes 17^c-Ir^A (Gegenion: $[\text{Al}(\text{pftb})_4]$) mit einem Überschuss Pyridin synthetisiert werden (Rkt. 6.2).



Reaktionsschema 6.2: Reaktion des kationischen THF-Komplexes 17^c-Ir^A mit Pyridin.

Der kationische Pyridinkomplex 27^c-Ir^A konnte nach Kristallisation aus einer mit Pentan überschichteten Et_2O Lösung analysenrein in einer Ausbeute von 98% isoliert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 6.3) können neben den Resonanzen des PDI-Liganden drei Multipletts bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 7.49, 7.43$ und 7.02 ppm beobachtet werden, die ein Integralverhältnis von 1:2:2 aufweisen. Die Lage dieser Resonanzen stimmt mit den chemischen Verschie-

* CCDC Suche: CSD Version 5.33 inklusive der Updates vom Nov. 2012. Filter: $R_1 < 0.05$, keine Fehlordnung, keine Fehler, keine Polymerstrukturen, keine Pulverdaten.
Ir-N: 24 Strukturdaten, 48 Abstände. 25 Ir-N-Abstände zwischen $2.04 - 2.09 \text{ \AA}$, 23 Ir-N-Abstände zwischen $2.09 - 2.29 \text{ \AA}$.

bungen des Pyridinliganden im Pyridinkomplex 27^c-Ir^B überein (Abb. 6.3). Bis auf die Resonanzen für das Anion entsprechen sich auch sämtliche andere Signale der unabhängig synthetisierten Verbindung und des Komplexes 27^c-Ir^B . Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -75.5$ ppm zu beobachten, wie es für das $[\text{Al}(\text{pftb})_4]$ -Gegenion typisch ist.

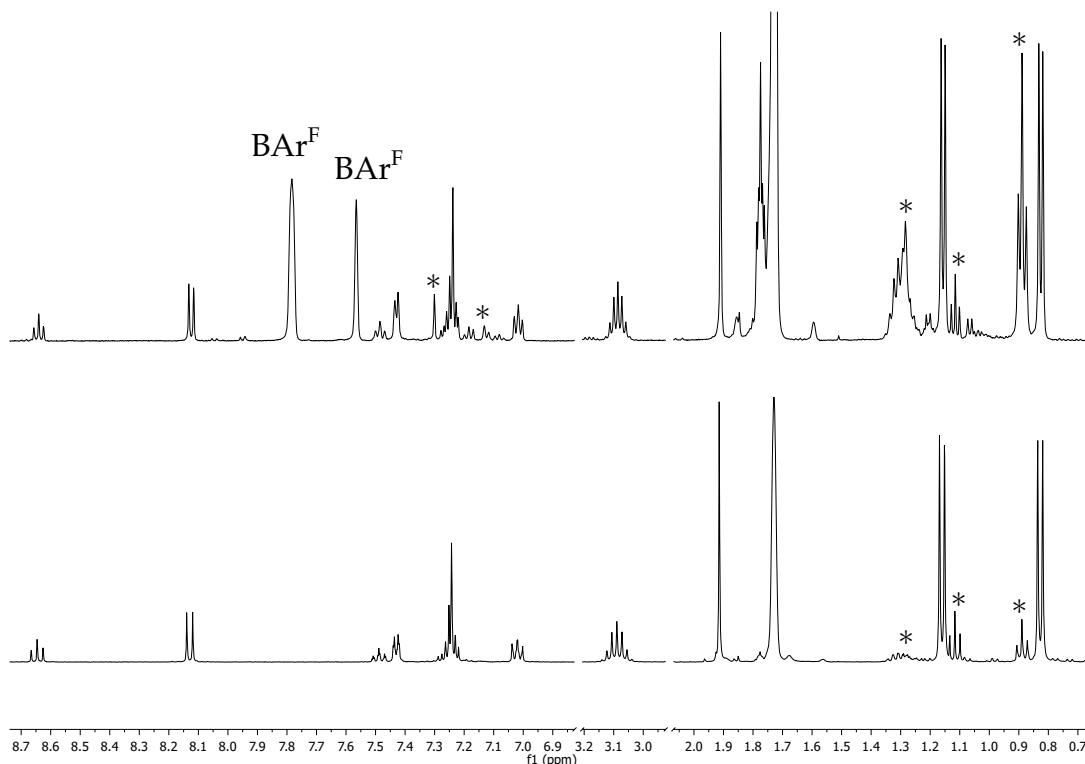


Abbildung 6.3.: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren der Pyridinkomplexe in $\text{THF-}d_8$. Oben: 27^c-Ir^B , unten: aus der unabhängigen Synthese (27^c-Ir^A). *: Lösungsmittel aus der Glovebox Atmosphäre, bzw. co-kristallisierte Lösungsmittel.

Vom kationischen Pyridinkomplex 27^c-Ir^A konnten ebenfalls Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignet waren. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem halben Et_2O -Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Ortep-Darstellung der Kristallstruktur ist in Abbildung 6.4 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Die Bindungsparameter entsprechen im Wesentlichen denen des Komplexes 27^c-Ir^B , sodass an dieser Stelle auf eine ausführliche Diskussion verzichtet wird. Die größte Abweichung findet sich in der Bindungslänge zwischen dem Zentralmetall (Ir1) und dem Pyridinstickstoffatom (N4).

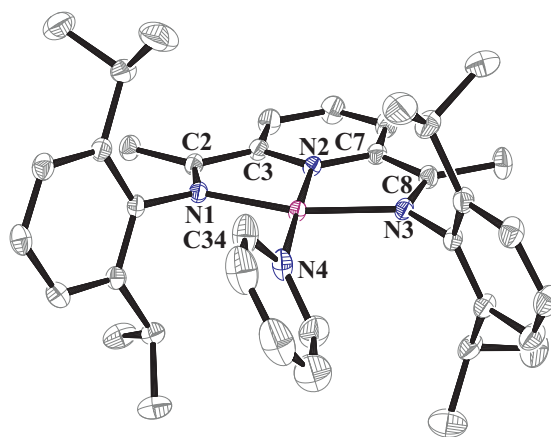


Abbildung 6.4.: Kristallstruktur des kationischen Pyridinkomplexes 27^c-Ir^A (Ortep-Darstellung; 50%). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome, das $[\text{Al}(\text{pftb})_4]$ -Gegenion und das co-kristallisierte Lösungsmittelmolekül nicht dargestellt.

Tabelle 6.2.: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 27^c-Ir^A .^a

Ir1-N1	2.0211(16)	Ir1-N2	1.9045(16)
Ir1-N3	2.0250(16)	Ir1-N4	2.0690(18)
N1-C2	1.316(3)	C2-C3	1.459(3)
N3-C8	1.320(3)	C7-C8	1.459(3)
N1-Ir1-N3	158.41(7)	N2-Ir1-N4	178.49(7)
N1-Ir1-N2	78.90(7)	N2-Ir1-N3	79.58(7)
N1-Ir1-N4	102.52(7)	N3-Ir1-N4	99.02(7)
N1-Ir1-N4-C34	-59.30(19)		

^a geschätzte Standardabweichung in Klammern

Um einen genaueren Einblick in den Ablauf der Bildung des kationischen Pyridinkomplexes 27^c-Ir^B durch die Reaktion des Nitridokomplexes 8^c-Ir mit zwei Äquivalenten Ferrocenium (gem. Rkt. 6.1) zu erhalten, wurden cyclovoltammetrische (CV) Messungen des Nitridokomplex durchgeführt. In Abbildung 6.5 sind Cyclovoltammogramme des Nitridokomplexes 8^c-Ir dargestellt.

Die erste Oxidation findet bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -0.41 \text{ V}^*$ statt (Abb. 6.5 schwarz). Dieser Elektronentransfer ist quasi-reversibel ($\Delta E_p = 0.079 \text{ V}$) und wird der einfachen Oxidation des Nitridokomplexes zugeschrieben (8^c-Ir

* Referenziert gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar.

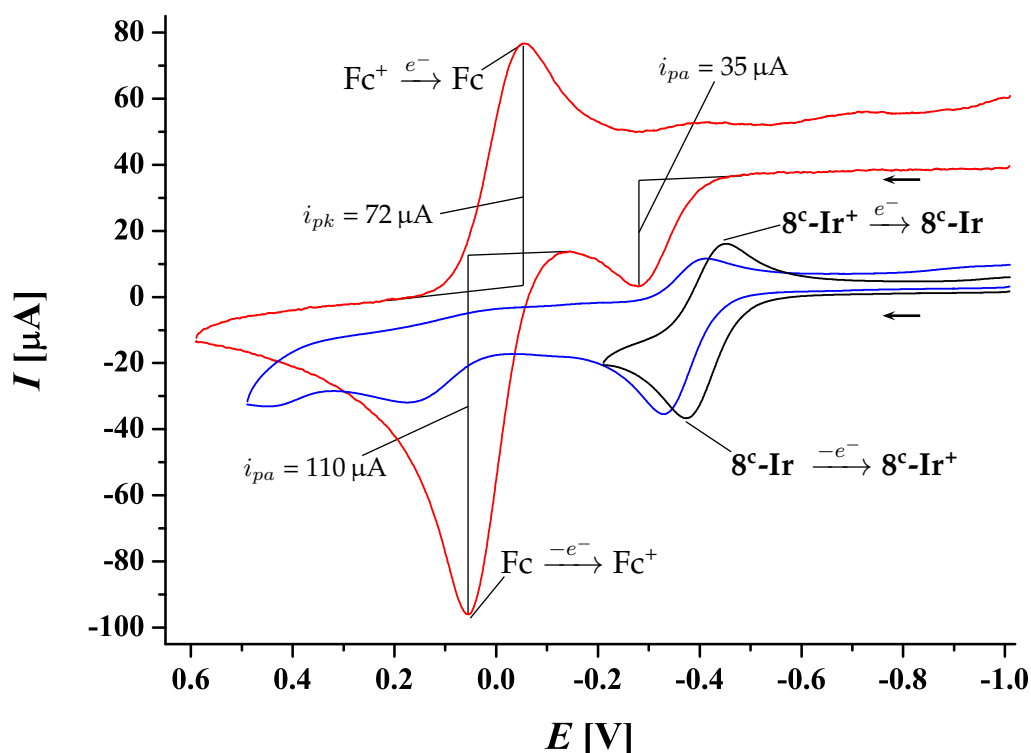
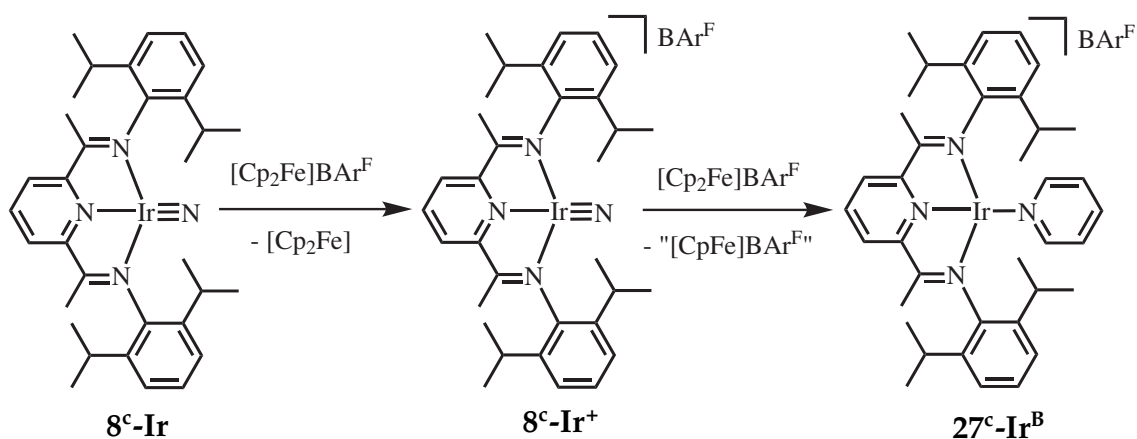


Abbildung 6.5.: Cyclovoltammogramme der Oxidation des Nitridokomplexes 8^c-Ir , referenziert gegen Fc/Fc^+ . —: erste Oxidation, —: bis 0.6 V, —: in Anwesenheit von Ferrocen (Fc). Lösungsmittel: Acetonitril; Arbeitselektrode: Glaskohle (glassy carbon); Referenzelektrode: Ag/Ag^+ ; Gegenelektrode: Pt; Leitsalz: ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 mol/L); Scangeschwindigkeit: 100 mV/sec; $[8^c\text{-Ir}] = 5$ mmol/L.

$\xrightarrow{-e^-} 8^c\text{-Ir}^+$). Die Oxidation bleibt auch in Anwesenheit von Ferrocen quasi-reversibel, allerdings vergrößert sich die Differenz der Spitzenpotentiale ($\Delta E_p = 0.115$ V, nicht abgebildet). An diese erste Oxidation schließt sich eine weitere, irreversible Oxidation mit einem anodischen Spitzenpotential (E_{pa}) von etwa 0.17 V an (Abb. 6.5 blau). Wird die Messung in Anwesenheit von Ferrocen (interner Standard) durchgeführt (Abb. 6.5 rot), so ist wiederum die erste Oxidationswelle zu beobachten. Die zweite Oxidationswelle ist von der Oxidation des Ferrocens überlagert, es kann also keine Aussage darüber getroffen werden, ob diese Oxidation stattfindet. Der Vergleich des anodischen ($i_{pa} = \sim 110 \mu\text{A}$) und kathodischen Spitzenstroms ($i_{pc} = \sim 72 \mu\text{A}$) für die Oxidation von Ferrocen, bzw. die Reduktion von Ferrocenium, zeigt, dass letzterer um $38 \mu\text{A}$ kleiner ist. Dies entspricht in etwa dem Wert des anodischen Spitzenstroms ($i_{pa} = \sim 35 \mu\text{A}$) bei der Oxidation der Verbindung 8^c-Ir . Die Re-Reduktion des oxidierten Nitridokomplexes 8^c-Ir^+ kann anschließend nicht mehr beobachtet werden.

Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten des Komplexes $27^c\text{-Ir}^{\text{B}}$ mit denen des unabhängig synthetisierten Pyridinkomplexes $27^c\text{-Ir}^{\text{A}}$ und die Einkristallstrukturanalyse zeigen, dass die Reaktion des Nitridokomplexes 8^c-Ir mit zwei Äquivalenten Ferrocenium- BAr^{F} zur kationischen Pyridinverbindung $27^c\text{-Ir}^{\text{B}}$ führt. Die cyclovoltammetrischen Messungen legen außerdem nahe, dass der Nitridokomplex bei dieser Reaktion zunächst von einem Äquivalent Ferrocenium oxidiert wird und der hierbei gebildete Komplex 8^c-Ir^+ mit dem zweiten Äquivalent Ferrocenium unter Insertion des Nitridostickstoffatoms in eine C–C-Bindung eines Cyclopentadienylringes reagiert (Rkt. 6.3).

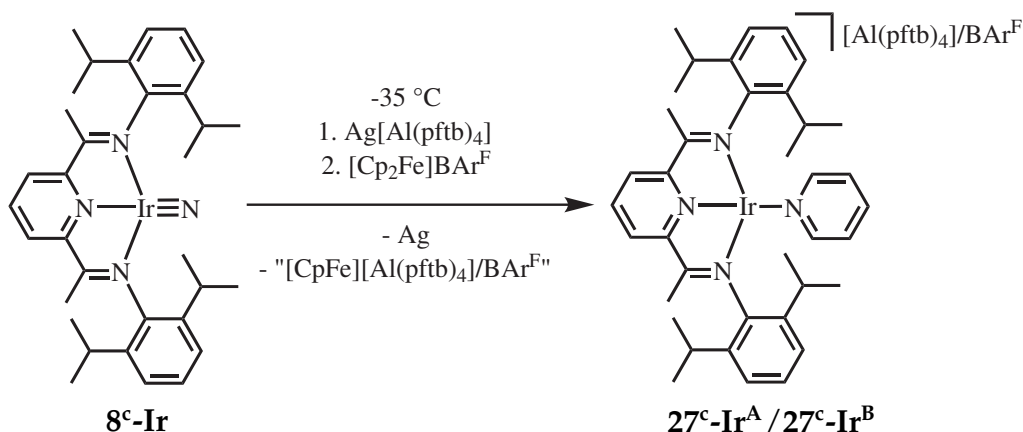


Reaktionsschema 6.3: Postulierter Verlauf der Reaktion des Nitridokomplexes 8^c-Ir mit 2 Äquivalenten Ferrocenium.

Das Schicksal des hierbei formal gebildeten $[\text{CpFe}]^+$ -Fragments konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Naheliegender wäre die Bildung eines Eisentripeldeckerkomplexes der Form $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})]^+$. Dieser Komplex konnte zwar bereits 1964 massenspektrometrisch detektiert werden,²⁴² wurde aber erst 1999 isoliert.²⁴³ Analoge Nickelkomplexe²⁴⁴ oder Pentamethylcyclopentadienyl (Cp^*) stabilisierte Tripeldeckereisenverbindungen²⁴⁵ sind schon länger bekannt.

Um zu belegen, dass im ersten Schritt der Bildung des Pyridinkomplexes eine Oxidation der Ausgangsverbindung 8^c-Ir stattfindet, wurde ein alternatives Oxidationsmittel verwendet. Das postulierte Kation 8^c-Ir^+ wurde dann mit Ferrocenium zur Reaktion gebracht. Hierzu wurde der Nitridokomplex 8^c-Ir bei -35 °C mit einem Äquivalent $\text{Ag}[\text{Al}(\text{pftb})_4]^{160,246}$ umgesetzt (Abb. 6.4). Analog zur Reaktion mit Ferrocenium bei tiefen Temperaturen erfolgte ein Farbumschlag von

violett nach blau. Zu dieser blauen Lösung wurde dann zügig die Ferroceniumlösung gegeben.



Reaktionsschema 6.4: Reaktion des Nitridokomplexes 8^{c}-Ir mit $\text{Ag}[\text{Al}(\text{pftb})_4]$ und Ferrocenium.

In der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionsprodukte konnte neben unidentifizierten Nebenprodukten auch hier die Bildung des kationischen Pyridinkomplexes $27^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{A}}$ beobachtet werden (Abb. III.XLII).

6.1.1. DFT-Rechnungen zur C–C-Aktivierung

Um einen Einblick in den Mechanismus der C–C-Aktivierung zu bekommen, wurden begleitend zu den Experimenten DFT-Rechnungen* durchgeführt.²¹³ Hierbei wurde ein verkleinerter kationischer Modellkomplex $8^{\text{Modell}}\text{-Ir}^+$ verwendet (Abb. 6.6). Da die Aktivierung eines Cyclopentadienylringes an einem Ferroceniummolekül aufwendig zu berechnen ist, wurde anstelle des Cp^- -Ringes ein isoelektronischer Pyrrolring für die Rechnungen verwendet. In Abbildung 6.6 sind die berechneten Reaktionspfade für die C–C-Aktivierung grafisch dargestellt und mit denen der C–H-Aktivierung verglichen.

Auf beiden Reaktionswegen bildet der Nitridoligand zunächst eine Bindung zum α -Kohlenstoffatom des Pyrrolringes aus, was mit -13 kcal/mol exotherm ist. Mit einer sehr kleinen Barriere von 3 kcal/mol folgt dann für die C–C-Aktivierung die Aziridinierung der Doppelbindung. Das gebildete Zwischenprodukt liegt -19 kcal/mol unterhalb der Edukte. Wiederum mit einer sehr kleinen Barriere

* Turbomole;²¹⁴ Funktional: BP86^{215,216} (RI-Methode²¹⁷); Basissätze: def-TZVP (Ir), def-SV(P) (restliche Atome); Ir: Stuttgart-Dresden Pseudopotential (ECP-60-MWB).²¹⁸

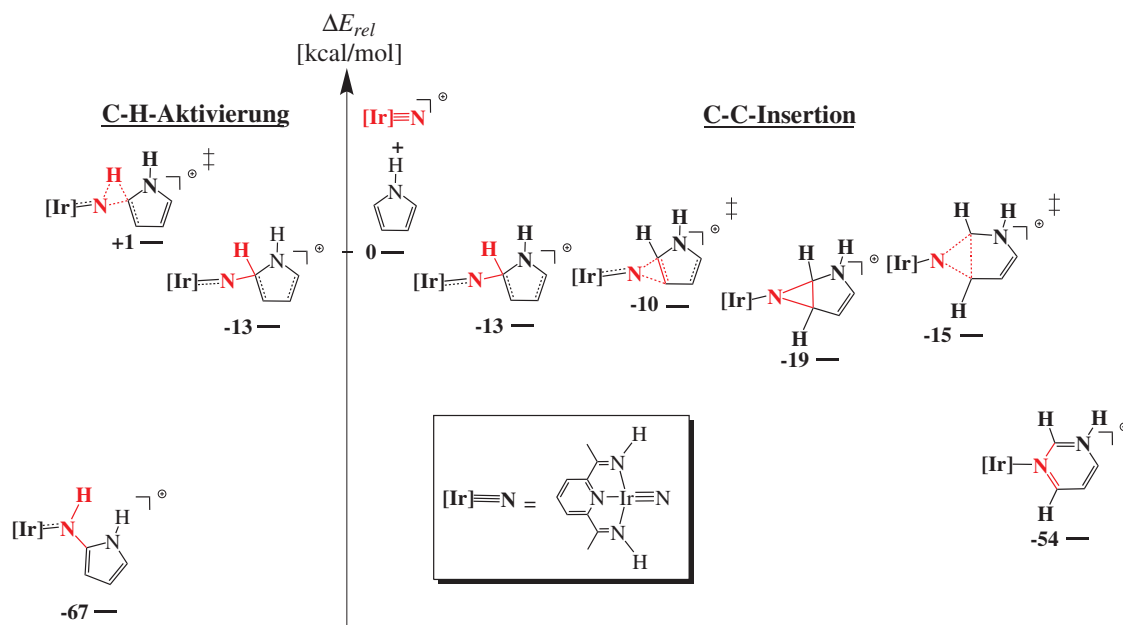
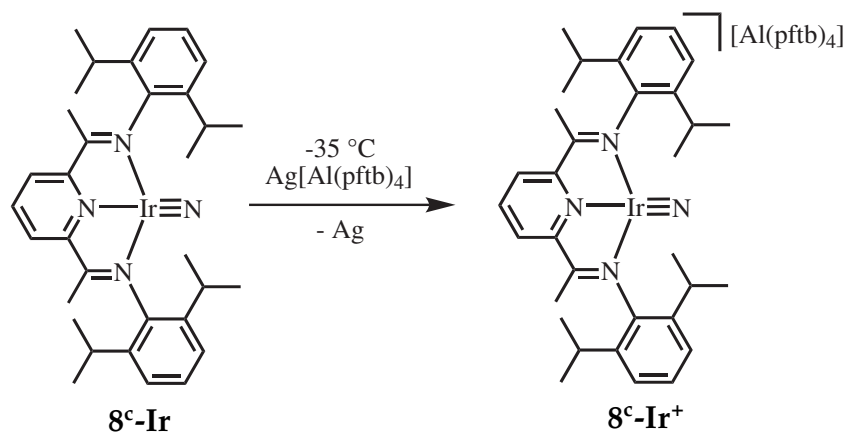


Abbildung 6.6.: Berechnete relative Energien (ΔE_{rel}) für die C–H- (links) und die C–C-Aktivierung (rechts) von Pyrrol an Komplex **8^{Modell}-Ir⁺**.

(4 kcal/mol) erfolgt der vollständige Bruch der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung durch Insertion des Nitridoliganden und führt zur Bildung des kationischen Pyrimidinkomplexes. Dieser ist -54 kcal/mol stabiler als die Edukte. Auch das Produkt der C–H-Aktivierung ist gegenüber den Edukten thermodynamisch stark begünstigt (-67 kcal/mol). Für den Übergangszustand wurde eine Barriere von 14 kcal/mol berechnet. Auf beiden Reaktionswegen wird ein thermodynamisch stark begünstigtes Produkt erhalten. Da die C–C-Aktivierung deutlich kleinere Barrieren hat, ist aber der Pyrimidinkomplex als kinetisches Produkt zu erwarten.

6.1.2. Versuch der Isolierung des kationischen Zwischenproduktes

Die bisherigen Ergebnisse legen nahe, dass eine einfache Oxidation des Nitridokomplexes der erste Reaktionsschritt bei der Bildung des kationischen Pyrimidinkomplexes **27^c-Ir^B** ist. Folglich wurde versucht den Komplex **8^c-Ir⁺** zu isolieren. Hierzu wurde der Nitridokomplex **8^c-Ir** bei -35 °C mit einem Äquivalent $\text{Ag}[\text{Al}(\text{pftb})_4]$ umgesetzt (Rkt. 6.5).



Reaktionsschema 6.5: Oxidation des Nitridokomplexes 8^{c}-Ir mit $\text{Ag}[\text{Al}(\text{pftb})_4]$.

Hierbei wurde ein blauer, diamagnetischer Komplex erhalten, der aus einer Et_2O /Pentan-Mischung umkristallisiert werden konnte. Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung sind zwei Dubletts und ein Septett für die *iso*-Propylprotonen des PDI-Liganden zu beobachten. Die Protonen der Iminmethylgruppe werden als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 4.68 ppm beobachtet. Ein Triplet (6.24 ppm) und ein Dublett (8.99 ppm) können den Protonen des Pyridinringes zugeordnet werden. Die Resonanzen der Protonen der Arylringe werden als Dublett und Triplet höherer Ordnungen zwischen 7.14 und 6.94 ppm beobachtet. Von den aufgeführten Signalen sind vor allem die Lagen der chemischen Verschiebungen der Protonen der Iminmethylgruppen und des Protons in *para*-Position des Pyridinringes auffällig. Während die Resonanz der Methylgruppen im Vergleich zu anderen bekannten PDI-Iridiumkomplexen stark tieffeldverschoben ist, wird die Resonanz des *para*-Pyridinprotons bei vergleichsweise hohem Feld detektiert. Die Bildung des diamagnetischen Komplexes ist inkompatibel mit einem einfach-kationischen Nitridokomplex, der ein Radikal wäre. Aus den ^1H -NMR-spektroskopischen Daten können keine weitergehenden Informationen über den erhaltenen Komplex gewonnen werden. Die bei der Kristallisation des Komplexes erhaltenen Kristalle waren nur bedingt für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignet. Auch anhand dieser Daten kann keine sichere Aussage über die Konstitution der erhaltenen Verbindung gemacht werden. Die Analyse der Daten deutet aber auf einen dimeren Nitridokomplex hin, wobei die Nitridoliganden über ein Silberkation verbrückt sind ($\text{PDI-Ir}\equiv\text{N}\cdots\text{Ag}^+\cdots\text{N}\equiv\text{Ir-PDI}$). Ein ähnlicher Osmiumkomplex wurde von Shapley *et al.* bei der Umsetzung des neutralen Osmiumnitridokomplexes mit AgBF_4 erhalten. Die Konstitution des kationischen Zwischenproduktes bei der Bildung des Iridiumpyridinkomplexes $27^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{B}}$ ist bisher nicht gesichert.

6.1.3. Fazit

Die hier beschriebene Reaktion stellt eine ungewöhnliche Aktivierung einer aromatischen C–C-Bindung dar. Nur sehr wenige Insertionen von Nitridoliganden in C–C-Bindungen sind beschrieben worden. Zwar sind Aziridinierungen von Alkenen durch Nitridokomplexe bekannt,⁷³ aber bislang wurde nur von einem Beispiel berichtet, bei dem ein kompletter Bruch der C=C-Bindung stattfindet. In den von Brown beschriebenen Reaktionen inseriert der Nitridoligand eines Osmiumkomplexes in die C=C-Bindung von arylsubstituierten Alkenen.^{247,248} Hierdurch kommt es zur Bildung eines η^2 -gebundenen Azaallenliganden. Aber nicht nur in Bezug auf Nitridokomplexe ist eine Spaltung von unaktivierten Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen selten, da meistens eine C–H-Aktivierung des Substrats bevorzugt ist.²⁴⁹ Zu den wenigen Ausnahmen gehören z.B. eine intramolekulare C_{sp^2} – C_{sp^3} -Aktivierung, die von Milstein *et al.* beschrieben worden ist²⁵⁰ und die Spaltung einer aromatischen C–C-Bindung durch einen Molybdänkomplex durch Parkin *et al.*²⁵¹

7. Zusammenfassung

Komplexe elektronenreicher, später Übergangsmetalle mit π -Donorliganden sind aufgrund von destabilisierenden π -antibindenden Wechselwirkungen selten und ihre Reaktivität ist bislang nur wenig untersucht worden. Schöffel gelang es einen Iridium(III)-Nitridokomplex zu isolieren, der bei milden Temperaturen molekularen Wasserstoff am Nitridoliganden addiert. Bei stärkerer Erwärmung lagert sich der Iridiumnitridokomplex unter intramolekularer C–H-Aktivierung an der *iso*-Propylgruppe des Pyridindiiminliganden um. Entsprechende Reaktionen des Rhodiumsystems verhinderten bislang die Synthese des analogen Rhodiumnitridokomplexes durch Thermolyse von Azidovorläuferverbindungen.

Ziel dieser Arbeit war es durch Modifikation des PDI-Liganden die thermische Stabilität der Nitridoverbindungen zu erhöhen, um Zugang zu Rhodiumnitridokomplexen zu schaffen. Dabei wurde der Ansatz gewählt, durch Repulsion zwischen sterisch anspruchsvollen Gruppen innerhalb des PDI-Liganden den Übergangszustand bei der intramolekularen C–H-Aktivierung zu destabilisieren. Hierzu wurden anstelle von Methylgruppen an den Iminfunktionen Phenylringe verwendet. In diesem Zusammenhang wurden diverse Rhodiumvorläuferverbindungen synthetisiert und charakterisiert. In einer thermoanalytischen Untersuchung (DSC, DTA/DTG-MS) des Rhodiumazidokomplexes konnte gezeigt werden, dass die Verwendung des phenylsubstituierten PDI-Liganden keine Isolierung einer Rhodiumnitridoverbindung ermöglicht.

Die Aufklärung des Mechanismus der H₂-Aktivierung war ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Hierzu wurden Silane als Modellsubstrate gewählt. Die Reaktion führt unter Si–H-Aktivierung analog zur Aktivierung von molekularem Wasserstoff und Triphenylstannan zur Bildung von (Silyl)Amidokomplexen. In einer umfangreichen mechanistischen Studie wurde der Mechanismus dieser Si–H-Aktivierung untersucht. NMR- und UV/vis-spektroskopische Reaktionsverfolgungen deuten auf eine saubere Umsetzung des Nitridokomplexes mit Silanen hin, ohne dass Intermediate beobachtet werden konnten. In kinetischen Messungen wurde eine Reaktionsordnung von eins für beide Reaktionspartner bestimmt. Über temperaturabhängige Bestimmungen der Geschwindigkeitskonstanten konnte für die Reaktion mit Triethylsilan eine kleine Aktivierungsenthalpie und eine stark negative Aktivierungsentropie bestimmt werden. Letztere spricht für eine direkte Addition des Silans an den Nitridoliganden. Diese Annahme wur-

de weiter durch einen moderaten kinetischen Isotopeneffekt und die Reaktion des Nitridokomplexes mit 3-Buten-dimethylsilan unterstützt. Für dieses Silan ist bekannt, dass es bei einer H-Atomabstraktion zu einem radikalischen Fünfring zyklisiert. Die Zyklisierungsgeschwindigkeit kann hierbei als schnell angenommen werden. Bei der Reaktion mit dem Nitridokomplex konnte nur das offenkettige Silanprodukt detektiert werden, welches an den Nitridoliganden addiert hatte. Dies schließt einen radikalischen Reaktionsverlauf nicht vollständig aus, macht ihn aber wenig wahrscheinlich. In einer Hammettstudie konnten höhere Reaktionsgeschwindigkeiten für arylsubstituierte Silane mit elektronenziehenden Substituenten in der *para*-Position bestimmt werden. Dies widerspricht der Arbeitshypothese eines elektrophilen Nitridoliganden und deutet vielmehr auf einen nukleophilen Charakter des Nitridostickstoffatoms hin. In begleitenden DFT-Rechnungen wurde dieser experimentelle Befund bestätigt. Neben dem hierfür verwendeten Übergangszustand, der als nukleophiler Angriff des freien Elektronenpaares des Nitridoliganden am σ^* -Orbital der Si–C-Bindung beschrieben werden kann, wurde ein zweiter, annähernd energiegleicher Übergangszustand für die Aktivierung der Silane gefunden. Dieser alternative Übergangszustand unterscheidet sich merklich von letzterem und zeichnet sich durch eine fast gebrochene Si–H-Bindung aus, während nur eine geringe Si–N-Wechselwirkung zu beobachten ist. Hingegen ist die N–H-Bindung schon merklich ausgebildet, sodass dieser Übergangszustand der Aktivierung von Diwasserstoff ähnelt und als nukleophiler Angriff des Silans beschrieben werden kann. Mit dieser umfangreichen Studie konnte gezeigt werden, dass der Nitridokomplex als ambiphil zu beschreiben ist, also sowohl elektrophile, als auch nukleophile Eigenschaften hat.

In einer weiteren Untersuchung wurde angestrebt nähere mechanistische Details der Aktivierung von molekularem Wasserstoff zu erlangen. Hierbei wurde festgestellt, dass der zunächst gebildete Amidokomplex bei höherer H_2 -Konzentration und erhöhter Reaktionsdauer zu zwei bislang unbekanntem Komplexen reagiert. Über NMR-spektroskopische Methoden und durch Isotopenmarkierung konnte gezeigt werden, dass es sich bei diesen Komplexen um einen Amminhydrido- und einen Trihydridokomplex handelt. Beide konnten nicht isoliert werden, da sie in Abwesenheit einer Diwasserstoffatmosphäre nicht stabil sind und eine Kristallisation unter H_2 -Atmosphäre nicht gelang. $^1H,^{15}N$ -korrelierte NMR-Spektroskopie gab aber einen guten Hinweis auf die Konstitution des Amminhydridokomplexes. Belege für die Bildung des Trihydridokomplexes konnten durch einen unabhängigen Reaktionsweg erhalten werden. Die Bildung

des Trihydridokomplexes aus dem Nitridokomplex über mehrere Stufen setzt die Freisetzung von Ammoniak voraus. Dieses konnte NMR-spektroskopisch detektiert werden, wobei eine gute Übereinstimmung mit literaturbekannten Daten besteht.

Schließlich wurde untersucht, ob auch eine Oxidation des Nitridokomplexes zu einer erhöhten Reaktivität führt. Für die Oxidation des elektronenreichen Nitridokomplexes kann eine Stabilisierung der Bindungsverhältnisse aber auch eine erhöhte Elektrophilie des Nitridoliganden erwartet werden. Bei der Umsetzung des Nitridokomplexes mit zwei Äquivalenten Ferrocenium konnte eine bislang nicht bekannte Insertion des Nitridostickstoffatoms in eine aromatische C–C-Bindung beobachtet werden. Der hierbei gebildete kationische Pyridinkomplex wurde über eine unabhängige Synthese bestätigt. Die vorläufigen Ergebnisse aus elektrochemischen Messungen und Reaktionen mit alternativen Oxidationsmitteln deuten darauf hin, dass im ersten Schritt eine Oxidation des Nitridokomplexes stattfindet. Der gebildete kationische Nitridokomplex insertiert dann in eine der C–C-Bindungen eines Cyclopentadienylringes des zweiten Äquivalentes Ferrocenium.

In der vorliegenden Arbeit konnten wichtige neue Erkenntnisse zur Reaktivität des Iridiumnitridokomplexes gewonnen werden. In einer umfangreichen mechanistischen Studie zur Aktivierung von Silanen wurde, unterstützt durch DFT-Rechnungen, gezeigt, dass der Nitridoligand ambiphile Eigenschaften hat. Außerdem konnte gezeigt werden, dass eine vollständige Hydrogenolyse des Nitridoliganden unter Bildung von Ammoniak möglich ist. Hierfür ist bislang nur ein weiteres Beispiel bekannt, dass zeitgleich mit der Erstellung dieser Arbeit publiziert wurde. In synthetischen und elektrochemischen Experimenten konnte eine bislang unbekannte Aktivierung einer aromatischen C–C-Bindung durch den oxidierten Nitridokomplex nachgewiesen werden.

8. Summary

Electron-rich late transition metal complexes with terminal π -donor ligands are rare due to π -antibonding interactions. Schöffel synthesized an iridium(III) nitrido complex that activates dihydrogen at mild temperatures. At elevated temperatures in the solid state the nitrido nitrogen atom inserts intramolecularly in one of the C–H-bonds of the pyridine diimine ligand. An analogous rhodium nitrido complex could not be isolated because the dinitrogen elimination from the azido precursor compound takes place at temperatures at which the intramolecular C–H-activation process is also initiated.

In this work, the latter point was addressed by substitution of the methyl groups at the imine functions of the pyridine diimine ligand against phenyl rings. In this context, several rhodium precursor compounds were synthesized and characterized. The larger sterical demand of the phenyl rings was thought to destabilize the transition state of the C–H-activation process and an increased thermal inertness of the nitrido complex was expected. In a thermo analytical study (DSC, DTA/DTG-MS) it could be shown that this is not the case.

The reactivity of the nitrido complex against silanes was tested, which were chosen as model systems for H_2 . This reaction leads to the formation of silyl amido complexes in analogy to the activation of dihydrogen and a stannane. The mechanism of this process was investigated in an extensive kinetic study. NMR and UV/vis spectroscopic monitoring of the reactions indicate clean conversions of the nitrido complex without detectable intermediates. A reaction order of one could be determined for both components in kinetic measurements. From temperature dependent rate constants of the reaction with triethylsilane, a moderate activation enthalpy and a negative activation entropy was determined. The latter is a strong argument for an addition mechanism. This was also supported by a moderate kinetic isotope effect and the reaction of the nitrido complex with 3-butendimethylsilane. This silane is known to undergo a radical cyclization when the silicon bound hydrogen atom is abstracted. The cyclization is estimated to be fast. For the reaction with the nitrido complex only the open chain product could be detected, which was added to the nitrido nitrogen atom. This does not completely rule out a radical mechanism, but makes it less probable. A Hammett study showed higher reaction rates for triphenyl substituted silanes with electron withdrawing *para*-substituents. This contradicted the working hypothesis of

a nucleophilic nitrido complex. This was supported by accompanying DFT calculations, which also indicated a nucleophilic character of the nitrido nitrogen atom. The transition state used for the Hammett plot with values derived from theory can be described as a nucleophilic attack of the free electron pair of the nitrido ligand at the σ^* -orbital of the Si–C-bond. Besides this transition state, an alternative transition state was found, which has a similar activation barrier. The latter transition state shows fundamental differences to the former one. In the alternative transition state a substantial elongation of the Si–H-bond can be observed and the N–H-bond is at a significant point of build up while only little Si–N-interaction can be determined. The alternative transition state is operative for the dihydrogen activation. This extensive study shows an ambiphilic reactivity of the nitrido complex, which has nucleophilic and electrophilic properties.

Furthermore, mechanistic details for the H₂-activation were investigated. In the course of this study, it was found that the initially formed amido complex reacts to two hitherto unknown compounds when higher H₂-concentrations and reaction times are applied. With the aid of NMR spectroscopic methods and isotopic labeling these compounds could be identified as an ammine hydrido and a trihydrido complex. Both could not be isolated due to their instability in absence of H₂. Attempts to obtain single crystals under a dihydrogen atmosphere were unsuccessful. However, ¹H, ¹⁵N correlated NMR spectroscopy evidenced the presence of an ammine hydrido complex ([PDI]Ir(NH₃)(H)). The trihydrido complex could be proved by comparison of the NMR data with an independently prepared sample. The formation of the trihydrido compound from the nitrido complex requires the release of ammonia. This could be detected by NMR spectroscopy.

Finally, oxidation of the nitrido complex was investigated. For the oxidation of the electron rich nitrido complex, a stabilization of the bonding situation on the one hand, but also an increased electrophilicity on the other hand was anticipated. For the reaction of the nitrido compound with two equivalents of ferrocenium, an unknown insertion of the nitrido nitrogen atom into an aromatic C–C-bond of the cyclopentadienyl ring was observed, which leads to the formation of a cationic pyridine complex. The latter was confirmed by an independent synthesis. Preliminary results from electrochemical measurements and the reaction with an alternative oxidant, indicate an oxidation, followed by an insertion of the oxidized nitrido complex in one of the C–C-bonds of a cyclopentadienyl ring of ferrocenium.

The present work gives important new insights into the reactivity of the iridium nitrido complex. In an extensive kinetic study for the activation of silanes, an amphiphilic character of the nitrido complex was demonstrated, which was supported by DFT calculations. Furthermore, a complete hydrogenolysis of the nitrido ligand under formation of ammonia could be established. Besides one example that was published contemporaneously with the preparation of this work, this is the first example for the synthesis of ammonia from a nitrido complex with dihydrogen. In synthetic and electrochemical experiments an unprecedented insertion of the oxidized nitrido complex into an aromatic C–C-bond could be established.

9. Experimenteller Teil

9.1. Allgemeine Angaben

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle experimentellen Arbeiten an den Komplexen in einer Stickstoffinertgasatmosphäre unter Anwendung von Standardschlenktechniken oder in einer Glovebox durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden wie folgt absolutiert: Benzol, Hexamethyldisiloxan (HMDSO), Pentan und Tetrahydrofuran (THF) wurden unter Stickstoff in einer Umlaufdestille über Natrium-Benzophenonketylradikal destilliert. Diethylether, *n*-Hexan und Toluol wurden ebenfalls unter Stickstoff in einer Umlaufdestille über Natrium-Benzophenonketylradikal destilliert oder in einer MBraun Lösungsmittelreinigungsanlage getrocknet und entgast. Das Acetonitril für die CV Messung wurde über hochaktives Aluminiumoxid (sauer) filtriert. THF-*d*₈ und C₆D₆ wurden über Natrium-Benzophenonketylradikal gerührt und dann im Hochvakuum destilliert. CD₂Cl₂ wurde unter Stickstoff über P₂O₅, sowie CaH₂ getrocknet, im Hochvakuum umkondensiert und entgast.

9.2. Analytik

Cyclovoltammetrie (CV)

Die Messungen wurden in einer Glovebox in einem BAS C3 Cell Stand mit einer Drei-Elektrodenanordnung durchgeführt. Das Potential wurde mit einem BAS 100BW Potentiostaten kontrolliert.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Netzsch DSC 204 F1

Die tarierten Aluminiumtiegel wurden in einer Glovebox mit 4 bis 9 mg der Substanz befüllt und verschlossen. Die Tiegel wurden kurz vor der Messung durch Anstoßen geöffnet und mit einer Heizrate von 10.0 K/min vermessen. Das Gerät war gegen die Schmelzenthalpie von Indium kalibriert.

Elementaranalytik

Die Elementaranalysen wurden von der Zentralen Elementanalytik der Universität Hamburg gemessen.

IR-Spektroskopie

Bruker VERTEX 70 FT-IR-Spektrometer

Die Proben wurden als KBr-Presslinge vermessen. Die Probenpräparation wurde in einer Glovebox durchgeführt. Der Pressvorgang und die Messung fanden an der Atmosphäre statt.

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

NMR-Spektroskopie

^1H -NMR	Bruker Ascend 600, Messfrequenz 600 MHz Bruker DRX 500, Messfrequenz 500 MHz Bruker Avance 400, Messfrequenz 400 MHz Bruker Fourier 300, Messfrequenz 300 MHz Varian Gemini 2000 BB, Messfrequenz 200 MHz
^{11}B -NMR	Bruker Avance 400, Messfrequenz 128 MHz
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	Bruker Avance 400, Messfrequenz 100 MHz Bruker Fourier 300, Messfrequenz 75 MHz
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR	Bruker Ascend 600, Messfrequenz 61 MHz Bruker Avance 400, Messfrequenz 40 MHz
^{19}F -NMR	Varian Gemini 2000 BB, Messfrequenz 188 MHz
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR	Bruker Avance 400, Messfrequenz 79 MHz
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR	Bruker Avance 400, Messfrequenz 149 MHz

Für die Referenzierung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dienten die Resonanzen der Restprotonen der verwendeten deuterierten Lösungsmittel als interner Standard. Für die ^{19}F -NMR Spektren dient CCl_3F als externer Standard. Als Standard der ^{15}N -NMR-Spektren dient NH_3 (flüssig), aus der internen Referenzliste

des Spektrometers ($\delta(\text{NH}_{3(l)}) = -380 \text{ ppm vs. } \delta(\text{MeNO}_{2(l)})$). Für die Referenzierung der ^{29}Si -NMR-Signale wurde Me_4Si (flüssig) aus der internen Referenzliste des Spektrometers als Standard verwendet. Für die Referenzierung der ^{119}Sn -NMR-Signale wurde Me_4Sn (flüssig) aus der internen Referenzliste des Spektrometers als Standard verwendet. Wenn notwendig wurde die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale durch zweidimensionale H,H-COSY-NMR-Spektren vorgenommen. Die Zuordnung der ^{13}C -, ^{15}N -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Signale erfolgte durch zweidimensionale NMR-Techniken (HSQC und/oder HMBC). Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich bei den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen um Singulets. Kopplungskonstanten (J) sind ^1H , ^1H -Kopplungskonstanten, wenn nicht anders angegeben. Die Proben wurden in einer Glovebox oder durch Kondensieren des Lösungsmittels zur festen Probe an einer Hochvakuumapparatur präpariert.

Für die Beschreibung der Multipletts werden folgende Abkürzungen verwendet: s: Singulett, d: Dublett, t: Triplet, q: Quartett, sept: Septett, m: Multiplett.

Die für die Bezeichnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale verwendete Nummerierung ist in Abbildung 9.1 dargestellt.

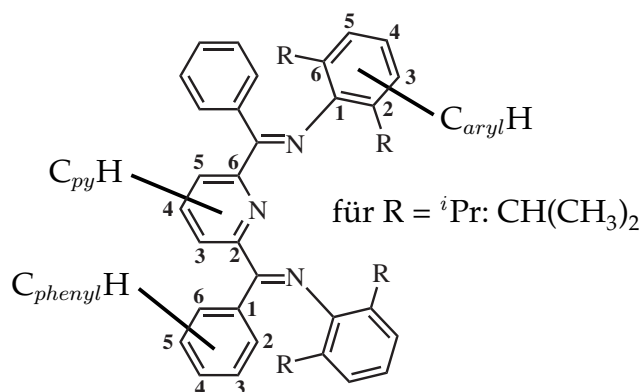


Abbildung 9.1.: Bezeichnungsschema für die Zuordnung der NMR-Signale.

Thermoanalyse/Thermogravimetrie (TA/TG-MS)

Netzsch STA/TG 409C/CD gekoppelt mit einem Balzers MID Quadrupol Massenspektrometer
 und
 Netzsch STA/TG 449F3 gekoppelt mit einem Netzsch QMS 403 C Aëolos Quadrupol Massenspektrometer.

Die tarierten Korundtiegel wurden in einer Glovebox befüllt und bis zur Messung in einem Präparategläschen unter Stickstoff aufbewahrt. Die Tiegel wurden kurz vor der Messung gegengewogen und mit einer Heizrate von 10.0 K/min in einer Argonatmosphäre vermessen.

UV/Vis-Spektroskopie

Cary 50 Spektrometer

Die Messungen wurden in 1 cm Quarzküvetten durchgeführt. Für die kinetischen Messungen wurde die Reaktionstemperatur mit einem Haake NK 22 Umlaufbad konstant gehalten.

9.3. Synthesen

9.3.1. Synthesen nach Literaturvorschriften

Folgende Verbindungen und Reagenzien wurden nach literaturbekanntem Synthesevorschriften hergestellt*:

Di- μ -Chlorido-tetrakis(ethen)dirhodium(I) $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$,¹¹³

Di- μ -Chlorido-tetrakis(ethen)diiridium(I) $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$,¹¹⁴

2,6-Bis[1-(2,6-Dimethylphenylimino)ethyl]pyridin ($\text{Me}_2\text{Me}_4\text{N}_3$) (**a**),¹¹⁸

2,6-Bis[1-(2,6-Dichlorphenylimino)ethyl]pyridin ($\text{Me}_2\text{Cl}_4\text{N}_3$) (**b**),¹¹⁹ *

2,6-Bis[1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl]pyridin ($\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3$) (**c**),¹²⁰

2,6-Bis[1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)benzyl]pyridin ($\text{Ph}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3$) (**d**),¹²¹

$[\text{Ir}(\text{Me}_2\text{Me}_4\text{N}_3)\text{Cl}]$ (**14^a-Ir**),¹¹⁷

$[\text{Ir}(\text{Me}_2\text{Cl}_4\text{N}_3)\text{Cl}]$ (**14^b-Ir**),¹¹²

$[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{Cl}]$ (**14^c-Ir**),¹¹⁷ *

$[\text{Ir}(\text{Me}_2\text{Me}_4\text{N}_3)\text{OMe}]$ (**15^a-Ir**),¹¹⁷

$[\text{Ir}(\text{Me}_2\text{Cl}_4\text{N}_3)\text{OMe}]$ (**15^b-Ir**),¹¹²

$[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{OMe}]$ (**15^c-Ir**),⁹⁸ *

$[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{Al}(\text{pftb})_4]$,^{98,160}

$[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{THF}]$ (**17^c-Ir^A**),⁹⁸ *

$[\text{Ir}(\text{Me}_2\text{Me}_4\text{N}_3)\text{N}_3]$ (**18^a-Ir**),⁹⁸

* Verbindungen für die weiter unten eine modifizierte bzw. alternative Synthese oder spektroskopische Daten angegeben sind, sind mit einem Stern markiert.

$[\text{Ir}(\text{Me}_2\text{Cl}_4\text{N}_3)\text{N}_3]$ (**18^b-Ir**),¹¹²
 $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{N}_3]$ (**18^c-Ir**),⁹⁹
 $[\text{Ir}(\text{Me}_2\text{Cl}_4\text{N}_3)\text{N}]$ (**8^b-Ir**),¹¹²
 $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{N}]$ (**8^c-Ir**),⁹⁹
 $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)^{15}\text{N}]$ (**8^c-Ir¹⁵N**),⁹⁹
 $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{NH}_2]$ (**9^c-Ir**),⁹⁹
 Trimethylsilan,²⁵² ‡
 3-Buten-dimethylsilan,²⁰⁵ *
para-Dimethylaminoaryl-diphenylsilan²¹¹*
para-Trifluormethylaryl-diphenylsilan,²¹² *
 $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{NH}_2]$ (**9^c-Ir**),⁹⁹
 $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{BAr}^{\text{F}}$,⁹⁸ §
 $\text{Ag}[\text{Al}(\text{pftb})_4]$,¹⁶⁰

9.3.2. Synthesen aus Kapitel 3

9.3.2.1. (Cl_4N_3) (Ligand **b**)

Die Synthese des Liganden (Cl_4N_3) **b** wurde analog zur der von Qian *et al.* publizierten Vorschrift¹¹⁹ durchgeführt, wobei in Anlehnung an Vorschriften von analogen Verbindungen^{118,120,121} folgende Modifikationen vorgenommen wurden:

In einem Rundkolben mit Wasserabscheider wurden 6.54 g (40.1 mmol) 2,6-Diacetylpyridin, 15.0 g (92.6 mmol) 2,6-Dichloranilin und eine Spatelspitze (~20 mg) *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in etwa 175 mL absolutem Benzol gelöst. Die Atmosphäre über der Lösung wurde durch dreimaliges Evakuieren und anschließendes Wiederbefüllen gegen Distickstoff getauscht. Die Reaktionslösung wurde dann unter Distickstoff für 17 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde destillativ im Vakuum entfernt und das verbleibende dunkelbraune Öl in ~400 mL Et₂O gelöst. Die etherische Phase wurde drei mal mit je ~100 mL deionisiertem Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Die Zugabe von Methanol zum Rückstand führte zur Bildung eines beigen Feststoffes, welcher filtriert und drei mal mit je 10 mL Methanol gewaschen wurde. Nachdem das so erhaltene Produkt im Vakuum getrocknet worden war, wurde durch

‡ Freundlicher Weise zur Verfügung gestellt von Nevena Šušnjar.

§ Freundlicher Weise zur Verfügung gestellt von Julia Schöffel.

langsameres Abkühlen einer gesättigten Acetonlösung auf Raumtemperatur umkristallisiert. Auf diesem Weg wurden 3.4 g des blass-gelben, kristallinen Produktes erhalten. Durch wiederholte, analoge Kristallisation aus der Mutterlauge konnte weiteres Produkt erhalten werden, wodurch eine kombinierte Ausbeute von 5.20 g (11.5 mmol; Ausbeute: 29%) erhalten wurde. Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.¹¹²

9.3.2.2. [Rh(Cl₄N₃)Cl] (14^b-Rh)

Eine Lösung von 179 mg (0.460 mmol) des dimeren Komplexes [Rh(C₂H₄)₂Cl]₂ in 8 mL Toluol wurde unter Rühren zu einer Lösung von 400 mg (0.887 mmol) des Liganden (Me₂Cl₄N₃) (**b**) in 11 mL Toluol getropft und die Reaktionslösung dann für 11 h gerührt. In dieser Zeit fiel das grüne Produkt aus der Reaktionslösung aus. Die Lösung wurde dekantiert, der Rückstand drei mal mit je 5 mL einer THF/Et₂O-Mischung (1/2) gewaschen und danach im Vakuum getrocknet. Es wurden 499 mg (0.846 mmol; 95%) des grünen Komplexes [Rh(Me₂Cl₄N₃)Cl] (14^b-Rh) erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer mit Hexan überschichteten, konzentrierten THF-Lösung bei -35 °C erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.59 (t, 1H, ³J = 8.0 Hz, C_{py}H(4)); 7.83 (d, 2H, ³J = 8.0 Hz, C_{py}H(3,5)); 7.47 (m, 4H, ³J = 8.1 Hz, C_{arom}H(3,5)); 7.27 (m, 2H, ³J = 8.1 Hz, C_{arom}H(4)); 1.60 (s, 6H, NC-CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 171 (C=N); 156.5 (C_{py}(2,6)); 146.0 (C_{arom}(1)); 129.1 (C_{arom}(2,6)); 128.9 (C_{arom}(3,5)); 127.8 (C_{arom}(4)); 127.1 (C_{py}(3,5)); 125.0 (C_{py}(4)); 18.3 (d, ³J_{103Rh,13C} = 2.2 Hz, NC-CH₃) ppm.

C ₂₁ H ₁₅ Cl ₅ N ₃ Rh (589.53 g/mol)	ber.	C 42.78%,	H 2.56%,	N 7.13%
	gef.	C 42.89%,	H 2.64%,	N 6.93%

9.3.2.3. [Rh(Ph₂ⁱPr₄N₃)Cl] (14^d-Rh)

Zu einer Lösung von 978 mg (1.63 mmol) des Liganden **d** in 5 ml THF wurde unter Rühren tropfenweise eine Lösung des dimeren Rhodium Komplexes [Rh(C₂H₄)₂Cl]₂ (314 mg; 0.807 mmol) gelöst in 20 mL THF gegeben. Die Reakti-

onslösung wurde für 18 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel dann destillativ im Vakuum entfernt. Verbliebene Lösungsmittelrückstände wurden durch Co-Evaporieren mit Pentan entfernt und das Rohprodukt aus einer mit Pentan oder *n*-Hexan überschichteten Toluollösung bei -35 °C umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde von dem kristallinen Feststoff dekantiert, der Rückstand mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 671 mg des grünen Komplexes **14^d-Rh·Toluol** erhalten. Durch wiederholte Kristallisation aus der Mutterlauge konnte weiteres Produkt gewonnen werden, wodurch eine Gesamtausbeute von 76% (1.02 g; 1.22 mmol) erhalten wurde. Geeignete Einkristalle für die Röntgen-einkristallstrukturanalyse wurden aus einer mit Pentan überschichteten Toluollösung des Komplexes **14^d-Rh** bei -35 °C gewonnen.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.46 (t, 1H, ³*J* = 8.0 Hz, C_{py}H(4)); 7.55-7.50 (m, 6H, C_{py}H(3,5), C_{phenyl}H(2,6)); 7.48-7.43 (m, 2H, C_{phenyl}H(4)); 7.38-7.33 (m, 4H, C_{phenyl}H(3,5)); 7.10-7.02 (m, 2H, C_{aryl}H(4)); 7.01-6.93 (m, 4H, C_{aryl}H(3,5)); 3.26 (sept, 4H, ³*J* = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂); 1.07 (d, 12H, ³*J* = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂); 1.01 (d, 12H, ³*J* = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, THF-*d*₈): δ = 169.4 (d, ²*J*_{103Rh,13C} = 2.2 Hz, C=N); 158.7 (d, ³*J*_{103Rh,13C} = 3.0 Hz, C_{py}(2,6)); 147.5 (C_{aryl}(1)); 141.6 (C_{aryl}(2,6)); 135.8 (d, ³*J*_{103Rh,13C} = 2.2 Hz, C_{phenyl}(1)); 130.2 (C_{phenyl}(4)); 129.1 (C_{phenyl}(3,5)); 128.4 und 128.1 (C_{phenyl}(2,6), C_{py}(3,5)); 127.1 (C_{aryl}(4)); 124.8 (C_{py}(4)); 123.6 (C_{aryl}(3,5)); 29.3 (CH(CH₃)₂); 25.5 und 23.6 (CH(CH₃)₂) ppm.

C₄₃H₄₇ClN₃Rh·C₇H₈ (835.31 g/mol)	ber.	C 71.80%,	H 6.63%,	N 5.02%
	gef.	C 71.61%,	H 6.52%,	N 4.63%

9.3.2.4. Alternative Synthese von [Ir(Me₂ⁱPr₄N₃)Cl] (**14^c-Ir**)

Eine Lösung des dimeren Komplexes [Ir(C₂H₄)₂Cl]₂ (1.04 g; 1.84 mmol) in 90 mL Et₂O wurde unter Rühren innerhalb von 15 min tropfenweise zu einer Lösung des Liganden **c** (1.05 g; 2.18 mmol) in 90 mL THF gegeben. Die Lösung wurde für 18 h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde drei mal mit *n*-Hexan co-evaporiert und das Rohprodukt dann mit Toluol extrahiert und filtriert. Das Filtrat wurde bis zu einer übersättigten Lösung im Vakuum eingengt und zur Vervollständigung der Fällung für drei Tage im Eisfach bei -35 °C aufbewahrt. Die braune überstehende Lö-

sung wurde vom Feststoff dekantiert. Danach wurde der Rückstand mit kaltem (-35 °C) Toluol gewaschen bis die Farbe der Waschlösung von braun nach grün wechselte. Der resultierende Feststoff wurde im Vakuum getrocknet, wodurch 1.26 g (1.78 mmol; 48% bezogen auf die Ir Kerne) des Komplexes $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{Cl}]$ **14^c-Ir** erhalten wurden. Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.^{98,117}

9.3.2.5. $[\text{Rh}(\text{Ph}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{OMe}]$ (**15^d-Rh**)

In einem Schlenkrohr, ausgestattet mit einem J. Young Hochvakuumhahn, wurde eine Lösung von 105 mg (0.141 mmol) des Rhodiumchloridokomplexes **14^d-Rh** in 30 mL THF mit 25 mg (0.45 mmol) Natriummethanolat versetzt. Das Schlenkrohr wurde mit einem Teflonhahn verschlossen und das Reaktionsgemisch für drei Tage unter Rühren auf 50 °C erwärmt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt. Verbliebene Lösungsmittelrückstände wurden durch Co-Evaporieren mit Pentan entfernt und das Rohprodukt dann mit Toluol extrahiert und filtriert. Nach destillativer Entfernung des Toluols im Vakuum wurden 99 mg (0.134 mmol; 95%) des grünen Komplexes **15^d-Rh** erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.19 (t, 1H, $^3J = 7.3$ Hz, $C_{py}\text{H}(4)$); 7.61-7.48 (m, 6H, $C_{py}\text{H}(3,5)$, $C_{phenyl}\text{H}(2,6)$); 7.48-7.37 (m, 2H, $C_{phenyl}\text{H}(4)$); 7.37-7.26 (m, 4H, $C_{phenyl}\text{H}(3,5)$); 7.13-7.03 (m, 2H, $C_{aryl}\text{H}(4)$); 7.03-6.90 (m, 4H, $C_{aryl}\text{H}(3,5)$); 3.85 (s, 3H, OCH₃); 3.17 (sept, 4H, $^3J = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂); 1.06 (d, 12H, $^3J = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂); 0.99 (d, 12H, $^3J = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, THF-*d*₈): δ = 165.6 (d, $^2J_{103\text{Rh},13\text{C}} = 2.0$ Hz, C=N); 156.8 (d, $^3J_{103\text{Rh},13\text{C}} = 2.7$ Hz, $C_{py}(2,6)$); 148.1 ($C_{aryl}(1)$); 141.8 ($C_{aryl}(2,6)$); 137.4 (d, $^3J_{103\text{Rh},13\text{C}} = 2.0$ Hz, $C_{phenyl}(1)$); 129.5 ($C_{phenyl}(4)$); 128.7 ($C_{phenyl}(3,5)$); 128.0 und 127.5 ($C_{py}(3,5)$ und $C_{phenyl}(2,6)$); 126.9 ($C_{aryl}(4)$); 123.7 ($C_{aryl}(3,5)$); 119.1 ($C_{py}(4)$); 59.4 (OCH₃); 29.3 (CH(CH₃)₂); 25.1 und 23.1 (CH(CH₃)₂) ppm.

C₄₄H₅₀N₃ORh (739.79 g/mol)

ber.	C 71.43%,	H 6.81%,	N 5.68%
gef.	C 71.05%,	H 7.09%,	N 5.60%

9.3.2.6. Alternative Synthese für $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{OMe}]$ (**15^c-Ir**)

Ein Schlenkrohr, ausgestattet mit einem J. Young Hochvakuumhahn, wurde mit 280 mg (5.18 mmol) NaOMe befüllt und 1.26 g (1.58 mmol) des Komplexes $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{Cl}]$ (**14^c-Ir**) gelöst in 30 mL THF wurden hinzugegeben. Das Schlenkrohr wurde verschlossen und unter Rühren für 21 h auf 55 °C erwärmt. Nachdem die Lösung auf RT abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff mit Pentan co-evaporiert. Das Rohprodukt wurde mit Toluol extrahiert und durch einen Glas-Faser-Filter filtriert. Das Filtrat wurde dann bis zu einer übersättigten Lösung eingeeengt und zur Vervollständigung der Fällung für drei Tage im Eisfach bei -35 °C aufbewahrt. Der Überstand wurde vom Feststoff dekantiert, dieser mit kaltem (-35 °C) Toluol gewaschen, mit Pentan co-evaporiert und im Vakuum getrocknet, wodurch 802 mg (1.13 mmol; 72%) des Komplexes $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{OMe}]$ (**15^c-Ir**) erhalten wurden. Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.^{98,99}

9.3.2.7. $[\text{Rh}(\text{Ph}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{OH}]$ (**16^d-Rh**)

Ein Schlenkrohr, ausgestattet mit einem J. Young Hochvakuumhahn, wurde mit 95 mg (128 μmol) des Methoxidokomplexes **15^d-Rh** gelöst in 5 mL THF befüllt. An einer Hochvakuumapparatur wurde zu dieser Lösung ein Überschuss entgastes Wasser kondensiert. Die Reaktionslösung wurde dann für 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt und die oben beschriebene Prozedur einmal wiederholt. Nach weiteren 16 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet, wodurch 93 mg (128 μmol; 100%) des Komplexes **16^d-Rh** erhalten wurden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenbeugung wurden durch langsame Diffusion von Pentan in eine konzentrierte Toluollösung von Komplex **16^d-Rh** bei -35 °C erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.28 (t, 1H, ³J = 7.3 Hz, C_{py}H(4)); 7.63 (d, 2H, C_{py}H(3,5)); 7.60-7.55 (m, 4H, C_{phenyl}H(2,6)); 7.50-7.41 (m, 2H, C_{phenyl}H(4)); 7.40-7.29 (m, 4H, C_{phenyl}H(3,5)); 7.10-6.90 (m, 6H, C_{aryl}H(3,4,5)); 3.19 (sept, 4H, ³J = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂); 1.21 (d, 12H, ³J = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂); 1.07 (d, 12H, ³J = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, THF- d_8): $\delta = 166.5$ (d, $^2J_{^{103}\text{Rh},^{13}\text{C}} = 1.5$ Hz, C=N); 156.8 (d, $^3J_{^{103}\text{Rh},^{13}\text{C}} = 2.7$ Hz, $\text{C}_{\text{py}}(2,6)$); 147.0 ($\text{C}_{\text{aryl}}(1)$); 142.2 ($\text{C}_{\text{aryl}}(2,6)$); 137.2 (d, $^3J_{^{103}\text{Rh},^{13}\text{C}} = 2.0$ Hz, $\text{C}_{\text{phenyl}}(1)$); 129.7 ($\text{C}_{\text{phenyl}}(4)$); 129.0 ($\text{C}_{\text{phenyl}}(3,5)$); 128.0 ($\text{C}_{\text{py}}(3,5)$); 127.6 ($\text{C}_{\text{phenyl}}(2,6)$); 127.0 ($\text{C}_{\text{aryl}}(4)$); 123.6 ($\text{C}_{\text{aryl}}(3,5)$); 119.7 ($\text{C}_{\text{py}}(4)$); 29.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 26.0 und 23.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{ORh}$ (725.29 g/mol)	ber. C 71.16%,	H 6.67%,	N 5.79%
	gef. C 70.96%,	H 6.77%,	N 5.48%

9.3.2.8. $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{OH}]$ (16^c-Ir)

In einem Schlenkrohr, ausgestattet mit einem J. Young Hochvakuumhahn, wurden 151 mg (214 μmol) des Methoxidokomplexes 15^c-Ir in 15 mL THF gelöst. An einer Hochvakuumapparatur wurde zu dieser Lösung ein Überschuss entgastes Wasser kondensiert. Die Reaktionslösung wurde dann für 19.5 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt und die oben beschriebene Prozedur einmal wiederholt. Nach weiteren 15.5 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet, wodurch 139 mg (202 μmol ; 94%) des Komplexes 16^c-Ir erhalten wurden. Geeignete Einkristalle für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen einer Et_2O /Pentan-Lösung bei RT gewonnen.

^1H -NMR (400 MHz, THF- d_8): $\delta = 8.01\text{-}7.94$ (m, 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{H}(4)$) 7.89 (s (br), 1H, OH); 7.74 (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz, $\text{C}_{\text{py}}\text{H}(3,5)$); 7.21-7.18 (m, 6H, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{H}(3,4,5)$); 3.03 (sept, 4H, $^3J = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.11-1.06 (m, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.45 (s, 6H, NC- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, THF- d_8): $\delta = 166.7$ (C=N); 160.9 ($\text{C}_{\text{py}}(2,6)$); 149.3 ($\text{C}_{\text{aryl}}(1)$); 141.7 ($\text{C}_{\text{aryl}}(2,6)$); 127.7, 124.0 ($\text{C}_{\text{aryl}}(3,4,5)$); 122.5 ($\text{C}_{\text{py}}(3,5)$); 116.2 ($\text{C}_{\text{py}}(4)$); 28.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 25.1, 23.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 20.3 (N=C CH_3) ppm.

$\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{IrN}_3\text{O}$ (690.94 g/mol)	ber. C 57.36%,	H 6.42%,	N 6.08%
	gef. C 57.34%,	H 6.63%,	N 5.68%

9.3.2.9. [Rh(Ph₂ⁱPr₄N₃)THF][Al(pftb)₄] (17^d-Rh^A)

Der Rhodiummethoxidokomplex **15^d-Rh** (90 mg, 0.12 mmol) wurde in einer Mischung aus 10 mL Et₂O und einigen Tropfen THF gelöst und filtriert. Zu dieser Lösung wurden 136 mg (0.122 mmol) der Säure [H(Et₂O)₂][Al(pftb)₄] gelöst in 3 mL Et₂O gegeben und die resultierende Reaktionslösung bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit *n*-Hexan co-evaporiert. Der Komplex wurde dann aus einer mit *n*-Hexan überschichteten Toluollösung bei -35 °C umkristallisiert.* Der Komplex konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht analysenrein isoliert werden. Es wurden 174 mg (99.5 μmol, Rohausbeute 83%) des kationischen THF-Komplexes **17^d-Rh^A** erhalten.

¹H-NMR (200 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.33 (t, 1H, ³J = 8.1 Hz, C_{py}H(4)) 7.64 (d, 2H, ³J = 8.1 Hz, C_{py}H(3,5)); 7.61-7.35 (m, 10H, C_{phenyl}H(2,3,4,5,6)); 7.29 (m, 2H, C_{aryl}H(4)); 7.19 (m, 4H, C_{aryl}H(3,5)); 3.48 (sept, 4H, ³J = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂); 1.24 (d, 12H, ³J = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂); 0.98 (d, 12H, ³J = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂) ppm.

Aufgrund von Verunreinigungen war das ¹³C-NMR Spektrum des Komplexes **17^d-Rh^A** schwer zu interpretieren. Im Folgenden sind nur die Signale aufgeführt, welche eindeutig zugeordnet werden konnten.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, THF-*d*₈): δ = 171.6 (d, ²J_{103Rh,13C} = 3.2 Hz, C=N); 159.1 (d, ³J_{103Rh,13C} = 3.3 Hz, C_{py}(2,6)); 146.5, 141.5 (C_{aryl}(1,2,6)); 132.9 (d, ³J_{103Rh,13C} = 2.2 Hz, C_{phenyl}(1)); 122.4 (q, ¹J_{19F,13C} = 293 Hz, C(CF₃)₃); 29.9 (CH(CH₃)₂); 24.7, 23.5 (CH(CH₃)₂) ppm.

¹⁹F-NMR (188 MHz, THF-*d*₈): δ = -74.1 ppm.

9.3.2.10. [Ir(Me₂Cl₄N₃)THF][Al(pftb)₄] (17^b-Ir^A)

Zu einer Lösung von 140 mg (0.208 mmol) des Methoxidokomplexes **15^b-Ir** in 10 mL einer THF/Et₂O-Mischung wurden unter Rühren 230 mg (0.206 mmol) [H(Et₂O)₂][Al(pftb)₄] gelöst in 3 mL Et₂O getropft. Die Reaktionslösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel dann destillativ im Vakuum entfernt. Versuche den Komplex **17^b-Ir^A** umzukristallisieren,

* Dieser Schritt war nicht in allen Reaktionsansätzen reproduzierbar. Teilweise kam es nur zur Bildung von öligen Niederschlägen.

blieben erfolglos; die Verbindung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht analytisch rein isoliert werden. Es wurden 339 mg (0.201 mmol, Rohausbeute: 98%) des kationischen THF-Komplexes **17^b-Ir^A** erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.76 (t, 1H, ³J = 8.1 Hz, C_{py}H(4)); 8.15 (d, 2H, ³J = 8.1 Hz, C_{py}H(3,5)); 7.72 (m, 4H, C_{aryl}H(3,5)); 7.50 (m, 2H, C_{aryl}H(4)); 1.61 (s, 6H, NC-CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, THF-*d*₈): δ = 183 (C=N); 166 (C_{py}(2,6)); 149.1 (C_{aryl}(1)); 130.53 (C_{aryl}(2,6)); 130.62, 130.45 (C_{aryl}(3,4,5)); 126.3 (C_{py}(3,5)); 122.4 (q, ¹J_{19F,13C} = 293 Hz, C(CF₃)₃); 19.1 (N=CCH₃) ppm.

Die quartären Kohlenstoffkerne der C(CF₃)₃-Gruppen des Anions konnten nicht detektiert werden.

¹⁹F-NMR (188 MHz, THF-*d*₈): δ = -74.0 ppm.

9.3.2.11. [Rh(Ph₂ⁱPr₄N₃)N₃] (**18^d-Rh**)

Zu 121 mg (0.164 mmol) des Methoxidokomplexes **15^d-Rh** gelöst in 10 mL THF wurden unter Rühren 65 µL (56 mg, 0.49 mmol) Trimethylsilylazid mit einer Eppendorfpipette zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur für 21 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt und das Rohprodukt zur Entfernung von Lösungsmittelrückständen und flüchtigen Nebenprodukten zwei mal mit je 3 mL Pentan co-evaporiert. Das Rohprodukt wurde dann zwei mal aus einer mit Pentan überschichteten Toluollösung bei -35 °C umkristallisiert, wobei der Rückstand jeweils fünf mal mit 1.5 mL Hexan gewaschen wurde. Es wurden 83 mg (0.098 mmol, 60%) des Komplexes **18^d-Rh·Toluol** erhalten. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden ebenfalls aus einer mit Pentan überschichteten Toluollösung bei -35 °C erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.34 (t, 1H, ³J = 8.0 Hz, C_{py}H(4)); 7.53 (d, 2H, ³J = 7.9 Hz, C_{py}H(3,5)); 7.52-7.48 (m, 4H, C_{phenyl}H(2,6)); 7.45 (m, 2H, C_{phenyl}H(4)); 7.35 (m, 4H, C_{phenyl}H(3,5)); 7.07-6.99 (m, 6H, C_{aryl}H(3,4,5)); 3.25 (sept, ³J = 6.7 Hz, 4H, CH(CH₃)₂); 1.08-1.04 (m, 24H, CH(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, THF- d_8): $\delta = 168.7$ (d, $^2J_{^{103}\text{Rh},^{13}\text{C}} = 2.3$ Hz, C=N); 157.7 (d, $^3J_{^{103}\text{Rh},^{13}\text{C}} = 3.0$ Hz, $\text{C}_{\text{py}}(2,6)$); 147.0 ($\text{C}_{\text{aryl}}(1)$); 141.0 ($\text{C}_{\text{aryl}}(2,6)$); 135.7 (d, $^3J_{^{103}\text{Rh},^{13}\text{C}} = 2.1$ Hz, $\text{C}_{\text{phenyl}}(1)$); 130.2 ($\text{C}_{\text{phenyl}}(4)$); 129.1 ($\text{C}_{\text{phenyl}}(3,5)$); 128.13 und 128.06 ($\text{C}_{\text{py}}(3,5)$ und $\text{C}_{\text{phenyl}}(2,6)$); 127.5 ($\text{C}_{\text{aryl}}(4)$ oder $\text{C}_{\text{aryl}}(3,5)$) 124.4 ($\text{C}_{\text{py}}(4)$) 124.2 ($\text{C}_{\text{aryl}}(4)$ oder $\text{C}_{\text{aryl}}(3,5)$); 29.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.9 und 23.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

IR (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}] = 3060, 2960(m), 2927, 2866, 2031(vs) ($\nu_{\text{asym}}(\text{N}_3)$), 1584, 1499, 1465, 1447(m), 1368(m), 1327(m), 1273(m), 1207, 1163, 1149, 1101, 1067, 1043, 1026, 1002, 937, 806, 781, 736, 723, 699(m), 658, 617, 598, 558, 521, 498, 477.

$\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{Rh}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ (842.92 g/mol)	ber.	C 71.24%,	H 6.58%,	N 9.97%
	gef.	C 70.85%,	H 6.52%,	N 10.11%

9.3.3. Synthesen aus Kapitel 5.1

9.3.3.1. $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{NHSnPh}_3]$ ($19^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{Ph}}$)

Zu 53 mg (150 μmol) Ph_3SnH wurde eine Lösung von 93 mg (140 μmol) des Komplexes $[\text{Ir}(^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{N}]$ 8^{c}-Ir gelöst in 10 mL Benzol gegeben. Die Reaktionslösung wurde für eine Minute mit der Pipette durchmischt und für weitere vier Minuten bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Lösungsmittel wurde destillativ im Vakuum entfernt und der erhaltene braune Feststoff für fünf Stunden im Vakuum getrocknet, wobei zwei mal mit je 5 mL Pentan codestilliert wurde. Das Rohprodukt wurde aus einer mit Pentan überschichteten konzentrierten THF-Lösung bei -35°C umkristallisiert. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden auf die selbe Weise erhalten. Das Produkt wurde mit 10 mL -35°C kaltem Pentan gewaschen und für zwei Stunden im Vakuum getrocknet. Es wurden 88 mg (85 μmol ; Ausbeute: 61%) des braunen, kristallinen Produktes erhalten.

^1H -NMR (200 MHz, THF- d_8): $\delta = 8.49$ (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz, $\text{C}_{\text{py}}\text{H}(3,5)$); 8.25 (s (br), 1H, NH); 8.03 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, $\text{C}_{\text{py}}\text{H}(4)$); 7.31-6.88 (m, 23H, $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}(3,4,5)$, Sn- $(\text{C}_6\text{H}_5)_3$); 2.88 (sept, 4H, $^3J = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.98 (d, 12H, $^3J = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.85 (s, 6H, NC- CH_3); 0.70 (d, 12H, $^3J = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

weitere Signale im NMR-Spektrum:

8.60 (d, $\text{C}_{\text{py}}\text{H}(3,5)$ von Verb. 9^{c}-Ir); 1.09 (d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ von Verb. 9^{c}-Ir) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8 , -55°C): $\delta = 8.64$ (d, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, $C_{py}\text{H}(3,5)$); 8.60 (d, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, $C_{py}\text{H}(3,5)$); 8.21 (s (br), 1H, NH); 8.12 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, $C_{py}\text{H}(4)$); 7.59 (t, 1H, $^3J = 7.7$ Hz, $C_{arom}\text{H}(4)$); 7.34 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz, $C_{arom}\text{H}(3,5)$); 7.20-6.96 (m, 15H, Sn-(C_6H_5) $_3$); 6.57 (d, 2H, $^3J = 7.7$ Hz, $C_{arom}\text{H}(3,5)$); 6.37 (t, 1H, $^3J = 7.7$ Hz, $C_{arom}\text{H}(4)$); 3.07 (m (br), 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.63 (m (br), 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.12 (d, 6H, $^3J = 6.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.00 (s, 3H, NC- CH_3); 0.88 (d, 6H, $^3J = 6.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.84 (d, 6H, $^3J = 6.3$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.76 (s, 3H, NC- CH_3); 0.51 (d, 6H, $^3J = 6.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, THF- d_8 , -55°C): $\delta = 165.7, 163.2$ (C=N); 157.8, 157.1 ($C_{py}(2,6)$); 152.0, 146.8 ($C_{arom}(1)$); 144.1 (Sn-C); 143.3, 139.4 ($C_{arom}(2,6)$); 137.6, 129.0, 128.6 (Sn-(C_6H_5) $_3(2,3,4,5,6)$); 128.3, 127.8 ($C_{arom}(4)$); 124.7, 124.4 ($C_{arom}(3,5)$); 123.3, 121.8 ($C_{py}(3,5)$); 116.1 ($C_{py}(4)$); 28.2, 27.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 25.8, 24.9, 24.6, 24.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 21.7, 21.6 (NC- CH_3) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, THF- d_8 , -55°C): $\delta = -74.9$ (IrNH-Sn) ppm.

$^1\text{H},^{15}\text{N}$ -HSQC (400 MHz/41 MHz, THF- d_8 , -55°C): $\delta = 122$ (IrNH-Sn) ppm.

IR (KBr) $\tilde{\nu}_{max}$ [cm^{-1}] = 3062, 2960(s), 2925, 2865, 1701, 1646, 1580, 1462, 1429(s), 1373(s), 1304(s), 1245, 1198, 1163, 1136, 1100, 1073, 1059, 1044, 1022, 996, 796, 757(s), 729(s), 699(s), 659, 640, 534, 452.

$\text{C}_{51}\text{H}_{59}\text{N}_4\text{IrSn}$ (1038.97 g/mol)	ber. C 58.96%,	H 5.72%,	N 5.39%
	gef. C 58.63%,	H 5.93%,	N 4.89%

9.3.3.2. [Ir(Me $_2$ i Pr $_4$ N $_3$)NHSiEt $_3$] (20 c -Ir Et)

Zu einer Lösung von 96 mg (0.14 mmol) des Nitridokomplexes 8 c -Ir in 8 mL Toluol wurden unter Rühren 2 mL (1.5 g; 3 mmol) Et $_3$ SiH gegeben. Die Reaktionslösung wurde für viereinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die violette Lösung braun wurde. Das Lösungsmittel wurde destillativ im Vakuum entfernt und verbliebene flüchtige Anteile dreimal mit jeweils 5 ml Pentan co-evaporiert. Das Rohprodukt wurde aus einer konzentrierten THF-Lösung überschichtet mit HMDSO bei -35°C umkristallisiert, wodurch 49 mg (0.06 mmol; 43%) des Komplexes 20 c -Ir Et als brauner kristalliner Feststoff erhalten wurde. Durch erneute, analoge Kristallisation aus der Mutterlauge konnte die Ausbeute auf insgesamt 64% erhöht werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen einer Pentanlösung, die wenige Tropfen THF enthielt, bei -35°C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8): $\delta = 8.47$ (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz, $C_{py}H(3,5)$); 8.15 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, $C_{py}H(4)$); 7.54 (s (br), 1H, NH); 7.34 (m, 2H, $C_{aryl}H(4)$); 7.27 (m, 4H, $C_{aryl}H(3,5)$); 2.85 (sept, 4H, $^3J = 6.9$ Hz, $CH(CH_3)_2$); 1.08 (d, 12H, $^3J = 6.9$ Hz, $CH(CH_3)_2$); 0.96 (d, 12H, $^3J = 6.8$ Hz, $CH(CH_3)_2$); 0.83 (s, 6H, NC- CH_3); 0.54 (t, 9H, $^3J = 8.0$ Hz, Si-(CH_2CH_3) $_3$); 0.05 (q, 6H, $^3J = 8.0$ Hz, Si-(CH_2CH_3) $_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, THF- d_8 , -55 °C): $\delta = 165.7$ (C=N); 158 ($C_{py}(2,6)$); 147 ($C_{aryl}(1)$); 142 ($C_{aryl}(2,6)$); 128, 124.8 ($C_{aryl}(3,4,5)$); 123 ($C_{py}(3,5)$); 116.4 ($C_{py}(4)$); 28.4 ($CH(CH_3)_2$); 24.9, 24.2 ($CH(CH_3)_2$); 21.5 (N-C CH_3) 9.2 (Si-(CH_2CH_3) $_3$) 9.0 (Si-(CH_2CH_3) $_3$) ppm.

$^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ -HSQC (400 MHz/41 MHz, THF- d_8 , -55 °C): $\delta = 130$ (IrNH-SiEt $_3$) ppm.

$^1\text{H}, ^{29}\text{Si}$ -HMBC (400 MHz/79 MHz, THF- d_8 , -55 °C): $\delta = 15$ (IrNH-SiEt $_3$) ppm.

UV-Vis (KBr) λ_{max} [nm] = 439, 493, 549(sh), 585, 634(sh), 706.

$\text{C}_{39}\text{H}_{59}\text{IrN}_4\text{Si}$ (804.22 g/mol)	ber.	C 58.25%,	H 7.39%,	N 6.97%
	gef.	C 57.76%,	H 7.42%,	N 6.82%

9.3.3.3. [$\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{NHSiPh}_3$] (20 c -Ir $^{\text{Ph}}$)

Eine Lösung aus 109 mg (0.158 mmol) des Nitridokomplexes **8 c -Ir** in 8 mL Toluol wurde unter Rühren zu einer Lösung aus 821 mg (3.15 mmol) Ph_3SiH in 5 mL Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere viereinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt wurde. Zur Entfernung von Lösungsmittelrückständen wurde das erhaltene braune Öl mit zwei Portionen von je 5 mL Pentan co-evaporiert und für zwei Stunden im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde das Öl mit 2 mL Pentan versetzt, worauf das grüne Produkt ausfiel. Dieses wurde abfiltriert und in mehreren Portionen mit insgesamt 15 mL Pentan gewaschen. Das Rohprodukt wurde dann aus einer mit Pentan überschichteten konzentrierten THF-Lösung bei -35 °C umkristallisiert. Zur Entfernung von co-kristallisierten Lösungsmitteln, wurden die grünen Kristalle vier mal in 5 mL THF aufgelöst, im Vakuum getrocknet und mit 20 mL Pentan gewaschen, wodurch 82 mg (86.5 μmol ; 55%) des Komplexes **20 c -Ir $^{\text{Ph}}$** erhalten wurden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturbestimmung wurden aus einer mit Pentan überschichteten THF-Lösung bei -35 °C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8): δ = 8.33 (m, 3H, $C_{py}H(3,4,5)$); 7.59 (s (br), 1H, NH); 7.09-6.85 (m, 21H, $C_{aryl}H(3,4,5)$ und Si- $(C_6H_5)_3$); 2.92 (sept, 4H, $^3J = 6.7$ Hz, $CH(CH_3)_2$); 0.98 (d, 12H, $^3J = 6.8$ Hz, $CH(CH_3)_2$); 0.83 (s, 6H, $NC=CH_3$); 0.61 (d, 12H, $^3J = 6.7$ Hz, $CH(CH_3)_2$); ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, THF- d_8): δ = 167.8 (C=N); 159.4 ($C_{py}(2,6)$); 150.8, 142.3, 141.8 ($C_{aryl}(1,2,6)$ und Si- $C_6H_5(1)$); 136.7, 128.7, 128.4, 127.7, 124.7 ($C_{aryl}(3,4,5)$ und Si- $C_6H_5(2,3,4,5,6)$); 123.5, 117 ($C_{py}(3,4,5)$); 28.3 ($CH(CH_3)_2$); 24.6 ($CH(CH_3)_2$); 21.9 (N=CCH₃) ppm.

$^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ -HSQC (400 MHz/41 MHz, THF- d_8 , -55 °C): δ = 97 (IrNH-SiPh₃) ppm.

$^1\text{H}, ^{29}\text{Si}$ -HMBC (400 MHz/79 MHz, THF- d_8 , -55 °C): δ = -12 (IrNH-SiPh₃) ppm.

UV-Vis (KBr) λ_{max} [nm] = 489, 553(sh), 590, 643, 708(sh).

$C_{51}H_{59}IrN_4Si$ (948.34 g/mol)	ber. C 64.59%,	H 6.27%,	N 5.91%
	gef. C 64.18%,	H 6.46%,	N 5.66%

9.3.3.4. Reaktion des Komplexes $[\text{Ir}(\text{Me}_2\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{NHSn}(\text{Ph})_3]$ (19^c -Ir^{Ph}) mit H_2O

24 mg (23 μmol) des Stannylamidokomplexes 19^c -Ir^{Ph} wurden in 1 mL einer Stammlösung von H_2O in THF ($[\text{H}_2\text{O}] = 0.031$ mol/L) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 3 min gerührt, worauf sich die Farbe der Lösung von braun nach grün änderte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde für weitere 7 min gerührt und das Lösungsmittel dann destillativ im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde für 2 h im Vakuum getrocknet, in ~ 0.6 mL THF- d_8 extrahiert und von geringen Mengen eines grünen Nebenproduktes filtriert. Eine ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte belegte die Bildung des bekannten Amidokomplexes 9^c -Ir und $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$.

9.3.3.5. NMR Reaktionen des Komplexes $[\text{Ir}(\text{Me}_2\text{Cl}_4\text{N}_3)\text{N}]$ (8^b -Ir) mit Ph_3SiH oder Et_3SiH

Eine Lösung aus Ph_3SiH oder Et_3SiH (~ 0.23 mmol) in 0.5 mL THF- d_8 wurde zu einer festen Probe des Komplexes 8^b -Ir (~ 15 mg, 0.023 mmol) gegeben, welche Fer-

rocen (~5 mg, 0.027 mmol) als internen Standard enthält. Die resultierende Suspension wurde für 2 bis 3 min bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Der Rückstand wurde mit 0.2 mL THF-*d*₈ extrahiert und die THF-*d*₈-Lösungen wurden vereint. Diese wurden in ein NMR Röhrchen überführt und ein ¹H-NMR Spektrum wurde aufgenommen. Über die Integration von Produktsignalen gegen die Resonanz der Ferrocenprotonen konnten Umsätze von 40 bis 90% (Ph₃SiH) und 30 bis 50% (Et₃SiH) bestimmt werden.

9.3.3.6. [Ir(Me₂Cl₄N₃)NHSiPh₃] (20^b-Ir^{Ph})

Eine Lösung von 34 mg (0.13 mmol) Triphenylsilan in 6 mL Toluol wurde zu einer festen Probe von 77 mg (0.12 mmol) des Komplexes [Ir(Me₂Cl₄N₃)N] (8^b-Ir) gegeben. Die resultierende Suspension wurde für 25 min gerührt, woraufhin sich der größte Teil des Feststoffes auflöste und sich die Lösung braun/grün färbte. Die Suspension wurde filtriert und der Rückstand wurde in 1.5 mL Toluol extrahiert. Das Lösungsmittel wurde von den vereinten Filtraten destillativ im Vakuum entfernt und der so erhaltene Feststoff dreimal mit je 1.5 mL Pentan co-evaporiert. Das Rohprodukt wurde dann in 1.5 ml Portionen mit 20 mL Pentan gewaschen. Der Rückstand wurde in Et₂O extrahiert, filtriert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Die Reinigungsprozedur wurde einmal wiederholt und das Produkt zweimal aus einer mit Pentan überschichteten Et₂O-Lösung bei -35 °C umkristallisiert. Hierdurch wurden 8 mg (9 μmol; 8%) des grünen Komplexes [Ir(Me₂Cl₄N₃)N(H)SiPh₃] 20^b-Ir^{Ph} erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Et₂O-Lösung bei -35 °C nach mehreren Monaten erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.68 (d, 2H, ³J = 7.9 Hz, C_{py}H(3,5)); 8.25 (t, 1H, ³J = 7.9 Hz, C_{py}H(4)); 7.33-7.29 (m, 6H, Si-C_{phenyl}H(2,6)); 7.22 (s(br), 1H, NH); 7.18-7.13 (m, 3H, Si-C_{phenyl}H(4)); 7.11-7.06 (m, 6H, Si-C_{phenyl}H(3,5)); 6.89 (m, 4H, ³J = 8.1 Hz, C_{arom}H(3,5)); 6.74 (m, 2H, ³J = 8.1 Hz, C_{arom}H(4)); 0.47 (s, 6H, NC-CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, THF-*d*₈): δ = 167.2 (C=N); 159.3 (C_{py}(2,6)); 150.8 (C_{arom}(1)); 142.7 (Si-C_{phenyl}(1)); 136.9 (Si-C_{phenyl}(2,6)); 130.1 (C_{arom}(2,6)); 129.1, 128.9, 128.4, 127.7 (C_{arom}(3,5), C_{arom}(4), Si-C_{phenyl}(3,5), Si-C_{phenyl}(4)); 124.0 (C_{py}(3,5)); 118.2 (C_{py}(4)); 20.8 (NC-CH₃) ppm.

$^1\text{H},^{15}\text{N}$ -HSQC (400 MHz/41 MHz, THF- d_8): $\delta = 104$ (IrNH-SiPh₃) ppm.

$^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HMBC (400 MHz/79 MHz, THF- d_8): $\delta = -16$ (IrNH-SiPh₃) ppm.

$\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{Cl}_4\text{IrN}_4\text{Si}$ (917.80 g/mol)	ber.	C 51.04%,	H 3.40%,	N 6.10%
	gef.	C 50.31%,	H 3.42%,	N 5.98%

9.3.3.7. [Ir(Me₂Cl₄N₃)NHSiEt₃] (20^b-Ir^{Et})

Eine Lösung von 95 μL (69 mg, 0.59 mmol) Triethylsilan in 10 mL THF wurde zu einer festen Probe von 41 mg (61 μmol) des Komplexes [Ir(Me₂Cl₄N₃)N] (**8^b-Ir**) gegeben. Die resultierende braune Lösung wurde für 10 min gerührt. Das Lösungsmittel wurden destillativ im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Et₂O extrahiert. Nachdem das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt worden war, wurde der Rückstand mit 1 mL Pentan co-evaporiert in der resultierende Feststoff ausgiebig im Vakuum getrocknet. Es wurden 29 mg eines braunen Feststoffes erhalten, welcher nach ^1H -NMR-Analyse hauptsächlich aus dem Komplex **20^b-Ir^{Et}** bestand. Alle Versuche zur Umkristallisation blieben bislang erfolglos oder resultierten in seiner Zersetzung.

^1H -NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.20$ (d, 2H, $^3J = 7.9$ Hz, C_{py}H(3,5)); 8.06 (s(br), 1H, NH); 7.64 (t, 1H, $^3J = 7.9$ Hz, C_{py}H(4)); 6.11 (d, 4H, $^3J = 8.1$ Hz, C_{arom}H(3,5)); 6.63 (t, 2H, $^3J = 8.1$ Hz, C_{arom}H(4)); 1.03 (t, 9H, $^3J = 7.9$ Hz, Si(CH₂CH₃)₃); 0.41 (q, 6H, $^3J = 7.9$ Hz, Si(CH₂CH₃)₃); 0.19 (s, 6H, NC-CH₃) ppm.

$^1\text{H},^{15}\text{N}$ -HSQC (400 MHz/41 MHz, THF- d_8): $\delta = 127$ (IrNH-SiEt₃) ppm.

9.3.4. Reaktionen und Synthesen aus Kapitel 5.2

9.3.4.1. ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion **8^c-Ir** \rightarrow **20^c-Ir^{Et}**

20 mg (33 μmol) des Komplexes **8^c-Ir** wurden zusammen mit 15 mg Ferrocen als internem Standard in 1 mL THF- d_8 gelöst. Die Lösung wurde in ein NMR-Röhrchen überführt, welches an einem Cajoin Ultravakuum Adapter, verbunden mit einem J. Young Hochvakuumhahn, befestigt wurde. Das NMR-Röhrchen wurde dann an einer Hochvakuum-Schlenkline befestigt und die Lösung in flüssigem

Stickstoff eingefroren. Im Stickstoffgegenstrom wurden dann 150 μL (109 mg; 0.937 mmol) Et_3SiH in 0.5 mL $\text{THF-}d_8$ mit einer gasdichten Spritze zugegeben. Die Silanlösung wurde ebenfalls in flüssigem Stickstoff eingefroren und das NMR-Röhrchen unter statischem Vakuum abgeschmolzen. Die Lösungen wurden durch Schütteln des Röhrchens bei -50°C in einem Aceton/ N_2 Kältebad vermischt, bevor das NMR-Röhrchen in das temperierte NMR-Spektrometer überführt wurde. Nach Erwärmen auf 0°C wurde die Reaktion bei 0°C in Abständen von 6.5 min $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt.

9.3.4.2. Generelles Vorgehen bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Langsame bis mittlere Geschwindigkeitskonstanten ($k_{obs} < 3 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$) und temperaturabhängige Messungen für die Reaktion $8^c\text{-Ir} \rightarrow 20^c\text{-Ir}^{\text{Et}}$

In einer Stickstoffinertgasbox wurden zu 4 mL einer Stammlösung des Komplexes 8^c-Ir ($n(8^c\text{-Ir})$ zwischen 0.8 und 1.0 μmol) eine bekannte Menge Et_3SiH mit einer Eppendorfpipette gegeben. Die Reaktionslösung wurde dann zügig in eine 1 cm UV/vis-Küvette überführt und diese mit einem Teflonhahn verschlossen. Die Reaktion wurde dann in einem temperierten Spektrometer UV/vis-spektroskopisch verfolgt.

Schnelle Geschwindigkeitskonstanten ($k_{obs} > 3 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$) für die Reaktion $8^c\text{-Ir} \rightarrow 20^c\text{-Ir}^{\text{Et}}$

In einer Glovebox wurden 3 mL einer Stammlösung des Komplexes 8^c-Ir ($n(8^c\text{-Ir})$ zwischen 0.8 und 1.0 μmol) in eine UV/vis-Küvette, ausgestattet mit einem Septumverschluss, überführt. Die Küvette wurde in das vortemperierte Spektrometer überführt und das entsprechende Silan wurde gelöst in 1 mL Lösungsmittel mit einer gasdichten Spritze hinzugegeben.

Reaktion des Komplexes 8^c-Ir mit $p\text{-X-ArPh}_2\text{SiH}$

In einer Glovebox wurden 2 mL (bzw. 1 mL) einer Stammlösung des Silans zu 2 mL (bzw. 3 mL) einer Stammlösung des Komplexes 8^c-Ir ($n(8^c\text{-Ir}) \sim 0.8 \mu\text{mol}$) in THF gegeben. Die Reaktionslösung wurde in eine UV/vis-Küvette überführt und diese mit einem Teflonhahn verschlossen.

9.3.4.3. $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{NHSiMe}_3]$ ($20^\text{c}\text{-Ir}^\text{Me}$)

17 mg (25 μmol) des Nitridokomplexes 8^c-Ir gelöst in 0.8 mL THF- d_8 wurden in ein NMR-Röhrchen mit Teflonhahn überführt. An einer Hochvakuumapparatur wurde die Lösung in flüssigem Stickstoff eingefroren und die Atmosphäre über der Lösung im Vakuum entfernt. Mit Hilfe eines bekannten Standardvolumens wurden unter Anwendung des idealen Gasgesetzes 68 μmol Trimethylsilan aufkondensiert. Das Röhrchen wurde verschlossen, aufgetaut und geschüttelt. Nach etwa 15 min wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen.

^1H -NMR (400 MHz, THF- d_8): δ = 8.49 (d, 2H, 3J = 7.8 Hz, $C_{\text{py}}\text{H}(3,5)$); 8.14 (t, 1H, 3J = 7.8 Hz, $C_{\text{py}}\text{H}(4)$); 7.40 (s (br), 1H, NH); 7.32 (m, 2H, $C_{\text{aryl}}\text{H}(4)$); 7.26 (m, 4H, $C_{\text{aryl}}\text{H}(3,5)$); 2.83 (sept, 4H, 3J = 6.8 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.09 (d, 12H, 3J = 7.0 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.93 (d, 12H, 3J = 6.8 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.83 (s, 6H, $\text{NC}-\text{CH}_3$); -0.54 (s, 9H, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$) ppm.

9.3.4.4. $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{NDSiEt}_3]$ ($20^\text{c}\text{-Ir}^\text{Et-D}$)

Zu einer Lösung von 22 mg (32 μmol) des Nitridokomplexes 8^c-Ir in 0.8 mL THF- d_8 wurden mit einer Eppendorfpipette 26 μL (19 mg; 0.16 mmol) monodeuteriertes Et_3SiD gegeben. Die Reaktionslösung wurde kurz geschwenkt und dann in ein NMR-Röhrchen mit Teflonhahn überführt. Nach etwa 50 min wurde ein ^1H -NMR Spektrum aufgenommen. Die Lage der Resonanzen entspricht Signalen von Komplex $20^\text{c}\text{-Ir}^\text{Et}$. Das Integral der Resonanz der N-H-Gruppe ist entsprechend des Deuterierungsgrades verkleinert.

9.3.4.5. Reaktion des Komplexes $[\text{Ir}(\text{Me}_2\text{Cl}_4\text{N}_3)\text{N}]$ (8^c-Ir) mit Me_3SiH und Et_3SiD

Eine Lösung aus 24 mg (35 μmol) des Nitridokomplexes 8^c-Ir in 0.8 mL THF- d_8 wurde in ein NMR-Röhrchen überführt, welches an einen Cajoin Ultrahochvakuumadapter befestigt wurde. An einer Hochvakuumapparatur wurde die Lösung eingefroren und im Stickstoffgegenstrom 28 μL (21 mg; 0.18 mmol) monodeuteriertes Et_3SiD in 0.2 mL THF- d_8 mit einer gasdichten Spritze zugegeben. Die Silanlösung wurde ebenfalls eingefroren und anschließend die Atmosphäre über den Lösungen im Vakuum entfernt. Mit Hilfe eines Standardvolumens wur-

den dann 35 μmol Trimethylsilan aufkondensiert. Das Röhrchen wurde mit einer Flamme versiegelt, aufgetaut und geschüttelt. Nach etwa einer Stunde wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen.

9.3.4.6. Spektroskopische Daten für 3-Butenyl-dimethylsilan

Die Synthese von 3-Butenyl-dimethylsilan wurde nach einer literaturbekannten Synthese durchgeführt.²⁰⁵

^1H -NMR (400 MHz, THF- d_8): $\delta = 5.86$ (ddt, 1H, $^3J_{cis} = 17.0$ Hz, $^3J_{trans} = 10.1$ Hz, $^3J = 6.3$ Hz, Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 4.98 (ddt, 1H, $^2J = 2.0$ Hz, $^3J = 17.0$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂(trans)); 4.86 (ddt, 1H, $^2J = 2.0$ Hz, $^3J = 10.1$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂(cis)); 3.90 (tsept, 1H, $^3J = 3.7$ Hz, $^3J = 3.3$ Hz, ^{29}Si -Satelliten: $^1J_{^{29}\text{Si},^1\text{H}} = 181$ Hz, Si-H); 2.11 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 0.70 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 0.08 (d, 6H, $^3J = 3.7$ Hz, Si(CH₃)₂) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.89$ (ddt, 1H, $^3J_{cis} = 17.1$ Hz, $^3J_{trans} = 10.1$ Hz, $^3J = 6.3$ Hz, Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 5.01 (ddt, 1H, $^2J = 1.9$ Hz, $^3J = 17.1$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂(trans)); 4.91 (ddt, 1H, $^2J = 1.9$ Hz, $^3J = 10.1$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂(cis)); 3.87 (tsept, 1H, $^3J = 3.7$ Hz, $^3J = 3.3$ Hz, ^{29}Si -Satelliten: $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 181$ Hz, Si-H); 2.11 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 0.70 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 0.08 (d, 6H, $^3J = 3.7$ Hz, Si(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 141.3$ (Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 113.1 (Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 28.6 (Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 13.4 (Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 4.3 (Si-(CH₃)₂) ppm.

$^{29}\text{Si},^1\text{H}$ -HMBC (79 MHz/400 MHz, THF- d_8): $\delta = -13$ ppm.

9.3.4.7. [Ir(Me₂^{*i*}Pr₄N₃)NHSiMe₂buten] (20^c-Ir^{Bu})

Eine Lösung aus 77 mg (0.67 mmol) von (3-Butenyl)dimethylsilane in 2 mL Toluol wurde unter Rühren zu einer Lösung aus 99 mg (0.14 mmol) des Komplexes [Ir(Me₂^{*i*}Pr₄N₃)N] 8^c-Ir in 8 ml Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wurde bei RT für eine Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel und überschüssiges Silan de-

stillativ im Vakuum entfernt wurden. Verbliebene flüchtige Bestandteile wurden durch Co-Evaporieren mit 3 mL Pentan entfernt. Das Rohprodukt wurde dann aus einer konzentrierten THF/HMDSO-Lösung bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert, wodurch 71 mg (0.089 mmol; 64%) des braunen Komplexes **20^c-Ir^{Bu}** erhalten wurden, welche mit drei Portionen von je 1 mL kaltem ($-35\text{ }^{\circ}\text{C}$) HMDSO gewaschen wurden. Weiteres Produkt kann durch analoge Kristallisation aus der Mutterlauge erhalten werden, wodurch eine kombinierte Ausbeute von 82% erzielt wurde. Alternativ kann das Rohprodukt mit vergleichbaren Ausbeuten aus einer konzentrierten Toluollösung bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Verdampfen einer Pentanlösung, die wenige Tropfen THF enthielt, bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8): $\delta = 8.48$ (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz, $C_{py}\text{H}(3,5)$); 8.16 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, $C_{py}\text{H}(4)$); 7.38 (s (br), 1H, NH); 7.33 (m, 2H, $C_{aryl}\text{H}(4)$); 7.27 (m, 4H, $C_{aryl}\text{H}(3,5)$); 5.68 (ddt, 1H, $^3J_{cis} = 17.0$ Hz, $^3J_{trans} = 10.1$ Hz, $^3J = 6.2$ Hz, Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 4.79 (ddt, 1H, $^2J = 2.2$ Hz, $^3J = 17.0$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂(cis)); 4.71 (ddt, 1H, $^2J = 2.2$ Hz, $^3J = 10.1$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂(trans)); 2.84 (sept, 4H, $^3J = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂); 1.64-1.56 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 1.09 (d, 12H, $^3J = 7.0$ Hz, CH(CH₃)₂); 0.94 (d, 12H, $^3J = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂); 0.82 (s, 6H, NC=CH₃); 0.10-0.04 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂); -0.57 (s, 6H, Si(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, THF- d_8): $\delta = 164.4$ (C=N); 158.1 ($C_{py}(2,6)$); 152 ($C_{aryl}(1)$); 143.7 (Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 142.3 ($C_{aryl}(2,6)$); 128.0 ($C_{aryl}(4)$); 124.5 ($C_{aryl}(3,5)$); 122.6 ($C_{py}(3,5)$); 116.3 ($C_{py}(4)$); 112.0 (Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 29.8 (Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 28.5 (CH(CH₃)₂); 25.0, 24.1 (CH(CH₃)₂); 21.8 (Si-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 21.1 (N=CCH₃); 3.2 (Si-(CH₃)₂) ppm.

$^{15}\text{N}, ^1\text{H}$ -HSQC (41 MHz/400 MHz, THF- d_8): $\delta = 136$ (IrNH-Si) ppm.

$^{29}\text{Si}, ^1\text{H}$ -HMBC (79 MHz/400 MHz, THF- d_8): $\delta = 7$ (IrNH-Si) ppm.

C₃₉H₅₇IrN₄Si (802.18 g/mol)

ber.	C 58.39%,	H 7.16%,	N 6.98%
gef.	C 58.16%,	H 7.20%,	N 6.81%

9.3.4.8. Spektroskopische Daten für p -Me₂N-ArPh₂SiH

Die Synthese von *para*-Dimethylaminaryl-diphenylsilan wurde nach einer literaturbekannten Synthese durchgeführt.²¹¹

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 7.56-7.53 (m, 4H, C_{phenyl}H(2,6)); 7.38-7.29 (m, 8H, C_{phenyl}H(3,4,5) und C_{aryl}H(2,6)); 6.72 (m, 2H, C_{aryl}H(3,5)); 5.41 (s, 1H, ²⁹Si-Satelliten: ¹J_{29Si,1H} = 194 Hz, Si-H); 2.92 (s, 6H, N(CH₃)) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, THF-*d*₈): δ = 152.8 (C_{aryl}(4)); 137.7 (C_{aryl}(2,6)); 136.7 (C_{phenyl}(2,6)); 135.7 (C_{phenyl}(1)); 130.4 (C_{phenyl}(4)); 128.8 (C_{phenyl}(3,5)); 118.2 (C_{aryl}(1)); 112.9 (C_{aryl}(3,5)); 40.3 (N(CH₃)) ppm.

²⁹Si,¹H-HMBC (79 MHz/400 MHz, THF-*d*₈): δ = -18 ppm.

C ₂₀ H ₂₁ NSi (303.47 g/mol)	ber.	C 79.15%,	H 6.97%,	N 4.62%
	gef.	C 79.13%,	H 7.01%,	N 4.41%

9.3.4.9. Spektroskopische Daten für p -F₃C-ArPh₂SiH

Die Synthese von *para*-Trifluormethylaryl-diphenylsilan wurde nach einer literaturbekannten Synthese durchgeführt.²¹²

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 7.72 (C_{aryl}H(2,6)); 7.68 (m, 2H, C_{aryl}H(3,5)); 7.57 (m, 4H, C_{phenyl}H(2,6)); 7.45-7.36 (m, 6H, C_{aryl}H(3,4,5)); 5.41 (s, 1H, ²⁹Si-Satelliten: ¹J_{29Si,1H} = 200 Hz, Si-H); ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, THF-*d*₈): δ = 140.2 (C_{aryl}(1)); 137.3 (C_{aryl}(2,6)); 136.7 (C_{phenyl}(2,6)); 133.3 (C_{phenyl}(1)); 132.5 (q, ²J_{19F,13C} = 32 Hz, C_{aryl}(4)); 131.2 (C_{phenyl}(4)); 129.2 (C_{phenyl}(3,5)); 125.5 (q, ¹J_{19F,13C} = 272 Hz, CF₃); 125.5 (q, ³J_{19F,13C} = 3.6 Hz, C_{aryl}(2,6)) ppm.

¹⁹F-NMR (200 MHz, THF-*d*₈): δ = -62.9 ppm.

²⁹Si,¹H-HMBC (79 MHz/400 MHz, THF-*d*₈): δ = -20 ppm.

C ₁₉ H ₁₅ F ₃ Si (328.40 g/mol)	ber.	C 69.49%,	H 4.60%
	gef.	C 69.08%,	H 4.93%

9.3.4.10. $^1\text{H-NMR}$ spektroskopische Umsatzbestimmung der Reaktion des Nitridokomplexes 8^c-Ir mit $\text{X-ArPh}_2\text{SiH}$ ($\text{X} = \text{Me}_2\text{N}, \text{H}, \text{CF}_3$)

Methode 1: Eine bekannte Menge des Nitridokomplexes 8^c-Ir (10-20 mg, 14-23 μmol) wurde zusammen mit Ferrocen (2-6 mg, 11-32 μmol) in 0.5 mL THF- d_8 gelöst. Die Lösung wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde zum Integralabgleich aufgenommen. Danach wurden in einer Glovebox 20 Äquivalente des entsprechenden Silanes (92-146 mg) in 0.5 mL THF- d_8 in das Röhrchen gegeben, welches dann an einen Cajoin Ultrahochvakuum-Adapter befestigt und an eine Vakuumline angebracht wurde. Die Lösung wurde in flüssigem Stickstoff eingefroren und das Röhrchen unter leichtem Vakuum abgeschmolzen. Nachdem die Lösungen durch Schütteln des Röhrchens durchmischt worden waren, wurde die Reaktion $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt, bis keine weitere Umsetzung mehr detektiert werden konnte.

Methode 2: Eine bekannte Menge des Nitridokomplexes 8^c-Ir (6-11 mg, 8-16 μmol) wurde zusammen mit einer bekannten Menge an Ferrocen (3-7 mg, 16-38 μmol) in 0.7 mL THF- d_8 gelöst und zu 20 Äquivalenten (60-80 mg) des Silanes gegeben. Die Lösung wurde für 3-5 min durchmischt und dann in ein NMR-Röhrchen überführt, welches wie für Methode 1 beschrieben abgeschmolzen wurde.

Für jedes Silan wurde mindestens ein Experiment pro Methode durchgeführt.

9.3.4.11. $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{NHSiPh}_2\text{ArCF}_3]$ ($20^c\text{-Ir}^{\text{ArCF}_3}$)

Eine Lösung aus 45 mg (65 μmol) des Nitridokomplexes 8^c-Ir in 5 mL Toluol wurden unter Rühren zu einer Lösung aus 114 mg (0.347 mmol) $p\text{-F}_3\text{C-ArPh}_2\text{SiH}$ in 3 mL Toluol gegeben. Die Lösung wurde für 2.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend destillativ im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit 3 mL Pentan co-evaporiert, in 2 mL Pentan suspendiert und über Nacht im Eisfach bei -35°C aufbewahrt. Die Suspension wurde filtriert und der Rückstand dreimal mit je 0.5 mL kaltem (-35°C) Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde dann zweimal aus einer mit Pentan überschichteten THF-Lösung bei -35°C umkristallisiert, wobei der Rückstand jeweils mit 5-6 Portionen (0.5-1 mL) kaltem Pentan (-35°C) gewaschen wurde. Es wurden 22 mg (22 μmol ; 34%) des grünen Komplexes $20^c\text{-Ir}^{\text{ArCF}_3}$

erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Pentanlösung, die wenige Tropfen THF enthielt bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF- d_8): $\delta = 8.37$ (m, 1H, $C_{py}H(4)$); 8.31 (m, 2H, $C_{py}H(3,5)$); 7.31 (s (br), 1H, NH); 7.25 (m, 2H, Si- $C_{aryl}H(3,5)$); 7.20 (m, 2H, Si- $C_{aryl}H(2,6)$); 7.08 (m, 2H, Si- $C_{phenyl}H(4)$); 7.04-6.95 (m, 10H, Si- $C_{phenyl}H(2,3,5,6)$ und $C_{aryl}H(4)$); 6.91 (m, 4H, $C_{aryl}H(3,5)$); 2.92 (sept, 4H, $^3J = 6.8\text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$); 0.99 (d, 12H, $^3J = 6.8\text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$); 0.85 (s, 6H, $N=CCH_3$); 0.62 (d, 12H, $^3J = 6.8\text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, THF- d_8): $\delta = 168.5$ (C=N); 159.5 ($C_{py}(2,6)$); 150.8 ($C_{aryl}(1)$); 148.2 (Si- $C_{aryl}(1)$); 141.8 ($C_{aryl}(2,6)$); 141.3 (Si- $C_{phenyl}(1)$); 136.9 (Si- $C_{aryl}(2,6)$); 127.9, 128.7, 136.7 (Si- $C_{phenyl}(2,3,5,6)$ und $C_{aryl}(4)$); 128.9 (Si- $C_{phenyl}(4)$); 124.7 ($C_{aryl}(3,5)$); 124.2 (q, $^3J_{^{19}\text{F},^{13}\text{C}} = 4\text{ Hz}$, Si- $C_{aryl}(3,5)$); 123.8 ($C_{py}(3,5)$); 118.0 ($C_{py}(4)$); 28.3 ($CH(CH_3)_2$); 24.57, 24.59 ($CH(CH_3)_2$); 22.0 ($N=CCH_3$) ppm.

Die Signale für die CF_3 und die Si- $C_{aryl}(4)$ Gruppe konnten nicht zweifelsfrei detektiert werden.

$^1\text{H},^{15}\text{N}$ -HSQC (400 MHz/41 MHz, THF- d_8): $\delta = 87$ (IrNH-Si) ppm.

^{19}F -NMR (188 MHz, THF- d_8): $\delta = -61.7$ ppm.

$^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HMBC (400 MHz/79 MHz, THF- d_8): $\delta = -14$ (IrNH-Si) ppm.

9.3.4.12. $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{NHSiPh}_2\text{ArNMe}_2]$ ($20^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{ArNMe}_2}$)

Eine Lösung aus 42 mg (61 μmol) des Nitridokomplexes 8^{c}-Ir in 5 mL Toluol wurden unter Rühren zu einer Lösung aus 98 mg (0.32 mmol) $p\text{-Me}_2\text{N-ArPh}_2\text{SiH}$ in 3 mL Toluol gegeben. Die Lösung wurde für 4.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend destillativ im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit 3 mL Pentan co-evaporiert, in 1 mL Pentan suspendiert und über Nacht im Eisfach bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Die Lösung wurde dekantiert, der Rückstand sechsmal mit je 0.5 mL kaltem ($-35\text{ }^{\circ}\text{C}$) Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde mit 3 mL Pentan co-evaporiert und dann aus einer Pentan/THF-Lösung ($\sim 5/1$) bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert. Hierbei wurden 41 mg (41 μmol ; 67%) des grünen Komplexes $20^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{ArNMe}_2}$

erhalten, welcher viermal mit je 0.5 mL kaltem (-35 °C) Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8): δ = 8.35 (m, 2H, $C_{py}H(3,5)$); 8.27 (m, 1H, $C_{py}H(4)$); 7.81 (s (br), 1H, NH); 7.05-6.85 (m, 18H, Si- $C_{aryl}H(2,6)$ und Si- $C_{phenyl}H(2,3,4,5,6)$ und $C_{aryl}H(3,4,5)$); 6.39 (m, 2, Si- $C_{aryl}H(3,5)$); 2.92 (sept, 4H, 3J = 6.8 Hz, $CH(CH_3)_2$); 2.87 (s, 6H, $N(CH_3)_2$); 0.98 (d, 12H, 3J = 6.9 Hz, $CH(CH_3)_2$); 0.83 (s, 6H, $N=CCH_3$); 0.63 (d, 12H, 3J = 6.8 Hz, $CH(CH_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, THF- d_8): δ = 167.1 (C=N); 159.2 ($C_{py}(2,6)$); 151.5 (Si- $C_{aryl}(4)$); 150.9 ($C_{aryl}(1)$); 143.4 (Si- $C_{phenyl}(1)$); 141.8 ($C_{aryl}(2,6)$); 137.8, 136.6, 128.6, 128.1, 127.5, 124.7 (Si- $C_{aryl}(3,5)$, Si- $C_{phenyl}(2,3,4,5,6)$ und $C_{aryl}(3,4,5)$); 127.4 (Si- $C_{aryl}(1)$); 123.3 ($C_{py}(3,5)$); 117.3 ($C_{py}(4)$); 112.5 (Si- $C_{aryl}(3,5)$); 40.6 ($N(CH_3)_2$); 28.3 ($CH(CH_3)_2$); 24.6 ($CH(CH_3)_2$); 22.0 ($N=CCH_3$) ppm.

$^1\text{H},^{15}\text{N}$ -HSQC (400 MHz/41 MHz, THF- d_8): δ = 101 (IrNH-Si) ppm.

$^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HMBC (400 MHz/79 MHz, THF- d_8): δ = -13 (IrNH-Si) ppm.

9.3.5. Reaktionen und Synthesen aus Kapitel 5.3

9.3.5.1. NMR-Reaktion des Komplexes $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{N}]$ (8^c -Ir) mit H_2

Eine Lösung aus 12 mg (17 μmol) des Nitridokomplexes 8^c -Ir in THF- d_8 wurde in ein NMR-Röhrchen überführt, welches an einen Cajoin Ultrahochvakuum-Adapter befestigt wurde. An einer Hochvakuumapparatur wurde die Lösung durch drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast. Das Lösungsmittel wurde erneut in flüssigem Stickstoff eingefroren und der Gasraum über der gefrorenen Lösung mit 800 mbar molekularem Wasserstoff befüllt. Das Röhrchen wurde dann abgeschmolzen, die Lösung aufgetaut und durch kräftiges Schütteln mit der Diwasserstoffatmosphäre durchmischt. Die Reaktionslösung wurde dann für mehrere Wochen auf 50 °C erwärmt, wobei in unregelmäßigen Abständen ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösung aufgenommen wurden und diese erneut durch Schütteln des Röhrchens mit der Diwasserstoffatmosphäre durchmischt wurde.

9.3.5.2. NMR-Reaktion des Komplexes $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)^{15}\text{N}]$ ($8^c\text{-Ir}^{15}\text{N}$) mit H_2

Die Reaktion wurde analog zur Reaktion des unmarkierten Nitridokomplexes durchgeführt, nur dass 50% ^{15}N -angereicherter Nitridokomplex $8^c\text{-Ir}^{15}\text{N}$ (35 mg; 51 μmol) als Ausgangsverbindung verwendet wurde. Reaktionsbedingungen: 869 mbar H_2 ; 40 °C.

9.3.5.3. $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)(\text{H}_2\text{BH}_2)]$ (23^c-Ir)

Eine Lösung von 196 mg (276 μmol) des Komplexes 14^c-Ir in 10 mL THF wurde zu 25 mg (661 μmol) Natriumborhydrid gegeben und die resultierende Suspension wurde für 24 h gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrates destillativ im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde einmal mit 1.5 mL Pentan co-evaporiert und erneut im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde dann zunächst mit 14 mL Pentan, dann mit 3 mL Et_2O extrahiert und filtriert. Die Filtrate wurden vereint und bei -35 °C durch langsames Verdampfen des Lösungsmittel umkristallisiert. Auf diese Weise konnten auch Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die überstehende Lösung wurde dekantiert, die Kristalle dreimal mit je 1.5 mL kaltem (-35 °C) Pentan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Es wurden 94 mg des grünen Komplexes 23^c-Ir erhalten. Durch analoge Kristallisation aus Et_2O /Pentan-Mischungen konnte weiteres Produkt erhalten werden, wodurch die Ausbeute auf insgesamt 156 mg (226 μmol ; 82%) erhöht werden konnte.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF-d_8): δ = 8.29 (d, 2H, $^3J = 7.9$ Hz, $\text{C}_{py}\text{H}(3,5)$); 7.91 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, $\text{C}_{py}\text{H}(4)$); 7.22-7.12 (m, 6H, $\text{C}_{aryl}\text{H}(3,4,5)$); 5.71 (s (br), 2H, $\text{Ir}(\text{H}_2\text{BH}_2)$); 2.60 (sept, 4H, $^3J = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.69 (s, 6H, NC-CH_3); 1.08 (d, 12H, $^3J = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.96 (d, 12H, $^3J = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); -8.25 (s (br), 2H, $\text{Ir}(\text{H}_2\text{BH}_2)$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, THF-d_8): δ = 22.6 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, THF-d_8): δ = 163.1 (C=N); 149.1 ($\text{C}_{py}(2,6)$); 148.4 ($\text{C}_{aryl}(1)$); 141.4 ($\text{C}_{aryl}(2,6)$); 127.6 ($\text{C}_{aryl}(4)$); 125.1 ($\text{C}_{py}(3,5)$); 123.8 ($\text{C}_{aryl}(3,5)$); 113.9 ($\text{C}_{py}(4)$); 27.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.6, 24.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 18.5 (N=CCH₃) ppm.

$\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{BIrN}_3$ (688.77 g/mol)

ber.	C 57.54%,	H 6.88%,	N 6.10%
gef.	C 57.20%,	H 6.67%,	N 5.83%

9.3.5.4. NMR-Reaktion des Komplexes $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)(\text{H}_2\text{BH}_2)]$ (23^{c}-Ir) mit H_2

Die Reaktion wurde analog zur Reaktion des Nitridokomplexes 8^{c}-Ir mit H_2 durchgeführt, nur dass der Hydridoboratkomplex 23^{c}-Ir (9 mg; 0.01 mmol) als Ausgangsverbindung und ein NMR-Röhrchen mit Teflonhahn verwendet wurde. Reaktionsbedingungen: 975 mbar H_2 ; 50 °C. Die Reaktionstemperatur wurde von Tag zu Tag um 5 °C gesteigert bis 75 °C erreicht waren, was aber zur Bildung von Nebenprodukten führte.

9.3.6. Reaktionen und Synthesen aus Kapitel 6

9.3.6.1. $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{Py}]\text{BAR}^{\text{F}}$ ($27^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{B}}$)

Die Reaktion des Nitridokomplexes 8^{c}-Ir mit zwei Äquivalenten Ferrocenium- BAR^{F} führt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -35 °C zur Bildung des Pyridinkomplexes $27^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{B}}$. Exemplarisch wird hier eine Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen beschrieben.

Zu einer auf -35 °C gekühlten Lösung von 10 mg (15 μmol) des Nitridokomplexes $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{N}]$ 8^{c}-Ir in 1 mL THF wurde unter Rühren zunächst tropfenweise etwa die Hälfte einer ebenfalls kalten (-35 °C) Lösung von 30 mg (29 μmol) $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{BAR}^{\text{F}}$ in 1.5 mL THF gegeben. Hierbei war ein Farbumschlag von violett nach blau zu beobachten. Nach erfolgtem Farbumschlag wurde der Rest der Ferroceniumlösung zügig hinzugegeben, wobei wiederum ein Farbumschlag nach braun/grün eintrat. Daraufhin wurde das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je ~1.5 mL Pentan co-evaporiert. Dieser wurde dann mit einer Et_2O /Pentan-Mischung (1/1) extrahiert. Das so erhaltene Produkt enthält nach Auswertung der ^1H -NMR-spektroskopischen Daten mehr BAR^{F} -Ionen als für den Komplex $27^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{B}}$ notwendig sind. In diesem Zusammenhang konnte in einigen ^1H -NMR-Spektren ein sehr breites Signal bei 32.9 ppm detektiert werden. Eine vollständige Abtrennung dieser Verbindung vom Komplex $27^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{B}}$ gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes $27^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{B}}$ wurden aus einer THF/Pentan-Mischung (~1:10) bei Raumtemperatur erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{THF}-d_6$): $\delta = 8.64$ (t, 1H, $^3J = 8.0$ Hz, $C_{\text{py}}\text{H}(4)$); 8.13 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz, $C_{\text{py}}\text{H}(3,5)$); 7.81 (s, 14H*, $C_{\text{BAR}^{\text{F}}}\text{H}(2,6)$); 7.60 (s, 7H*, $C_{\text{BAR}^{\text{F}}}\text{H}(4)$); 7.48 (m,

* siehe Text

^1H , $C_{\text{Pyridine}}\text{H}(4)$); 7.43 (m, 2H, $C_{\text{Pyridine}}\text{H}(2,6)$); 7.29-7.21 (m, 6H, $C_{\text{aryl}}\text{H}(3,4,5)$); 7.02 (m, 2H, $C_{\text{Pyridine}}\text{H}(3,5)$); 3.09 (sept, 4H, $^3J = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.91 (s, 6H, $\text{NC}=\text{CH}_3$); 1.16 (d, 12H, $^3J = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.83 (d, 12H, $^3J = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

9.3.6.2. $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{Py}][\text{Al}(\text{pftb})_4]$ ($27^\text{c}\text{-Ir}^\text{A}$)

Zu einer Lösung von 114 mg (66.5 μmol) des kationischen THF-Komplexes $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{THF}][\text{Al}(\text{pftb})_4]$ $17^\text{c}\text{-Ir}^\text{A}$ in 8 mL Et_2O wurden unter Rühren 60 mg (0.758 mmol) Pyridin getropft, wobei ein Farbumschlag von braunrot nach grünbraun eintrat. Die Reaktionslösung wurde für 40 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel sowie überschüssiges Pyridin wurden dann destillativ im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan co-evaporiert und drei mal mit je einem mL -35°C kaltem Pentan gewaschen. Das Rohprodukt wurde nach Trocknung im Vakuum aus einer mit Pentan überschichteten Et_2O -Lösung bei -35°C umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde dekantiert und der Rückstand drei mal mit einer kalten (-35°C) Mischung aus Et_2O /Pentan (je 0.5 mL) gewaschen. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet, wodurch 112 mg (65.1 μmol , 98%) des kationischen Pyridinkomplexes $27^\text{c}\text{-Ir}^\text{A}$ erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden ebenfalls aus einer mit Pentan überschichteten Et_2O -Lösung bei -35°C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF-d_8): $\delta = 8.64$ (t, 1H, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, $C_{\text{py}}\text{H}(4)$); 8.13 (d, 2H, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, $C_{\text{py}}\text{H}(3,5)$); 7.49 (m, 1H, $C_{\text{Pyridine}}\text{H}(4)$); 7.43 (m, 2H, $C_{\text{Pyridine}}\text{H}(2,6)$); 7.29-7.21 (m, 6H, $C_{\text{aryl}}\text{H}(3,4,5)$); 7.02 (m, 2H, $C_{\text{Pyridine}}\text{H}(3,5)$); 3.09 (sept, 4H, $^3J = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.91 (s, 6H, $\text{NC}-\text{CH}_3$); 1.16 (d, 12H, $^3J = 6.9\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.83 (d, 12H, $^3J = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, THF-d_8): $\delta = 179.3$ ($\text{C}=\text{N}$); 163.7 ($C_{\text{py}}(2,6)$); 155.4 ($C_{\text{Pyridine}}(2,6)$); 146.4, 142.0 ($C_{\text{aryl}}(1,2,6)$); 138.8 ($C_{\text{Pyridine}}(4)$); 133.5 ($C_{\text{py}}(4)$); 129.3, 125.3 ($C_{\text{aryl}}(3,4,5)$); 125.5 ($C_{\text{Pyridine}}(3,5)$); 124.6 ($C_{\text{py}}(3,5)$); 122.5 (q, $^1J_{^{19}\text{F},^{13}\text{C}} = 292\text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CF}_3)_3$); 29.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.7, 23.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 20.2 ($\text{N}=\text{CCH}_3$) ppm.

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

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, THF-d_8): $\delta = -75.5$ ppm.

$C_{54}H_{48}AlF_{36}IrN_4O_4$ (1720.12 g/mol)	ber.	C 37.71%,	H 2.81%,	N 3.26%
	gef.	C 37.66%,	H 2.90%,	N 3.10%

9.3.6.3. Reaktion des Nitridokomplexes $[Ir(Me_2^iPr_4N_3)N]$ (8^c -Ir) mit $Ag[Al(pftb)_4]$ und $[Cp_2Fe]BAR^F$

Zu 6 mL einer auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung des Nitridokomplexes 8^c -Ir ($[8^c$ -Ir] = $0.27\text{ }\mu\text{mol/mL}$, $1.6\text{ }\mu\text{mol}$) in THF wurde unter Rühren 1 mL einer ebenfalls auf diese Temperatur gekühlten Lösung von $Ag[Al(pftb)_4]$ ($[Ag[Al(pftb)_4]]$ = $1.6\text{ }\mu\text{mol/mL}$, $1.6\text{ }\mu\text{mol}$) in THF gegeben. Hierbei war ein Farbumschlag von violett nach blau zu beobachten. Nun wurde 1 mL einer auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von $[Cp_2Fe]BAR^F$ ($[Cp_2Fe]BAR^F$ = $1.6\text{ }\mu\text{mol/mL}$, $1.6\text{ }\mu\text{mol}$) in THF zur Reaktionslösung gegeben, wobei diese sich grün färbte. Die Lösung wurde gerührt, bis sie auf Raumtemperatur aufgewärmt war und das Lösungsmittel dann im Vakuum entfernt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstandes konnte der kationische Pyridinkomplex identifiziert werden (Abb. III.XLII). Dieser wurde nicht aus dem Produktgemisch isoliert.

9.3.6.4. Oxidation des Nitridokomplexes $[Ir(Me_2^iPr_4N_3)N]$ (8^c -Ir) mit $Ag[Al(pftb)_4]$ (8^c -Ir $^+$)

Eine Lösung aus 6 mg ($9\text{ }\mu\text{mol}$) des Nitridokomplexes 8^c -Ir in 1 mL THF, sowie eine Lösung aus 9 mg ($8\text{ }\mu\text{mol}$) von $Ag[Al(pftb)_4]$ in 1 mL THF wurden separat auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die kalte Ag^+ -Lösung wurde dann unter Rühren zur kalten Lösung des Nitridokomplexes gegeben, wobei ein Farbumschlag von violett nach blau zu beobachten war. Die Reaktionslösung wurde für 15 min gerührt, wobei sie auf Raumtemperatur aufwärmte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus einer Et_2O /Pentan-Mischung (2/1) bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde dekantiert und der kristalline Rückstand viermal mit jeweils $\sim 0.5\text{ mL}$ einer kalten ($-35\text{ }^\circ\text{C}$) Et_2O /Pentan-Mischung (1/2) gewaschen. Es wurden 2 mg des Komplexes 8^c -Ir $^+$ erhalten. Eine vollständige strukturelle Charakterisierung gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, THF- d_8): δ = 8.89 (d, 2H, 3J = 7.9 Hz, $C_{py}H(3,5)$); 7.12 (m, 4H, $C_{aryl}H(3,5)$); 6.98 (m, 2H, $C_{aryl}H(4)$); 6.24 (t, 1H, 3J = 7.8 Hz, $C_{py}H(4)$); 4.68 (s, 6H, NC- CH_3); 3.09 (m, 4H, $CH(CH_3)_2$); 1.24 (d, 12H, 3J = 6.8 Hz, $CH(CH_3)_2$); 1.14 (d, 12H, 3J = 6.9 Hz, $CH(CH_3)_2$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, THF- d_8): δ = -74.2 ppm.

Literaturverzeichnis

- [1] R. E. White, M. J. Coon, *Annu. Rev. Biochem.* **1980**, *49*, 315–356.
- [2] M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2841–2888.
- [3] B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947–3980.
- [4] P. R. Ortiz de Montellano (Ed.), *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2005**.
- [5] M. Costas, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2912–2932.
- [6] S. Kadkhodayan, E. D. Coulter, D. M. Maryniak, T. A. Bryson, J. H. Dawson, *J. Biol. Chem.* **1995**, *270*, 28042–28048.
- [7] H. Rein, S. Maricic, G.-R. Jänig, S. Vuk-Pavlovic, B. Benko, O. Ristau, K. Ruckpaul, *Biochim. Biophys. Acta* **1976**, *446*, 325–330.
- [8] T. L. Poulos, B. C. Finzel, I. C. Gunsalus, G. C. Wagner, J. Kraut, *J. Biol. Chem.* **1985**, *260*, 16122–16130.
- [9] T. L. Poulos, B. C. Finzel, A. J. Howard, *Biochemistry* **1986**, *25*, 5314–5322.
- [10] T. L. Poulos, B. C. Finzel, A. J. Howard, *J. Mol. Biol.* **1987**, *195*, 687–700.
- [11] K. Ravichandran, S. Boddupalli, C. Hasermann, J. Peterson, J. Deisenhofer, *Science* **1993**, *261*, 731–736.
- [12] M. C. Durrant, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 60–62.
- [13] J. T. Groves, G. A. McClusky, R. E. White, M. J. Coon, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1978**, *81*, 154–160.
- [14] J. T. Groves, *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 928–931.
- [15] M. Newcomb, M.-H. Le Tadic-Biadatti, D. L. Chestney, E. S. Roberts, P. F. Hollenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12085–12091.
- [16] F. Ogliaro, N. Harris, S. Cohen, M. Filatov, S. P. de Visser, S. Shaik, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8977–8989.
- [17] S. Shaik, S. P. de Visser, F. Ogliaro, H. Schwarz, D. Schröder, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 556–567.
- [18] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589–625.
- [19] F. Barrière, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 71–89.
- [20] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **102. Auflage**, **2007**.
- [21] J. Kim, D. Rees, *Science* **1992**, *257*, 1677–1682.
- [22] J. Kirn, D. C. Rees, *Nature* **1992**, *360*, 553–560.
- [23] M. Chan, J. Kim, D. Rees, *Science* **1993**, *260*, 792–794.
- [24] O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2002**, *297*, 1696–1700.
- [25] K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Ettenhuber, Y. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, S. DeBeer, *Science* **2011**, *334*, 974–977.
- [26] R. L. Robson, R. R. Eady, T. H. Richardson, R. W. Miller, M. Hawkins, J. R. Postgate, *Nature* **1986**, *322*, 388–390.
- [27] C. J. Pickett, *JBIC, J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 601–606.
- [28] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76–78.
- [29] G. Ertl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1219–1227.
- [30] S. Hadlington, *Chem. World* **2011**, *8*, 28.
- [31] Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 502–504.
- [32] A. Shilov, A. Shteinman, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 97–143.
- [33] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879–2932.
- [34] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560–564.

- [35] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1988**.
- [36] W. Griffith, *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 459–517.
- [37] W. Griffith, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *8*, 369–396.
- [38] W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 123–175.
- [39] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 413–426.
- [40] R. H. Holm, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1401–1449.
- [41] J. M. Mayer, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, *8*, 125–135.
- [42] C. J. Ballhausen, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 111–122.
- [43] H. B. Gray, C. R. Hare, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 363–368.
- [44] R. S. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2009–2012.
- [45] J. M. Mayer, D. L. Thorn, T. H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7454–7462.
- [46] E. Spaltenstein, R. R. Conry, S. C. Critchlow, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8741–8742.
- [47] E. Spaltenstein, T. K. G. Erikson, S. C. Critchlow, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 617–623.
- [48] E. Poverenov, I. Efremenko, A. I. Frenkel, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Konstantinovski, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Nature* **2008**, *455*, 1093–1096.
- [49] T. M. Anderson, W. A. Neiwert, 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.
- [50] T. M. Anderson, R. Cao, E. Slonkina, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. I. Hardcastle, W. A. Neiwert, S. Wu, M. L. Kirk, S. Knottenbelt, E. C. Depperman, B. Keita, L. Nadjjo, D. G. Musaev, K. Morokuma, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11948–11949.

- [51] R. Cao, T. M. Anderson, P. M. B. Piccoli, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, Y. V. Geletii, E. Slonkina, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. I. Hardcastle, X. Fang, M. L. Kirk, S. Knottenbelt, P. Kögerler, D. G. Musaev, K. Morokuma, M. Takahashi, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11118–11133.
- [52] U. Lee, H.-C. Joo, K.-M. Park, S. S. Mal, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 793–796.
- [53] R. Cao, T. Anderson, D. Hillesheim, P. Kögerler, K. Hardcastle, C. Hill, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9380–9382.
- [54] U. Kortz, U. Lee, H.-C. Joo, K.-M. Park, S. S. Mal, M. Dickman, G. Jameson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9383–9384.
- [55] K. P. O'Halloran, C. Zhao, N. S. Ando, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, P. M. B. Piccoli, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. Bobyr, M. L. Kirk, S. Knottenbelt, E. C. Depperman, B. Stein, T. M. Anderson, R. Cao, Y. V. Geletii, K. I. Hardcastle, D. G. Musaev, W. A. Neiwert, X. Fang, K. Morokuma, S. Wu, P. Kögerler, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7025–7031.
- [56] J. F. Berry, *Comments Inorg. Chem.* **2009**, *30*, 28–66.
- [57] A. Walstrom, M. Pink, X. Yang, J. Tomaszewski, M.-H. Baik, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5330–5331.
- [58] T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6252–6254.
- [59] M. P. Hendrich, W. Gunderson, R. K. Behan, M. T. Green, M. P. Mehn, T. A. Betley, C. C. Lu, J. C. Peters, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 17107–17112.
- [60] J.-U. Rohde, T. A. Betley, T. A. Jackson, C. T. Saouma, J. C. Peters, L. Que, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5720–5726.
- [61] C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, *268*, 861–863.
- [62] C. Vogel, F. Heinemann, J. Sutter, C. Anthon, K. Meyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2681–2684.
- [63] 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.

- [64] J. Scepaniak, J. Young, R. Bontchev, J. Smith, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3158–3160.
- [65] J. J. Scepaniak, C. S. Vogel, M. M. Khusniyarov, F. W. Heinemann, K. Meyer, J. M. Smith, *Science* **2011**, *331*, 1049–1052.
- [66] T. A. Betley, Q. Wu, T. Van Voorhis, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1849–1861.
- [67] M.-E. Moret, J. C. Peters, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2063–2067.
- [68] J. Hohenberger, K. Ray, K. Meyer, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 720–732.
- [69] J. M. Smith, D. Subedi, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1423–1429.
- [70] M. Bakir, P. S. White, A. Dovletoglou, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2835–2836.
- [71] A. G. Maestri, K. S. Cherry, J. J. Toboni, S. N. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7459–7460.
- [72] T. J. Crevier, B. K. Bennett, J. D. Soper, J. A. Bowman, A. Dehestani, D. A. Hrovat, S. Lovell, W. Kaminsky, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1059–1071.
- [73] W.-L. Man, W. W. Y. Lam, S.-M. Yiu, T.-C. Lau, S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15336–15337.
- [74] J. J. Scepaniak, C. G. Margarit, J. N. Harvey, J. M. Smith, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9508–9517.
- [75] V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745–1776.
- [76] K. G. Caulton, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 25–41.
- [77] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049–4050.
- [78] 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.

- [79] I. H. Kuwabara, F. C. Comminos, V. L. Pardini, H. Viertler, H. E. Toma, *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 2401–2406.
- [80] H. E. Toma, T. E. Chavez-Gil, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *257*, 197–202.
- [81] B. de Bruin, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2936–2947.
- [82] P. H. M. Budzelaar, B. de Bruin, A. W. Gal, K. Wieghardt, J. H. van Lenthe, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4649–4655.
- [83] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164–178.
- [84] J. A. McCleverty, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 403–418.
- [85] D. Steinborn, *J. Chem. Educ.* **2004**, *81*, 1148.
- [86] V. K. Landry, K. Pang, S. M. Quan, G. Parkin, *Dalton Trans.* **2007**, *0*, 820–824.
- [87] W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 343–348.
- [88] W. J. Evans, M. Fang, J. E. Bates, F. Furche, J. W. Ziller, M. D. Kiesz, J. I. Zink, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 644–647.
- [89] P. J. Chirik (Ed.), *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9737–10516.
- [90] B. de Bruin (Ed.), *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 340–580.
- [91] Q. Knijnenburg, D. Hetterscheid, T. Kooistra, P. M. Budzelaar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1204–1211.
- [92] S. C. Bart, K. Chłopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, F. Neese, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13901–13912.
- [93] Q. Knijnenburg, S. Gambarotta, P. H. M. Budzelaar, *Dalton Trans.* **2006**, 5442–5448.
- [94] D. Zhu, P. H. M. Budzelaar, *Organometallics* **2008**, *27*, 2699–2705.
- [95] A. C. Bowman, C. Milsmann, E. Bill, E. Lobkovsky, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6110–6123.
- [96] D. Zhu, I. Thapa, I. Korobkov, S. Gambarotta, P. H. M. Budzelaar, *Inorg.*

- Chem.* **2011**, *50*, 9879–9887.
- [97] D. Sieh, M. Schlimm, L. Andernach, F. Angersbach, S. Nüchel, J. Schöffel, N. Šušnjar, P. Burger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 444–462.
- [98] J. Schöffel, Doktorarbeit, Universität Hamburg, **2008**.
- [99] J. Schöffel, A. Y. Rogachev, S. DeBeer George, P. Burger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4734–4738.
- [100] A. A. Granovsky, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 214113.
- [101] S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1439–1448.
- [102] J. Bendix, K. Meyer, T. Weyhermüller, E. Bill, N. Metzler-Nolte, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1767–1775.
- [103] R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049–4050.
- [104] W. Yang, R. G. Parr, R. Pucci, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 2862–2863.
- [105] W. Yang, R. G. Parr, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **1985**, *82*, 6723–6726.
- [106] R. G. Parr, W. Yang, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 701–728.
- [107] K. Fukui, *Science* **1982**, *218*, 747–754.
- [108] J. Schöffel, N. Šušnjar, S. Nüchel, D. Sieh, P. Burger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4911–4915.
- [109] J. J. Scepaniak, R. P. Bontchev, D. L. Johnson, J. M. Smith, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6630–6633.
- [110] B. Askevold, J. T. Nieto, S. Tussupbayev, M. Diefenbach, E. Herdtweck, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 532–537.
- [111] M. G. Scheibel, B. Askevold, F. W. Heinemann, E. J. Reijerse, B. de Bruin, S. Schneider, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 552–558.
- [112] D. Sieh, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2008**.
- [113] R. Cramer, J. A. McCleverty, J. Bray, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 86–88.

- [114] M. A. Arthurs, J. Bickerton, S. R. Stobart, J. J. Wang, *Organometallics* **1998**, *17*, 2743–2750.
- [115] H. F. Haarman, J. M. Ernsting, M. Kranenburg, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Organometallics* **1997**, *16*, 887–900.
- [116] E. L. Dias, M. Brookhart, P. S. White, *Organometallics* **2000**, *19*, 4995–5004.
- [117] S. Nüchel, P. Burger, *Organometallics* **2001**, *20*, 4345–4359.
- [118] J.-Y. Liu, Y. Zheng, N.-H. Hu, Y.-S. Li, *Chin. J. Chem.* **2006**, *24*, 1447–1451.
- [119] Y. Chen, R. Chen, C. Qian, X. Dong, J. Sun, *Organometallics* **2003**, *22*, 4312–4321.
- [120] M. Seitz, W. Milius, H. G. Alt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *261*, 246–253.
- [121] T. Jurca, K. Dawson, I. Mallov, T. Burchell, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1266–1272.
- [122] G. H. Stout, L. H. Jensen, *X-Ray Structure Determination: A Practical Guide 2nd ed.*, John Wiley & Sons, Inc., **1989**.
- [123] S. Parsons, W. Clegg, *Crystal Structure Analysis, Principles and Practice 2nd ed.*, W. Clegg (Ed.), Oxford University Press, **2009**.
- [124] B. L. Gall, F. Conan, N. Cosquer, J.-M. Kerbaol, J. Sala-Pala, M. M. Kubicki, E. Vigier, C. J. Gomez-Garcia, P. Molinié, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2513–2522.
- [125] V. C. Gibson, M. J. Humphries, K. P. Tellmann, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2001**, 2252–2253.
- [126] M. J. Humphries, K. P. Tellmann, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2005**, *24*, 2039–2050.
- [127] N. Kleigrew, W. Steffen, T. Blömker, G. Kehr, R. Fröhlich, B. Wibbeling, G. Erker, J.-C. Wasilke, G. Wu, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13955–13968.
- [128] M. W. Bouwkamp, S. C. Bart, E. J. Hawrelak, R. J. Trovitch, E. Lobkovsky,

- P. J. Chirik, *Chem. Commun.* **2005**, 3406–3408.
- [129] R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, M. W. Bouwkamp, P. J. Chirik, *Organometallics* **2008**, *27*, 6264–6278.
- [130] A. S. Ionkin, W. J. Marshall, D. J. Adelman, B. B. Fones, B. M. Fish, M. F. Schiffhauer, *Organometallics* **2008**, *27*, 1902–1911.
- [131] A. C. Bowman, S. C. Bart, F. W. Heinemann, K. Meyer, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5587–5589.
- [132] F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, R. Santi, A. Sommazzi, M. Zinna, *Dalton Trans.* **2005**, 914–922.
- [133] D. Enright, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, P. H. M. Budzelaar, *Angew. Chem., Int. Ed* **2002**, *41*, 3873–3876.
- [134] I. Khorobkov, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, P. H. M. Budzelaar, *Organometallics* **2002**, *21*, 3088–3090.
- [135] S. Nüchel, P. Burger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1632–1636.
- [136] M. Ines García-Seijo, A. Habtemariam, S. Parsons, R. O. Gould, M. Esther García-Fernández, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 636–644.
- [137] A. Friedrich, R. Ghosh, R. Kolb, E. Herdtweck, S. Schneider, *Organometallics* **2009**, *28*, 708–718.
- [138] S. S. Rozenel, J. B. Kerr, J. Arnold, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10397–10405.
- [139] C. Hahn, J. Sieler, R. Taube, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1183–1193.
- [140] M. Feller, E. Ben-Ari, T. Gupta, L. J. W. Shimon, G. Leitus, Y. Diskin-Posner, L. Weiner, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10479–10490.
- [141] M. Feller, E. Ben-Ari, M. A. Iron, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L. J. W. Shimon, L. Konstantinovski, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1615–1625.
- [142] B. De Castro, C. C. Chiang, K. Wilkowski, L. G. Marzilli, T. J. Kistenmacher, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1835–1844.
- [143] J. F. Britten, C. J. L. Lock, W. M. C. Pratt, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1983**, *B38*,

- 2148–2155.
- [144] L. Messori, F. Abbate, P. Orioli, C. Tempì, G. Marcon, *Chem. Commun.* **2002**, 612–613.
- [145] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital interactions in chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1985**.
- [146] S. K. Russell, J. M. Darmon, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2782–2792.
- [147] A. C. Bowman, C. Milsman, C. C. H. Atienza, E. Lobkovsky, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1676–1684.
- [148] C. C. H. Atienza, A. C. Bowman, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16343–16345.
- [149] T. Jurca, S. Ouanounou, S. I. Gorelsky, I. Korobkov, D. S. Richeson, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4765–4771.
- [150] C. E. Schäffer, C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.* **1965**, *9*, 401–412.
- [151] S. Nüchel, Doktorarbeit, Universität Zürich, **2002**.
- [152] D. Morales-Morales, D. W. Lee, Z. Wang, C. M. Jensen, *Organometallics* **2001**, *20*, 1144–1147.
- [153] H. W. Roesky, S. Singh, K. K. M. Yusuff, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3813–3843.
- [154] L. M. Green, D. W. Meek, *Organometallics* **1989**, *8*, 659–666.
- [155] C. A. Miller, T. S. Janik, C. H. Lake, L. M. Toomey, M. R. Churchill, J. D. Atwood, *Organometallics* **1994**, *13*, 5080–5087.
- [156] D. Milstein, J. C. Calabrese, I. D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6387–6389.
- [157] K. A. Woerpel, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7888–7889.
- [158] S. Gangopadhyay, P. Basak, M. Drew, P. K. Gangopadhyay, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7436–7438.

- [159] I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1979–1989.
- [160] I. Raabe, A. Reisinger, I. Krossing, *Experiments in Green and Sustainable Chemistry*, H. W. Roesky, D. Kennepohl (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [161] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2335–2361.
- [162] Z. Dori, R. F. Ziolo, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 247–254.
- [163] N. Šušnjar, Doktorarbeit, Universität Hamburg, **2006**.
- [164] Z. G. Aliev, L. O. Atovmyan, O. V. Golubeva, V. V. Karpov, G. I. Kozub, *J. Struct. Chem.* **1977**, *18*, 263–267.
- [165] R. F. Ziolo, R. M. Shelby, R. H. Stanford jr., H. B. Gray, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, *3*, 469.
- [166] M. Laubender, H. Werner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 150–152.
- [167] W. K. Seok, H. N. Lee, M. Y. Kim, T. M. Klapötke, Y. Dong, H. Yun, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 170–175.
- [168] W. S. Han, S. W. Lee, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2004**, *60*, m189–m190.
- [169] M. V. Baker, S. K. Brayshaw, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2841–2849.
- [170] C.-Y. Wang, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4012–4020.
- [171] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond 2nd ed.*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., **1948**.
- [172] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie 8th ed.*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2012**.
- [173] E. Williams, J. Cargioli, Vol. 9 of *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, G. Webb (Ed.), Academic Press Inc, London, **1979**.
- [174] H. G. Kuivila, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 299–305.

- [175] R. West, R. H. Baney, D. L. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6269–6272.
- [176] B. Kushlefsky, I. Simmons, A. Ross, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 187–189.
- [177] E. Friebe, H. Kelker, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1963**, *192*, 267–280.
- [178] J. M. Brown, A. C. Chapman, R. Harper, D. J. Mowthorpe, A. G. Davies, P. J. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 338–341.
- [179] N. A. Matwiyoff, R. S. Drago, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 393–399.
- [180] H. Kriegsmann, H. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *341*, 24–35.
- [181] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [182] A. Appel, C. Kober, C. Neumann, H. Nöth, M. Schmidt, W. Storch, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 175–189.
- [183] C. Neumann, T. Seifert, W. Storch, M. Vosteen, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem., Int. Ed* **2001**, *40*, 3405–3407.
- [184] H. S. Gutowsky, C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 1228–1234.
- [185] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *100 and More Basic NMR Experiments: A Practical Course*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [186] H.-H. Perkampus, R. Kaufmann, *Kinetische Analyse mit Hilfe der UV-VIS-Spektrometrie 1st ed.*, C. Bliefert, J. Kwiatkowski (Eds.), VCH, Weinheim, **1991**.
- [187] E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.* **1926**, *2*, 538–543.
- [188] E. S. Swinbourne, *J. Chem. Soc.* **1960**, *0*, 2371–2372.
- [189] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [190] S. Shaik, M. Filatov, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 193–199.
- [191] S. Shaik, H. Hirao, D. Kumar, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 532–542.
- [192] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107–115.

- [193] K. J. Laidler, M. C. King, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2657–2664.
- [194] L. M. Hjelmeland, L. Aronow, J. R. Trudell, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1977**, *76*, 541–549.
- [195] T. G. Traylor, K. W. Hill, W. P. Fann, S. Tsuchiya, B. E. Dunlap, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1308–1312.
- [196] P. R. Ortiz de Montellano, R. A. Stearns, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3415–3420.
- [197] J. K. Atkinson, K. U. Ingold, *Biochemistry* **1993**, *32*, 9209–9214.
- [198] M. Newcomb, P. H. Toy, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 449–455.
- [199] M. Newcomb, R. Shen, S.-Y. Choi, P. H. Toy, P. F. Hollenberg, A. D. N. Vaz, M. J. Coon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2677–2686.
- [200] S. Shaik, D. Danovich, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1393–1407.
- [201] D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139–145.
- [202] D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 317–323.
- [203] R. A. Jackson, A. K. Zarkadis, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 273–279.
- [204] C. Chatgililoglu, *Organosilanes in Radical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2004**.
- [205] T. J. Barton, A. Revis, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3802–3805.
- [206] C. Chatgililoglu, H. Woynar, K. U. Ingold, A. G. Davies, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1983**, 555–561.
- [207] N. B. Chapman, J. Shorter (Eds.), *Advances in Linear Free Energy Relationship*, Plenum Press, **1972**.
- [208] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [209] H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4979–4987.
- [210] H. Gilman, E. A. Zoellner, W. M. Selby, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1252–1257.

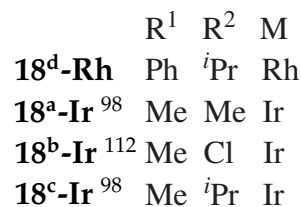
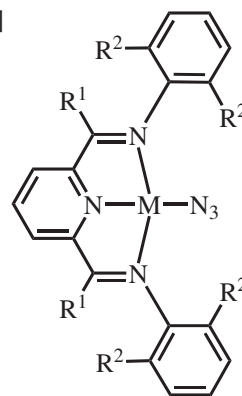
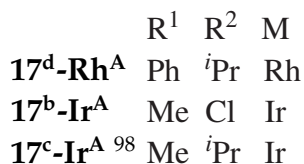
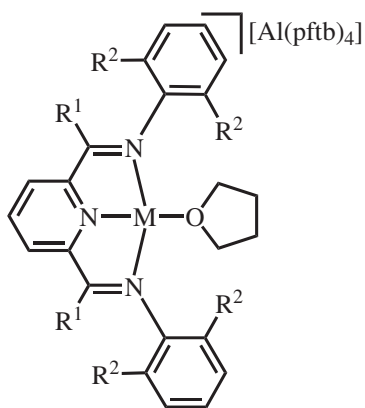
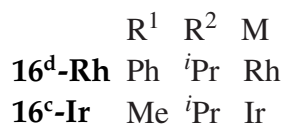
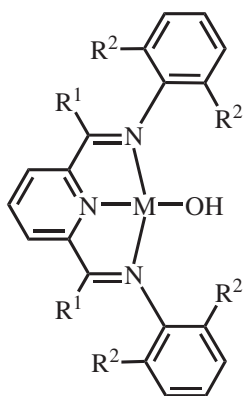
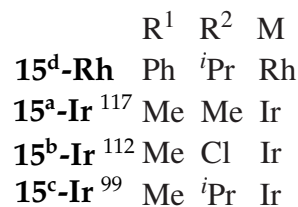
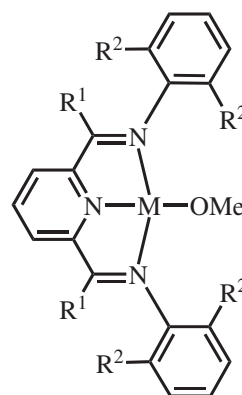
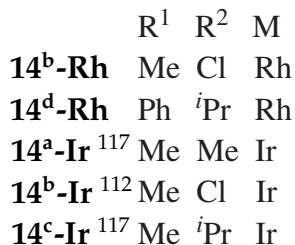
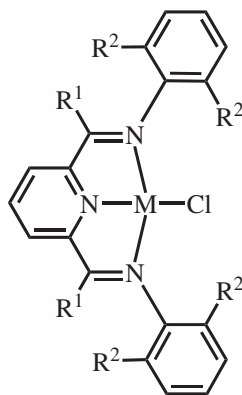
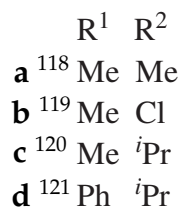
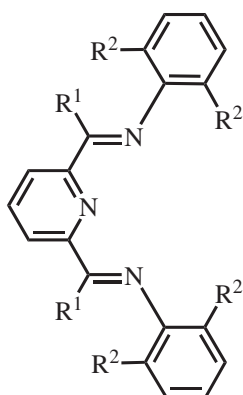
- [211] H. Gilman, G. E. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3404–3407.
- [212] J. M. Allen, S. L. Aprahamian, E. A. Sans, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3561–3574.
- [213] P. Burger, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [214] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [215] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [216] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [217] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [218] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [219] J. Allemand, R. Gerdil, *Cryst. Struct. Commun.* **1979**, *35*, 927–932.
- [220] D. A. Pantazis, X.-Y. Chen, C. R. Landis, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 908–919.
- [221] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [222] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.

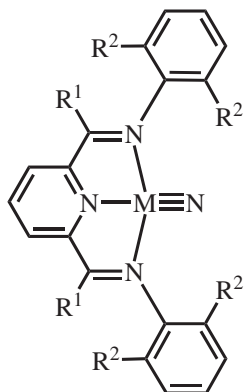
- [223] R. Z. Khaliullin, E. A. Cobar, R. C. Lochan, A. T. Bell, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 8753–8765.
- [224] R. Z. Khaliullin, A. T. Bell, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 184112.
- [225] L. Schwartsburd, M. A. Iron, L. Konstantinovski, Y. Diskin-Posner, G. Leituss, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2010**, *29*, 3817–3827.
- [226] M. Kanzelberger, X. Zhang, T. J. Emge, A. S. Goldman, J. Zhao, C. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13644–13645.
- [227] E. Sola, A. García-Camprubí, J. L. Andrés, M. Martín, P. Plou, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9111–9121.
- [228] M. D. Millard, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8921–8923.
- [229] W. von Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 383–413.
- [230] J. Mason, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 205–227.
- [231] M. Alei, P. J. Vergamini, W. E. Wageman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5415–5417.
- [232] P. Avenier, A. Lesage, M. Taoufik, A. Baudouin, A. De Mallmann, S. Fiddy, M. Vautier, L. Veyre, J.-M. Basset, L. Emsley, E. A. Quadrelli, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 176–186.
- [233] W. M. Litchman, M. Alei, A. E. Florin, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6574–6579.
- [234] T. Buban, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2011**.
- [235] Y. Cwielong, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2011**.
- [236] S. Chakraborty, J. Zhang, Y. J. Patel, J. A. Krause, H. Guan, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 37–47.
- [237] J. Zhang, E. Balaraman, G. Leituss, D. Milstein, *Organometallics* **2011**, *30*, 5716–5724.
- [238] E. J. Corey, N. J. Cooper, W. M. Canning, W. N. Lipscomb, T. F. Koetzle,

- Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 192–199.
- [239] K. M. Schultz, K. I. Goldberg, D. G. Gusev, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2011**, *30*, 1429–1437.
- [240] G. J. Kubas, *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes*, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, **2001**.
- [241] N. Lindenmaier, *persönliche Mitteilung* **2013**.
- [242] E. Schumacher, R. Taubenest, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 1525–1529.
- [243] A. Kudinov, A. Fil'chikov, P. Petrovskii, M. Rybinskaya, *Russ. Chem. Bull.* **1999**, *48*, 1352–1355.
- [244] A. Salzer, H. Werner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 930–932.
- [245] A. Kudinov, M. Rybinskaya, Y. Struchkov, A. Yanovskii, P. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 187–197.
- [246] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [247] S. N. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9752–9753.
- [248] A. G. Maestri, S. D. Taylor, S. M. Schuck, S. N. Brown, *Organometallics* **2004**, *23*, 1932–1946.
- [249] B. Rybtchinski, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 870–883.
- [250] M. Gozin, M. Aizenberg, S.-Y. Liou, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1994**, *370*, 42–44.
- [251] A. Sattler, G. Parkin, *Nature* **2010**, *463*, 523–526.
- [252] O. W. Steward, O. R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1916–1921.
- [253] Bruker, *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2008**.
- [254] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2007**, *64*, 112.
- [255] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 568.

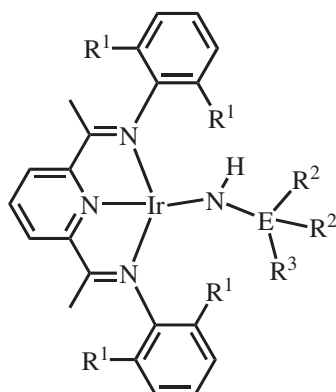
Anhang

I. Verbindungsverzeichnis

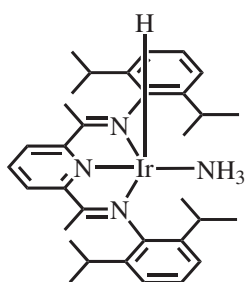
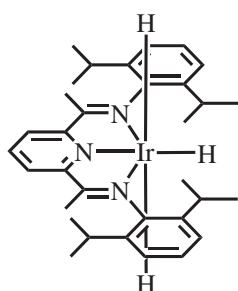
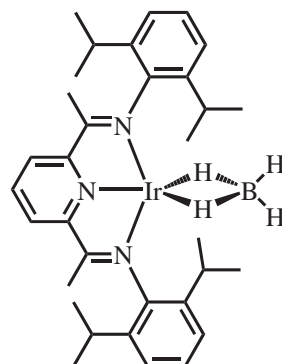
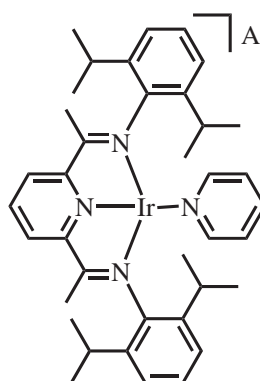




	R ¹	R ²	M
8^b-Ir ¹¹²	Me	Cl	Ir
8^c-Ir ⁹⁸	Me	<i>i</i> Pr	Ir



	E	R ¹	R ²	R ³
19^c-Ir ^{Ph 112}	Sn	<i>i</i> Pr	Ph	Ph
20^c-Ir ^{Ph}	Si	<i>i</i> Pr	Ph	Ph
20^c-Ir ^{ArCF₃}	Si	<i>i</i> Pr	Ph	Ar- <i>p</i> -CF ₃
20^c-Ir ^{ArNMe₂}	Si	<i>i</i> Pr	Ph	Ar- <i>p</i> -NMe ₂
20^c-Ir ^{Et}	Si	<i>i</i> Pr	Et	Et
20^c-Ir ^{Me}	Si	<i>i</i> Pr	Me	Me
20^c-Ir ^{Bu}	Si	<i>i</i> Pr	Me	4-Buten
20^b-Ir ^{Ph}	Si	Cl	Ph	Ph
20^b-Ir ^{Et}	Si	Cl	Et	Et

**21^c-Ir****22^c-Ir****23^c-Ir**

27^c-Ir ^A	[Al(pftb) ₄]
27^c-Ir ^B	BAr ^F

II. Angaben zu den Kristallstrukturen

Die Messung der Einkristalle wurde mit einem Bruker APEX Einkristall Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Geeignete Einkristalle wurden in einem hochviskosen Polybutylöl an einem Glasfaden auf dem Gionometerkopf befestigt. Die Absorptionskorrektur erfolgte semi-empirisch (multiscan) oder semi-empirisch und numerisch mit dem Programm SADABS.²⁵³ Die Strukturen wurden mit dem Programmpaket SHELX97²⁵⁴ nach direkten oder Patterson Methoden gelöst und gegen F^2 unter Berücksichtigung aller unabhängiger Reflexe verfeinert. Wenn im Folgenden nicht anders angegeben, wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop und Wasserstoffatome isotrop nach dem Reitermodell verfeinert. Die graphische Darstellungen der Strukturen wurden mit dem Programm ORTEP-3²⁵⁵ erstellt. Die Ergebnisse der einzelnen Strukturverfeinerungen sind auf den folgenden Seiten tabellarisch aufgeführt und Besonderheiten der Verfeinerung angegeben.

II.I. [Rh(Me₂Cl₄N₃)Cl] (14^b-Rh)

Die asymmetrische Einheit der Struktur des Komplexes **14^b-Rh** enthält ein co-kristallisiertes THF-Molekül, dessen Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden konnten. Die Auslenkungsfaktoren des Sauerstoffatoms dieses THF-Moleküls deuten auf eine schwache Fehlordnung hin, welche nicht verfeinert wurde.

Verbindung	14^b-Rh × C ₄ H ₈ O
Summenformel	C ₂₅ H ₂₃ Cl ₅ N ₃ ORh
Molmasse [g/mol]	661.62
Habitus	schwarz, Block
Kristallgröße [mm ³]	0.14×0.10×0.05
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	9.7883(2)
<i>b</i> [Å]	10.4967(2)
<i>c</i> [Å]	26.4832(5)
α [°]	
β [°]	98.0900(10)
γ [°]	
<i>V</i> [Å ³]	2693.92(9)
<i>Z</i>	4
Berechn. Dichte [g/cm ³]	1.631
<i>T</i> [K]	100(2)
Θ Bereich [°] (Vollständigkeit)	2.09 - 27.50 (100%)
Index Bereich	-12 ← <i>h</i> ← 12 -13 ← <i>k</i> ← 13 -34 ← <i>l</i> ← 34
Absorptionskorrektur	numerisch
Anz. gem. / unabh. Reflexe	50469 / 6193
<i>R</i> (int)	0.0252
Anz. Daten / restraints / Parameter	6193 / 0 / 320
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	$R_1 = 0.0221$, $wR_2 = 0.0512$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0249$, $wR_2 = 0.0534$
Goof, <i>S</i>	1.049
Restelektronendichte [e ⁻ /Å ⁻³]	0.924, -0.803

II.II. [Rh(Ph₂ⁱPr₄N₃)Cl] (14^d-Rh)

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des Komplexes **14^d-Rh** enthält zwei unabhängige Komplexmoleküle und zwei co-kristallisierte, fehlgeordnete Toluolmolekül. Letztere wurden isotrop verfeinert und mit starren restraints einer sinnvollen Geometrie angepasst. Die jeweilige Besetzung der beiden Fehlordnungslagen wurde frei verfeinert. Bei einem der beiden Toluolmoleküle sind trotzdem die großen anisotropen Temperaturfaktoren auffällig, eine dritte Lage konnte hier allerdings nicht gefunden werden.

Verbindung	14^d-Rh × C ₇ H ₉
Summenformel	C ₅₀ H ₅₅ ClN ₃ Rh
Molmasse [g/mol]	836.33
Habitus	grün, Plättchen
Kristallgröße [mm ³]	0.26 × 0.24 × 0.05
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	25.492(4)
<i>b</i> [Å]	16.925(3)
<i>c</i> [Å]	20.681(3)
α [°]	
β [°]	105.190(2)
γ [°]	
<i>V</i> [Å ³]	8611(2)
<i>Z</i>	8
Berechn. Dichte [g/cm ³]	1.290
<i>T</i> [K]	100(2)
Θ Bereich [°] (Vollständigkeit)	1.90 - 27.50 (99.0%)
Index Bereich	-33 ← <i>h</i> ← 33 -21 ← <i>k</i> ← 21 -26 ← <i>l</i> ← 26
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Anz. gem. / unabh. Reflexe	89859 / 19566
<i>R</i> (int)	0.1430
Anz. Daten / restraints / Parameter	19566 / 7 / 950
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	<i>R</i> ₁ = 0.0611, <i>wR</i> ₂ = 0.1185
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.1531, <i>wR</i> ₂ = 0.1595
Goof, <i>S</i>	1.018
Restelektronendichte [e ⁻ /Å ⁻³]	0.998, -0.942

II.III. [Rh(Ph₂ⁱPr₄N₃)OH] (16^d-Rh)

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des Komplexes **16^d-Rh** enthält 1.5 co-kristallisierte Toluolmoleküle. Das halbe Toluolmolekül ist perfekt um ein Inversionszentrum lokalisiert. Aus diesem Grund wurde der Besetzungsfaktor der Methylgruppe auf 0.5 fest gehalten. Das Wasserstoffatom des Hydroxidoliganden konnte in der Fourier Elektronendichtekarte lokalisiert werden und wurde mit isotropen Temperaturparametern verfeinert, wobei der Sauerstoff-Wasserstoffabstand mit DFIX festgehalten wurde.

Verbindung	16^d-Rh × 1.5C ₇ H ₉
Summenformel	C _{53.5} H _{59.5} N ₃ ORh
Molmasse [g/mol]	863.45
Habitus	grün, Plättchen
Kristallgröße [mm ³]	0.41 × 0.41 × 0.02
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	20.954(5)
<i>b</i> [Å]	9.378(2)
<i>c</i> [Å]	23.488(6)
α [°]	
β [°]	102.883(3)
γ [°]	
<i>V</i> [Å ³]	4499(2)
<i>Z</i>	4
Berechn. Dichte [g/cm ³]	1.275
<i>T</i> [K]	100(2)
Θ Bereich [°] (Vollständigkeit)	1.99 - 27.50 (98.3%)
Index Bereich	-27 ← <i>h</i> ← 26 -12 ← <i>k</i> ← 12 -29 ← <i>l</i> ← 30
Absorptionskorrektur	numerisch
Anz. gem. / unabh. Reflexe	41824 / 10158
<i>R</i> (int)	0.0867
Anz. Daten / restraints / Parameter	7122 / 4 / 375
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	$R_1 = 0.0393$, $wR_2 = 0.0782$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0838$, $wR_2 = 0.0960$
GooF, <i>S</i>	1.029
Restelektronendichte [e ⁻ /Å ⁻³]	0.890, -0.831

II.IV. [Ir(Me₂ⁱPr₄N₃)OH] (16^c-Ir)

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des Komplexes **16^c-Ir** enthält ein halbes co-kristallisiertes, fehlgeordnetes Et₂O-Molekül, welches auf einer zweizähligen Drehachse lokalisiert ist. Die Bindungslängen dieses Et₂O-Moleküls wurden mit geeigneten Constraints einer chemisch sinnvollen Geometrie angepasst. Das Wasserstoffatom des Hydroxidoliganden konnte nicht in der Fourier Elektronendichtekarte lokalisiert werden und wurde deshalb nach dem Reitermodell auf eine geometrisch berechnete Position gesetzt, wobei der Torsionswinkel an der experimentell bestimmten Elektronendichte verfeinert wurde.

Verbindung	16^c-Ir × 0.5Et ₂ O
Summenformel	C ₃₅ H ₄₉ IrN ₃ O _{1.5}
Molmasse [g/mol]	727.97
Habitus	schwarz, Block
Kristallgröße [mm ³]	0.50 × 0.36 × 0.12
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c (Nr. 15)
<i>a</i> [Å]	27.808(2)
<i>b</i> [Å]	14.5068(11)
<i>c</i> [Å]	21.3304(16)
α [°]	
β [°]	129.3050(10)
γ [°]	
<i>V</i> [Å ³]	6658.2(9)
<i>Z</i>	8
Berechn. Dichte [g/cm ³]	1.452
<i>T</i> [K]	100(2)
Θ Bereich [°] (Vollständigkeit)	2.45 - 27.00 (98.2%)
Index Bereich	-22 \leftarrow <i>h</i> \leftarrow 35 -16 \leftarrow <i>k</i> \leftarrow 18 -27 \leftarrow <i>l</i> \leftarrow 19
Absorptionskorrektur	multi-scan
Anz. gem. / unabh. Reflexe	16853 / 7122
<i>R</i> (int)	0.0221
Anz. Daten / restraints / Parameter	7122 / 4 / 375
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	$R_1 = 0.0253$, $wR_2 = 0.0569$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0383$, $wR_2 = 0.0657$
GooF, <i>S</i>	1.085
Restelektronendichte [e ⁻ /Å ⁻³]	1.964, -1.684

II.V. [Rh(Ph₂ⁱPr₄N₃)N₃] (18^d-Rh)

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des Komplexes **18^d-Rh** enthält ein co-kristallisiertes Toluolmolekül, welches anisotrop verfeinert werden konnte. Die Temperaturfaktoren einer Methylgruppe von einer der *iso*-Propylgruppen deutet eine Fehlordnung an. Ein Versuch diese Fehlordnung zu modellieren führte jedoch zu chemisch falschen Bindungswinkeln und -längen. Die Fehlordnung wurde aus diesem Grund nicht modelliert.

Verbindung	18^d-Rh × C ₇ H ₉
Summenformel	C ₅₀ H ₅₅ N ₆ Rh
Molmasse [g/mol]	842.91
Habitus	blau, Nadel
Kristallgröße [mm ³]	0.48 × 0.14 × 0.05
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
<i>a</i> [Å]	9.655(4)
<i>b</i> [Å]	18.367(8)
<i>c</i> [Å]	24.649(11)
α [°]	
β [°]	
γ [°]	
<i>V</i> [Å ³]	4371(3)
<i>Z</i>	4
Berechn. Dichte [g/cm ³]	1.281
<i>T</i> [K]	100(2)
Θ Bereich [°] (Vollständigkeit)	1.99 - 27.49 (99.2%)
Index Bereich	-12 ← <i>h</i> ← 12 -23 ← <i>k</i> ← 23 -30 ← <i>l</i> ← 31
Absorptionskorrektur	numerisch
Anz. gem. / unabh. Reflexe	47320 / 9875
<i>R</i> (int)	0.0473
Anz. Daten / restraints / Parameter	9875 / 0 / 524
R-Werte (<i>F</i> ² > 2σ <i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0.0307, <i>wR</i> ₂ = 0.0608
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0379, <i>wR</i> ₂ = 0.0639
GooF, <i>S</i>	1.048
Restelektronendichte [e ⁻ / Å ⁻³]	0.772, -0.774

II.VI. [Ir(Me₂ⁱPr₄N₃)NHSiPh₃] (20^c-Ir^{Ph})

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des Komplexes 20^c-Ir^{Ph} enthält zwei halbe co-kristallisierte THF und ein halbes co-kristallisiertes Et₂O-Molekül. Ein halbes THF-Molekül ist um ein Inversionszentrum lokalisiert und wurde mit isotropen Temperaturparametern verfeinert, wobei ein gemeinsamer Auslenkungsparameter für alle fünf Nichtwasserstoffatome verfeinert wurde. Das zweite halbe THF-Molekül besetzt die selbe Position, wie das halbe Pentanmolekül in einem Verhältniss von ca. 50/50. Die geometrischen Parameter aller drei Lösungsmittelmoleküle wurden mit geeigneten restraints angepasst. Das amidische Wasserstoffatom konnte in den Fourier Elektronendichtekarten lokalisiert werden und wurde mit isotropen Temperaturparametern verfeinert.

Verbindung	20 ^c -Ir ^{Ph} × THF × 0.5Pentan
Summenformel	C _{57.5} H ₇₃ IrN ₄ OSi
Molmasse [g/mol]	1056.49
Habitus	grün, Block
Kristallgröße [mm ³]	0.43 × 0.34 × 0.17
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	12.7187(8)
<i>b</i> [Å]	21.7565(13)
<i>c</i> [Å]	18.0202(11)
α [°]	
β [°]	93.843(2)
γ [°]	
<i>V</i> [Å ³]	4975.2(5)
<i>Z</i>	4
Berechn. Dichte [g/cm ³]	1.410
<i>T</i> [K]	100(2)
Θ Bereich [°] (Vollständigkeit)	1.87 - 32.50 (99.8%)
Index Bereich	-19 ← <i>h</i> ← 19 -32 ← <i>k</i> ← 32 -27 ← <i>l</i> ← 27
Absorptionskorrektur	numerisch
Anz. gem. / unabh. Reflexe	121882 / 17973
<i>R</i> (int)	0.0412
Anz. Daten / restraints / Parameter	17973 / 14 / 636
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	$R_1 = 0.0264$, $wR_2 = 0.0536$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0435$, $wR_2 = 0.0643$
GooF, <i>S</i>	1.160
Restelektronendichte [e ⁻ /Å ⁻³]	2.120, -1.642

II.VII. [Ir(Me₂ⁱPr₄N₃)NHSiEt₃] (20^c-Ir^{Et})

Das amidische Stickstoffatom und zwei der drei Methylengruppen der Ethylsubstituenten der Kristallstruktur des Komplexes **20^c-Ir^{Et}** sind fehlgeordnet, wurden auf zwei Lagen gesetzt und mit isotropen Temperaturparametern verfeinert, wobei der Besetzungsfaktor frei verfeinert wurde. Für die Abstände zwischen dem Siliziumatom und den fehlgeordneten Kohlenstoffatomen wurden mit dem Befehl SADI angeglichen. Aufgrund der Fehlordnung konnte das amidische Wasserstoffatom weder in der Fourier Elektronendichtekarten lokalisiert, noch sinnvoll nach dem Reitermodell gerechnet werden und fehlt in der Atomliste. Nach der Verfeinerung des vollständigen Modells war ein Kohlenstoffatom „non positive definite“. Die Temperaturparameter dieses Atoms wurden mit ISOR physikalisch sinnvollen Werten angepasst. Aufgrund einer angenommenen nicht-merohedralen Verzwilligung, deren Zwillingsgesetz nicht gefunden werden konnte, wurden 221 Reflexe bei der finalen Verfeinerung des vollständigen Modells ausgelassen ($F_o^2 > 4 \cdot F_c^2$).

Verbindung	20 ^c -Ir ^{Et}
Summenformel	C ₃₉ H ₆₀ IrN ₄ Si
Molmasse [g/mol]	805.20
Habitus	braun, Plättchen
Kristallgröße [mm ³]	0.50×0.20×0.10
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	8.6265(18)
<i>b</i> [Å]	19.609(4)
<i>c</i> [Å]	22.208(5)
α [°]	
β [°]	90.633(3)
γ [°]	
<i>V</i> [Å ³]	3756.5(14)
<i>Z</i>	4
Berechn. Dichte [g/cm ³]	1.424
<i>T</i> [K]	100(2)
Θ Bereich [°] (Vollständigkeit)	1.39 - 27.50 (93.2%)
Index Bereich	-11 \leftarrow h \leftarrow 10 -24 \leftarrow k \leftarrow 25 -28 \leftarrow l \leftarrow 23
Absorptionskorrektur	multi-scan
Anz. gem. / unabh. Reflexe	21638 / 8038
<i>R</i> (int)	0.0407
Anz. Daten / restraints / Parameter	8038 / 12 / 413
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	$R_1 = 0.0683$, $wR_2 = 0.1365$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0826$, $wR_2 = 0.1432$
Goof, <i>S</i>	1.153
Restelektronendichte [e ⁻ /Å ⁻³]	3.684, -3.882

II.VIII. [Ir(Me₂Cl₄N₃)NHSiPh₃] (20^b-Ir^{Ph})

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des Komplexes 20^b-Ir^{Ph} enthält ein kokristallisiertes Et₂O-Molekül, welches anisotrop verfeinert werden konnte. Nach der anisotropen Verfeinerung war das amidische Stickstoffatom (N4) „non positive definite“. Die anisotropen Auslenkungsparameter wurden aus diesem Grund realistischen Werten angepasst (ISOR 0.0015). Das amidische Wasserstoffatom konnte in den Fourier Elektronendichtekarten lokalisiert werden und wurde mit isotropen Temperaturparametern verfeinert.

Verbindung	20 ^b -Ir ^{Ph} × Et ₂ O
Summenformel	C ₄₃ H ₄₁ Cl ₄ IrN ₄ OSi
Molmasse [g/mol]	991.58
Habitus	grün, Plättchen
Kristallgröße [mm ³]	0.26×0.16×0.02
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
<i>a</i> [Å]	10.8214(5)
<i>b</i> [Å]	12.3189(5)
<i>c</i> [Å]	15.9789(7)
α [°]	81.104(2)
β [°]	78.966(2)
γ [°]	86.105(3)
<i>V</i> [Å ³]	2063.97(16)
<i>Z</i>	2
Berechn. Dichte [g/cm ³]	1.596
<i>T</i> [K]	100(2)
Θ Bereich [°] (Vollständigkeit)	1.97 - 27.49 (93.1%)
Index Bereich	-14 ← <i>h</i> ← 14 -15 ← <i>k</i> ← 15 -20 ← <i>l</i> ← 17
Absorptionskorrektur	numerisch
Anz. gem. / unabh. Reflexe	23008 / 8803
<i>R</i> (int)	0.0458
Anz. Daten / restraints / Parameter	8803 / 6 / 495
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	$R_1 = 0.0517$, $wR_2 = 0.1288$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0626$, $wR_2 = 0.1354$
GooF, <i>S</i>	1.160
Restelektronendichte [e ⁻ /Å ⁻³]	3.855, -2.239

II.IX. [Ir(Me₂ⁱPr₄N₃)NHSiMe₂buten] (20^c-Ir^{Bu})

Beide Arylgruppen der Kristallstruktur des Komplexes 20^c-Ir^{Bu} deuten auf eine umfassendere Fehlordnung des gesamten Moleküls hin, welche nicht verfeinert wurde. Zusätzlich ist der N(H)Si(Me)₂CH₂CH₂CH=CH₂ Ligand fehlgeordnet und wurde in zwei Positionen aufgeteilt und mit einer freien Besetzung verfeinert (ca. 60/40). Eine dritte Position wird durch eine hohe Restelektronendichte zwischen den Si-Atomen angedeutet, welche aber nicht vollständig verfeinert werden konnte. Außer den beiden Si-Atomen und einem der N-Atome wurden die Atome dieses Liganden isotrop verfeinert. Similarity restraints (SADI) wurden für die Fixierung der Iridium-Stickstoff (Ir1-N4) und der Stickstoff-Silizium (N4-Si1) Abstände, sowie für die Fixierung der Winkel entlang der Si₂CH₂CH₂CH=CH₂ Kette verwendet. Alle weiteren Abstände im N(H)Si(Me)₂CH₂CH₂CH=CH₂ Ligand wurden durch die Verwendung von DFIX festgehalten. Das amidische Wasserstoffatom konnte nicht in der Fourier Elektronendichtekarte lokalisiert werden und wurde nach den Reitermodel auf eine geometrisch berechnete Position gesetzt (AFIX 43).

Verbindung	20 ^c -Ir ^{Bu}
Summenformel	C ₃₉ H ₅₇ IrN ₄ Si
Molmasse [g/mol]	802.18
Habitus	braun, Plättchen
Kristallgröße [mm ³]	0.20×0.12×0.05
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2₁/n</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	15.1165(5)
<i>b</i> [Å]	14.0913(5)
<i>c</i> [Å]	18.6829(6)
α [°]	
β [°]	104.79(?)
γ [°]	
<i>V</i> [Å ³]	3847.8(2)
<i>Z</i>	4
Berechn. Dichte [g/cm ³]	1.385
<i>T</i> [K]	100(2)
Θ Bereich [°] (Vollständigkeit)	1.83 - 27.50 (99.4%)
Index Bereich	-19 \leftarrow h \leftarrow 19 -18 \leftarrow k \leftarrow 18 -23 \leftarrow l \leftarrow 23
Absorptionskorrektur	numerisch
Anz. gem. / unabh. Reflexe	42511 / 8787
<i>R</i> (int)	0.0369
Anz. Daten / restraints / Parameter	8787 / 18 / 427
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	$R_1 = 0.0375$, $wR_2 = 0.0797$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0598$, $wR_2 = 0.0937$
GooF, <i>S</i>	1.054
Restelektronendichte [e ⁻ /Å ⁻³]	2.229, -1.024

II.X. [Ir(Me₂ⁱPr₄N₃)NHSiPh₂ArCF₃] (20^c-Ir^{ArCF₃})

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des Komplexes 20^c-Ir^{ArCF₃} enthält zwei unabhängige Komplexmoleküle.

Verbindung	20 ^c -Ir ^{ArCF₃}
Summenformel	C ₅₂ H ₅₈ F ₃ IrN ₄ Si
Molmasse [g/mol]	1016.31
Habitus	schwarz, Plättchen
Kristallgröße [mm ³]	0.20×0.20×0.05
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	17.9762(12)
<i>b</i> [Å]	21.7959(15)
<i>c</i> [Å]	23.8077(16)
α [°]	
β [°]	93.523(2)
γ [°]	
<i>V</i> [Å ³]	9310.4(11)
<i>Z</i>	8
Berechn. Dichte [g/cm ³]	1.385
<i>T</i> [K]	100(2)
Θ Bereich [°] (Vollständigkeit)	1.87 - 27.50 (98.2%)
Index Bereich	-22 \leftarrow h \leftarrow 22 -28 \leftarrow k \leftarrow 28 -29 \leftarrow l \leftarrow 30
Absorptionskorrektur	numerisch
Anz. gem. / unabh. Reflexe	121609 / 21000
<i>R</i> (int)	0.1041
Anz. Daten / restraints / Parameter	21000 / 0 / 1119
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	$R_1 = 0.0707$, $wR_2 = 0.1535$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1137$, $wR_2 = 0.1768$
GooF, <i>S</i>	1.183
Restelektronendichte [e ⁻ /Å ⁻³]	7.238, -4.360

II.XI. $[\text{Ir}(\text{Me}_2^i\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{Py}][\text{Al}(\text{pftb})_4]$ ($27^c\text{-Ir}^{\text{A}}$)

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des Komplexes $27^c\text{-Ir}^{\text{A}}$ enthält ein Komplexmolekül und ein Gegenion. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung des kristallinen Materials deutete darauf hin, dass sowohl ein $1/4$ Molekül Et_2O , als auch ein $1/4$ Molekül Pentan in der asymmetrischen Einheit cokrystallisiert ist. Die Untersuchung der Elektronendichtekarten zeigte, dass beide Moleküle um ein Inversionzentrum fehlgeordnet sind. Da aber die Atome von beiden Molekülen annähernd die selben Koordinaten besetzen, wurden sie aus Gründen der Einfachheit als ein $1/2$ Et_2O -Molekül verfeinert. Hierbei wurden die Bindungsparameter durch restraints einer chemisch sinnvollen Geometrie angepasst.

Verbindung	$27^c\text{-Ir}^{\text{A}} \times \text{Et}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{53}\text{AlF}_{36}\text{IrN}_4\text{O}_5$
Molmasse [g/mol]	1765.207
Habitus	violett, Platte
Kristallgröße [mm^3]	$0.20 \times 0.18 \times 0.06$
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
a [Å]	11.8243(2)
b [Å]	15.7910(2)
c [Å]	18.7145(3)
α [°]	88.0311(4)
β [°]	75.7394(4)
γ [°]	80.7529(4)
V [Å ³]	3342.58(9)
Z	2
Berechn. Dichte [g/cm^3]	1.754
T [K]	100(2)
Θ Bereich [°] (Vollständigkeit)	1.53 - 32.50 (96.3%)
Index Bereich	-17 \leftarrow h \leftarrow 17 -23 \leftarrow k \leftarrow 23 -28 \leftarrow l \leftarrow 28
Absorptionskorrektur	numerisch
Anz. gem. / unabh. Reflexe	86983 / 23287
$R(\text{int})$	0.0289
Anz. Daten / restraints / Parameter	23287 / 3 / 940
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	$R_1 = 0.0294$, $wR_2 = 0.0720$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0341$, $wR_2 = 0.0747$
GooF, S	1.039
Restelektronendichte [$e^-/\text{Å}^{-3}$]	1.480, -1.004

II.XII. $[\text{Ir}(\text{Me}_2\text{Pr}_4\text{N}_3)\text{Py}][\text{BAr}^{\text{F}}]$ ($27^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{B}}$)

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des Komplexes $27^{\text{c}}\text{-Ir}^{\text{B}}$ enthält neben dem Komplexmolekül und dem Gegenion ein Molekül Pentan und ein Molekül THF, welche die selbe Position besetzen. Das Verhältnis der beiden Moleküle wurde über eine freie Variable verfeinert (~ 0.63 zu 0.37). Eine der Methylgruppen des Pentanmoleküls ist außerdem fehlgeordnet und wurde auf zwei Positionen gesetzt, wobei ein $1/1$ Verhältnis angenommen wurde, was auch durch ähnliche Temperaturfaktoren angedeutet wurde. Alle Bindungslängen und -winkel dieser beiden Moleküle wurden mit geeigneten restraints an chemisch sinnvolle Werte angepasst und die Atome wurden isotrop verfeinert. Weiterhin ist eine der CF_3 -Gruppen des Anions fehlgeordnet und die Fluoratome wurden auf zwei Positionen gesetzt, wobei das Verhältnis über eine freie Variable verfeinert wurde (0.81 zu 0.19). Die Bindungsparameter dieser Gruppe wurden mit geeigneten restraints an chemisch sinnvolle Werte angepasst und die Atome der zweiten Lage wurden isotrop verfeinert.

Verbindung	27^c-Ir^B × 1/3THF × 2/3Pentan
Summenformel	C _{74.63} H _{70.53} BF ₂₄ IrN ₄ O _{0.37}
Molmasse [g/mol]	1765.207
Habitus	rot, Nadel
Kristallgröße [mm ³]	0.20 × 0.05 × 0.03
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
<i>a</i> [Å]	11.8308(5)
<i>b</i> [Å]	17.1458(7)
<i>c</i> [Å]	18.4375(7)
α [°]	88.2430(10)
β [°]	80.7640(10)
γ [°]	87.9810(10)
<i>V</i> [Å ³]	3688.1(3)
<i>Z</i>	2
Berechn. Dichte [g/cm ³]	1.520
<i>T</i> [K]	100(2)
Θ Bereich [°] (Vollständigkeit)	1.19 - 27.50 (91.9%)
Index Bereich	-15 ← <i>h</i> ← 15 -22 ← <i>k</i> ← 22 -23 ← <i>l</i> ← 23
Absorptionskorrektur	numerisch
Anz. gem. / unabh. Reflexe	32578 / 15587
<i>R</i> (int)	0.0286
Anz. Daten / restraints / Parameter	15587 / 48 / 972
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	$R_1 = 0.0374$, $wR_2 = 0.0760$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0466$, $wR_2 = 0.0814$
GooF, <i>S</i>	1.046
Restelektronendichte [e ⁻ /Å ⁻³]	1.312, -0.969

III. Spektren- und Tabellenanhang

III.I. Spektren aus Kapitel 3

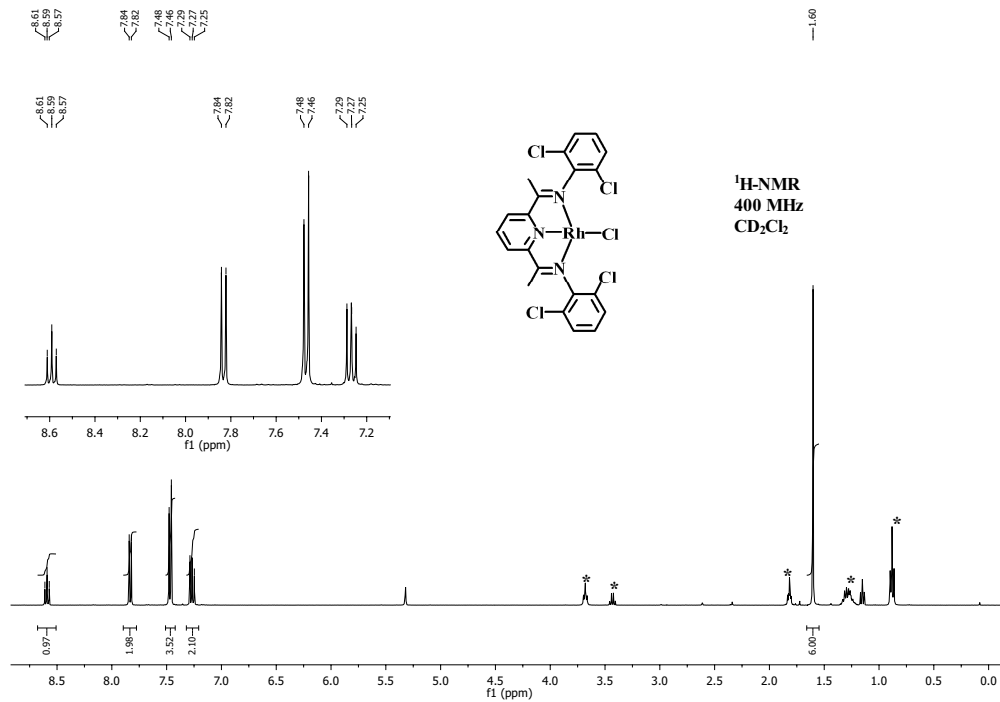


Abbildung III.II.: ¹H-NMR-Spektrum in CD₂Cl₂ des Komplexes **14^b-Rh**. *: Lösungsmittel aus der Glovebox Atmosphäre.

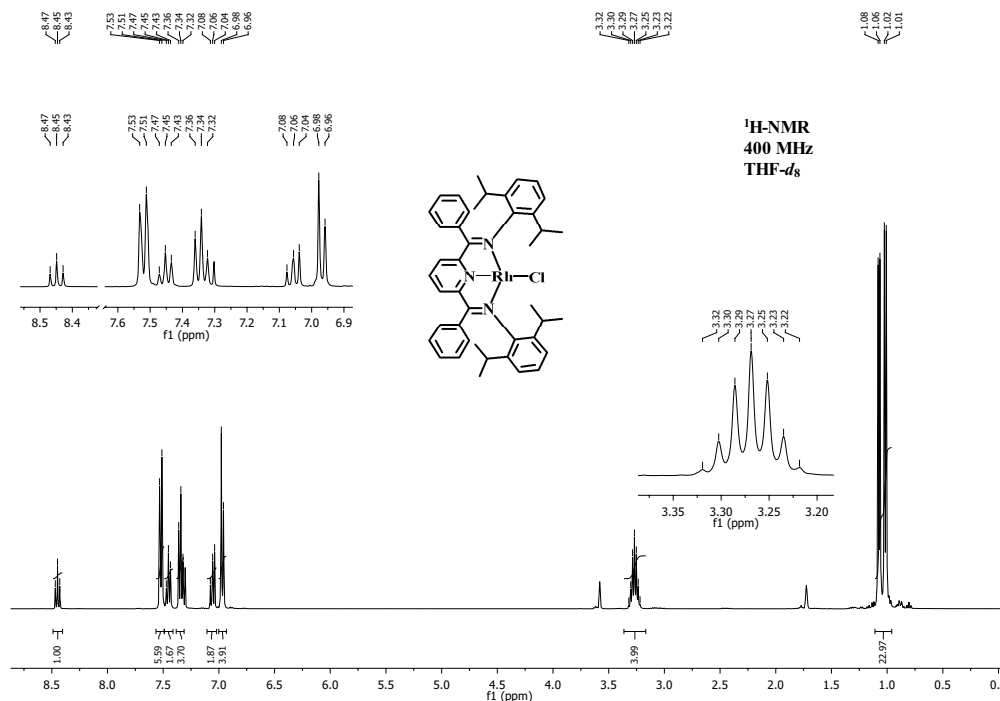
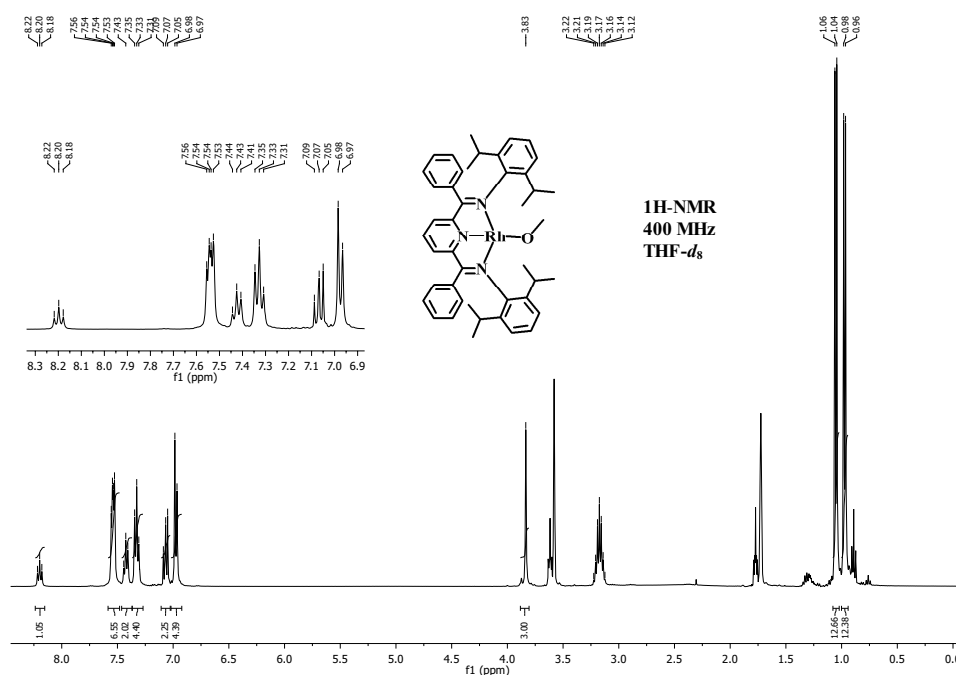
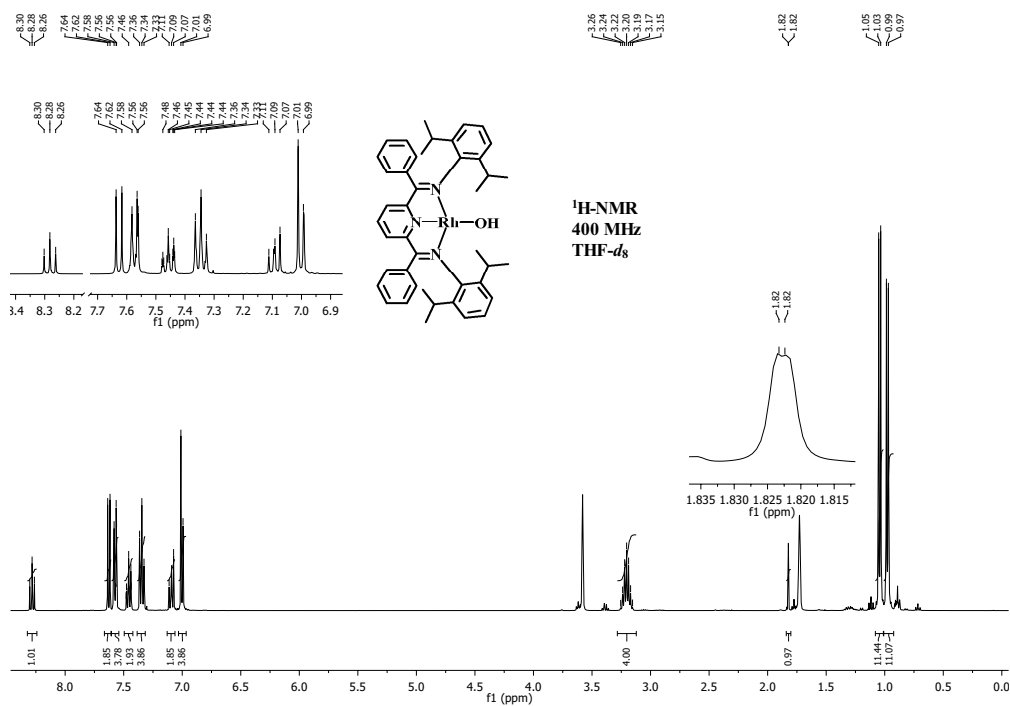
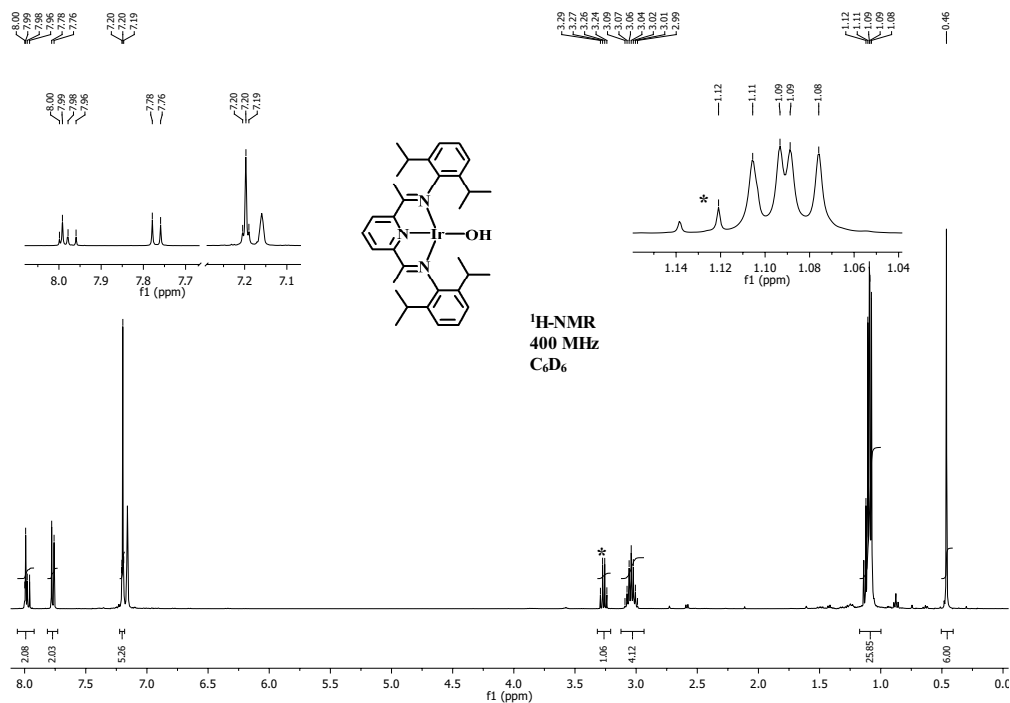


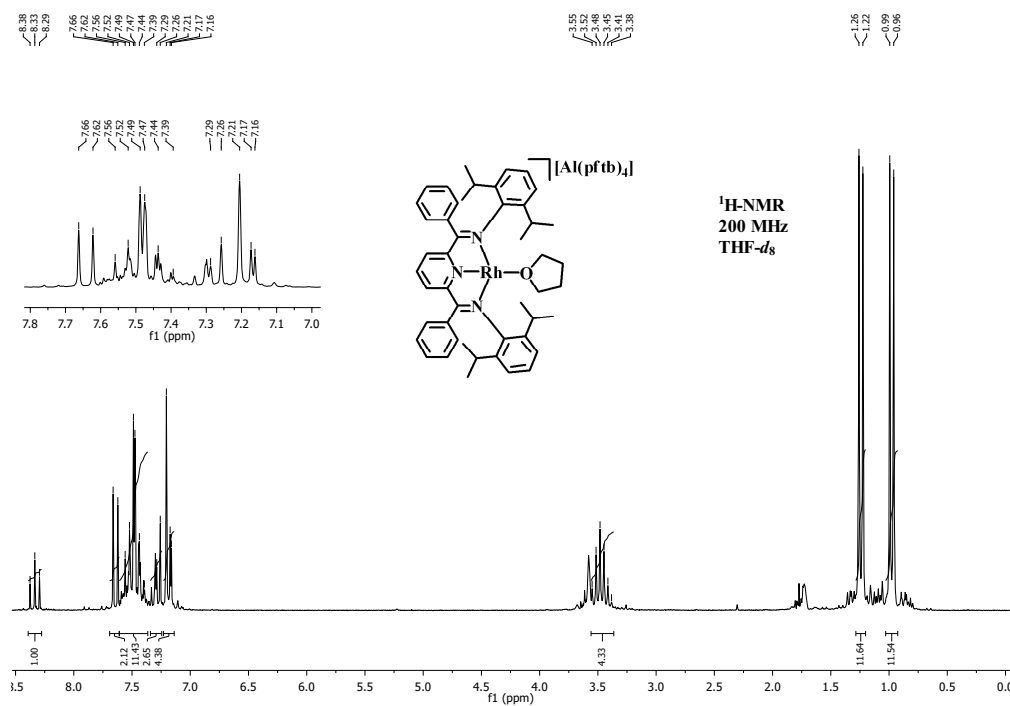
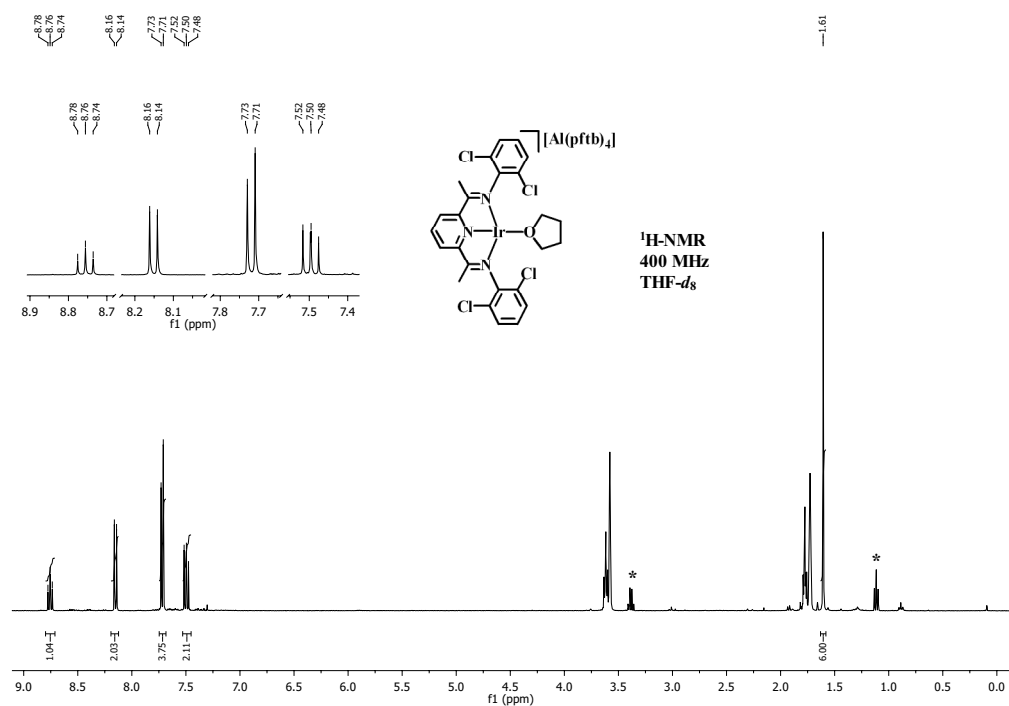
Abbildung III.III.: ¹H-NMR-Spektrum in THF-*d*₈ des Komplexes **14^d-Rh**.

Tabelle III.I: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **14^b-Rh** und **14^d-Rh**.^a

	14^b-Rh	14^d-Rh		14^b-Rh	14^d-Rh
Rh1-N1	2.0168(14)	2.057(4)	Rh1-N2	1.8915(14)	1.885(4)
		2.036(4)			1.885(4)
Rh1-N3	2.0323(14)	2.028(4)	Rh1-Cl1	2.3211(4)	2.3207(16)
		2.031(4)			2.3450(15)
N1-C2	1.315(2)	1.318(6)	N3-C8	1.316(2)	1.328(7)
		1.308(6)			1.317(6)
C2-C3	1.457(2)	1.460(7)	C7-C8	1.457(2)	1.463(7)
		1.466(7)			1.469(7)
N1-Rh1-N3	158.34(6)	158.81(17)	N2-Rh1-Cl1	178.77(5)	178.21(13)
		158.71(17)			176.06(13)
N1-Rh1-N2	79.03(6)	79.40(17)	N1-Rh1-Cl1	99.74(4)	102.35(13)
		79.83(17)			100.39(12)
N2-Rh1-N3	79.32(6)	79.41(17)	N3-Rh1-Cl1	101.90(4)	98.84(13)
		78.95(17)			100.90(13)
C34-C1-C2-N1		68.4(7)	C39-C9-C8-N3		-132.5(6)
		112.5(6)			-54.1(8)

^a geschätzte Standardabweichung in Klammern**Abbildung III.IV:** ¹H-NMR-Spektrum in THF-*d*₈ des Komplexes **15^d-Rh**.

Abbildung III.V.: ¹H-NMR-Spektrum in THF-*d*₈ des Komplexes 16^d-Rh.Abbildung III.VI.: ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆ des Komplexes 16^c-Ir. *: co-kristallisiertes Et₂O-Molekül.

Abbildung III.VII.: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes 17^d-Rh^A in THF-*d*₈.Abbildung III.VIII.: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes 17^b-Ir^A in THF-*d*₈. *: Et₂O aus der Synthese.

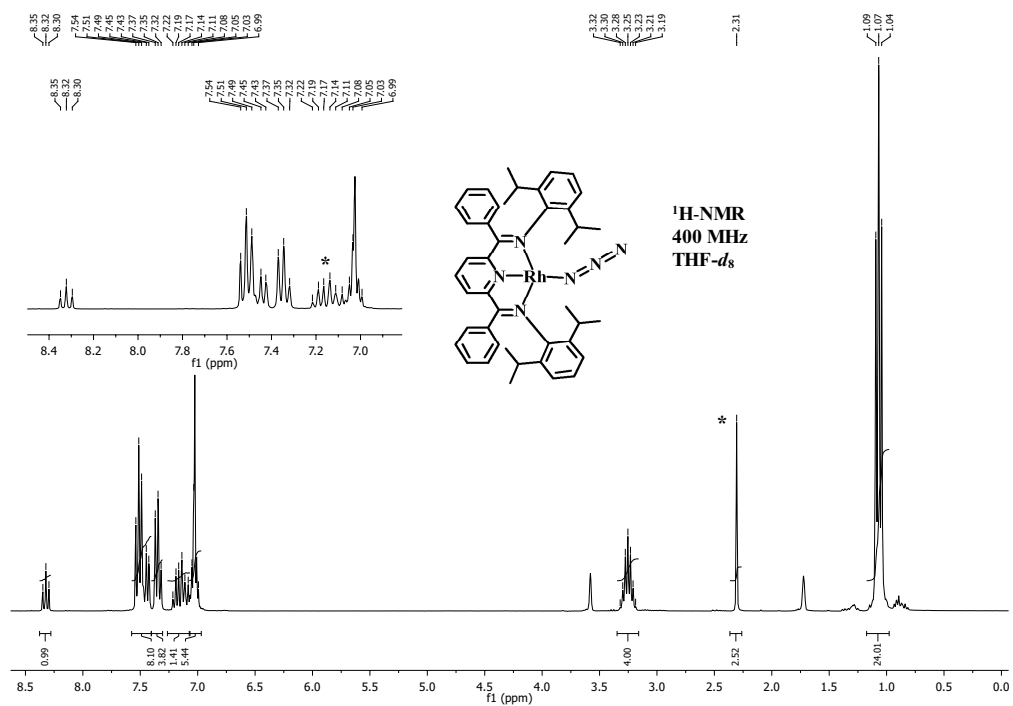


Abbildung III.IX.: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **18^d-Rh** in THF-*d*₈. *: co-kristallisiertes Toluolmolekül.

III.II. Spektren aus Kapitel 4

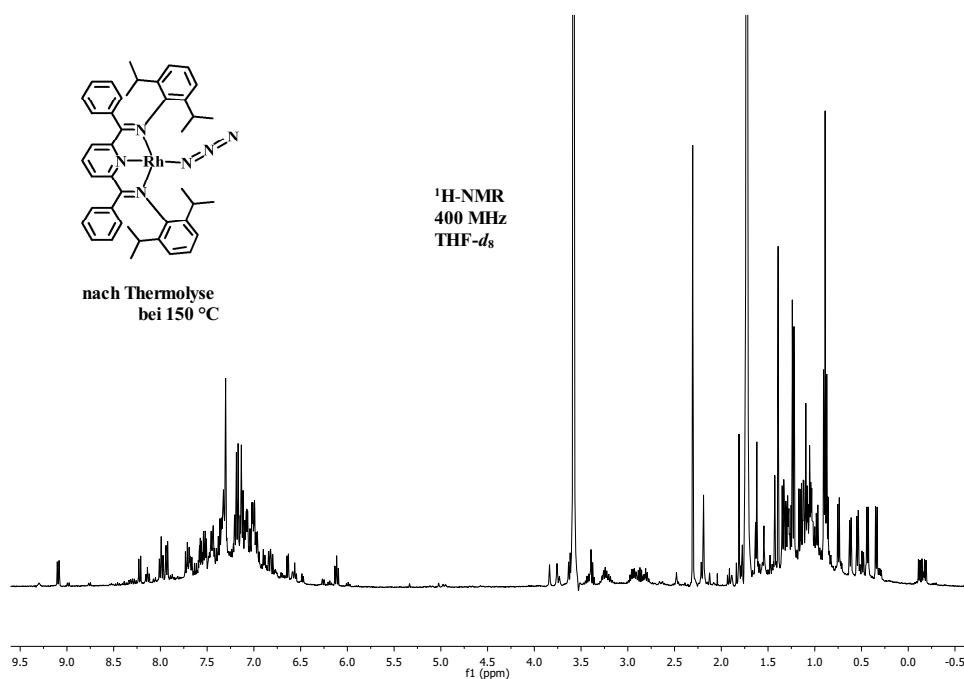


Abbildung III.X.: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **18^d-Rh** in THF-*d*₈ nach Thermolyse bei 150 °C im Feststoff.

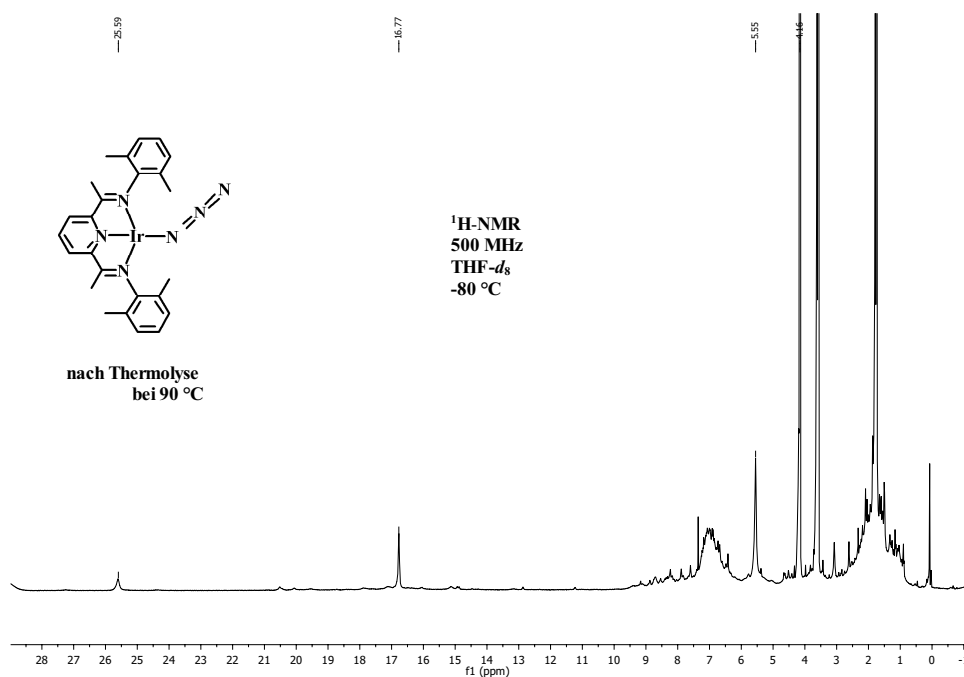


Abbildung III.XI.: Tieftemperatur ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **18^a-Ir** in THF-*d*₈ nach Thermolyse bei 90 °C im Feststoff.

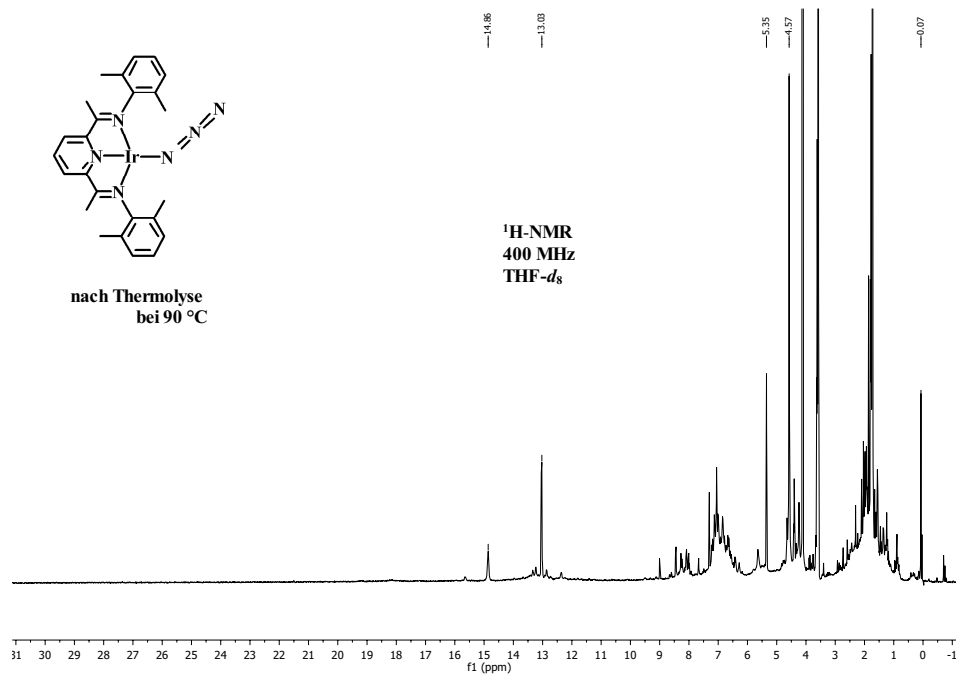


Abbildung III.XII.: ¹H-NMR-Spektrum der in THF-*d*₈ der selben Probe wie in Abb. III.XI nach 3 h bei RT.

III.III. Spektren aus Kapitel 5.1

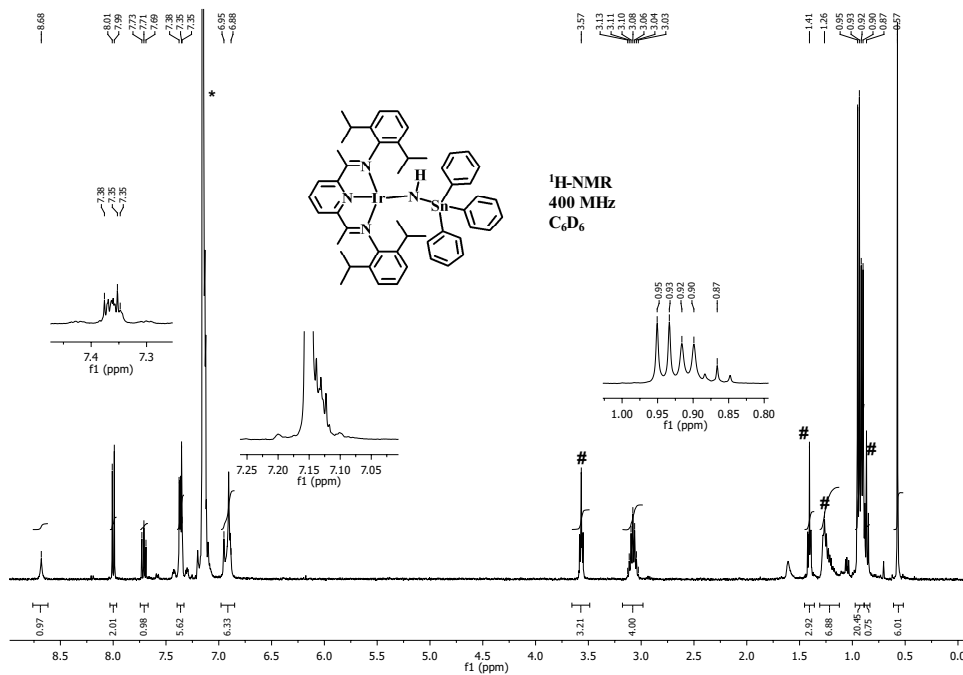


Abbildung III.XIII.: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **19^c-Ir^{Ph}** in C₆D₆. *: Signal von Produkt überlagert von den Restprotonen von C₆D₆, #: co-kristallisierte Lösungsmittel.

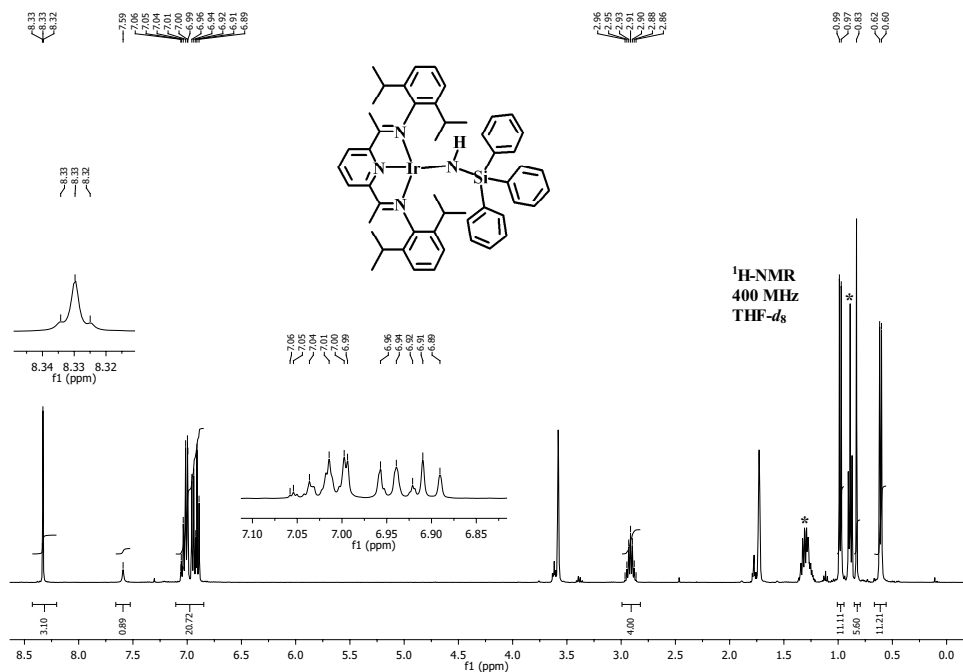


Abbildung III.XIV.: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **20^c-Ir^{Ph}** in THF-*d*₈. *: co-kristallisiertes Pentanmolekül.

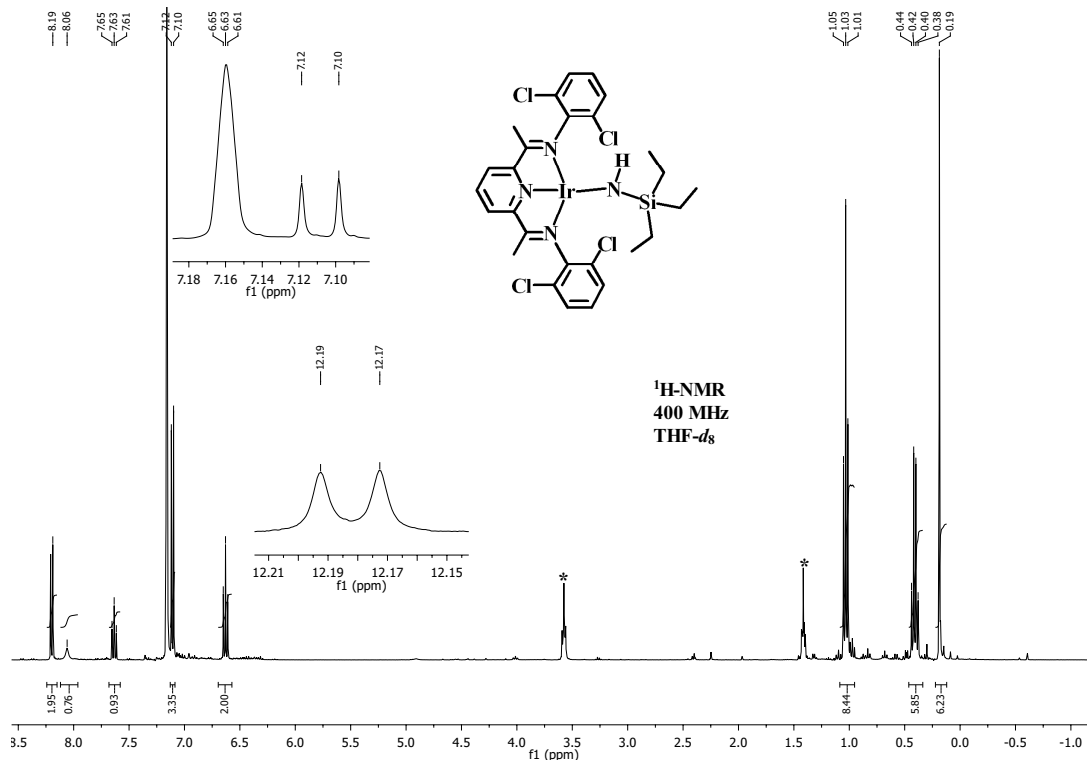


Abbildung III.XVII.: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **20^b-Ir^{Et}** in C₆D₆.

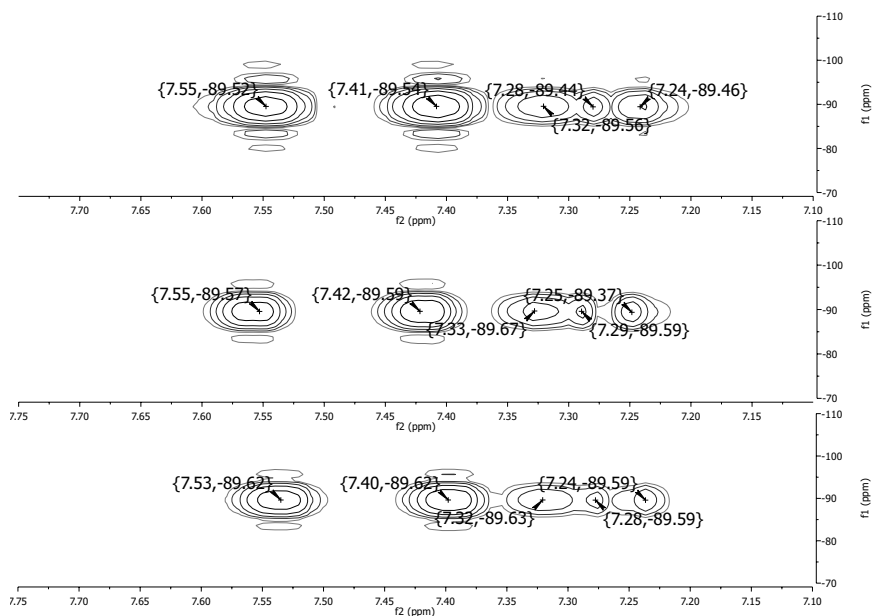


Abbildung III.XVIII.: Ausschnitte aus den ¹H,¹¹⁹Sn-HMBC-Spektren in THF-*d*₈ von Ph₃SnOH (oben), (Ph₃Sn)₂O (Mitte) und dem Produktgemisch der Reaktion **19^c-Ir^{Ph}** + H₂O (unten).

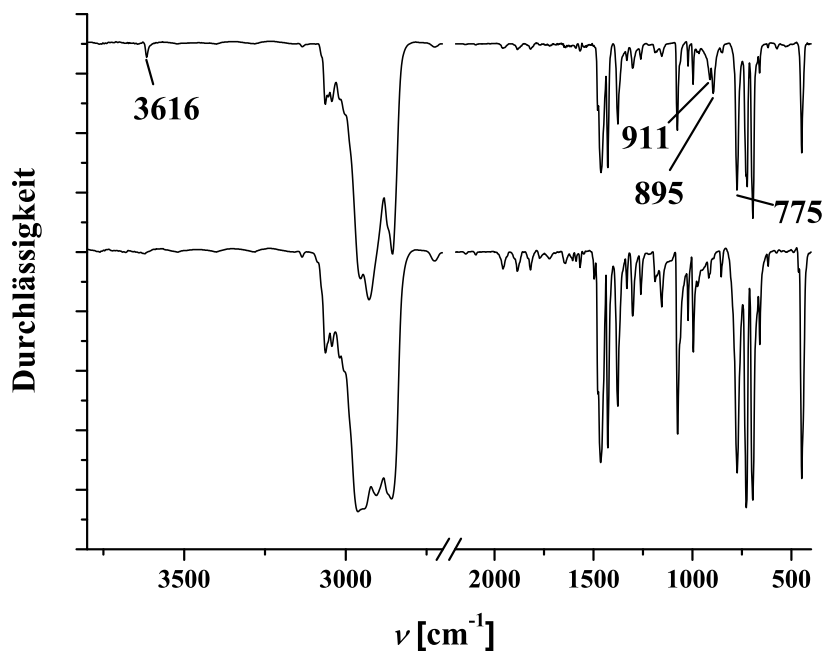


Abbildung III.XIX.: Ausschnitte aus den IR-Spektren von $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ als Nujolverreibung. Oben: Wie erhalten. Unten: Nach Auflösen der Verbindung in THF für eine Stunde und erneutem Trocknen im Vakuum.

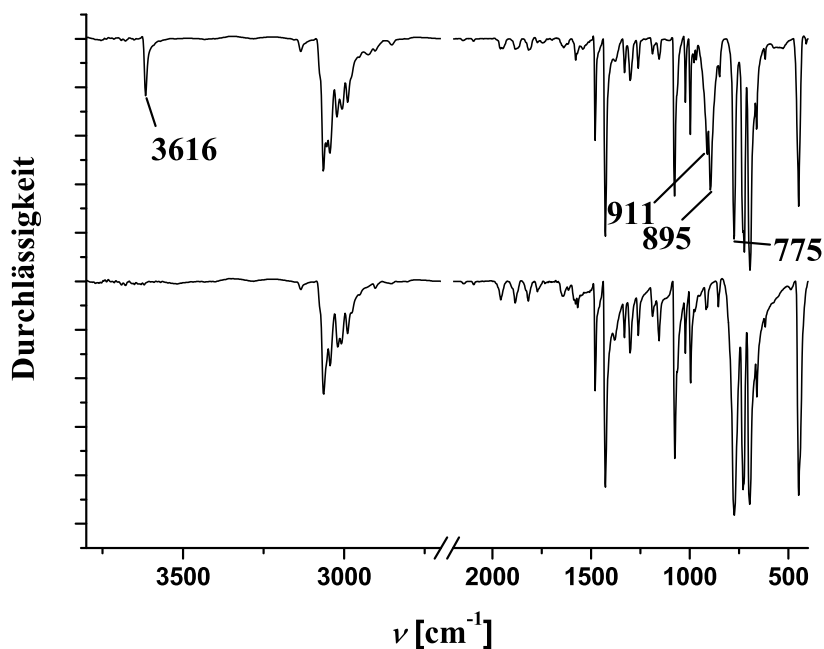


Abbildung III.XX.: Ausschnitte aus den IR-Spektren von Ph_3SnOH als KBr-Pressling. Oben: Wie erhalten. Unten: Nach Auflösen der Verbindung in THF für eine Stunde und erneutem Trocknen im Vakuum.

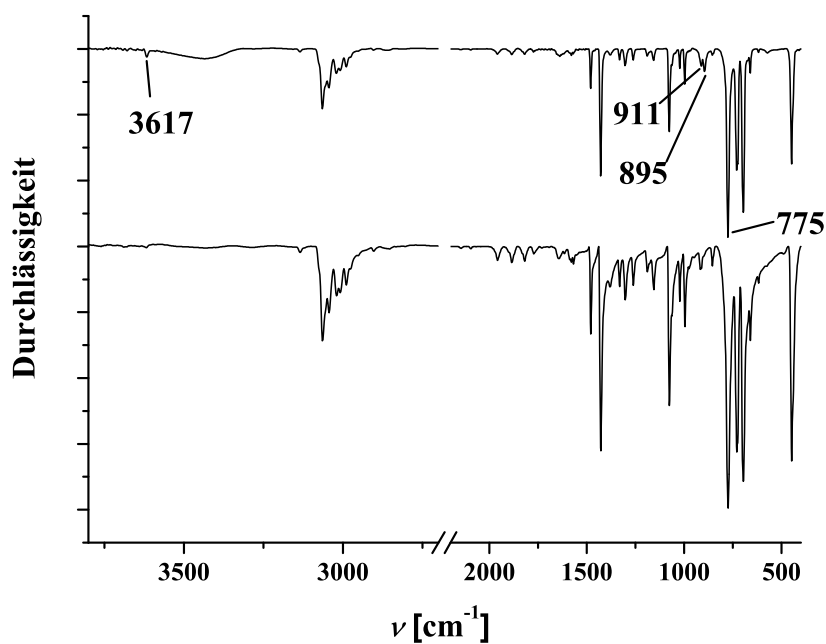


Abbildung III.XXI.: Ausschnitte aus den IR-Spektren von $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ als KBr-Pressling. Oben: Wie erhalten. Unten: Nach Auflösen der Verbindung in THF für eine Stunde und erneutem Trocknen im Vakuum.

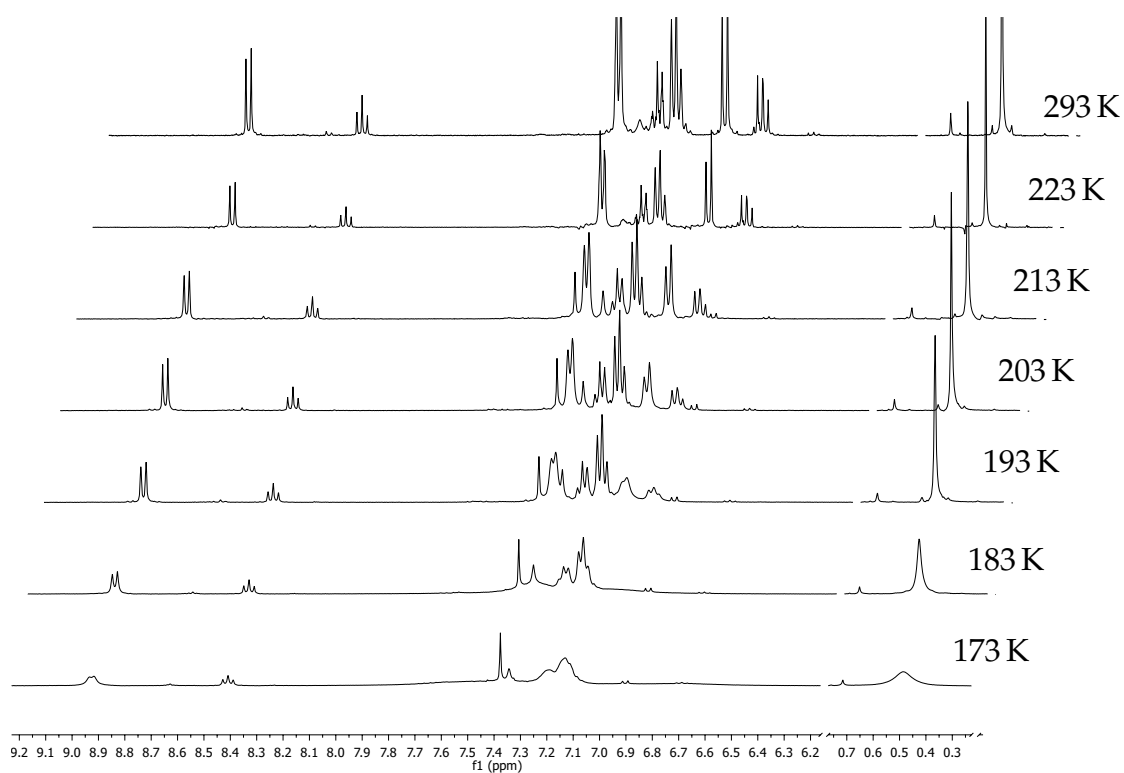


Abbildung III.XXII.: VT- ^1H -NMR-Spektren des Komplexes $20^b\text{-Ir}^{\text{Ph}}$ in $\text{THF-}d_8$.

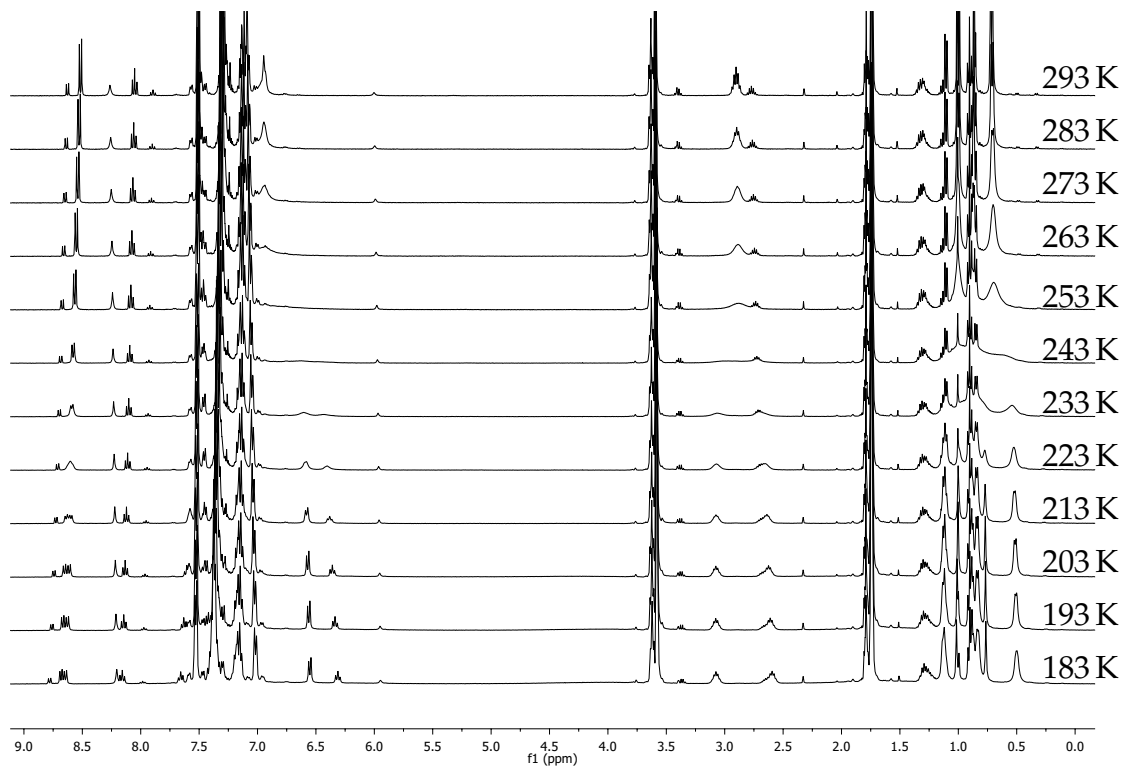


Abbildung III.XXIII.: VT- ^1H -NMR-Spektren des Komplexes $19^c\text{-Ir}^{\text{Ph}}$ in $\text{THF-}d_8$.

III.IV. Spektren aus Kapitel 5.2

Tabelle III.II.: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Komplex 8^c-Ir mit Silanen in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C.

[8 ^c -Ir][mol·L ⁻¹]	[R ₃ SiH][mol·L ⁻¹]	Äquivalente Silane	<i>k_{obs}</i> [s ⁻¹]	<i>k_{2nd}</i> [L·mol ⁻¹ s ⁻¹]
Reaktion von 8^c-Ir mit Et₃SiH in THF:				
2.11 · 10 ⁻⁴	0.63 · 10 ⁻²	29.7	1.16 · 10 ⁻⁴	1.85 · 10 ⁻²
2.33 · 10 ⁻⁴	0.92 · 10 ⁻²	39.7	1.71 · 10 ⁻⁴	1.85 · 10 ⁻²
2.33 · 10 ⁻⁴	1.16 · 10 ⁻²	49.8	2.04 · 10 ⁻⁴	1.76 · 10 ⁻²
2.33 · 10 ⁻⁴	1.39 · 10 ⁻²	59.9	2.64 · 10 ⁻⁴	1.89 · 10 ⁻²
2.11 · 10 ⁻⁴	1.47 · 10 ⁻²	69.8	2.82 · 10 ⁻⁴	1.92 · 10 ⁻²
2.33 · 10 ⁻⁴	1.88 · 10 ⁻²	80.8	4.15 · 10 ⁻⁴	2.21 · 10 ⁻²
2.11 · 10 ⁻⁴	1.88 · 10 ⁻²	89.1	3.95 · 10 ⁻⁴	2.10 · 10 ⁻²
2.11 · 10 ⁻⁴	2.04 · 10 ⁻²	96.5	4.26 · 10 ⁻⁴	2.10 · 10 ⁻²
2.31 · 10 ⁻⁴	2.30 · 10 ⁻²	99.7	4.66 · 10 ⁻⁴	2.03 · 10 ⁻²
2.11 · 10 ⁻⁴	4.23 · 10 ⁻²	200.5	9.24 · 10 ⁻⁴	2.19 · 10 ⁻²
2.11 · 10 ⁻⁴	6.26 · 10 ⁻²	297.0	13.9 · 10 ⁻⁴	2.21 · 10 ⁻²
2.20 · 10 ⁻⁴	11.0 · 10 ⁻²	498.4	20.5 · 10 ⁻⁴	1.87 · 10 ⁻²
2.11 · 10 ⁻⁴	16.9 · 10 ⁻²	802.0	34.4 · 10 ⁻⁴	2.03 · 10 ⁻²
2.11 · 10 ⁻⁴	21.1 · 10 ⁻²	1002.5	40.7 · 10 ⁻⁴	1.93 · 10 ⁻²
4.40 · 10 ⁻⁴	4.38 · 10 ⁻²	99.7	8.22 · 10 ⁻⁴	1.88 · 10 ⁻²
Reaktion von 8^c-Ir mit Et₃SiD in THF:				
2.31 · 10 ⁻⁴	2.29 · 10 ⁻²	99.4	2.61 · 10 ⁻⁴	1.14 · 10 ⁻²
2.31 · 10 ⁻⁴	4.56 · 10 ⁻²	197.4	5.03 · 10 ⁻⁴	1.10 · 10 ⁻²
2.20 · 10 ⁻⁴	6.60 · 10 ⁻²	300.1	7.62 · 10 ⁻⁴	1.15 · 10 ⁻²
Reaktion von 8^c-Ir mit Et₃SiH in Et₂O:				
2.22 · 10 ⁻⁴	2.19 · 10 ⁻²	98.9	6.21 · 10 ⁻⁴	2.83 · 10 ⁻²
2.22 · 10 ⁻⁴	6.57 · 10 ⁻²	296.6	19.5 · 10 ⁻⁴	2.96 · 10 ⁻²
2.22 · 10 ⁻⁴	11.1 · 10 ⁻²	501.3	32.6 · 10 ⁻⁴	2.93 · 10 ⁻²
Reaktion von 8^c-Ir mit Et₃SiH in Toluol:				
1.89 · 10 ⁻⁴	0.38 · 10 ⁻²	19.9	1.46 · 10 ⁻⁴	3.89 · 10 ⁻²
1.89 · 10 ⁻⁴	0.94 · 10 ⁻²	49.7	2.80 · 10 ⁻⁴	2.98 · 10 ⁻²
1.89 · 10 ⁻⁴	1.88 · 10 ⁻²	99.4	6.67 · 10 ⁻⁴	3.55 · 10 ⁻²
1.89 · 10 ⁻⁴	3.76 · 10 ⁻²	198.8	12.9 · 10 ⁻⁴	3.43 · 10 ⁻²
1.89 · 10 ⁻⁴	9.39 · 10 ⁻²	497.0	30.8 · 10 ⁻⁴	3.27 · 10 ⁻²
Reaktion von 8^c-Ir mit Ph₃SiH in THF:				
2.00 · 10 ⁻⁴	1.36 · 10 ⁻²	68.0	3.80 · 10 ⁻⁴	2.80 · 10 ⁻²
2.00 · 10 ⁻⁴	8.16 · 10 ⁻²	102.0	5.47 · 10 ⁻⁴	2.68 · 10 ⁻²
2.00 · 10 ⁻⁴	16.3 · 10 ⁻²	204.0	11.3 · 10 ⁻⁴	2.77 · 10 ⁻²
2.00 · 10 ⁻⁴	27.2 · 10 ⁻²	340.1	18.8 · 10 ⁻⁴	2.77 · 10 ⁻²
2.00 · 10 ⁻⁴	40.8 · 10 ⁻²	510.1	27.7 · 10 ⁻⁴	2.71 · 10 ⁻²

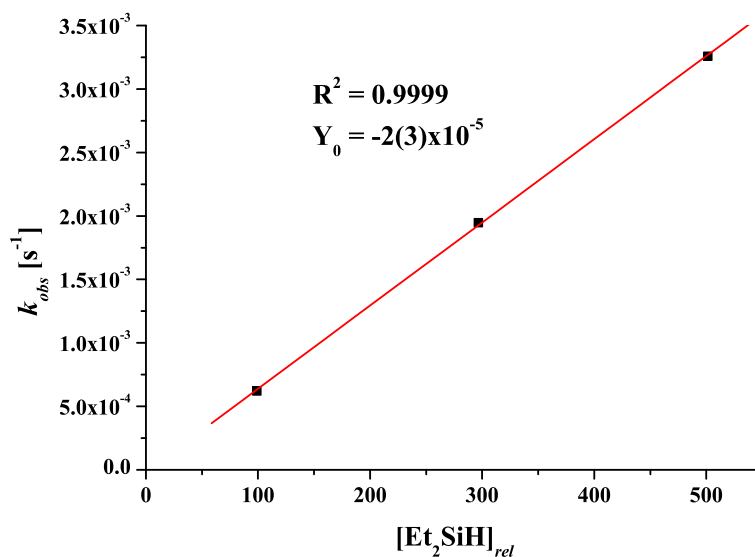


Abbildung III.XXIV: Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten (k_{obs}) von der relativen Silankonzentration ($[Et_3SiH]_{rel}$) in Et_2O bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

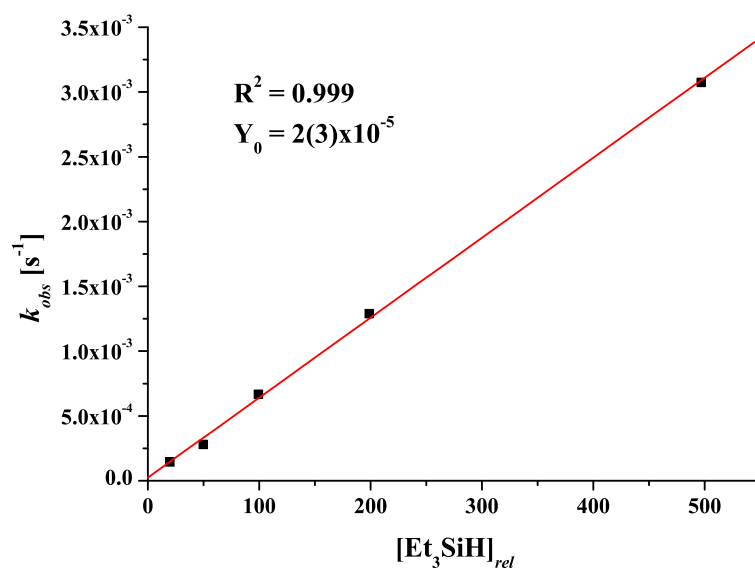


Abbildung III.XXV: Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten (k_{obs}) von der relativen Silankonzentration ($[Et_3SiH]_{rel}$) in Toluol bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

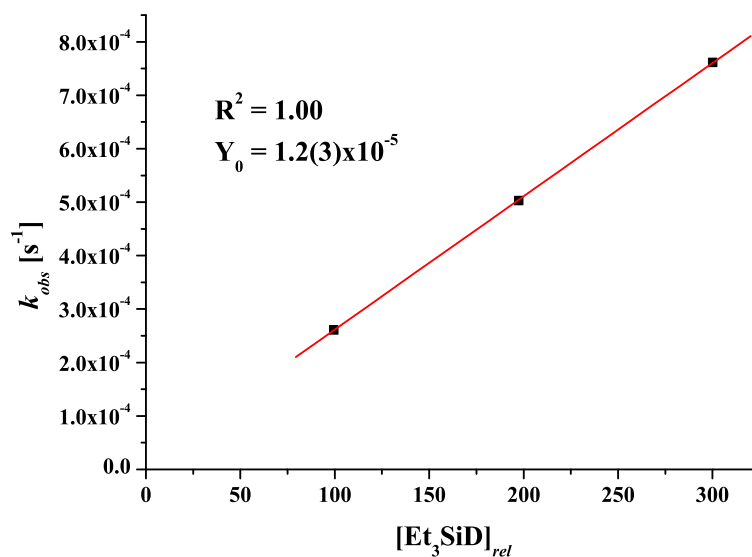


Abbildung III.XXVI.: Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten (k_{obs}) von der relativen Silankonzentration ($[Et_3SiD]_{rel}$) in THF bei 25 °C.

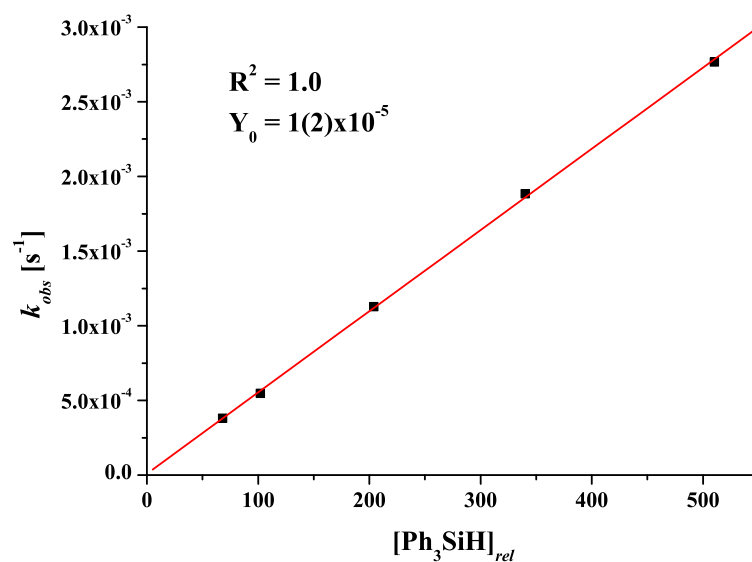


Abbildung III.XXVII.: Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten (k_{obs}) von der relativen Silankonzentration ($[Ph_3SiH]_{rel}$) in THF bei 25 °C.

Tabelle III.III.: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des Komplexes **8^c-Ir** mit Et_3SiH in THF bei verschiedenen Temperaturen (100 Äquivalente des Silanes).

T [K]	$[\mathbf{8}^c\text{-Ir}]$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]	$[\text{Et}_3\text{SiH}]$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]	k_{obs} [s^{-1}]	$k_{2\text{nd}}$ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
283.15	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$2.04 \cdot 10^{-2}$	$1.68 \cdot 10^{-4}$	$8.24 \cdot 10^{-3}$
285.15	$2.20 \cdot 10^{-4}$	$2.19 \cdot 10^{-2}$	$1.93 \cdot 10^{-4}$	$8.81 \cdot 10^{-3}$
288.15	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$2.04 \cdot 10^{-2}$	$2.24 \cdot 10^{-4}$	$1.10 \cdot 10^{-2}$
293.15	$2.20 \cdot 10^{-4}$	$2.19 \cdot 10^{-2}$	$3.28 \cdot 10^{-4}$	$1.50 \cdot 10^{-2}$
298.15	$2.31 \cdot 10^{-4}$	$2.30 \cdot 10^{-2}$	$4.58 \cdot 10^{-4}$	$1.99 \cdot 10^{-2}$
303.15	$2.31 \cdot 10^{-4}$	$2.30 \cdot 10^{-2}$	$6.84 \cdot 10^{-4}$	$2.97 \cdot 10^{-2}$
308.15	$2.20 \cdot 10^{-4}$	$2.19 \cdot 10^{-2}$	$8.56 \cdot 10^{-4}$	$3.91 \cdot 10^{-2}$
313.15	$2.31 \cdot 10^{-4}$	$2.30 \cdot 10^{-2}$	$1.17 \cdot 10^{-3}$	$5.09 \cdot 10^{-2}$
318.15	$2.31 \cdot 10^{-4}$	$2.30 \cdot 10^{-2}$	$1.61 \cdot 10^{-3}$	$7.00 \cdot 10^{-2}$
323.15	$2.20 \cdot 10^{-4}$	$2.19 \cdot 10^{-2}$	$1.75 \cdot 10^{-3}$	$7.99 \cdot 10^{-2}$

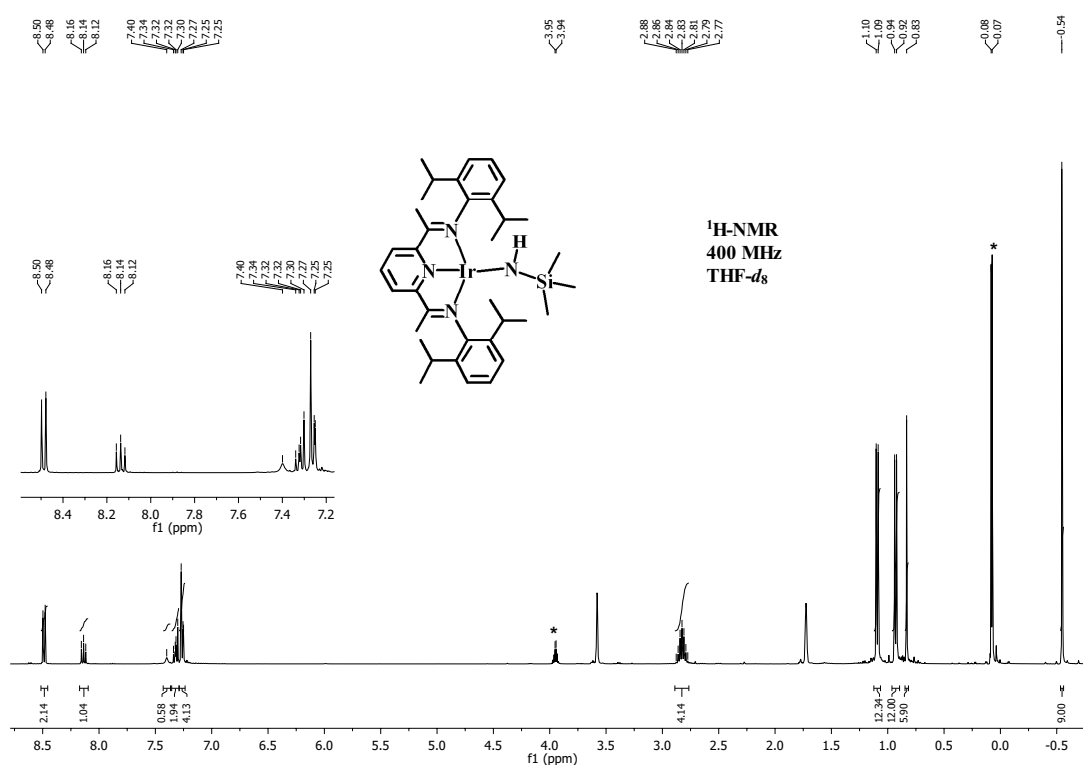


Abbildung III.XXVIII.: Rohspektrum der Reaktion des Komplexes **8^c-Ir** mit Me_3SiH . *: überschüssiges Me_3SiH .

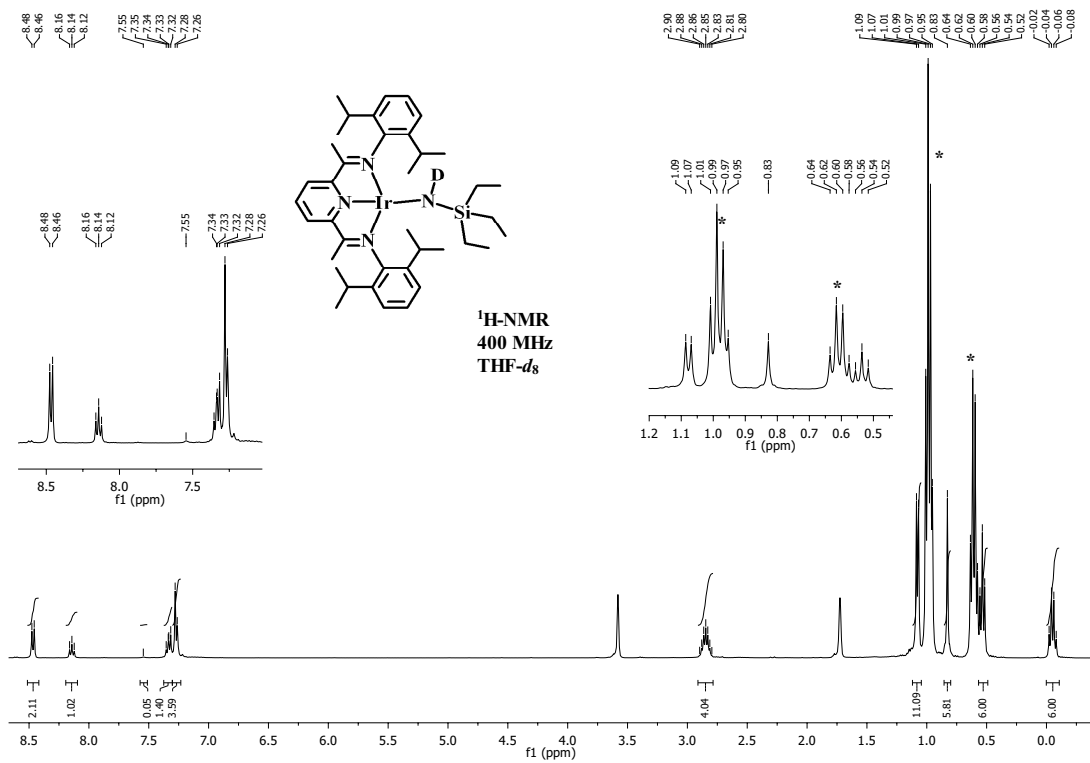


Abbildung III.XXIX.: Rohspektrum der Reaktion des Komplexes **8^c-Ir** mit Et₃SiD. *: überschüssiges Et₃SiD.

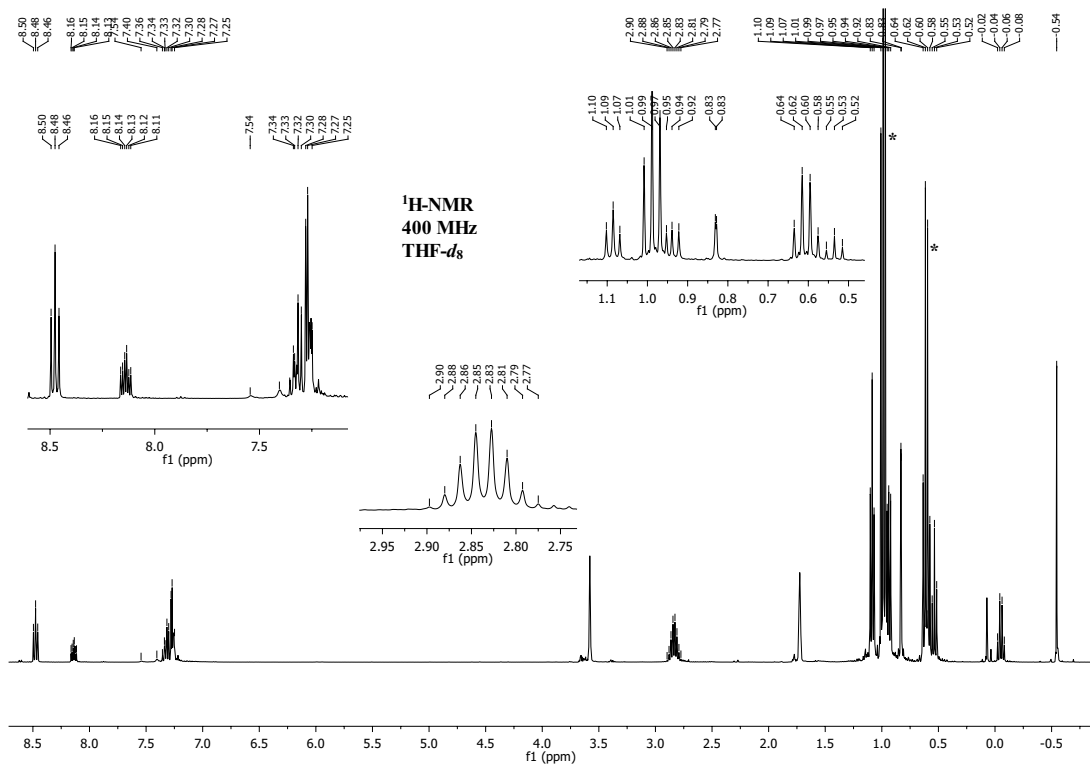


Abbildung III.XXX.: Rohspektrum der Reaktion des Komplexes **8^c-Ir** mit Et₃SiD und Me₃SiH. *: überschüssiges Et₃SiD.

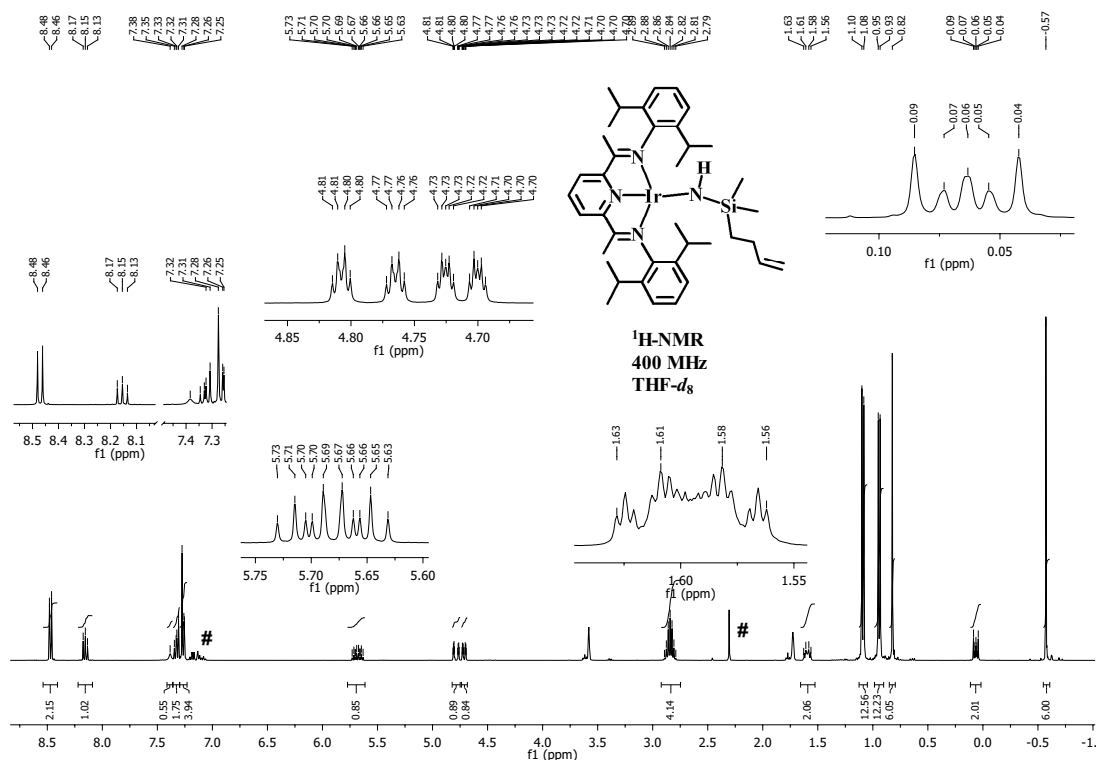


Abbildung III.XXXI.: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes 20^c-Ir^{Bu}. #: Toluol vom Umkristallisieren.

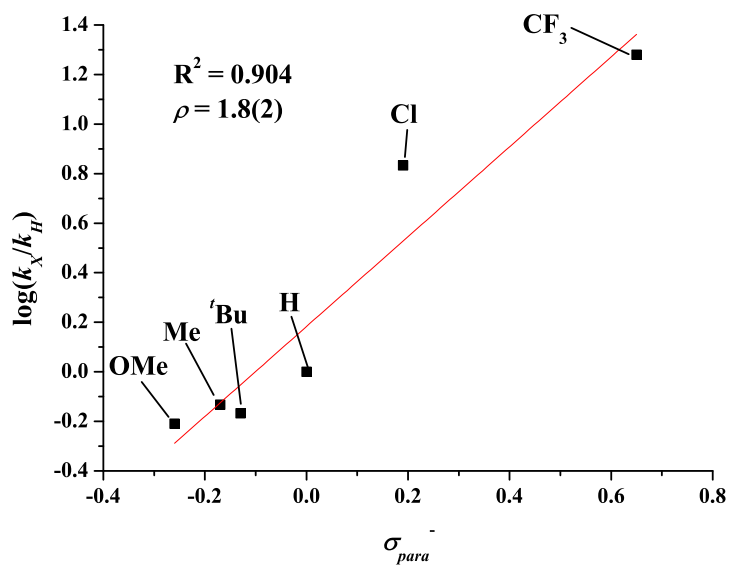


Abbildung III.XXXII.: Auftragung nach Hammett für die Reaktion des Nitrido-komplexes 8^c-Ir mit verschiedenen mono-*para*-substituierten Triphenylsilanen (σ_{para}^- -Parameter).

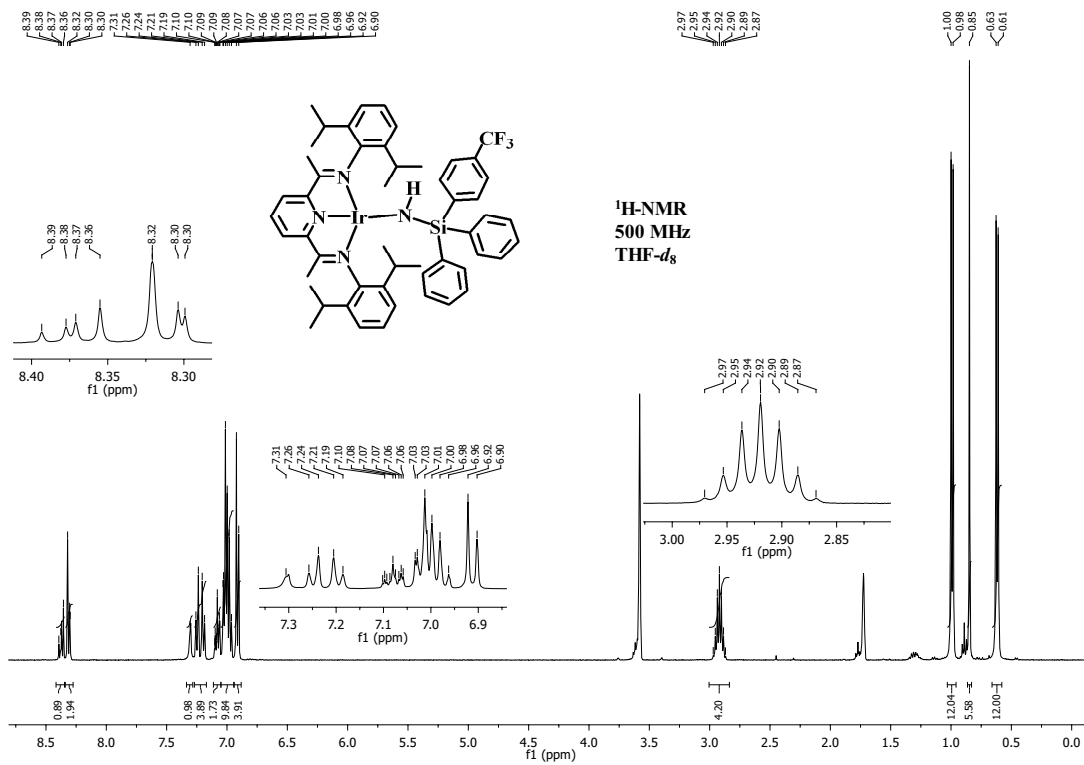


Abbildung III.XXXIII.: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **20^c-Ir^{Ar}CF₃** in THF-*d*₈.

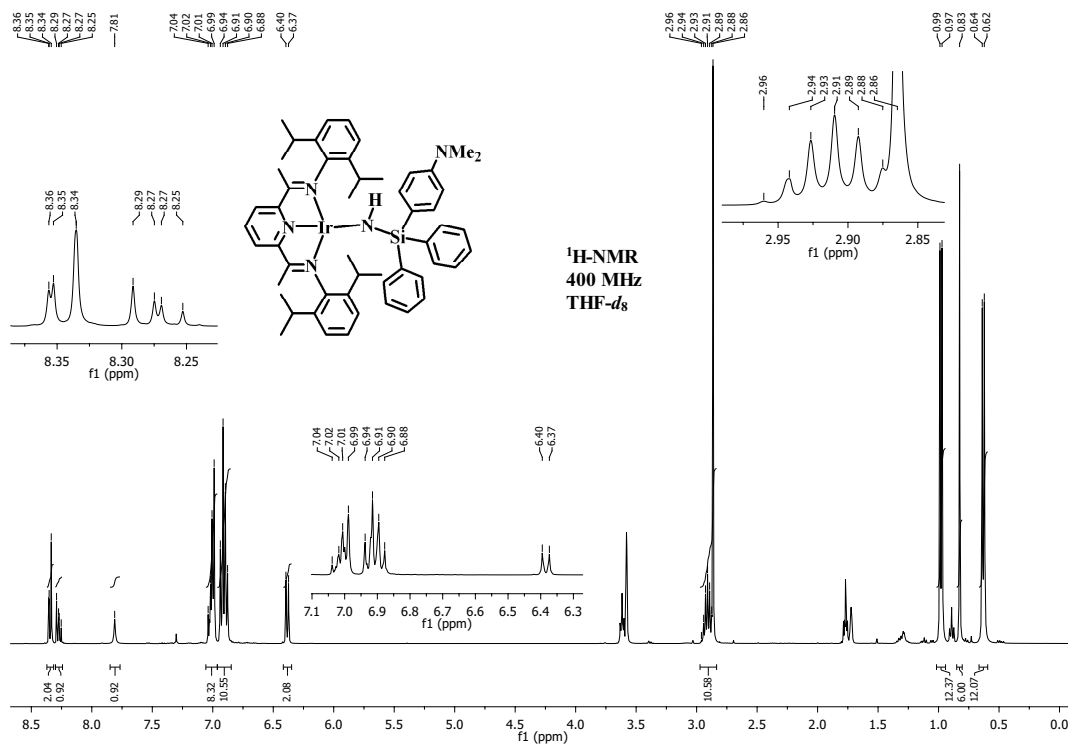


Abbildung III.XXXIV.: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **20^c-Ir^{Ar}NMe₂** in THF-*d*₈.

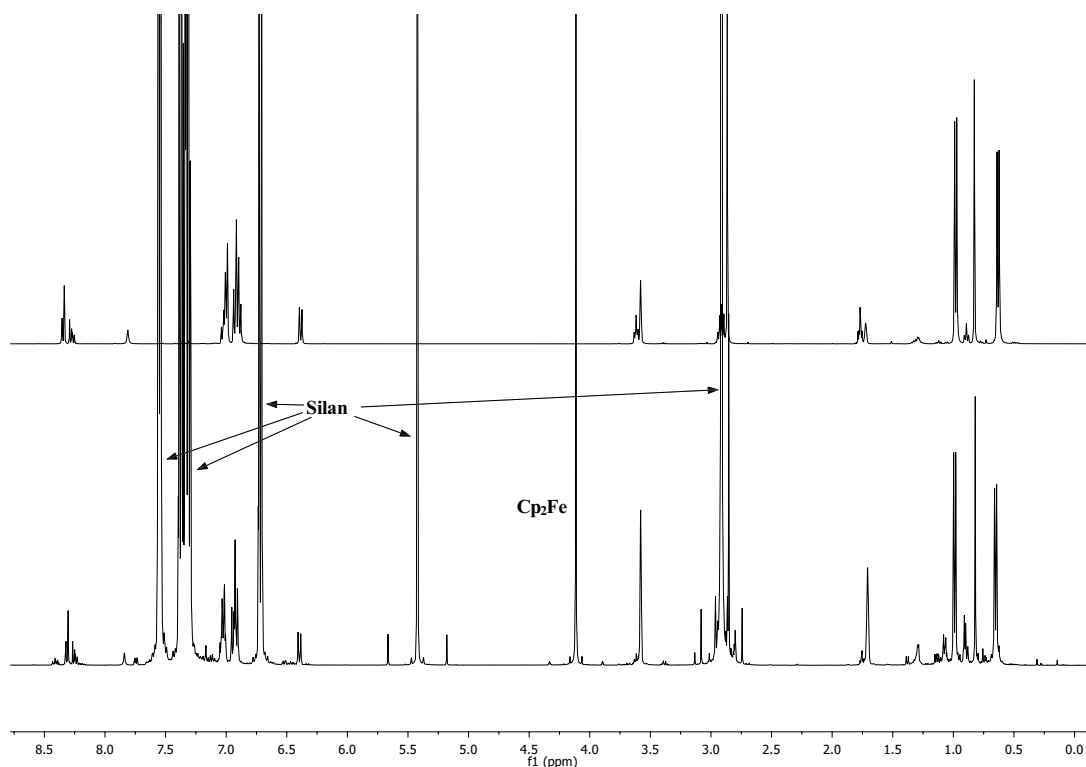


Abbildung III.XXXV.: Unten: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) des Reaktionsgemisches der Reaktion des Komplexes **8^c-Ir** mit *p*-Me₂N-ArPh₂SiH in THF-*d*₈. Oben: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) des isolierten Komplexes **20^c-Ir^{Ar}NMe₂** in THF-*d*₈.

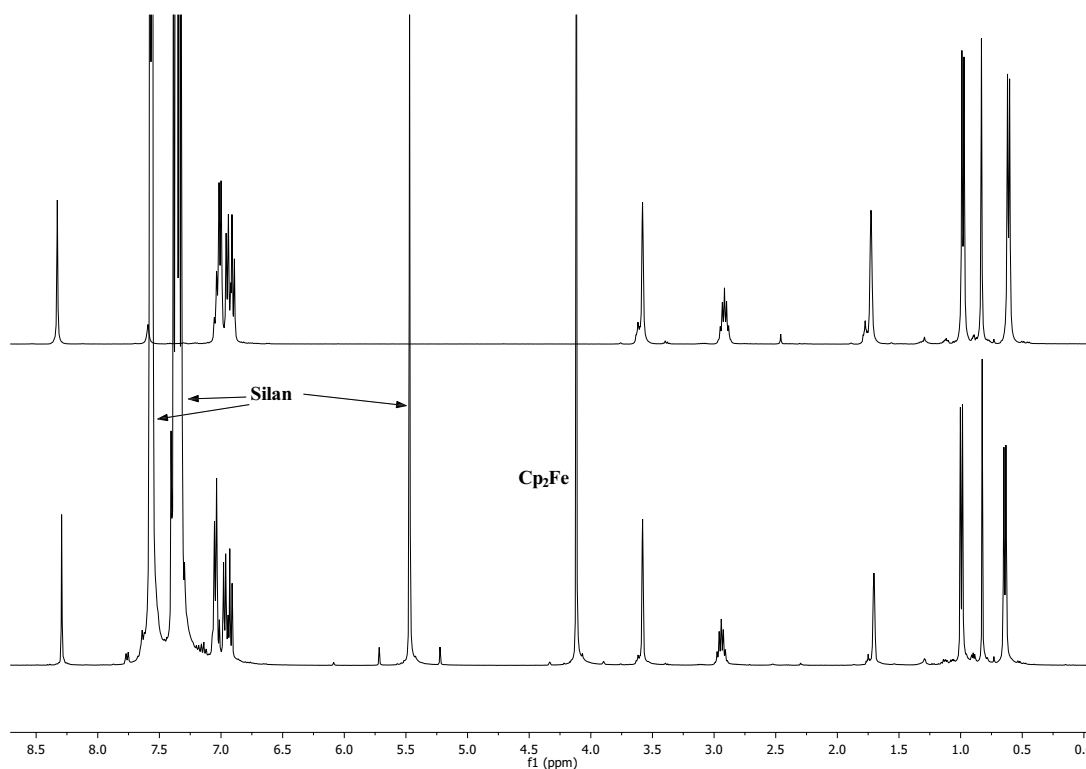


Abbildung III.XXXVI.: Unten: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) des Reaktionsgemisches der Reaktion des Komplexes **8^c-Ir** mit Ph₃SiH in THF-*d*₈. Oben: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) des isolierten Komplexes **20^c-Ir^{Ph}** in THF-*d*₈.

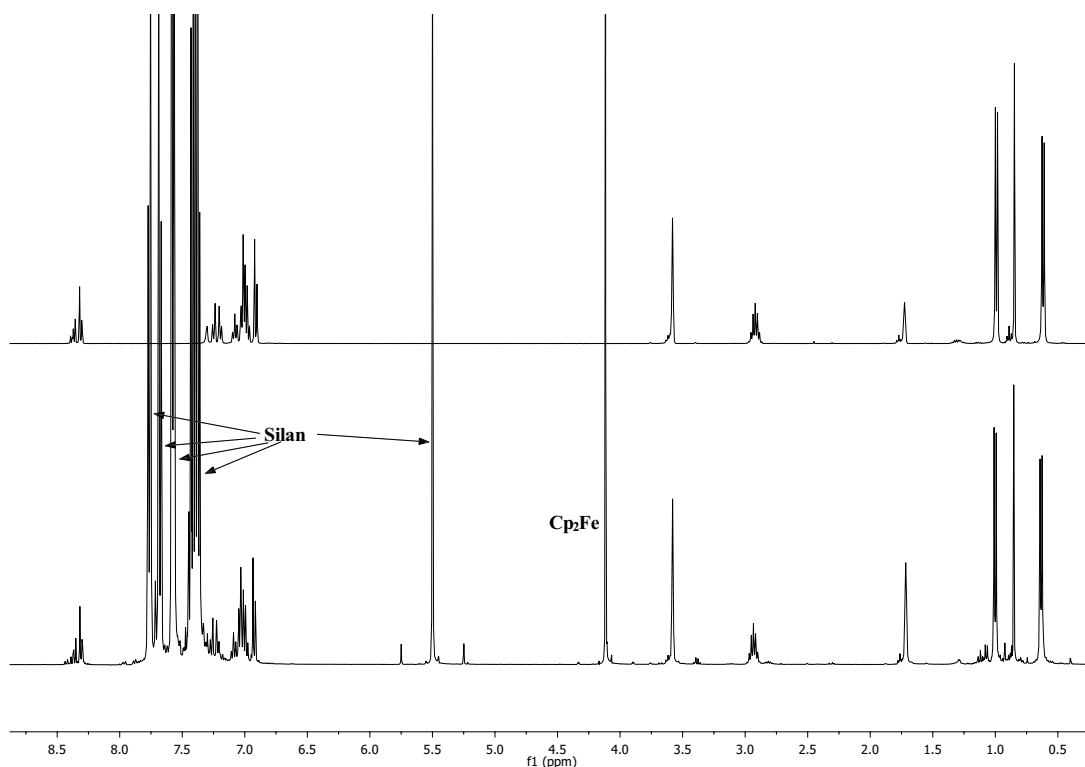


Abbildung III.XXXVII.: Unten: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) des Reaktionsgemisches der Reaktion des Komplexes 8^c-Ir mit $p\text{-F}_3\text{C-ArPh}_2\text{SiH}$ in $\text{THF-}d_8$. Oben: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) des isolierten Komplexes $20^c\text{-Ir}^{\text{ArCF}_3}$ in $\text{THF-}d_8$.

Tabelle III.IV.: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $20^c\text{-Ir}^{\text{ArCF}_3}$.^a

Ir1-N1	2.037(8)	Ir1-N2	1.920(8)
	2.031(8)		1.912(8)
Ir1-N3	2.026(7)	Ir1-N4	2.004(8)
	2.008(8)		2.004(8)
N4-Si1	1.708(9)	N1-C2	1.361(12)
	1.721(9)		1.352(12)
N3-C8	1.339(12)	C2-C3	1.418(14)
	1.326(12)		1.436(15)
C7-C8	1.427(13)		
	1.430(14)		
N1-Ir1-N3	157.2(3)	N2-Ir1-N4	171.4(4)
	157.3(3)		173.6(4)
N1-Ir1-N2	78.8(3)	N2-Ir1-N3	78.9(4)
	78.5(4)		78.9(4)
N1-Ir1-N4	109.5(3)	N3-Ir1-N4	93.0(3)
	107.9(3)		94.7(3)
Ir1-N4-Si1	146.8(5)		
	147.6(5)		
N3-Ir1-N4-Si1	140.8(9)		
N13-Ir11-N14-Si11	155.8(9)		

^a geschätzte Standardabweichungen in Klammern

III.V. Spektren aus Kapitel 5.3

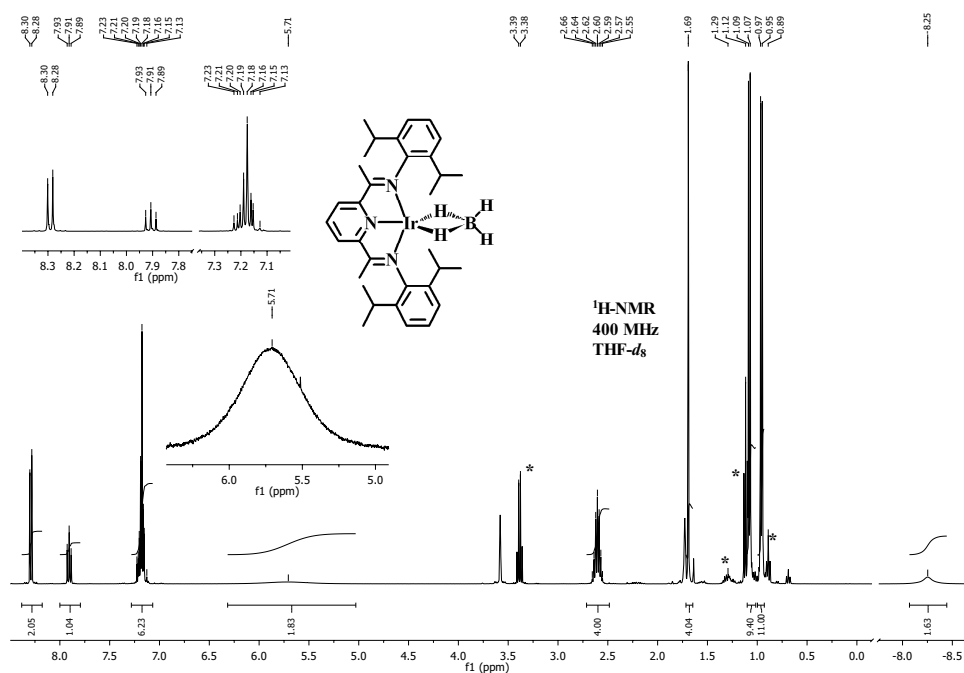


Abbildung III.XXXVIII.: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **23^c-Ir** in THF-d₈. *: Co-kristallisierte Lösungsmittel (Et₂O und Pentan).

Tabelle III.V.: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **23^c-Ir**.^a

Ir1-N1	2.018(2)	Ir1-N2	1.900(3)
	2.021(3)		1.897(3)
Ir1-N3		Ir1-B1	2.236(4)
	2.025(3)		2.256(7)
N1-C2	1.335(3)	C2-C3	1.433(4)
	1.327(4)		1.436(5)
N3-C8		C7-C8	
	1.338(4)		1.423(5)
Ir1-H _b 1	1.69(4)	B1-H _b 1	1.32(4)
	1.71(4)		1.29(6)
B1-H _t 1	1.09(4)		
	1.15(5)		
N1-Ir1-N3	158.23(12)	N2-Ir1-B1	179.78(15)
	157.93(12)		169.2(2)
N1-Ir1-N2	79.13(6)	N2-Ir1-N3	
	79.06(12)		78.86(12)
N1-Ir1-B1	100.87(6)	N3-Ir1-B1	
	100.27(19)		101.41(19)
Ir1-H _b 1-B1	95(2)	H _b 1-Ir1-H _b 2	72(3)
H _t 1-B1-H _t 2	116(4)	H _t 1-B1-H _b 1	111(2)
H _t 1-B1-H _b 2	110(2)	H _b 1-B1-H _b 2	97(3)

III.VI. Spektren aus Kapitel 6

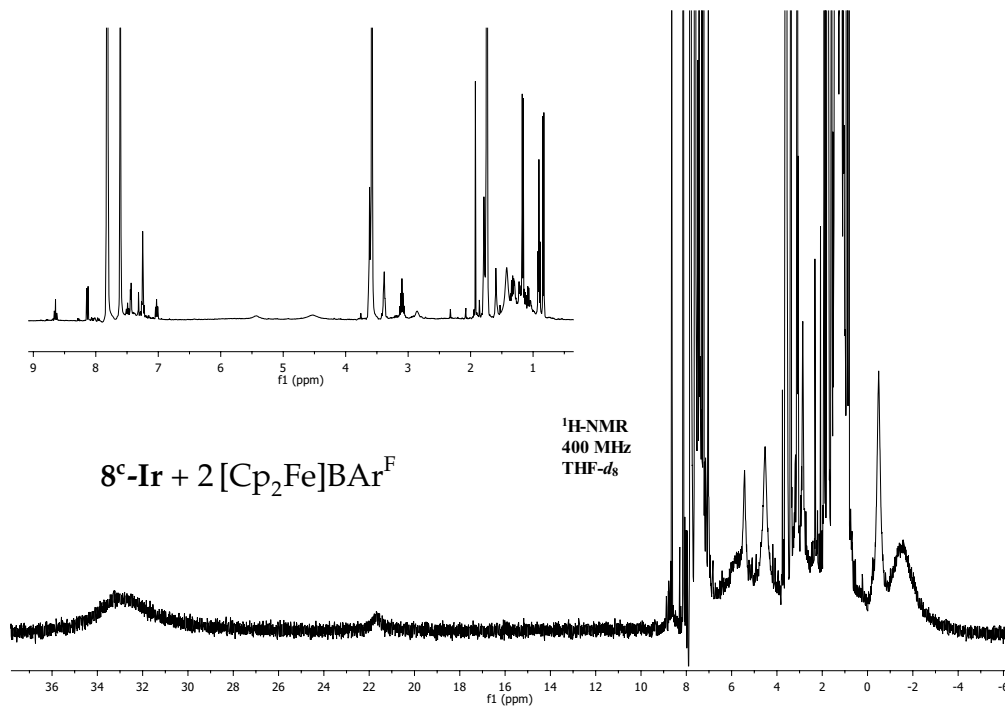


Abbildung III.XXXIX.: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Produkte der Reaktion des Komplexes 8^c-Ir mit zwei Äquivalenten $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{BAR}^{\text{F}}$ in THF- d_8 .

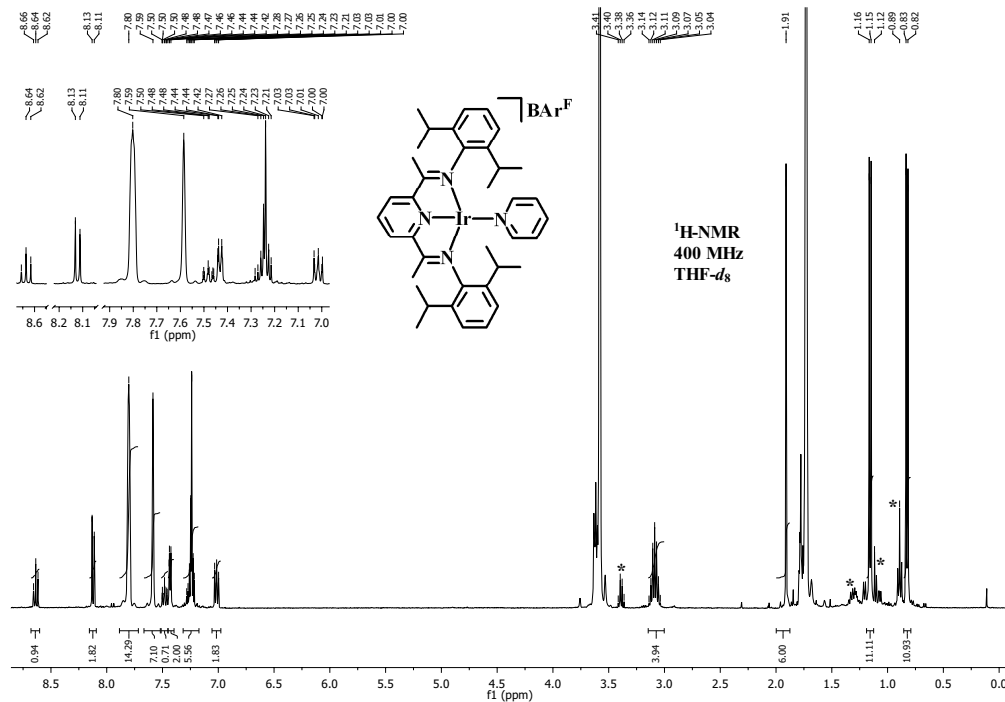


Abbildung III.XL.: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes $27^c\text{-Ir}^{\text{B}}$ in THF- d_8 . *: Lösungsmittel aus der Glovebox Atmosphäre (Et_2O und Pentan).

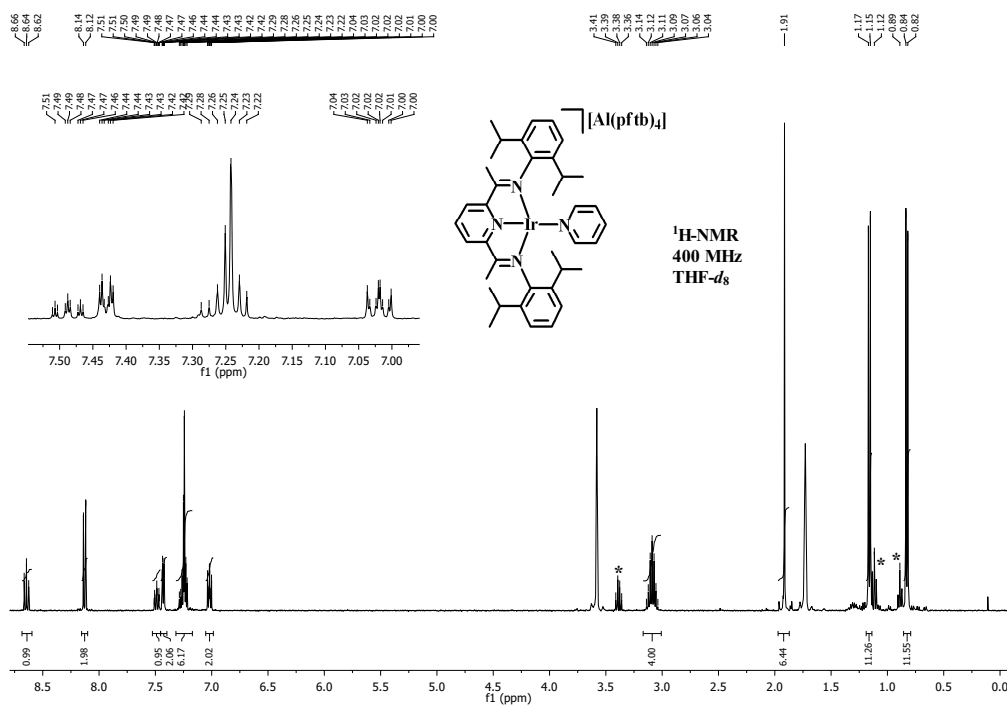


Abbildung III.XLI.: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **27^c-Ir^A** in THF-*d*₈. *: Co-kristallisierte Lösungsmittel (Et₂O und Pentan).

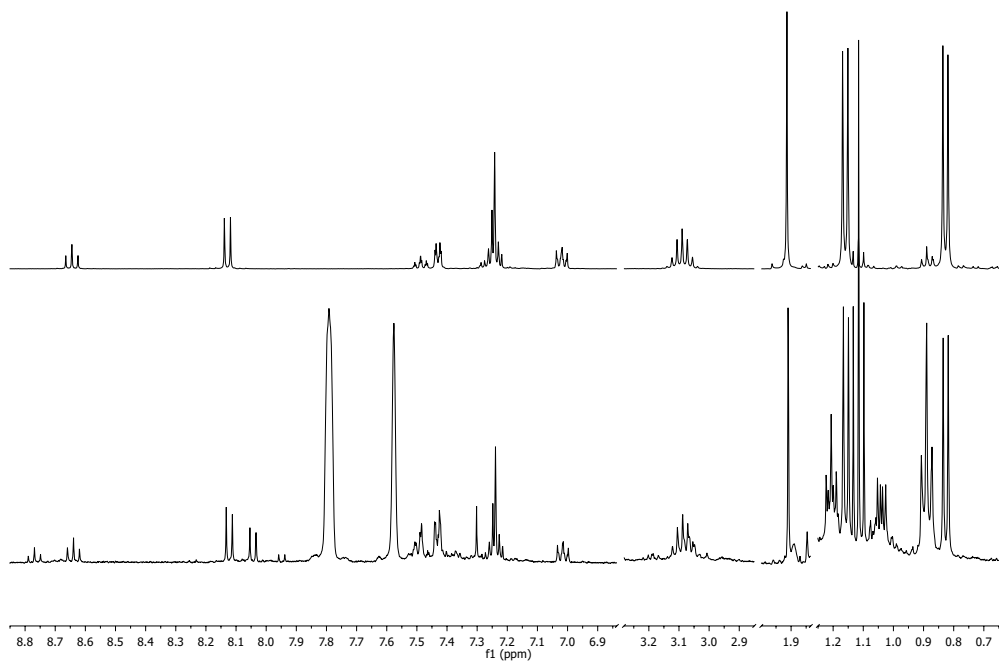


Abbildung III.XLII.: Ausschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren des Komplexes **27^c-Ir^A** (oben) und der Reaktion des Nitridokomplexes **8^c-Ir** mit Ag[Al(pftb)₄] und [C₂Fe]BAR^F (unten) in THF-*d*₈.

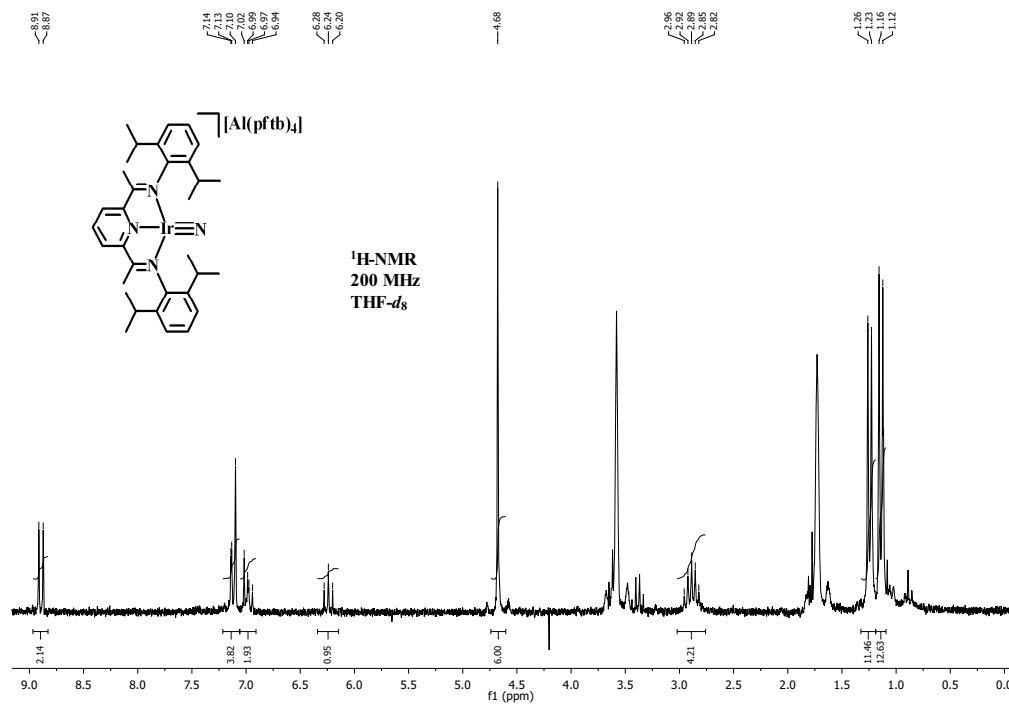


Abbildung III.XLIII: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des postulierten kationischen Nitridokomplexes 8^c-Ir^+ in $\text{THF-}d_8$.

IV. Gefahrenmerkmale besonders relevanter Gefahrstoffe

IV.I. Besondere Gefahren von verwendeten Stoffklassen

Achtung!





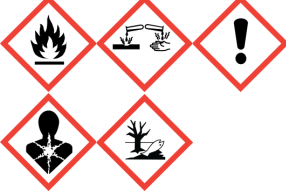





Zinnorganyle sind oftmals hochgradig giftig und krebserregend und sollten mit besonderer Vorsicht gehandhabt werden.










Achtung!
























Azide neigen zur Explosion. In dieser Arbeitsgruppe konnten bislang keinerlei Vorfälle mit den hier verwendeten Aziden registriert werden, nichtsdestotrotz sollten die hier verwendeten Azide in möglichst kleinen Substanzmengen und mit entsprechender Vorsicht gehandhabt werden.

IV.II. Einzelauflistung von Gefahrenmerkmalen

	H- und P-Sätze	GHS-Symbole
Aceton	H225-H319-H336 P210-P261-P305 + P351 + P338	
Acetonitril	H225-H302-H312-H319-H332 P210-P280-P305 + P351 + P338	
Anilin	H301-H311-H317-H318-H331- H341-H351-H372-H400 P261-P273-P280-P301 + P310- P305 + P351 + P338-P311	
Bis(triphenylzinn)- oxide	H301-H311-H331-H410 P261-P273-P280-P301 + P310- P311-P501	

Benzol	H225-H304-H315-H319-H340-H350-H372 P201-P210-P301 + P310-P305 + P351 + P338-P308 + P313-P331	
4-Brombenzo-trifluoride	H226-H315-H319-H335 P261-P305 + P351 + P338	
4-Brom-1-buten	H225-H319-H334-H335 P210-P261-P305 + P351 + P338-P342 + P311	
4-Brom- <i>NN</i> -dimethylanilin	H302-H312-H315-H319-H332 P280-P305 + P351 + P338	
<i>n</i> -Butyllithium (2.5 M in <i>n</i> -Hexan)	H225-H250-H261-H304-H314-H336-H361f-H373-H411 P210-P222-P231 + P232-P261-P273-P422	
Chlordimethylsilan	H225-H260-H314 P210-P223-P231 + P232-P280-P370 + P378-P422	
2,6-Diacetylpyridin	H315-H319-H335 P261-P305 + P351 + P338	
2,6-Dichloranilin	H301-H311-H331-H373-H410 P261-P273-P280-P301 + P310-P311-P501	
Dichlordiphenylsilan	H310-H314 P280-P302 + P350-P305 + P351 + P338-P310	
Dichlormethan	H351 P281	

Diethylether	H224-H302-H336 P210-P261	
2,6-Dimethylanilin	H302 + H312 + H332-H315-H335- H351-H411 P261-P273-P280	
2,6-Di-iso-Propylanilin	-	-
Diwasserstoff	H220 P210	
Ethen	H220-H280-H336 P210-P261-P410 + P403	
Hexamethyl-disiloxan	H225-H411 P210-P273	
<i>n</i> -Hexan	H225-H304-H315-H336-H361f- H373-H411 P210-P261-P273-P281-P301 + P310-P331	
Lithium	H260-H314 P223-P231 + P232-P280-P305 + P351 + P338-P370 + P378-P422	
Magnesium	H250-H260 P222-P223-P231 + P232-P370 + P378-P422	
Methanol	H225-H301-H311-H331-H370 P210-P260-P280-P301 + P310- P311	

Natrium	H260-H304-H314 P223-P231 + P232-P280-P301 + P310-P370 + P378-P422	  
Natriumazid	H300-H410 P264-P273-P301 + P310-P501	 
Natriumborhydrid	H260-H301-H311-H314 P223-P231 + P232-P280-P301 + P310-P370 + P378-P422	  
Natriummethanolat	H251-H314 P235 + P410-P280-P305 + P351 + P338-P310	 
Pentan	H225-H304-H336-H411 P210-P261-P273-P301 + P310- P331	   
Pyridin	H225-H302-H312-H332 P210-P280	 
Tetrahydrofuran	H225-H319-H335 P210-P261-P305 + P351 + P338	 
Toluol	H225-H304-H315-H336-H361d- H373 P210-P261-P281-P301 + P310- P331	  
<i>p</i> - Toluolsulfonsäure	H315-H319-H335 P261-P305 + P351 + P338	
Triethylsilan	H225-H412 P210-P273	

Trifluormethan- sulfonsäure	H302 + H312-H314 P280-P305 + P351 + P338-P310	
Trimethylsilan	H220, H280 P210, P377, P381, P403	
Trimethylsilylazid	H225-H301 + H311 + H331 P210-P261-P280-P301 + P310- P311	
Trimethylsilyl- chlorid	H225-H312-H314-H331-H335 P210-P261-P280-P305 + P351 + P338-P310	
Triphenylsilan	H315-H319-H335 P261-P305 + P351 + P338	
Triphenylzinn- hydrid	H301-H311-H331-H410 P261-P273-P280-P301 + P310- P311-P501	
Triphenylzinn- hydroxid	H301-H311-H315-H318-H330- H335-H351-H361d-H372-H410 P260-P273-P280-P284-P301 + P310-P305 + P351 + P338	

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Daniel Sieh
Geboren:	02.12.1979
Geburtsort	Rendsburg
Nationalität:	Deutsch

Anstellungsverhältnisse

01/2009-01/2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Hamburg
------------------------	---

Bildungsweg

seit Januar 2009	Promotionsstudium (Chemie) an der Universität Hamburg
Dezember 2008	Diplom Chemie
03/2001-12/2008	Chemiestudium an der Universität Hamburg
11/1999-11/2000	Zivildienst
Juli 1999	Abitur
08/1990-07/1999	Gesamtschule Eckernförde
08/1986-06/1990	Grundschule Ascheffel

Konferenzbeiträge

EUCOMC XVIII, 21.6.2009-25.6.2009
European Conference on Organometallic Chemistry
(Posterpresentation)
Göteborg, Sweden

Veröffentlichungen

4d vs. 5d - Reactivity and Fate of Terminal Nitrido Complexes of Rhodium and Iridium, Julia Schöffel, Nevena Šušnjar, Stefan Nüchel, Daniel Sieh, Peter Burger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4911-4915.

Synthesis of a chloro protected iridium nitrido complex, Daniel Sieh, Julia Schöffel, Peter Burger, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9512-9524.

Metal Ligand Electron Transfer in 4d and 5d Group 9 Transition Metal Complexes with Pyridine, Diimine Ligands, Daniel Sieh, Mandy Schlimm, Lars Andernach, Friedrich Angersbach, Stefan Nüchel, Julia Schöffel, Nevena Šušnjar, Peter Burger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 444-462.

Si-H Activation in an Iridium Nitrido Complex - Mechanistic and Theoretical Study, Daniel Sieh, Peter Burger, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 3971-3982.

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,

