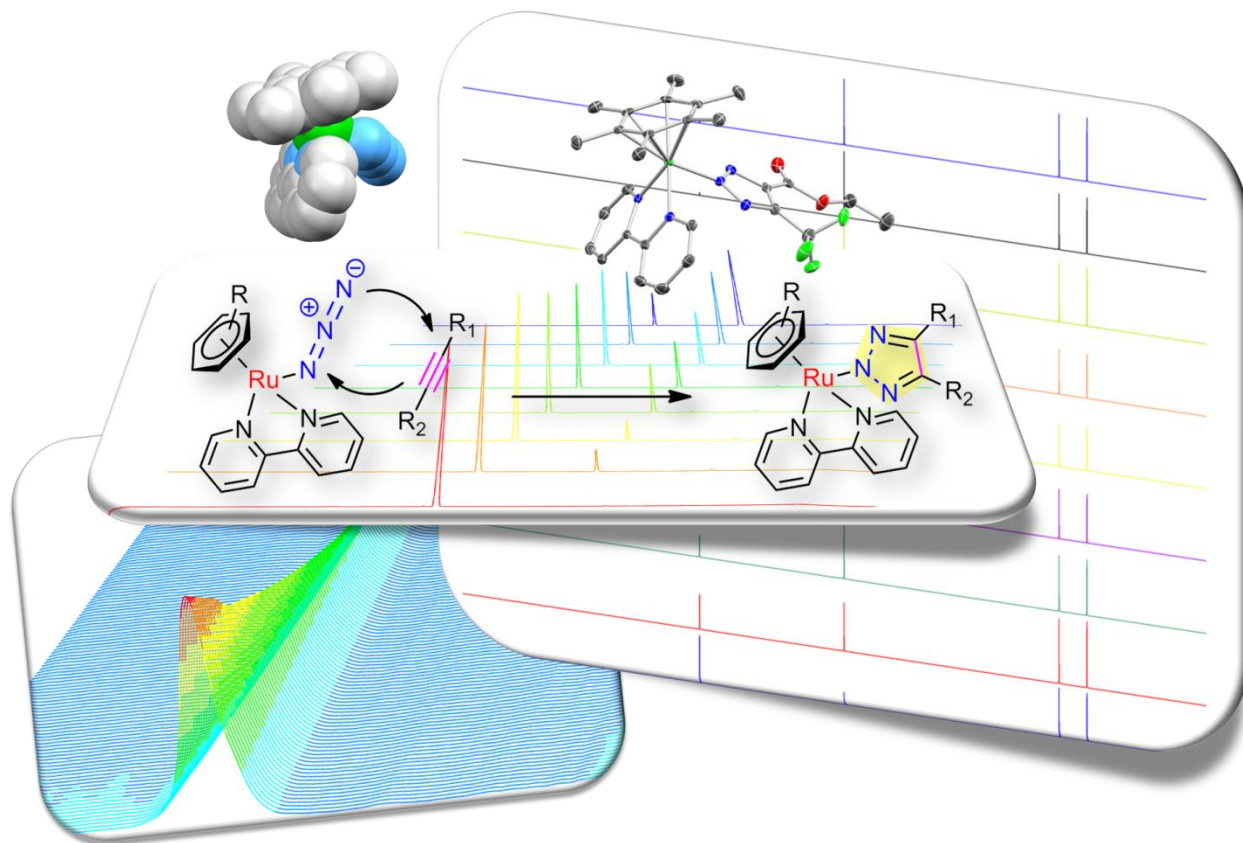


„iClick“-Reaktionen von Ru- und Rh-Azid-Komplexen
mit elektronenarmen Alkinen:
Regioselektivität, Stabilität und Kinetik



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Luisa Waag-Hiersch

Würzburg, 2016

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Schatzschneider

2. Gutachter: Prof. Dr. Anke Krüger

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

*„Mehr als die Vergangenheit interessiert mich die Zukunft, denn in
ihr gedenke ich zu leben.“*

Albert Einstein

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2012 bis Oktober 2016
am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg
unter Leitung von Prof. Dr. Ulrich Schatzschneider angefertigt.

Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle **Prof. Dr. Ulrich Schatzschneider** für das mir entgegen gebrachte Vertrauen, die jederzeit offene Tür und die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe promovieren zu dürfen.

Weiterhin möchte ich **Prof. Dr. Anke Krüger** für die Bereitschaft danken trotz ihres vollen Terminkalenders die Zweitbegutachtung meiner Arbeit zu übernehmen.

Außerdem möchte ich der gesamten Serviceabteilung des IAC danken, besonders **Marie-Luise Schäfer** und **Dr. Rüdiger Bertermann** für die Flut an Daten, die durch die NMR-Kinetikmessungen zustande gekommen sind.

Mein Dank gilt weiterhin dem AK Brixner für den Zugang zu dem IR-Spektrometer im PC-Praktikum, hierbei bedanke ich mich besonders bei **Belinda Böhm**, die mir bei allen Fragen rund um das Gerät zur Seite stand. Außerdem bedanke ich mich bei **Hans-Christian Schmitt** (AK Fischer) für die Einführung in das Gerät.

Weiterhin danke ich **Dr. Christoph Nagel** und **Dr. Alexandra Friedrich** für die Röntgenstrukturanalyse meiner Verbindungen.

Meinem ehemaligen Betreuer und Freund **Dr. Thomas Sowik** danke ich für das offene Ohr bei Problemen jeglicher Art. *Ich bin froh dich als Freund zu haben!*

Meinen Bachelorstudenten **Sven Eilbacher** und **Markus Voelkel**, die mich tatkräftig bei der Synthese unterstützt haben und so zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich ebenfalls recht herzlich danken. *Bleibt so wie ihr seid!*

Außerdem danke ich meiner Praktikantin **Carolin Scheitl**, die im Rahmen ihres Lehramt-Praktikums die IR-Kinetiken zusammen mit mir durchgeführt hat.

Der gesamten Arbeitsgruppe Schatzschneider die mich in der Zeit begleitet haben, meinen Dank, insbesondere Thomas, Christoph N., Pete, Sandesh, Vivian, Nilab, Patrick, Ib, Jan, beide Pauls, Joe, Nuria, Dominic, Florian, Christine und Luise für das angenehme Arbeitsklima.

Meinen Eltern, **Ilona und Reinhold**, und meiner Familie danke ich für den Beistand in allen Lebenslagen. *Ihr seid immer für mich da!*

Ein besonderes Dankeschön gilt meinem Mann **Thilo**, für seine Liebe und seine Unterstützung auf dem Weg in unsere gemeinsame Zukunft. *Ich liebe dich!*

Abkürzungsverzeichnis

ADIBO	Azadibenzocyclooctin
BCN-OH	(1R,8S,9s)-Bicyclo[6.1.0]non-4-yn-9-ylmethanol
bpy	2,2'-Bipyridin
bpym	2,2'-Bipyrimidin
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CuAAC	<i>copper-catalysed alkyne-azide cycloaddition</i>
<i>p</i> -cym	<i>p</i> -Cymol
DEAD	Diethylacetylendicarboxylat
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIFO	<i>difluorinated cyclooctyne</i>
DMAD	Dimethylacetylendicarboxylat
dppz	Dipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i>]phenazin
hmb	Hexamethylbenzol
HOMO	<i>highest occupied molecule orbital</i>
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
iClick	<i>inorganic click</i>
L-Cys	L-Cystein
L-Glu	L-Glutaminsäure
L-His	L-Histidin
L-Met	L-Methionin
LUMO	<i>lowest unoccupied molecule orbital</i>
ROS	<i>reactive oxygen species</i>
RuAAC	<i>ruthenium-catalysed alkyne-azide cycloaddition</i>
SPAAC	<i>strain-promoted alkyne-azide cycloaddition</i>

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Click-Chemie	1
1.2	Bioorthogonale Reaktionen	6
1.3	„iClick“-Reaktionen	8
1.3.1	„iClick“-Reaktionen mit Rutheniumazid-Komplexen	9
1.3.2	„iClick“-Reaktionen mit Rhodiumazid-Komplexen	12
2	Motivation	13
3	Ergebnisse und Diskussion	14
3.1	Synthese und Charakterisierung der Rutheniumazid-Komplexe	14
3.1.1	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$	14
3.1.2	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$	18
3.1.3	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpym})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$	26
3.1.4	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(p\text{-cym})(\text{dppz})]\text{PF}_6$	30
3.2	„iClick“-Reaktionen mit Rutheniumazid-Komplexen.....	34
3.2.1	„iClick“-Reaktionen mit $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{SOCF}_3$	34
3.2.2	„iClick“-Reaktionen mit $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$	40
3.2.3	„iClick“-Reaktionen mit $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpym})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$	46
3.2.4	„iClick“-Reaktionen mit $[\text{Ru}(\text{N}_3)(p\text{-cym})(\text{dppz})]\text{PF}_6$	48
3.3	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})]\text{CF}_3\text{SO}_3$	52
3.4	„iClick“-Reaktionen mit $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})]\text{CF}_3\text{SO}_3$	58
3.5	Stabilitätsuntersuchungen.....	61
3.6	Kinetik der „iClick“-Reaktion von Rutheniumazid-Komplexen.....	65
3.6.1	Untersuchung der Reaktionskinetik mittels HPLC.....	65
3.6.2	Untersuchung der Reaktionskinetik mittels IR-Spektroskopie.....	69
3.6.3	Untersuchung der Reaktionskinetik mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie	75
3.6.4	Untersuchung der Reaktivität von Metallazid-Komplexen gegenüber Alkin in Anwesenheit von Natriumazid.....	83
3.6.5	DFT-Rechnungen	85
4	Zusammenfassung und Ausblick	86
4.1	Deutsche Version	86
4.2	English version	89
5	Experimenteller Teil	92
5.1	Allgemeine Versuchsbedingungen und Messmethoden	92
5.2	Synthese und „iClick“-Reaktionen von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(p\text{-cym})]^+$	96

5.3	Synthese und "iClick"-Reaktionen von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})(p\text{-cym})]^+$	110
5.4	Synthese und "iClick"-Reaktionen von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(p\text{-cym})]^+$	119
5.5	Synthese und "iClick"-Reaktionen von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]^+$	128
5.6	Synthese und "iClick"-Reaktionen von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(p\text{-cym})(\text{dppz})]^+$	139
5.7	Synthese und "iClick"-Reaktionen von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpym})(p\text{-cym})]^+$	151
5.8	Synthese und "iClick"-Reaktionen von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy})]^+$	160
5.9	Synthese und "iClick"-Reaktionen von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})]^+$	171
5.10	Synthese und "iClick"-Reaktionen von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})]^+$	180
6	Anhang	183
	Literaturverzeichnis	185
	Selbstständigkeitserklärung	188

1 Einleitung

1.1 Click-Chemie

Zu Beginn des 21. Jahrhunderts führte *Sharpless* den Begriff der „Click-Chemie“ ein, der eine Klasse von besonders effizienten, selektiven und modularen Reaktionen charakterisiert.^[1] Kriterien dafür, sind ein stereospezifischer Verlauf, um das Auftreten von Nebenprodukten zu unterbinden, eine hohe Ausbeute und eine einfache Isolation des Produktes, möglichst durch nicht-chromatographische Methoden. Des Weiteren sollten Click-Reaktionen unter milden Reaktionsbedingungen ablaufen, unempfindlich gegenüber Wasser und Sauerstoff sein und in nicht-toxischen, leicht zu entfernenden Lösemitteln, idealerweise Wasser, ablaufen.^[1]

Zu den Click-Reaktionen zählen beispielsweise nukleophile Substitutionen, insbesondere Ringöffnungsreaktionen von Epoxiden oder Aziridinen und Additionen an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen, wie Epoxidierungen oder Dihydroxylierungen. Am prominentesten sind jedoch in diesem Kontext Cycloadditionen wie die Diels-Alder-Reaktion oder 1,3-dipolare Cycloadditionen.^[1-2] Letztere gehen zurück auf die von *Huisgen* entwickelte 1,3-dipolare Cycloaddition von organischen Aziden mit Alkinen zu 1,4- und 1,5-Triazolen (**Abb. 1.1**).^[3]

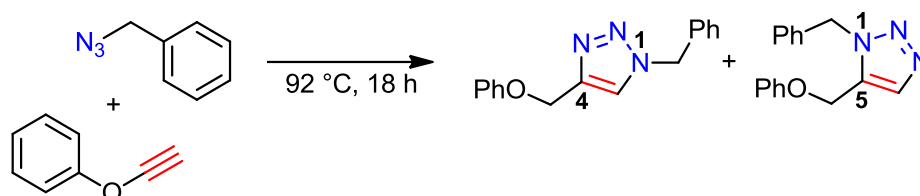


Abb. 1.1: Die 1,3-dipolare Azid-Alkin-Cycloaddition nach Huisgen liefert ein Gemisch der regioisomeren 1,4- und 1,5-Triazole.

Diese [3+2]-Cycloaddition ist aufgrund der hohen thermodynamischen Triebkraft und der fehlenden Kreuzreaktivität gegenüber vielen chemischen Funktionalitäten ein effizienter Weg um Molekülbausteine zu verknüpfen.^[4-5] Die 1,3-dipolare Cycloaddition verläuft über eine konzertierte Bildung zweier σ -Bindungen. Entscheidend für den Verlauf und die Geschwindigkeit der Reaktion sind die relativen Energien des HOMO (*highest occupied molecule orbital*) und des LUMO (*lowest unoccupied molecule orbital*) (**Abb. 1.2**).^[6]

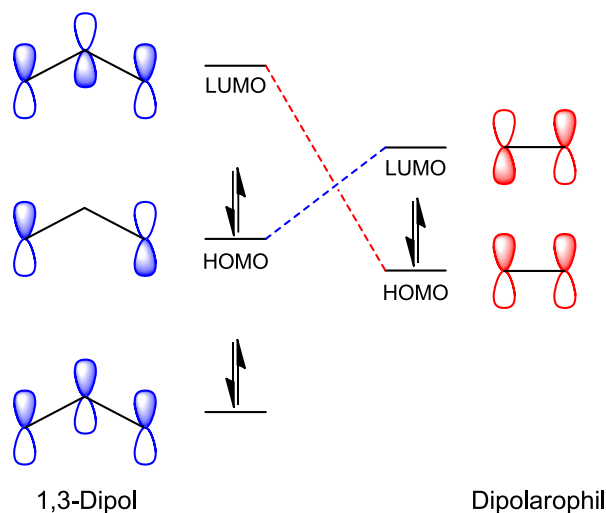


Abb. 1.2: Relative HOMO-LUMO-Energien der Reaktionspartner der Azid-Alkin-Cycloadditionen. Für elektronenreiche 1,3-Dipole und elektronenarme Dipolarophile interagieren $\text{HOMO}_{\text{Dipol}}\text{-LUMO}_{\text{Dipolarophil}}$ (---), für elektronenarme 1,3-Dipole und elektronenreiche Dipolarophile $\text{LUMO}_{\text{Dipol}}\text{-HOMO}_{\text{Dipolarophil}}$ (---).^[6]

Die Energien des HOMO und LUMO der jeweiligen Reaktionspartner lassen sich außerdem durch Einführung von elektronenziehenden beziehungsweise elektronenschiebenden Substituenten absenken oder anheben (**Abb. 1.3**).^[7]

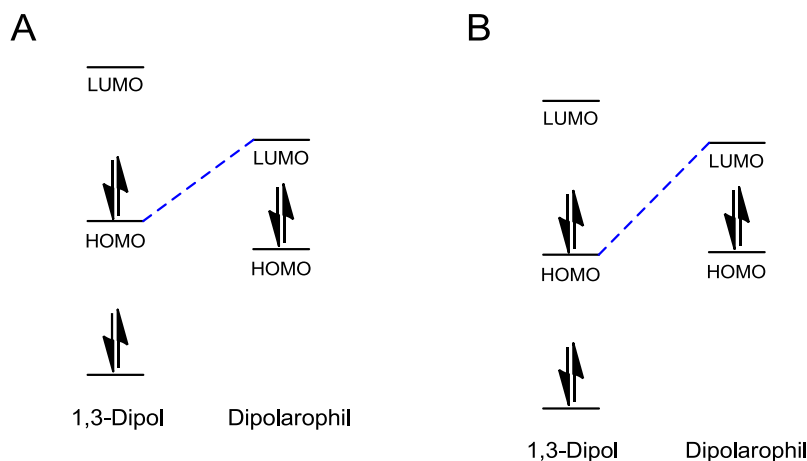


Abb. 1.3: Veränderung des HOMO-LUMO-Abstands von 1,3-Dipol und Dipolarophil gegenüber (A) nach Einführung elektronenziehender Substituenten am 1,3-Dipol (B).

Aufgrund des geringen HOMO-LUMO-Abstands von Azid und Alkin liefert die 1,3-dipolare Cycloaddition nach Huisgen zwei Regioisomere. Dies ist auf die Wechselwirkung des $\text{HOMO}_{\text{Azid}}$ mit dem $\text{LUMO}_{\text{Alkin}}$ und $\text{LUMO}_{\text{Azid}}$ mit $\text{HOMO}_{\text{Alkin}}$ zurückzuführen (**Abb. 1.2**).^[8]

Die Verwendung von Kupfer(I) als Katalysator in der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Aziden mit Alkinen liefert dagegen ausschließlich das 1,4-Regioisomer (**Abb. 1.4**) und öffnete so eine Fülle von neuen Anwendungsmöglichkeiten.^[3-4, 9-10]

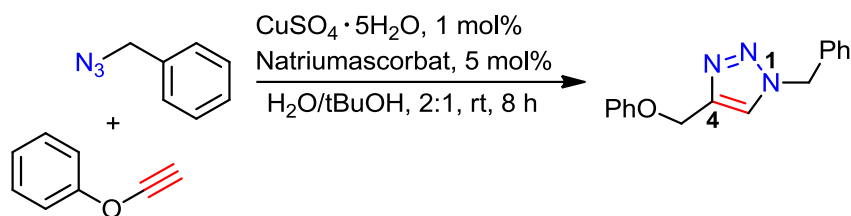


Abb. 1.4: Die Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition liefert ausschließlich das 1,4-Regioisomer.

Die Durchführbarkeit in wässrigem Medium sowohl bei niedrigen (0 °C) als auch bei hohen (160 °C) Temperaturen und die Unempfindlichkeit gegenüber Säuren und Basen in einem breiten pH-Bereich von 4 – 12 machen die Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin Cycloaddition (*Cu-catalysed azide-alkyne cycloaddition*, CuAAC) interessant für die Verwendung in der organischen Synthese sowie der Material- und Oberflächenchemie.^[3-4, 11-12] Der Mechanismus erfolgt schrittweise, wobei die Aktivierung des Azids und des Alkins die Mitwirkung zweier verschiedener Kupferzentren erfordert (**Abb. 1.5**).^[4, 13]

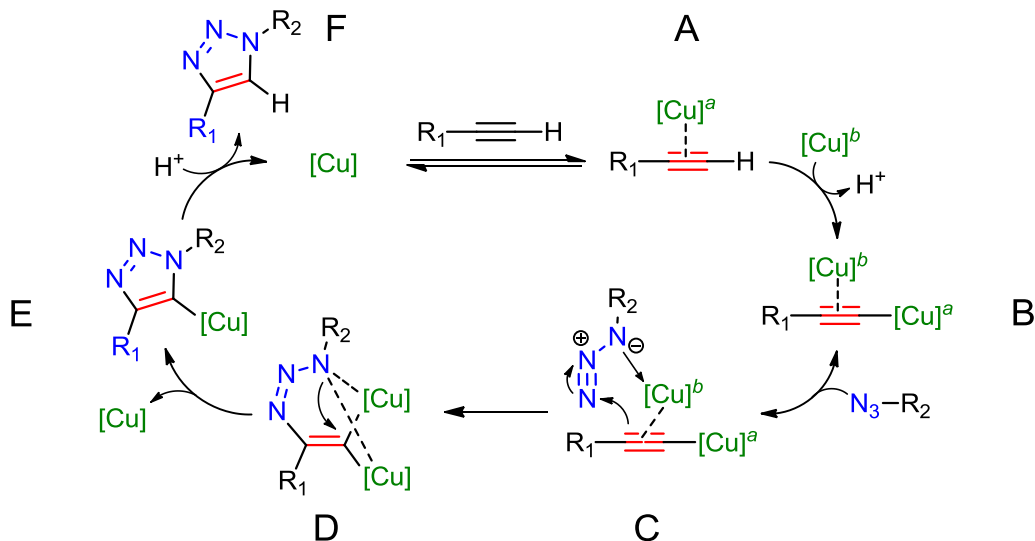


Abb. 1.5: Vorgeschlagener Mechanismus für die CuAAC unter Beteiligung zweier Kupferzentren.^[13]

Zunächst koordiniert ein Kupfer-Atom über eine π -Bindung an das Alkin (**Abb. 1.5A**). Nach Freisetzung eines Protons wandert das Kupfer-Ion dann in die *end-on*-Position und bildet eine σ -Acetylid-Kupferspezies. Anschließend koordiniert ein zweites Kupfer-Atom *side-on* an das Alkin und bildet das aktive Intermediat (**Abb. 1.5B**). Im folgenden Schritt koordiniert das Azid an das *side-on*-gebundene Kupferzentrum und es kommt zur Bildung der C-N-Bindung

durch nukleophilen Angriff des β -Kohlenstoffatom auf das terminale Stickstoffatom des Azids (**Abb. 1.5C**). Dieser Schritt bestimmt die Regioselektivität. Schließlich erfolgt der Ringschluss durch nukleophilen Angriff des proximalen Stickstoffs am α -Kohlenstoff unter Eliminierung eines Kupferatoms (**Abb. 1.5D**) und die Eliminierung des 1,4-Triazols durch Protonierung unter Rückbildung des Kupfer-Katalysators (**Abb. 1.5F**).^[13] Durch Wärmeflusskalorimetrie während der Reaktion von stabilem, mononuklearem σ -gebundenem Kupfer(I)acetylid mit stöchiometrischer Menge an organischem Azid in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Kupfer(I)-Katalysators konnte der Mechanismus belegt werden. Hierbei führt die Umsetzung der Reaktionspartner ohne Katalysator nicht zum Cycloadditionsprodukt, während die Umsetzung mit Katalysator das entsprechende Triazol ergibt.^[13] Außerdem konnte durch quantitative LC-MS-Untersuchung der Reaktion von Benzylazid mit Phenylacetylen bei verschiedenen Konzentrationen an Kupfer(I) die Geschwindigkeitskonstanten bezüglich der drei Komponenten bestimmt werden. Hierbei zeigte sich, dass die Reaktion mit katalytischen Mengen Kupfer unabhängig von der Azid- und Alkinkonzentration einer Reaktion zweiter Ordnung folgt.^[4]

Einen alternativen Zugang zu 1,5-Triazolen beziehungsweise 1,4,5-Triazolen bietet die Ruthenium(II)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (*Ru-catalysed azide-alkyne cycloaddition*, RuAAC), wobei Katalysatoren des Typs $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{L})_2]$ verwendet werden (**Abb. 1.6**). Als Liganden werden Triphenylphosphin oder Cyclooctadien genutzt, die relativ schwach an das Rutheniumzentrum gebunden sind und leicht durch Azid und Alkin ausgetauscht werden können.^[8, 14-15]

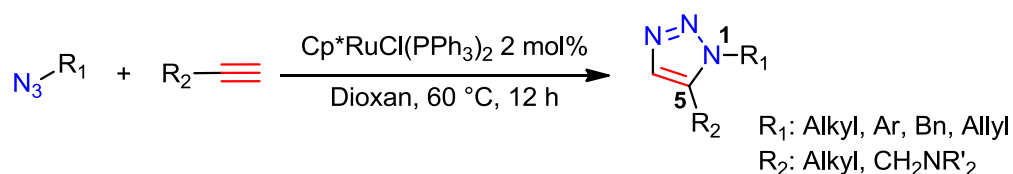


Abb. 1.6: Die Ruthenium(II)-katalysierte Azid-Alkin Cycloaddition liefert ausschließlich das 1,5-Regioisomer.

Diese Reaktion lässt sich wie die CuAAC in einem relativ großen Temperaturbereich durchführen (bis 110 °C) und ist unempfindlich gegenüber Sauerstoff. Aprotische Lösemittel sind gegenüber protischen bevorzugt, da die Reaktion in letzteren zu Ausbeuteverlusten und Nebenprodukten führt.^[8]

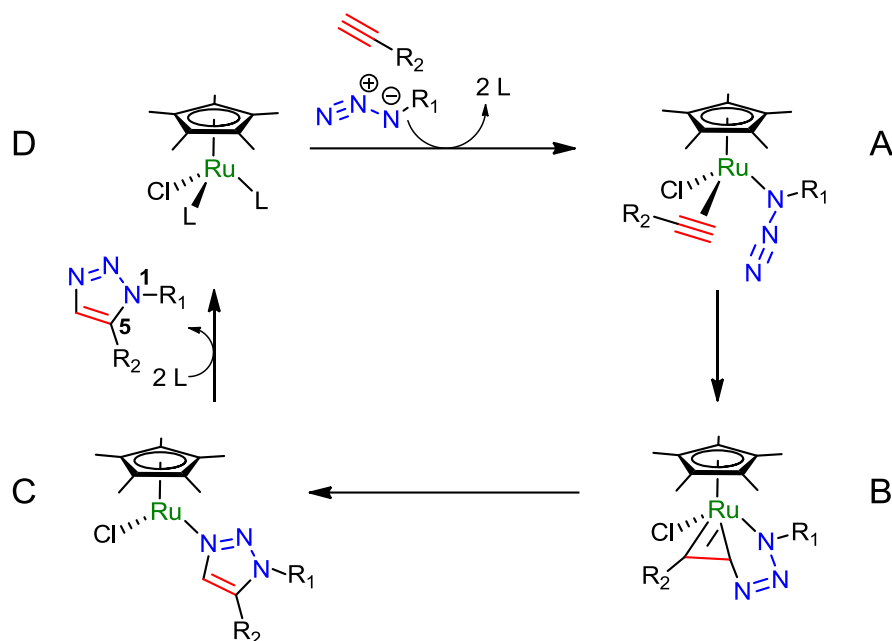


Abb. 1.7: Vorgeschlagener Mechanismus der RuAAC über einen Ruthenazyklus als Zwischenstufe.^[8]

Im ersten Schritt des Katalysezyklus werden die beiden Liganden L durch das Alkin und das Azid ersetzt, wobei der aktivierte Ruthenium-Azid-Komplex entsteht. Dabei ist das Alkin *side-on* gebunden, während das Azid über das proximale Stickstoffatom koordiniert ist (**Abb. 1.7A**). In einer oxidativen Kupplung bildet sich dann ein Ruthenazyklus (**Abb. 1.7B**), wobei dieser Schritt die Regioselektivität des gesamten Katalysezyklus bestimmt. Die Ausbildung der C-N-Bindung erfolgt dann zwischen dem elektronegativeren und sterisch weniger gehinderten Kohlenstoffatom des Alkins und dem terminalen Stickstoffatom des Azids. Anschließend bildet sich durch reduktive Eliminierung ein Ruthenium-Triazolatkomplex in dem das Metall N3-koordiniert ist (**Abb. 1.7C**), welcher unter Rückbildung des Ruthenium-Katalysators 1,5-Triazol eliminiert, wenn die beiden Liganden L wieder an das Metall binden (**Abb. 1.7D**).^[8]

1.2 Bioorthogonale Reaktionen

Die regioselektive Funktionalisierung von Bio(makro)molekülen erfordert Reaktionen, die mit einem biologischen System weder interagieren noch interferieren. Bestimmte funktionelle Gruppen, wie Azide oder Alkine, sind unter physiologischen Bedingungen inert, kommen nicht in der Natur vor, lassen sich selektiv miteinander verknüpfen und sind nicht-toxisch gegenüber Zellen und Organismen. Derartige Reaktionen bezeichnet man daher auch als bioorthogonal.^[16-17] So wurde zum Beispiel die Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) verwendet um funktionalisierte Viren zu markieren, Proteine *in vitro* und *in vivo* zu modifizieren oder Azidgruppen in Lipiden und Nukleinsäuren zu markieren (Abb. 1.8).^[18-19]

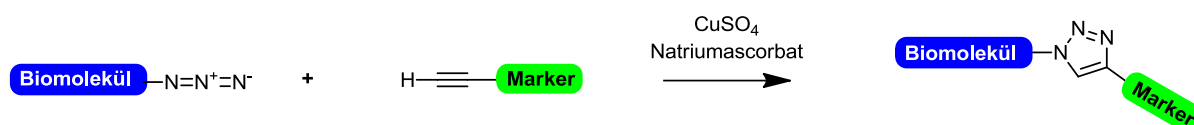


Abb. 1.8: Bioorthogonale [3+2] Cycloaddition eines Azid-funktionalisierten Biomoleküls mit einem Alkin-modifizierten Marker. Das terminale Alkin wird durch Cu(I) aktiviert und geht unter physiologischen Bedingungen eine Cycloaddition zum Triazol-Linker ein.^[20]

Jedoch sind die Anwendungsmöglichkeiten der CuAAC aufgrund der Toxizität von Kupfer(I) beschränkt, da letzteres reaktive Sauerstoff-Spezies (*reactive oxygen species*, ROS) bildet.^[20-22] Bereits in den 1960er Jahren hatte Wittig die Reaktion von Cyclooctin mit Phenylazid zu den entsprechenden Triazolen untersucht.^[23] Die Triebkraft dieser spannungsinduzierten Azid-Alkin Cycloaddition (*strain-promoted azide-alkyne cycloaddition*, SPAAC) basiert auf der Deformation der C≡C-Dreifachbindung und der daraus resultierenden Ringspannung (Abb. 1.9). Darauf aufbauend konnte die Arbeitsgruppe von Bertozzi eine Zelloberfläche mit Azid-funktionalisierten Glycanen ohne cytotoxische Effekte mit einem Cyclooctin-funktionalisiertem Marker modifizieren.^[20, 24-25]

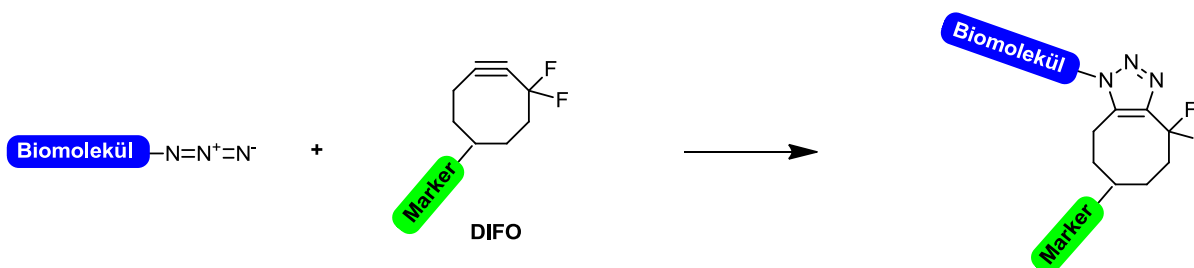


Abb. 1.9: Ein Azid-markiertes Biomolekül reagiert in einer spannungsinduzierten [3+2] Cycloaddition mit einem funktionalisierten Cyclooctin.^[20]

Die Herausforderung bei dieser Reaktion liegt unter anderem in der Geschwindigkeit der Reaktion bei Raumtemperatur und unter physiologischen Bedingungen.^[26-27] So führt die Verwendung von Cyclooctin in Abwesenheit eines Kupferkatalysators zu einer 52-fachen Verringerung der Reaktionsrate ($k = 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) im Vergleich zur CuAAC. Durch Einführung eines *gem*-Difluorsubstituenten in α -Position zur $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung kann die Reaktionsrate im Vergleich zu Cyclooctin jedoch um einen Faktor 60 gesteigert werden ($k = 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Abb. 1.10).^[20, 26]

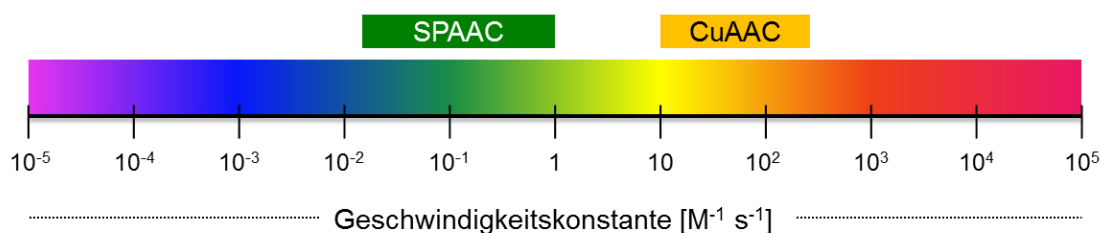


Abb. 1.10: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der CuAAC und SPAAC.

Die Geschwindigkeit der CuAAC ist hängt außerdem von der Kupferionenkonzentration ab.^[18]

Der Grund für die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit des difluorsubstituierten Cyclooctins (DIFO) liegt in der verringerten Energie des Alkin-LUMOs, was zu einem geringeren Energieabstand im Vergleich zum Azid-HOMO führt (Abb. 1.11).^[26]

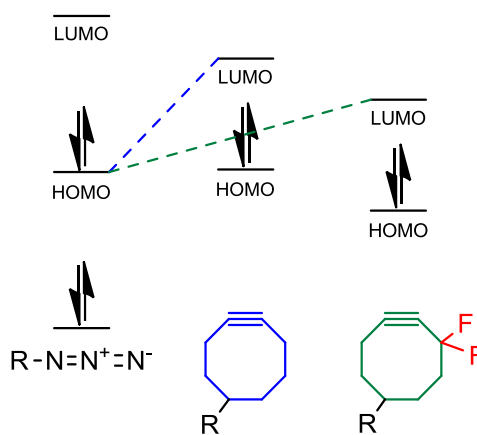


Abb. 1.11: Veränderung des HOMO-LUMO-Abstands von $\text{HOMO}_{\text{Azid}}\text{-LUMO}_{\text{Cyclooctin}}$ und $\text{HOMO}_{\text{Azid}}\text{-LUMO}_{\text{DIFO}}$.

1.3 „iClick“-Reaktionen

Der Begriff „iClick“ für die anorganische Variante der Azid-Alkin Cycloaddition wurde von Veige geprägt und bezeichnete zunächst die Cycloaddition eines metallkoordinierten Azids mit einem metallkoordinierten Acetylid. Dabei bindet das Gold-Ion, welches das Azid koordinierte, über das Stickstoffatom N1 des Triazolats, während das zweite Gold-Ion in *end-on*-Position an die C=C-Doppelbindung koordiniert (**Abb. 1.12**).^[28]

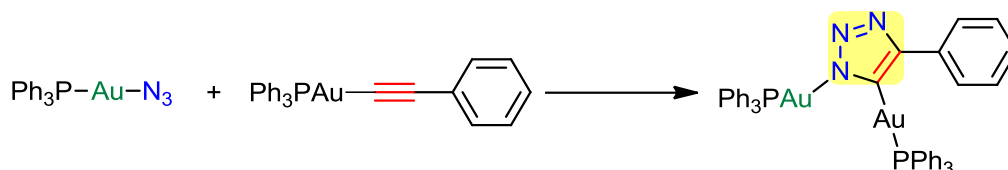


Abb. 1.12: Reaktion von Triphenylphosphingold(I)azid mit Triphenylphosphingold(I)phenylacetylid zu 4-Phenyl-1,5-bis-triphenylphosphingold(I)-1,2,3-triazolats.

Nicht nur die Cycloaddition von metallkoordinierten reaktiven Gruppen miteinander, sondern auch an organische Alkine beziehungsweise organische Azide stellt ein aktuelles Forschungsgebiet dar.^[29] So können beispielsweise Dendrimere, Polymere, Nanopartikeloberflächen und Bio(makro)moleküle mit funktionellen (Organo)metallkomplexen verknüpft werden.^[30-31] Ein Beispiel aus der Arbeitsgruppe Schatzschneider ist die katalysatorfreie Cycloaddition von $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{CO})_3]$ mit 2,3-disubstituiertem Oxanorbornadien, einem „maskierten“ Alkin-Derivat, das über eine Amidbindung mit Phenylalanin verknüpft ist. In dem bei Raumtemperatur entstehenden Biokonjugat ist das resultierende Triazolats über das Stickstoffatom N2 an das Metallzentrum gebunden (**Abb. 1.13**).^[31]

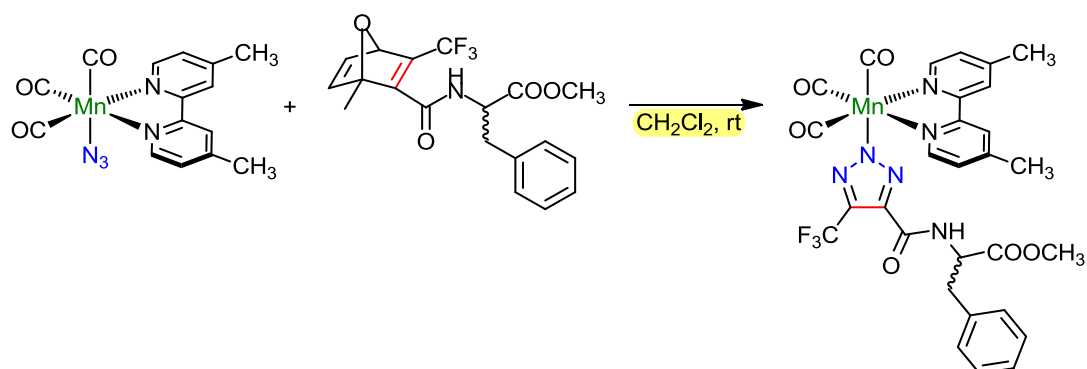


Abb. 1.13: Katalysatorfreie „iClick“-Reaktion von $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{CO})_3]$ mit 2,3-disubstituiertem Oxanorbornadien zu einem Phenylalanin-Biokonjugat.^[31]

In den meisten Fällen führt die „iClick“-Reaktion von Metall-koordinierten Aziden mit Alkinen zu N2-koordinierten Triazolaten, wobei man hierbei davon ausgeht, dass das N2-Produkt die thermodynamisch stabilere Spezies ist und das kinetische N1-Produkt zu letzterem isomerisiert (**Abb. 1.14**). Zurückzuführen ist die Bildung des N2-Produktes auf die geringere sterische Hinderung. Aber auch elektronische Faktoren wie die Substituenten am Alkin spielen eine Rolle bei der Bildung des N1-oder N2-Produktes.^[30, 32-33]

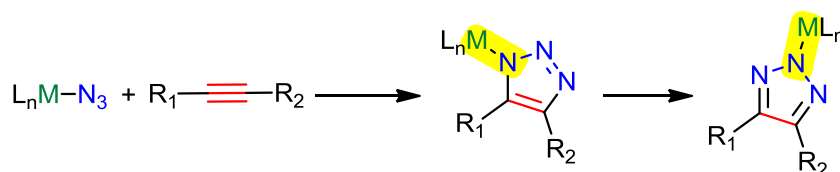


Abb. 1.14: Allgemeines Schema zur Bildung und Isomerisierung des N1-Cycloadditionsproduktes zum thermodynamisch stabileren N2-Produkt.^[30]

1.3.1 „iClick“-Reaktionen mit Rutheniumazid-Komplexen

Die Anwendung von Rutheniumverbindungen ist ausgesprochen vielfältig. Insbesondere in der organischen Synthese werden diese als Katalysatoren zur Olefinmetathese (Grubbs-Katalysator)^[34] oder asymmetrischen Hydrierung von β -Keto-Estern eingesetzt.^[35-37] Allerdings werden Rutheniumverbindungen aufgrund ihres Ligandenaustauschs, der erreichbaren Oxidationszahlen und der Fähigkeit in einigen biologisch relevanten Molekülen Eisen zu imitieren, kritisch diskutiert.^[38] In klinischen Studien befinden sich NAMI-A, welches die Bildung von Metastasen in einigen Tumormodellen inhibiert ohne dabei cytotoxische Effekte zeigt sowie KP1019, welches Antitumoraktivität hat und zur Apoptose führt (**Abb. 1.15**).^[39]

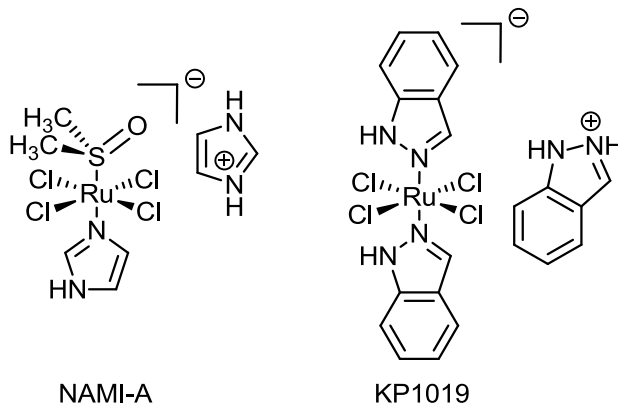
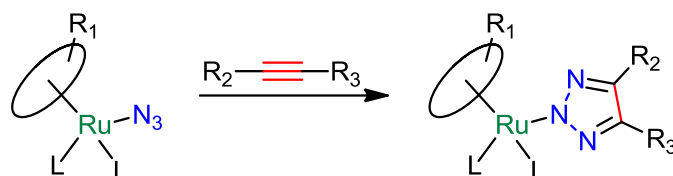


Abb. 1.15: Biologisch aktive Rutheniumverbindung NAMI-A und KP1019.^[39]

Oktaedrische Rutheniumazid-Verbindungen der generellen Formel $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{aren})(\text{L},\text{L})]^+$ können ausgehend von der entsprechenden Chloridkomplexen durch Ligandenaustausch mit Natriumazid hergestellt werden.^[37, 40]



Aren	Ligand (L,L)	Alkin	
Indenyl/ Cp*	Ethylenbis(diphenylphosphin) (dppe)	$\text{R}_2=\text{R}_3=\text{COOCH}_3$	[40]
	Methylenbis(diphenylphosphin) (dppm)	$\text{R}_2=\text{R}_3=\text{COOCH}_3$	
Hexamethylbenzol/ p-Cymol	L1:	$\text{R}_2=\text{R}_3=\text{COOCH}_3$ / $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{COOEt}$	
	L2:	$\text{R}_2=\text{R}_3=\text{COOCH}_3$ / $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{COOEt}$	[37]
	L3: $\text{L}_2: \text{R}_4 = \text{Me}$ $\text{L}_3: \text{R}_4 = \text{Ph}$	$\text{R}_2=\text{R}_3=\text{COOCH}_3$ / $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{COOEt}$	

Abb. 1.16: Literaturbekannte Synthesen von Arenrutheniumazidkomplexe mit *P,P*- beziehungsweise *O,O*-Chelatliganden und deren Cycloadditionsprodukte.^[30, 37, 40]

Die Azid-Alkin-Cycloaddition erfolgt dann unter Zugabe eines Überschusses an Alkin bei Raumtemperatur ohne Kupfer als Katalysator. Alle diese bisher erhaltenen strukturell charakterisierten Triazolot-Komplexe weisen eine des Metalls N_2 -Koordination auf.^[37, 40] Die Azid-Alkin-Cycloaddition des biorelevanten Rutheniumazid-Komplex $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{S},\text{S},\text{S})(\text{N},\text{N})]$, der an ein Staurosporin-Analog koordiniert ist, mit Cyclooctin-Derivaten wurde von Meggers untersucht (**Abb. 1.17**).^[41]

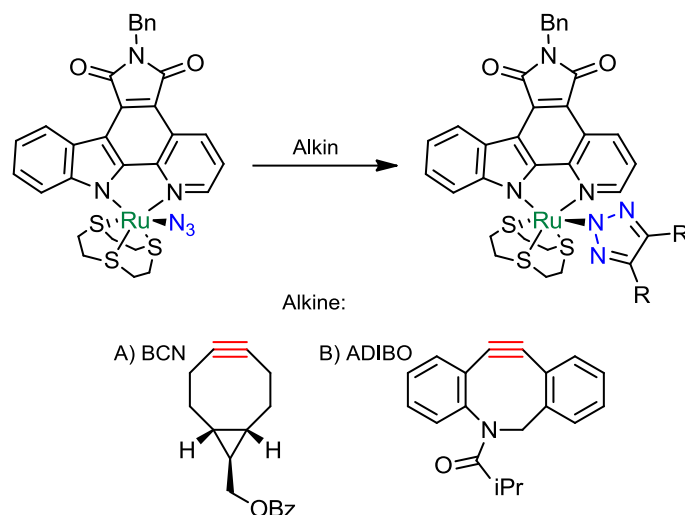


Abb. 1.17: Cycloaddition der Rutheniumazidverbindung $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{S},\text{S},\text{S})(\text{N},\text{N})]$ mit A) BCN und B) ADIBO.^[41]

Die erhaltenen Triazolot-Komplexe weisen wiederum alle eine N2-Koordination auf. Außerdem wurden kinetische Untersuchungen durchgeführt, in denen die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung mittels HPLC bestimmt wurden. Als Vergleich diente Benzylazid, welches ebenfalls mit den Cyclooctin-Derivaten umgesetzt wurde.^[41]

Tab. 1.1: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten für die SPAAC von Benzylazid beziehungsweise $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{S},\text{S},\text{S})(\text{N},\text{N})]$ mit den Cyclooctin-Derivaten BCN und ADIBO.^[41]

Azid	Alkin	Lösemittel	k_2 [$\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$]
$[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{S},\text{S},\text{S})(\text{N},\text{N})]$	BCN	DMF	$2.7 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{S},\text{S},\text{S})(\text{N},\text{N})]$	ADIBO	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMF}$ 2:1	$6.9 \cdot 10^{-2}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{N}_3$	BCN	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMF}$ 2:1	$5.7 \cdot 10^{-2}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{N}_3$	ADIBO	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMF}$ 2:1	$4.0 \cdot 10^{-1}$

Sowohl der Rutheniumazidkomplex als auch Benzylazid reagieren deutlich schneller mit ADIBO als mit BCN. Das mit zwei Benzolringen annelierte ADIBO reagiert etwa sechsmal schneller mit Benzylazid als mit dem Rutheniumazidkomplex, während BCN etwa 200mal schneller mit Benzylazid reagiert als mit dem Metallazid.^[41]

1.3.2 „iClick“-Reaktionen mit Rhodiumazid-Komplexen

Wie auch Rutheniumverbindungen werden Rhodiumkomplexe in der Katalyse^[42], beispielsweise für die Hydrierung (Wilkinson-Katalysator)^[43] oder C-H-Aktivierung^[44] eingesetzt. Halbsandwichverbindungen des Rhodiums, welche Polypyridyl-Liganden tragen, weisen außerdem DNA-interkalierende Wirkung auf.^[45]

Die bisher einzige mononukleare Halbsandwichazidverbindung des Rhodiums, die eine Cycloaddition eingeht, wurde von Singh hergestellt.^[42] Verbindungen des Typs $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{L},\text{L})]$, mit *N,O*- oder *O,O*-Chelatliganden können ausgehend von dimeren $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2$ auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt werden. Die Umsetzung des Dimers mit Natriumazid in Aceton führt zu einem Dimer mit $\mu_{1,1}$ -verbrückten Aziden, welches dann durch Umsetzung mit dem jeweiligen Chelatliganden zu mononuklearen Azidkomplexen führen. Eine weitere Methode ist die Umsetzung des Dimers $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2$ mit dem jeweiligen Chelatliganden und anschließender Umsetzung mit Natriumazid in Ethanol. Die mononuklearen Azidkomplexe mit den Chelatliganden 2-Quinaldinato (quinto) und Tropolonato (tpn) gehen eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) beziehungsweise Diethylacetylendicarboxylat (DEAD) in Ethanol oder Dichlormethan bei Raumtemperatur ein, was zur Bildung der jeweiligen Triazolatkomplexe führt (Abb. 1.18).^[42] Durch Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{triazolato}^{\text{COOEt},\text{COOEt}})(\text{quinto})]$ konnte die N2-Koordination des Triazolates an das Rhodiumatom bestätigt werden.

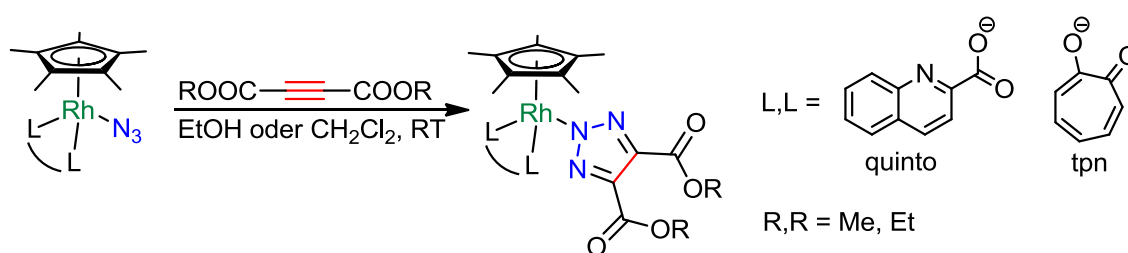


Abb. 1.18: Cycloaddition von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{L},\text{L})]$ mit Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) beziehungsweise Diethylacetylendicarboxylat (DEAD) zu den entsprechenden Triazolatkomplexen.^[42]

2 Motivation

Anorganische Click-Reaktionen (engl. *inorganic click*, „iClick“) zwischen Metall-Azid-Komplexen und elektronenarmen Alkinen stellen einen schnellen Zugang zu strukturell vielfältigen Triazolatkomplexen dar. In diesem Kontext war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, die „iClick“-Reaktion von Ruthenium-Azid-Komplexen der allgemeinen Formel $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{aren})(\text{L-L})]^+$ mit bidentaten Stickstoffliganden sowie Rhodium-Azid-Komplexen der allgemeinen Formel $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})]^+$ mit unterschiedlich substituierten 2,2'-Bipyridin-Coliganden und elektronenarmen Alkinen wie Dimethylacetylendicaboxylat (DMAD) und 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester zu untersuchen. Insbesondere sollte die Geschwindigkeit der „iClick“-Reaktion von Ruthenium-Azid-Komplexen in Abhängigkeit von funktionellen Gruppen in 4- und 4'-Position am Bipyridin-Ligand sowie Variation des Aren-Liganden (Hexamethylbenzol vs. *p*-Cymol) bestimmt und dafür verschiedene analytische Methoden (HPLC, IR-Spektroskopie in Lösung und ^{19}F NMR-Spektroskopie) verglichen werden. Da Triazolate prinzipiell über die N1-, N2- oder N3-Stickstoffatome an ein Metallzentrum binden können, sollte ein besonderes Augenmerk auch auf die Untersuchung der Regioselektivität gerichtet werden. Des Weiteren sollte die Stabilität der resultierenden Verbindungen unter biorelevanten Bedingungen untersucht werden. Neben der Stabilität in saurem und schwach basischem Milieu ist dabei insbesondere der mögliche Ligandenaustausch mit funktionellen Gruppen in Aminosäureseitenketten von Bedeutung. Damit sollte die Eignung der „iClick“-Reaktion für die Funktionalisierung von Bio(makro)molekülen untersucht werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Charakterisierung der Rutheniumazid-Komplexe

Im folgenden Kapitel wird die Synthese und Charakterisierung von Rutheniumazid-Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{aren})(\text{L},\text{L})]^+$ mit bidentaten Stickstoffliganden diskutiert. Hierbei sollte der Einfluss der Aren-Liganden (*p*-Cymol vs. Hexamethylbenzol) auf die elektronische Struktur der Komplexe und den Verlauf der „iClick“-Reaktion mit elektronenarmen Alkinen untersucht werden. Außerdem sollte der Effekt einer Variante des bidentaten Liganden untersucht werden. Dafür wurden neben 2,2'-Bipyridin und auch 4,4'-disubstituierte Derivate des 2,2'-Bipyridin, Bipyrimidin (bpym) und Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin (dppz) als weitere Liganden ausgewählt.

3.1.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$

Die Synthese des Rutheniumazidkomplexes (**3-2**) verlief ausgehend vom kommerziell erhältlichem Dichloro(hexamethylbenzol)ruthenium(II)-Dimer durch Spaltung mit 2,2'-Bipyridin (bpy) über den Rutheniumchloridkomplex (**3-1**). Dieser wurde mit Silbertrifluormethansulfonat versetzt, um den Chlorid-Liganden auszufällen, und dann Natriumazid zugefügt, um **3-2** zu erhalten.

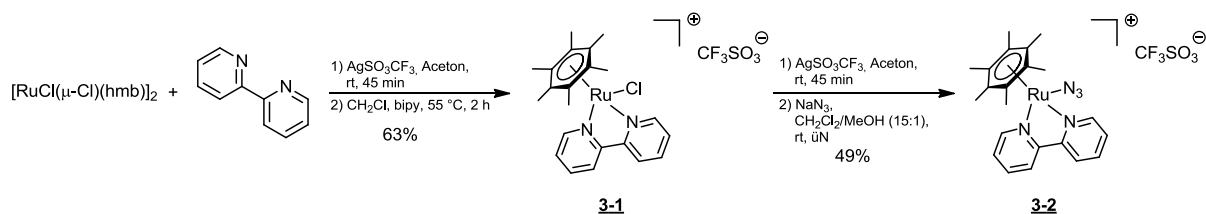


Abb. 3.1: Zweistufige Synthese des Ruthiumazid-Komplexes **3-2**.

Dafür wurde das Dichloro(hexamethylbenzol)ruthenium(II)-Dimer in Aceton gelöst und unter Lichtausschluss mit Silbertrifluormethansulfonat 45 min bei Raumtemperatur gerührt.^[46] Das entstandene Silberchlorid wurde abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Anschließend wurde der rot-orange Feststoff in Dichlormethan gelöst und mit 2,2'-Bipyridin 2 h bei 55 °C gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum eingedunstet und mit Diethylether versetzt. Zur vollständigen Kristallisation wurde die Suspension bei –20 °C gelagert. Das Produkt konnte durch Filtration als oranger Feststoff in moderater Ausbeute von 63% erhalten werden (**Abb. 3.1**).

Das ^1H NMR-Spektrum von **3-1** zeigt insgesamt fünf Signale, wobei vier davon im aromatischen und ein weiteres in aliphatischen Bereich liegen. Im aromatischen Bereich befinden sich zwei Dubletts bei 8.85 und 8.29 ppm mit Integralen von jeweils 2H. Außerdem befindet sich bei 8.12 ppm ein Dublett vom Triplet und bei 7.73 ppm ein Dublett vom Dublett mit einer Intensität von ebenfalls 2H. Ein Singulett mit einem Integral von 18H liegt bei 2.05 ppm (**Abb. 3.2**).

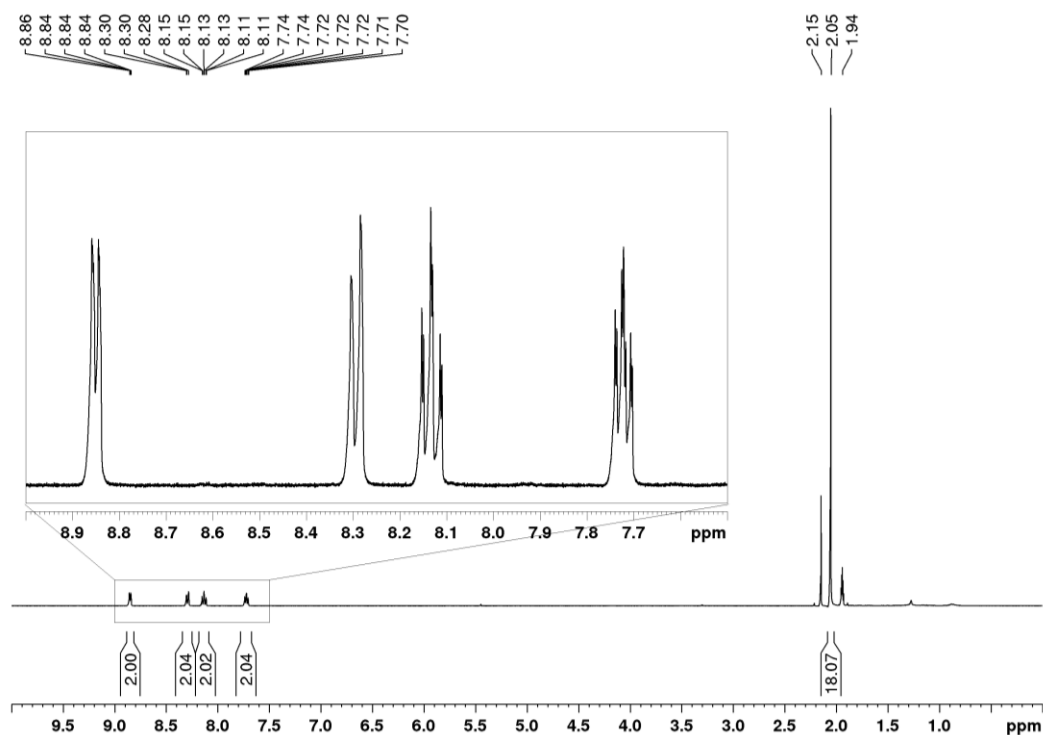


Abb. 3.2: ^1H NMR-Spektrum (400.40 MHz, Acetonitril- d_3) von **3-1**.

Das Dublett bei 8.85 ppm mit $^3J = 5.6$ Hz sowie das Dublett vom Dublett vom Dublett bei 7.73 ppm mit $^3J = 7.5$ Hz, 5.7 Hz und $^4J = 1.4$ Hz sind aufgrund der Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen gegenüber dem freien Bipyridin-Liganden den H6/H6'- und H5/H5'-Atomen des Bipyridin-Liganden zuzuordnen, wobei das H6/H6'-Signal aufgrund der Nähe zum Stickstoff-Atom zu noch höheren Resonanzfrequenzen verschoben ist. Aufgrund der symmetrischen Koordination sind die Verschiebungen für beide Hälften des Bipyridin-Liganden (beispielsweise H6 und H6') identisch. Die H3/H3'- und H4/H4'- Signale befinden sich bei 8.29 ppm mit $^3J = 8.0$ Hz und 8.12 ppm mit $^3J = 8.1$ Hz und $^4J = 1.6$ Hz. Das Singulett bei 2.05 ppm mit einem Integral von 18H stammt von den sechs chemisch äquivalenten Methylgruppen des Hexamethylbenzols. Das ^{13}C NMR-Spektrum von **3-1** zeigt insgesamt sieben Signale im Bereich von 15 - 155 ppm. Fünf davon liegen im aromatischen Bereich zwischen 155.69 und 124.38 ppm. Zwei weitere Signale befinden sich bei 96.92 und 15.84 ppm.

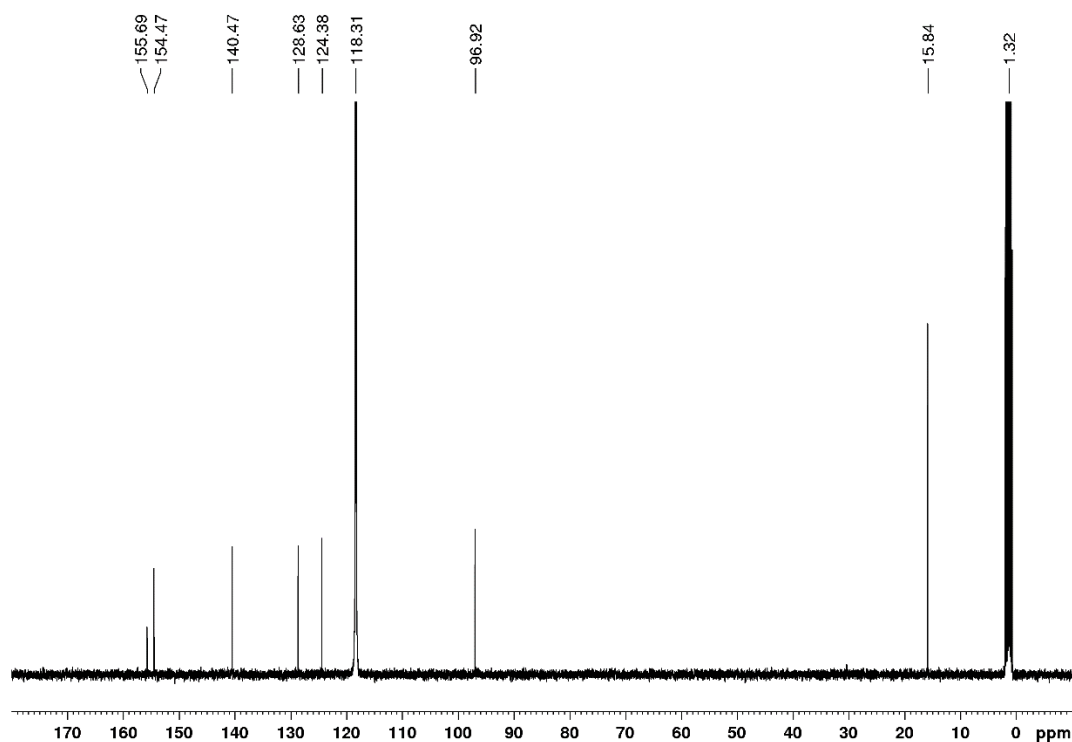


Abb. 3.3: ^{13}C -NMR Spektrum (100.68 MHz, Acetonitril- d_3) von **3-1**.

Die Signale im aromatischen Bereich zwischen 155.69 und 124.38 ppm lassen sich aufgrund der geringen Intensität den Kohlenstoffatomen des Bipyridins zuordnen. Das Signal bei 155.69 ppm rührt von den äquivalenten quartären C2- und C2'-Atomen des Bipyridins her. Die Signale bei 155.47, 140.47, 128.63 und 124.38 ppm sind den C6/6'-, C4/4'-, C5/5'- und C3/3'-Atomen zuzuordnen. Die Signale des Hexamethylbenzol-Liganden sind bei 96.92 und 15.84 ppm zu finden, wobei das zu höheren Resonanzfrequenzen verschobene den sechs quartären Kohlenstoffatomen zuzuordnen ist, das bei 15.84 ppm den sechs Methylgruppen.

Ausgehend von **3-1** wurde der Rutheniumazidkomplex **3-2** durch Chloridabstraktion mit Silbertrifluormethansulfonat, analog zum ersten Syntheseschritt von **3-1**^[45], und anschließender Umsetzung mit Natriumazid hergestellt (Abb. 3.1). Der Feststoff, der nach Umsetzung mit Silbertrifluormethansulfonat verbleibt, wurde in Dichlormethan/Methanol (15:1, v/v) gelöst und unter Lichtausschluss über Nacht bei Raumtemperatur mit Natriumazid gerührt. Die Suspension wurde erneut über Celite filtriert und anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung von **3-2** erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol (20:1, v/v) als Laufmittel. Danach wurde das Produkt in Dichlormethan gelöst und die organische Phase mit Wasser gewaschen, um mögliche Reste von Natriumazid zu entfernen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat und Entfernung des Lösemittels konnte **3-2** als oranger Feststoff in 49% Ausbeute erhalten werden.

^1H NMR- und ^{13}C NMR-Spektren der Verbindung **3-2** zeigen im Vergleich zum Ausgangsmaterial **3-1** nur marginale Veränderungen in der Lage der Signale der Bipyridin- und Hexamethylbenzol-Liganden und sind daher nicht gezeigt. Das IR-Spektrum von **3-2** weist starke Banden bei 2023 und 1257 cm^{-1} auf. Außerdem zeigt es mittelstarke Banden bei 1602, 1441 und 1027 cm^{-1} sowie schwache Banden bei 3078 und 2360 cm^{-1} .

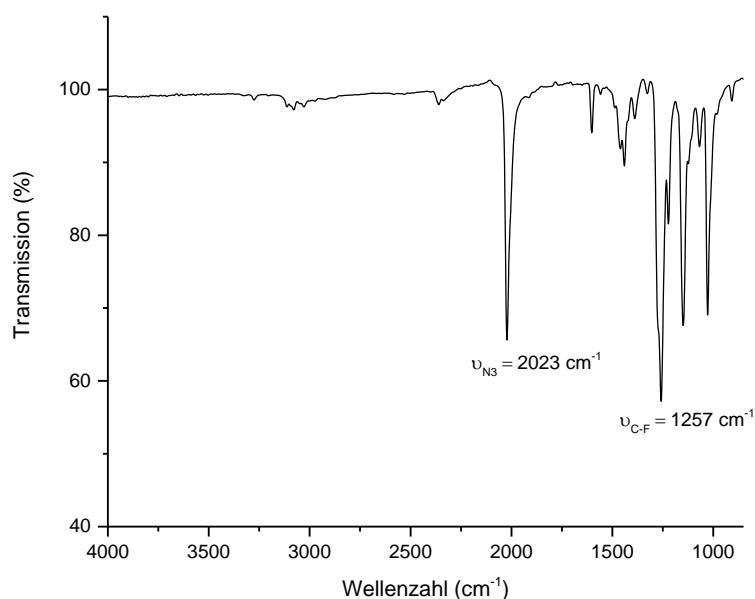


Abb. 3.4: ATR IR-Spektrum von **3-2**.

Die dominante Bande bei 2023 cm^{-1} ist der Azid-Valenzschwingung zuzuordnen, die im Vergleich zu organischen Aziden und dem Azid-Ion in anorganischen Salzen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist. Außerdem können die C-F-Valenzschwingung bei 1257 cm^{-1} und die S=O-Valenzschwingung des Trifluormethansulfonat-Anions bei 1027 cm^{-1} beobachtet werden. Das ESI-MS von Verbindung **3-2** zeigte ein Signal bei $m/z = 462.1223$ Da, dessen Masse der kationischen Einheit $[\text{M}-\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$ entspricht.

3.1.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$

Ausgangspunkt für alle folgenden Synthesen ist das Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)-Dimer (**3-3**), welches durch Erhitzen einer Lösung aus Rutheniumtrichlorid-Hydrat und α -Phellandren in Ethanol für 4 h hergestellt wurde.^[47] Durch Abkühlen der Lösung mit anschließender Lagerung bei 4 °C konnte das Produkt als rote Kristalle in einer Ausbeute von 91% (bezogen auf α -Phellandren) erhalten werden (**Abb.3.5**).

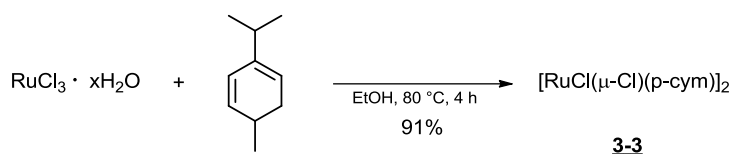


Abb. 3.5: Synthese von **3-3**.

Das ^1H NMR-Spektrum zeigt zwei Dubletts bei 5.47 und 5.34 ppm, ein Septett bei 2.92 ppm, ein Singulett bei 2.15 ppm und ein Dublett bei 1.28 ppm im Intensitätsverhältnis von 2:2:1:3:6 (**Abb. 3.6**).

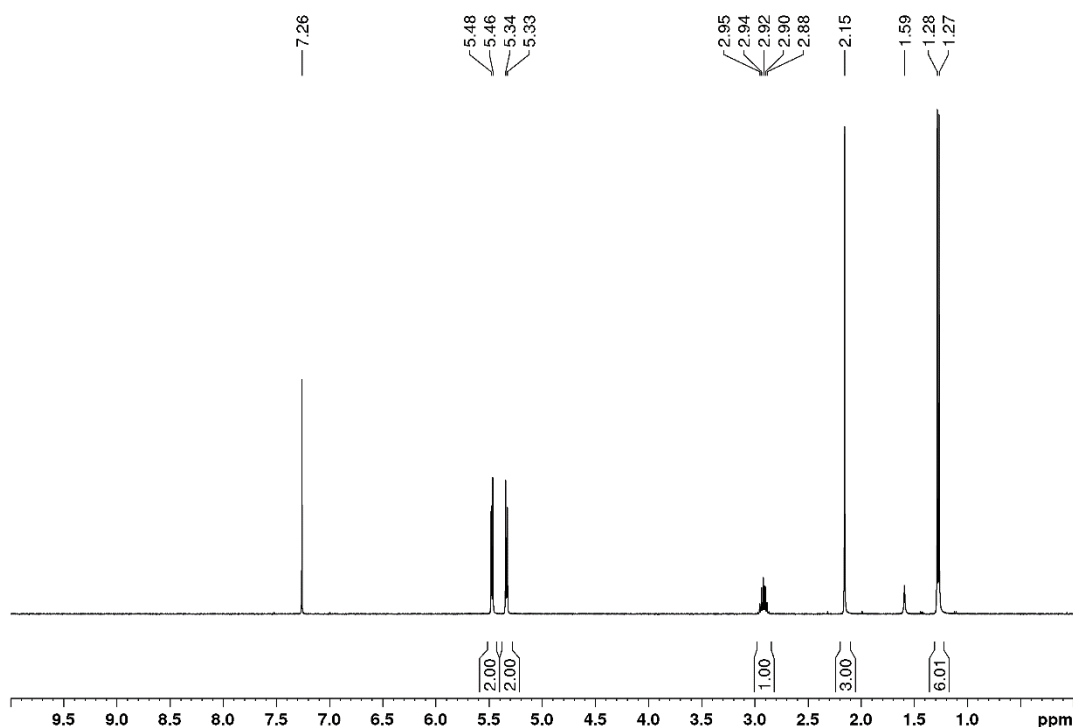


Abb. 3.6: ^1H NMR-Spektrum (400.40 MHz, CDCl_3) von **3-3**.

Die beiden Dubletts bei 5.47 und 5.34 ppm mit $^3J = 6.0$ Hz lassen sich den insgesamt vier Wasserstoff-Atomen in 2/6- und 3/5-Position am Benzolring zuordnen. Der Isopropyl-CH-Gruppe ist das Septett bei 2.92 mit $^3J = 7.0$ Hz und den beiden Methylgruppen das Dublett bei 1.28 ppm mit $^3J = 6.9$ Hz zuzuordnen. Die in *para*-Position zur Isopropylgruppe liegende Methylgruppe am Aromaten ruft das Singulett bei 2.15 ppm hervor.

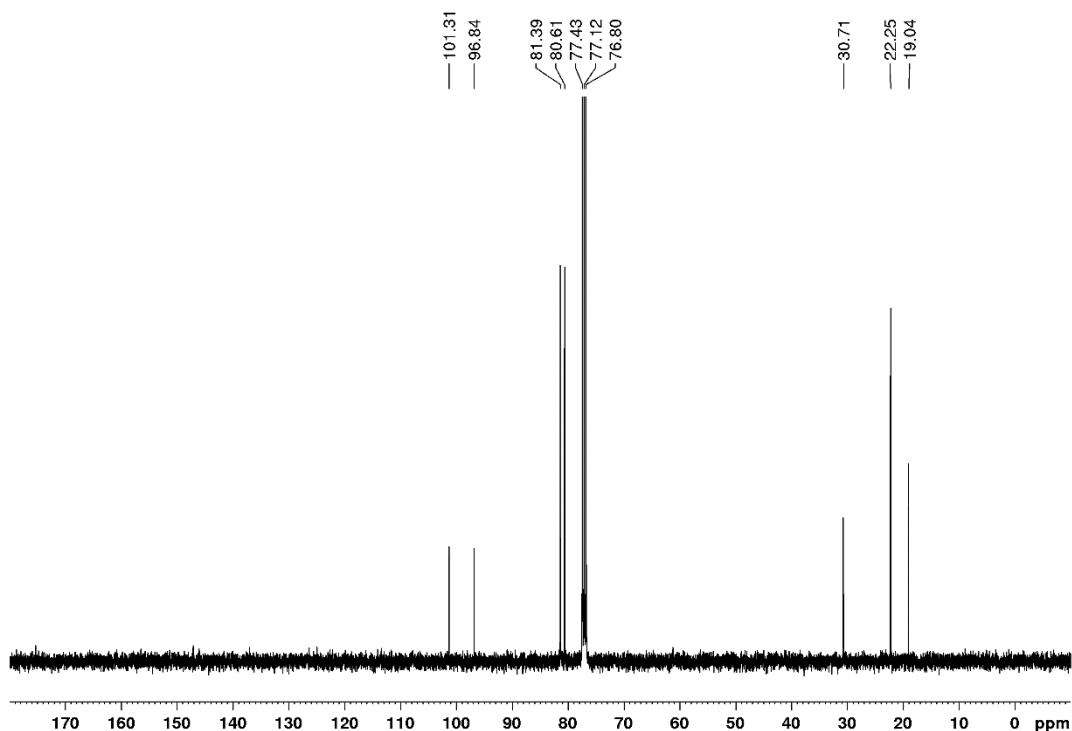


Abb.3.7: ^{13}C NMR-Spektrum (100.68 MHz, CDCl_3) von **3-3**.

Das ^{13}C NMR-Spektrum weist insgesamt sieben Signale bei 101.31, 96.84, 81.39, 80.61, 30.71, 22.25 und 19.04 ppm auf (Abb. 3.7). Die Signale bei 101.31 und 96.84 ppm sind den beiden quartären Kohlenstoffatomen in 1- und 4-Position am Benzolring zuzuordnen. Außerdem lassen sich die Signale bei 81.39 und 80.61 ppm den äquivalenten 2/6- und 3/5-Kohlenstoffatomen des Benzolrings zuordnen. Die Signale der Isopropylgruppe befinden sich bei 30.71 (CH) und 22.25 (CH_3) ppm. Bei 19.0 ppm findet man das Signal der Methylgruppe in *para*-Position am Aromaten. Ausgehend vom Dimer **3-3** wurden dann die Chloridkomplexe **3-4**, **3-6**, **3-8** durch Umsetzung mit 2,2'-Bipyridin (bpy)^[48-49], 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin ($\text{bpy}^{\text{OCH}_3,\text{OCH}_3}$)^[50] und 4,4'-Bis(methoxycarbonyl)-2,2'-bipyridin ($\text{bpy}^{\text{COOCH}_3,\text{COOCH}_3}$)^[50] hergestellt (Abb. 3.8).

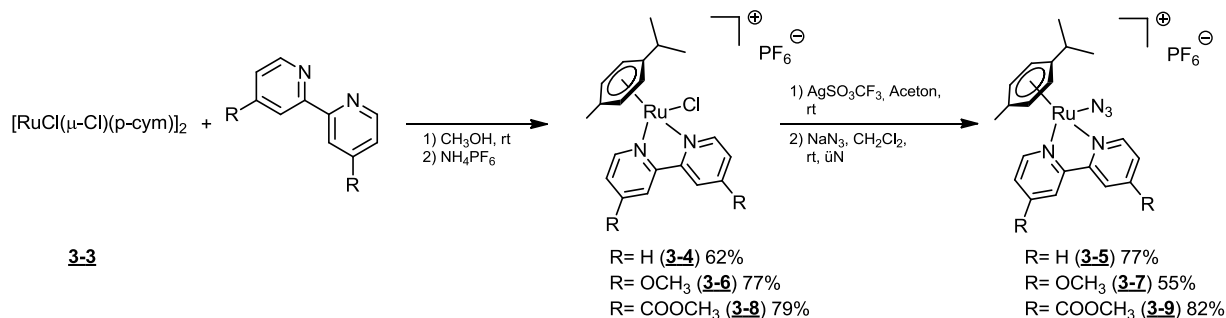


Abb.3.8: Synthese der Azid-Komplexe **3-5**, **3-7**, **3-9** aus den Ruthenium-Chloridverbindungen **3-4**, **3-6**, **3-8**.

Zu einer Lösung aus **3-3** in Methanol wurde festes 2,2'-Bipyridin gegeben und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Die rot-orange Lösung wurde dann mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumhexafluorophosphat in Wasser versetzt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 62% erhalten. Analog konnten die Verbindungen **3-6** als gelber Feststoff in 77% Ausbeute und **3-8** als oranger Feststoff in 79% Ausbeute erhalten werden. Allerdings wurde dafür die Reaktionszeit von 10 h auf 3 h verkürzt und die Verbindungen zur Vervollständigung der Kristallisation über Nacht bei -20 °C gelagert.

Das ^1H NMR-Spektrum von **3-4** zeigt vier Signale im aromatischen Bereich bei 9.31 bis 7.67 ppm, außerdem zwei Dubletts bei 5.90 und 5.70 ppm. Im aliphatischen Bereich lassen sich ein Septett bei 2.63 ppm, ein Singulett bei 2.15 ppm und ein Dublett bei 1.01 ppm beobachten (**Abb. 3.9**).

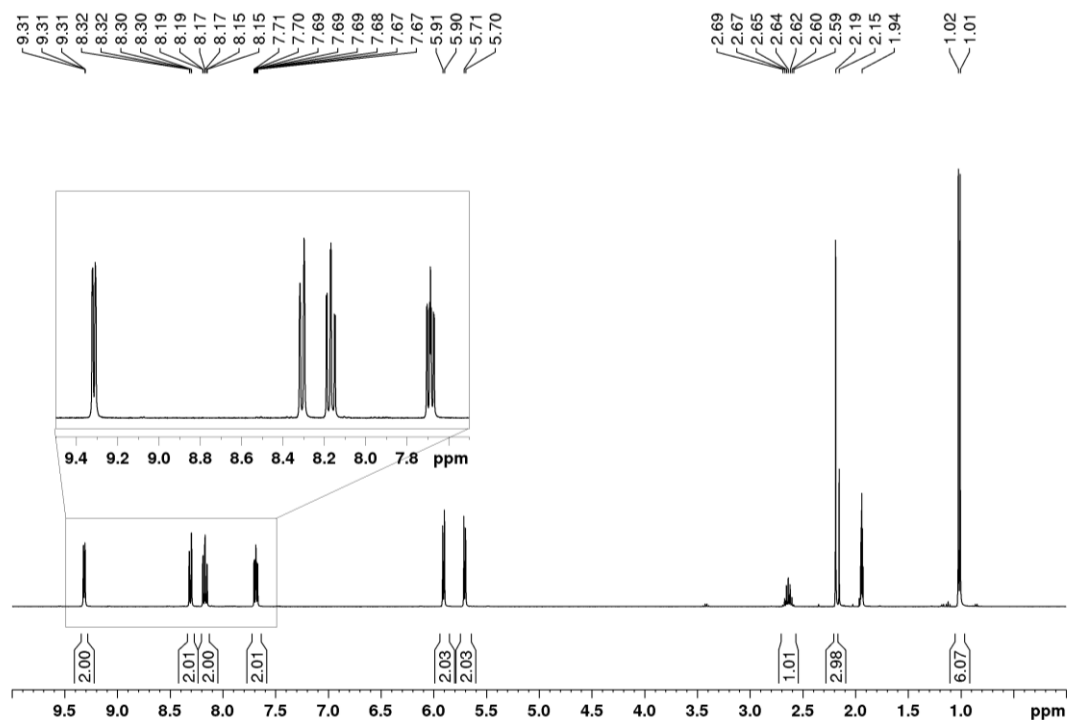


Abb. 3.9: ^1H NMR-Spektrum (400.40 MHz, $\text{Acetonitril-}d_3$) von **3-4**.

Die vier Signale im Bereich von 9.31 bis 7.67 ppm sind den Signalen des Bipyridin-Liganden zuzuordnen, wobei die beiden Dubletts bei 9.31 ppm mit $^3J = 5.7$ Hz und 8.31 ppm mit $^3J = 7.8$ Hz von den H6/H6' und H3/H3'-Protonen herrühren. Das Dubletts vom Tripletts bei 8.17 ppm mit $^3J = 7.8$ Hz und $^4J = 1.4$ Hz und das Dublett vom Dublett vom Dublett bei 7.69 ppm mit $^3J = 7.5$ Hz, 5.7 Hz und $^4J = 1.4$ Hz lassen sich den H5/H5'- und H4/H4'-Atomen des Bipyridin zuordnen. Die beiden Dubletts bei 5.90 und 5.70 ppm mit $^3J = 6.4$ Hz sind den insgesamt vier Wasserstoff-Atomen am Benzolring zuzuordnen. Die Isopropylgruppe ruft das Septett bei 2.63 mit $^3J = 6.8$ Hz (CH) und das Dublett bei 1.01 ppm

mit $^3J = 6.8$ Hz (CH_3) hervor. Die in *para*-Position zur Isopropylgruppe am Ring lokalisierte Methylgruppe ruft das Singulett bei 2.15 ppm hervor. Im Vergleich zu **3-3** sind die Protonen am Benzolring um etwa 0.4 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Das Signal der Methylreste der Isopropylgruppe bei 1.02 ppm verschiebt sich im Vergleich zu **3-3** um 0.27 ppm zu niedrigeren Resonanzfrequenzen, während das Signal der Methin-Gruppe bei 2.63 ppm um 0.48 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben ist. Die ^1H NMR-Spektren von **3-6** und **3-8** zeigen im Wesentlichen das gleiche Signalmuster wie **3-4** (Abb. 3.10).

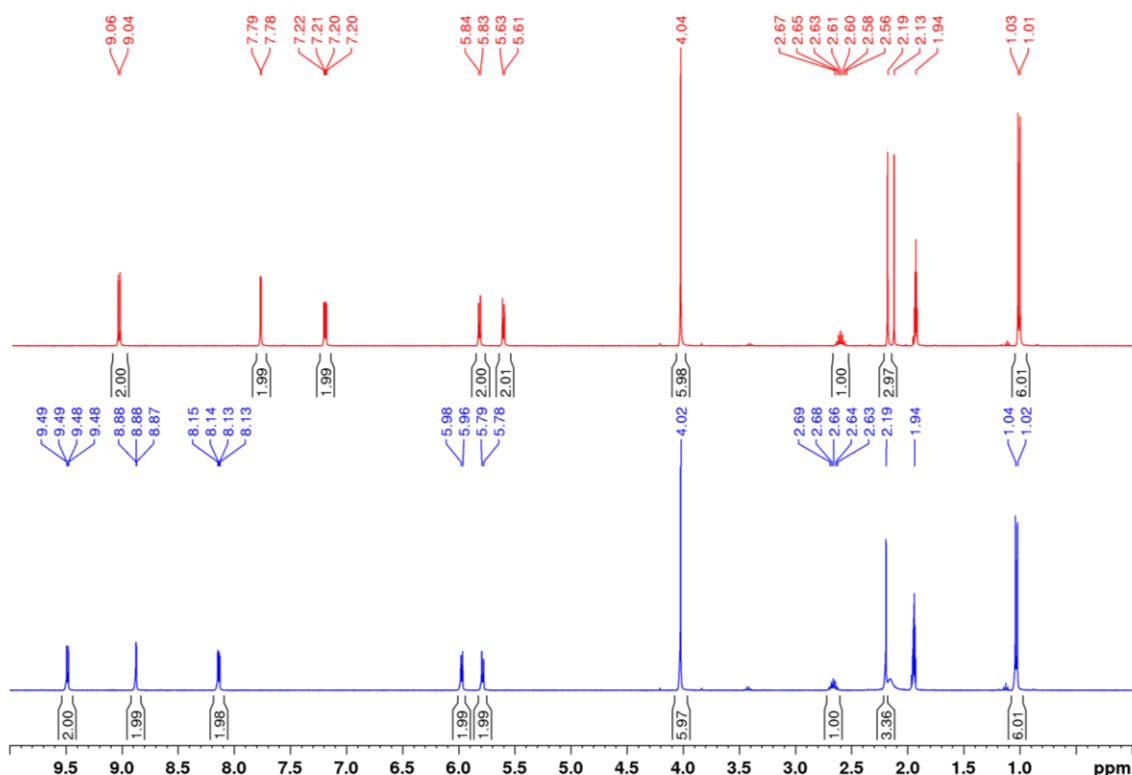


Abb. 3.10: ^1H -NMR Spektrum (400.40 MHz, Acetonitril- d_3) von **3-6** (rot) und **3-8** (blau).

Da diese Komplexe 4,4'-disubstituierte Bipyridin-Liganden enthalten, fehlen die Signale der H4/H4'-Atome. Die Resonanzen der Methylgruppen des 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridins ($\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3}$) und des 4,4'-Bis(methoxycarbonyl)-2,2'-bipyridins ($\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3}$) findet man bei 4.04 bzw. 4.02 ppm. Außerdem sind die H3/H3'-, H5/H5'- und H6/H6'-Signale von **3-6** zwischen 0.26 und 0.53 ppm zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Der Einfluss der elektronenschiebenden Substituenten im 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin erstreckt sich auch auf die Protonensignale des Benzolrings und führt zu einer Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfrequenzen um 0.07 ppm, während die Signale der Methyl- und Isopropylgruppe nahezu unverändert bleiben. Durch den elektronenschiebenden Substituenten im Bis(methoxycarbonyl)-2,2'-bipyridin verschieben sich die H3/H3'-, H5/H5'- und H6/H6'-

Signale sowie die Protonensignale am Benzolring von **3-8** um 0.07 bis 0.44 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen. Die Signale der Substituenten am Benzolring zeigen dagegen auch hier kaum eine Veränderung. Das ^{13}C NMR-Spektrum von **3-4** zeigt zwölf Signale, fünf davon im aromatischen Bereich zwischen 156.46 bis 124.75 ppm. Außerdem sind sieben Signale im Bereich von 106.06 bis 18.88 ppm zu finden (**Abb. 3.11**).

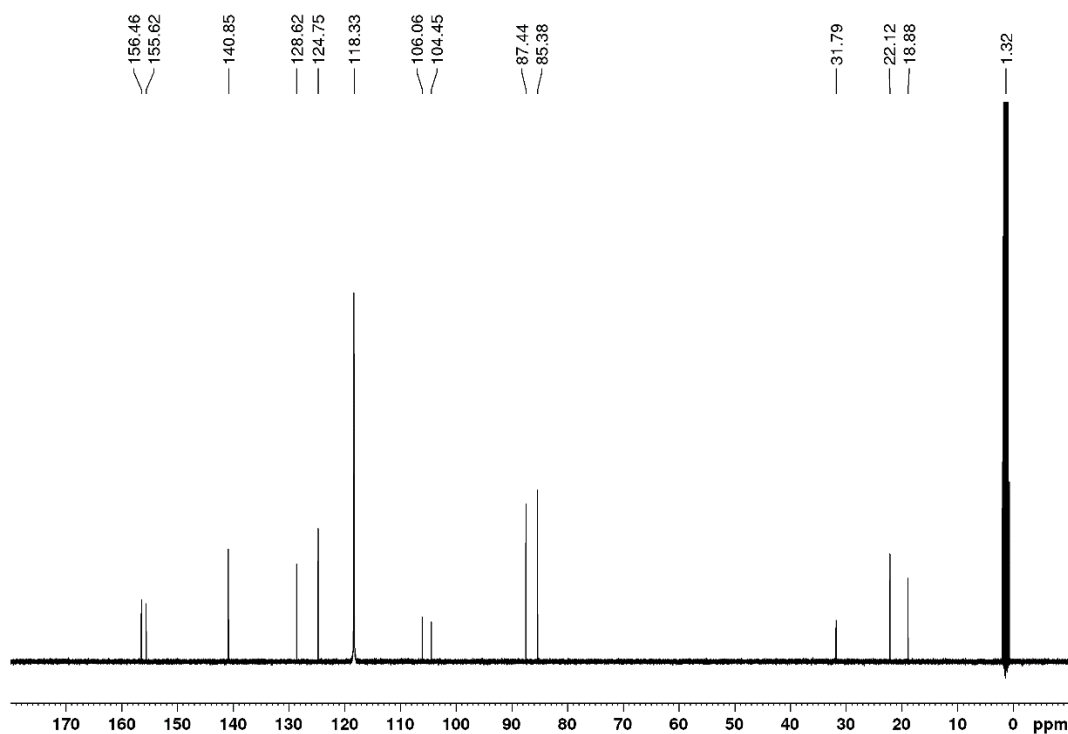


Abb.3.11: ^{13}C NMR-Spektrum (100.68 MHz, Acetonitril- d_3) von **3-4**.

Die fünf Signale im aromatischen Bereich zwischen 156.46 und 124.75 ppm lassen sich den Kohlenstoffatomen des Bipyridins zuordnen. Dabei gehört das Signal bei 156.46 ppm, aufgrund der Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen, zu den quartären C2- und C2'-Atomen des Bipyridins. Die Signale bei 155.62, 140.85, 128.62 und 124.75 ppm sind den C6/6'-, C4/4'-, C5/5' und C3/3'-Atomen zuzuordnen. Die Signale des *p*-Cymol-Liganden sind im Bereich von 106.06 bis 18.88 ppm zu finden, wobei das bei 106.06 und 104.45 ppm den quartären C1- und C4-Kohlenstoffatomen am *p*-Cymol zuzuordnen sind. Die beiden Signale der C2/C6- und C3/C5-Kohlenstoffatome am Benzolring sind bei 87.44 und 85.38 ppm zu finden. Die Signale der Kohlenstoffatome der Isopropylgruppe befinden sich bei 31.79 (CH) und 22.12 ppm (CH₃). Bei 18.88 ppm befindet sich das Signal der Methylgruppe in *para*-Position am Benzolring. Die ^{13}C NMR-Spektren von **3-6** und **3-8** zeigen im Wesentlichen die gleichen Signale wie **3-4** (**Abb. 3.12**), wobei die Methoxy-Verbindung **3-6** ein zusätzliches Signal bei 57.88 ppm für die Methylether-Gruppe aufweist.

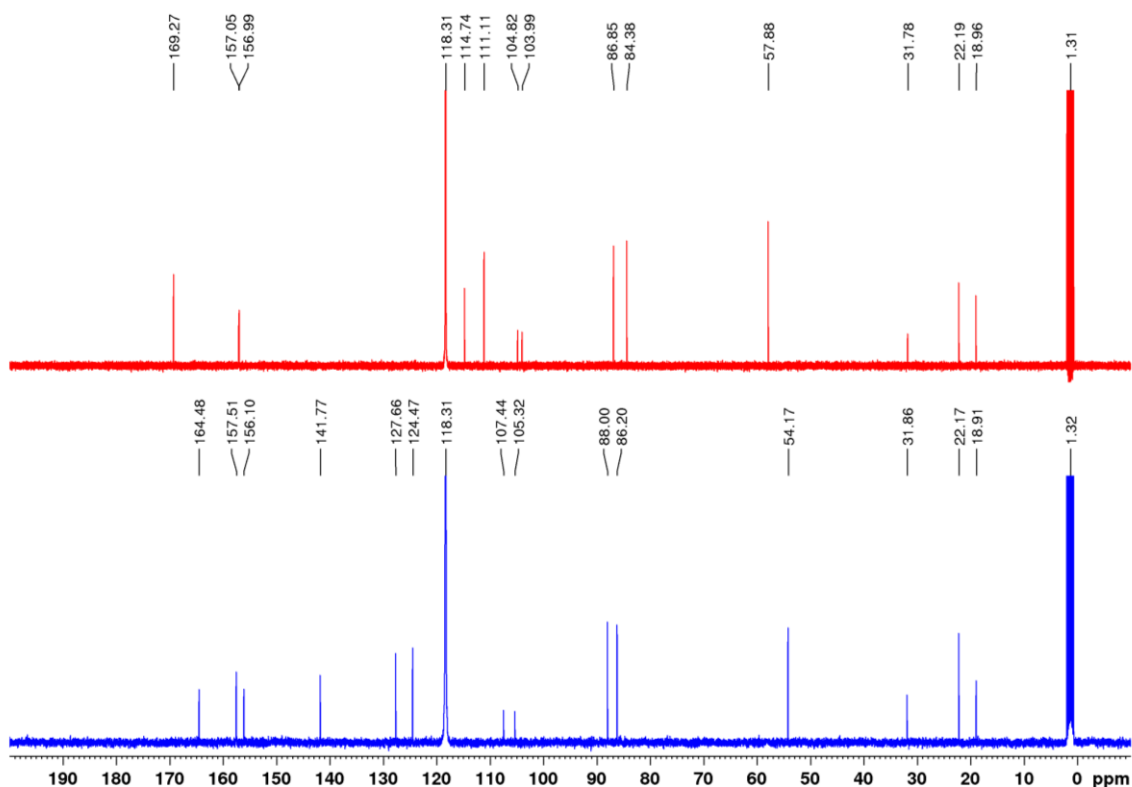


Abb. 3.12: ^{13}C NMR-Spektrum (400.40 MHz, Acetonitril- d_3) von **3-6** (rot) und **3-8** (blau).

Das Spektrum der Methylester-Verbindung **3-8** zeigt zusätzliche Signale bei 164.48 und 54.17 ppm. Diese sind dem Carbonylkohlenstoff bzw. der Methylgruppe in den Estersubstituenten zuzuordnen. Die Signale des 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin-Liganden im Bereich von 157.06 bis 111.11 ppm der Verbindung **3-6** sind aufgrund der elektronenschiebenden Substituenten im Vergleich zu **3-4** zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Auffällig ist jedoch das Signal bei 169.27 ppm, das zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben ist. Dieses stammt von den quartären C2- und C2'-Atomen. Die Signale des 4,4'-Bis(methoxycarbonyl)-2,2'-bipyridin-Liganden sind im Vergleich zu **3-6**, aufgrund der elektronenziehenden Substituenten, zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben, wobei das Signal bei 169.48 ppm der Carbonylgruppe des Methylesters zuzuordnen ist. Im Vergleich zu **3-4** sind die Signale in **3-8** also weniger stark verschoben als bei **3-6**. Die elektronenschiebenden Substituenten haben somit einen größeren Einfluss auf die chemische Verschiebung der Verbindung. Die Signale der Methyl-Gruppen des 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridins ($\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3}$) und des 4,4'-Bis(methoxycarbonyl)-2,2'-bipyridins ($\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3}$) finden sich bei 57.88 ppm bzw. 54.17 ppm.

Die Rutheniumazid-Verbindungen wurden durch Fällung der Chlorid-Liganden mit Silbertrifluormethansulfonat^[45] und anschließender Umsetzung mit Natriumazid hergestellt (Abb. 3.8). Dazu wurden **3-4**, **3-6** oder **3-8** in Aceton gelöst und unter Lichtausschluss mit

Silbertrifluormethansulfonat 40 min (1 h bei **3-6** und **3-8**) bei Raumtemperatur gerührt. Die rot-orange Suspension wurde dann durch Celite filtriert, um ausgefallenes Silberchlorid zu entfernen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingeeengt und der verbliebene Feststoff in Dichlormethan gelöst und über Nacht mit Natriumazid bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde durch Celite filtriert, anschließend wurde das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingeeengt und der verbleibende rot-orange Feststoff mit einer Lösung aus Ammoniumhexafluorophosphat in Wasser versetzt und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Dichlormethan wurde entfernt und der Feststoff in einer Mischung aus Wasser/Acetonitril gelöst. Das Lösemittel wurde dann mittels Gefriertrocknung am Lyophilisator entfernt. Das gelbe (**3-5**), gelb-orange (**3-7**), orange (**3-9**) Produkt wurde säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol (20:1, v/v) als Laufmittel gereinigt. Die ^1H und ^{13}C NMR-Spektren der Rutheniumazidverbindungen **3-5**, **3-7**, **3-9** unterscheiden sich nur marginal von den Chloridkomplexen **3-4**, **3-6**, **3-8** und sind daher nicht gezeigt. Das IR-Spektrum von **3-5** zeigt eine starke Bande bei 831 cm^{-1} , außerdem mittelstarke Banden bei 2021 , 1606 und 1446 cm^{-1} , sowie eine schwache Bande bei 2970 cm^{-1} (**Abb. 3.13**).

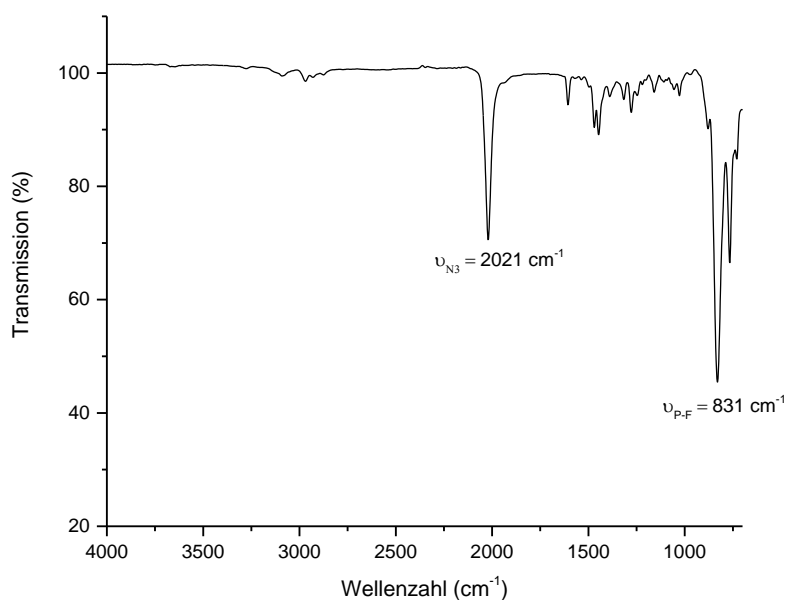


Abb. 3.13: ATR IR-Spektrum von **3-5**.

Die mittelstarke Bande bei 2021 cm^{-1} lässt sich der Azid-Valenzschwingung zuordnen. Außerdem kann die P-F-Valenzschwingung des Hexafluorophosphat-Anions bei 831 cm^{-1} beobachtet werden. Die ATR IR-Spektren der Verbindungen **3-7** und **3-9** zeigen ähnliche

Bandenmuster. Die Azid-Valenzschwingung der Verbindung **3-7** tritt bei 2025 cm^{-1} auf und ist im Vergleich zu **3-5** um 4 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Bande der Azid-Valenzschwingung in **3-9** liegt mit 2023 cm^{-1} zwischen denen von **3-5** und **3-7**. Außerdem ist die C=O-Valenzschwingung des Methylesters im substituierten Bipyridin-Liganden bei 1728 cm^{-1} zu erkennen. Beide Spektren zeigen außerdem starke Banden bei etwa 830 cm^{-1} , die der P-F-Valenzschwingung zugeordnet werden können (**Abb. 3.14**).

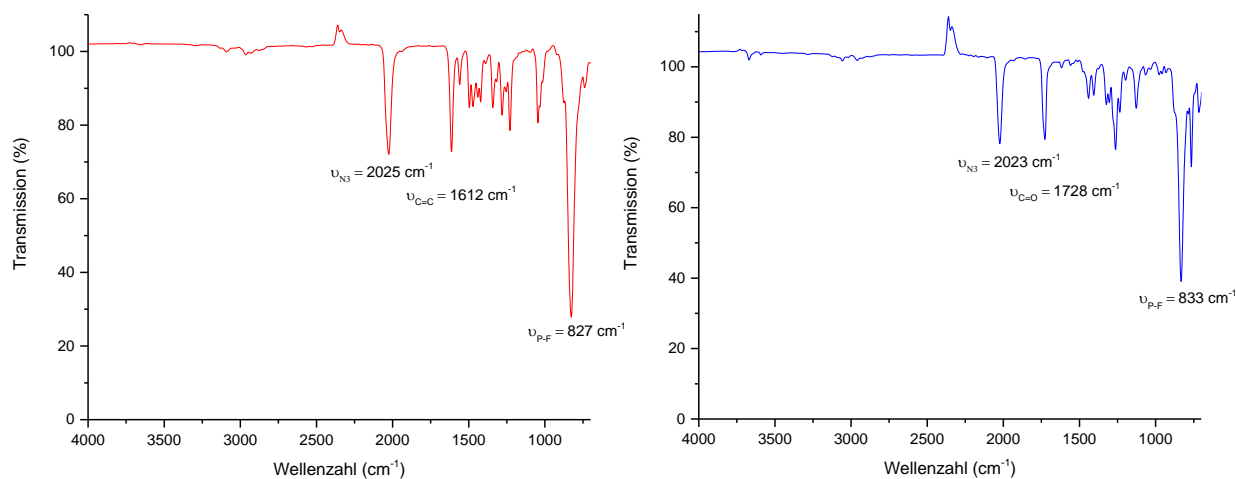


Abb. 3.14: ATR IR-Spektrum von **3-7** (rot) und **3-9** (blau).

Das ESI-MS von **3-5** zeigt ein Signal bei $m/z = 434.0913\text{ Da}$, entsprechend dem Kation $[\text{M-PF}_6]^+$. Die Massenspektren der Verbindungen **3-7** und **3-9** zeigten jeweils ein Signal bei $m/z = 494.1123\text{ Da}$ (**3-7**) und $m/z = 550.1023\text{ Da}$ (**3-9**), welche ebenfalls den Kationen mit $[\text{M-PF}_6]^+$ zugeordnet werden können.

3.1.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpym})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$

Als Alternative zu den substituierten Bipyridin-Liganden sollten außerdem die analogen Bipyrimidin-Komplexe hergestellt werden, da der bpym-Ligand eine potentielle zweite Bindungstasche für weitere Metallfragmente erhält und somit einen Zugang zu homo- und heterobimetallischen Verbindungen eröffnet. Für die literaturbekannte Synthese des Bipyrimidin-Komplexes **3-10** wurde eine Lösung des Dimers **3-3** in Methanol bei Raumtemperatur unter Rühren über einen Zeitraum von 3 h zu einer Lösung von 2,2'-Bipyrimidin im Verhältnis 1:2 (**3-3**/Bipyrimidin) in Methanol getropft (**Abb. 3.15**).^[51] Es wurde weitere 30 min gerührt, Kaliumhexafluorophosphat zugegeben und erneut 30 min gerührt. Nach Filtration durch Celite wurde das Lösemittel entfernt und das Produkt mittels Säulenchromatographie mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol (20:1, v/v) als Laufmittel gereinigt. Das Lösemittel wurde teilweise entfernt und **3-10** durch Zugabe von Diethylether ausgefällt. Nach Abfiltrieren wurde das Produkt in guter Ausbeute von 69% als oranger Feststoff erhalten. Die Umsetzung von **3-10** zum Azidkomplex **3-11** erfolgte mittels Fällung des Chlorid-Liganden durch Silbertrifluormethansulfonat in Aceton und anschließender Umsetzung mit Natriumazid (**Abb. 3.15**) in einer Dichlormethan/Methanol Mischung (2:1, v/v). Die Verbindung **3-11** konnte mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol (20:1, v/v) als oranger Feststoff in einer Ausbeute von 35% erhalten werden.^[52]

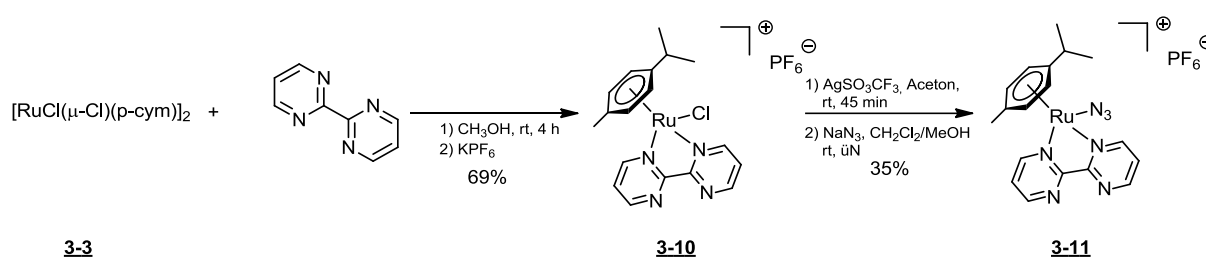


Abb.3.15: Synthese von **3-11** via **3-10**.

Die Verbindungen **3-10** und **3-11** zeigen sehr ähnliche Signalmuster in den jeweiligen ^1H NMR-Spektren. Es finden sich drei Signale im aromatischen Bereich zwischen 9.55 und 7.83 ppm, die den Protonen des 2,2'-Bipyrimidins zugeordnet werden können (**Tab. 3.1**). Die nicht äquivalenten H4/4'- und H6/6'-Protonen weisen auf eine unsymmetrische Koordination hin in der nur eine Bindungstasche durch ein Ruthenium-Aren-Fragment besetzt ist. Alle weiteren Protonensignale stammen vom *p*-Cymol-Liganden. Im Vergleich zu **3-10** verschieben sich die Signale des 2,2'-Bipyrimidin-Liganden in **3-11** zu marginal höheren Resonanzfrequenzen.

Dagegen liegen die Signale der *p*-Cymol-Protonen bei geringfügig niedrigeren Resonanzfrequenzen (**Tab. 3.1**). Im Vergleich zu [RuCl(bpym)(*p*-cym)]PF₆ (**3-4**) und [Ru(N₃)(bpym)(*p*-cym)]PF₆ (**3-5**) beobachtet man die H6/H6'-Protonen jedoch bei höheren Resonanzfrequenzen.

Tab 3.1: ¹H NMR-Daten (Acetonitril-*d*³, 400.40 MHz) der Verbindungen **3-10** und **3-11**.

Verbindung	Multiplizität, Intensität	Verschiebung (ppm)	Kopplungskonstanten	Zuordnung
3-10	dd, 2H	9.53	³ J = 5.7 Hz ⁴ J = 2.0 Hz	H6/H6' (bpym)
	dd, 2H	9.20	³ J = 4.8 Hz ⁴ J = 2.0 Hz	H4/H4' (bpym)
	dd, 2H	7.83	³ J = 5.7 Hz ³ J = 4.8 Hz	H5/H5' (bpym)
	d, 2H	5.99	³ J = 6.5 Hz	H2/H6 H3/H5
	d, 2H	5.83	³ J = 6.5 Hz	(<i>p</i> -cym)
	sep, 1H	2.79	³ J = 7.0 Hz	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
	s, 3H	2.16		CH ₃ (<i>p</i> -cym)
3-11	d, 6H	1.14	³ J = 7.0 Hz	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
	dd, 2H	9.55	³ J = 5.8 Hz ⁴ J = 2.0 Hz	H6/H6' (bpym)
	dd, 2H	9.24	³ J = 4.8 Hz ⁴ J = 2.0 Hz	H4/H4' (bpym)
	dd, 2H	7.87	³ J = 5.7 Hz ³ J = 4.8 Hz	H5/H5' (bpym)
	d, 2H	5.99	³ J = 6.4 Hz	H2/H6 H3/H5
	d, 2H	5.80	³ J = 6.4 Hz	(<i>p</i> -cym)
	sep, 1H	2.73	³ J = 6.9 Hz	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
s, 3H	2.14		CH ₃ (<i>p</i> -cym)	
	d, 6H	1.12	³ J = 6.9 Hz	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)

Die ¹³C NMR-Spektren der Verbindungen **3-10** und **3-11** zeigen einen ähnlichen Trend (**Tab. 3.2**). Während die C4/C4' und C5/C5'-Kohlenstoffatome des Bipyrimidin-Liganden in **3-11** gegenüber **3-10** zu marginal höheren Resonanzfrequenzen verschoben sind, liegt die Verschiebung der quartären C6/C6'-Kohlenstoffatome bei niedrigeren Resonanzfrequenzen. Auch die quartären C1/C4-Kohlenstoffatome im *p*-Cymol-Liganden von **3-11** sind zu geringfügig höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Die Verschiebung des Signals der Methylgruppe in *para*-Position zur Isopropylgruppe ist im Gegensatz zu dieser selbst zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben.

Im Vergleich zu $[\text{RuCl}(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (**3-4**) und $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (**3-5**) liegen die Signale der C6/C6'- und C2/C2'-Kohlenstoffatome des Bipyrimidin-Liganden bei höheren Resonanzfrequenzen. Außerdem befindet sich das Signal des C6/C6'-Kohlenstoffatoms in **3-10** und **3-11** bei höheren Resonanzfrequenzen verglichen mit den C2/C2'-Kohlenstoffatomen in **3-4** und **3-5**.

Tab 3.2: ^{13}C NMR-Daten (Acetonitril- d^3 , 100.68 MHz) der Verbindungen **3-10** und **3-11**.

Verschiebung (ppm) von 3-10	Zuordnung	Verschiebung (ppm) von 3-11	Zuordnung
163.59	C6/C6' (bpym)	163.48	C6/C6' (bpym)
161.37	C4/C4' (bpym)	161.55	C4/C4' (bpym)
161.21	C2/C2' (bpym)	161.22	C2/C2' (bpym)
125.55	C5/C5' (bpy)	125.63	C5/C5' (bpy)
108.30	C1/C4	108.43	C1/C4
103.53	(<i>p</i> -cym)	105.19	(<i>p</i> -cym)
86.76	C2/C6	87.40	C2/C6
86.03	C3/C5	85.52	C3/C5
	(<i>p</i> -cym)		(<i>p</i> -cym)
31.95	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)	31.75	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
22.22	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)	22.43	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
18.74	CH ₃ (<i>p</i> -cym)	18.26	CH ₃ (<i>p</i> -cym)

Das IR-Spektrum von **3-11** zeigt eine starke Bande bei 831 cm^{-1} , außerdem mittelstarke Banden bei 1403 und 2015 cm^{-1} (**Abb. 3.16**). Letztere lässt sich der N_3 -Valenzschwingung zuordnen. Außerdem kann die P-F-Valenzschwingung bei 831 cm^{-1} beobachtet werden. Das ESI-MS von **3-10** und **3-11** zeigt jeweils ein Signal bei $m/z = 426.0409$ bzw. 436.0815 Da , entsprechend den Kationen $[\text{M-PF}_6]^+$.

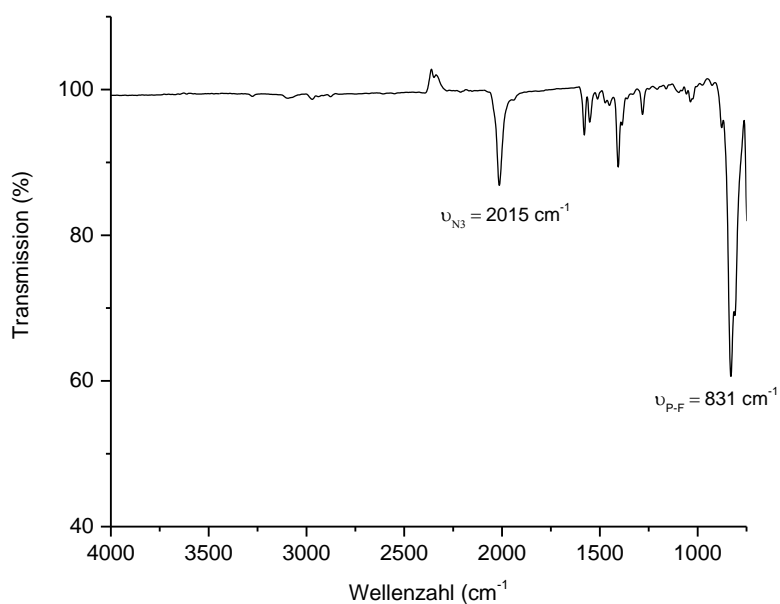


Abb. 3.16: ATR IR-Spektrum von **3-11**.

3.1.4 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(p\text{-cym})(\text{dppz})]\text{PF}_6$

Da Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin (dppz) aufgrund des ausgedehnten π -Systems als DNA-Interkalator fungieren kann, sind seine Komplexe ebenfalls von großem Interesse. Die dppz-Verbindung **3-12** wurde daher durch Rühren einer Lösung des Dimers **3-3** in Methanol bei Raumtemperatur mit festem Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin hergestellt. Nach 3 h wurde überschüssiger Ligand abfiltriert und die klare, orange Lösung mit einer konzentrierten wässrigen Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung versetzt, um den orangenen Feststoff **3-12** in 89% Ausbeute zu erhalten. Die Umsetzung von **3-12** zu **3-13** erfolgte durch Fällung des Chlorid-Liganden mittels Silbertrifluormethansulfonat. Dafür wurde eine Lösung von **3-12** in Aceton 1 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Ausgefallenes Silberchlorid wurde durch Celite abfiltriert und das Lösemittel entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde in Dichlormethan gelöst und mit Natriumazid über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde erneut durch Celite filtriert und das Lösemittel entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol (20:1 v/v) als Laufmittel wurde der orange Feststoff **3-13** in einer Ausbeute von 61% erhalten (Abb. 3.17).

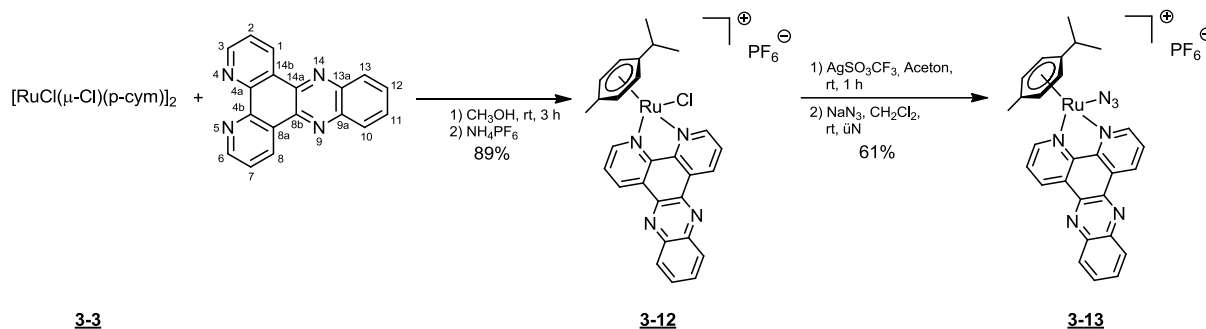


Abb.3.17: Synthese des dppz-Komplexes **3-13** aus der Chloridverbindung **3-12**.

Die ^1H NMR-Spektren von **3-12** und **3-13** weisen nur marginale Unterschiede auf (Tab. 3.3). Die beiden am stärksten tieffeldverschobenen Signale für H3/H6 und H1/H8 liegen bei sehr ähnlichen Verschiebungen, sodass keine Zuordnung möglich ist. Im Vergleich zu $[\text{RuCl}(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (**3-4**) und $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (**3-5**) verschieben sich die H3/H6-Protonensignale jedoch um etwa 0.4 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen.

Tab 3.3: ^1H NMR-Daten (Acetonitril- d^3 , 400.40 MHz) der Verbindungen **3-12** und **3-13**.

Verbindung	Multiplizität, Intensität	Verschiebung (ppm)	Kopplungskonstanten	Zuordnung
3-12	m, 4H	9.74-9.71		H3/H6 (dppz) H1/H8 (dppz)
	m, 2H	8.40 – 8.38		H10/H13 (dppz)
	dd, 2H	8.18	$^3J = 5.4$ Hz, $^3J = 8.2$ Hz,	H2/H7 (dppz)
	m, 2H	8.10 – 8.08		H11/H12 (dppz)
	d, 2H	6.07	$^3J = 6.4$ Hz	H2/H6 H3/H5
	d, 2H	5.89	$^3J = 6.4$ Hz	(<i>p</i> -cym)
	sep, 1H	2.63	$^3J = 7.0$ Hz	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
	s, 3H	2.23		CH ₃ (<i>p</i> -cym)
3-13	d, 6H	1.05	$^3J = 6.9$ Hz	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
	m, 4H	9.74-9.71		H3/H6 (dppz) H1/H8 (dppz)
	m, 2H	8.38 – 8.35		H10/H13 (dppz)
	dd, 2H	8.20	$^3J = 5.5$ Hz, $^3J = 8.1$ Hz,	H2/H7 (dppz)
	m, 2H	8.09 – 8.06		H11/H12 (dppz)
	d, 2H	6.11	$^3J = 6.4$ Hz	H2/H6 H3/H5
	d, 2H	5.88	$^3J = 6.4$ Hz	(<i>p</i> -cym)
	sep, 1H	2.70	$^3J = 6.9$ Hz	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
s, 3H	2.23		CH ₃ (<i>p</i> -cym)	
d, 6H	1.04	$^3J = 6.9$ Hz	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)	

Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale im ^{13}C NMR-Spektrum von **3-12** und **3-13** zeigen ebenfalls nur geringe Unterschiede (**Tab. 3.4**). Zu bemerken sind jedoch, dass die Signale der C3/C6-Kohlenstoffatome bei etwas niedrigeren Resonanzfrequenzen auftreten, während die der C1/C4-Kohlenstoffatome des *p*-Cymol-Liganden zu geringfügig höheren Resonanzfrequenzen verschoben sind.

Tab 3.4: ^{13}C NMR-Daten (Acetonitril- d^3 , 100.68 MHz) der Verbindungen **3-12** und **3-13**.

Verschiebung (ppm) von 3-12	Zuordnung	Verschiebung (ppm) von 3-13	Zuordnung
157.81	C3/C6 (dppz)	157.65	C3/C6 (dppz)
149.34	C4a/C4b (dppz)	149.33	C4a/C4b (dppz)
143.64	C13a/C9a (dppz)	143.70	C13a/C9a (dppz)
140.39	C14a/C8b (dppz)	140.25	C14a/C8b (dppz)
136.62	C1/C8 (dppz)	136.77	C1/C8 (dppz)
133.56	C2/C7 (dppz)	133.61	C2/C7 (dppz)
131.33	C10/C13 (dppz)	131.38	C10/C13 (dppz)
130.58	C14b/C8a (dppz)	130.59	C14b/C8a (dppz)
128.66	C11/C12 (dppz)	128.79	C11/C12 (dppz)
106.93	C1/C4 (<i>p</i> -cym)	107.01	C1/C4 (<i>p</i> -cym)
103.93		105.54	
86.91	C2/C6 C3/C5 (<i>p</i> -cym)	87.77	C2/C6 C3/C5 (<i>p</i> -cym)
85.52		84.85	
31.90	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)	31.78	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
22.22	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)	22.46	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
18.94	CH ₃ (<i>p</i> -cym)	18.41	CH ₃ (<i>p</i> -cym)

Das IR-Spektrum von **3-13** zeigt eine starke Bande bei 837 cm^{-1} und eine mittelstarke Bande bei 2015 cm^{-1} (**Abb. 3.18**). Letztere ist der Azid-Valenzschwingung zuzuordnen. Außerdem kann die P-F-Valenzschwingung bei 837 cm^{-1} beobachtet werden. Das ESI-MS von **3-13** zeigt ein Signal bei $m/z = 560.1128\text{ Da}$, entsprechend dem Kation $[\text{M-PF}_6]^+$.

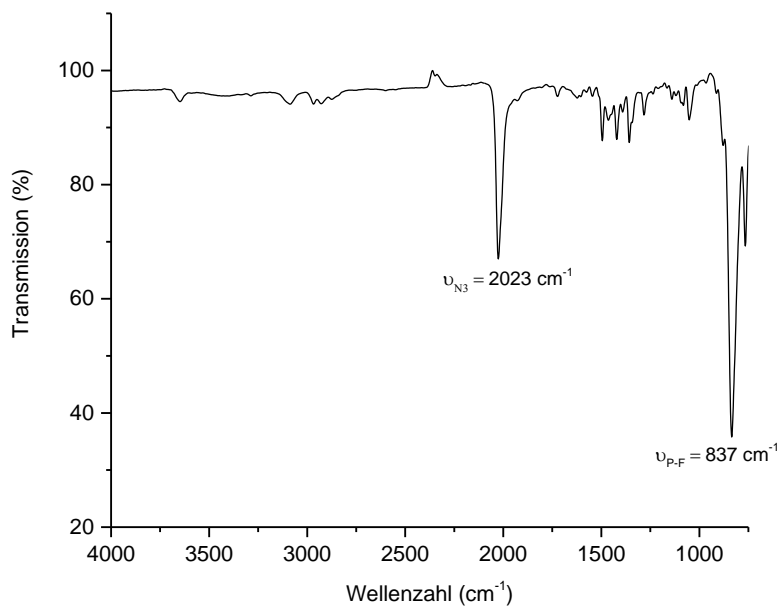


Abb. 3.18: ATR IR-Spektrum von **3-13**.

3.2 „iClick“-Reaktionen mit Rutheniumazid-Komplexen

Im folgenden Kapitel wird die Synthese und Charakterisierung der Triazolot-Komplexe durch „iClick“-Reaktion mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester und Dimethylacetylen-dicaboxylat (DMAD) beschrieben. Dafür wurden die Rutheniumazid-Verbindungen in Dichlormethan oder Acetonitril gelöst und mit einem Überschuss an Alkin versetzt. Die Lösungen wurden jeweils über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und schließlich das Produkt mit Diethylether ausgefällt. Ein Zusatz von Katalysator ist wie bei allen „iClick“-Reaktionen nicht erforderlich.

3.2.1 „iClick“-Reaktionen mit $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{SO}_3\text{CF}_3$

Die Verbindung **3-14** wurde nach der generellen Vorschrift als gelber Feststoff in sehr guter Ausbeute von 90 % erhalten (**Abb. 3.19**).

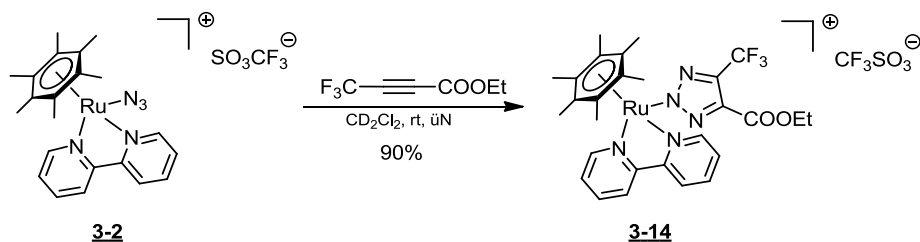


Abb.3.19: Synthese des Triazolot-Komplexen **3-14** durch „iClick“-Reaktion von **3-2** mit $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$.

Das ^1H NMR-Spektrum von **3-14** zeigt neben den schon für **3-2** beobachteten Signalen zwei weitere bei 4.19 und 1.24 ppm mit $^3J = 7.1$ Hz, die der Ethylester-Gruppe zuzuordnen sind (**Abb. 3.20**). Im Vergleich zu **3-2** verschiebt sich das Signal der H6/H6'-Protonen im Bipyridin aufgrund des elektronenziehenden Effektes der Substituenten am Triazolot um 0.18 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen. Die Signale der H3/H3'-Protonen findet man dagegen um 0.12 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben, während der Einfluss des elektronenziehenden Effektes der Substituenten am Triazolot auf die H5/H5'- und H4/H4'-Protonen, sowie die Methylgruppen des Hexamethylbenzol-Ligand nur marginal ist.

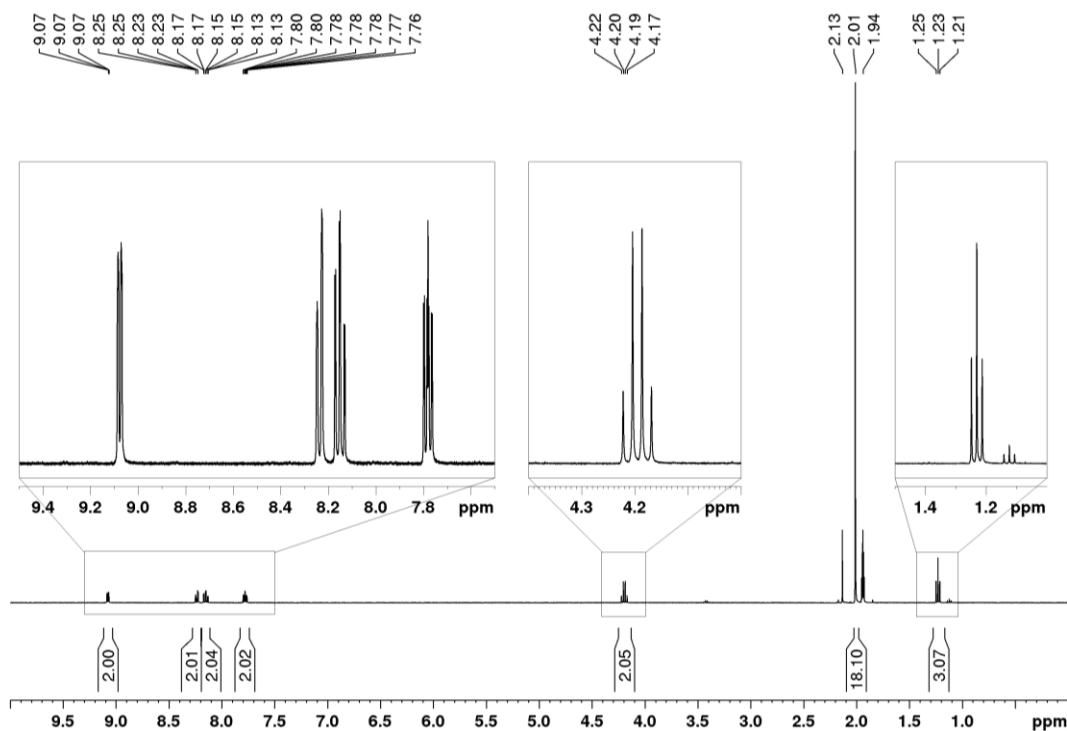


Abb. 3.20: ^1H NMR-Spektrum (400.40 MHz, Acetonitril- d_3) von **3-14**.

Im ^{13}C NMR-Spektrum von **3-14** sind neben den schon in **3-2** beobachteten Signalen drei neue bei 161.07, 61.63 und 14.30 ppm zu finden (Abb. 3.21). Das schwache Signal der Ester-Carbonylgruppe beobachtet man bei 161.07 ppm, während die Signale der Methylen und Methyl-Gruppen des Ethylesters bei 61.63 bzw. 14.30 ppm liegen. Die Signale der Kohlenstoffatome des Bipyridin- und Hexamethylbenzol-Liganden sind nahezu unverschoben, während die Resonanzen der Triazolot-C4/C5-Atome und der Trifluormethyl-Gruppe aufgrund geringer Signalintensität nicht beobachtet werden konnten.

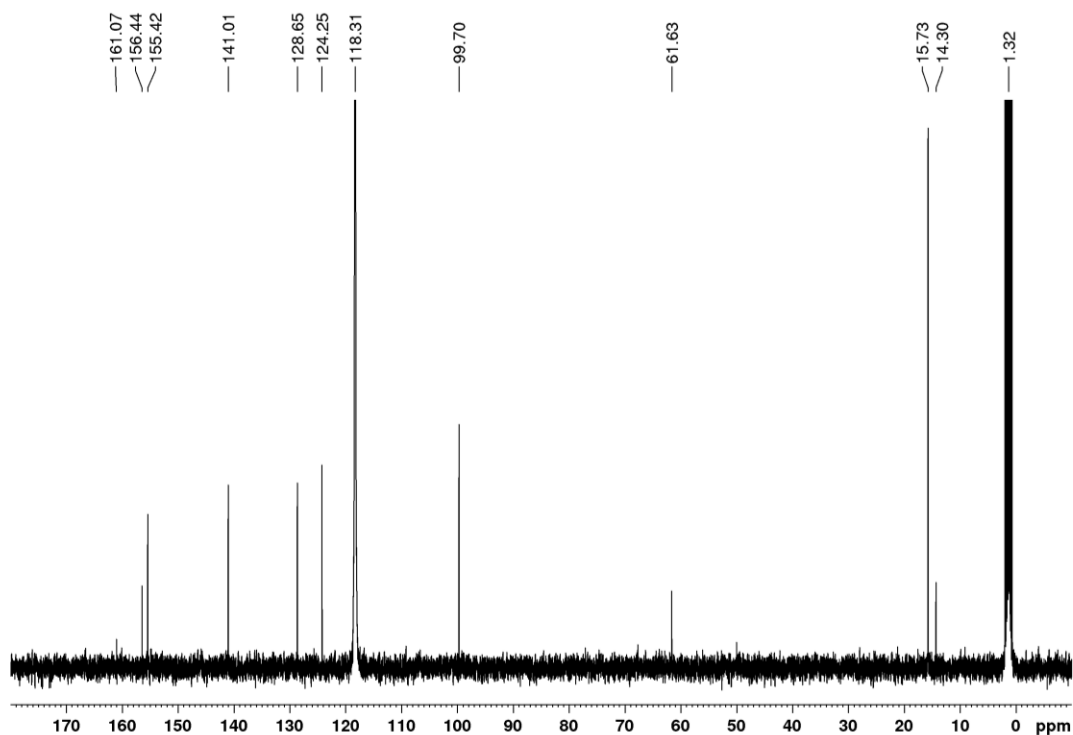


Abb. 3.21: ^{13}C NMR-Spektrum (400.40 MHz, Acetonitril- d_3) von **3-14**.

Das ^{19}F NMR-Spektrum von **3-14** zeigt zwei Signale bei -60.39 und -79.34 ppm (Abb. 3.22). Das bei -60.39 ppm ist der Trifluormethyl-Gruppe am Triazolol zuzuordnen. Es ist im Vergleich zum freien Alkin (-52.83 ppm) um 7.56 ppm zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Das Singulett der CF_3 -Gruppe des Trifluormethansulfonat-Anions ist bei -79.34 ppm zu finden. Das ESI-MS von **3-14** zeigt ein Signal bei $m/z = 628.1463$ Da, entsprechend dem Kation $[\text{M}-\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$.

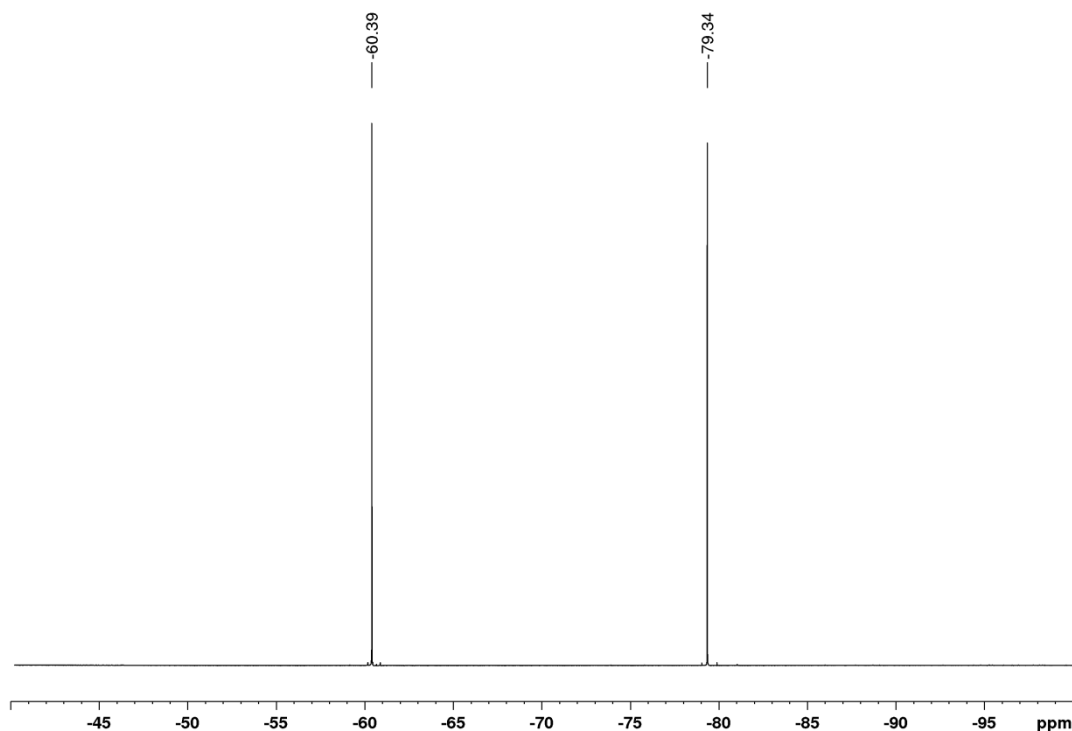


Abb. 3.22: ^{19}F NMR-Spektrum (376.75 MHz, Acetonitril- d_3) von **3-14**.

Außerdem konnten für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle des Triazolatkomplexes **3-14** durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung der Verbindung in Dichlormethan erhalten werden. Diese kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* (**Abb. 3.23**). Die Zelle enthält die kationische Einheit $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy})(p\text{-cym})]^+$ sowie das Trifluormethansulfonat-Gegenion. Das Ruthenium(II)-Zentralatom ist pseudo-oktaedrisch koordiniert, wobei der hmb-Ligand eine Dreiecksfläche einnimmt und die bpy- und Triazolatligenanden die anderen drei Bindungsstellen in einer *fac*- RuN_3 -Anordnung besetzen. Die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen des Hexamethylbenzol-Liganden und dem Ruthenium(II)-Zentralatom sind mit Ru1-C17 bei 2.229(2) Å, Ru1-C18 bei 2.233(2) Å, Ru1-C19 bei 2.234(2) Å, Ru1-C20 bei 2.213(2) Å, Ru1-C21 bei 2.252(2) Å und Ru1-C22 bei 2.204(2) Å nahezu gleich. Die Ru-N-Bindungslängen des Bipyridin-Liganden betragen 2.0822(19) Å für Ru1-N4 und 2.0848(18) Å für Ru1-N5. Mit 2.0802(18) Å für den Ru1-N2-Abstand ist die Länge der Bindung zum Triazolatligenanden ebenfalls sehr ähnlich zu dem des Bipyridin-Liganden. Die Winkel zwischen den Stickstoffatomen des Bipyridin und des Triazolatligenanden liegen bei 86.59(7)° für N2-Ru1-N5 und 86.13(7)° für N4-Ru1-N2, betragen also nahezu 90°. Der Bindungswinkel zwischen den beiden Stickstoffatomen des Bipyridin-Liganden beträgt 76.82(7)° für N4-Ru1-N5 und ist damit wie für einen solchen starren Chelat-Liganden üblich deutlich komprimiert. Die Kristallstruktur bestätigt insbesondere die N2-Koordination des Triazolatligenanden an das Rutheniumatom.

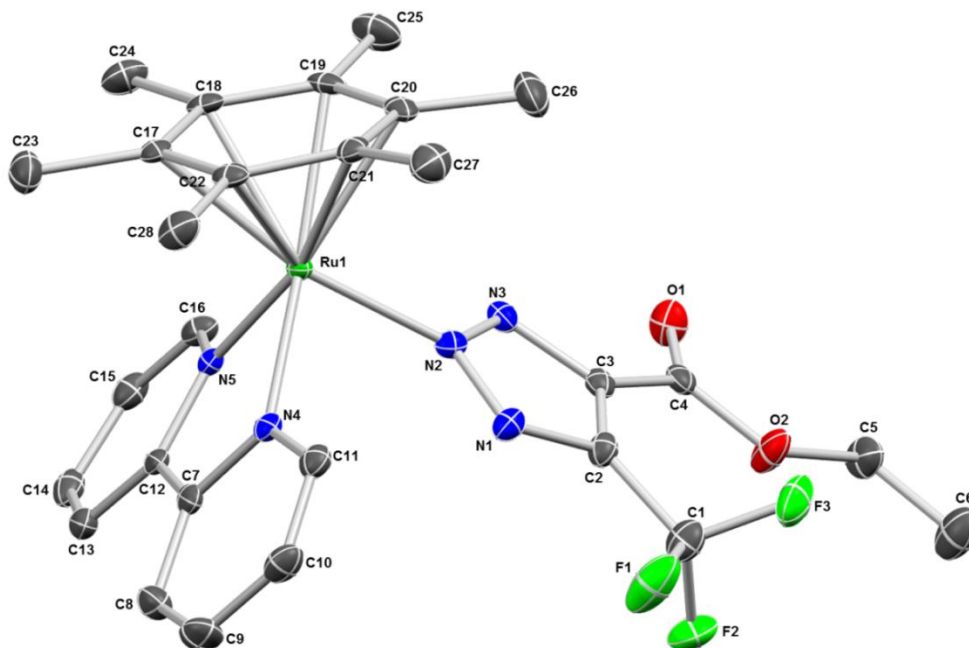


Abb. 3.23: Molekulare Struktur von $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy})(\text{hmb})]^+$ **3-14** mit thermischen Ellipsoiden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist das CF_3SO_3^- -Anion nicht gezeigt.

Die Umsetzung von **3-2** mit Dimethylacetylendicarbonsäure bei Raumtemperatur über Nacht führte zu einem gelben Feststoff, der in 90%iger Ausbeute erhalten wurde (**Abb. 3.24**). Das ^1H NMR-Spektrum von **3-15** zeigt die gleichen Signale wie **3-2**, ergänzt um ein weiteres Singulett bei 3.71 ppm, das den Protonen des Methylesters zugeordnet werden kann (**Abb. 3.25**).

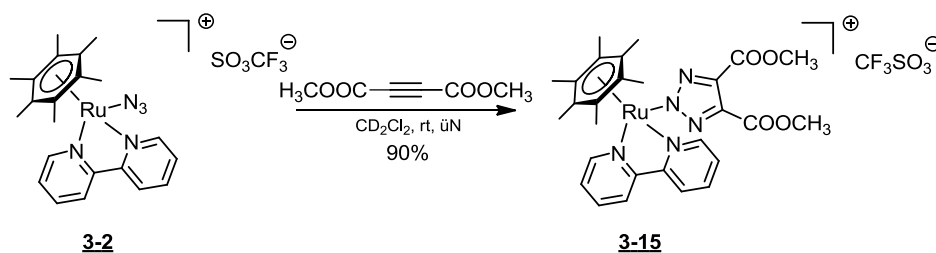


Abb. 3.24: Synthese von **3-15**.

Die ^{13}C NMR-Verschiebungen der Signale von **3-15** entsprechen ebenfalls denen von **3-14**, es treten jedoch zusätzlich drei neue Signale bei 163.38, 142.00 und 52.49 ppm auf (**Abb. 3.26**). Die Signale bei 163.38 und 52.49 ppm sind der Carbonyl- und Methyl-Gruppe des Methylesters zuzuordnen. Im Gegensatz zu **3-14** können die symmetrieäquivalenten Kohlenstoffatome in C4- und C5-Position des Triazolotriazine-Rings in dieser Verbindung bei 142.00 ppm beobachtet werden. Das ESI-MS von **3-15** zeigt ein Signal bei $m/z = 604.1486$ Da, entsprechend dem Kation $[\text{M}-\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$.

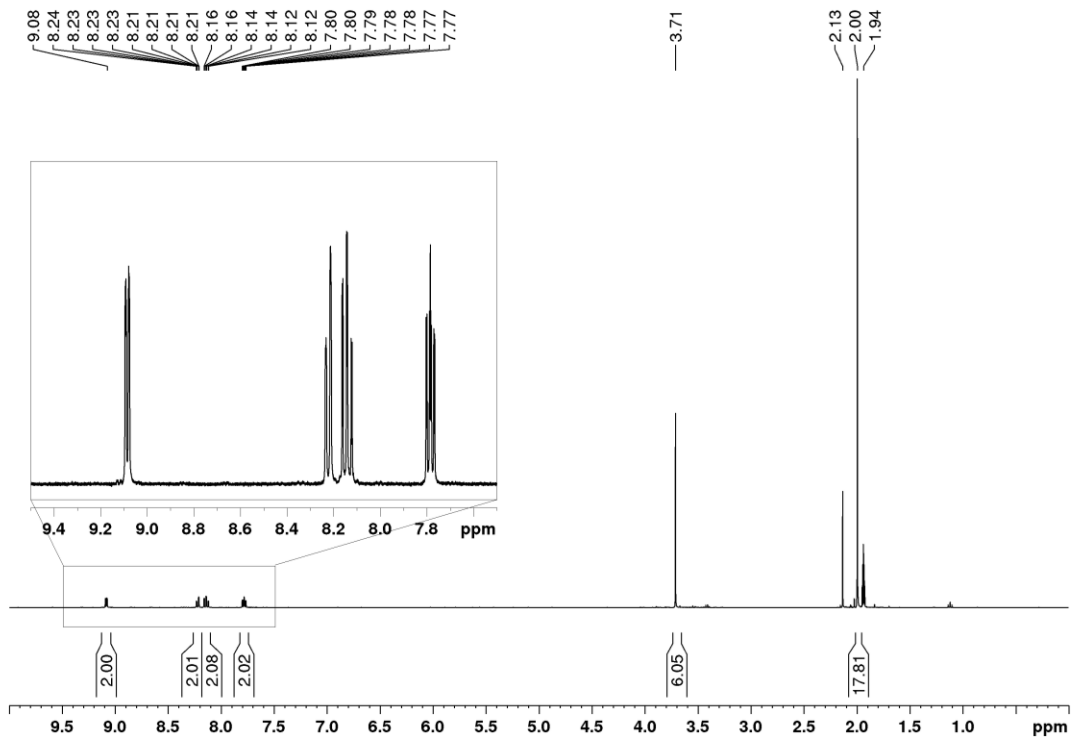


Abb. 3.25: ^1H NMR-Spektrum (400.40 MHz, Acetonitril- d_3) von **3-15**.

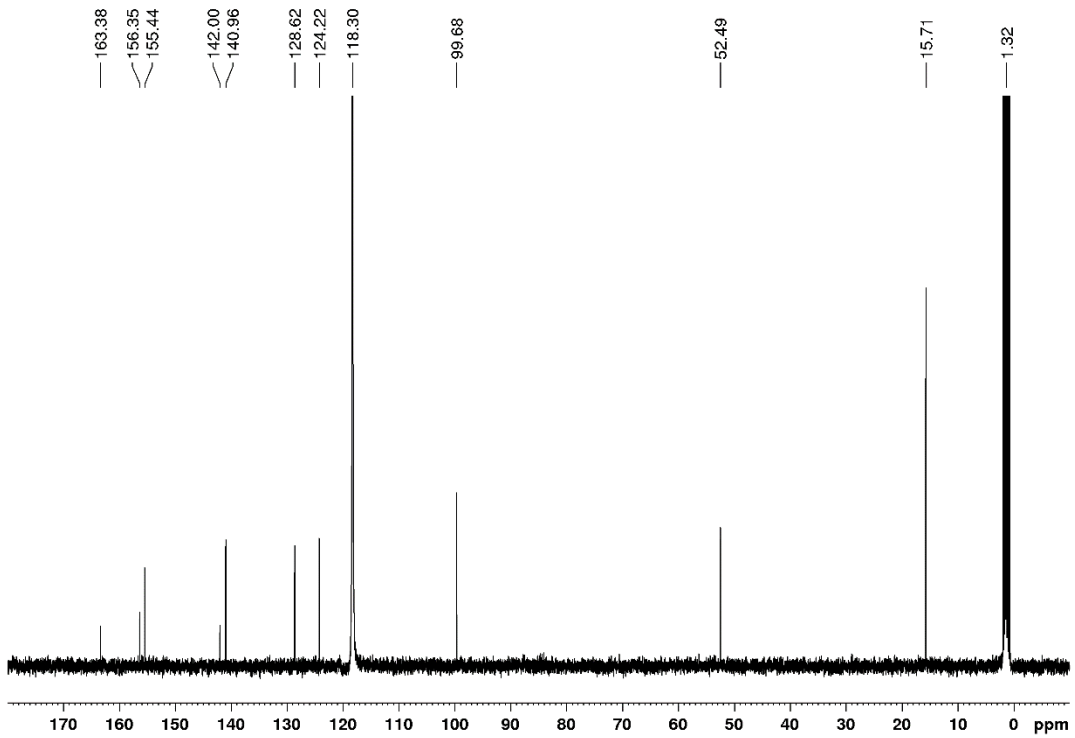


Abb. 3.26: ^{13}C NMR-Spektrum (400.40 MHz, Acetonitril- d_3) von **3-15**.

3.2.2 „iClick“-Reaktionen mit $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R}_1\text{R}_2})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$

Die Triazolot-Verbindungen **3-16** und **3-17** wurden durch Umsetzung des Azid-Komplexes **3-5** mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester bzw. Dimethylacetylendicarbonsäure als gelbe Feststoffe in sehr guter Ausbeute von 84% und 93% erhalten (**Abb. 3.27**).

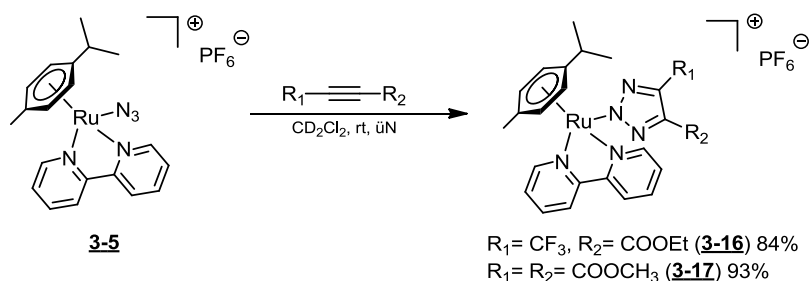


Abb. 3.27: Synthese von **3-16** und **3-17**.

Beide Komplexe zeigen ähnliche Verschiebungen der Protonensignale des Bipyridin- und *p*-Cymol-Liganden (**Tab. 3.5**). Im Vergleich zum Ausgangsmaterial **3-5** sind die H6/H6'-Protonen zu etwas höheren Resonanzfrequenzen verschoben, während die H3/H3'-Protonen zu leicht niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben sind. Die Lage der H4/H4'- und H5/H5'-Protonen bleibt nahezu unverändert. Die H2/H6- und H3/H5-Protonen des *p*-Cymol-Liganden verschieben sich zu höheren Resonanzfrequenzen, was auf den elektronenziehenden Einfluss der Substituenten am Triazolot zurückzuführen ist. Die Protonensignale der Isopropyl- und Methylgruppe verschieben sich nur marginal im Vergleich zu **3-5**.

Tab 3.5: ^1H NMR-Daten (Acetonitril- d^3 , 400.40 MHz) der Verbindungen **3-16** und **3-17**.

Verbindung	Multiplizität, Intensität	Verschiebung (ppm)	Kopplungskonstanten	Zuordnung
3-16	d, 2H	9.39	$^3J = 5.6$ Hz	H6/H6' (bpy)
	d, 2H	8.28	$^3J = 8.1$ Hz	H3/H3' (bpy)
	dt, 2H	8.20	$^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz	H4/H4' (bpy)
	ddd, 2H	7.71	$^3J = 5.7$ Hz, 7.3 Hz $^4J = 1.4$ Hz	H5/H5' (bpy)
	d, 2H	6.09	$^3J = 6.3$ Hz	H2/H6 H3/H5
	d, 2H	5.93	$^3J = 6.3$ Hz	(<i>p</i> -cym)
	q, 2H	4.17	$^3J = 7.1$ Hz	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
	sep, 1H	2.57	$^3J = 6.8$ Hz	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>p</i> -cym)
	s, 3H	1.98		CH_3 (<i>p</i> -cym)
	t, 3H	1.20	$^3J = 7.1$ Hz	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
d, 6H	0.96	$^3J = 7.0$ Hz	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>p</i> -cym)	

3-17	d, 2H	9.42	${}^3J = 5.7$ Hz	H6/H6' (bpy)
	d, 2H	8.27	${}^3J = 8.2$ Hz	H3/H3' (bpy)
	dt, 2H	8.21	${}^3J = 8.1$ Hz, ${}^4J = 1.5$ Hz	H4/H4' (bpy)
	ddd, 2H	7.73	${}^3J = 5.7$ Hz, 7.3 Hz ${}^4J = 1.5$ Hz	H5/H5' (bpy)
	d, 2H	6.09	${}^3J = 6.4$ Hz	H2/H6 H3/H5
	d, 2H	5.90	${}^3J = 6.4$ Hz	(<i>p</i> -cym)
	s, 6H	3.69		COOCH ₃
	sep, 1H	2.54	${}^3J = 6.9$ Hz	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
	s, 3H	1.94		CH ₃ (<i>p</i> -cym)
	d, 6H	0.94	${}^3J = 6.9$ Hz	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)

Auch in den ¹³C NMR-Spektren unterscheiden sich die Signale des Bipyridin- und *p*-Cymol-Liganden von **3-16** und **3-17** kaum (Tab. 3.6). Die Signale der Kohlenstoffatome von **3-17** sind jedoch im Vergleich zu **3-16** zu etwas höheren Frequenzen verschoben.

Tab 3.6: ¹³C NMR-Daten (Acetonitril-*d*³, 100.68 MHz) der Verbindungen **3-16** und **3-17**.

Verschiebung (ppm) von 3-16	Zuordnung ^a	Verschiebung (ppm) von 3-17	Zuordnung
160.87	COOEt	163.85	COOCH ₃
157.04	C2/C2' (bpy)	157.70	C2/C2' (bpy)
156.49	C6/C6' (bpy)	156.99	C6/C6' (bpy)
141.34	C4/C4' (bpy)	142.94	C4/C4' (bpy)
138.66	C5 (triazolat)	141.94	C4/C5 (triazolat)
128.68	C5/C5' (bpy)	129.31	C5/C5' (bpy)
124.63	C3/C3' (bpy)	125.27	C3/C3' (bpy)
106.62	C1/C4 (<i>p</i> -cym)	109.00	C1/C4 (<i>p</i> -cym)
105.88		106.99	
89.60	C2/C6 C3/C5	90.56	C2/C6 C3/C5
88.15	(<i>p</i> -cym)	88.50	(<i>p</i> -cym)
61.66	COOCH ₂ CH ₃	53.12	COOCH ₃
31.66	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)	32.32	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
22.15	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)	22.82	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
18.25	CH ₃ (<i>p</i> -cym)	18.90	CH ₃ (<i>p</i> -cym)
14.24	COOCH ₂ CH ₃		

^aDas Signal des Triazolot-C4-Kohlenstoffatoms konnte nicht beobachtet werden.

Das ESI-MS von **3-16** und **3-17** zeigt jeweils ein Signal bei $m/z = 600.1162$ bzw. 576.1186 Da, entsprechend den Kationen $[M-PF_6]^+$. Die Verbindungen **3-18** und **3-19** mit substituierten Bipyridinliganden wurden durch Umsetzung mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester als gelber bzw. oranger Feststoff in guten Ausbeuten von 74% und 56% erhalten (Abb. 3.28). Von **3-19** wurden außerdem Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse tauglich waren.

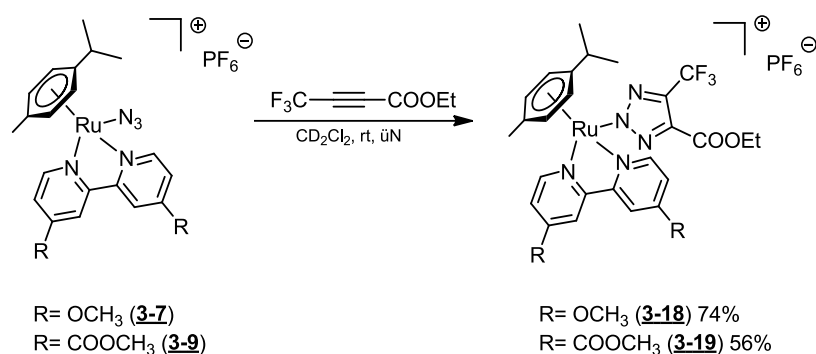


Abb. 3.28: Synthese von **3-18** und **3-19**.

Beide Triazolot-Verbindungen zeigen ähnliche Signalgruppen im 1H NMR-Spektrum, welche sich in ihrer Position nur marginal von denen der jeweiligen Azid-Komplexe unterscheiden (Tab. 3.7). Die Signale des Bipyridin- und *p*-Cymol-Liganden von **3-19** sind wie auch in **3-9** zu höheren Resonanzfrequenzen aufgrund des elektronenziehenden Substituenten verschoben. Es lassen sich jeweils zwei neue Signale bei 4.19 bzw 4.16 ppm und 1.20 bzw. 1.19 ppm beobachten. Diese sind der Ethylgruppe des Esters zuzuordnen.

Tab 3.7: 1H NMR-Daten (Acetonitril- d^3 , 400.40 MHz) der Verbindungen **3-18** und **3-19**.

Verbindung	Multiplizität, Intensität	Verschiebung (ppm)	Kopplungskonstanten	Zuordnung
3-18	d, 2H	9.14	$^3J = 6.6$ Hz	H6/H6' (bpy)
	d, 2H	7.75	$^3J = 2.8$ Hz	H3/H3' (bpy)
	dd, 2H	7.24	$^3J = 6.6$ Hz, $^4J = 2.8$ Hz	H5/H5' (bpy)
	d, 2H	6.02	$^3J = 6.4$ Hz	H2/H6 H3/H5
	d, 2H	5.84	$^3J = 6.4$ Hz	(<i>p</i> -cym)
	q, 2H	4.19	$^3J = 7.1$ Hz	COOCH ₂ CH ₃
	s, 6H	4.03		OCH ₃
	sep, 1H	2.54	$^3J = 6.9$ Hz	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
	s, 3H	1.95		CH ₃ (<i>p</i> -cym)
	t, 3H	1.20	$^3J = 7.1$ Hz	COOCH ₂ CH ₃
d, 6H	0.96	$^3J = 6.9$ Hz	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)	

3-19	dd, 2H	9.57	$^3J = 5.8$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz	H6/H6' (bpy)
	dd, 2H	8.84	$^4J = 1.8$ Hz, $^5J = 0.5$ Hz	H3/H3' (bpy)
	dd, 2H	8.15	$^3J = 5.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz	H5/H5' (bpy)
	d, 2H	6.16	$^3J = 6.5$ Hz	H2/H6 H3/H5
	d, 2H	6.00	$^3J = 6.5$ Hz	(<i>p</i> -cym)
	q, 2H	4.16	$^3J = 7.1$ Hz	COOCH ₂ CH ₃
	s, 6H	4.01		CH ₃
	sep, 1H	2.59	$^3J = 6.9$ Hz	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
	s, 3H	1.99		CH ₃ (<i>p</i> -cym)
	t, 3H	1.19	$^3J = 7.1$ Hz	COOCH ₂ CH ₃
	d, 6H	0.97	$^3J = 6.9$ Hz	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)

Auch in den ¹³C NMR-Spektren unterscheiden sich die Signale des Bipyridin- und *p*-Cymol-Liganden von **3-18** und **3-19** kaum von den jeweiligen Azid-Verbindungen (**Tab. 3.8**). Hinzu kommen lediglich die Kohlenstoffsignale der Carbonyl- und Ethylgruppe der Esterfunktion. Auch bei diesen Verbindungen konnten die Signale der Trifluormethyl-Gruppe und der Triazolot-C4/C5-Kohlenstoffatome aufgrund geringer Signalintensität nicht beobachtet werden.

Tab 3.8: ¹³C NMR-Daten (Acetonitril-*d*³, 100.68 MHz) der Verbindungen **3-18** und **3-19**.

Verschiebung (ppm) von 3-18	Zuordnung ^a	Verschiebung (ppm) von 3-19	Zuordnung
169.61	C4/C4' (bpy)	164.44	COOCH ₃
161.00	COOEt	158.11	C4/C4' (bpy)
157.77	C2/C2' (bpy)	157.08	C6/C6' (bpy)
157.62	C6/C6' (bpy)	142.22	C2/C2' (bpy)
114.60	C5/C5' (bpy)	127.70	C5/C5' (bpy)
111.11	C3/C3' (bpy)	124.28	C3/C3' (bpy)
107.40	C1/C4 (<i>p</i> -cym)	109.86	C1/C4 (<i>p</i> -cym)
105.46		106.76	
89.06	C2/C6 C3/C5	90.15	C2/C6 C3/C5
87.10	(<i>p</i> -cym))	88.89	(<i>p</i> -cym))
61.66	COOCH ₂ CH ₃	61.71	COOCH ₂ CH ₃
57.99	OCH ₃	54.22	OCH ₃
31.66	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)	31.71	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)

22.22	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)	22.19	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
18.29	CH ₃ (<i>p</i> -cym)	18.32	CH ₃ (<i>p</i> -cym)
14.28	COOCH ₂ CH ₃	14.24	COOCH ₂ CH ₃

^aDie Signale der Triazolot-C4/C5-Kohlenstoffatoms konnten nicht beobachtet werden.

Die ¹⁹F NMR-Spektren von **3-16**, **3-18** und **3-19** zeigen neben dem Signal des Hexafluorophosphat-Gegenions jeweils ein weiteres Signal für die Trifluormethyl-Gruppe zwischen -60 und -61 ppm (**Tab. 3.9**). Im Vergleich zu dem der CF₃-Gruppe des Alkins liegen die Signale der CF₃-Gruppen der Triazolot-Komplexe um etwa 7.7 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben, wobei diese für **3-16** und **3-19** mit -60.54 und -60.58 ppm sehr ähnlich sind, während das Signal der Trifluormethyl-Gruppe von **3-18** mit -60.42 ppm im Vergleich dazu zu geringfügig niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben ist.

Tab 3.9: ¹⁹F NMR-Verschiebungen der Trifluormethyl-Gruppen im Triazolot im Vergleich zu 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester (Acetonitril-*d*³, 376.75 MHz).

Verbindung	Resonanzverschiebung (ppm)
3-16	-60.54
3-18	-60.42
3-19	-60.58
F ₃ C-C≡C-COOEt	-52.83

Das ESI-MS von **3-18** und **3-19** zeigt jeweils ein Signal bei $m/z = 660.1356$ bzw. 716.1256 Da, entsprechend den Kationen [M-PF₆]⁺. Außerdem konnten von **3-19** Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in Dichlormethan erhalten werden. Verbindung **3-19** kristallisiert in der Raumgruppe P-1 (**Abb. 3.29**). Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle der Komplexen Einheit, ein Molekül Dichlormethan aus dem verwendeten Lösemittel und zwei Gegenionen. Eines der Moleküle zeigt eine Positionsfehlordnung der Ethylestergruppe am Triazolot mit einer Verteilung von 0.759 und 0.241, daher bezieht sich die folgende Beschreibung auf das andere Molekül. Das Ruthenium(II)-Zentralatom ist pseudo-oktaedrisch koordiniert, wobei der *p*-Cymol-Ligand eine Dreiecksfläche einnimmt und die bpy- und Triazolot-Liganden die drei anderen Bindungsstellen in einer fac-RuN₃-Anordnung besetzen. Die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen des *p*-Cymol-Liganden und dem Ruthenium(II)-Zentralatom sind mit Ru1-C22 bei 2.247(2) Å, Ru1-C23 bei 2.188(2) Å, Ru1-C24 bei 2.207(2) Å, Ru1-C25 bei 2.249(2) Å, Ru1-C26 bei 2.221(2) Å und Ru1-C27 bei 2.206(2) Å

nahezu gleich. Die Ru-N Bindungslängen des Bipyridin-Liganden betragen 2.072(2) Å für Ru1-N4 und 2.0696(19) Å für Ru1-N5. Mit 2.0752(18) Å für Ru1-N2 ist die Länge der Ru-N-Bindung zum Triazolot-Liganden ebenfalls sehr ähnlich der des Bipyridin-Liganden. Die Winkel zwischen den Stickstoffatomen des Bipyridin-Liganden und des Triazolot-Liganden liegen bei 85.81(7)° für N2-Ru1-N5 und 85.27(7)° für N4-Ru1-N2. Der Bindungswinkel zwischen den beiden Stickstoffatomen des Bipyridin-Liganden liegt bei 77.31(7)° für N4-Ru1-N5. Im Vergleich zu der Kristallstruktur von **3-14** sind die Bindungslängen von dem Rutheniumatom zu den drei Stickstoffen um etwa 0.01 Å verkürzt, was auch zu einer Verkleinerung der Bindungswinkel führt. Dies ist auf die elektronenziehenden Methylester-Substituenten am Bipyridin-Liganden zurückzuführen. Die Kristallstruktur bestätigt erneut die N2-Koordination des Triazolot-Liganden an das Rutheniumatom.

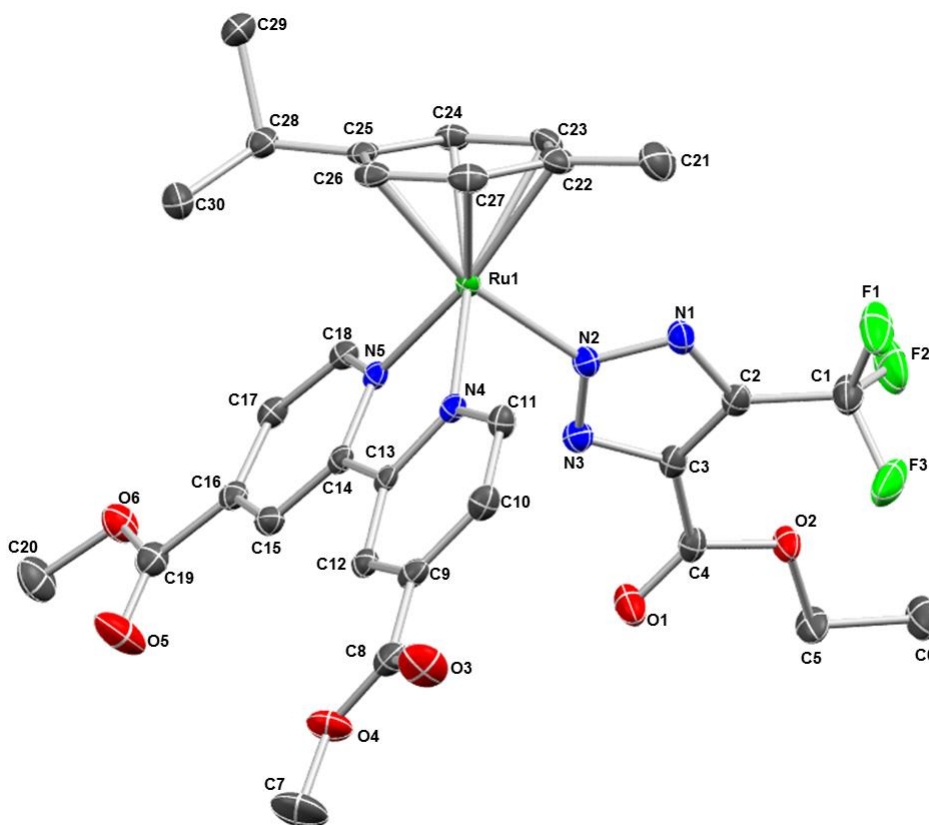


Abb. 3.29: Molekulare Struktur eines von zwei unabhängigen Molekülen $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(p\text{-cym})]^+$ **3-19** mit thermischen Ellipsoiden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Hexafluorophosphat-Gegenionen, ein weiteres Molekül Ru-Komplex und ein Molekül Dichlormethan aus dem Lösemittel nicht gezeigt.

3.2.3 „iClick“-Reaktionen mit $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpym})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$

Die Bipyrimidin-Verbindung **3-20** wurde durch Umsetzung des Azidkomplexes **3-11** mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester als goldgelber Feststoff in sehr guter Ausbeute von 96% erhalten (**Abb. 3.30**).

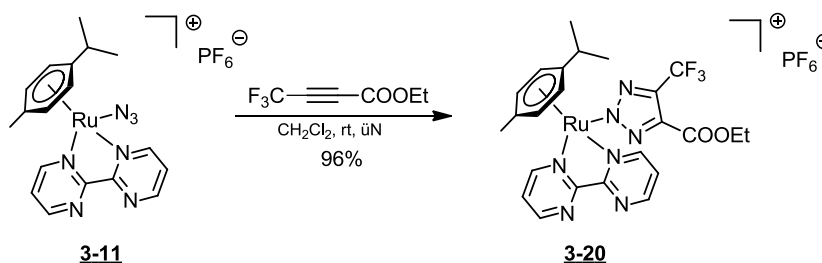


Abb. 3.30: Synthese von **3-20**.

Der Vergleich von **3-20** mit **3-11** zeigt nahezu gleiche Signalmuster und Verschiebungen der Bipyrimidin- und *p*-Cymol-Liganden im ^1H NMR-Spektrum beider Verbindungen (**Tab. 3.10**). Während die Verschiebung des Bipyrimidin-Liganden fast identisch zu **3-11** ist, zeigen sich bei den H2/H6- und H3/H5-Protonen Abweichungen von etwa 0.2 ppm. Hinzu kommen in **3-20** die Signale der Ethylgruppe des Esters bei 4.17 und 1.21 ppm.

Tab 3.10: ^1H NMR-Daten (Acetonitril- d^3 , 400.40 MHz) der Verbindung **3-20**.

Verbindung	Multiplizität, Intensität	Verschiebung (ppm)	Kopplungskonstanten	Zuordnung
3-20	dd, 2H	9.55	$^3J = 5.8 \text{ Hz}$ $^4J = 2.0 \text{ Hz}$	H6/H6' (bpym)
	dd, 2H	9.22	$^3J = 4.8 \text{ Hz}$ $^4J = 2.0 \text{ Hz}$	H4/H4' (bpym)
	dd, 2H	7.83	$^3J = 5.8 \text{ Hz}$ $^3J = 4.8 \text{ Hz}$	H5/H5' (bpym)
	d, 2H	6.17	$^3J = 6.5 \text{ Hz}$	H2/H6
	d, 2H	6.02	$^3J = 6.5 \text{ Hz}$	H3/H5 (<i>p</i> -cym)
	q, 2H	4.17	$^3J = 7.1 \text{ Hz}$	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
	sep, 1H	2.76	$^3J = 6.9 \text{ Hz}$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>p</i> -cym)
	s, 3H	2.06		CH_3 (<i>p</i> -cym)
	t, 3H	1.21	$^3J = 7.1 \text{ Hz}$	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
d, 6H	1.06	$^3J = 6.9 \text{ Hz}$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>p</i> -cym)	

Im Vergleich zur Azidverbindung **3-11** liegen die C6/C6'-, C2/C2'- und C4/C4'-Kohlenstoffatome des Bipyrimidin-Liganden in **3-20** um etwa 0.5 ppm zu höheren Frequenzen verschoben, während die C5/C5'-Kohlenstoffatome zu marginal niedrigeren Werten verschoben sind. Auch die C1/C2- sowie C2/C6- und C3/C5-Signale des *p*-Cymol-

Liganden sind bei **3-20** zu etwas höheren Frequenzen verschoben. Hinzu kommen im Vergleich zu **3-11** die Signale der Ethylestergruppe am Triazolot. Diese sind bei 160.77, 61.74 und 14.27 ppm zu finden (**Tab. 3.11**). Die Kohlenstoffsignale der C4/C5-Kohlenstoffatome am Triazolot und Trifluormethyl-Gruppe konnten aufgrund geringer Signalintensitäten nicht beobachtet werden.

Tab 3.11: ^{13}C NMR-Daten (Acetonitril- d^3 , 100.68 MHz) der Verbindung **3-20**.

Verschiebung (ppm) von 3-20	Zuordnung ^a
164.05	C6/C6' (bpym)
162.08	C4/C4' (bpym)
161.62	C2/C2' (bpym)
160.77	COOEt
125.54	C5/C5' (bpym)
110.51	C1/C4
105.34	(<i>p</i> -cym)
89.21	C2/C6
88.56	C3/C5
	(<i>p</i> -cym)
61.74	COOCH ₂ CH ₃
31.70	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
22.24	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
18.29	CH ₃ (<i>p</i> -cym)
14.27	COOCH ₂ CH ₃

^aDie Signale der Triazolot-C4/C5-Kohlenstoffatome konnten nicht beobachtet werden.

Außerdem zeigt das ^{19}F NMR-Spektrum neben den Signalen des Hexafluorophosphat-Anions ein weiteres Signal bei -60.69 ppm, welches der Trifluormethyl-Gruppe am Triazolot zuzuordnen ist. Im Vergleich zum freien Alkin $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$ ist dieses Signal um 7.86 ppm zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Auch liegt dieses Signal niedriger als bei den anderen vier Triazolot-Komplexen **3-14**, **3-16**, **3-18** und **3-19**. Das ESI-MS von **3-20** zeigt ein Signal bei $m/z = 602.1049$ Da, entsprechend dem Kation $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$.

3.2.4 „iClick“-Reaktionen mit $[\text{Ru}(\text{N}_3)(p\text{-cym})(\text{dppz})]\text{PF}_6$

Die Verbindungen **3-21** und **3-22** konnten durch Umsetzung von **3-13** mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester bzw. Dimethylacetylendicarbonsäure als gelbe Feststoffe in moderater Ausbeute von 61% und 68% erhalten werden (**Abb. 3.31**).

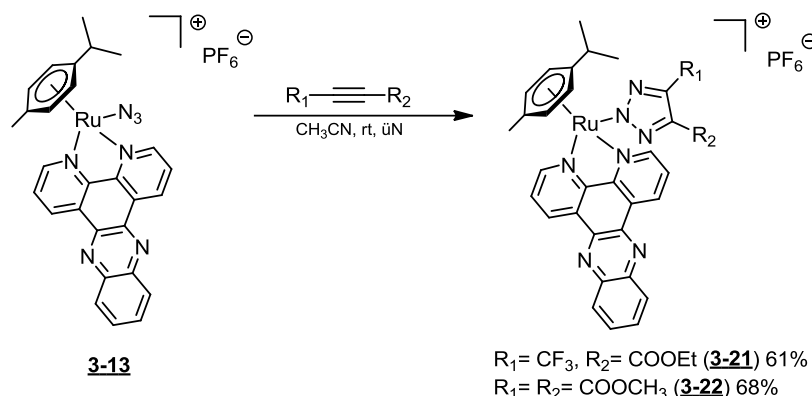


Abb. 3.31: Synthese von **3-21** und **3-22**.

Die ^1H NMR-Spektren von **3-21** und **3-22** unterscheiden sich nur geringfügig von **3-13** im Bezug auf die Signale des Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin- und *p*-Cymol-Ligand (**Tab. 3.12**). Im Vergleich zu **3-13** sind jedoch die H3/H6- und H1/H8-Protonensignale besser aufgelöst und bei unterschiedlichen Resonanzfrequenzen zu finden. Außerdem können die Protonensignale für die Ethyl- bzw. Methylgruppen des jeweiligen Esters beobachtet werden.

Tab 3.12: ^1H NMR-Daten (Acetonitril- d_3 , 400.40 MHz) der Verbindungen **3-21** und **3-22**.

Verbindung	Multiplizität, Intensität	Verschiebung (ppm)	Kopplungskonstanten	Zuordnung
3-21	dd, 2H	9.83	$^3J = 5.4$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz	H3/H6 (dppz)
	dd, 2H	9.60	$^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz	H1/H8 (dppz)
	m, 2H	8.31 – 8.29		H10/H13 (dppz)
	dd, 2H	8.18	$^3J = 5.4$ Hz, $^3J = 8.2$ Hz,	H2/H7 (dppz)
	m, 2H	8.08 – 8.06		H11/H12 (dppz)
	d, 2H	6.26	$^3J = 6.5$ Hz	H2/H6 H3/H5
	d, 2H	6.09	$^3J = 6.5$ Hz	(<i>p</i> -cym)
	q, 2H	4.06	$^3J = 7.1$ Hz	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
	sep, 1H	2.63	$^3J = 7.0$ Hz	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>p</i> -cym)
	s, 3H	2.01		CH_3 (<i>p</i> -cym)
	t, 3H	1.06	$^3J = 7.1$ Hz	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
d, 6H	0.99	$^3J = 6.9$ Hz	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>p</i> -cym)	

3-22	dd, 2H	9.86	$^3J = 5.4 \text{ Hz},$ $^4J = 1.3 \text{ Hz}$	H3/H6 (dppz)
	dd, 2H	9.50	$^3J = 8.2 \text{ Hz},$ $^4J = 1.3 \text{ Hz}$	H1/H8 (dppz)
	m, 2H	8.28 – 8.25		H10/H13 (dppz)
	dd, 2H	8.16	$^3J = 5.4 \text{ Hz},$ $^3J = 8.2 \text{ Hz},$	H2/H7 (dppz)
	m, 2H	8.08 – 8.05		H11/H12 (dppz)
	d, 2H	6.26	$^3J = 6.5 \text{ Hz}$	H2/H6 H3/H5
	d, 2H	6.06	$^3J = 6.5 \text{ Hz}$	(<i>p</i> -cym)
	s, 6H	3.61		COOCH ₃
	sep, 1H	2.56	$^3J = 7.0 \text{ Hz}$	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
	s, 3H	1.96		CH ₃ (<i>p</i> -cym)
	d, 6H	0.99	$^3J = 6.9 \text{ Hz}$	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)

Das ¹H NMR-Spektrum von **3-22** enthält einen weiteren Signalsatz geringer Intensität, der zu etwas höheren Frequenzen verschoben ist. Da die Signale nicht mit den von **3-13** übereinstimmen, könnte hier zu einem kleinen Teil ein Isomer mit N1-Koordination des Triazolats vorliegen (**Abb. 3.32**).

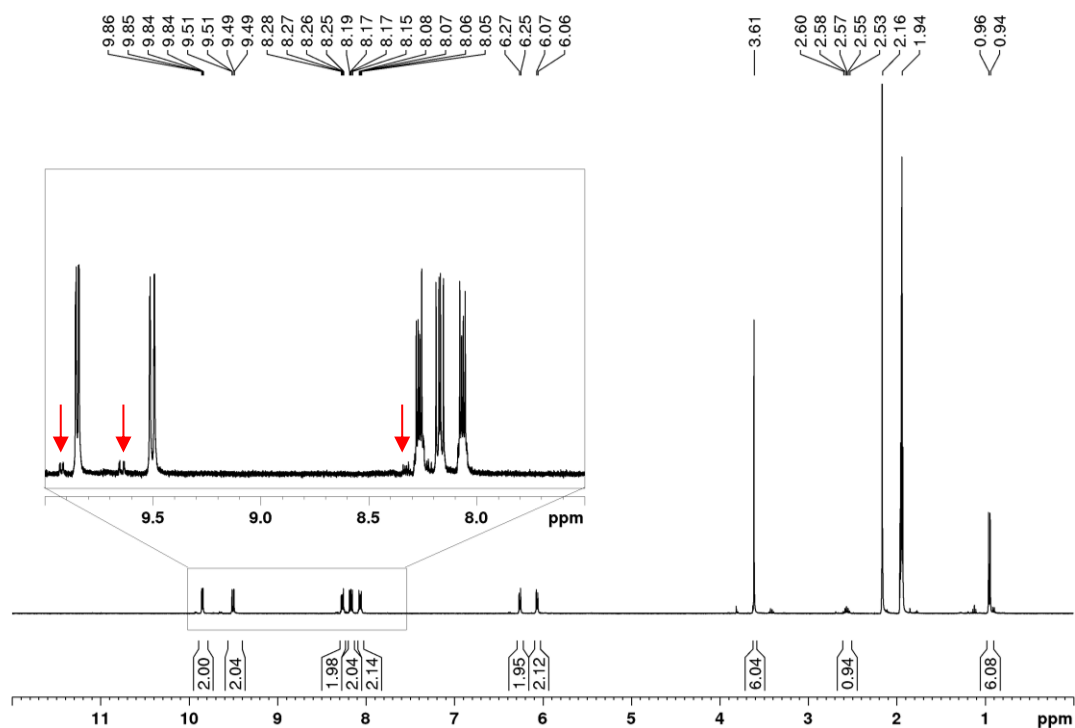


Abb. 3.32: ¹H NMR-Spektrum (400.40 MHz, Acetonitril-*d*₃) von **3-22**. Die Pfeile zeigen schwache Signale eines möglichen N1-kordinierten Isomers an.

Die ^{13}C NMR-Spektren von **3-21** und **3-22** zeigen wie auch die ^1H NMR-Signale nur geringe Abweichungen in den Resonanzfrequenzen der Signale von Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin- und *p*-Cymol-Ligand (Tab. 3.13). Die Verbindung **3-22** zeigt zusätzlich ein Signal bei 141.64 ppm, welches den quartären C4/C5-Kohlenstoffatomen im Triazolring zugeordnet werden kann. Auffällig ist, dass dieses Signal bei **3-21** nicht beobachtet wird, da die Signalintensität geringer ist.

Tab 3.13: ^{13}C NMR-Daten (Acetonitril- d^3 , 100.68 MHz) der Verbindungen **3-21** und **3-22**.

Verschiebung (ppm) von 3-21	Zuordnung ^a	Verschiebung (ppm) von 3-22	Zuordnung
160.75	COOEt	163.11	COOCH ₃
158.47	C3/C6 (dppz)	158.47	C3/C6 (dppz)
150.04	C4a/C4b (dppz)	149.83	C4a/C4b (dppz)
143.57	C13a/C9a (dppz)	143.50	C13a/C9a (dppz)
139.99	C14a/C8b (dppz)	141.64	C4/C5 (triazolat)
136.90	C1/C8 (dppz)	139.91	C14a/C8b (dppz)
133.59	C2/C7 (dppz)	136.81	C1/C8 (dppz)
131.05	C10/C13 (dppz)	133.60	C2/C7 (dppz)
130.52	C14b/C8a (dppz)	130.99	C10/C13 (dppz)
128.67	C11/C12 (dppz)	130.51	C14b/C8a (dppz)
109.19	C1/C4	128.69	C11/C12 (dppz)
105.74	(<i>p</i> -cym)	108.89	C1/C4 (<i>p</i> -cym)
89.21	C2/C6	106.20	C2/C6 C3/C5 (<i>p</i> -cym)
87.95	C3/C5 (<i>p</i> -cym)	89.52	C2/C6 C3/C5 (<i>p</i> -cym)
61.58	COOCH ₂ CH ₃	87.65	O-CH ₃
31.71	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)	52.42	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
22.19	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)	31.72	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
18.35	CH ₃ (<i>p</i> -cym)	22.23	CH(CH ₃) ₂ (<i>p</i> -cym)
14.11	CH ₂ CH ₃	18.34	CH ₃ (<i>p</i> -cym)

^aDie Signale der Triazol-C4/C5-Kohlenstoffatome konnten nicht beobachtet werden.

Die ^{19}F -Verschiebung der Trifluormethyl-Gruppe in **3-21** beträgt -60.55 ppm und ist damit vergleichbar der Trifluormethyl -Gruppe in $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (**3-16**). Das ESI-MS von **3-21** und **3-22** zeigt jeweils ein Signal bei $m/z = 726.1364$ bzw. 702.1389 Da, entsprechend den Kationen $[\text{M-PF}_6]^+$. Da für **3-22** nur ein Signal für das Kation $[\text{M-PF}_6]^+$ gefunden wurde, erhärtet dies die Hypothese, dass die im ^1H NMR beobachtete zusätzliche Spezies geringer Intensität dieselbe molekulare Zusammensetzung hat und es sich dabei um das N1-kordinierte Isomer handelt.

3.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})]\text{CF}_3\text{SO}_3$

Ausgangsprodukt für alle Synthesen der Rhodiumkomplexe ist das Di- μ -chloro-dichloro-bis $[(\eta^5\text{-pentamethyl-cyclopentadienyl})\text{dirhodium(III)}]$ -Dimer (**3-23**), welches durch Erhitzen einer Lösung aus Rhodiumtrichlorid-Hydrat und 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien in Methanol für 48 h hergestellt wurde.^[53] Durch Abkühlen der Lösung auf 4 °C konnte das Produkt als rote Kristalle in einer Ausbeute von 78 % erhalten werden (**Abb. 3.33**). Das ^1H NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 1.62 ppm (**Abb. 3.34**). Dieses ist den fünf äquivalenten Methylgruppen der Cp^* -Gruppe zuzuordnen.

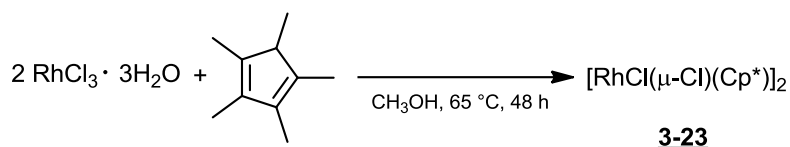


Abb. 3.33: Synthese von **3-32**.

Das ^{13}C NMR-Spektrum weist insgesamt drei Signale bei 94.31, 94.22 und 9.53 ppm auf (**Abb. 3.35**). Dabei kann das Signal bei 9.53 ppm den fünf äquivalenten Kohlenstoffatomen der Methylgruppen der Cp^* -Gruppe zugeordnet werden. Die Signale bei 94.31 und 94.22 ppm sind den quartären Kohlenstoffatomen im Cp^* -Ring zuzuordnen und weisen auf eine 1J -Kopplung der ^{103}Rh - mit $l = 1/2$ und ^{13}C -Kerne hin, diese wäre bei **3-23** $^1J_{\text{Rh-C}} = 9.3 \text{ Hz}$.^[54-55]

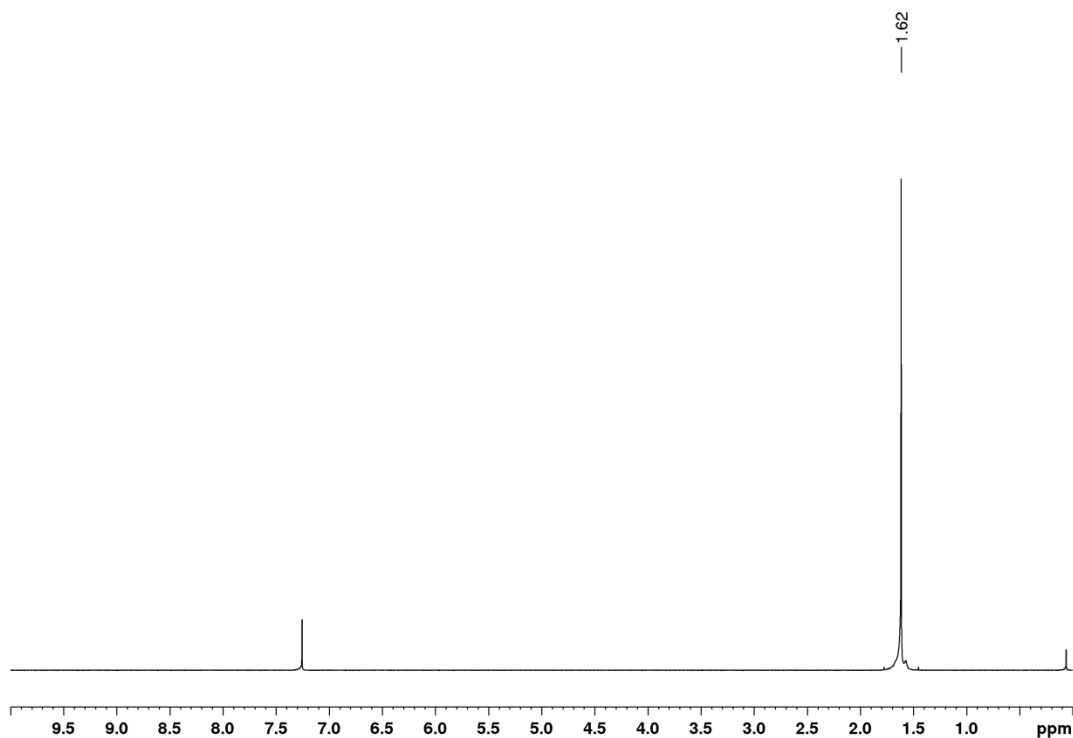


Abb. 3.34: ^1H NMR-Spektrum (400.40 MHz, CDCl_3) von **3-23**.

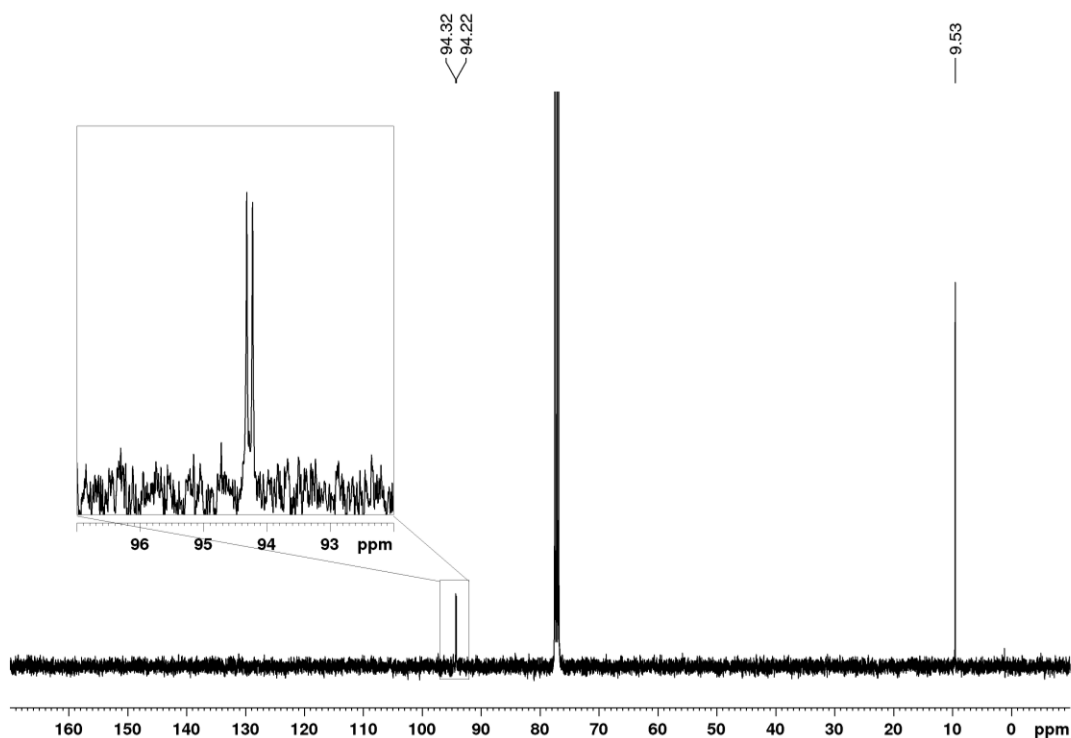


Abb. 3.35: ^{13}C NMR-Spektrum (100.68 MHz, CDCl_3) von **3-23**.

Das ESI-MS von **3-23** zeigt insgesamt drei Signale bei $m/z = 272.9906$, 314.0173 und 580.9508 Da, wobei das Signal mit der kleinsten Masse dem Kation $[\text{RhCp}^*\text{Cl}]^+$ zugeordnet werden kann. Bei $m/z = 314.0173$ Da befindet sich das Signal des Kations $[\text{RhCp}^*\text{Cl}+\text{CH}_3\text{CN}]^+$ und bei $m/z = 580.9508$ Da das des Kations $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. Ausgehend vom Dimer **3-23** wurden die Verbindungen **3-24**, **3-36** und **3-28** durch Umsetzung zunächst mit Silbertrifluormethansulfonat in Aceton und anschließend mit 2,2'-Bipyridin bzw. dessen Derivaten in Dichlormethan/Methanol (1:1, v/v) hergestellt. Durch Zugabe von Diethylether nach Konzentrieren der Lösung im Vakuum und Lagerung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ konnten gelb-orange (**3-24**)^[46], gelbe (**3-26**) und gelbe (**3-28**) Feststoffe in guter bis sehr guter Ausbeute erhalten werden (Abb. 3.36).

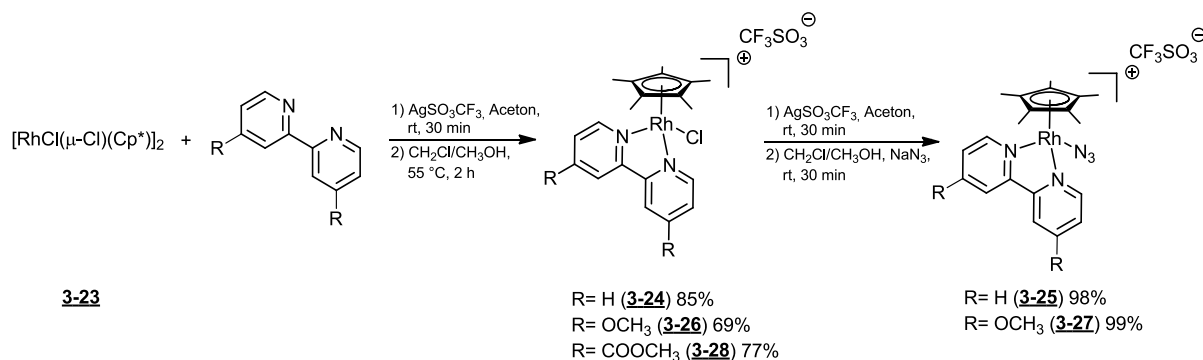


Abb.3.36: Synthese von **3-25** und **3-27** via **3-24**, **3-26**, **3-28**.

Das ^1H NMR-Spektrum von **3-24** zeigt vier Signale im aromatischen Bereich bei 8.89, 8.39, 8.23 und 7.81 ppm und ein Singulett bei 1.67 ppm im Intensitätsverhältnis von 2:2:2:2:15 (**Abb.3.37**). Die Signale im aromatischen Bereich lassen sich den Protonen des 2,2'-Bipyridins zuordnen, wobei die beiden Dubletts bei höheren Resonanzfrequenzen den Protonen H6/H6' und H3/H3' zuzuordnen sind. Das Dublett von Triplets ist dem H4/H4'- und das Dublett von Dubletts von Dubletts dem H5/H5'-Protonensignal zuzuordnen.

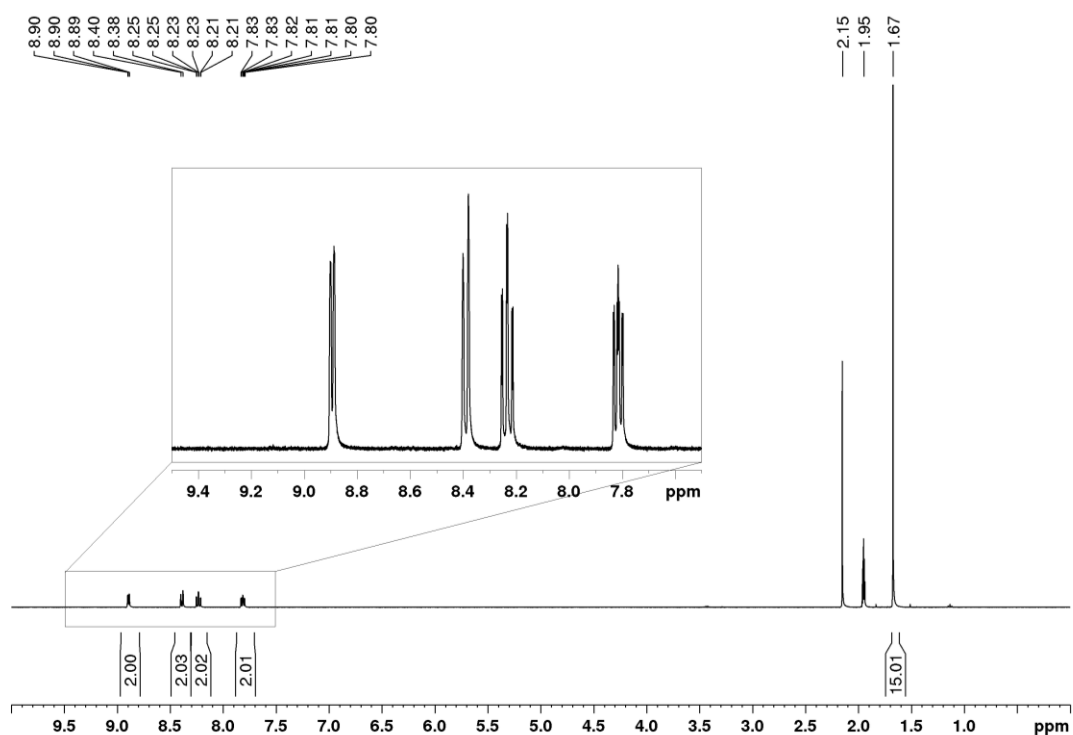


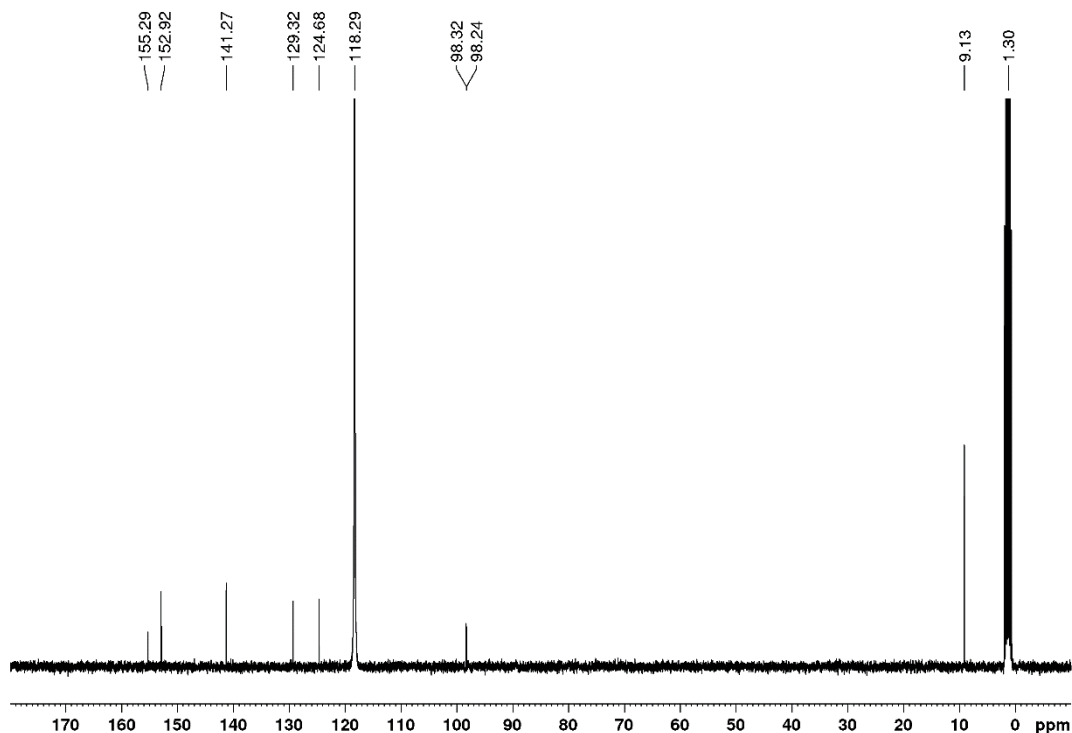
Abb. 3.37: ^1H NMR-Spektrum (400.40 MHz, CD_3CN) von **3-24**.

Die fünf äquivalenten Methylgruppen am Cp^* führen zu dem Signal bei 1.67 ppm. Die Verbindungen **3-26** und **3-28** zeigen ein ähnliches Signalmuster im ^1H NMR-Spektrum (**Tab. 3.14**). Da die 2,2'-Bipyridin-Liganden jeweils in 4,4'-Position Substituenten tragen, fehlt das Signal der H4/H4'-Protonen. Das Signal der Methylprotonen der Methoxy- beziehungsweise Methylestersubstituenten in **3-26** und **3-28** findet man bei etwa 4.04 ppm. Insgesamt sind die Signale des Bipyridin-Liganden von **3-28** aufgrund der elektronenziehenden Substituenten zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Der Einfluss des Substituenten auf die Methylgruppen des Cp^* -Liganden ist allerdings sehr gering.

Tab 3.14: ^1H NMR-Daten (Acetonitril- d^3 , 400.40 MHz) der Verbindungen **3-26** und **3-28**.

Verbindung	Multiplizität, Intensität	Verschiebung (ppm)	Kopplungskonstanten	Zuordnung
3-26	d, 2H	8.62	$^3J = 6.5$ Hz	H6/H6' (bpy)
	d, 2H	7.84	$^4J = 2.7$ Hz	H3/H3' (bpy)
	dd, 2H	7.28	$^3J = 6.5$ Hz $^4J = 2.7$ Hz	H5/H5' (bpy)
	s, 6H	4.04		OCH ₃
	s, 15H	1.63		CH ₃
3-28	d, 2H	9.04	$^3J = 5.7$ Hz	H6/H6' (bpy)
	d, 2H	8.93	$^4J = 1.8$ Hz	H3/H3' (bpy)
	dd, 2H	8.24	$^3J = 5.7$ Hz $^4J = 1.7$ Hz	H5/H5' (bpy)
	s, 6H	4.03		COOCH ₃
	s, 15H	1.68		CH ₃

Das ^{13}C NMR-Spektrum von **3-24** zeigt fünf Signale im Bereich von 155.29 bis 124.68 ppm, zwei Signale bei 98.32 und 98.24 ppm und ein Signal bei 9.13 ppm (**Abb. 3.38**). Die fünf Signale im aromatischen Bereich zwischen 155.29 und 124.68 ppm lassen sich den C2/C2'-, C6/C6'-, C4/C4'-, C5/C5'-, und C3/C3'-Kohlenstoffatomen des 2,2'-Bipyridin-Liganden zuordnen.

**Abb. 3.38:** ^{13}C NMR-Spektrum (100.68 MHz, CD₃CN) von **3-24**.

Die drei Signale bei 98.32, 98.24 und 9.13 ppm sind den Kohlenstoffatomen des Cp^{*}-Liganden zuzuordnen, wobei die beiden Signale bei 98.32 und 98.24 ppm wiederum auf eine ¹J-Kopplung der ¹⁰³Rh- mit $l = \frac{1}{2}$ und ¹³C-Kerne hinweisen. Diese wäre bei **3-24** ¹J_{Rh-C} = 8.2 Hz. Das Signal bei 9.13 ppm ist den fünf Kohlenstoffatomen der äquivalenten Methylgruppen zuzuordnen. Ähnliche Signalgruppen zeigen auch die ¹³C NMR-Spektren von **3-26** und **3-28** (Tab. 3.15), wobei die Verschiebung der Kohlenstoffatome von C4/C4' aufgrund der Substituenten deutlich voneinander abweicht. Während die C2/C2'- und C6/C6'-Kohlenstoffatome nur marginale Abweichungen in der Verschiebung zeigen, sind die C5/C5'- und C3/C3'-Kohlenstoffatome von **3-28** zu deutlich höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Außerdem liegen die quartären Kohlenstoffatome des Cp^{*}-Liganden von **3-28** bei etwas höheren Frequenzen und zeigen somit den Einfluss der Substituenten am Bipyridin.

Tab 3.15: ¹³C NMR-Daten (Acetonitril-*d*³, 100.68 MHz) der Verbindungen **3-26** und **3-28**.

Verschiebung (ppm) von 3-26	Zuordnung	Verschiebung (ppm) von 3-28	Zuordnung
169.49	C4/C4'(bpy)	164.60	COOCH ₃
156.67	C2/C2' (bpy)	155.66	C2/C2' (bpy)
153.56	C6/C6' (bpy)	153.95	C6/C6' (bpy)
115.31	C5/C5'(bpy))	142.22	C4/C4' (bpy)
111.02	C3/C3' (bpy)	128.43	C5/C5'(bpy))
97.56	C-CH ₃ , ¹ J _{Rh-C} = 8.2 Hz	124.33	C3/C3' (bpy)
57.84	OCH ₃	99.03	C-CH ₃ , ¹ J _{Rh-C} = 8.2 Hz
9.12	CH ₃ (Cp [*])	54.18	OCH ₃
		9.19	CH ₃ (Cp [*])

Das ESI-MS von **3-24**, **3-26** und **3-28** zeigt jeweils ein Signal bei $m/z = 429.0591$, 489.0801 bzw. 545.0699 Da, entsprechend den Kationen $[M-CF_3SO_3]^+$. Die Umsetzung der Rhodiumchlorid-Komplexe erfolgte zunächst mit Silbertrifluormethansulfonat in Aceton und anschließend mit Natriumazid in Dichlormethan/Methanol (1:1 bei **3-24**, 6:1 bei **3-26**, v/v) analog zu den Rutheniumchlorid-Verbindungen. Allerdings zeigten die Komplexe während des zweiten Syntheseschritts bei längerer Reaktionsdauer von 1 h (**3-24**) beziehungsweise 6 h (**3-26**) eine Zersetzung. Bei **3-28** erfolgte diese bereits nach etwa 5 min, sodass der entsprechende Rhodiumazid-Komplex nicht isoliert werden konnte. Je elektronreicher die Rhodiumazid-Komplexe sind, desto länger sind diese Komplexe in Lösung stabil. Die Reaktionslösungen von **3-24** und **3-26** wurden nach 30 min über Celite filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die orangen Feststoffe **3-25** und **3-27** wurden

in sehr guten Ausbeuten isoliert, allerdings konnten diese nicht wie sonst üblich säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Die IR-Spektren von **3-24** und **3-26** weisen mittelstarke Banden bei 2011 beziehungsweise 2010 cm^{-1} auf. Außerdem zeigen sie starke Banden bei 1265 beziehungsweise 1255 cm^{-1} . Das Spektrum von **3-24** weist zusätzlich eine mittelstarke Bande bei 2118 cm^{-1} und **3-26** eine schwache Bande bei 2137 cm^{-1} auf (**Abb. 3.39**).

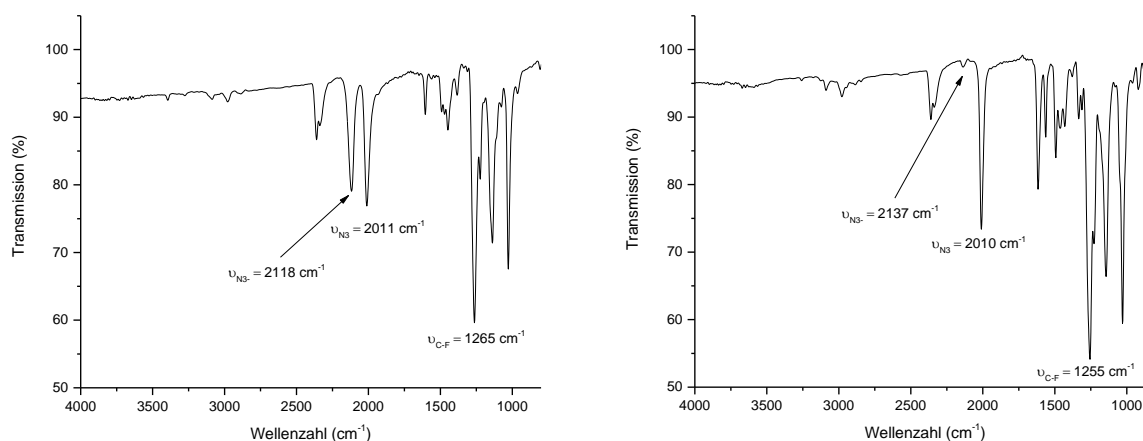


Abb. 3.39: ATR IR-Spektrum von **3-24** (links) und **3-26** (rechts).

Die Bande bei 2011 beziehungsweise 2010 cm^{-1} lässt sich der N_3 -Valenzschwingung der Komplexe zuordnen, die im Vergleich zu organischen Aziden und freiem Azid-Ion (2118 beziehungsweise 2137 cm^{-1}) zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist. Beide Komplexe weisen Verunreinigungen mit NaN_3 auf. Außerdem können die C-F-Valenzschwingung bei 1265 beziehungsweise 1255 cm^{-1} beobachtet werden. Bei etwa 2350 cm^{-1} sind die Banden der C=O-Schwingung des gasförmigen Kohlenstoffdioxids zu finden. Das ESI-MS von **3-25** und **3-27** zeigt jeweils ein Signal bei $m/z = 436.0995$ bzw. 496.1205 Da, entsprechend den Kationen $[\text{M}-\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$.

3.4 „iClick“-Reaktionen mit $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})]\text{CF}_3\text{SO}_3$

Die Verbindungen **3-29** und **3-30** wurden durch Umsetzung der Azid-Komplexe **3-25** beziehungsweise **3-27** mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester als gelbe Feststoffe in guter bzw. moderater Ausbeute von 79% (**3-29**) und 55% (**3-30**) erhalten (Abb. 3.40).

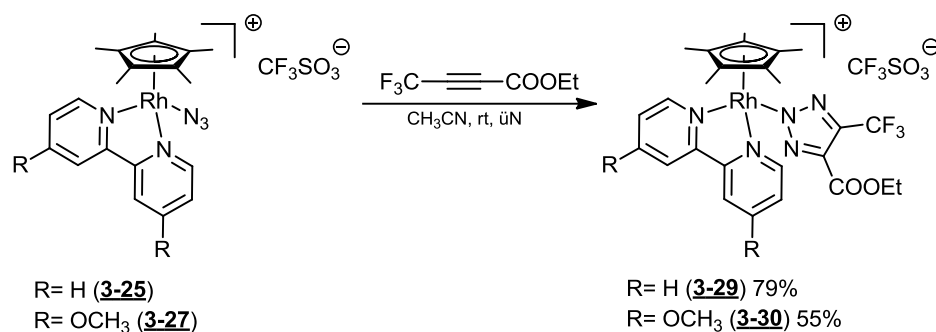


Abb. 3.40: Synthese von **3-29** und **3-30**.

Beide Verbindungen (**3-29** und **3-30**) zeigen ähnliche Signalgruppen im ^1H NMR-Spektrum, welche sich nur geringfügig von denen der jeweiligen Azid-Komplexe (**3-25** bzw. **3-27**) unterscheiden (Tab. 3.16).

Tab 3.16: ^1H NMR-Daten (Acetonitril- d^3 , 400.40 MHz) der Verbindungen **3-29** und **3-30**.

Verbindung	Multiplizität, Intensität	Verschiebung (ppm)	Kopplungskonstanten	Zuordnung
3-29	d, 2H	9.07	$^3J = 5.5$ Hz	H6/H6' (bpy)
	d, 2H	8.36	$^3J = 8.0$ Hz	H3/H3' (bpy)
	dt, 2H	8.25	$^3J = 7.6$ Hz $^4J = 1.5$ Hz	H4/H4' (bpy)
	ddd, 2H	7.86	$^3J = 5.6$ Hz, 7.5 Hz $^4J = 1.4$ Hz	H5/H5' (bpy)
	q, 2H	4.19	$^3J = 7.1$ Hz	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
	s, 15H	1.61		CH_3 (Cp^*)
	t, 3H	1.22	$^3J = 7.1$ Hz	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
3-30	d, 2H	8.81	$^3J = 6.5$ Hz	H6/H6' (bpy)
	d, 2H	7.83	$^4J = 2.7$ Hz	H3/H3' (bpy)
	dd, 2H	7.35	$^3J = 6.5$ Hz $^4J = 2.7$ Hz	H5/H5' (bpy)
	q, 2H	4.21	$^3J = 7.1$ Hz	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
	s, 6H	4.05		OCH_3
s, 15H	1.59		CH_3 (Cp^*)	
t, 3H	1.24	$^3J = 7.1$ Hz	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	

Die Signale der Bipyridin-Liganden von **3-30** sind wie auch in **3-27** aufgrund des elektronenschiebenden Substituenten zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Es lassen sich jeweils zwei neue Signale bei 4.19 bzw 4.21 ppm und 1.22 bzw. 1.24 ppm beobachten. Diese sind der Ethylgruppe des Esters in 4-Position am Triazolot zuzuordnen. Im Vergleich zu **3-25** und **3-27** verschieben sich die Signale der H6/H6'-Protonen im Bipyridin aufgrund des elektronenziehenden Effektes der Substituenten am Triazolot, um 0.18 (**3-29**) und 0.16 (**3-30**) ppm zu höheren Resonanzfrequenzen. Die Lagen der H3/H3'-Protonen verschieben sich dagegen um 0.03 (**3-29**) und 0.07 (**3-30**) ppm zu niedrigeren Frequenzen, während der Einfluss des elektronenziehenden Effektes der Substituenten am Triazolot auf die H5/H5'- und H4/H4'-Protonen (**3-29**) beziehungsweise H5/H5'-Protonen (**3-30**) nur marginal ist. Außerdem sind in beiden Verbindungen die Methylgruppen des Cp*-Liganden zu geringfügig niedrigeren Frequenzen verschoben. Da nur ein Signal für die Methylgruppen am Cp* beobachtet wird, kann von einem vorliegenden Isomer ausgegangen werden. Ähnliche Tetrazolat-Verbindungen zeigten im Vergleich zwei unterschiedliche Signale der Methylgruppe des Cp*-Liganden für das N1- und N2-Isomer, wobei das Hauptprodukt das N2-Isomer ist.^[56] Im ¹³C NMR-Spektrum sind neben den schon in **3-25** und **3-27** beobachteten Signalen in **3-29** drei neue bei 161.16, 61.68 und 14.29 ppm und in **3-30** zwei neue bei 62.29 sowie 14.94 ppm zu beobachten (**Tab. 3.17**).

Tab 3.17: ¹³C NMR-Daten (Acetonitril-*d*³, 100.68 MHz) der Verbindungen **3-29** und **3-30**.

Verschiebung (ppm) von 3-29	Zuordnung ^a	Verschiebung (ppm) von 3-30	Zuordnung
161.16	C=O	170.51	C4/C4'(bpy)
155.95	C2/C2' (bpy)	157.86	C2/C2' (bpy)
153.23	C6/C6' (bpy)	154.55	C6/C6' (bpy)
141.81	C4/C4'(bpy)	115.85	C5/C5'(bpy)
129.51	C5/C5'(bpy)	111.90	C3/C3' (bpy)
124.77	C3/C3' (bpy)	99.67	C-CH ₃ , ¹ J _{Rh-C} = 7.9 Hz
99.76	C-CH ₃ , ¹ J _{Rh-C} = 7.9 Hz	62.29	COOCH ₂ CH ₃
61.68	COOCH ₂ CH ₃	58.58	OCH ₃
14.29	COOCH ₂ CH ₃	14.94	COOCH ₂ CH ₃
8.88	CH ₃ (Cp*)	8.75	CH ₃ (Cp*)

^aDie Signale der Triazolot-C4/C5-Kohlenstoffatome konnten nicht beobachtet werden.

Das schwache Signal des Kohlenstoffatoms der Ester-Carbonylgruppe findet man in **3-29** bei 161.07 ppm, während die Signale der CH₂- und CH₃-Gruppen des Ethylesters bei 61.68 bzw. 14.29 ppm liegen. In **3-30** konnte kein Signal der Ester-Carbonylgruppe beobachtet werden. Es wurden lediglich die Signale der CH₂- und CH₃-Gruppen des Ethylesters bei 62.29 bzw. 14.94 ppm gefunden. Die Signale der Kohlenstoffatome des Bipyridin- und Cp*-Liganden bleiben in beiden Verbindungen nahezu unverschoben. Die Resonanzen der Triazolot-C4/C5-Atome und der CF₃-Gruppe konnten aufgrund der geringen Signalintensität nicht beobachtet werden. Die ¹⁹F NMR-Spektren von **3-29** und **3-30** zeigen beide jeweils zwei Signale bei -60.41 (**3-29**) bzw. -60.30 (**3-30**) und -79.33 ppm. Das um -60 ppm ist jeweils der Trifluormethyl-Gruppe am Triazolot zuzuordnen. Es ist im Vergleich zum freien Alkin (-52.83 ppm) um 7.58 bzw. 7.47 ppm zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Das Signal der CF₃-Gruppe des Trifluormethansulfonat-Anions ist bei -79.33 ppm zu finden. Das ESI-MS von **3-29** und **3-30** zeigt jeweils ein Signal bei $m/z = 602.1231$ bzw. 662.1441 Da, entsprechend den Kationen [M-CF₃SO₃]⁺.

3.5 Stabilitätsuntersuchungen

Für eine potentielle biologische Anwendung der Triazolot-Komplexe ist es notwendig die Stabilität der Verbindungen bei biologisch relevanten pH-Werten im Bezug auf den säure- oder basevermittelten Ligandenaustausch zu untersuchen. Außerdem besteht in biologischen Systemen eine hohe Konzentration an Peptiden und Proteinen, sodass mögliche Substitutionsreaktionen durch funktionelle Gruppen von Aminosäureseitenketten stattfinden können. Aus diesem Grund wurde ein ausgewählter Triazolot-Komplex, $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy})(\text{hmb})]$ (**3-14**), bezüglich seiner Säure- und Basestabilität sowie Ligandenaustausch mit verschiedenen funktionellen Gruppen von Aminosäuren mittels HPLC untersucht. Dafür wurden zunächst Lösungen von **3-14** (1 mM) in Wasser/Acetonitril (1:1, v/v) hergestellt und deren pH-Wert mit Salzsäure auf 1 bis 6 eingestellt. Diese wurden dann nach 1 und 24 h mittels HPLC analysiert. Als Referenz diente eine 1 mM Lösung von **3-14** in Acetonitril. Letztere zeigt im HPLC-Chromatogramm einen einzigen Peak bei einer Retentionszeit von 31.7 min. Die bei unterschiedlichen pH-Werten gemessenen Proben zeigen ebenfalls alle nur einen Peak mit einer Retentionszeiten von 31.7 min, was dem Wert der Referenzsubstanz **3-14** entspricht (**Abb. 3.41**). Eine Zersetzung oder ein säurevermittelter Ligandenaustausch fand demzufolge selbst bei einem pH-Wert von 1 nicht statt, obwohl dies zehnmal saurer als im menschlichen Magen ist.

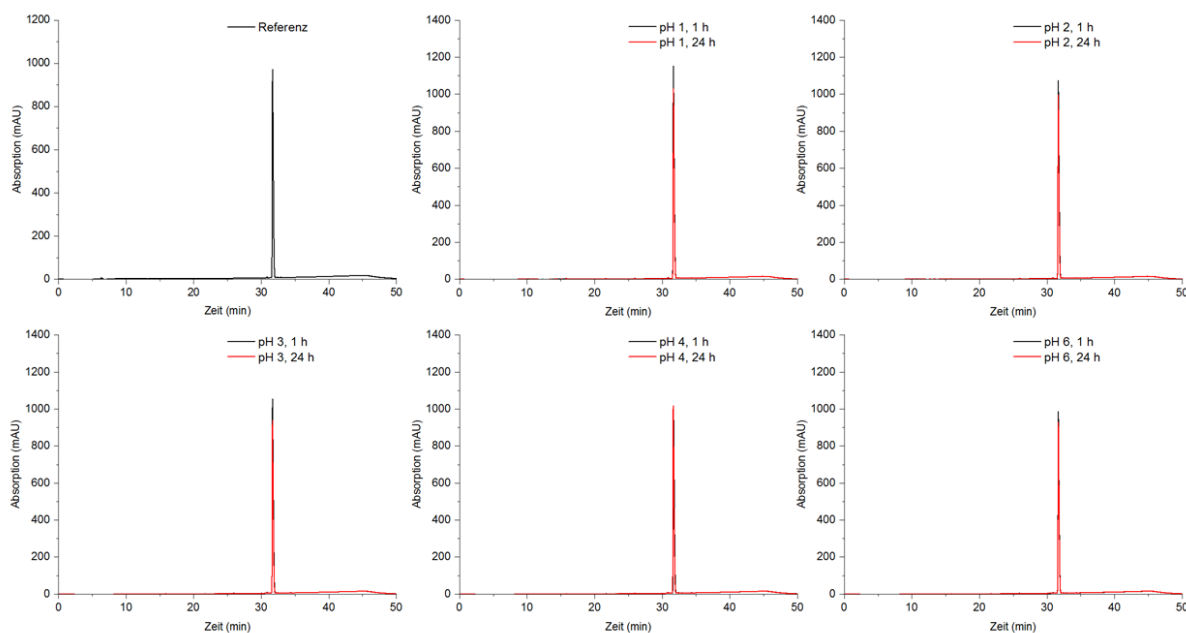


Abb. 3.41: HPLC-Chromatogramme von **3-14** (1 mM) nach Inkubation von 1 h (schwarz) und 24 h (rot) bei pH = 1-6 und Raumtemperatur.

Des Weiteren wurde die Stabilität von **3-14** unter basischen Bedingungen untersucht. Hierzu wurde eine Lösung des Komplexes (0.75 mM) in Wasser/Acetonitril (1:1, v/v) hergestellt und deren pH-Wert mit Natriumhydrogencarbonat auf 8 eingestellt. Nach Inkubationszeiten von 1 und 24 h bei Raumtemperatur wurde diese mittels HPLC analysiert. Als Referenz diente hier eine 0.75 mM Lösung des Triazolatkomplexes in Acetonitril. Letztere zeigte einen Peak bei 31.6 min. Nach Inkubation für 1 und 24 h bei einem pH-Wert von 8 zeigten beide Lösungen wiederum nur ein Hauptpeak bei 31.6 (1 h) und 31.5 min (24 h), was in etwa der Retentionszeit von **3-14** entspricht (**Abb. 3.42**). Auch hier konnte keine Zersetzung oder Ligandenaustausch festgestellt werden. Demzufolge ist **3-14** bei biologisch relevanten pH-Werten zwischen 1 und 8 bei Raumtemperatur für mindestens 24 h stabil.

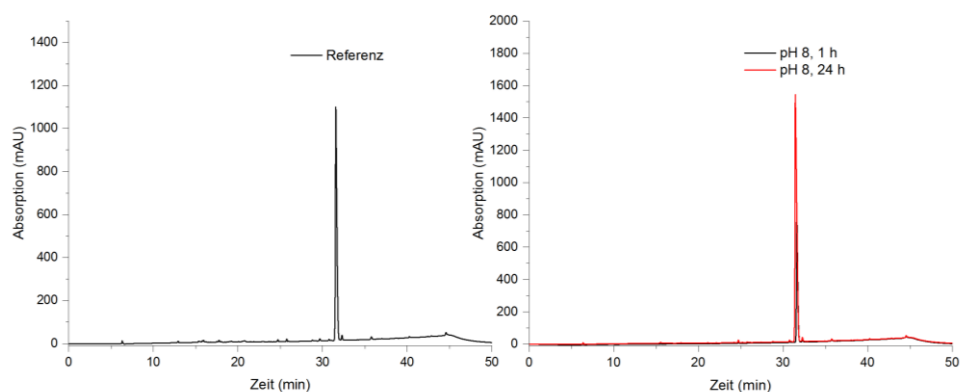


Abb. 3.42: HPLC-Chromatogramme von **3-14** (0.75 mM) nach Inkubation für 1 h (schwarz) und 24 h (rot) bei pH = 8 und Raumtemperatur.

Die Verbindungen $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (**3-18**) und $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (**3-19**) wurden außerdem über fünf Monate in einer Lösung aus Wasser/Acetonitril (4:1, v/v) im Dunkeln gelagert und in unregelmäßigen Abständen mittels ESI-Massenspektrometrie analysiert. Bei Verbindung **3-18** erkennt man zu Beginn der Messreihe ein dominantes Signal bei $m/z = 660.1356$ Da, das dem Kation $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})(p\text{-cym})]^+$ zugeordnet werden kann. Dieses kann auch nach fünf Monaten immernoch als Hauptsignal identifizieren werden (**Abb. 3.43**, oben). Demnach ist **3-18** über einen längeren Zeitraum in Lösung stabil. Das Spektrum von **3-19** zeigt zu Beginn der Messreihe ein Hauptsignal bei 716.1247 Da, was der molekularen Zusammensetzung $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(p\text{-cym})]^+$ entspricht. Nach fünf Monaten ist dieser Peak deutlich kleiner, stattdessen findet man ein neues Hauptsignal bei 702.1119 Da, welches dem Kation $[\text{M-CH}_3 + \text{H-PF}_6]^+$ entspricht (**Abb. 3.43**, unten). Über diesen Zeitraum hydrolysiert also eine der Methylestergruppen, der Kern des Moleküls bleibt jedoch ebenfalls unverändert.

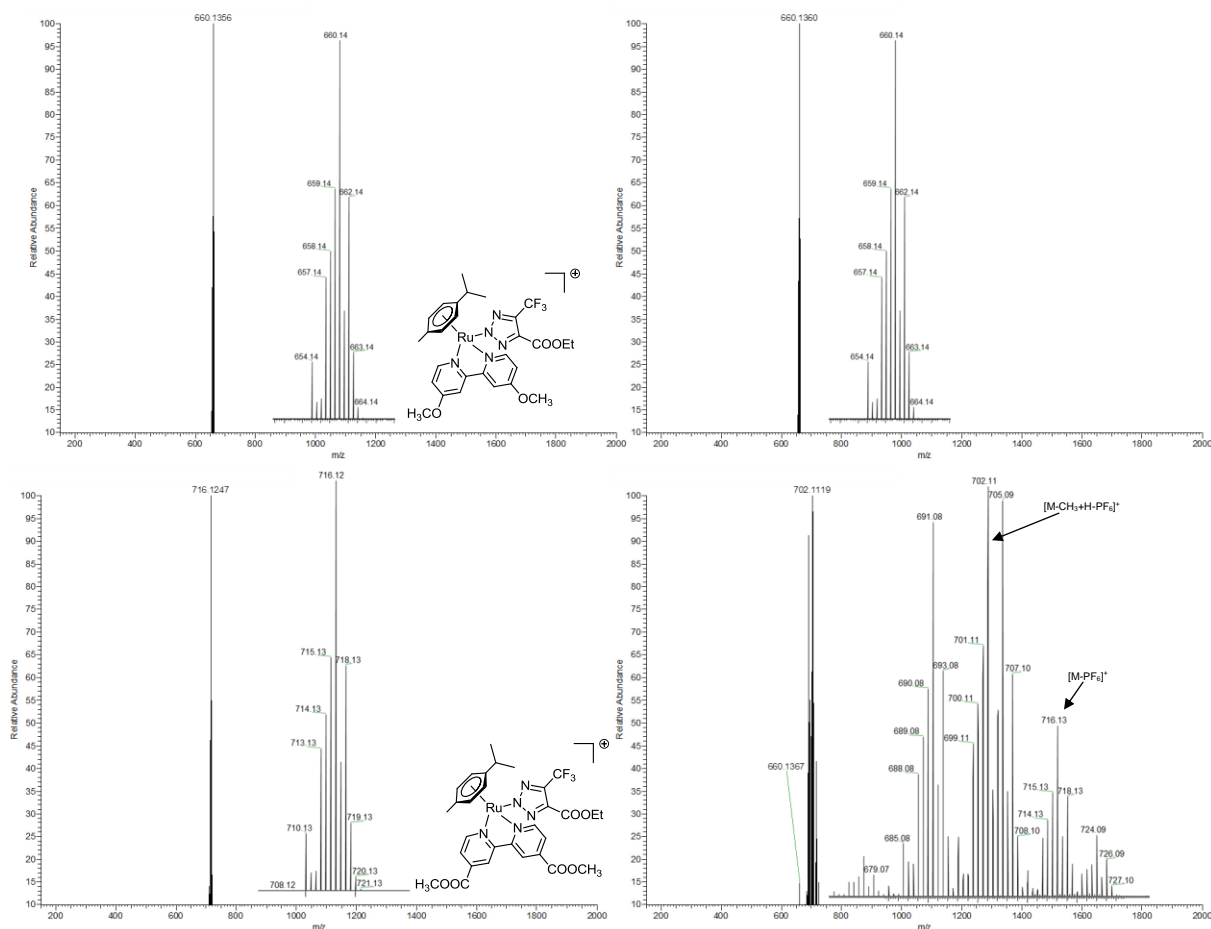


Abb. 3.43: ESI-Massenspektren von **3-18** (oben) und **3-19** (unten) in einem Gemisch aus Wasser/Acetonitril (4:1, v/v) bei Lagerung unter Lichtausschluss (Ausgangsverbindungen links, Messung nach fünf Monaten rechts).

Die Stabilität von **3-14** gegenüber Ligandenaustauschreaktionen wurde an ausgewählten Aminosäuren, die unterschiedliche funktionelle Gruppen besitzen, untersucht.^[57] Hierzu wurden L-Cystein, L-Histidin, L-Methionin und L-Glutaminsäure ausgewählt. Es wurden Lösungen von **3-14** (1 mM) und der jeweiligen Aminosäure (8.6 mM) in Wasser/Acetonitril (1:1, v/v) hergestellt, die 72 h bei 37 °C inkubiert wurden. Da L-Glutaminsäure in diesem Gemisch nur sehr schlecht löslich ist wurde diese Lösung mit Natriumhydrogencarbonat (5 mg pro 1 mL) versetzt. Als Referenz diente eine 1 mM Lösung aus **3-14** in Acetonitril. Letztere zeigte im HPLC-Chromatogramm ein Signal mit einer Retentionszeit von 31.7 min. Nach Inkubation mit L-Cystein findet man einen Hauptpeak bei 31.6 min und ein weiteres Signal geringer Intensität bei $R_f = 15.8$ min. Im Chromatogramm des Gemisches mit L-Glutaminsäure ist wiederum ein Hauptpeak bei 31.6 min und weitere Signale geringer Intensität im Bereich von 12 bis 18 min zu finden. Das Chromatogramm der Mischung mit L-Histidin zeigt den Hauptpeak bei 31.6 min und weitere Signale sehr geringer Intensität im Bereich von 12 bis 18 min. Der Hauptpeak des Chromatogrammes der Lösung mit

L-Methionin befindet sich bei 31.6 min und zeigt ein weiteres Signal geringer Intensität bei 15.7 min (**Abb. 3.44**). Komplex **3-14** ist also auch in Anwesenheit von Aminosäuren bei 37 °C über 72 h weitestgehend stabil gegenüber Substitution des Triazolot-Liganden, obwohl dieser nur monodentat gebunden ist.

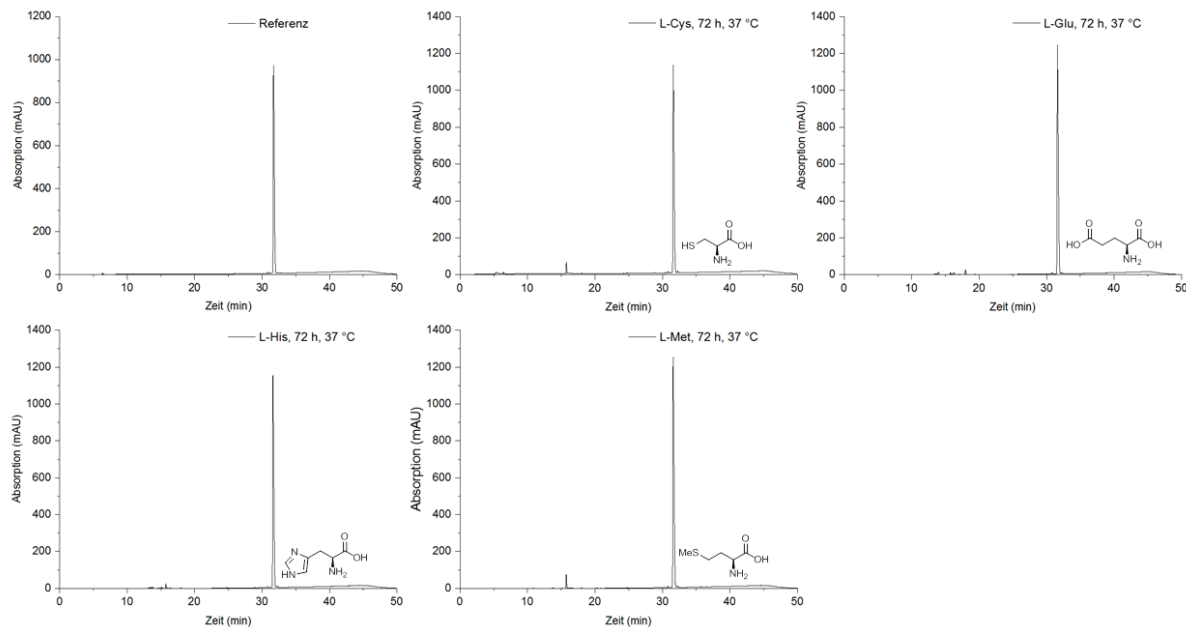


Abb. 3.44: HPLC-Chromatogramme einer Mischung von **3-14** (1 mM) mit verschiedenen Aminosäuren (8.6 mM) in Wasser/Acetonitril (1:1, v/v) nach einer Inkubationszeit von 72 h bei 37 °C.

3.6 Kinetik der „iClick“-Reaktion von Rutheniumazid-Komplexen

3.6.1 Untersuchung der Reaktionskinetik mittels HPLC

Für die Verwendung von metallbasierten Markern in der *Inorganic Chemical Biology* müssen Konjugationsreaktionen schneller ablaufen als die zu untersuchenden biologischen Prozesse. Daher ist die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten der „iClick“-Reaktion von entscheidender Bedeutung. Die Kinetik der Bildung der Triazolot-Komplexe sollte daher mit unterschiedlichen Methoden bestimmt werden um den Einfluss elektronenschiebender beziehungsweise -ziehender Liganden zu untersuchen. Hierfür wurde zunächst die HPLC verwendet^[41], da die Peaks der Rutheniumazid-Komplexe und der Triazolot-Produkte gut separiert sind. Das Alkin $F_3C-C\equiv C-COOEt$ kann jedoch aufgrund fehlender Absorption bei 254 nm nicht detektiert werden. Außerdem ist die Methode für sehr kurze Zeitintervalle (< 1 min) ungeeignet. Für die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung der Reaktion mit $F_3C-C\equiv C-COOEt$ wurden Lösungen der Rutheniumazid-Komplexe (2 mM) in Acetonitril hergestellt, die mit jeweils 5 μ L einer Lösung von $F_3C-C\equiv C-COOEt$ (0.24 M) in Acetonitril versetzt und eine bestimmte Zeit bei Raumtemperatur geschüttelt wurden. Für $t = 0$ min wurde eine 1.9 mM Lösung der Rutheniumazid-Komplexe verwendet. Die Reaktionslösungen wurden nach Reaktionszeiten von 1 bis 60 min analysiert. Die HPLC-Chromatogramme des Reaktionsgemischs zeigen eine Abnahme der Intensität des Peaks der Rutheniumazid-Komplexe mit $R_f = 22$ und 28 min und eine Zunahme des Signals der Triazolot-Produkte zwischen $R_f = 31$ und 35 min. Da $F_3C-C\equiv C-COOEt$ in 10fachem Überschuss zugegeben wurde, kann von einem Reaktionsverlauf pseudoerster Ordnung ausgegangen werden. Die Konzentration der Rutheniumazid-Komplexe nimmt dann nach **Gl. 1** ab:

$$[Azid]_t = [Azid]_0 e^{-kt} \quad (\text{Gl. 1})$$

Die Konzentration der Triazolot-Produkte sollte somit entsprechend **Gl. 2** zunehmen.^[58]

$$v_R = -\frac{\Delta c_{Azid}}{\Delta t} = \frac{\Delta c_{Triazolot}}{\Delta t} \quad (\text{Gl. 2})$$

Aufgrund des Lambert-Beer'schen Gesetzes ist die Konzentration der Triazolot-Produkte proportional zu ihrer Absorption. Deshalb wurde im Folgenden die jeweilige Absorption im Peakmaximum gegen die Reaktionsdauer aufgetragen. Mit einer nicht-linearen Kurvenanpassung nach **Gl.1** lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster

Ordnung bestimmen. Die Verbindung $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (**3-5**) zeigt im HPLC-Chromatogramm ein Signal bei einer Retentionszeit von 21.3 min, das mit steigender Reaktionsdauer abnimmt. Man beobachtet dafür mit zunehmender Intensität ein Signal bei 29.5 min, welches dem Triazolot-Produkt zuzuordnen ist. Bei Auftragung der Absorption im Peakmaximum des entstehenden Triazolot-Komplexes gegen die Reaktionsdauer ist eine Zunahme der Absorption zu erkennen. Diese wurden mithilfe einer nicht-linearen Kurvenanpassung modelliert und eine Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung von $(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ermittelt (**Abb. 3.45**, oben). Analog wurde für die Reaktion von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**3-2**) mit $\text{F}_3\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{COOEt}$ verfahren. Hier wurde eine Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung von $(1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bestimmt (**Abb. 3.45**, unten). Die Messwerte für $t = 1 \text{ min}$ und 2.5 min wurden dabei aufgrund der Totzeit des Gerätes nicht berücksichtigt, da das Reaktionsgemisch einige Zeit benötigt um durch die *reversed-phase* Säule aufgetrennt zu werden und dadurch eine höhere Konzentration an Triazolot-Produkt entsteht.

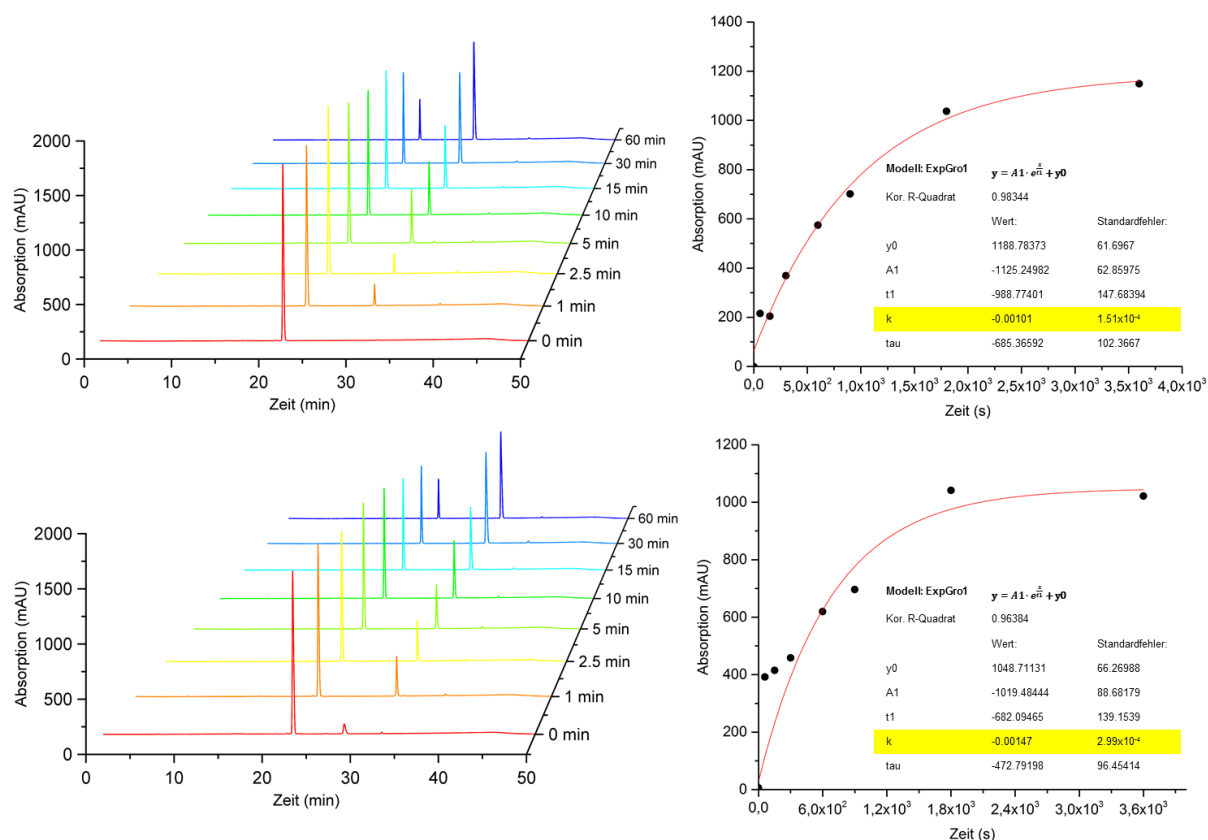


Abb. 3.45: Änderung der HPLC-Chromatogramme eines Gemisches aus $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{aren})(\text{bpy})]^+$ (2 mM) und Alkin (18.5 mM) mit zunehmender Reaktionszeit ($t = 0 - 60 \text{ min}$; links, oben: **3-5**, aren = *p*-cym; unten: **3-2**, aren = hmb). Auftragung der Absorption des Triazolot-Produktes gegen die Reaktionsdauer mit exponentieller Kurvenanpassung (rechts).

Die Reaktionen der Komplexe mit 4,4'-substituierten Bipyridin-Liganden und $F_3C-C\equiv C-COOEt$ wurden mit derselben Methode untersucht. Für die Reaktion von $[Ru(N_3)(bpy^{OCH_3,OCH_3})(p-cym)]PF_6$ (**3-7**) mit $F_3C-C\equiv C-COOEt$ wurde eine Geschwindigkeitskonstante von $(3.3\pm 0.8)\cdot 10^{-3} s^{-1}$ (**Abb. 3.46**, oben) und für die Reaktion von $[Ru(N_3)(bpy^{COOCH_3,COOCH_3})(p-cym)]PF_6$ (**3-9**) eine von $(3.6\pm 0.8)\cdot 10^{-3} s^{-1}$ berechnet (**Abb. 3.46**, unten). Für die exponentielle Kurvenanpassung wurden die Messwerte für $t = 1$ min und 2.5 min ebenfalls nicht berücksichtigt.

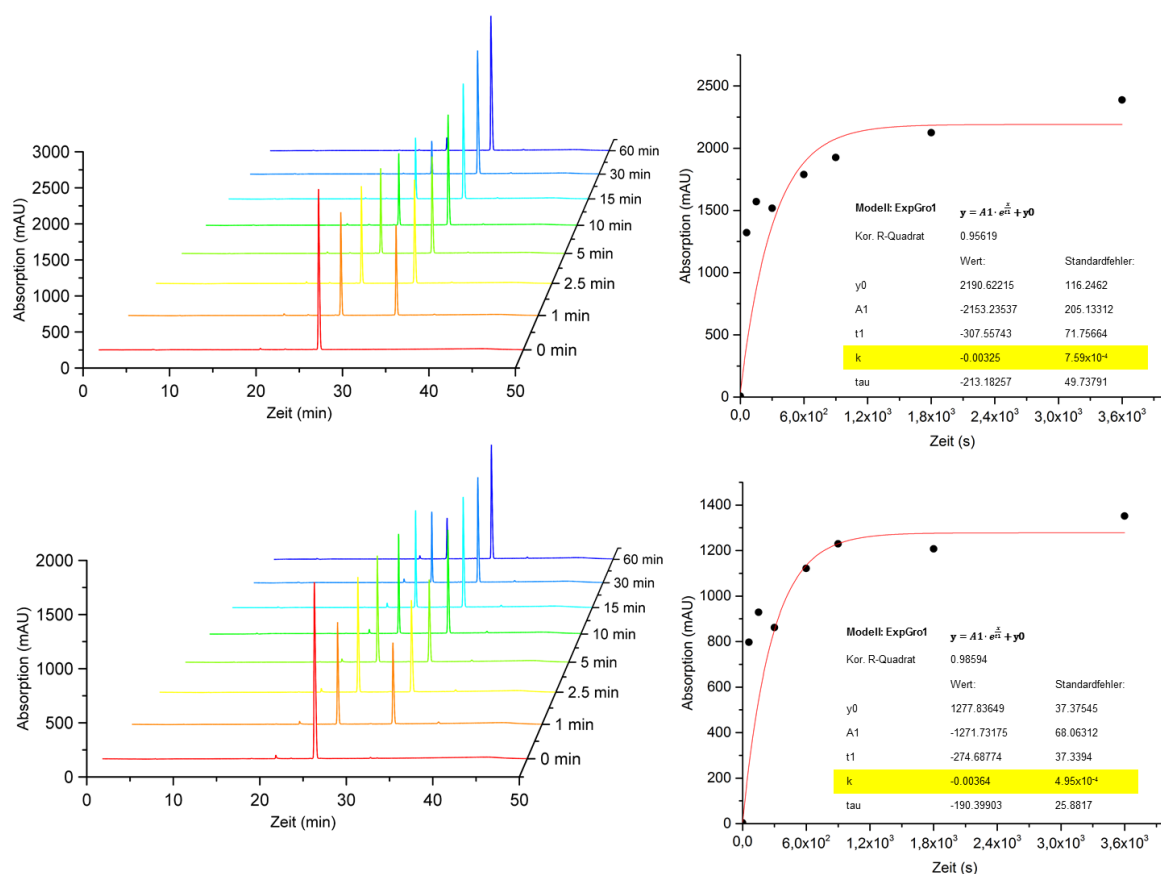


Abb. 3.46: Änderung der HPLC-Chromatogramme eines Gemisches aus $[Ru(N_3)(bpy^{R,R})(p-cym)]^+$ (2 mM) und Alkin (18.5 mM) mit zunehmender Reaktionszeit ($t = 0 - 60$ min; links, oben: **3-7**, R,R = OCH₃; unten: **3-9**, R,R = COOCH₃). Auftragung der Absorption des Triazolol-Produktes gegen die Reaktionsdauer mit exponentieller Kurvenanpassung (rechts).

Die Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich also mittels HPLC recht einfach ermitteln. Es ergeben sich allerdings Ungenauigkeiten, da die Konzentration der Alkin-Stammlösung aufgrund der Flüchtigkeit von $F_3C-C\equiv C-COOEt$ im Laufe der Reaktion trotz großen Überschusses abnimmt, da die Reaktionsgefäße für jede Probenahme geöffnet werden mussten. Ein weiterer Faktor ist die Totzeit, da die mobile Phase (Reaktionsgemisch) eine gewisse Zeit benötigt um die Säule zu durchlaufen.^[59] Dadurch ergeben sich vor allem bei

schnellen Reaktionen Fehler. Die Reaktionsgeschwindigkeiten pseudoerster Ordnung für die Reaktion von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{aren})(\text{bpy}^{\text{R,R}})]\text{X}$ mit $\text{X} = \text{PF}_6^-$ oder CF_3SO_3^- mit $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$ lassen sich somit nur näherungsweise bestimmen. Trotzdem erkennt man aus der Gegenüberstellung in **Tab. 3.18**, dass Austausch des Aren-Ligand (*p*-cym vs. hmb) und elektronenschiebende- beziehungsweise –schiebende Substituenten in 4,4'-Position des Bipyridin-Ligand keinen wesentlichen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante hat. Mit einer Spannbreite von $1\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bis $3.6\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ist die Variation jedenfalls gering und vermutlich kleiner als die Genauigkeit der Methode.

Tab. 3.18: Mit HPLC bestimmte Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung für die „iClick“-Reaktion von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{aren})(\text{bpy}^{\text{R,R}})]\text{X}$ (2 mM) mit $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$ (18.5 mM).

Substanz	Geschwindigkeitskonstante k in s^{-1}	Aren	R, R =	X =
<u>3-5</u>	$(1.0\pm 0.2)\cdot 10^{-3}$	<i>p</i> -cym	H	PF_6^-
<u>3-2</u>	$(1.5\pm 0.3)\cdot 10^{-3}$	hmb	H	CF_3SO_3^-
<u>3-7</u>	$(3.3\pm 0.8)\cdot 10^{-3}$	<i>p</i> -cym	OCH_3	PF_6^-
<u>3-9</u>	$(3.6\pm 0.5)\cdot 10^{-3}$	<i>p</i> -cym	COOCH_3	PF_6^-

3.6.2 Untersuchung der Reaktionskinetik mittels IR-Spektroskopie

Als Alternative zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung für die Reaktion der Rutheniumazid-Komplexe mit $F_3C-C\equiv C-COOEt$ mittels HPLC sollten diese auch mittels IR-Spektroskopie in Lösung ermittelt werden. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die „iClick“-Reaktion in einem geschlossenen System stattfindet. Außerdem ist die Messung in sehr kurzen Zeitintervallen möglich. Dabei ist allerdings nur der jeweilige Rutheniumazid-Komplex aufgrund der Azid-Streckschwingung bei etwa 2030 cm^{-1} verfolgbar. Für die Messung der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung der „iClick“-Reaktion wurde daher eine Lösung der Rutheniumazid-Komplexe (8 mM) und $F_3C-C\equiv C-COOEt$ (92 mM) in Acetonitril hergestellt und in eine IR-Küvette gegeben. Die IR-Spektren der Reaktionsgemische zeigen zu Beginn Banden bei etwa 2030 und 1730 cm^{-1} . Für die Reaktion von $[Ru(N_3)(p\text{-cym})(bpy)]PF_6$ (**3-5**) mit $F_3C-C\equiv C-COOEt$ nimmt die Intensität der Schwingung bei 2031 cm^{-1} über 35 min ab, während die Bande der C=O-Streckschwingung bei 1730 cm^{-1} keine Veränderung zeigt. Bei Auftragung der Transmission im Peakmaximum der Azid-Streckschwingung gegen die Zeit ist eine Zunahme der Intensität erkennbar. Diese wurden mithilfe einer nicht-linearen Kurvenanpassung modelliert, da $F_3C-C\equiv C-COOEt$ in 12fachem Überschuss eingesetzt wird und dies einen Reaktionsverlauf pseudoerster Ordnung nach **Gl. 1** zur Folge hat. Für die Reaktion von **3-5** mit $F_3C-C\equiv C-COOEt$ ergibt sich so eine Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung von $(1.43\pm 0.01)\cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 485\text{ s}$ (**Abb. 3.47**, oben). Analog wurde für die Reaktion von $[Ru(N_3)(bpy)(hmb)]CF_3SO_3$ (**3-2**) mit $F_3C-C\equiv C-COOEt$ eine Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung von $(1.27\pm 0.01)\cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ und eine Halbwertszeit von $t_{1/2} = 544\text{ s}$ ermittelt (**Abb. 3.47**, unten).

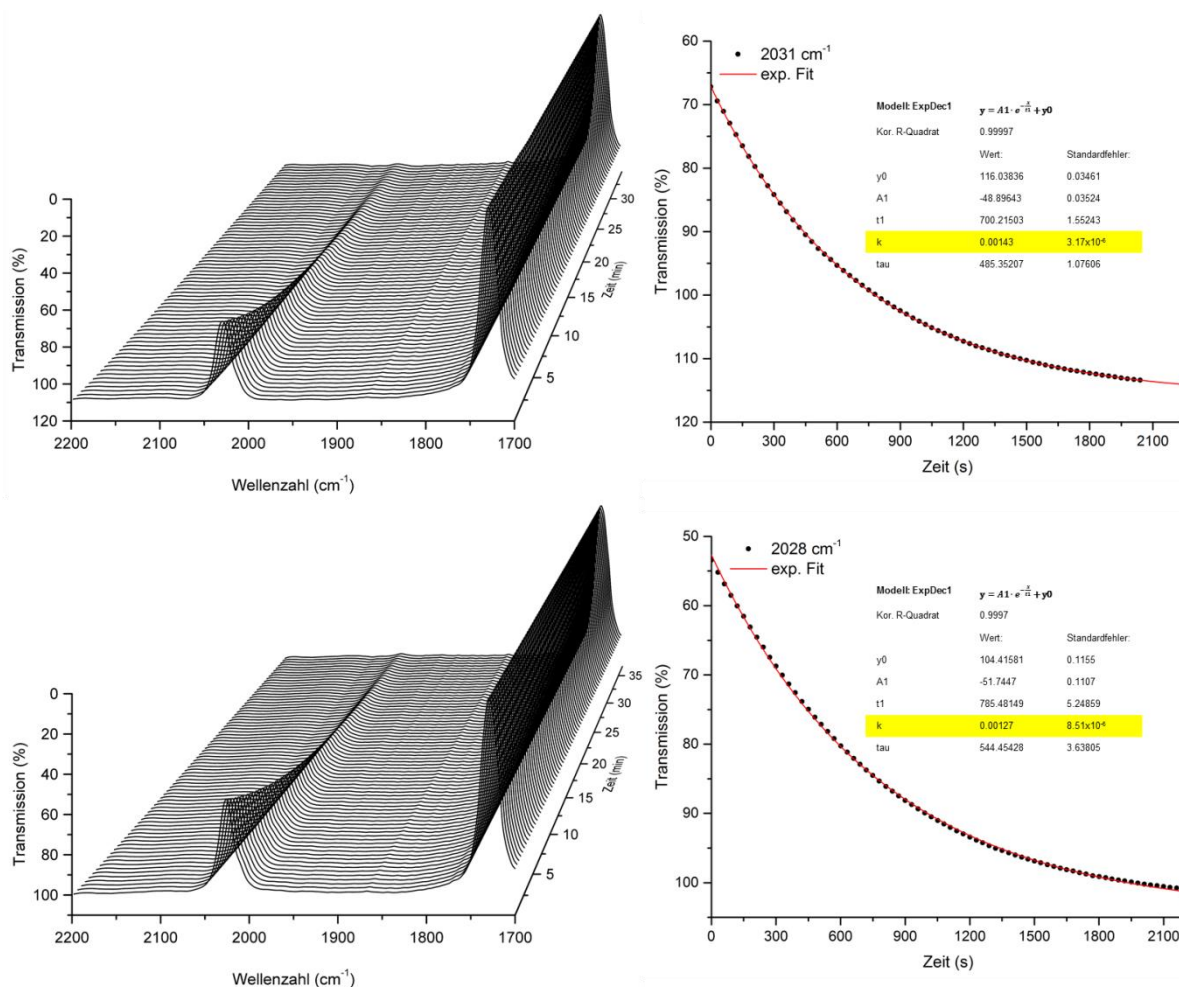


Abb. 3.47: Zeitliche Änderung der IR-Spektren eines Gemisches aus $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{aren})(\text{bpy})]^+$ (8 mM) und Alkin (92 mM) von 2200 – 1700 cm^{-1} über 35 min in Acetonitril (links, oben: **3-5**, aren = *p*-cym; unten: **3-2**, aren = *hmb*). Änderung der Transmission der Azid-Streckschwingungen bei 2031 bzw. 2028 cm^{-1} mit der Reaktionsdauer und exponentieller Kurvenanpassung (rechts).

Die Reaktionen der Komplexe mit 4,4'-substituierten Bipyridin-Liganden und $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$ wurden nach derselben Methode untersucht und ausgewertet. Für die Reaktion von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})(\text{p-cym})]\text{PF}_6$ (**3-7**) mit dem Alkin wurde eine Geschwindigkeitskonstante von $(2.20 \pm 0.01) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und eine Halbwertszeit von $t_{1/2} = 315 \text{ s}$ (**Abb. 3.48**, oben) und für die Reaktion von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{p-cym})]\text{PF}_6$ (**3-9**) eine Geschwindigkeitskonstante von $(1.23 \pm 0.02) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und eine Halbwertszeit von $t_{1/2} = 563 \text{ s}$ bestimmt (**Abb. 3.48**, unten).

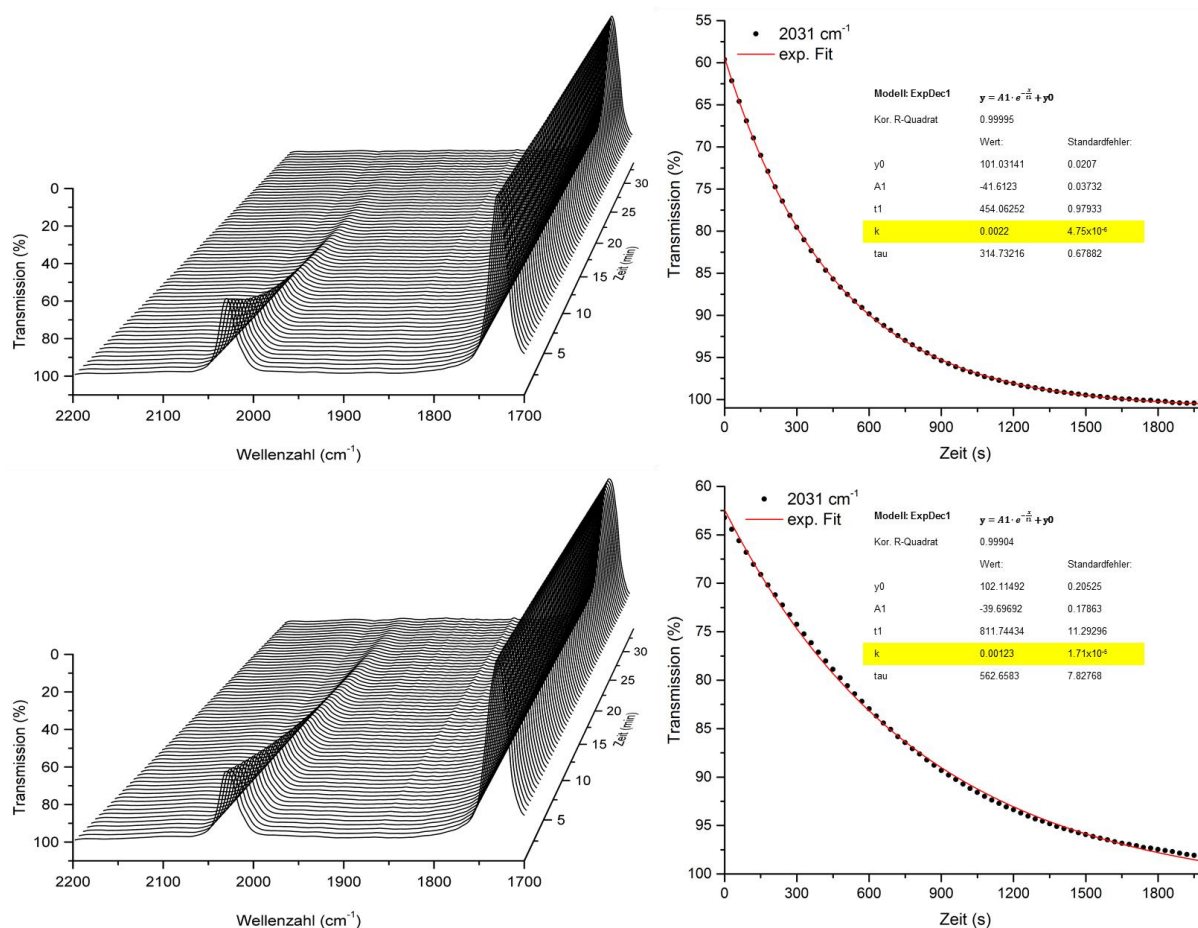


Abb. 3.48: Zeitliche Änderung der IR-Spektren eines Gemisches aus $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})(p\text{-cym})]^+$ (8 mM) und Alkin (0.092 M) von 2200 – 1700 cm^{-1} über 35 min in Acetonitril (links, oben: **3-7**, R = OCH₃; unten: **3-9**, R = COOCH₃). Änderung der Transmission der Azidschwingungen bei 2031 cm^{-1} mit der Reaktionsdauer und exponentieller Kurvenanpassung (rechts).

Außerdem konnte diese Methode auch auf die Reaktion der Rhodiumazidverbindungen mit $\text{F}_3\text{C-C}\equiv\text{C-COOEt}$ angewendet werden. Auch hier wurde die Intensität der Azid-Streckschwingung von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ bei 2021 cm^{-1} über 30 min verfolgt. Analog ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung von $(2.44 \pm 0.01) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**3-25**) mit $\text{F}_3\text{C-C}\equiv\text{C-COOEt}$ und eine Halbwertszeit von $t_{1/2} = 284 \text{ s}$ (**Abb. 3.49**, oben). Die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**3-27**) mit $\text{F}_3\text{C-C}\equiv\text{C-COOEt}$ folgt einer Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung von $(3.75 \pm 0.01) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und hat eine Halbwertszeit von $t_{1/2} = 185 \text{ s}$ (**Abb. 3.49**, unten).

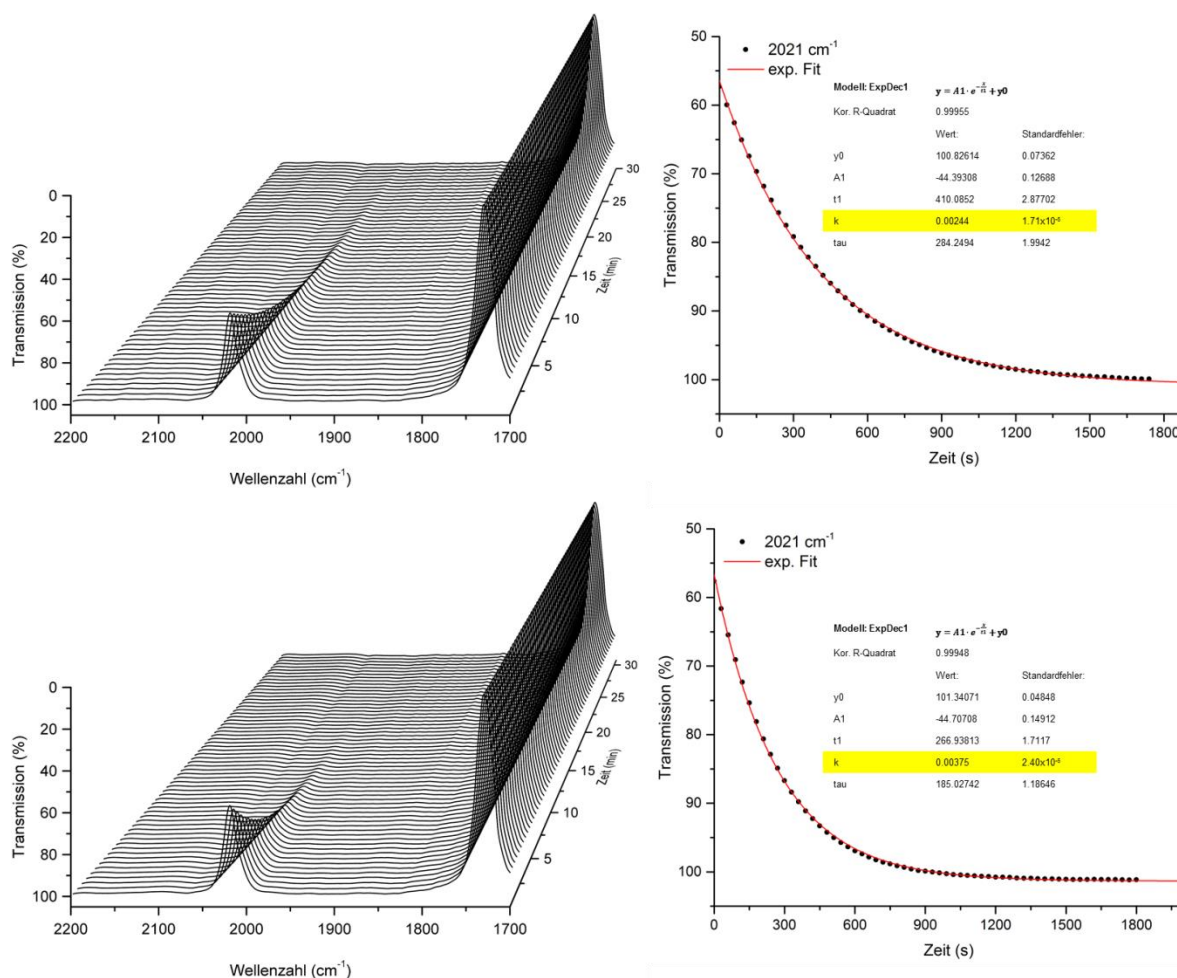


Abb. 3.49: Zeitliche Änderung der IR-Spektren eines Gemisches aus $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})]^+$ (8 mM) und Alkin (0.092 M) von 2200 – 1700 cm^{-1} über 30 min in Acetonitril (links, oben: **3-25**, R = H; unten: **3-27**, R = OCH₃). Änderung der Transmission der Azidschwingungen bei 2021 cm^{-1} mit der Reaktionsdauer und exponentieller Kurvenanpassung (rechts).

Die Reaktionsgeschwindigkeiten pseudoerster Ordnung der Reaktion der Ruthenium- und Rhodiumazide mit $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$ liegen also im Bereich von 1 bis $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und zeigen folgende Trends: Der Austausch des *p*-Cymol-Liganden in **3-5** gegen Hexamethylbenzol (hmb) in **3-2** bei den Rutheniumazid-Komplexen verändert die Reaktionsgeschwindigkeit um einen Faktor von 0.88. Dies könnte auf den größeren sterischen Anspruch des hmb-Liganden zurückzuführen sein. Außerdem führt die Verwendung des methylestersubstituierten Bipyridins in **3-9** im Vergleich zur Stammverbindung **3-5** ebenfalls zu einer Verringerung der Geschwindigkeit um einen Faktor von 0.86. Elektronenschiebende Methoxygruppen am Bipyridin in **3-7** führt im Vergleich zu **3-5** dagegen zu einer 1.5fachen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Um den selben Faktor steigert auch sich die Reaktionsgeschwindigkeit im Rhodiumazid-Komplex $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**3-27**) im Vergleich zur Stammverbindung **3-25**. Außerdem zeigen die Rhodiumazid-

Verbindungen eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit mit $F_3C-C\equiv C-COOEt$ als die Rutheniumazid-Komplexe (**Abb. 3.50**). Je elektronreicher der Komplex ist, desto schneller reagiert dieser also mit $F_3C-C\equiv C-COOEt$ und zwar sowohl für die Ruthenium- als auch die Rhodium-Azid-Komplexe. Dies könnte auf die relativen Orbitalenergien des 1,3-Dipols (Azid) zurückzuführen sein, da diese durch elektronenschiebende Substituenten erhöht werden und es dadurch zu einer besseren Überlappung und schnelleren Reaktion mit dem Dipolarophil (Alkin) kommt.

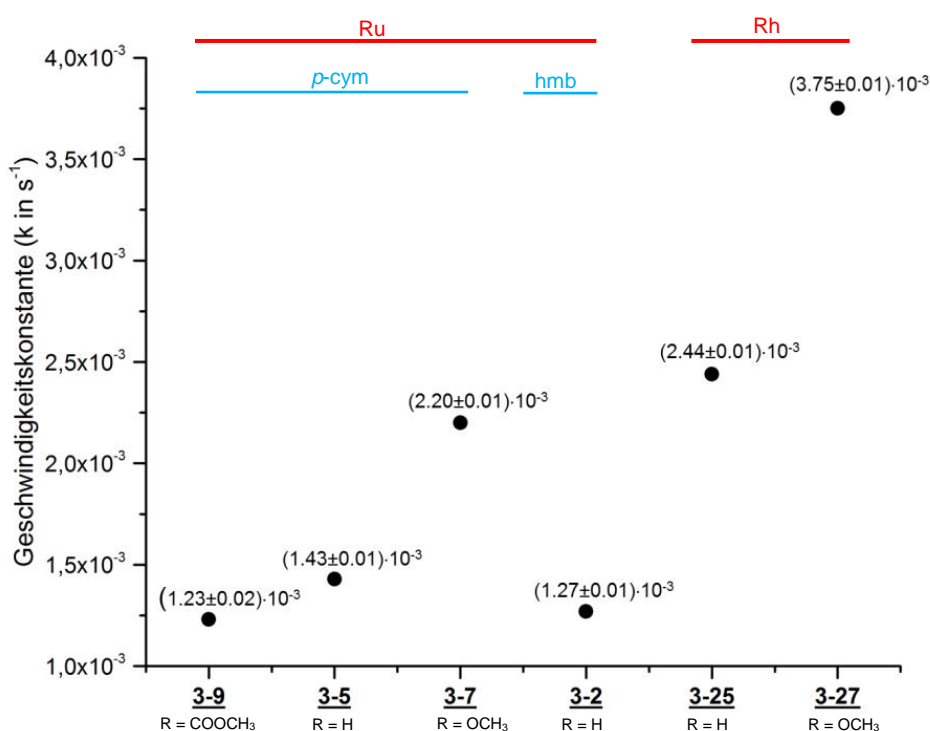


Abb. 3.50: Vergleich der mit IR-Spektroskopie bestimmten Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung für die „iClick“-Reaktion der Ruthenium- und Rhodiumazidverbindungen $[M(N_3)(\text{aren})(\text{bpy}^{\text{R,R}})]X$ mit $M = \text{Ru}, \text{Rh}$; $\text{aren} = \text{Cp}^*$ (Rh), p-cym, hmb (Ru) (8 mM) mit $F_3C-C\equiv C-COOEt$ (92 mM).

Auf Grund des geschlossenen Systems und der sehr kurzen Zeitintervallen zwischen den Messungen kann die Geschwindigkeitskonstante die „iClick“-Reaktion auf diese Weise sehr genau bestimmt werden. In **Abb. 3.51** sind die mit IR-Spektroskopie bestimmten Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung für $[\text{Ru}(N_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})(p\text{-cym})]^+$ gegen die jeweiligen Hammett-Konstanten^[60] aufgetragen. Mit steigendem σ_p -Wert erhöht sich auch die Geschwindigkeitskonstante für die „iClick“-Reaktion.

Hierbei ist ein linearer Trend erkennbar, wobei elektronenschiebende Substituenten in 4,4'-Position am Bipyridin-Liganden die Geschwindigkeitskonstante erhöhen. Bei bekannter Hammett-Konstante lässt sich also abschätzen welchen Einfluss weitere Substituenten am Bipyridin auf die Geschwindigkeitskonstante haben sollten. Ähnliche Ergebnisse zeigen auch die Rhodium-Komplexe. Da hier aber nur zwei unterschiedliche Substituenten untersucht werden konnten, wurde auf eine graphische Darstellung verzichtet.

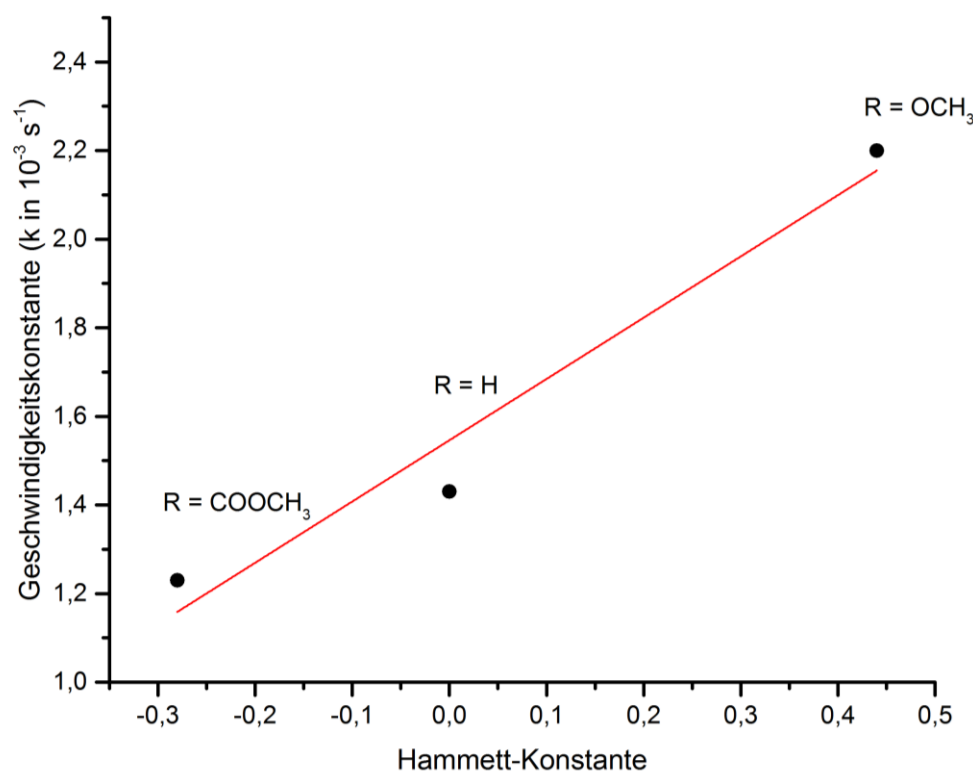


Abb. 3.51: Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ **3-9** (R,R = COOCH₃), **3-5** (R,R = H) und **3-7** (R,R = OCH₃) aufgetragen gegen die Hammett-Konstante σ_p für R = COOCH₃, H, OCH₃.

3.6.3 Untersuchung der Reaktionskinetik mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie

Da sich die chemische Verschiebung der CF_3 -Gruppen in $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$ bei -52.83 ppm und der Triazolot-Komplexe **3-14**, **3-16**, **3-18** und **3-19** bei etwa -60.5 ppm signifikant (ca. 8 ppm) unterschieden bietet sich für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung die ^{19}F -NMR-Spektroskopie an. Hierzu wurden die Metallkomplexe jeweils in deuteriertem Acetonitril gelöst, mit dem Alkin annähernd im Verhältnis 1:1 versetzt und bei 20°C über mehrere Stunden spektroskopisch untersucht. Das Reaktionsgemisch von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (**3-5**) und $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$ zeigt eine Abnahme des Signals der Trifluormethyl-Gruppe des Alkins bei -52.74 ppm und eine Zunahme des CF_3 -Signals des Triazolot-Komplexes bei -60.51 ppm. Das Dublett bei -72.8 ppm mit einer $^1J_{\text{PF}}$ -Kopplung von 706.4 Hz ist dem Hexafluorophosphat-Anion zuzuordnen und bleibt während der Reaktion unverändert (**Abb. 3.52**).

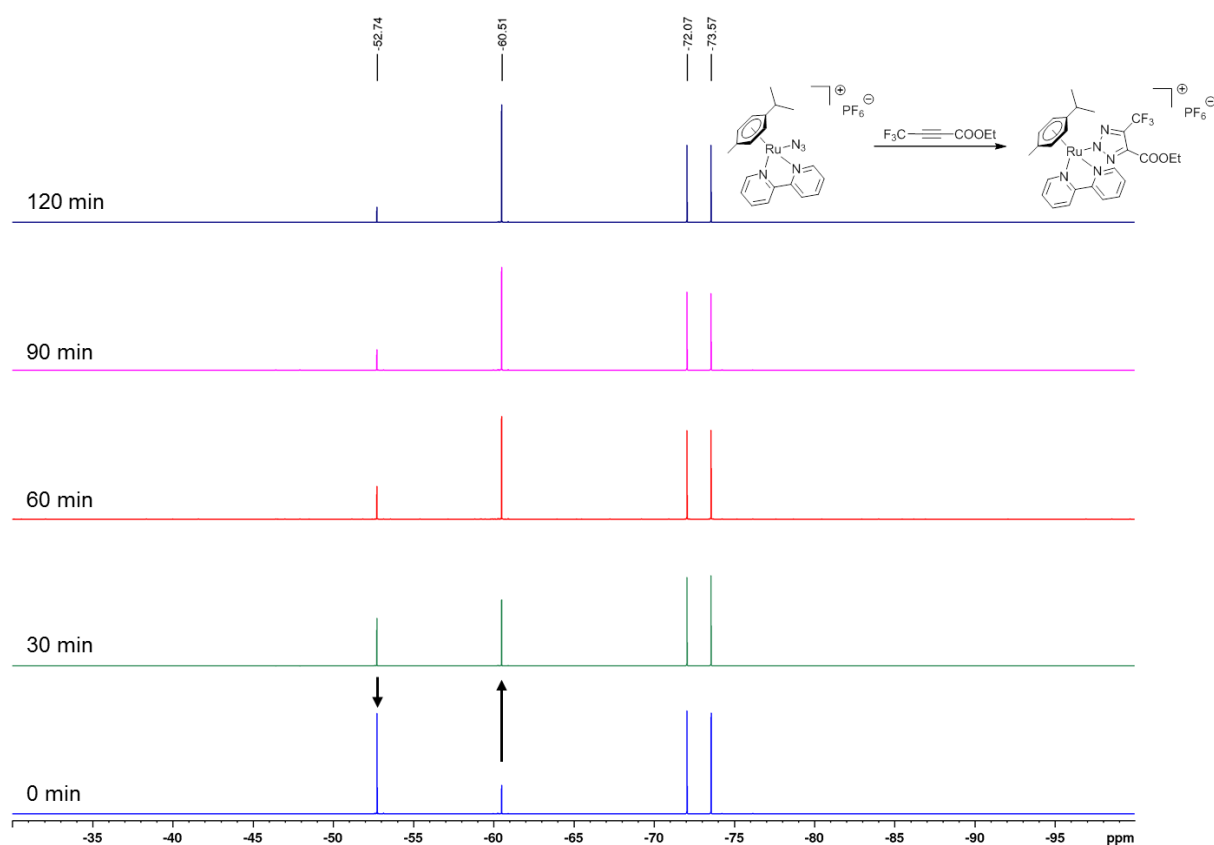


Abb. 3.52: Veränderung der ^{19}F NMR-Spektren (470.60 MHz, Acetonitril- d_3) eines Gemisches aus $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (29 mM) und $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$ (19 mM) mit der Reaktionszeit (0-120 min) bei 20°C .

Die Integrale der Signale der Trifluormethyl-Gruppen des Alkins und des Triazolot-Komplexes wurden in 5 min-Abständen bestimmt und gegen die Reaktionsdauer aufgetragen. Bei allen Messungen wurde das Integral des Signals des Anions als Referenz verwendet, da dessen Konzentration stets der Anfangskonzentration an Rutheniumazid-Komplex entspricht. Da $F_3C-C\equiv C-COOEt$ leicht flüchtig ist, wurde dessen genaue Konzentration nach den ^{19}F NMR-Messungen jeweils durch Aufnahme eines 1H NMR-Spektrums relativ zum Rutheniumazid- beziehungsweise Rutheniumtriazolat-Komplex durch Vergleich der Integrale des Bipyridin-Liganden oder der Ethylgruppe am Triazolot bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden für einen Umsatzes bis zu 50% nach **Gl. 3** berechnet, die sowohl die Konzentration des Alkins als auch die des Rutheniumazid-Komplexes berücksichtigt.

$$kt = \frac{1}{[Azid_0] - [Alkin_0]} \ln \frac{[Azid_t]/[Azid_0]}{[Alkin_t]/[Alkin_0]} \quad (\text{Gl. 3})$$

Dabei geht man davon aus, dass die Abnahme der Konzentration des Alkins zur Abnahme der Konzentration des Rutheniumazid-Komplexes proportional ist, da die beiden Reaktanten im selben Maße verbraucht werden sollten. Die Geradengleichung (**Gl. 3**) kann somit unter Verwendung der Variable X_t , die die Abnahme der Konzentration des Alkins und des Rutheniumazid-Komplexes beschreibt, zu **Gl. 4** umgeformt werden.^[58]

$$kt = \frac{1}{[Azid_0] - [Alkin_0]} \ln \frac{[Azid_0] - X_t}{[Alkin_0] - X_t} \quad (\text{Gl. 4})$$

Bei der Auftragung des Integrals der CF_3 -Gruppen im freien Alkin und dem entsprechenden Triazolot-Komplexen gegen die Zeit ergeben sich für **3-5** nicht-lineare Verläufe (**Abb. 3.53**, oben), in denen das Integral von $F_3C-C\equiv C-COOEt$ stetig abnimmt und das des entsprechenden Triazolot-Komplexes stetig zunimmt. Nach etwa 35 min beträgt die Signalintensität des Alkins nur noch etwa die Hälfte des Ausgangswertes, sodass die Auswertung auf diese Zeitspanne beschränkt wurde. Der lineare Verlauf wurde durch eine Ausgleichsgerade angepasst und so eine Anfangsgeschwindigkeitskonstante von $(1.26 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die „iClick“-Reaktion von **3-5** (29 mM) mit $F_3C-C\equiv C-COOEt$ (19 mM) erhalten (**Abb. 3.53**, oben). Zwischen den Messungen an Verbindung **3-5** und **3-2** wurde der NMR-Kryoprobekopf gewartet, sodass sich geringfügige Abweichungen in den Integralen ergeben.

Für $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**3-2**) wurde analog verfahren und es wurde eine Anfangsgeschwindigkeitskonstante von $(1.32 \pm 0.01) \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt (Abb. 3.53, unten). Bei einer Ausgangskonzentration des Alkins von 26 mM wurde die Hälfte des Umsatzes nach etwa 50 min erreicht.

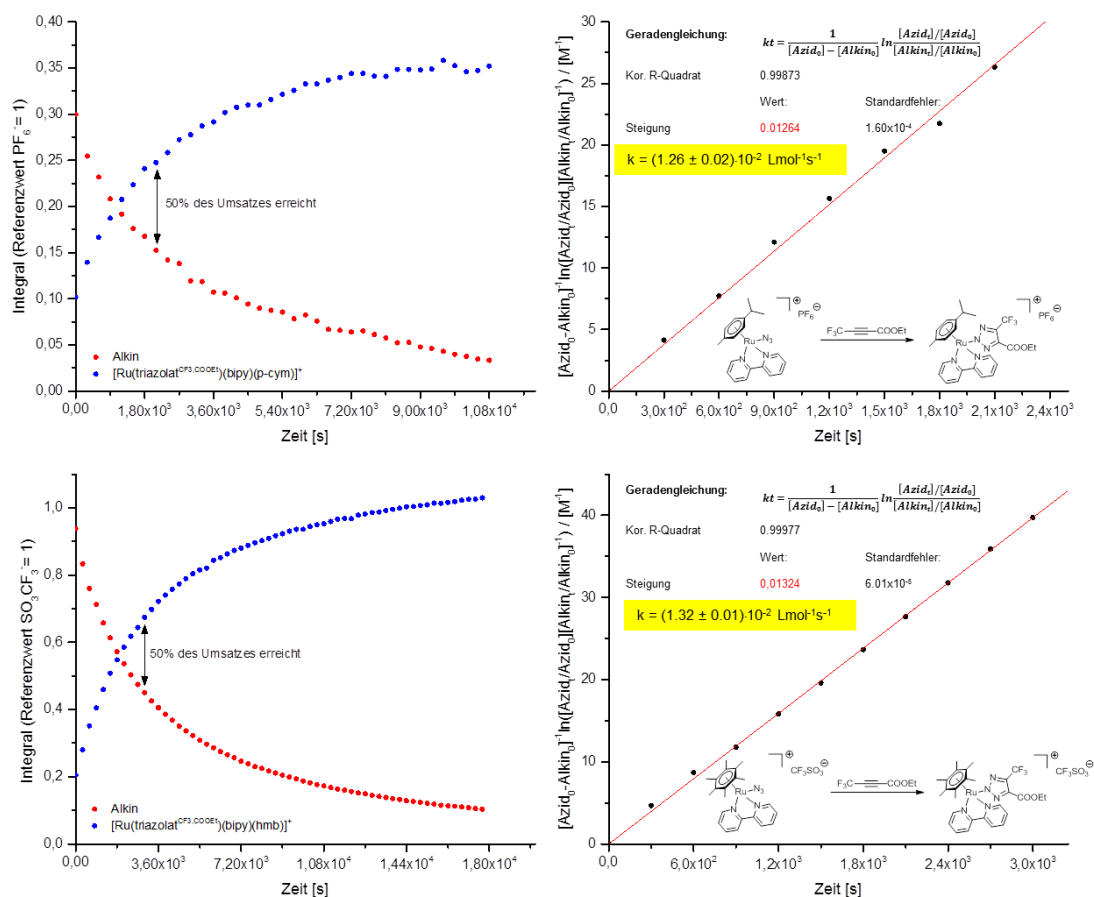


Abb. 3.53: Änderung der Intensität der ^{19}F NMR-Signale der Trifluormethyl-Gruppe in $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$ (rot) und Triazolot-Komplex (blau) mit PF_6^- oder CF_3SO_3^- als Referenz (links, oben **3-5**, unten **3-2**). Auftragung des natürlichen Logarithmus der Konzentrationsverhältnisse $[\text{Azid}/\text{Alkin}]$ gegen die Reaktionsdauer bis zu einem Umsatz von 50% (rechts, oben **3-5**, unten **3-2**).

Außerdem wurden die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die „iClick“-Reaktion der Komplexe $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (**3-7**, 29 mM) und $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (**3-9**, 24 mM) mit $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$ nach derselben Methode bestimmt. Für **3-7** wurde eine Anfangsgeschwindigkeitskonstante von $(1.08 \pm 0.01) \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt, da nach etwa 60 min der Umsatz des Alkins (34 mM) halbiert ist (Abb. 3.54, oben).

Die deutlich geringere Konzentration an Alkin von 20 mM bei der Umsetzung mit **3-9** führte zu einer Anfangsgeschwindigkeitskonstante von $(1.99 \pm 0.04) \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, wobei das Alkin schon nach etwa 35 min zu 50% umgesetzt war (**Abb. 3.54**, unten).

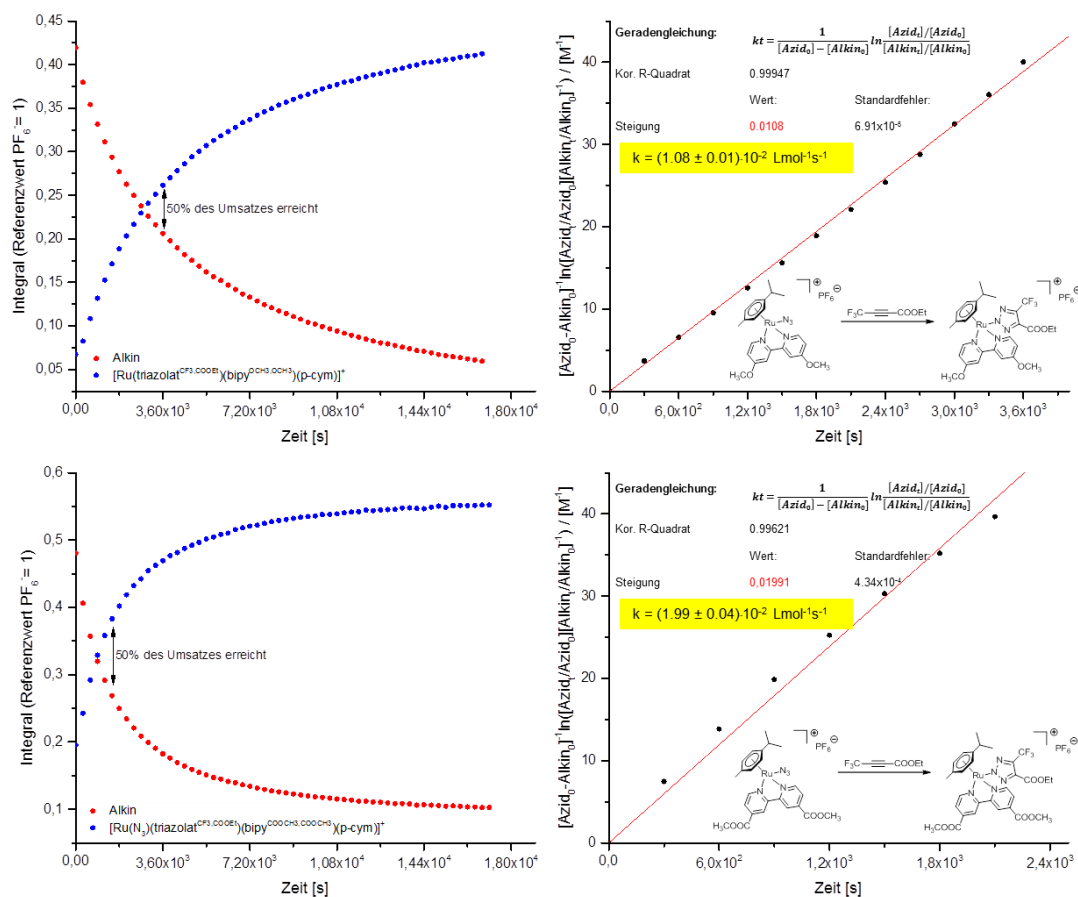


Abb. 3.54: Änderung der Intensität der ^{19}F NMR-Signale der Trifluormethyl-Gruppe in $\text{F}_3\text{C-C}\equiv\text{C-COOEt}$ (rot) und Triazolot-Komplex (blau) mit PF_6^- als Referenz (links, oben **3-7**, unten **3-9**). Auftragung des natürlichen Logarithmus der Konzentrationsverhältnisse $[\text{Azid}/\text{Alkin}]$ gegen die Reaktionsdauer bis zu einem Umsatzes von 50% (rechts, oben **3-7**, unten **3-9**).

Die Anfangsgeschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Umsetzung der vier Rutheniumazid-Komplexe mit $\text{F}_3\text{C-C}\equiv\text{C-COOEt}$ liegen also alle in einer Größenordnung von etwa $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (**Tab. 19**), wobei der Einfluss des *p*-Cymol vs. Hexamethylbenzol ebenso wie die Variation des substituierten Bipyridin-Liganden gering ist. Aufgrund der variablen Konzentrationen an Rutheniumazid-Komplexen und $\text{F}_3\text{C-C}\equiv\text{C-COOEt}$ und der hohen Flüchtigkeit des Alkins lassen sich die erhaltenen Werte jedoch nur bedingt vergleichen.

Tab. 3.19: Mit ^{19}F NMR-Spektroskopie bestimmte Geschwindigkeitskonstanten für die „iClick“-Reaktion von von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{aren})(\text{bpy}^{\text{R,R}})]\text{X}$ mit $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$.

Substanz	Geschwindigkeitskonstante k_2 in $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Konzentration Azid c_0 in mol L^{-1}	Konzentration Alkin c_0 in mol L^{-1}	Aren	R =	X =
3-5	$1.26 \cdot 10^{-2}$	0.029	0.019	<i>p</i> -cym	H	PF_6^-
3-2	$1.32 \cdot 10^{-2}$	0.027	0.026	hmb	H	CF_3SO_3^-
3-7	$1.08 \cdot 10^{-2}$	0.029	0.034	<i>p</i> -cym	OCH_3	PF_6^-
3-9	$1.99 \cdot 10^{-2}$	0.024	0.020	<i>p</i> -cym	COOCH_3	PF_6^-

Der Vergleich mit der spannungsinduzierten Azid-Alkin Cycloaddition (SPAAC; $1 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[18] zeigt, dass die „iClick“-Reaktion der $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{aren})(\text{bpy}^{\text{R,R}})]^+$ -Komplexe mit $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$ bei Geschwindigkeitskonstanten k_2 im Bereich von $1\text{-}2 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ etwas langsamer ist, die absolute Abweichung jedoch nur gering. Eine mögliche Erklärung könnte im sterischen Anspruch der Aren- und Bipyridin-Liganden liegen. So ist das Azid relativ stark abgeschirmt, wodurch das Alkin nur auf einer beschränkten Zahl an Trajektorien Zugang zum Azid erhält, die überhaupt eine Reaktion ermöglichen.

Zusätzlich zur Messung bei $+20 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\textit{p}\text{-cym})]\text{PF}_6$ (**3-5**) mit $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$ auch bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ und $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ mittels ^{19}F NMR-Spektroskopie bestimmt. Nach 3 h zeigen die Spektren jeweils die Signale der Trifluormethyl-Gruppe des Alkins bei -52.74 ppm , des Rutheniumtriazolat-Komplexes bei -60.50 ppm und das Dublett des Hexafluorophosphat-Anions bei -72.8 ppm . Während die Reaktion bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ nach 3 h nahezu beendet ist, zeigt das Spektrum bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ nach dieser Zeit nur einen Umsatz von etwa 55%. Aus dem Spektrum bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ kann man dagegen einen Umsatz von maximal 5% ermitteln. Außerdem ist bei dieser Temperatur ein weiteres Signal bei -60.25 ppm zu erkennen (**Abb. 3.55**). Nach Beendigung der Messungen wurden alle Proben auf Raumtemperatur erwärmt und jeweils erneut ein ^{19}F NMR-Spektrum aufgenommen, in denen das Signal bei -60.25 ppm nicht mehr beobachtet werden konnte.

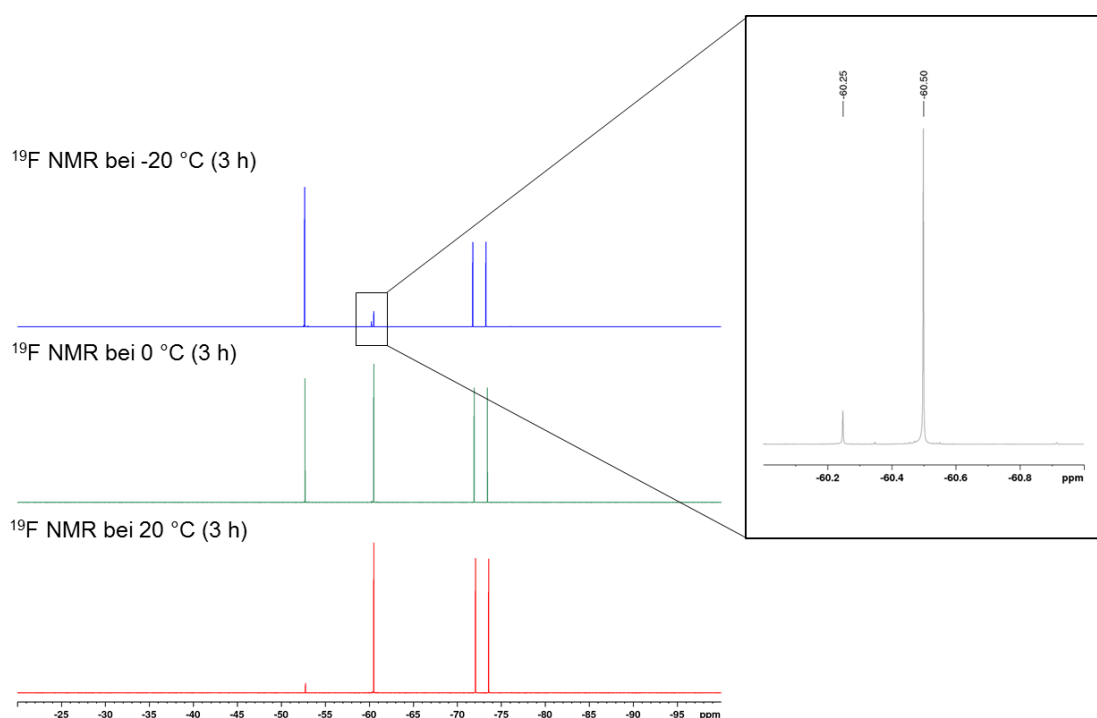


Abb. 3.55: ^{19}F NMR Spektren (470.60 MHz, Acetonitril- d_3) eines Gemisches aus $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ und $\text{F}_3\text{C-C}\equiv\text{C-COOEt}$ nach 3 h bei 20°C (rot), 0°C (grün) und -20°C (blau) im Bereich von -20 bis -100 ppm. Das Inset zeigt das zusätzliche Signal bei -60.25 ppm.

Da die N_2 -Koordination des Triazolot-Liganden in **3-14** und **3-19** durch Röntgenstrukturanalyse (siehe **Abb. 3.23** und **Abb. 3.29**) bestätigt wurde und diesem Isomer das Signal bei -60.50 ppm zuzuordnen ist, handelt es sich bei dem weiteren Signal bei -60.25 ppm vermutlich um das isomere N_1 -koordinierte Triazolot. Ein weiteres Indiz dafür ist das Verschwinden des Signals nach Erwärmen auf Raumtemperatur, da es sich wahrscheinlich in das thermodynamisch stabilere N_2 -Isomer umwandelt. Für die Auftragung der Signalintensitäten gegen die Reaktionszeit wurde für die Messung bei -20°C sowohl das Signal bei -60.50 ppm als auch das bei -60.25 ppm berücksichtigt. Die Auswertung erfolgte analog zu den vorherigen Messungen, aufgrund der längeren Reaktionszeit allerdings im Abstand von 30 min. So wurden Geschwindigkeitskonstanten von $k_{0^\circ\text{C}} = 3.14 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{20^\circ\text{C}} = 6.37 \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bis zu einem Umsatz von 50% ermittelt (**Abb. 3.56**).

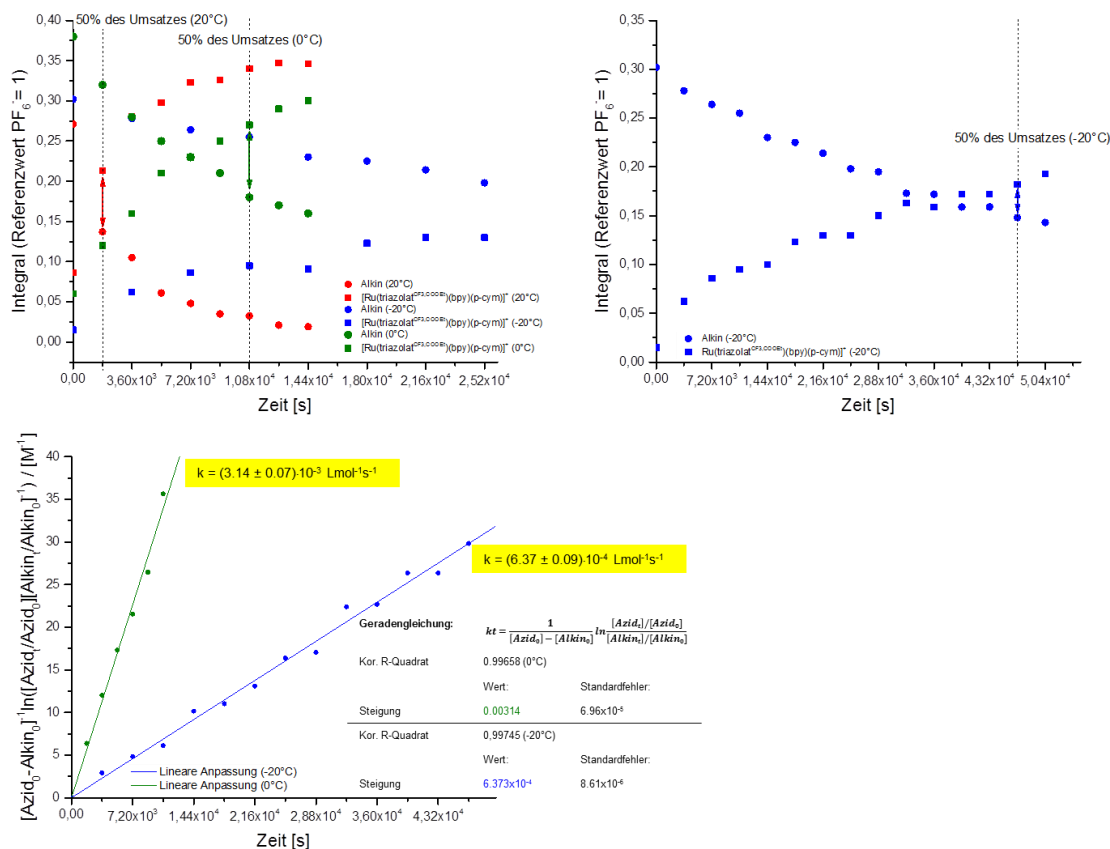


Abb. 3.56: Änderung der Intensitäten des ¹⁹F NMR-Signals der Trifluormethyl-Gruppe in F₃C-C≡C-COOEt (●) und im Triazolot-Komplex (■) mit Hexafluorophosphat als Referenz (rot: 20 °C, grün: 0 °C, blau: -20 °C; oben). Lineare Auftragung des natürlichen Logarithmus der Konzentrationsverhältnisse [Azid/Alkin] gegen die Reaktionszeit bis 50% des Umsatzes (grün: 0 °C, blau: -20 °C; unten).

Eine Erhöhung der Temperatur um 20 °C führt also jeweils zu einer vierfachen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (**Tab. 3.20**), was mit der Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel übereinstimmt.^[58]

Tab. 3.20: Mit ¹⁹F NMR-Spektroskopie bestimmte Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die „iClick“-Reaktion von [Ru(N₃)(bpy)(p-cym)]PF₆ (**X**) mit F₃C-C≡C-COOEt bei unterschiedlichen Temperaturen (20 °C, 0 °C, -20 °C).

Temperatur	Geschwindigkeitskonstante k_2 in L mol ⁻¹ s ⁻¹	Konzentration Azid c_0 in mol L ⁻¹	Konzentration Alkin c_0 in mol L ⁻¹
20 °C	1.26 · 10 ⁻²	0.029	0.019
0 °C	3.14 · 10 ⁻³	0.029	0.025
-20 °C	6.37 · 10 ⁻⁴	0.029	0.019

Aus den erhaltenen Werten für die Geschwindigkeitskonstante bei unterschiedlichen Temperaturen kann die Aktivierungsenergie mit Hilfe der Arrheniusgleichung (Gl. 5) bestimmt werden.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{RT} \quad (\text{Gl. 5})$$

Durch die Auftragung des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die inverse Temperatur sollte eine Gerade mit der Steigung $-E_A/R$ erhalten werden. Die Aktivierungsenergie wird daraus durch Multiplikation mit der allgemeinen Gaskonstante erhalten.

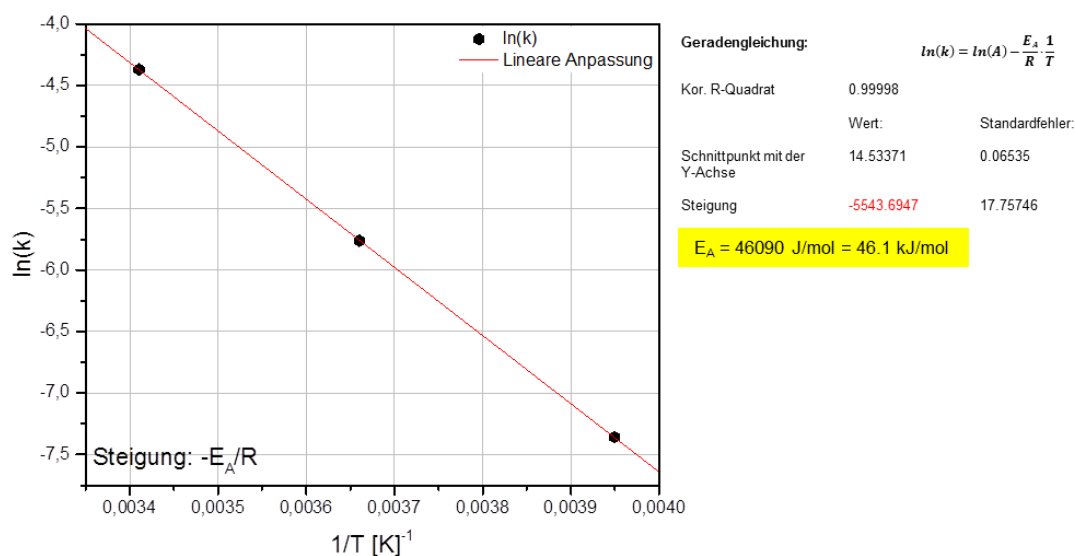


Abb. 3.57: Lineare Auftragung von $\ln(k)$ gegen $1/T$.

Die Aktivierungsenergie der Reaktion von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ mit $\text{F}_3\text{C-C}\equiv\text{C-COOEt}$ wurde so zu $46,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt (Abb. 3.57). Die berechnete Aktivierungsenergie für die Reaktion von Cyclooctin mit Methylazid liegt im Vergleich dazu bei $53,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[26] Durch Einführung von Fluorsubstituenten in α -Position zur $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Cyclooctins verringert sie sich für die Monofluorsubstitution auf $43,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für die Difluorsubstitution auf $38,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[26] Die Aktivierungsbarrieren für die Cycloadditionsreaktion von Metallazidkomplexen vs. Organoaziden mit Monofluorsubstitution in α -Position zur $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung sind demnach nahezu gleich hoch.

3.6.4 Untersuchung der Reaktivität von Metallazid-Komplexen gegenüber Alkin in Anwesenheit von Natriumazid

Da sich die Wellenzahlen der Azid-Streckschwingung im Natriumazid* bei 2118 cm^{-1} und der Rutheniumazid-Komplexe signifikant (ca. 100 cm^{-1}) unterschieden bietet sich für die Untersuchung der Konkurrenz-Reaktion zwischen koordiniertem und freien Azid^[61-62] mit Alkin die IR-Spektroskopie an. Hierfür wurde eine Lösung aus Rutheniumazid-Komplex $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ **3-7** (8 mM) und Natriumazid (8 mM) in Wasser/Acetonitril (1:1, v/v) mit $\text{F}_3\text{C-C}\equiv\text{C-COOEt}$ (92 mM) hergestellt. In den IR-Spektren der Mischung sind zu Beginn im Bereich von 2200 bis 1800 cm^{-1} drei Banden bei 2166 , 2136 und 2039 cm^{-1} zu erkennen, wobei die bei 2039 cm^{-1} der Azid-Streckschwingung in **3-7** zuzuordnen ist. Die Banden bei 2166 und 2136 cm^{-1} rühren von der Azidschwingung des freien Azid-Ions her, wobei nur eine Bande für die asymmetrische Streckschwingung auftreten sollte. Da eine Mischung aus Wasser/Acetonitril (1:1, v/v) eingesetzt wurde, könnte Natriumazid jedoch unterschiedlich solvatisiert sein und dies somit die zwei Banden erklären. Die IR-Spektren des Reaktionsgemisches von **3-7** und Natriumazid zeigt die Abnahme des Signals der Azid-Streckschwingung von **3-7** bei 2039 cm^{-1} über 25 min, aber nahezu keine Veränderung der Schwingungen bei 2136 und 2166 cm^{-1} , was durch die Auftragung der Transmissionen gegen die Reaktionszeit bestätigt wird (**Abb. 3.58**).

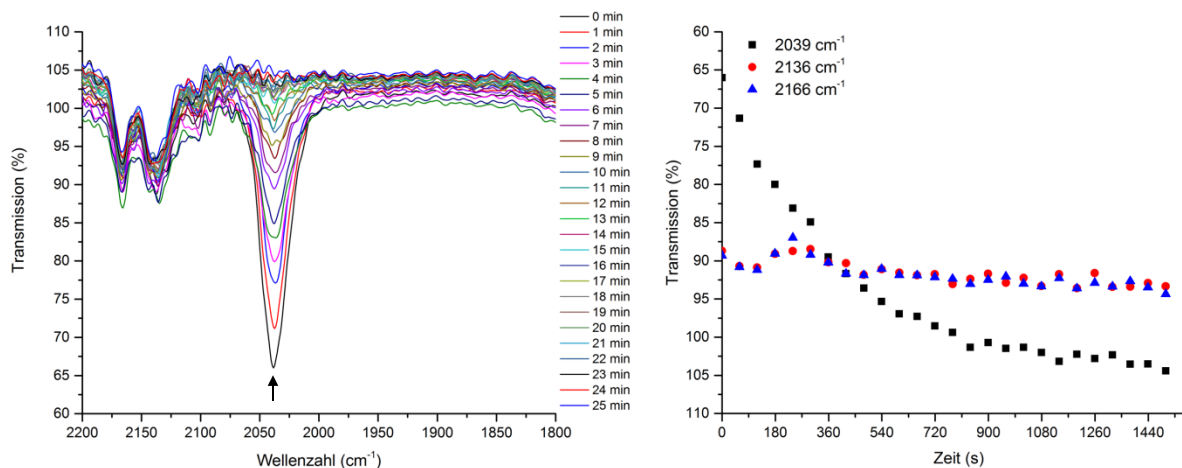


Abb. 3.58: Veränderung der IR-Spektren einer Mischung von **3-7** (8 mM), Natriumazid (8 mM) und Alkin (92 mM) in Wasser/Acetonitril (1:1, v/v) über 25 min von $2200 - 1800\text{ cm}^{-1}$ (links). Abnahme der Transmission der Azid-Streckschwingungen (rechts) in 2039 , 2136 und 2166 cm^{-1} mit der Reaktionszeit.

* Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)

Analog wurde der Rhodiumazid-Komplex $[\text{RhCp}^*(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**3-27**, 8 mM) im Gemisch mit Natriumazid (8 mM) und $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$ (92 mM) vermessen. Die IR-Spektren wurden hier über einen Zeitraum von 14 min aufgenommen. Es sind drei Banden bei 2034, 2138 und 2167 cm^{-1} zu erkennen, wobei die Bande bei 2034 cm^{-1} der Azid-Streckschwingung im Rhodiumkomplex **3-27** zuzuordnen ist. Diese nimmt stetig ab, während die Banden bei 2138 und 2167 cm^{-1} nahezu konstant bleiben (**Abb. 3.59**).

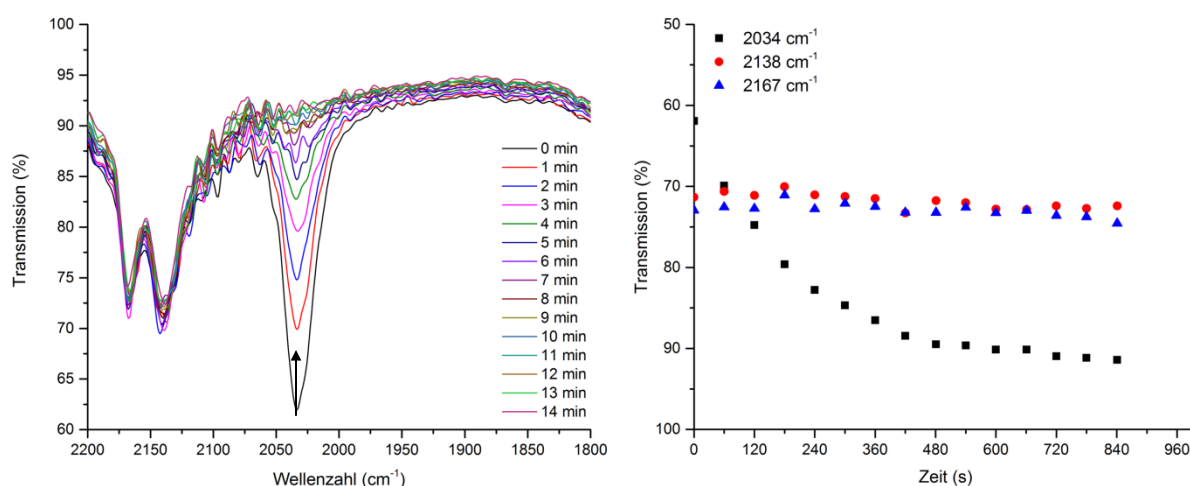


Abb. 3.59: Veränderung der IR-Spektren einer Mischung von **3-27** (8 mM), Natriumazid (8 mM) und Alkin (92 mM) in Wasser/Acetonitril (1:1, v/v) über 25 min von 2200 – 1800 cm^{-1} (links). Abnahme der Transmission der Azid-Steckschwingungen (rechts) in 2034, 2138 und 2167 cm^{-1} mit der Reaktionszeit.

Dies weist darauf hin, dass ausschließlich die Metallazid-Komplexe (**3-7**, **3-27**) mit $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$ reagieren, nicht jedoch das freie Azid-Ion. Eine Bande bei 2167 und/oder 2138 cm^{-1} wäre alternativ nur möglich, wenn der Azid-Ligand von **3-7** oder **3-27** abgespalten wird, mit Alkin in Lösung zum Triazolot reagiert und dieses anschließend wieder an das Metallfragment koordiniert. Allerdings wurden im Verlauf der kinetischen Betrachtung der Reaktion von **3-7** mit $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$ mittels HPLC keine weiteren Rutheniumspezies und mittels IR-Spektroskopie auch keine weiteren Azid-Schwingungen detektiert, sodass diese Möglichkeit sehr unwahrscheinlich erscheint.

3.6.5 DFT-Rechnungen

Ausgehend von der Kristallstruktur von **3-14** wurde die Geometrie des Rutheniumazid-Komplexes **3-2** mittels Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen auf TPSS-Niveau minimiert. Mit einer durchschnittlichen Abweichung von 0.04 \AA beziehungsweise 1.7% für die Ruthenium-Ligandabstände ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten sehr gut und belegt die Validität der verwendeten Modellchemie. **Abb. 3.60** zeigt die minimierte Struktur als *space filling*-Modell bei Drehung um 90° um die z-Achse bzw. 90° und 180° um die x- und y-Achse. Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, dass das Azid relativ stark durch die Aren- und Bipyridin-Liganden abgeschirmt ist. Lediglich etwa $25 - 30\%$ aller Trajektorien ermöglichen angreifenden Alkinmolekülen überhaupt einen Zugang zum Azid mit nachfolgender „iClick“-Reaktion. Somit sollte die Reaktionsgeschwindigkeit um etwa einen Faktor vier niedriger sein als für nicht oder nur wenig abgeschirmte Organoazid-Verbindungen.

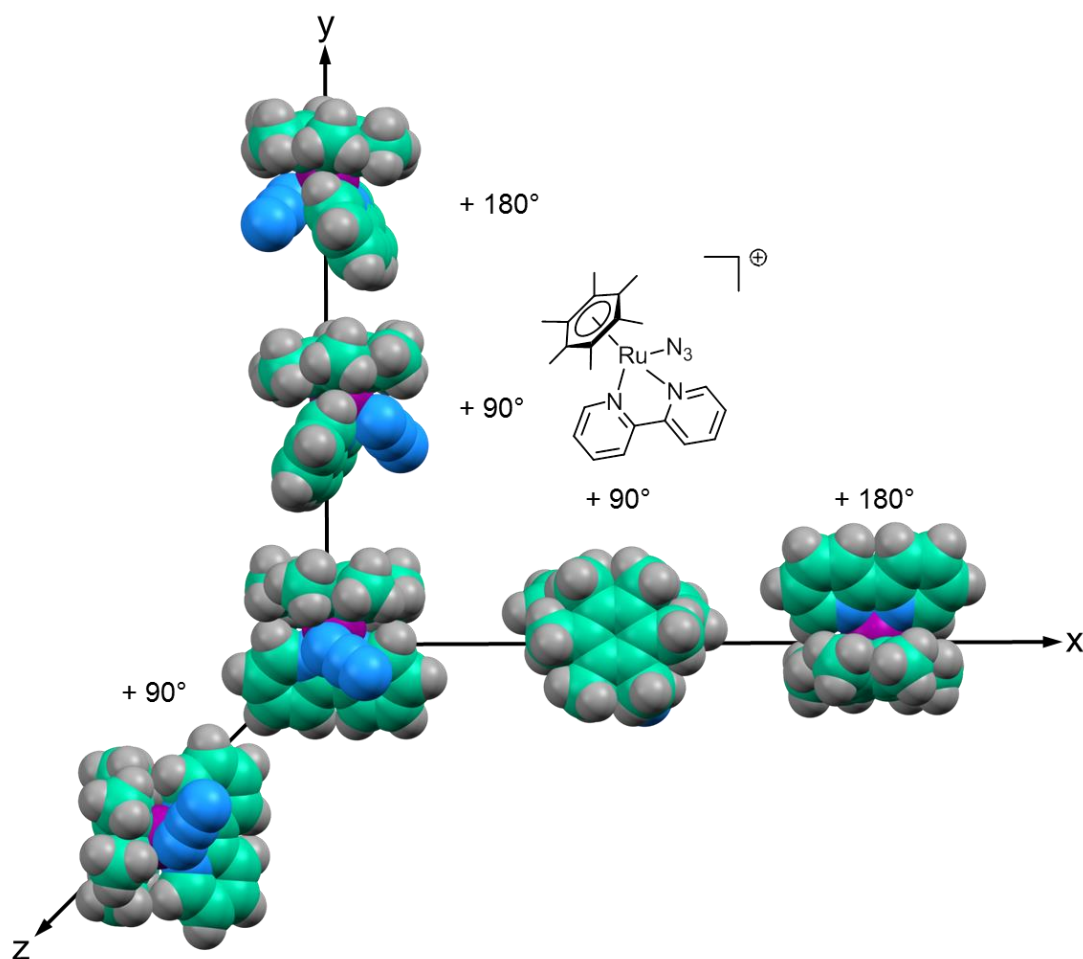


Abb. 3.60: *Space filling*-Modell der durch DFT-Rechnungen minimalen Struktur von **3-2**, mit Ansicht bei Drehungen um 90° um die z-Achse bzw. um 90° und 180° um x- und y-Achse.

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Deutsche Version

Die regioselektive Funktionalisierung von Bio(makro)molekülen erfordert Reaktionen, die mit einem biologischen System weder interagieren noch interferieren. Bestimmte funktionelle Gruppen, wie Azide oder Alkine, sind unter physiologischen Bedingungen inert, kommen nicht in der Natur vor, lassen sich selektiv miteinander verknüpfen und sind nicht-toxisch gegenüber Zellen und Organismen. Für die Einführung metallbasierter Funktionalitäten in solche Zielstrukturen stellen Click-Reaktionen daher einen schnellen Zugang dar, wobei Reaktionen, die ohne Zusatz von Katalysator und bei Raumtemperatur ablaufen von besonderem Interesse sind. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher die „iClick“-Reaktion von Ruthenium-Azid-Komplexen der allgemeinen Formel $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{aren})(\text{N-N})]^+$ mit bidentaten Stickstoffliganden sowie Rhodium-Azid-Komplexen der allgemeinen Formel $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})]^+$ mit unterschiedlich substituierten 2,2'-Bipyridin-Coliganden ($\text{R} = \text{OCH}_3, \text{H}, \text{COOCH}_3$) gegenüber elektronenarmen Alkinen zu untersuchen. Röntgenstrukturanalysen der resultierenden Triazolot-Komplexe sollten den Koordinationsmodus bestätigen, da die Produkte der Click-Reaktionen prinzipiell als zwei verschiedene Regioisomere auftreten können. Die $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ -Komplexe mit 2,2'-Bipyridin (bpy), dem elektronenziehenden Ligand 4,4'-Bis(methoxycarbonyl)-2,2'-bipyridin ($\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3}$) sowie dem elektronenschiebenden Ligand 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin ($\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3}$) wurden aus den entsprechenden Rhodium-Chlorido-Komplexen durch Fällung des Halogenids mit Silbertrifluormethansulfonat und anschließender Umsetzung mit Natriumazid hergestellt. In Lösung waren diese Verbindungen jedoch nur begrenzt stabil, wobei der Komplex mit $\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3}$ am wenigsten empfindlich war, während $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ aufgrund der sehr schnellen Zersetzung nicht isoliert werden konnte. Die „iClick“-Reaktion der Rhodium-Azid-Komplexe mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester ergab dann aber die stabilen Triazolot-Komplexe $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy}^{\text{R,R}})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ in sehr guter Ausbeute. Die Ruthenium-Azid-Komplexe $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{N-N})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ mit $\text{N-N} = \text{bpy}, \text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3}, \text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3}, \text{Bipyrimidin (bpym)}$ sowie Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin (dppz) wurden ausgehend von den jeweiligen Ruthenium-Chlorido-Komplexen durch Fällung des Halogenid-Liganden mit Silbertrifluormethansulfonat und anschließender Umsetzung mit Natriumazid in guter bis moderater Ausbeute hergestellt. Um den Einfluss des Aren-Liganden zu untersuchen wurde außerdem der entsprechende Hexamethylbenzol-Komplex $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ in

moderater Ausbeute hergestellt. Alle $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{aren})(\text{N-N})]\text{X}$ -Komplexe mit $\text{X} = \text{PF}_6^-$ oder CF_3SO_3^- wurden mittels ^1H , ^{13}C NMR- und IR-Spektroskopie, CHN-Analyse sowie ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. Die „iClick“-Reaktion dieser Komplexe erfolgte mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester und teilweise auch mit Dimethylacetylendicboxylat (DMAD) in sehr guter bis guter Ausbeute. Außerdem konnten für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle von $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ und $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ erhalten werden, die die N2-Koordination des Triazolot-Liganden an das Zentralatom bestätigten. Um diese als metallbasierte Marker einsetzen zu können, müssen die resultierenden Triazolot-Komplexe bei biologisch relevanten pH-Werten und gegenüber Ligandenaustausch, zum Beispiel mit den Aminosäureseitenketten von Proteinen, stabil sein. Durch HPLC-Untersuchungen an $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ wurde gezeigt, dass dieser Komplex in wässriger Lösung über einen pH-Bereich von 1 bis 8 bei Raumtemperatur mindestens 24 h stabil ist. Außerdem konnte eine weitgehende Stabilität gegenüber Ligandenaustausch mit den Seitenketten der Aminosäuren L-Cystein, L-Histidin, L-Methionin und L-Glutaminsäure bei 37 °C über mindestens 72 h festgestellt werden. Insbesondere die Geschwindigkeit der „iClick“-Reaktion ist in einem biologischen Kontext von Bedeutung, da die Konjugationsreaktionen schneller ablaufen müssen als interessierende biologische Prozesse. Mittels HPLC und IR-Spektroskopie wurde für die „iClick“-Reaktion der Rutheniumazid-Komplexe $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ mit $\text{R} = \text{OCH}_3$, H oder COOCH_3 sowie $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ mit einem Überschuss an 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung im Bereich von $1 - 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Außerdem war es mittels IR-Spektroskopie in Lösung möglich die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung für die „iClick“-Reaktion der Rhodiumazid-Verbindungen $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ mit $\text{R} = \text{OCH}_3$, H oder COOCH_3 und 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester zu $2 - 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ zu ermitteln. Insgesamt zeigte sich, dass Komplexe mit elektronenreichen Coliganden schneller mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester reagieren als solche mit elektronenärmeren Liganden. Auch war die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion der Rhodium-Komplexe höher als für die Rutheniumverbindungen. Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung wurden aus der ^{19}F NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktion von 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester und $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ mit $\text{R} = \text{OCH}_3$, H oder COOCH_3 sowie $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ bei 20 °C bestimmt. Bei annähernd gleichem Verhältnis von Alkin und Rutheniumazid-Komplexen wurden Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von $1 - 2 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erhalten. Diese sind

größer als die der Staudinger-Ligation, aber kleiner als die der spannungsinduzierten Azid-Alkin Cycloaddition (**Abb. 4**). Prinzipiell sollte damit also eine biologische Anwendung möglich sein. Außerdem wurde die Aktivierungsenergie der Reaktion von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester aus der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit im Bereich von -20 °C bis $+20\text{ °C}$ mit VT-NMR zu 46.1 kJ mol^{-1} bestimmt. In den ^{19}F NMR-Spektren des Reaktionsgemisches zeigte sich bei -20 °C neben dem Signal des N2-kordinierten Triazolats außerdem ein weiteres, das dem N1-Isomer zuzuordnen ist, welches bei Erwärmen jedoch wieder verschwand. In einer DFT-Rechnung wurde die Geometrie von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ optimiert. Dabei zeigte sich, dass nur etwa 25 – 30% aller Trajektorien angreifender Alkinmolekülen einen Zugang zum Azid ermöglichen, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit um etwa einen Faktor vier niedriger liegen sollte als für nicht oder nur wenig abgeschirmte Organoazid-Verbindungen.

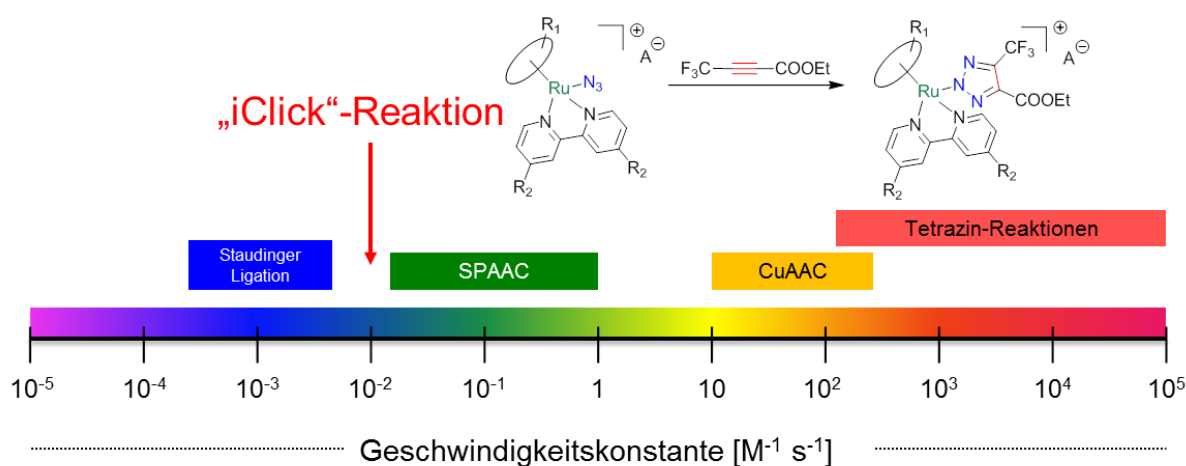


Abb. 4: Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Staudinger-Ligation, die Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC), die spannungsinduzierte Azid-Alkin Cycloaddition (SPAAC) und die Tetrazin-Ligation im Vergleich zur „iClick“-Reaktion von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{aren})(\text{bpy}^{\text{R,R}})]^+$ -Komplexen mit $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$ (Messung bei 20 °C).^[18]

Die „iClick“-Reaktion der hier untersuchten Metall-Azid-Komplexe mit elektronenarmen Alkinen zeigt also bereits jetzt Reaktionsgeschwindigkeiten vergleichbar etablierter Biokonjugationsreaktionen. In Zukunft sollte daher das Potential anderer Metall-Azid-Bausteine untersucht und auch das Alkin variiert werden.

4.2 English version

The regioselective functionalization of bio(macro)molecules requires reactions which do not interact or interfere with biological systems. Certain functional groups such as azides or alkynes are inert under physiological conditions, do not occur naturally, can selectively react with each other and are non-toxic to cells and organisms. To introduce metal-based functionalities in biological target structures, click reactions enable a fast access. In particular those which take place without catalyst and at room temperature are of special interest. Thus, the aim of the present thesis was to investigate the “iClick” reaction of ruthenium azide complexes $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{arene})(\text{N-N})]^+$ with bidentate nitrogen ligands and also that of rhodium azide complexes $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})]^+$ with different 4,4'-substituted 2,2'-bipyridin coligands with $\text{R} = \text{OCH}_3$, H or COOCH_3 towards electron-deficient alkynes. X-ray studies on ruthenium triazolone complexes were to establish the coordination mode, since the triazolone products derived from click chemistry can result in two different regioisomers. The $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ complexes with 2,2'-bipyridine (bpy), electron-withdrawing ligand 4,4'-bis(methoxycarbonyl)-2,2'-bipyridine ($\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3}$) and also electron-donating ligand 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine ($\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3}$) were synthesised from the corresponding rhodium chloride complexes by abstraction of the halide using silver trifluoromethanesulfonate followed by introduction of the azide ligand with sodium azide. However, these complexes have only limited stability in solution. The compound with $\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3}$ is the most stable, while $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ could not be isolated due to the fast decomposition. Still, the “iClick” reaction of rhodium azide complexes with 4,4,4-trifluoro-2-butynoic acid ethyl ester allowed isolation of the triazolone complexes $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{triazolone}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy}^{\text{R,R}})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ in very good yield. The corresponding ruthenium azide complexes $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{N-N})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ with $\text{N-N} = \text{bpy}$, $\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3}$, $\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3}$, bipyrimidine (bpym) and dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine (dppz) were also synthesised in a moderate to good yield from the corresponding ruthenium chloride complexes by halide abstraction using silver trifluoromethanesulfonate followed by introduction of azide ligand with sodium azide. To investigate the effect of the arene, the hexamethylbenzene complex $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bipy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ was also synthesised in a moderate yield. All $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{arene})(\text{N-N})]\text{X}$ complexes with $\text{X} = \text{PF}_6^-$ or CF_3SO_3^- were characterised by ^1H , ^{13}C NMR and IR spectroscopy, CHN analysis and ESI mass spectrometry. The “iClick” reaction of these complexes with 4,4,4-trifluoro-2-butynoic acid ethyl ester and in some cases with dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD) proceeded in good to excellent yield. Furthermore, single crystals suitable for X-ray structure analysis were obtained for the

triazolate complexes $[\text{Ru}(\text{triazolate}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ and $[\text{Ru}(\text{triazolate}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ and confirmed the N2 coordination of the triazolate to the metal center. To use these triazolate complexes as metal-based markers, they have to be stable at biologically relevant pH and towards ligand exchange, for example with amino acid side chains in proteins. Thus, HPLC studies on $[\text{Ru}(\text{triazolate}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ demonstrated the stability in a pH range of 1 to 8 for at least 24 h at room temperature. In addition, the stability towards ligand exchange with functional groups of amino acid side chains in L-cysteine, L-histidine, L-methionine and L-glutamic acid was studied over 72 h at 37 °C and essentially no ligand exchange was observed. The rate constant of the “iClick” reaction is important for its use in bioconjugation since the labeling reactions have to be faster than the biological processes of interests. Pseudo-first order rate constants were determined in the range of $1 - 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for the “iClick” reaction of $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ with $\text{R} = \text{OCH}_3, \text{H}$ or COOCH_3 and also $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ with an excess of 4,4,4-trifluoro-2-butynoic acid ethyl ester by HPLC and IR spectroscopy. Using solution IR spectroscopy, pseudo-first order rate constants for the “iClick” reaction of $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})]\text{CF}_3\text{SO}_3$, $\text{R} = \text{OCH}_3, \text{H}$ or COOCH_3 and an excess of 4,4,4-trifluoro-2-butynoic acid ethyl ester were also determined to be $2 - 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. These experiments show that complexes with electron-rich coligands react faster than those with electron-deficient ligands. Furthermore, rate constants were higher for the rhodium versus ruthenium azide complexes. Second order rate constants were determined by ^{19}F NMR spectroscopy investigation of the reaction of 4,4,4-trifluoro-2-butynoic acid ethyl ester with $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ with $\text{R} = \text{OCH}_3, \text{H}$ or COOCH_3 as well as $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ at 20 °C. The alkyne was used at approximately the same molar amount as the ruthenium azide complexes and rate constants were obtained in the range of $1 - 2 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. These are higher than those reported for the Staudinger ligation but lower than those of the strain-promoted alkyne-azide cycloaddition (**Abb. 4**). Thus, the method appears to be suitable for biolabeling applications. Furthermore, the activation energy of the reaction of $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ with 4,4,4-trifluoro-2-butynoic acid ethyl ester was determined as 46.1 kJ mol^{-1} by variable-temperature NMR studies at -20 to +20 °C. ^{19}F NMR spectra recorded at -20 °C showed one additional signal for the N1-coordinated triazolate in addition to the N2-coordinated one which however disappeared upon warming to room temperature.

Using DFT methods, the geometry of $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ was optimized und showed that only about 25 – 30% of all possible trajectories enable access to the azide group for attacking alkyne molecules. Therefore, the reaction is expected to be slower than that of less-shielded organoazide compounds by a factor of four.

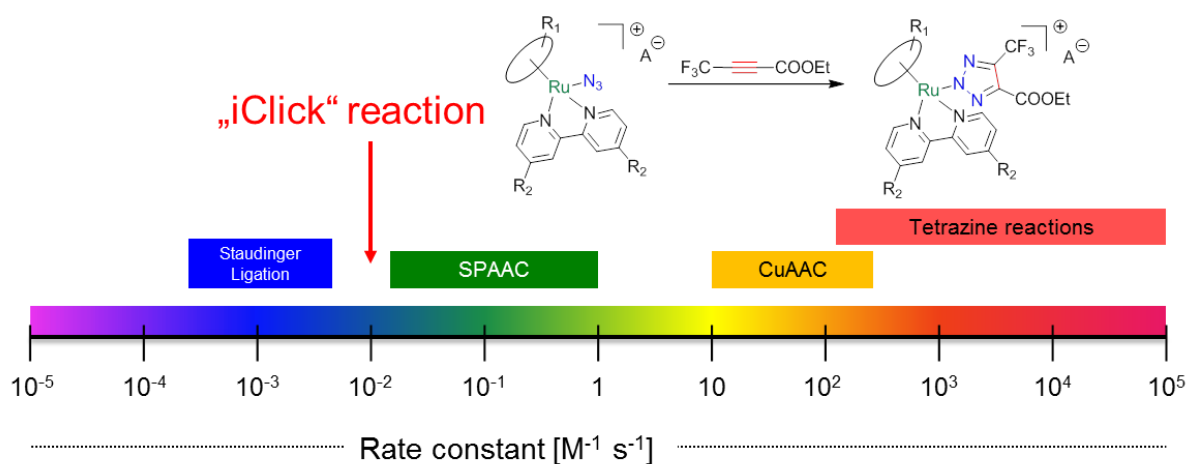


Abb. 4: Second order rate constants of the Staudinger ligation, the copper-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC), the strain-promoted alkyne-azide cycloaddition (SPAAC) and the tetrazine ligation compared to the „iClick“ reaction of $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{arene})(\text{bpy}^{\text{R,R}})]^+$ complexes with $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$ (at 20 °C).^[18]

Thus, the “iClick” reaction of the metal azide complexes evaluated with electron-deficient alkynes shows rate constants comparable to established bioconjugation reactions. In future work, the potential of additional metal azide building blocks should be investigated, and the influence of other alkyne coupling partners studied.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Versuchsbedingungen und Messmethoden

Allgemeine Versuchsbedingungen

Lösemittel: In allen Experimenten wurden destillierte oder wasserfreie Lösemittel verwendet. Die Reinigung und Trocknung erfolgte nach Standardverfahren und unter Schutzgas.^[63] Methanol, Aceton und Dichlormethan wurden über Molekularsieb 3 Å getrocknet und gelagert. Die Trocknung von Diethylether erfolgte durch Erhitzen mit einer Dispersion von Natriumhydrid für 3 h. Anschließend wurde der wasserfreie Diethylether destilliert. Die Lagerung der wasserfreien Lösemittel erfolgte über Molekularsieb 3 Å und unter Stickstoffatmosphäre. Acetonitril wurde ausschließlich als CHROMASOLV® gradient grade, for HPLC (Sigma-Aldrich) verwendet. Versuche mit luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Stickstoffatmosphäre und unter Verwendung der Schlenktechnik durchgeführt.^[64]

Chemikalien: $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{COOCH}_3, \text{OCH}_3$) und deren Vorstufen wurden von Sven Eilbacher im Rahmen seiner Bachelorarbeit synthetisiert.^[50] $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpym})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ und dessen Vorstufen wurden von Markus Voelkel im Rahmen seiner Bachelorarbeit hergestellt.^[52] 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester wurde im Rahmen eines Forschungspraktikums durch Benedikt Mützel synthetisiert. Cp^* wurde im Rahmen des AC2 Praktikums hergestellt. Alle weiteren Chemikalien wurden aus kommerziellen Quellen erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Elementaranalyse: Die Elementaranalysen wurden in der Regel mit einem CHN-Analysator Elementar vario MICRO cube Analyzer der Firma Elementar Analysemysteme GmbH, Hanau durchgeführt. Die elementaren Zusammensetzungen halogener Verbindungen wurde dagegen mit einem EA 3000 Elemental Analyzer der Firma HEKtech GmbH, Wegberg bestimmt.

Massenspektrometrie: Die Elektrospray-Massenspektren wurden auf einem ThermoFisher Exactive Plus-Instrument mit Orbitrap-Massenanalysator bei einer Auflösung von $R = 70.000$ von Prof. Dr. Ulrich Schatzschneider gemessen. Die Flussrate der Spritzenpumpe betrug dafür $5 \mu\text{L min}^{-1}$.

Infrarotspektroskopie: Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte in der Regel an reinen Festsubstanzen mit einem Nicolet 380 FT-IR Spektrometer und einem smart iTR-Aufsatz. Die IR-Spektren der Ruthenium- und Rhodiumazid-Komplexen wurden an Festsubstanzen mit einem FT-IR 430-Spektrometer und ATR-Aufsatz der Firma *Jasco* aufgenommen. Die Lage der Peaks ist in cm^{-1} angegeben. Die Intensität der Absorptionsbanden ist gekennzeichnet durch: s = stark, m = mittel, w = schwach und br = breit. In den ATR-Spektren waren teilweise noch Banden für gasförmiges CO_2 um 2360 cm^{-1} zu beobachten, die im Experimentalteil nicht mit aufgeführt sind. Die IR-Kinetiken wurden mit einem FT-IR 4100-Spektrometer und einer Halterung für eine Transmissionsküvette der Firma *Jasco* aufgenommen. Dafür wurden jeweils $150 \mu\text{L}$ Rutheniumazid-Verbindung (8 mM) in Acetonitril hergestellt, diese dann mit $1.8 \mu\text{L}$ reinem 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester (92 mM) versetzt und in einer Flüssigkeitsküvette der Firma LOT-QD über 30 bis 35 min vermessen. Zur Untersuchung der Konkurrenz-Reaktion zwischen Metallazid-Komplex und dem freien Azid-Anion wurde eine Lösung des Rutheniumazid-Komplexes **3-7** oder Rhodiumazid-Komplex **3-27** (jeweils 16 mM) in $75 \mu\text{L}$ Acetonitril und eine Lösung von Natriumazid (16 mM) in $75 \mu\text{L}$ Wasser gemischt und mit reinem 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester ($1.8 \mu\text{L}$, 0.092 M) versetzt. Anschließend wurde die Lösung in eine Flüssigkeitsküvette gegeben und über 25 bzw. 14 min vermessen. Alle Messungen wurden mit OriginPro 2015G ausgewertet.

Kernresonanzspektroskopie: Die Routine-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker NMR-Spektrometer Avance 400 (^1H bei 400.40 MHz, ^{13}C NMR bei 100.65 MHz, ^{19}F bei 376.75 MHz) gemessen. Alle ^{19}F NMR-Kinetik-Messungen wurden auf einem Bruker NMR-Spektrometer Advance 500 (^{19}F bei 470.59 MHz, externe Referenz CFCl_3) von Marie-Luise Schäfer durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und relativ zum Lösemittel-Signal (^1H NMR: $\delta_{\text{CDCl}_3} = 7.26$, $\delta_{\text{CD}_3\text{CN}} = 1.94$ ppm; ^{13}C NMR: $\delta_{\text{CDCl}_3} = 77.16$, $\delta_{\text{CD}_3\text{CN}} = 1.32$ und 118.26 ppm) kalibriert.^[65] Die Multiplizität der Peaks ist als Singulett (s), Duplett (d), Triplett (t), Quartett (q) oder Multipllett (m) gekennzeichnet. Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben. Bei der Schreibweise " nJ " gibt n die Anzahl der zwischen den Kopplungspartnern liegenden Bindungen wieder. Aufgrund des hohen Quadrupolmoments des Stickstoffatoms können die ^{13}C -Signale in der Nähe eines Stickstoffes nur sehr schlecht bestimmt werden.

Röntgenstrukturanalyse: Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Dr. Christoph Nagel (**3-14**) und Dr. Alexandra Friedrich (**3-19**) durchgeführt. Die Kristalle wurden in Perfluoroether Öl auf einem MiTeGen microloop Halter aufgebracht und auf ein Bruker X8-Apex II Diffraktometer mit einem CCD-Flächendetektor und Graphit-monochromated Mo-K α Strahlung übertragen. Die Kristalle wurden während der Datenerfassung auf 100 K mit einem Bruker Kyroflex II abgekühlt. Die Datenreduktion und empirische Absorptionskorrektur wurden mit den Bruker-Softwarepaketen durchgeführt. Letzte Schätzungen von Ungewissheiten in den Zellparametern basierte auf 32 Monte-Carlo Simulationen. Die Kristallstrukturen wurden durch intrinsische Phasenverfahren gelöst, erweitert mit Differenz-Fourier Synthese und verfeinert mit dem SHELXTL Programmpaket^[66] betrieben durch das shelXle Interface^[67]. Die endgültige Verfeinerung wurde für alle Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen Verschiebungsparametern durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten geometrischen Positionen zugeordnet und durch ein Reitermodell verfeinert. Außerdem wurden diese in die Berechnungen der Strukturfaktoren einbezogen.

Dünnschichtchromatographie: Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgel-Aluminiumfolien 60 F₂₅₄ (5 x 10 cm) der Fa. *Merck* verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm oder Eigenfluoreszenz bei 365 nm.

Säulenchromatographie: Als Säulenfüllmaterial wurde Kieselgel der Fa. *Merck* (Korngröße: 0.2 mm) verwendet. Die Säulen wurden nass befüllt. Angaben über die Laufmittelzusammensetzung beziehen sich jeweils auf Volumeneinheiten.

Hochdruckflüssigkeitschromatographie: Die HPLC-Messungen erfolgten auf einem *Dionex Ultimate 3000*-Gerät mit DAD 3000 Diodenarray-Detektor, binärer Hochdruck-Gradienten-Pumpe und Entgaser. Bei der verwendeten Säule handelt es sich um eine *ReproSil 100 C18 5 mm* mit einer Größe von 250 x 4.6 mm der Firma *Jasco*. Als Laufmittel wurde Wasser mit 0.1% Trifluoressigsäure (Lösung A) und Acetonitril mit 0.1% Trifluoressigsäure (Lösung B) verwendet. Alle Analysen wurden mit folgendem Gradienten durchgeführt:

Tab. 5.1: Gradient für HPLC-Analysen

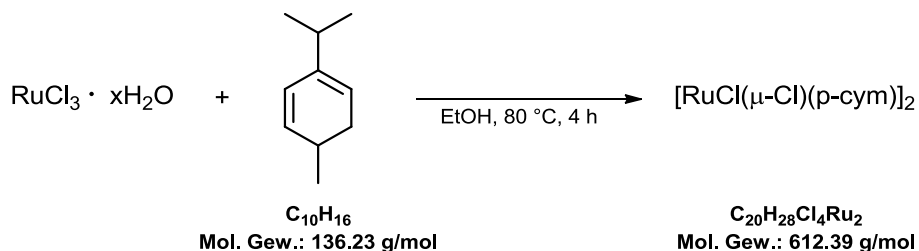
Zeit (min)	Flussrate (mL/min)	% Acetonitril
0	0.6	5
40	0.6	90
50	0.6	5

Zur Bestimmung der Säurestabilität der Triazolatkomplexe bei niedrigem pH- Wert wurden jeweils 20 μL einer Lösung des Triazolatkomplexes (7.5 mM) in 130 μL eines Gemischs aus Acetonitril und Wasser (1:1, v/v), dessen pH-Wert mit Salzsäure entsprechend eingestellt war, gegeben und nach 1 h bzw. 24 h 50 μL davon per HPLC analysiert. Als Referenz wurde eine 1 mM Lösung der Triazolatkomplexe in Acetonitril vermessen.

Für die Bestimmung der Stabilität von **3-14** gegenüber Ligandenaustausch mit Aminosäuren wurde jeweils eine Lösung der Aminosäuren L-Cystein, L-Histidin, L-Methionin und L-Glutaminsäure (10 mM) in Wasser/Acetonitril (1:1, v/v) hergestellt. Da L-Glutaminsäure unter diesen Bedingungen nur sehr schlecht löslich ist wurde diese Lösung mit Natriumhydrogencarbonat (5 mg pro 1 mL) versetzt. Zum vollständigen Lösen der Aminosäuren wurden die Lösungen im Wasserbad bei 40 °C 1 h gelagert. Jeweils 120 μL der Aminosäure-Stammlösungen wurden in 1.5 mL-Reaktionsgefäße gegeben. Anschließend wurden jeweils 20 μL einer Lösung von **3-14** (7.5 mM) auf die Reaktionsgefäße verteilt. Die Probenreihe wurde 72 h bei 37 °C inkubiert. Nach dieser Zeit wurden 50 μL der Lösungen (37 °C) mittels HPLC analysiert.

Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der „iClick“-Reaktion der vier Azidkomplexe mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester wurden zu 60 μL einer Lösung der Rutheniumazid-Komplexe (2 mM) in Acetonitril 5 μL einer Lösung aus 16 μL des Alkins in 484 μL Acetonitril (18.5 mM) gegeben und nach der entsprechenden Reaktionszeit 50 μL davon per HPLC analysiert. Als Referenz zum Zeitpunkt $t = 0$ min wurde statt der Alkinlösung reines Acetonitril zugegeben.

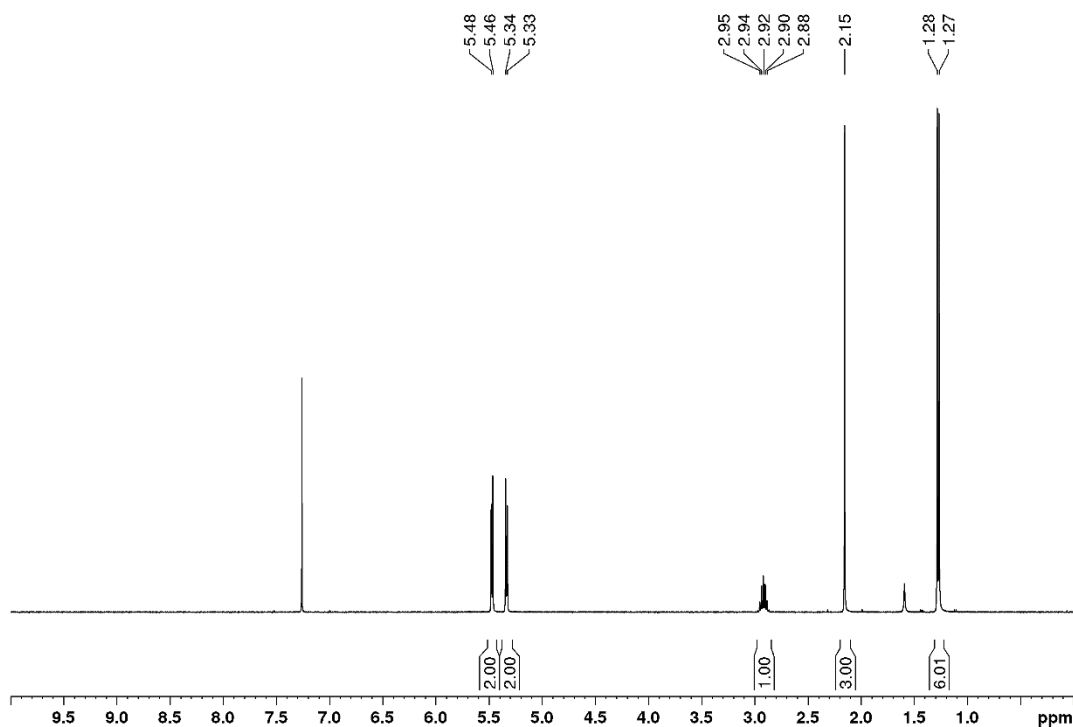
Dichtefunktionstheorie-Rechnungen: Die DFT-Rechnungen wurden von Prof. Dr. Ulrich Schatzschneider auf einem Linux-Cluster des Leibniz-Rechenzentrum (LRZ) in München mit ORCA version 3.0.2^[68] mit dem TPSS-Funktional und der *resolution-of-the-identity* (RI)-Näherung, dem def2-TZVP/def2-TZVP/J-Basis-Satz^[69], den tightscf- und grid4-Optionen und dem COSMO-Solvatationsmodell mit Dichlormethan als Lösemittel durchgeführt.

5.2 Synthese und “iClick”-Reaktionen von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(p\text{-cym})]^+$ 5.2.1 Synthese von Di- μ -chloro-bis $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymol})\text{chlororuthenium}(\text{II})]^{[47]}$ 

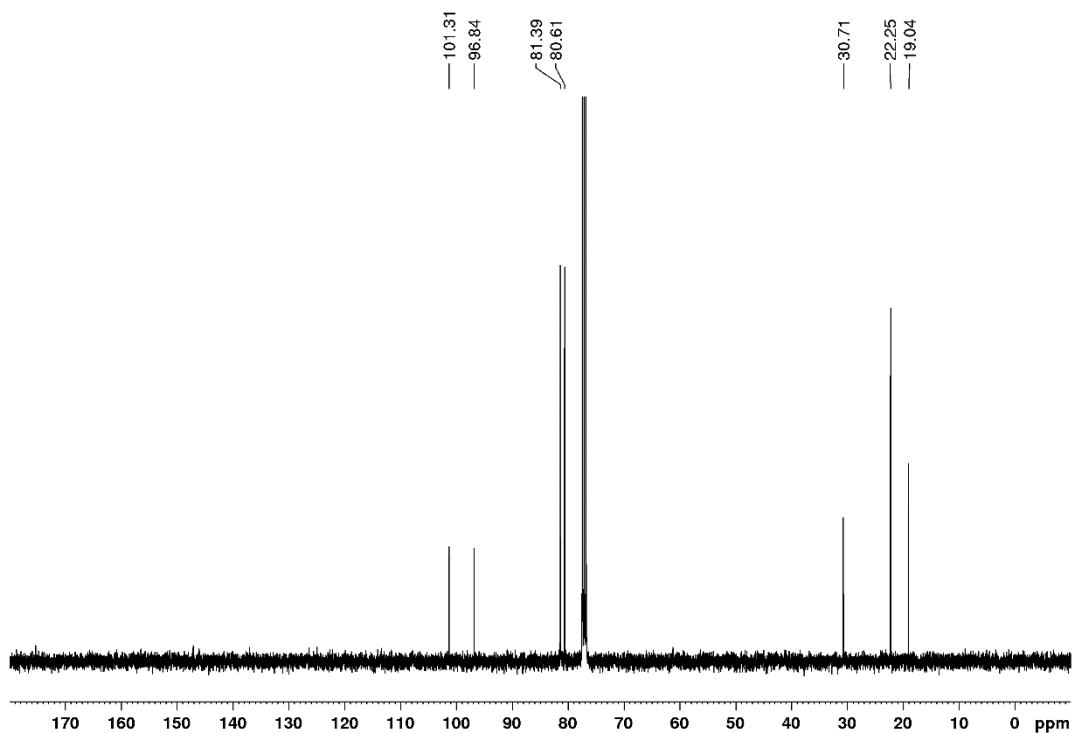
Zu einer Lösung von Rutheniumtrichlorid-Hydrat (1.99 g) in Ethanol (100 mL) wurde α -Phellandren (11 mL, 0.84 g/mL, 9.24 g, 67.8 mmol) gegeben. Die rote Lösung wurde 4 h auf 80 °C erhitzt. Die entstandene Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Vervollständigung der Kristallisation 8 h bei 4 °C gelagert. Anschließend wurde der rote Feststoff abfiltriert und mit Diethylether (3 x 50 mL) gewaschen.

Ausbeute: 1.9 g, 31.0 mmol, 91% (bezogen auf α -Phellandren)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.40 MHz): $\delta = 5.47$ (d, $^3J = 6.0$ Hz, 2H, H2/6 oder H3/5), 5.34 (d, $^3J = 6.0$ Hz, 2H, H2/6 oder H3/5), 2.92 (sep, $^3J = 7.0$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.15 (s, 3H, CH_3) 1.28 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.68 MHz): $\delta = 101.31$ (C1), 96.84 (C4), 81.39 (C2/C6 oder C3/C5), 80.61 (C2/C6 oder C3/C5), 30.71 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.25 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.04 (CH_3) ppm.

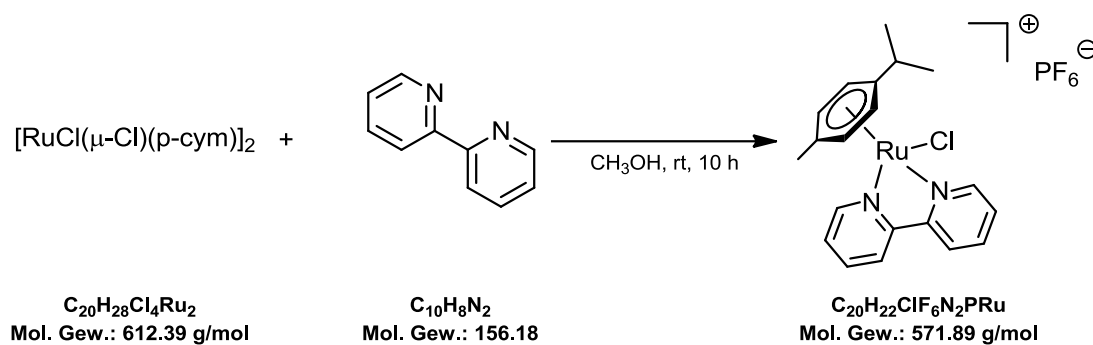


Elementaranalyse (%):

Berechnet ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{Ru}_2$): C: 39.23 H: 4.61

Gefunden: C: 39.52 H: 4.66

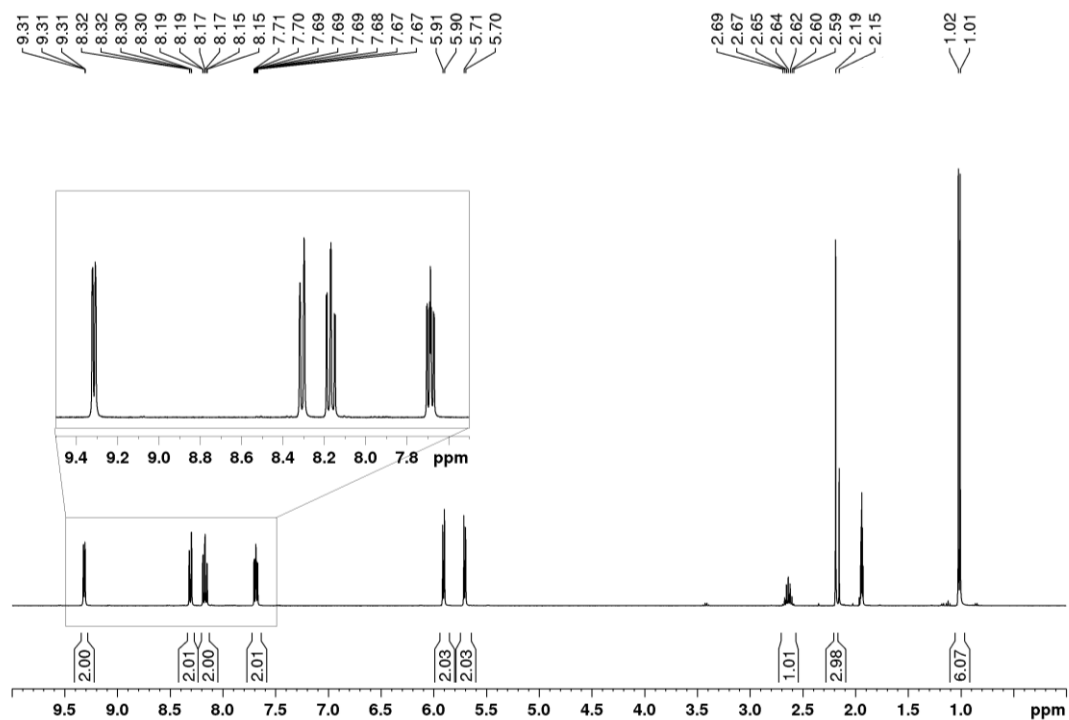
IR: 3057 (w), 2956 (m), 1456 (w) cm^{-1} .

5.2.2 Synthese von $[\text{RuCl}(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ ^[48]

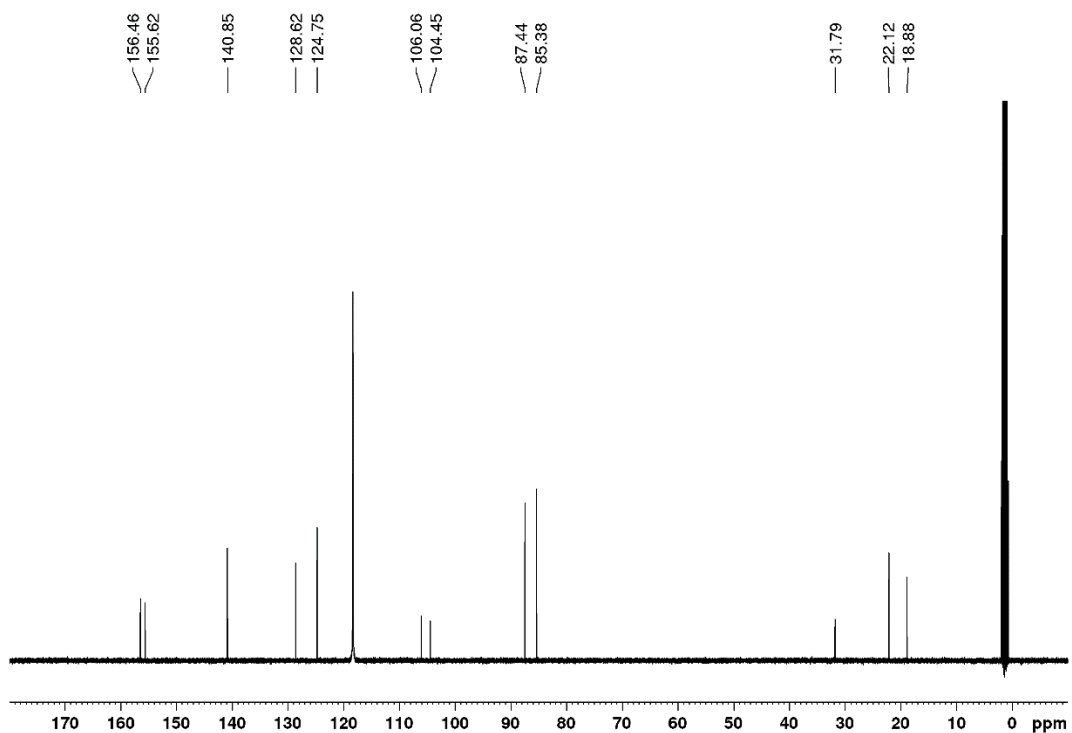
Zu einer Lösung von $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$ (797 mg, 1.3 mmol) in Methanol (80 mL) wurde festes 2,2'-Bipyridin (820 mg, 5.2 mmol) gegeben. Die rot-orange Suspension wurde 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu der entstandenen Lösung eine konzentrierte Lösung aus Ammoniumhexafluorophosphat in Wasser (2 mL) gegeben und der entstandene gelbe Feststoff abfiltriert. Dieser wurde mit Diethylether (5 mL) gewaschen, in Acetonitril (1 mL) gelöst, dann mit Diethylether gefällt, abfiltriert und mit Diethylether (15 mL) gewaschen.

Ausbeute: 914.5 mg, 1.6 mmol, 62%

¹H-NMR (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.31$ (dd, $^3J = 5.7$ Hz, $^4J = 0.6$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 8.31 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 8.17 (dt, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, bpy-H4/H4'), 7.69 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, 5.7 Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 5.90 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 5.70 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 2.63 (sep, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.15 (s, 3H, cym- CH_3), 1.01 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 156.46$ (bpy-C2), 155.62 (bpy-C6), 140.85 (bpy-C4), 128.62 (bpy-C5), 124.75 (bpy-C3) 106.06 (cym-C1/C4), 104.45 (cym-C1/C4), 87.44 (cym-C2/C6 oder C3/C5), 85.38 (cym-C2/C6 oder C3/C5), 31.79 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.12 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.88 (cym- CH_3) ppm.

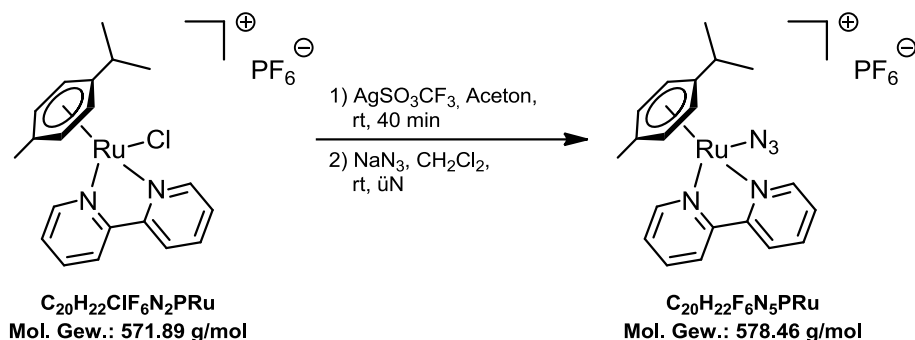


Elementaranalyse (%):

Berechnet (C₂₀H₂₂Cl₄F₆N₂PRu): C: 42.00 H: 3.88 N: 4.90

Gefunden: C: 42.37 H: 3.91 N: 5.06

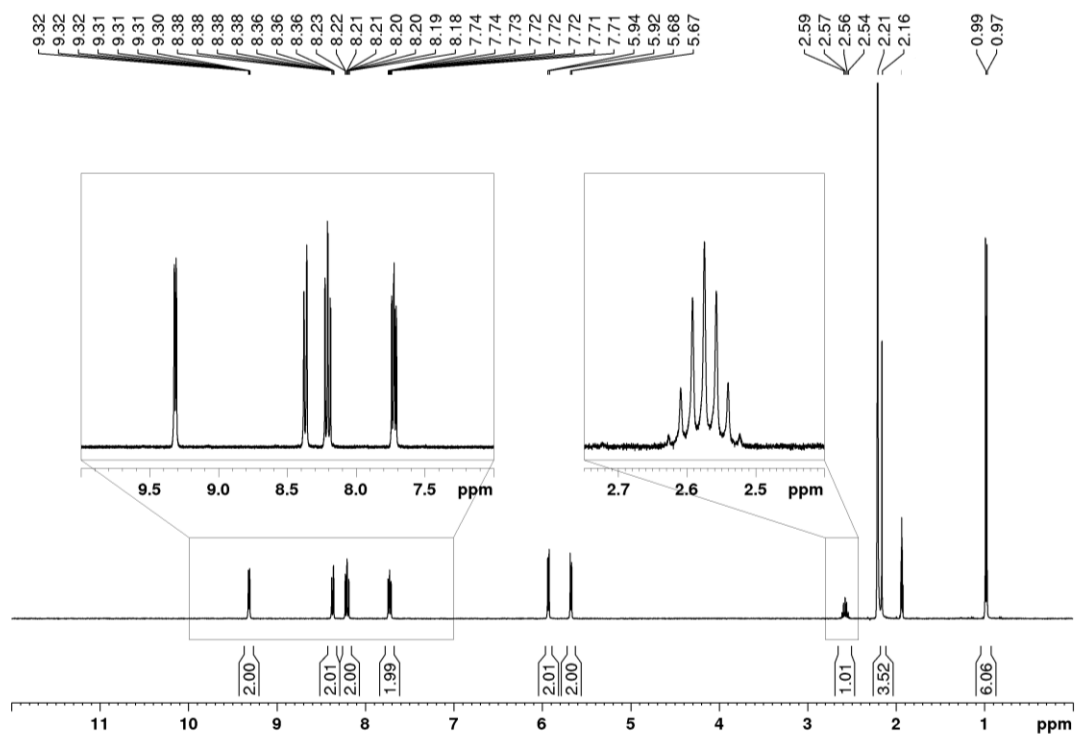
IR: 2966 (w), 1442 (m), 823 (s) cm⁻¹.

5.2.3 Synthese von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ ^[70]

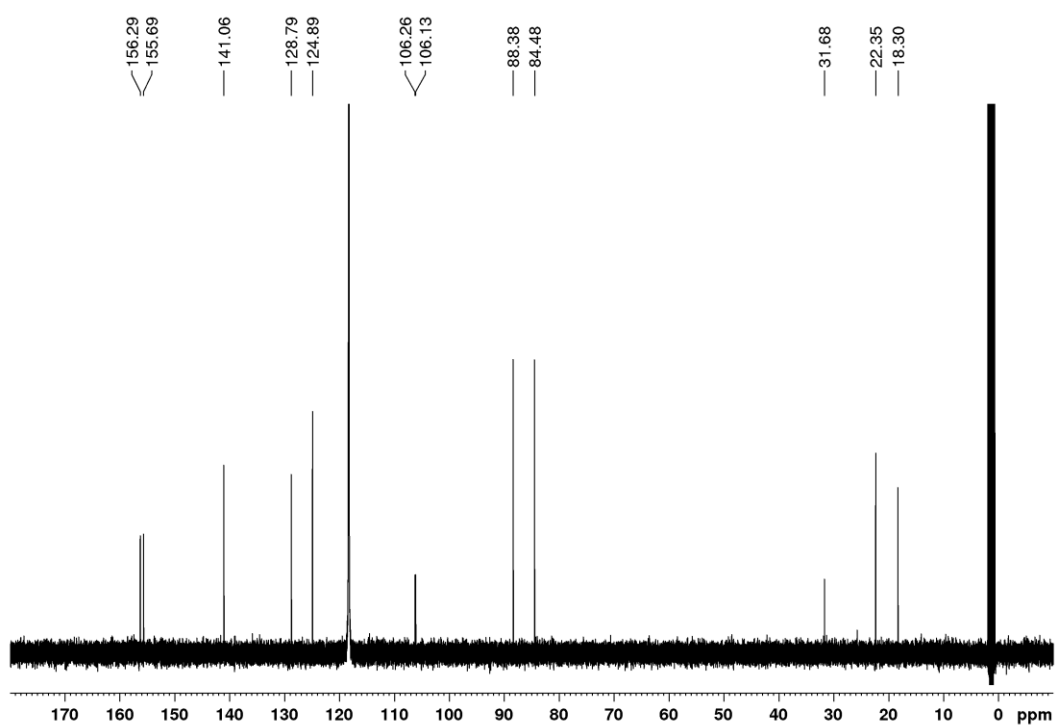
$[\text{RuCl}(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (405 mg, 0.7 mmol) wurde in Aceton (10 mL) gelöst und unter Lichtausschluss mit Silbertrifluormethansulfonat (254 mg, 1.0 mmol) für 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Die rot-orange Suspension wurde dann durch Celite filtriert, um ausgefallenes Silberchlorid zu entfernen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Der verbleibende Feststoff wurde in Dichlormethan (5 mL) gelöst und unter Lichtausschluss mit Natriumazid (432 mg, 6.6 mmol) bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Suspension wurde durch Celite filtriert, anschließend wurde das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Der verbleibende rot-orange Feststoff wurde in wenig Acetonitril (1 mL) gelöst und mit einer Lösung von Ammoniumhexafluorophosphat in Wasser (2 mL) versetzt. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Dichlormethan wurde entfernt und der Feststoff in einer Mischung aus Wasser/Acetonitril (50:50 v/v, 15 mL) gelöst. Das Lösemittel wurde dann mittels Gefriertrocknung am Lyophilisator entfernt. Der gelbe Feststoff wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol (20:1 v/v) als Laufmittel gereinigt, hierbei wurde die gelbe Fraktion gesammelt.

Ausbeute: 313.7 mg, 0.54 mmol, 77%

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.31$ (dd, $^3J = 5.6$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 8.37 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 8.20 (dt, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, bpy-H4/H4'), 7.72 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, 5.7 Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 5.93 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 5.67 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 2.57 (sep, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.15 (s, 3H, cym- CH_3), 0.98 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 6H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



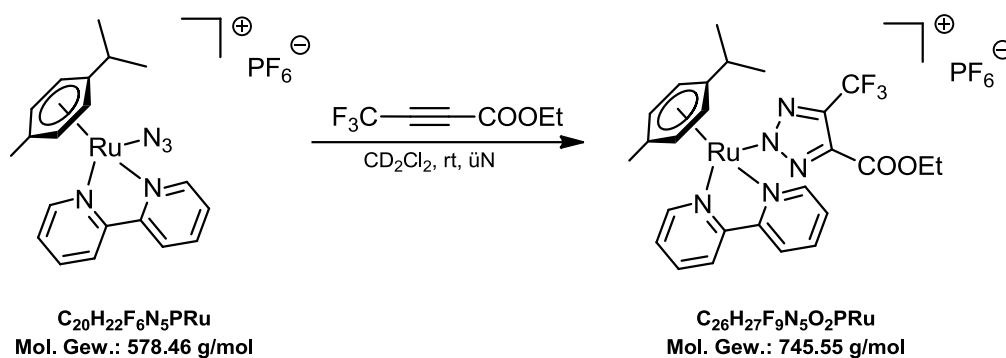
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 156.29$ (bpy-C2), 155.69 (bpy-C6), 141.06 (bpy-C4), 128.79 (bpy-C5), 124.89 (bpy-C3) 106.26 (cym-C1/C4), 106.13 (cym-C1/C4), 88.38 (cym-C2/C6 oder C3/C5), 84.48 (cym-C2/C6 oder C3/C5), 31.68 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.35 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.30 (cym- CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%):Berechnet (C₂₀H₂₂F₆N₅PRu): C: 41.53 H: 3.83 N: 12.11

Gefunden: C: 41.78 H: 3.63 N: 11.66

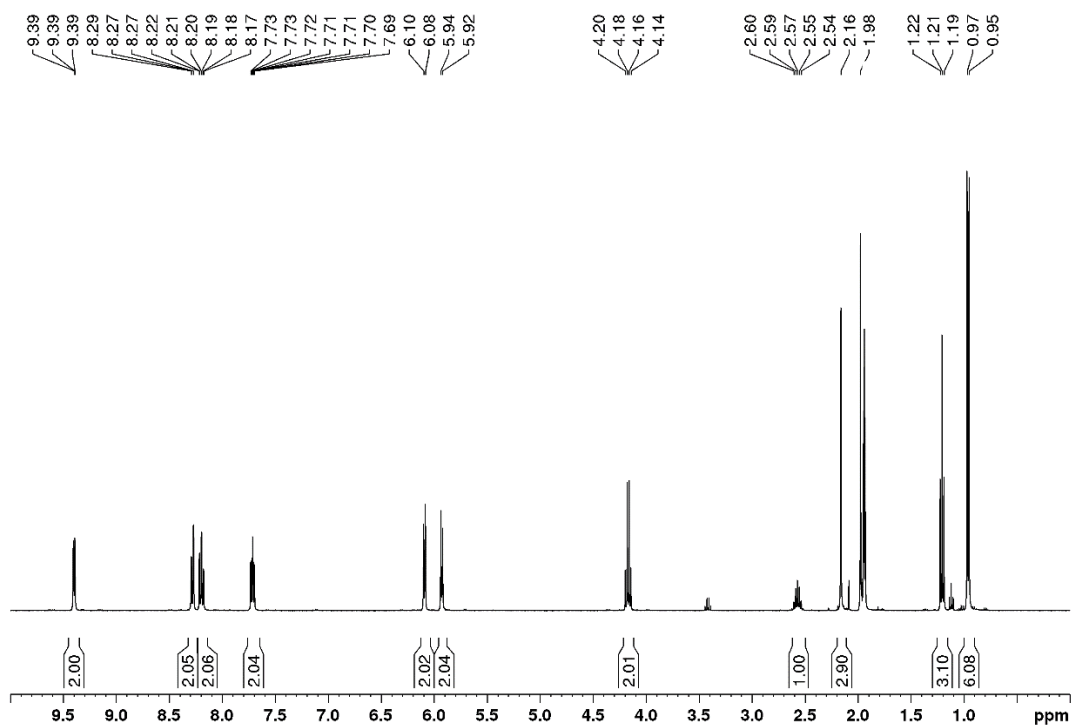
IR: 3091 (w), 2970 (w), 2021 (s, Azid), 1606 (w), 1470 (w), 831 (s) cm⁻¹.**ESI-MS** (Acetonitril):Berechnet: 434.0918 [M-PF₆]⁺Exp.: 434.0913 [M-PF₆]⁺

5.2.4 Synthese von $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ 

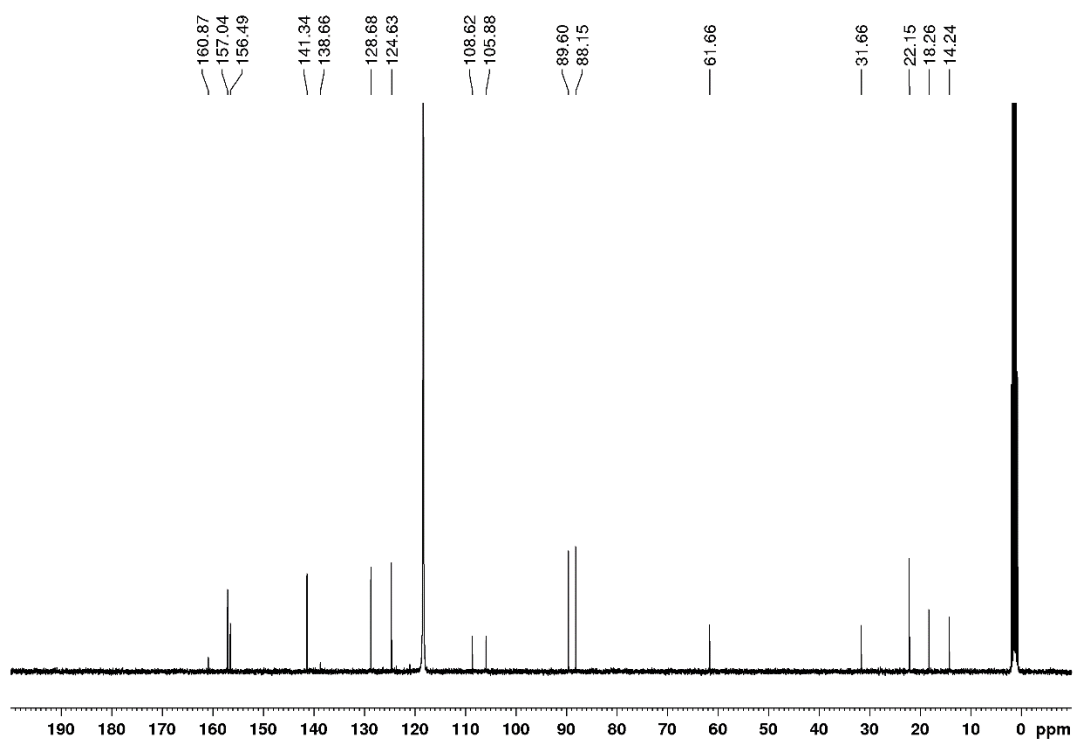
$[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (22.4 mg, 0.04 mmol) wurde in Dichlormethan (600 μL) vorgelegt und anschließend mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester (20 μL , 1.27 g/mL, 25.4 mg, 0.15 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Diethylether (10 mL) gefällt. Der resultierende hellgelbe Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 24.5 mg, 0.033 mmol, 84%

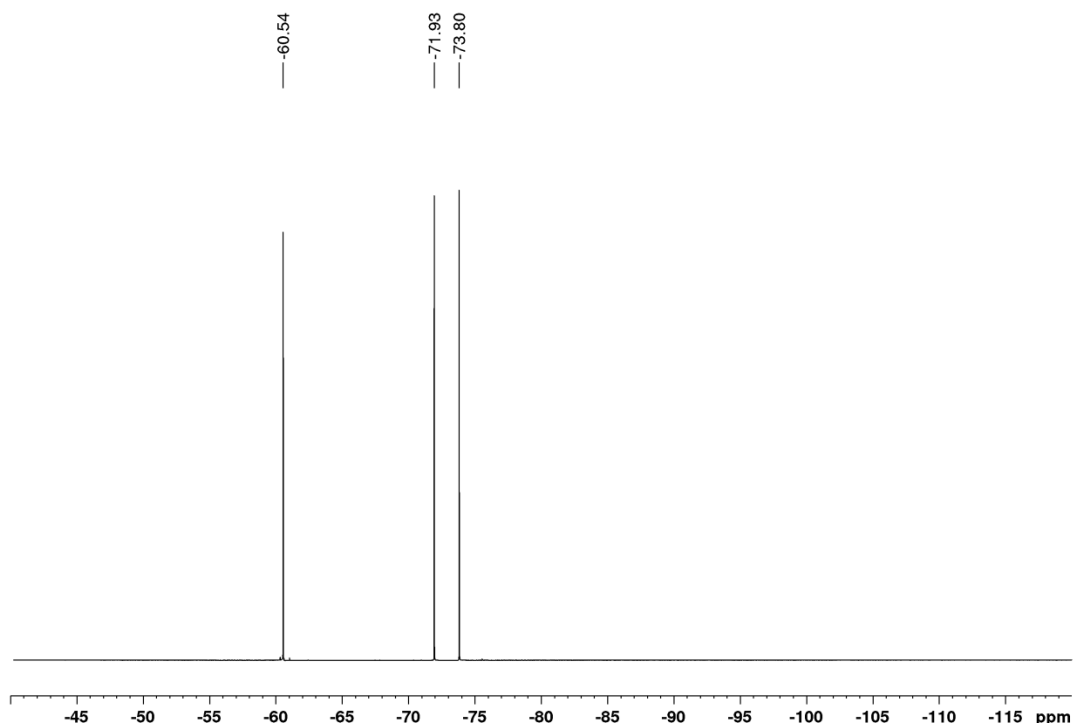
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.39$ (d, $^3J = 5.6$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 8.28 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 8.20 (dt, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, bpy-H4/H4'), 7.71 (ddd, $^3J = 7.3$ Hz, 5.7 Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 6.09 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 5.93 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 4.17 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, Triazolot- CH_2), 2.57 (sep, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.98 (s, 3H, cym- CH_3), 1.20 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, Triazolot- CH_3), 0.96 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 6H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 160.87$ (COOEt), 157.04 (bpy-C2), 156.49 (bpy-C6), 141.34 (bpy-C4), 138.66 (triazolat-C5) 128.68 (bpy-C5), 124.63 (bpy-C3) 106.62 (cym-C1/C4), 105.88 (cym-C1/C4), 89.60 (cym-C2/C6 oder C3/C5), 88.15 (cym-C2/C6 oder C3/C5), 61.66 (Triazolot-COOCH₂CH₃), 31.66 (cym-CH(CH₃)₂), 22.15 (cym-CH(CH₃)₂), 18.25 (cym-CH₃), 14.24 (Triazolot-COOCH₂CH₃) ppm. Das Signal des Triazolot-C4-Kohlenstoffatoms konnte nicht beobachtet werden.



^{19}F -NMR (CD₃CN, 376.75 MHz): $\delta = -60.54$ (CF₃), -72.87 (d, $^1J = 704.5$ Hz, PF₆) ppm.



Elementaranalyse (%):

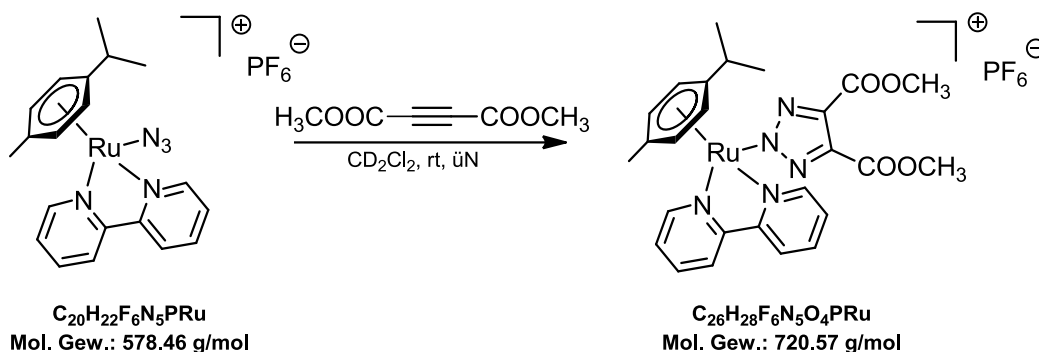
Berechnet (C ₂₆ H ₂₇ F ₉ N ₅ O ₂ PRu):	C: 41.94	H: 3.66	N: 9.41
Gefunden:	C: 42.10	H: 3.77	N: 8.97

IR: 1708 (m, C=O), 1469 (w), 1205 (m), 842 (s) cm⁻¹.

ESI-MS (Acetonitril):

Berechnet: 600.1162 [M-PF₆]⁺

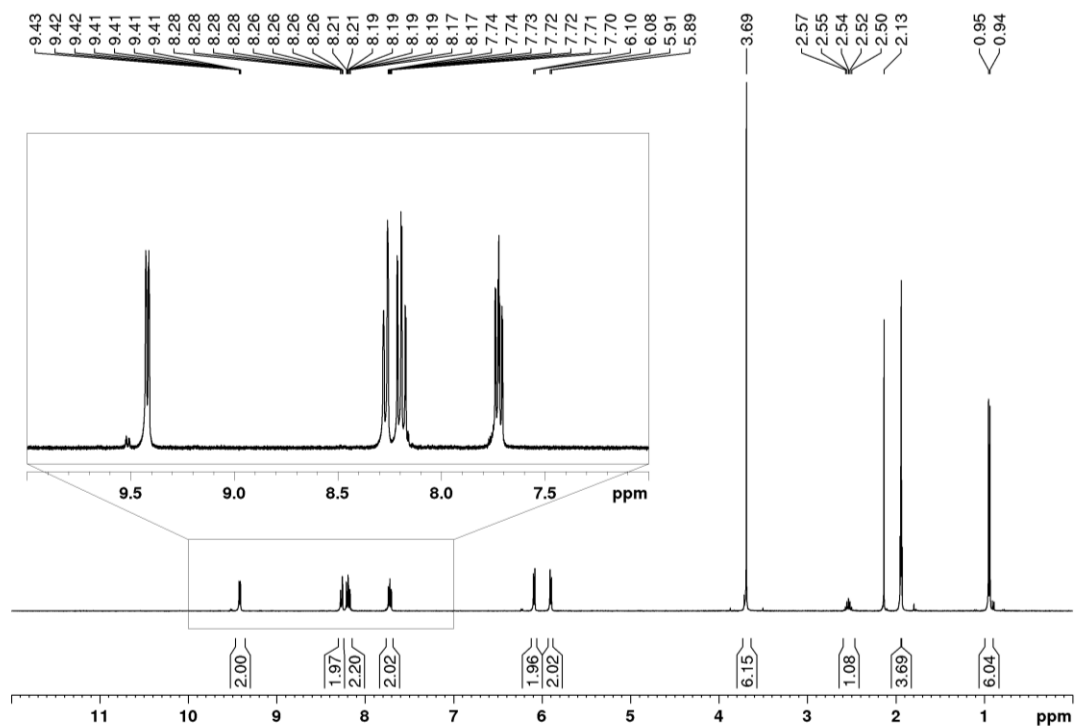
Exp.: 600.1146 [M-PF₆]⁺

5.2.5 Synthese von $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ 

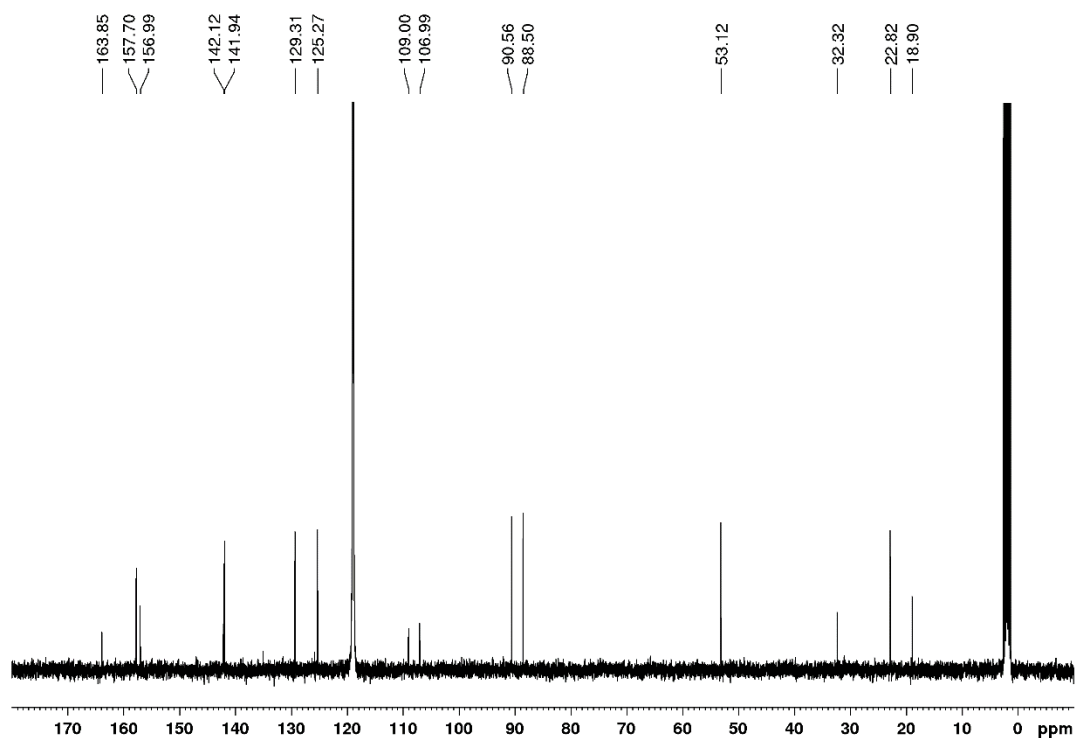
$[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (22.4 mg, 0.04 mmol) wurde in Dichlormethan (600 μL) vorgelegt und anschließend mit Dimethylacetylendicarbonsäure (23.2 mg, 0.16 mmol, 1.16 g/mL, 20 μL) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Diethylether (10 mL) gefällt. Der hellgelbe Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 26.1 mg, 0.04 mmol, 93%

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.42$ (d, $^3J = 5.7$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 8.27 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 8.21 (dt, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, bpy-H4/H4'), 7.73 (ddd, $^3J = 7.3$ Hz, 5.7 Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 6.09 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 5.90 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 3.69 (s, 6H, COOCH_3), 2.54 (sep, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.94 (s, 3H, cym- CH_3), 0.94 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



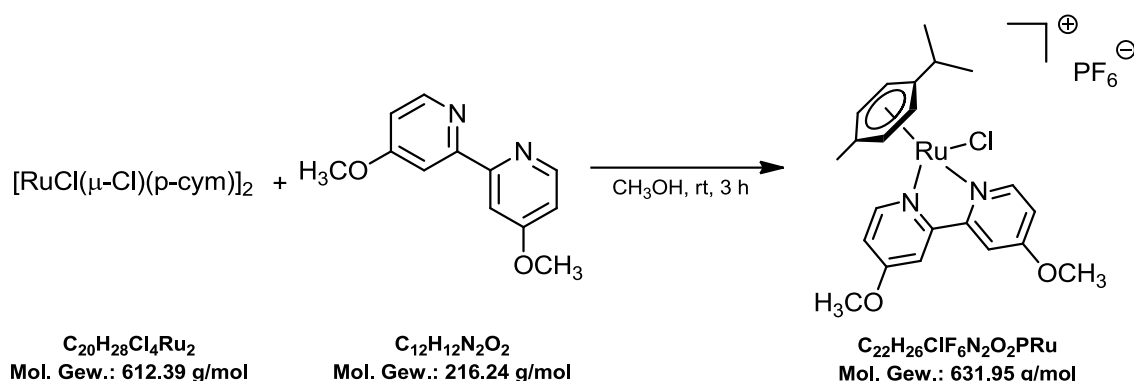
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 163.85$ (COOCH_3), 157.70 (bpy-C2), 156.99 (bpy-C6), 142.94 (bpy-C4), 141.94 (Triazolot-C4/C5) 129.31 (bpy-C5), 125.27 (bpy-C3) 109.00 (cym-C1/C4), 106.99 (cym-C1/C4), 90.56 (cym-C2/C6; C3/C5), 88.50 (cym-C2/C6; C3/C5), 53.12 (COOCH_3), 32.32 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.82 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.90 (cym- CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%):Berechnet (C₂₆H₂₈F₆N₅O₄PRu): C: 43.34 H: 3.92 N: 9.72

Gefunden: C: 42.71 H: 4.51 N: 9.43

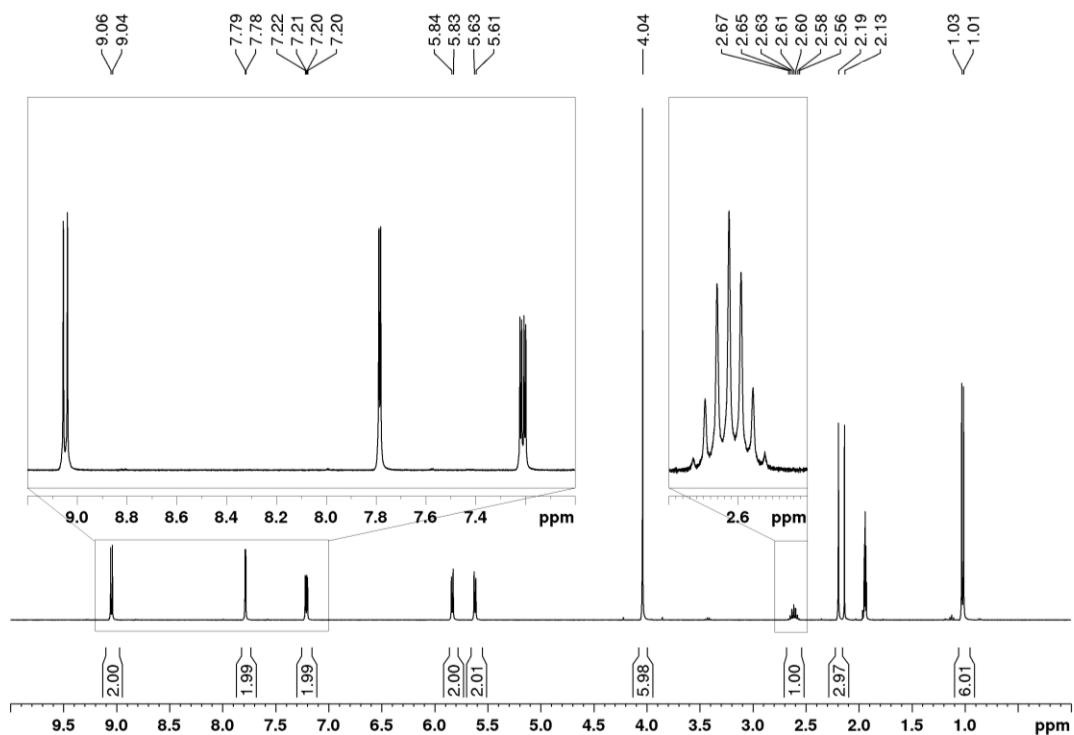
IR: 3091 (w), 2974 (w), 1736 (m), 1092 (m), 833 (s) cm⁻¹.**ESI-MS** (Acetonitril):Berechnet: 576.1186 [M-PF₆]⁺Exp.: 576.1178 [M-PF₆]⁺

5.3 Synthese und “iClick”-Reaktionen von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})(p\text{-cym})]^+$ 5.3.1 Synthese von $[\text{RuCl}(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ 

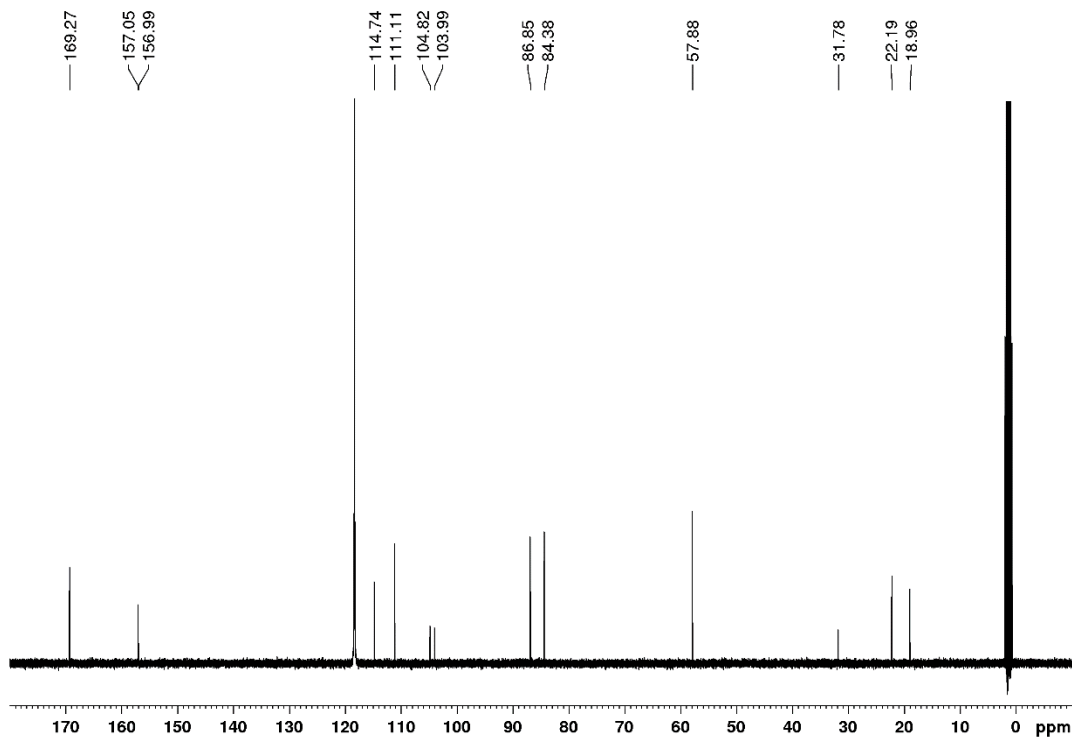
$[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$ (650 mg, 1.06 mmol) wurde in Methanol (50 mL) gelöst und mit 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin (921 mg, 4.25 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Reste von überschüssigem Ligand abfiltriert. Das Filtrat wurde mit konzentrierter wässriger Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung (5 mL) versetzt und über Nacht bei -20°C gelagert. Der auskristallisierte gelbe Feststoff wurde abfiltriert, anschließend mit Diethylether (20 mL) gewaschen, in wenig Acetonitril (5 mL) gelöst und mit Diethylether wieder ausgefällt.

Ausbeute: 1.03 g, 1.63 mmol, 77%

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.05$ (d, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 7.78 (d, $^4J = 2.8$ Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 7.21 (dd, $^3J = 6.6$ Hz, $^4J = 2.8$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 5.83 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 5.62 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 4.04 (s, 6H, OCH_3), 2.63 (sep, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.19 (s, 3H, cym- CH_3), 1.02 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 169.27$ (bpy-C4), 157.05 (bpy-C2), 156.99 (bpy-C6), 114.74 (bpy-C5), 111.11 (bpy-C3), 104.82 (cym-C1/C4), 103.99 (cym-C1/C4), 86.85 (cym-C2/C6; C3/C5), 84.38 (cym-C2/C6; C3/C5), 57.88 (OCH_3), 31.78 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.19 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.96 (cym- CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet (C₂₂H₂₆ClF₆N₂O₂PRu): C: 41.81 H: 4.15 N: 4.43

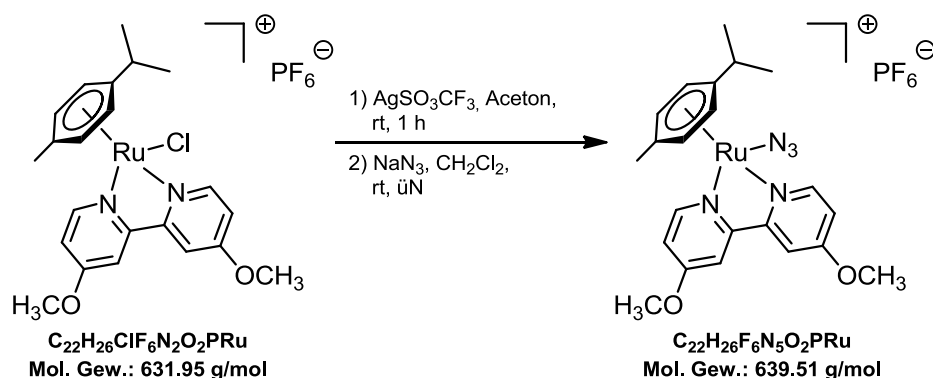
Gefunden: C: 42.03 H: 4.08 N: 4.47

IR: 2968 (w), 2167(w), 1606 (w), 1556 (m), 1490 (w), 1250 (w), 1040 (m), 825 (s) cm⁻¹.

ESI-MS (Acetonitril):

Berechnet: 487.0726 [M-PF₆]⁺

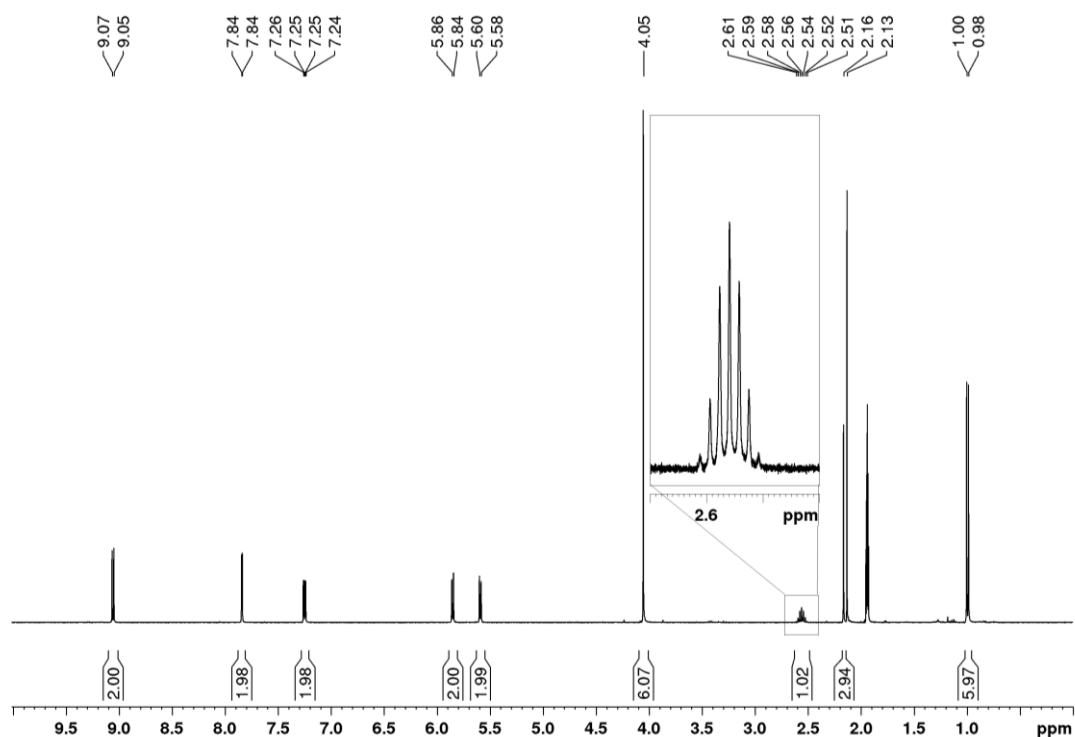
Exp.: 487.0719 [M-PF₆]⁺

5.3.2 Synthese von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ 

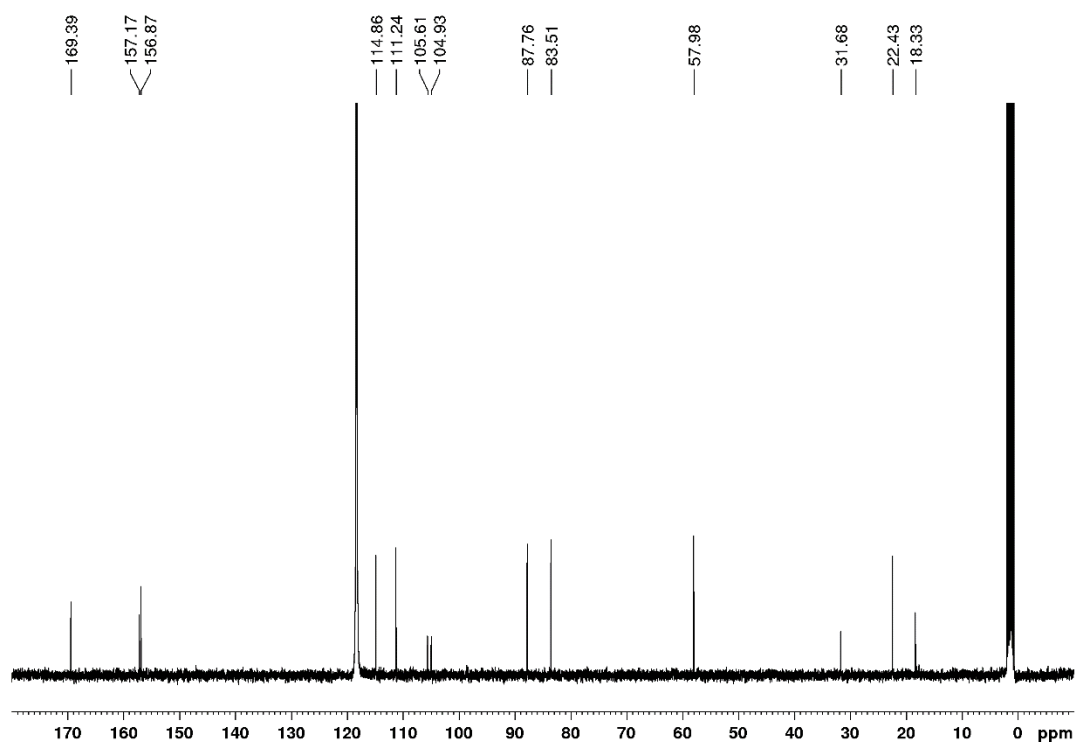
$[\text{RuCl}(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (600 mg, 0.95 mmol) wurde in Aceton (15 mL) gelöst und anschließend mit Silbertrifluormethansulfonat (342 mg, 1.33 mmol) versetzt. Unter Lichtausschluss wurde die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des entstandenen Silberchlorids wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde in Dichlormethan (15 mL) gelöst und mit Natriumazid (617 mg, 9.50 mmol) versetzt. Die Suspension wurde über Nacht unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Salz wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in wenig Acetonitril (1 mL) gelöst und mit wässriger Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung (2 mL) versetzt. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der gelbe Feststoff am Lyophilisator getrocknet. Das gelb-orange Produkt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol (20:1 v/v) als Laufmittel gereinigt, dabei wurde die orange Fraktion gesammelt.

Ausbeute: 334 mg, 0.523 mmol, 55%

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.06$ (d, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 7.84 (d, $^4J = 2.8$ Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 7.26 (dd, $^3J = 6.6$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 5.85 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 5.59 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 4.05 (s, 6H, OCH_3), 2.56 (sep, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.16 (s, 3H, cym- CH_3), 0.99 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



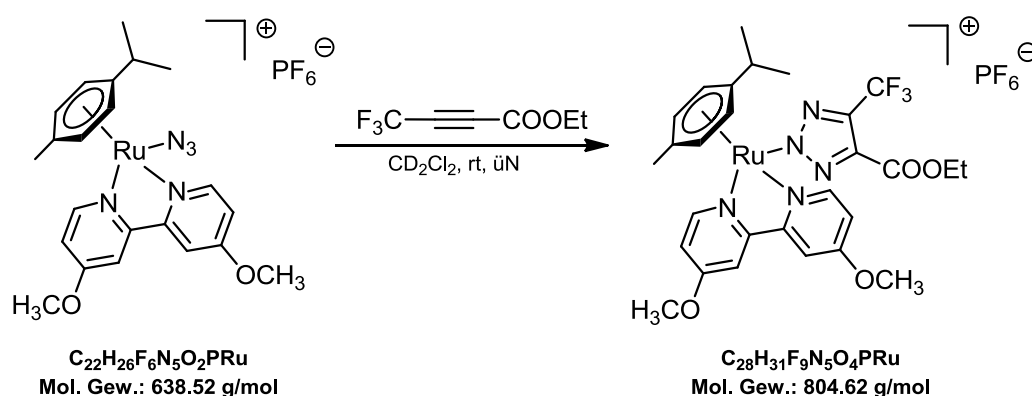
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 169.39$ (bpy-C4), 157.17 (bpy-C2), 156.87 (bpy-C6), 114.86 (bpy-C5), 111.24 (bpy-C3), 105.61 (cym-C1/C4), 104.93 (cym-C1/C4), 87.76 (cym-C2/C6; C3/C5), 83.51 (cym-C2/C6; C3/C5), 57.98 (OCH_3), 31.68 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.43 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.33 (cym- CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%):Berechnet (C₂₂H₂₆F₆N₅O₂PRu): C: 41.38 H: 4.10 N: 10.97

Gefunden: C: 41.66 H: 4.13 N: 10.65

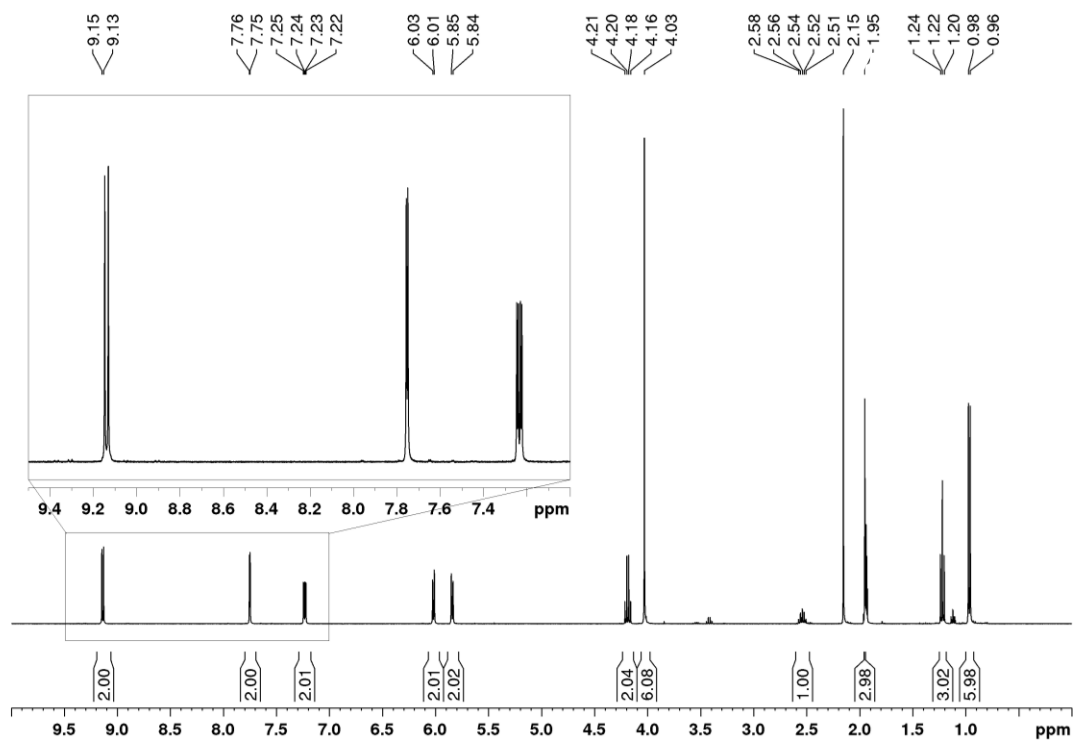
IR: 3091 (w), 2964 (w), 2025 (m), 1612 (m), 1497 (m), 827 (s) cm⁻¹.**ESI-MS** (Acetonitril):Berechnet: 494.1130 [M-PF₆]⁺Exp.: 494.1123 [M-PF₆]⁺

5.3.3 Synthese von $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ 

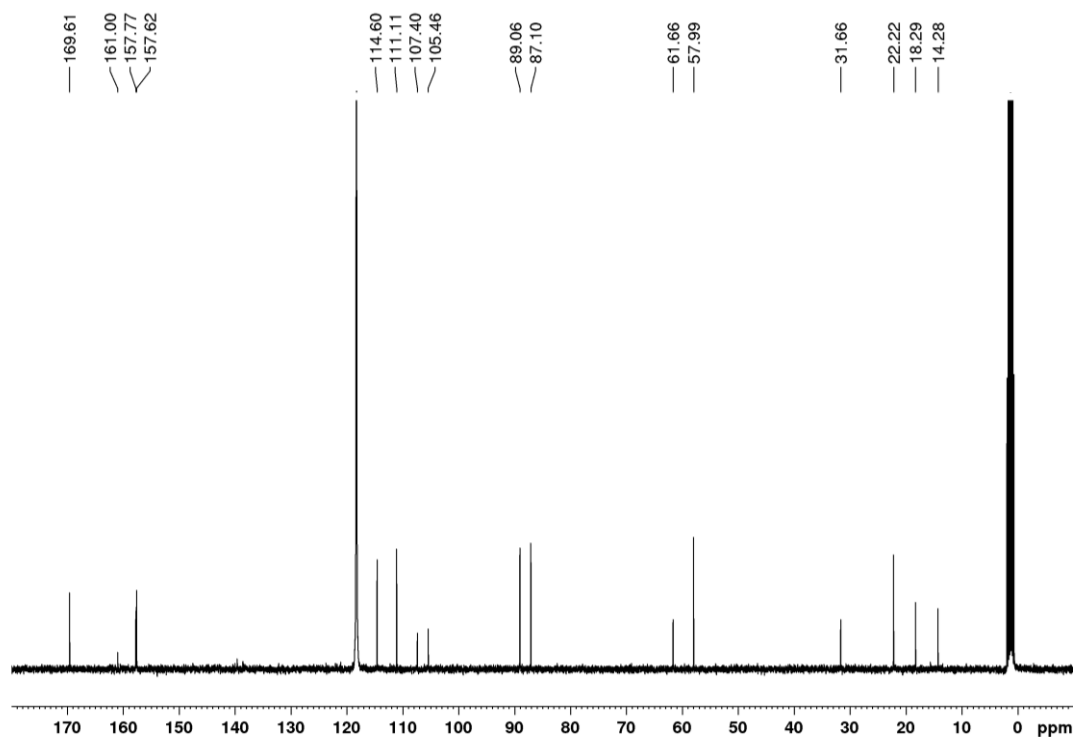
$[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (35.0 mg, 0.055 mmol) wurde in Dichlormethan (2 mL) vorgelegt und anschließend mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester (20 μL , 1.27 g/mL, 25.4 mg, 0.15 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend eingeeengt und das Produkt mit Diethylether (2 mL) gefällt und zur vollständigen Kristallisation bei 4 °C gelagert. Der resultierende gelbe, kristalline Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 32.6 mg, 0.041 mmol, 74%

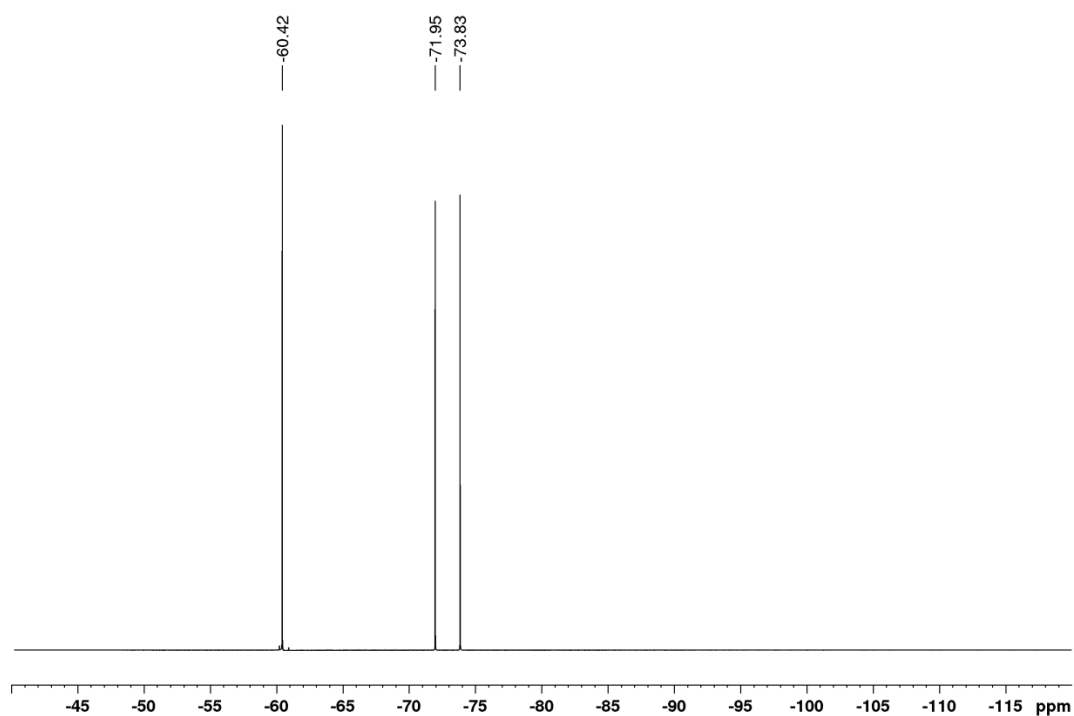
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.14$ (d, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 7.75 (d, $^3J = 2.8$ Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 7.24 (dd, $^3J = 6.6$ Hz, $^4J = 2.8$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 6.02 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 5.84 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 4.19 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, Triazolot- CH_2), 4.03 (s, 6H, OCH_3), 2.54 (sep, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.95 (s, 3H, cym- CH_3), 1.20 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, Triazolot- CH_3), 0.96 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 169.61$ (bpy-C4), 161.00 ($\text{C}=\text{O}$), 157.77 (bpy-C2), 157.62 (bpy-C6), 114.60 (bpy-C5), 111.11 (bpy-C3) 107.40 (cym-C1/C4), 105.46 (cym-C1/C4), 89.06 (cym-C2/C6; C3/C5), 87.10 (cym-C2/C6; C3/C5), 61.66 (Triazolot- CH_2), 57.99 (OCH_3), 31.66 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.22 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.29 (cym- CH_3), 14.28 (Triazolot- CH_3) ppm.



^{19}F -NMR (CD_3CN , 376.75 MHz): $\delta = -60.42$ (CF_3), -72.89 (d, $^1J = 706.5$ Hz, PF_6) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{F}_9\text{N}_5\text{4PRu}$): C: 41.80 H: 3.88 N: 8.70

Gefunden: C: 42.07 H: 3.93 N: 8.48

IR: 3101 (w), 2978 (m), 2226 (w), 1722 (s), 1616 (s), 1430 (w), 1236 (m), 1041 (m), 829 (s) cm^{-1} .

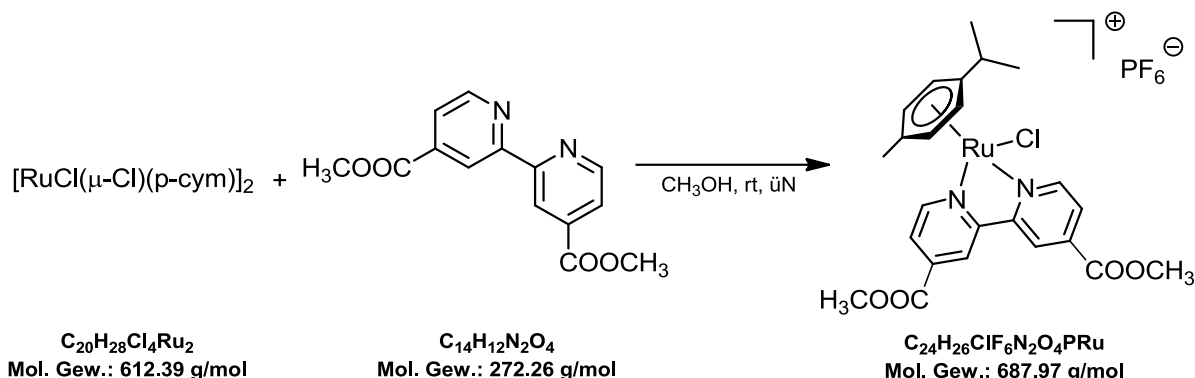
ESI-MS (Acetonitril):

Berechnet: 660.1372 $[\text{M-PF}_6]^+$

Exp.: 660.1356 $[\text{M-PF}_6]^+$

5.4 Synthese und “iClick”-Reaktionen von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(p\text{-cym})]^+$

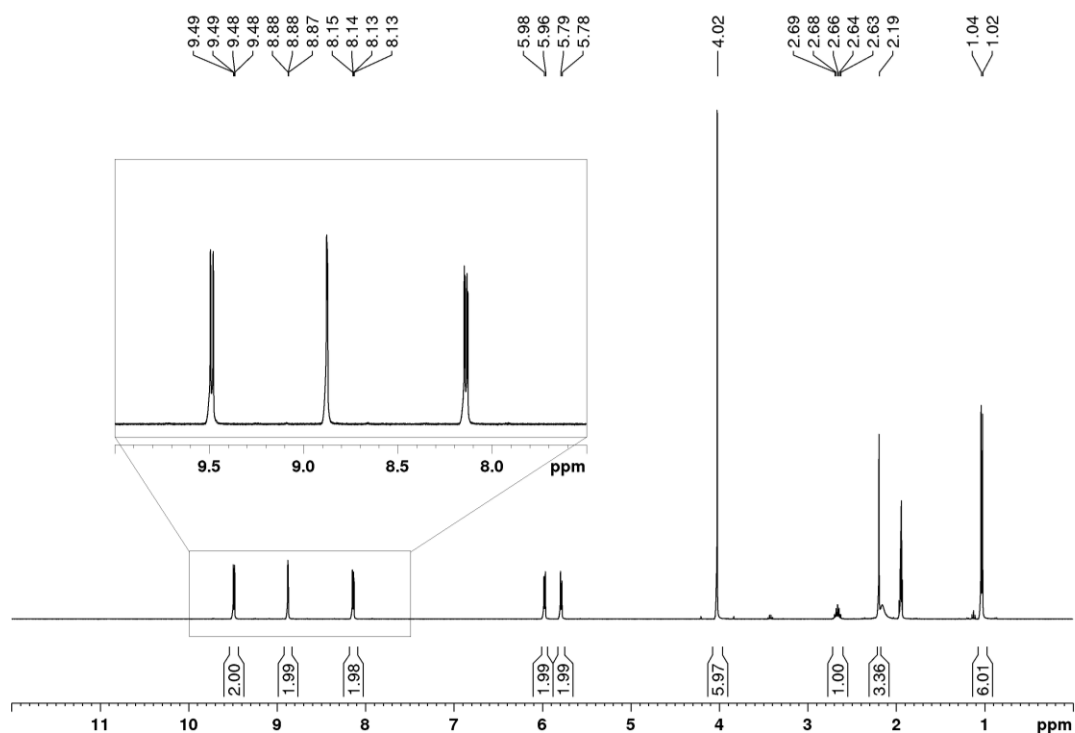
5.4.1 Synthese von $[\text{RuCl}(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$



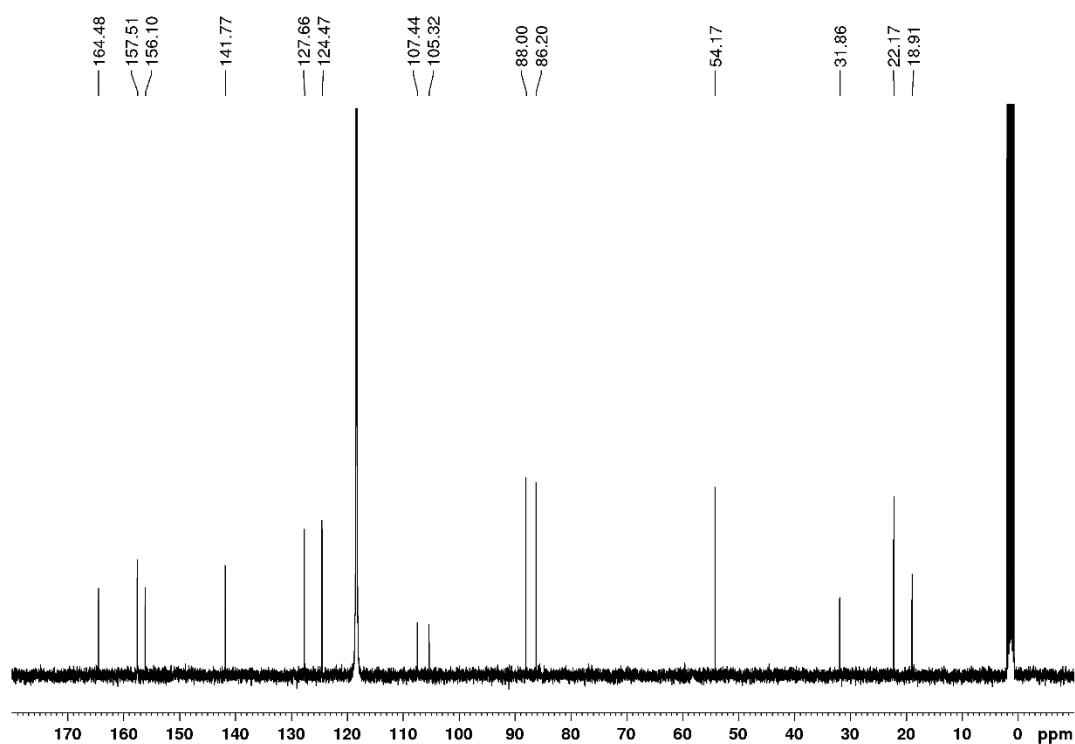
$[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$ (400 mg, 0.653 mmol) wurde in Methanol (50 mL) gelöst und mit 4,4'-Bis(methoxycarbonyl)-2,2'-bipyridin (713 mg, 2.61 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Reste von überschüssigem Ligand abfiltriert. Das Filtrat wurde mit konzentrierter wässriger Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung (5 mL) versetzt und über Nacht bei -20°C gelagert. Der auskristallisierte orange Feststoff wurde abfiltriert, anschließend mit Diethylether gewaschen, in wenig Acetonitril gelöst und mit Diethylether wieder ausgefällt.

Ausbeute: 711 mg, 1.03 mmol, 79%

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.49$ (dd, $^3J = 5.8$ Hz, $^4J = 0.6$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 8.87 (d, $^4J = 1.7$ Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 8.14 (dd, $^3J = 5.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 5.97 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 5.79 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 4.02 (s, 6H, OCH_3), 2.65 (sep, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.19 (s, 3H, cym- CH_3), 1.03 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 164.48$ (C=O), 157.51 (bpy-C4), 156.10 (bpy-C6), 141.77 (bpy-C2), 127.66 (bpy-C5), 124.47 (bpy-C3) 107.44 (cym-C1/C4), 105.32 (cym-C1/C4), 88.00 (cym-C2/C6; C3/C5), 86.20 (cym-C2/C6; C3/C5), 54.17 (OCH_3), 31.86 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.17 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.91 (cym- CH_3) ppm.

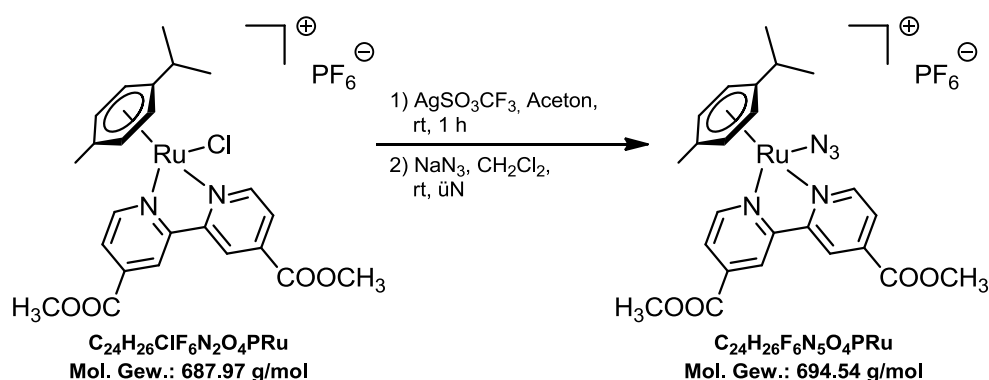


Elementaranalyse (%):Berechnet (C₂₂H₂₆F₆N₅O₂PRu): C: 41.90 H: 3.81 N: 4.07

Gefunden: C: 42.25 H: 3.77 N: 4.22

IR: 3063 (w), 2958 (w), 2349 (m), 1992 (w), 1722 (s, C=O), 1435 (m), 1322 (m), 1130 (m), 826 (s) cm⁻¹.

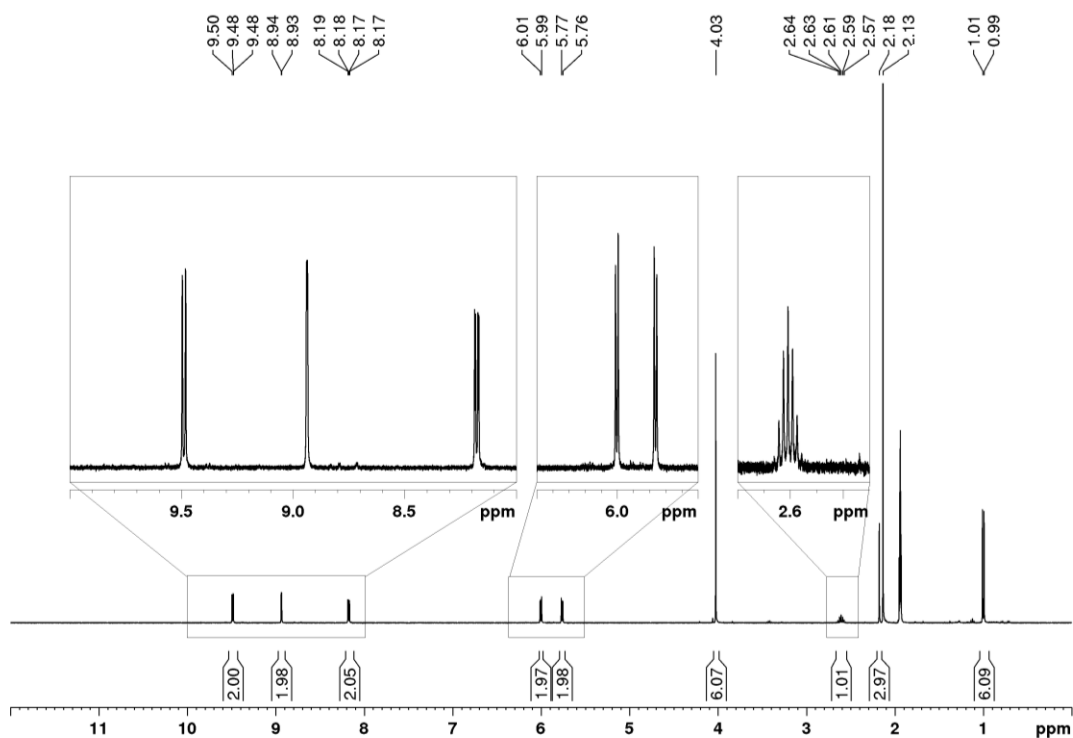
ESI-MS (Acetonitril):Berechnet: 543.0625 [M-PF₆]⁺Exp.: 543.0617 [M-PF₆]⁺

5.4.2 Synthese von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ 

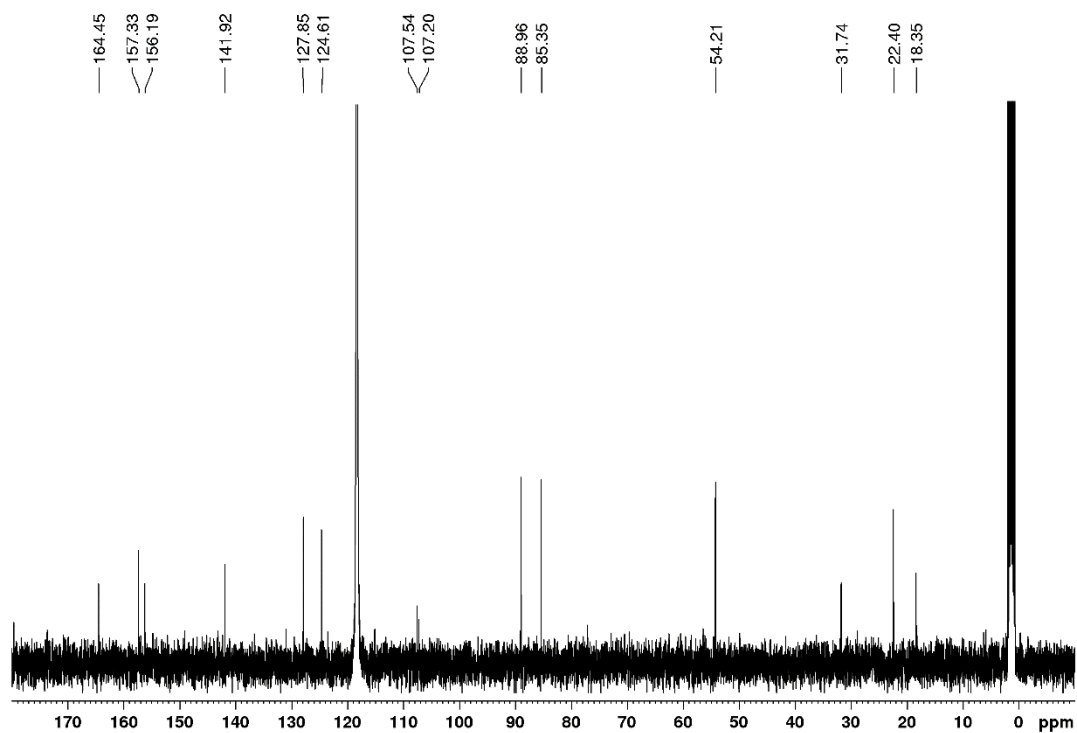
$[\text{RuCl}(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (400 mg, 0.58 mmol) wurde in Aceton (10 mL) gelöst und anschließend mit Silbertrifluormethansulfonat (209 mg, 0.81 mmol) versetzt. Unter Lichtausschluss wurde die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des entstandenen Silberchlorids wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde in Dichlormethan (10 mL) gelöst und mit Natriumazid (378 mg, 5.81 mmol) versetzt. Die Suspension wurde über Nacht unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Salz wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wurde in wenig Acetonitril (1 mL) gelöst und mit wässriger Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung (2 mL) versetzt. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen sowie über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der orange Feststoff am Lyophilisator getrocknet. Das orange Produkt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol (20:1 v/v) als Laufmittel gereinigt, dabei wurde die orange Fraktion gesammelt.

Ausbeute: 346 mg, 0.48 mmol, 82%

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.49$ (d, $^3J = 6.2$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 8.94 (d, $^4J = 1.3$ Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 8.18 (dd, $^3J = 5.8$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 6.00 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 5.76 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 4.03 (s, 6H, OCH_3), 2.60 (sep, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.18 (s, 3H, cym- CH_3), 1.00 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 164.45$ (C=O), 157.33 (bpy-C4), 156.19 (bpy-C6), 141.92 (bpy-C2), 127.85 (bpy-C5), 124.61 (bpy-C3) 107.54 (cym-C1/C4), 107.20 (cym-C1/C4), 88.96 (cym-C2/C6; C3/C5), 85.35 (cym-C2/C6; C3/C5), 54.21 (OCH_3), 31.74 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.40 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.35 (cym- CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet (C₂₄H₂₆F₆N₅O₄PRu): C: 41.50 H: 3.77 N: 10.08

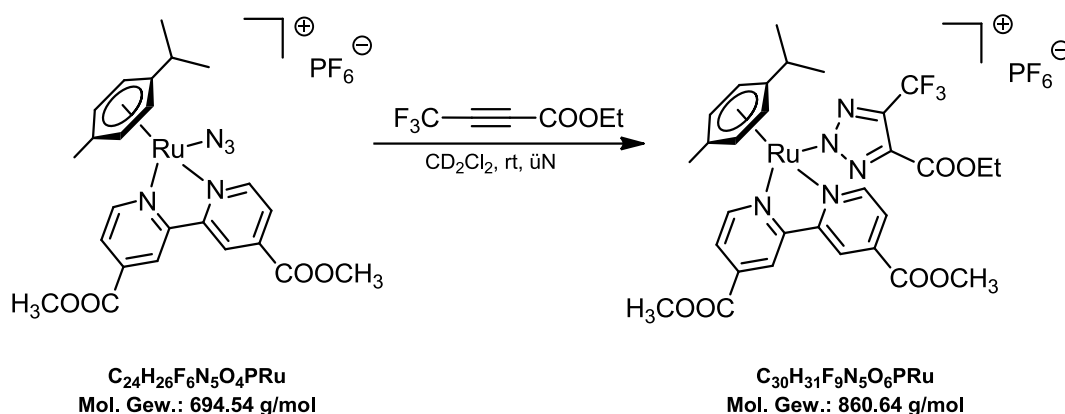
Gefunden: C: 41.14 H: 4.01 N: 9.66

IR: 3670 (w), 3056 (w), 2960 (w), 2023 (m, Azid), 1728 (m, C=O), 1441 (m), 1263 (m), 833 (s) cm⁻¹.

ESI-MS (Acetonitril):

Berechnet: 550.1028 [M-PF₆]⁺

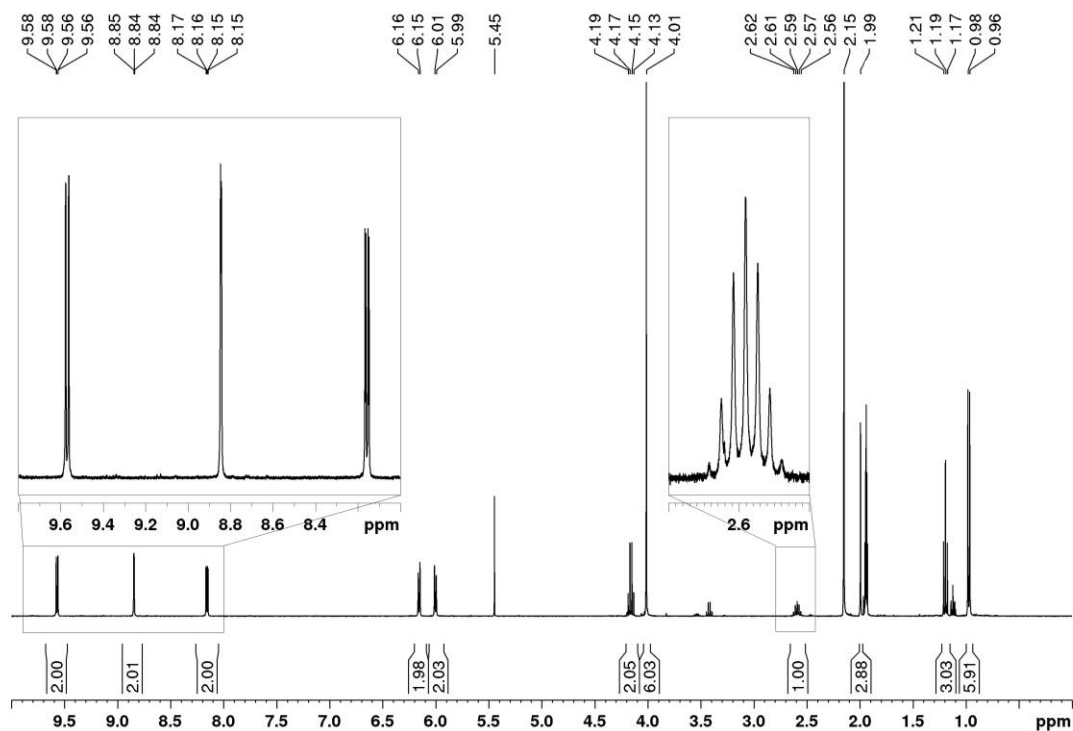
Exp.: 550.1023 [M-PF₆]⁺

5.4.3 Synthese von $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ 

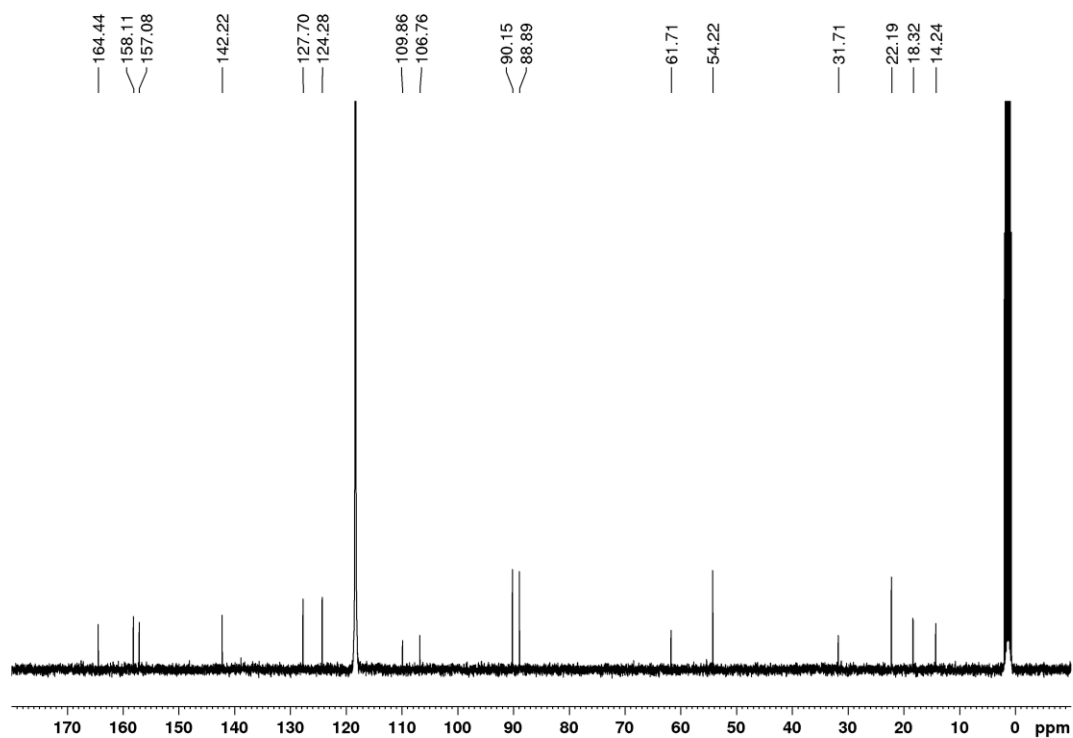
$[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (35.6 mg, 0.051 mmol) wurde in Dichlormethan (2 mL) vorgelegt und anschließend mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester (20 μL , 1.27 g/mL, 25.4 mg, 0.15 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend eingengt und das Produkt mit Diethylether (2 mL) gefällt und zur vollständigen Kristallisation bei 4 °C gelagert. Der resultierende hellgelbe Feststoff (durch direkte Fällung) und ein oranger, kristalliner Feststoff (durch Kristallisation bei 4 °C) wurden abfiltriert, getrocknet und kombiniert.

Ausbeute: 6.7 mg (hellgelber Feststoff), 17.3 mg (oranger, kristalliner Feststoff); gesamt: 24.0 mg, 0.028 mmol, 56%

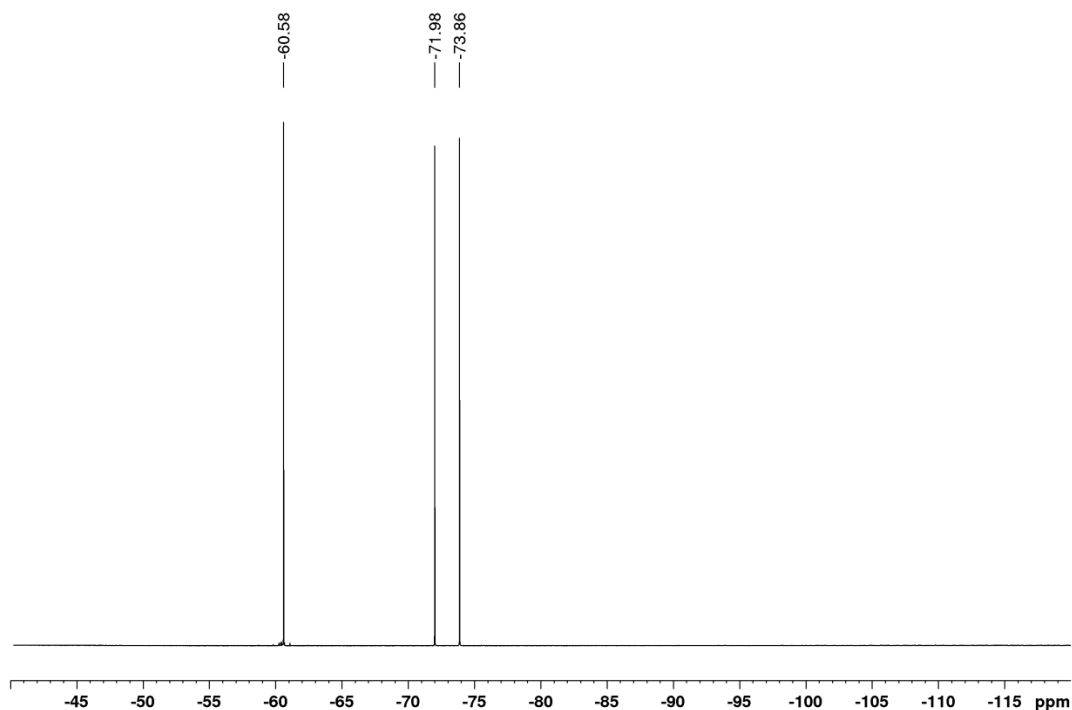
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.57$ (dd, $^3J = 5.8$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 8.84 (dd, $^4J = 1.8$ Hz, $^5J = 0.5$ Hz 2H, bpy-H3/H3'), 8.15 (dd, $^3J = 5.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 6.16 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 6.00 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 4.16 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, Triazolot- CH_2), 4.01 (s, 6H, O- CH_3), 2.59 (sep, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.99 (s, 3H, cym- CH_3), 1.19 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, Triazolot- CH_3), 0.97 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 164.44$ (C=O), 158.11 (bpy-C4), 157.08 (bpy-C6), 142.22 (bpy-C2), 127.70 (bpy-C5), 124.28 (bpy-C3) 109.86 (cym-C1/C4), 106.76 (cym-C1/C4), 90.15 (cym-C2/C6; C3/C5), 88.89 (cym-C2/C6; C3/C5), 61.71 (Triazolot- CH_2), 54.22 (OCH_3), 31.71 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.19 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.32 (cym- CH_3), 14.24 (Triazolot- CH_3) ppm.



^{19}F -NMR (CD_3CN , 376.75 MHz): $\delta = -60.58$ (CF_3), -72.92 (d, $^1J = 706.4$ Hz, PF_6) ppm.



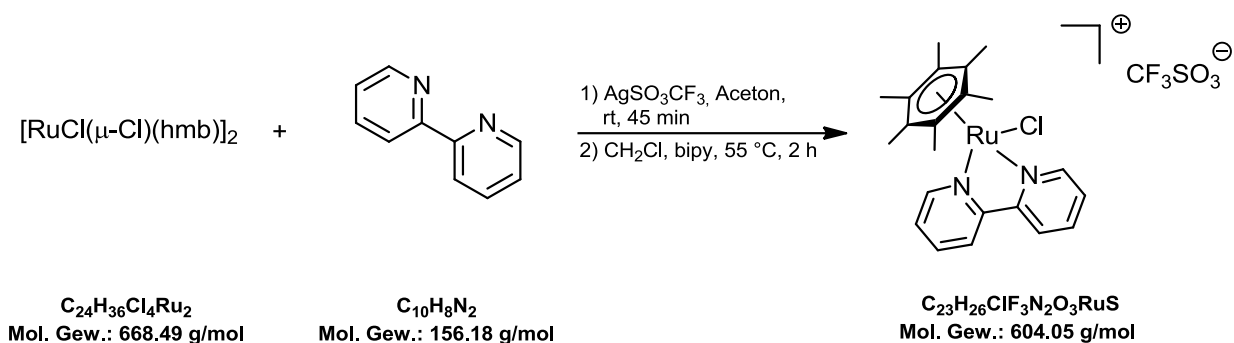
Elementaranalyse (%):

Berechnet ($\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{F}_9\text{N}_5\text{O}_6\text{PRu}$):	C: 41.87	H: 3.63	N: 8.14
Gefunden:	C: 45.58	H: 4.66	N: 7.39

IR: 2964 (w), 2361 (m), 1736 (s, C=O), 1519 (m), 1439 (m), 1268 (m), 1236 (m), 1183 (m), 829 (s) cm^{-1} .

ESI-MS (Acetonitril):

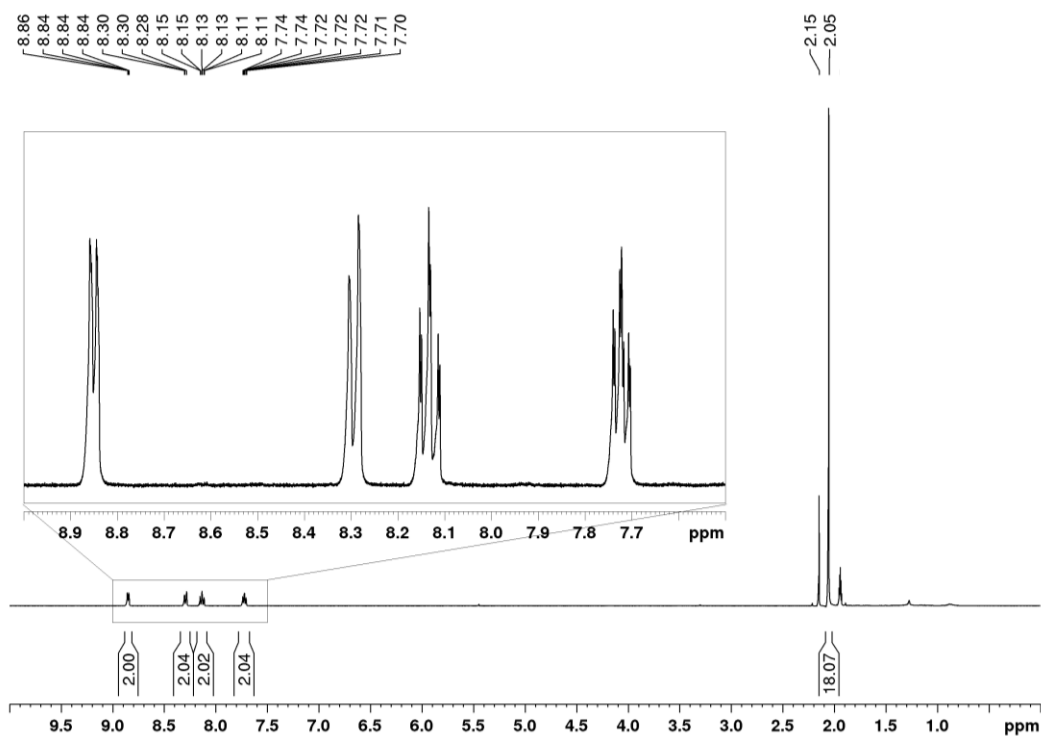
Berechnet:	716.1270 $[\text{M-PF}_6]^+$
Exp.:	716.1256 $[\text{M-PF}_6]^+$

5.5 Synthese und “iClick”-Reaktionen von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]^+$ 5.5.1 Synthese von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 

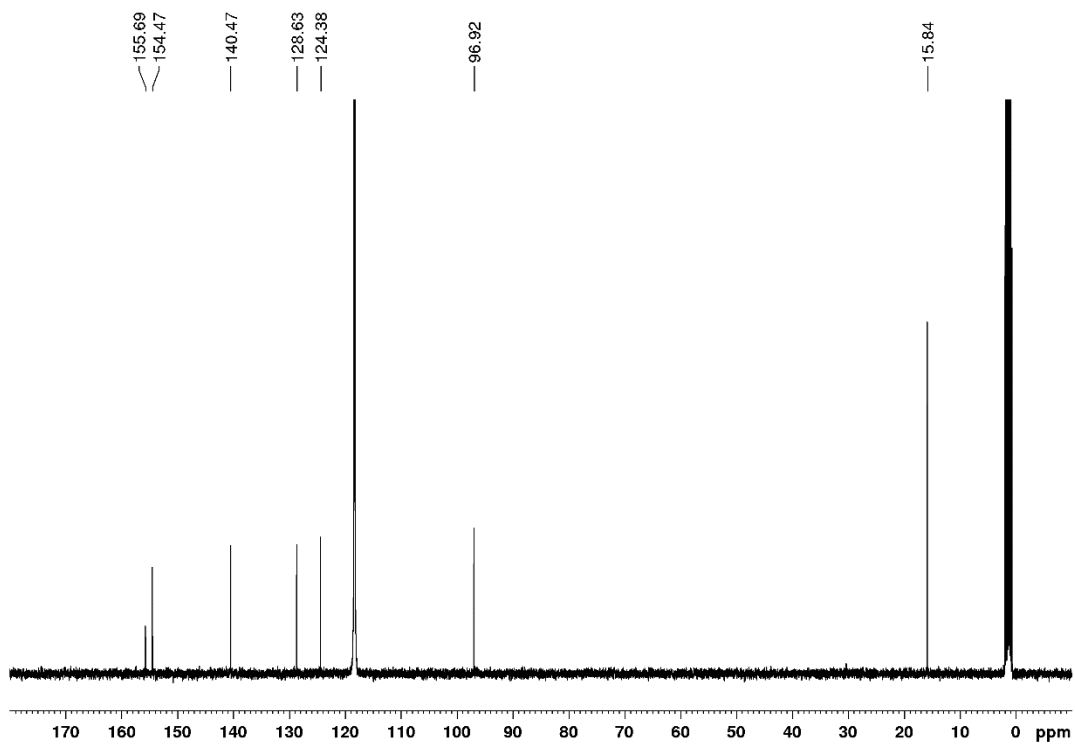
$[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{hmb})]_2$ (300 mg, 0.44 mmol) wurde in Aceton (50 mL) gelöst und anschließend mit Silbertrifluormethansulfonat (230 mg, 0.89 mmol) versetzt. Unter Lichtausschluss wurde die Reaktionslösung 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des entstandenen Silberchlorids wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde in Dichlormethan (24 mL) gelöst und mit 2,2'-Bipyridin (156 mg, 0.89 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 2 h bei 55 °C gerührt, dann im Vakuum eingeeengt und mit Diethylether (10 mL) versetzt. Anschließend wurde die Suspension zur vollständigen Kristallisation bei -20 °C gelagert. Der resultierende orange Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether (10 mL) gewaschen.

Ausbeute: 333.6 mg, 0.55 mmol, 63%

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 8.85$ (d, $^3J = 5.6$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 8.29 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 8.12 (dt, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 2H, bpy-H4/H4'), 7.73 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, 5.7 Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 2.05 (s, 18H, hmb- CH_3) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 155.69$ (bpy-C2), 154.47 (bpy-C6), 140.47 (bpy-C4), 128.63 (bpy-C5), 124.38 (bpy-C3), 96.92 (hmb-CCH₃), 15.84 (hmb-CH₃) ppm.

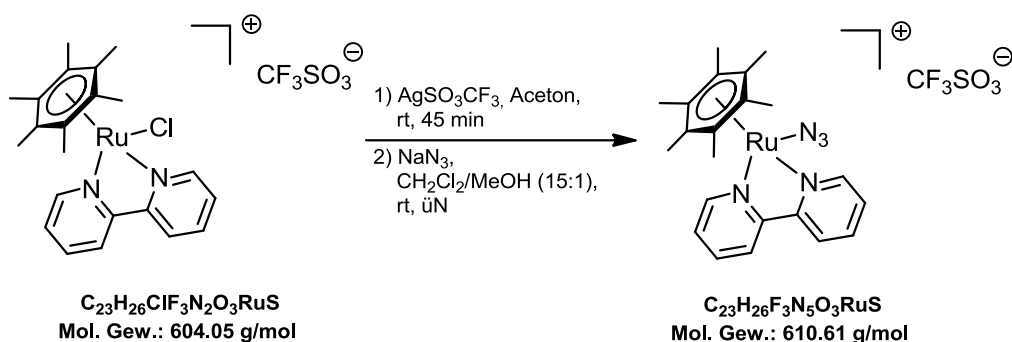


Elementaranalyse (%):

Berechnet (C₂₃H₂₆ClF₃N₂O₃RuS): C: 45.73 H: 4.34 N: 4.64 S: 5.31

Gefunden: C: 47.27 H: 4.88 N: 4.57 S: 5.00

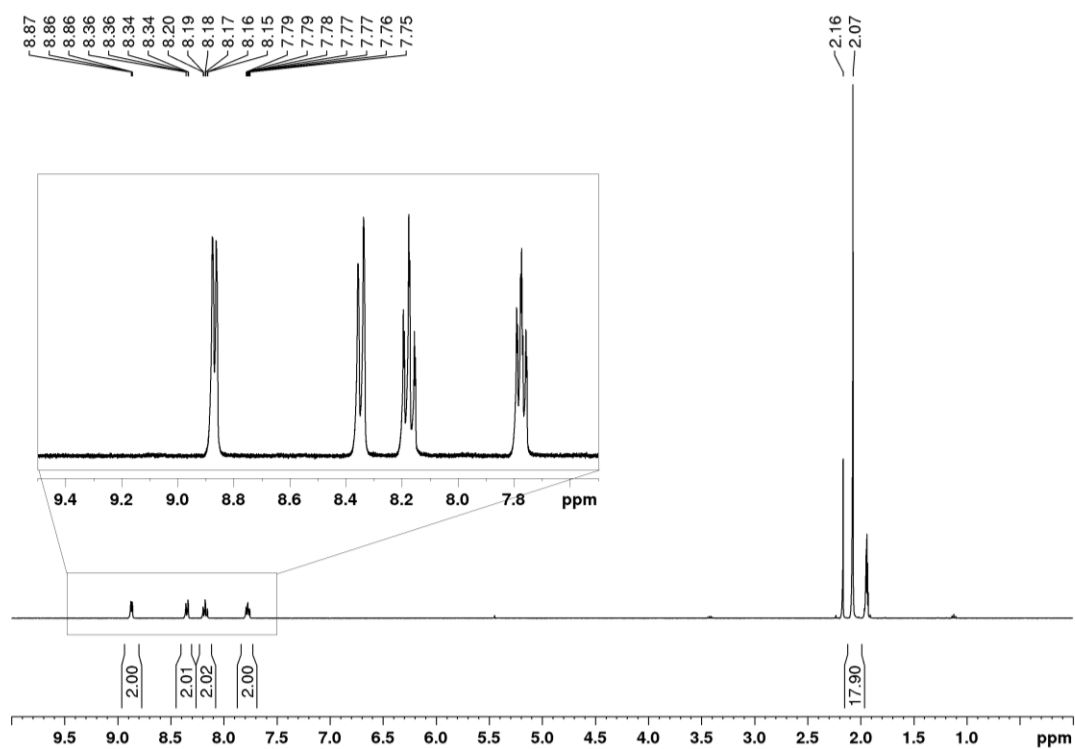
IR: 3079 (w), 1602 (m), 1442 (m), 1259 (s), 1159 (m), 1027 (s) cm⁻¹.

5.5.2 Synthese von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 

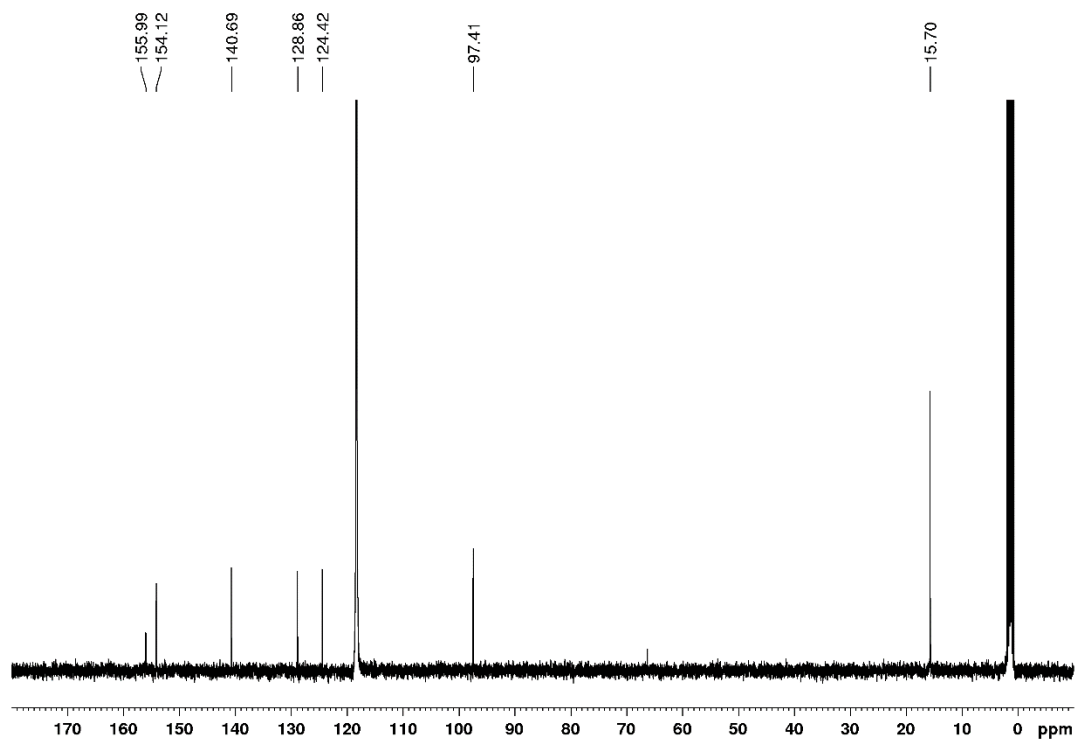
$[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (200 mg, 0.33 mmol) wurde in Aceton (25 mL) gelöst und unter Lichtausschluss mit Silbertrifluormethansulfonat (113 mg, 0.44 mmol) 40 min gerührt. Die rot-orange Suspension wurde dann durch Celite filtriert, um ausgefallenes Silberchlorid zu entfernen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Der verbleibende Feststoff wurde in Dichlormethan/Methanol (15:1, v/v, 16 mL) gelöst und unter Lichtausschluss mit Natriumazid (116 mg, 1.8 mmol) über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde durch Celite filtriert, anschließend wurde das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Der orange Feststoff wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol (20:1 v/v) als Laufmittel gereinigt. Anschließend wurde die erste Fraktion zur Trockne eingengt, in Dichlormethan (10 mL) gelöst und mit Wasser (15 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 15 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde entfernt und das orange Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 99.4 mg, 0.16 mmol, 49%

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 8.89$ (d, $^3J = 5.7$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 8.36 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 8.20 (dt, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, bpy-H4/H4'), 7.80 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, 5.8 Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 2.07 (s, 18H, hmb- CH_3) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 155.99$ (bpy-C2), 154.12 (bpy-C6), 140.69 (bpy-C4), 128.86 (bpy-C5), 124.42 (bpy-C3), 97.41 (hmb-CCH₃), 15.70 (hmb-CH₃) ppm.



Elementaranalyse (%):

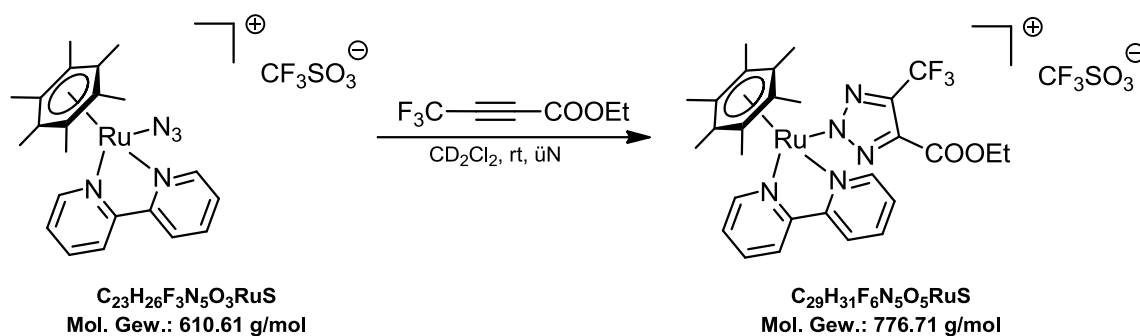
Berechnet (C ₂₃ H ₂₆ F ₃ N ₅ O ₃ RuS):	C: 45.24	H: 4.29	N: 11.47	S: 5.25
Gefunden:	C: 45.43	H: 4.08	N: 11.36	S: 4.94

IR: 3079 (w), 2023 (m), 1603 (m), 1441 (m), 1258 (s), 1149 (m) cm⁻¹.

ESI-MS (Acetonitril):

Berechnet: 462.1232 [M-CF₃SO₃]⁺

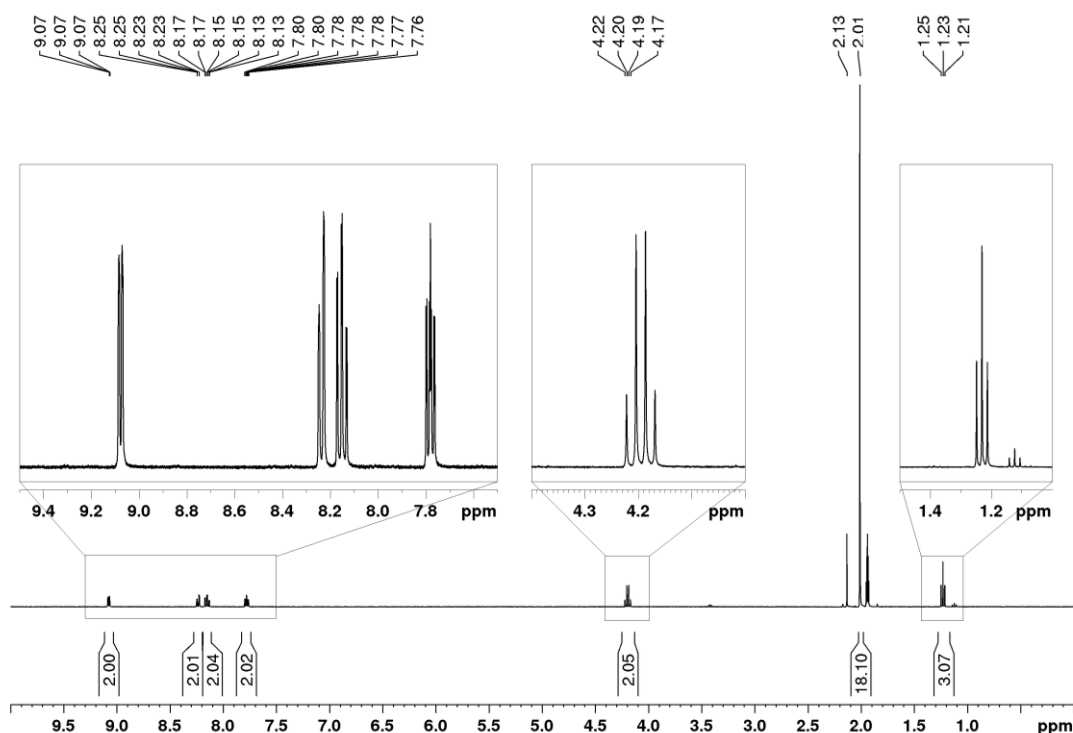
Exp.: 462.1223 [M-CF₃SO₃]⁺

5.5.3 Synthese von $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 

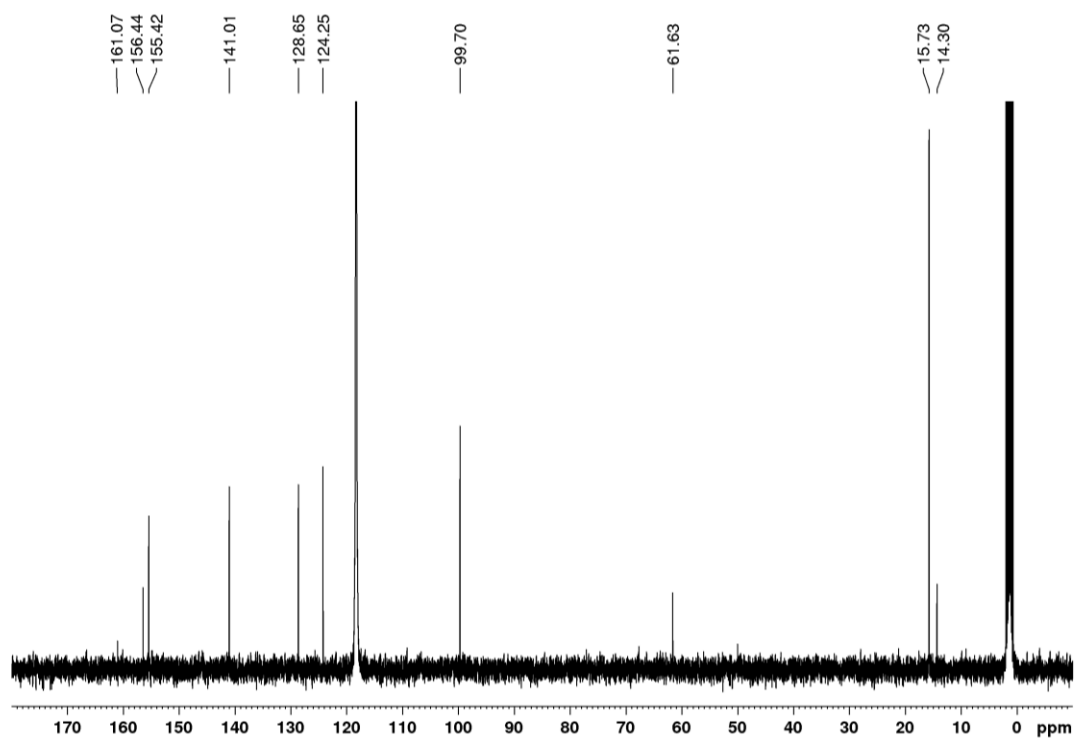
$[\text{Ru}(\text{N}_3)(2,2'\text{-bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (20.5 mg, 0.034 mmol) wurde in Dichlormethan (500 μL) vorgelegt und anschließend mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester (20 μL , 1.27 g/mL, 25.4 mg, 0.15 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Produkt mit Diethylether (10 mL) ausgefällt. Der hellgelbe Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 23.6 mg, 0.30 mmol, 90%

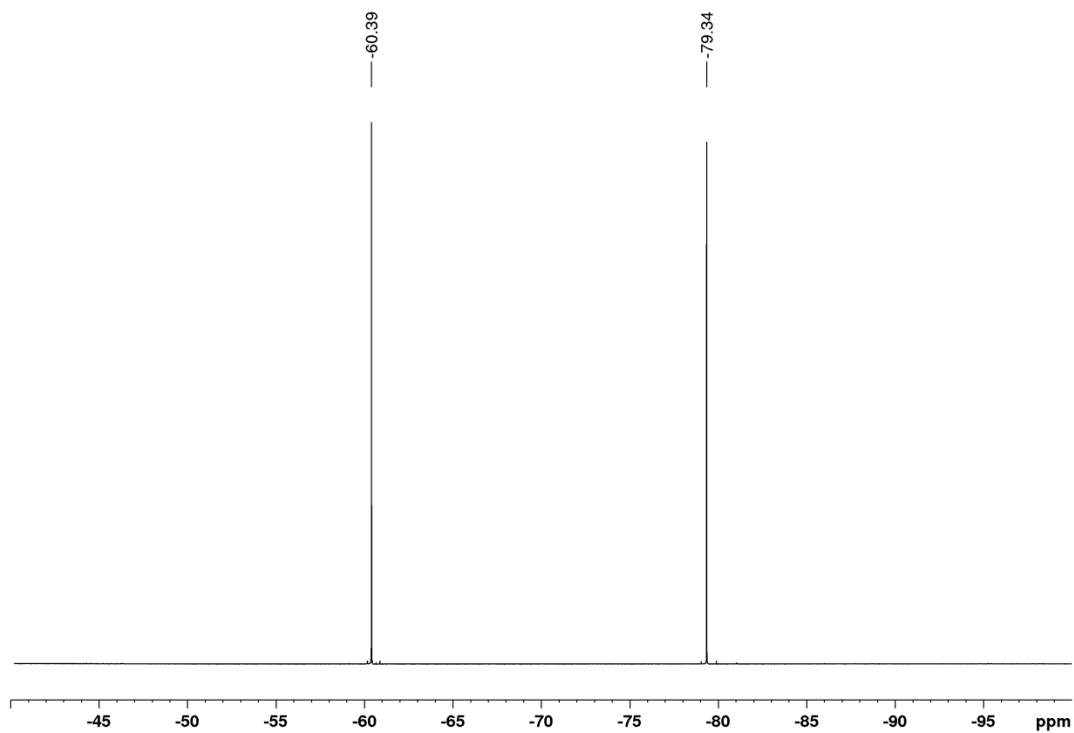
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.08$ (d, $^3J = 5.7$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 8.24 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 8.16 (dt, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, bpy-H4/H4'), 7.80 (ddd, $^3J = 7.3$ Hz, 5.7 Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 4.19 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, Triazolot- CH_2), 2.01 (s, 18H, hmb- CH_3), 1.24 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, Triazolot- CH_3) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 161.07$ ($\text{C}=\text{O}$), 156.44 (bpy-C2), 155.42 (bpy-C6), 141.01 (bpy-C4), 128.65 (bpy-C5), 124.25 (bpy-C3), 99.70 (hmb-CCH₃), 61.63 (Triazolot-CH₂), 15.73 (hmb-CH₃), 14.30 (Triazolot-CH₃) ppm.



$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN , 376.75 MHz): $\delta = -60.39$ (CF_3), -79.34 (CF_3SO_3) ppm.



Elementaranalyse (%):

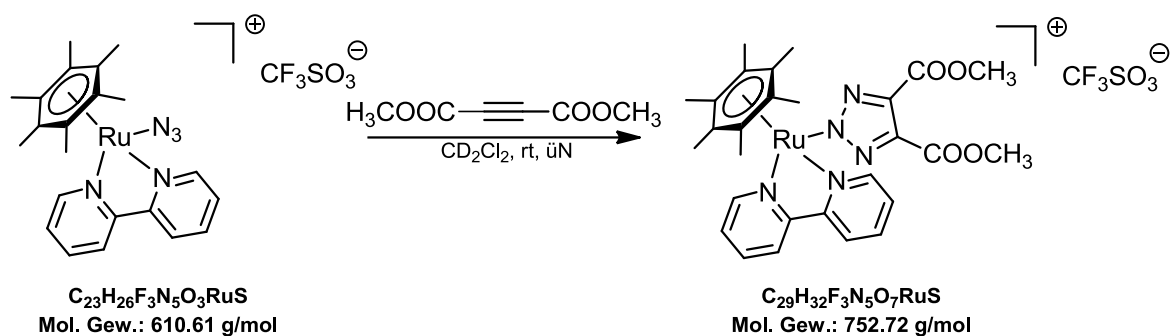
Berechnet (C ₂₉ H ₃₁ F ₆ N ₅ O ₅ RuS):	C: 44.84	H: 4.02	N: 9.02	S: 4.13
Gefunden:	C: 44.98	H: 4.23	N: 8.81	S: 4.14

IR: 3097 (w), 1720 (m, C=O), 1442 (m), 1203 (s), 1032 (m) cm⁻¹.

ESI-MS (Acetonitril):

Berechnet: 628.1473 [M-CF₃SO₃]⁺

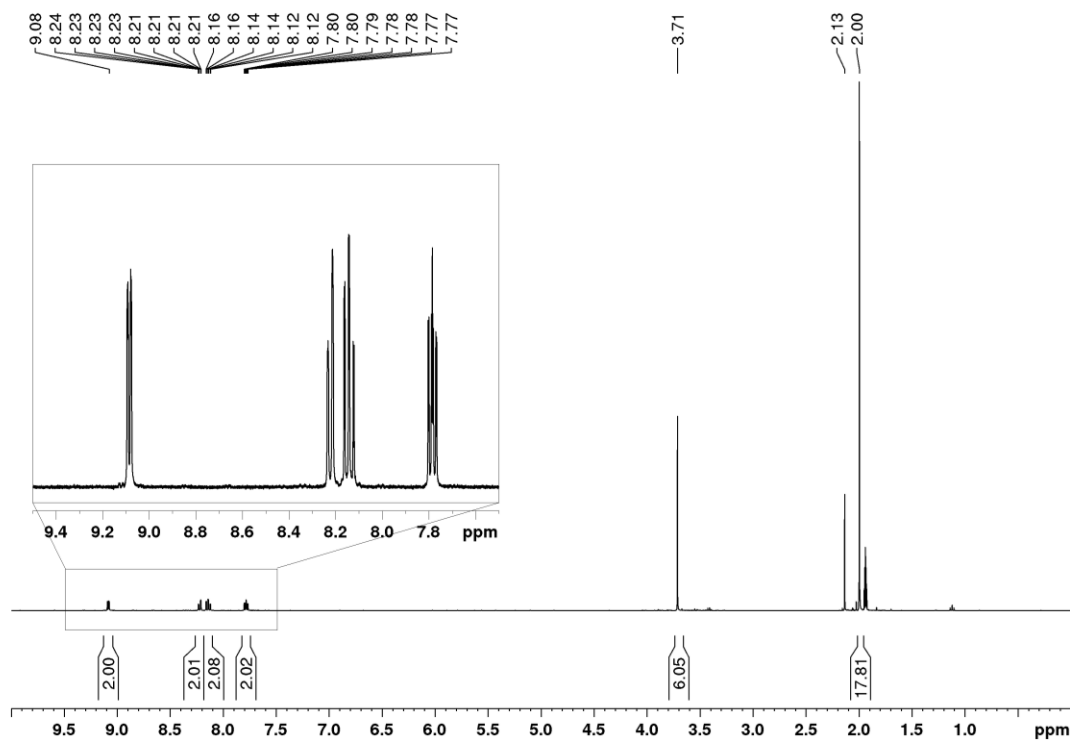
Exp.: 628.1463 [M-CF₃SO₃]⁺

5.5.4 Synthese von $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 

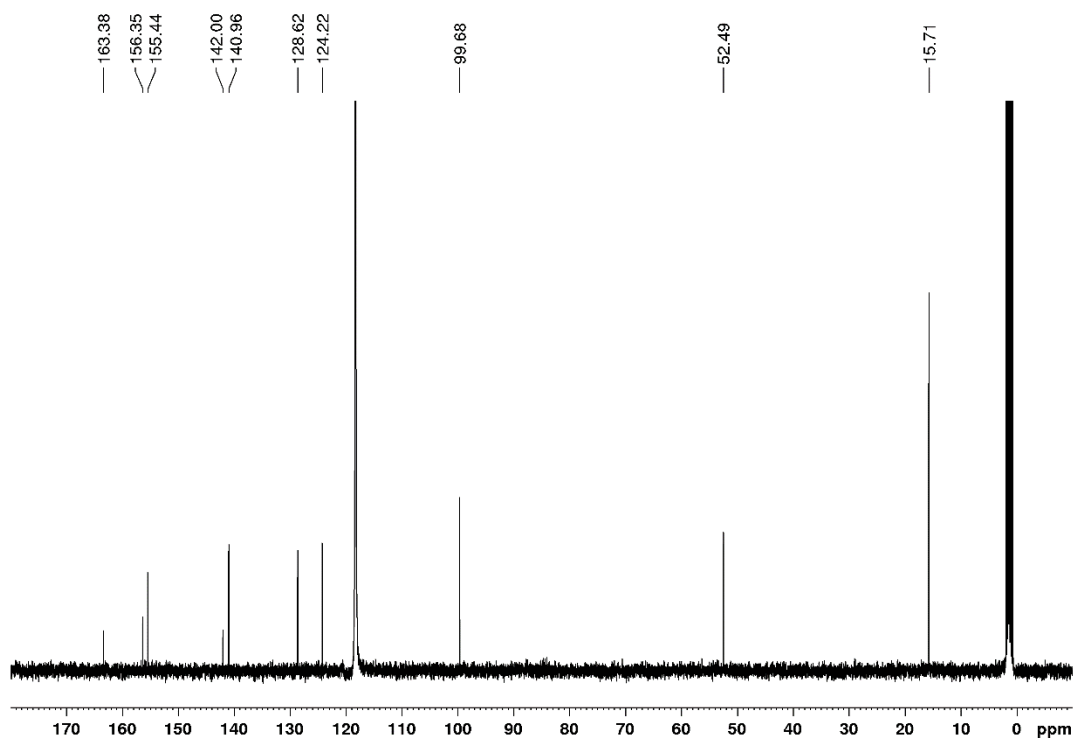
$[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{hmb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (20.5 mg, 0.034 mmol) wurde in Dichlormethan (500 μL) vorgelegt und anschließend mit Dimethylacetylendicarbonsäure (20 μL , 1.16 g/mL, 23.2 mg, 0.16 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Produkt dann mit Diethylether (10 mL) gefällt. Der hellgelbe Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet

Ausbeute: 23.6 mg, 0.30 mmol, 90%

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.08$ (d, $^3J = 5.7$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 8.22 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 8.16 (dt, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, bpy-H4/H4'), 7.78 (ddd, $^3J = 7.3$ Hz, 5.7 Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 3.71 (s, 6H, Triazolot- CH_3), 2.00 (s, 18H, hmb- CH_3) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 163.38$ (COOCH_3), 156.35 (bpy-C2), 155.44 (bpy-C6), 142.00 (Triazolot-C4/C5), 140.96 (bpy-C4), 128.62 (bpy-C5), 124.22 (bpy-C3), 99.68 (hmb-CCH₃), 52.49 (O-CH₃), 15.71 (hmb-CH₃) ppm.

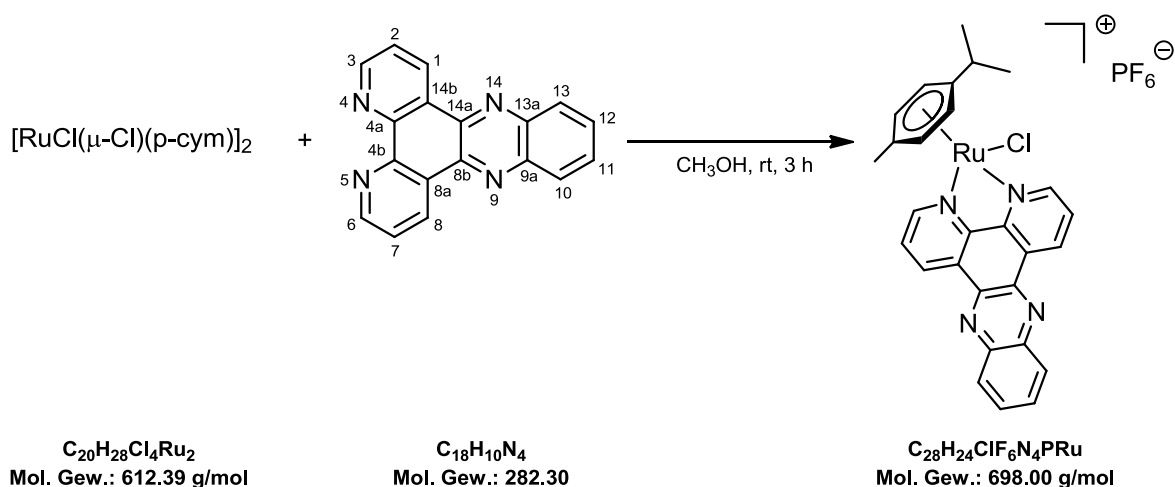
**Elementaranalyse (%)**:

Berechnet ($\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{F}_3\text{N}_5\text{O}_7\text{RuS}$):	C: 46.27	H: 4.28	N: 9.30	S: 4.26
Gefunden:	C: 46.45	H: 4.68	N: 9.17	S: 4.02

IR: 2956 (w), 1720 (m), 1262 (s), 1146 (s), 1086 (m) cm^{-1} .

ESI-MS (Acetonitril):

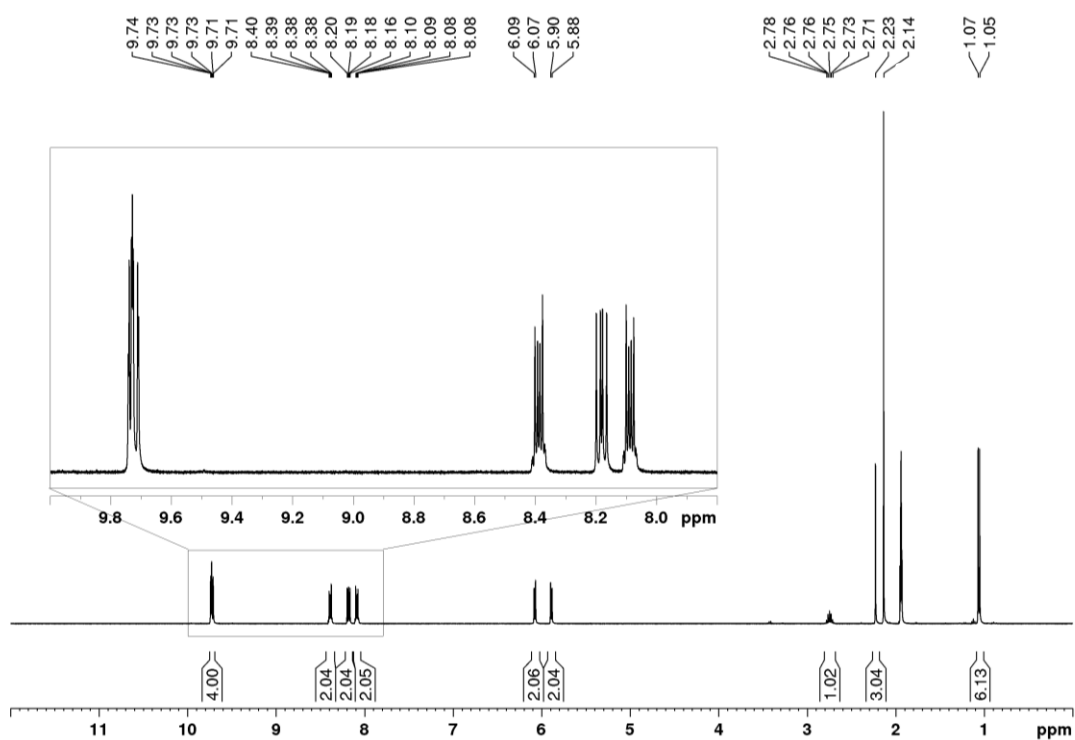
Exp.:	604.1486 $[\text{M-CF}_3\text{SO}_3]^+$
Berechnet:	604.1500 $[\text{M-CF}_3\text{SO}_3]^+$

5.6 Synthese und “iClick”-Reaktionen von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(p\text{-cym})(\text{dppz})]^+$ 5.6.1 Synthese von $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{dppz})]\text{PF}_6$ 

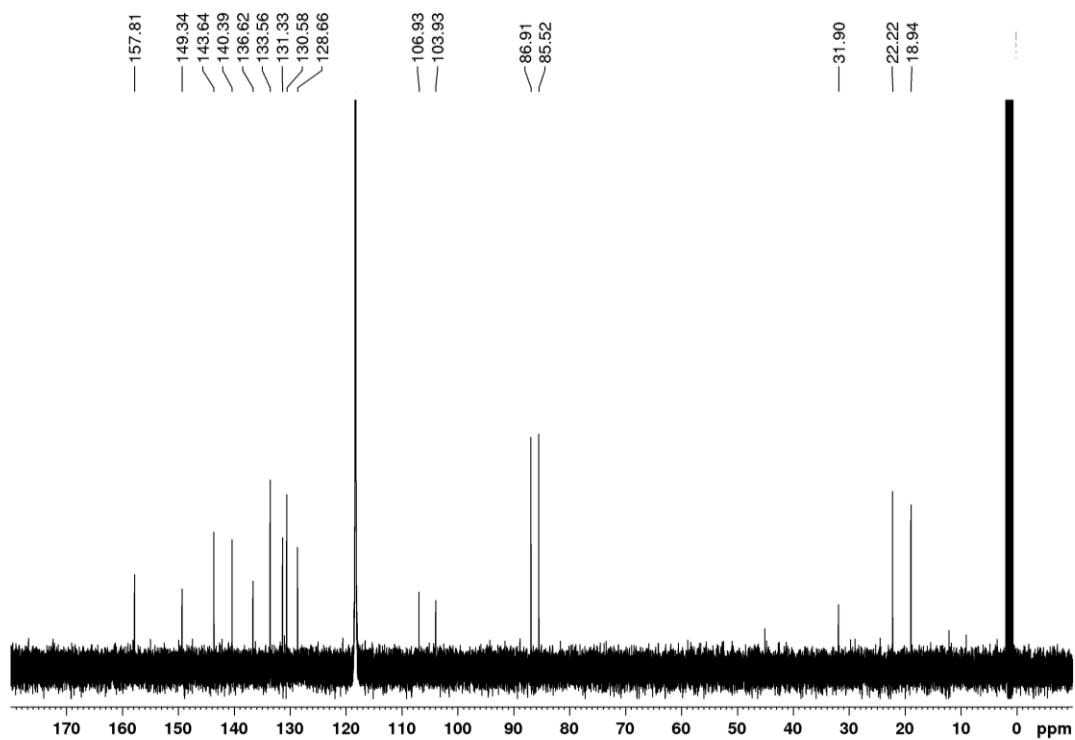
Zu einer Lösung aus $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$ (1048 mg, 1.7 mmol) in Methanol (80 mL) wurde festes Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin (965 mg, 3.4 mmol) gegeben. Die orange Suspension wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Reste von überschüssigem Ligand abfiltriert. Das Filtrat wurde mit einer konzentrierten wässrigen Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung (2 mL) versetzt, der entstandene orange Feststoff abfiltriert und wurde mit Diethylether (5 mL) gewaschen.

Ausbeute: 1352 mg, 1.9 mmol, 89%

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.74\text{-}9.71$ (m, 4H, dppz-H3/H6; H1/H8), $8.40\text{--}8.38$ (m, 2H, dppz-H10/H13), 8.18 (dd, $^3J = 5.5$ Hz, 2H, dppz-H2/H7), $8.10\text{--}8.08$ (m, 2H, dppz-H11/H12), 6.07 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 5.89 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 2.63 (sep, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.23 (s, 3H, cym- CH_3), 1.05 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



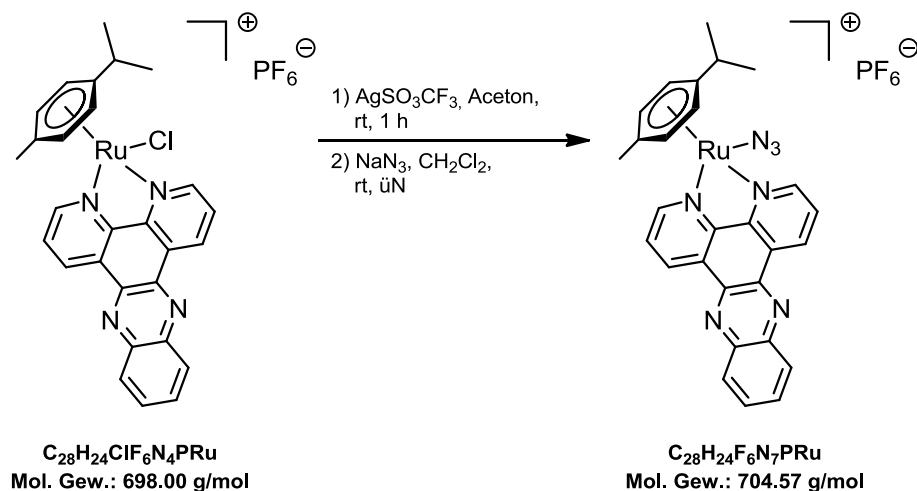
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 157.81$ (dppz-C3/C6), 149.34 (dppz-C4a/C4b), 143.64 (dppz-C13a/C9a), 140.39 (dppz-C14a/C8b), 136.62 (dppz-C1/C8), 133.56 (dppz-C2/C7), 131.33 (dppz-C13/C10), 130.58 (dppz-C14b/C8a), 128.66 (dppz-C12/C11), 106.93 (cym-C1/C4), 103.93 (cym-C1/C4), 86.91 (cym-C2/C6; C3/C5), 85.52 (cym-C2/C6; C3/C5), 31.90 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.22 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.94 (cym- CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%):Berechnet (C₂₈H₂₄ClF₆N₄PRu): C: 48.18 H: 3.47 N: 8.03

Gefunden: C: 47.93 H: 3.57 N: 8.11

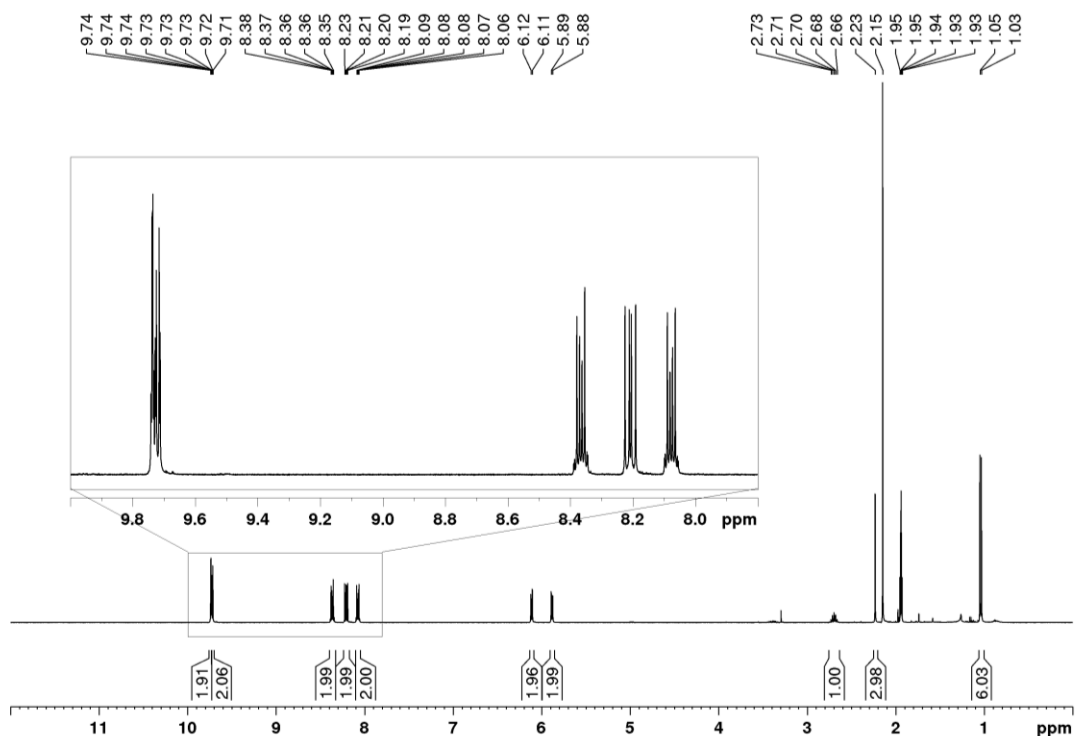
IR: 2980 (w), 1495 (w), 831 (s) cm⁻¹.

5.6.2 Synthese von $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{dppz})]\text{PF}_6$ 

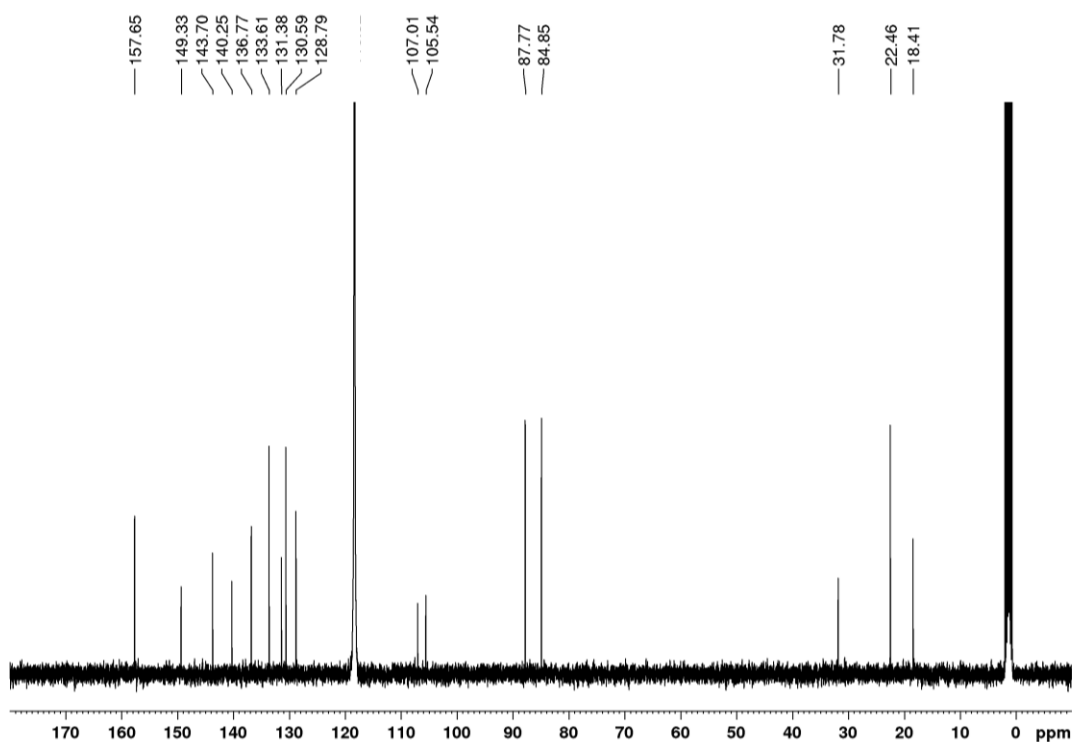
$[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{dppz})]\text{PF}_6$ (400 mg, 0.57 mmol) wurde in Aceton (5 mL) gelöst und anschließend mit Silbertrifluormethansulfonat (147 mg, 0.57 mmol) versetzt. Unter Lichtausschluss wurde die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des entstandenen Silberchlorids wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde in Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit Natriumazid (250 mg, 3.85 mmol) versetzt. Die Suspension wurde über Nacht unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Salz wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösemittel befreit. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol (20:1 v/v) als Laufmittel gereinigt, dabei wurde die orange Fraktion gesammelt und nach Entfernen des Lösemittels der orange Feststoff am Lyophilisator getrocknet.

Ausbeute: 246 mg, 0.35 mmol, 61%

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.74\text{--}9.71$ (m, 4H, dppz-H3/H6; H1/H8), $8.38\text{--}8.35$ (m, 2H, dppz-H10/H13), 8.20 (dd, $^3J = 5.5$ Hz, 2H, dppz-H2/H7), $8.09\text{--}8.06$ (m, 2H, dppz-H11/H12), 6.11 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 5.88 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 2.70 (sep, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.23 (s, 3H, cym- CH_3), 1.04 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



^{13}C -NMR (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 157.65$ (dppz-C3/C6), 149.33 (dppz-C4a/4b), 143.70 (dppz-C13a/C9a), 140.25 (dppz-C14a/C8b), 136.77 (dppz-C1/C8), 133.61 (dppz-C2/C7), 131.38 (dppz-C13/C10), 130.59 (dppz-C14b/C8a), 128.79 (dppz-C12/C11), 107.01 (cym-C1/C4), 105.54 (cym-C1/C4), 87.77 (cym-C2/C6; C3/C5), 84.85 (cym-C2/C6; C3/C5), 31.78 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.46 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.41 (cym- CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%):

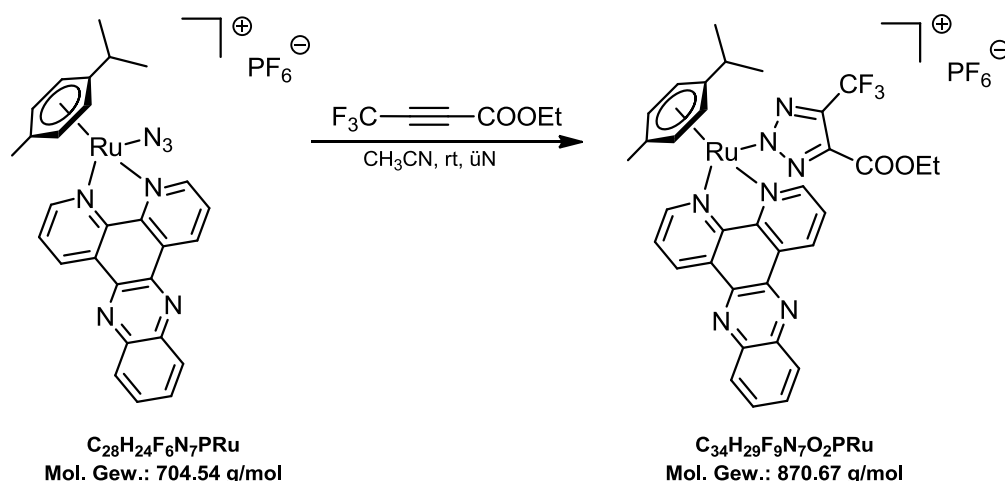
Berechnet (C ₂₈ H ₂₄ F ₆ N ₇ PRu):	C: 47.73	H: 3.43	N: 13.92
Gefunden:	C: 48.03	H: 4.00	N: 13.04

IR: 3649 (w), 3087 (w), 2968 (w), 2025 (m), 1495 (m), 835 (s) cm⁻¹.

ESI-MS (Acetonitril):

Berechnet: 560.1137 [M-PF₆]⁺

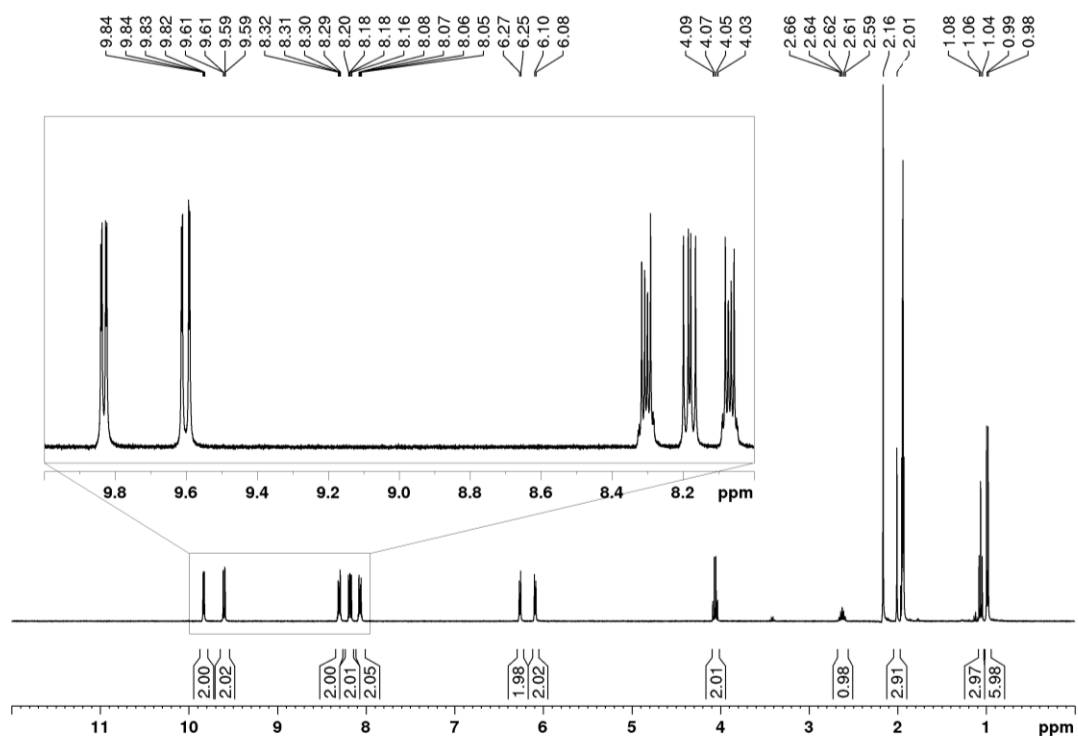
Exp.: 560.1128 [M-PF₆]⁺

5.6.3 Synthese von $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(p\text{-cym})(\text{dppz})]\text{PF}_6$ 

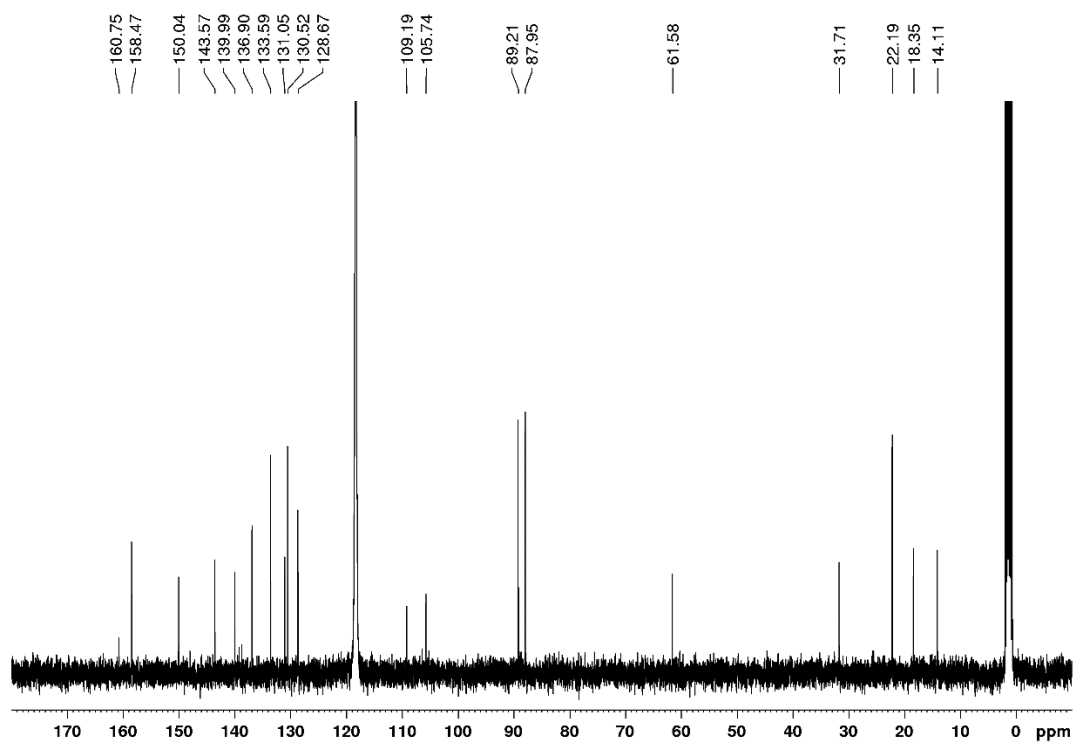
$[\text{Ru}(\text{N}_3)(p\text{-cym})(\text{dppz})]\text{PF}_6$ (50 mg, 0.071 mmol) wurde in Acetonitril (10 mL) vorgelegt und anschließend mit 4,4-Trifluorbut-2-insäureethylester (100 μL , 1.27 g/mL, 127 mg, 0.76 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Produkt dann mit Diethylether (10 mL) ausgefällt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether (5 mL) gewaschen.

Ausbeute: 37.7 mg, 0.043 mmol, 61%

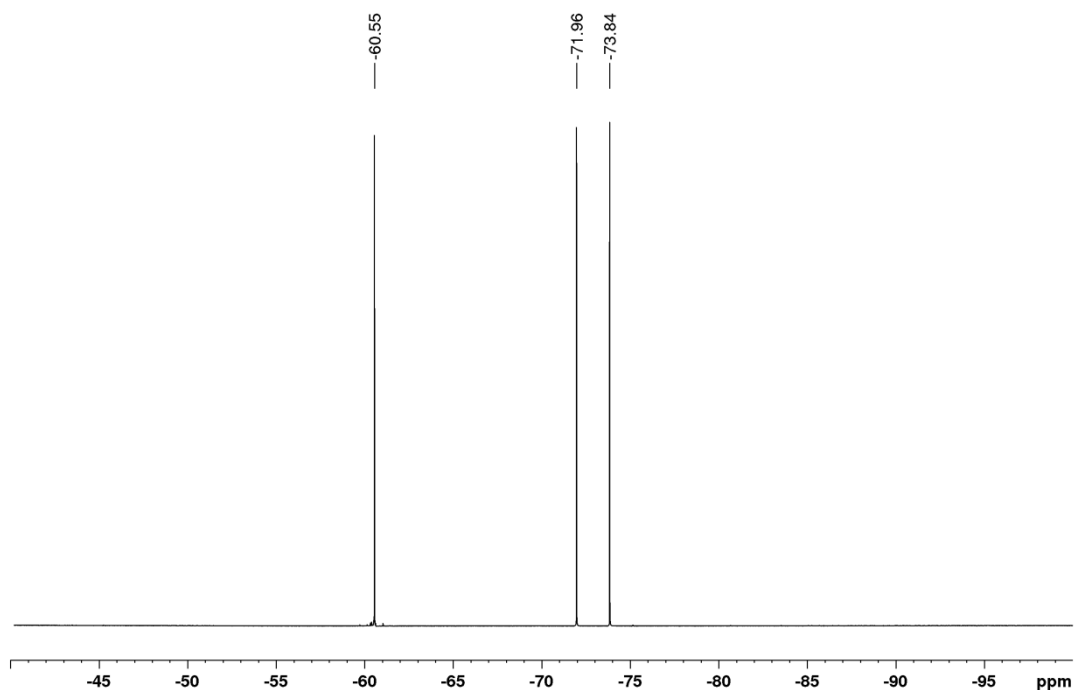
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.83$ (dd, $^3J = 5.4$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2H, dppz-H3/H6), 9.57 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2H, dppz-H1/H8), 8.27 (dd, $^3J = 3.4$ Hz, 2H, dppz-H10/H13), 8.18 (dd, $^3J = 5.4$ Hz, 8.2 Hz, 2H, dppz-H2/H7), 8.05 (dd, $^3J = 3.2$ Hz, 2H, dppz-H11/H12), 6.26 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 6.09 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 4.06 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, OCH_2), 2.63 (sep, $^3J = 7.0$ Hz, 1H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.01 (s, 3H, cym- CH_3), 1.06 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 0.99 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 160.75$ (COOEt), 158.47 (dppz-C3/C6), 150.04 (dppz-C4a/C4b), 143.57 (dppz-C13a/C9b), 139.99 (dppz-C14a/8b), 136.90 (dppz-C1/C8), 133.59 (dppz-C2/C7), 131.05 (dppz-C13/C10), 130.52 (dppz-C14b/8a), 128.67 (dppz-C12/C11), 109.19 (cym-C1/C4), 105.74 (cym-C1/C4), 89.21 (cym-C2/C6; C3/C5), 87.95 (cym-C2/C6; C3/C5), 61.58 (OCH_2), 31.71 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, p-cym), 22.19 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.35 (cym- CH_3), 14.11 (OCH_2CH_3) ppm.



^{19}F -NMR (CD_3CN , 376.75 MHz): $\delta = -60.55$ (CF_3), -72.90 (d, $^1J = 708.3$ Hz, PF_6) ppm.



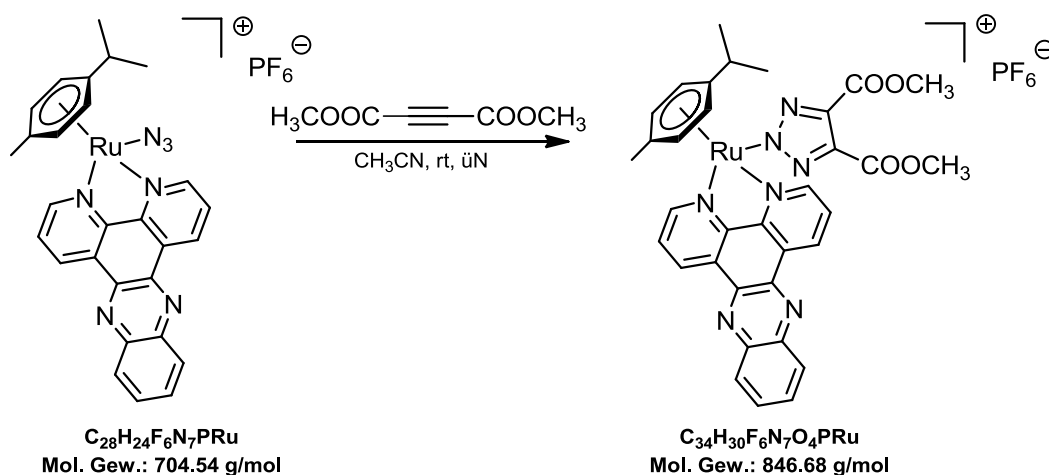
Elementaranalyse (%):

Berechnet ($\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{F}_9\text{N}_7\text{O}_2\text{PRu}$):	C: 46.90	H: 3.36	N: 11.26
Gefunden:	C: 46.80	H: 3.74	N: 10.65

IR: 3091 (w), 1720 (m), 1315 (m), 1139 (m), 1051 (m), 827 (s) cm^{-1} .

ESI-MS (Acetonitril):

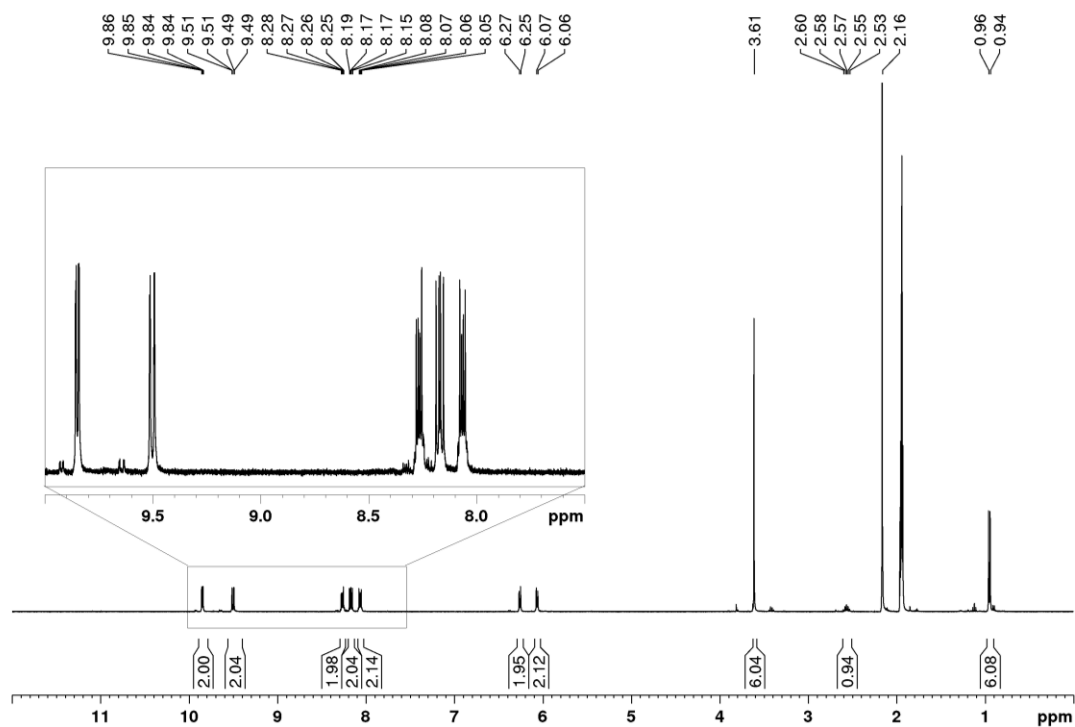
Berechnet:	726.1382 $[\text{M-PF}_6]^+$
Exp.:	726.1364 $[\text{M-PF}_6]^+$

5.6.4 Synthese von $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(p\text{-cym})(\text{dppz})]\text{PF}_6$ 

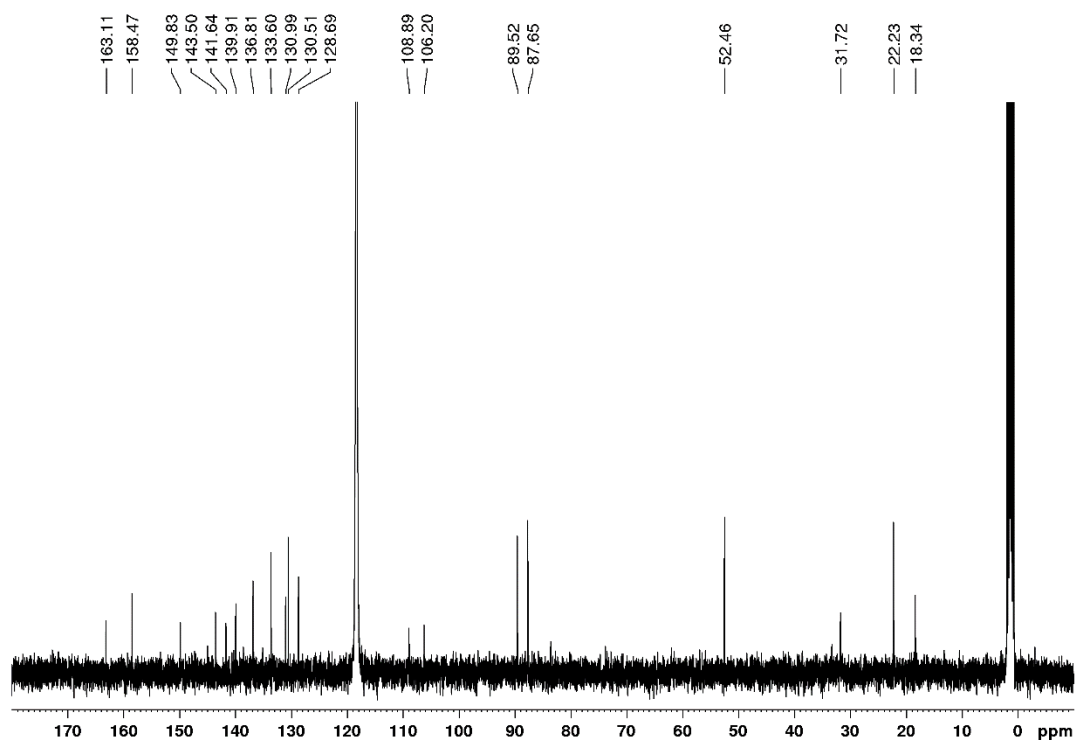
$[\text{RuN}_3(p\text{-cym})(\text{dppz})]\text{PF}_6$ (16.3 mg, 0.023 mmol) wurde in Acetonitril (2.5 mL) vorgelegt und anschließend mit Dimethylacetylendicarbonsäure (40 μL , 1.16 g/mL, 46.4 mg, 0.33 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Produkt dann mit Diethylether (10 mL) ausgefällt. Der resultierende gelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether (5 mL) gewaschen.

Ausbeute: 13.3 mg, 0.016 mmol, 68%

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): δ = 9.86 (dd, 3J = 5.4 Hz, 4J = 1.3 Hz, 2H, dppz-H3/H6), 9.50 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.3 Hz, 2H, dppz-H1/H8), 8.27 (dd, 3J = 3.2 Hz, 2H, dppz-H10/H13), 8.16 (dd, 3J = 5.4 Hz, 8.2 Hz, 2H, dppz-H2/H7), 8.05 (dd, 3J = 3.4 Hz, 2H, dppz-H11/H12), 6.26 (d, 3J = 6.5 Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 6.06 (d, 3J = 6.5 Hz, 2H, cym-H2/6 oder H3/H5), 3.61 (s, 6H, O- CH_3) 2.56 (sep, 3J = 7.0 Hz, 1H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.99 (d, 3J = 6.9 Hz, 6H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 163.11$ (COOCH_3), 158.47 (dppz-C3/C6), 149.83 (dppz-C4a/C4b), 143.50 (dppz-C13a/C9a), 141.64 (Triazolot-C4/C5), 139.91 (dppz-C14a/8b), 136.81 (dppz-C1/C8), 133.60 (dppz-C2/C7), 130.99 (dppz-C13/C10), 130.51 (dppz-C14b/8a), 128.69 (dppz-C12/C11), 108.89 (cym-C1/C4), 106.20 (cym-C1/C4), 89.52 (cym-C2/C6; C3/C5), 87.65 (cym-C2/C6; C3/C5), 52.42 (O-CH_3), 31.72 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.23 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.34 (cym- CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet (C₃₄H₃₀F₆N₇O₄PRu): C: 48.23 H: 3.57 N: 11.58

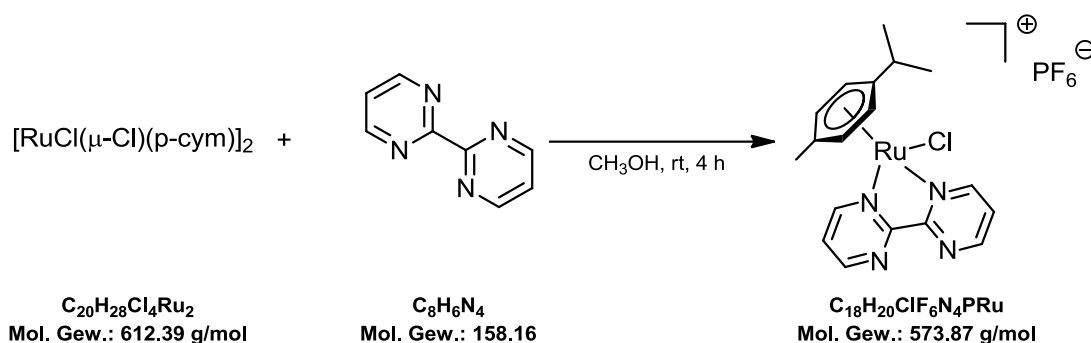
Gefunden: C: 47.14 H: 3.66 N: 11.27

IR: 1729 (m), 1080 (m), 827 (s) cm⁻¹.

ESI-MS (Acetonitril):

Berechnet: 702.1406 [M-PF₆]⁺

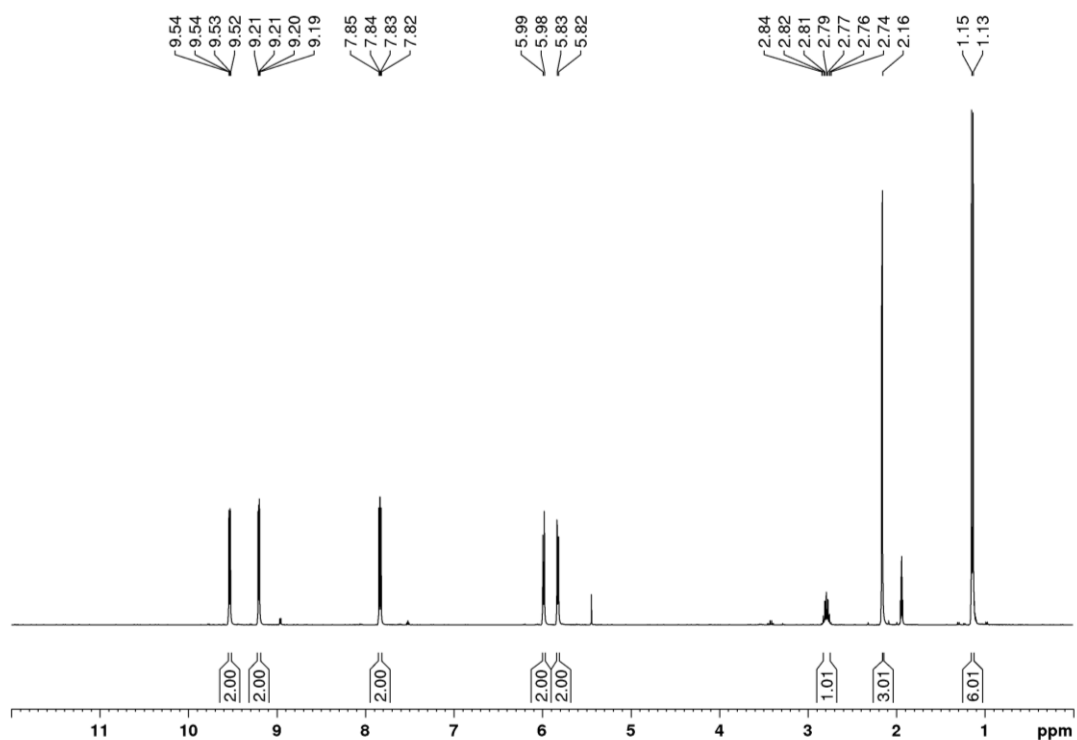
Exp.: 702.1389 [M-PF₆]⁺

5.7 Synthese und “iClick”-Reaktionen von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpym})(p\text{-cym})]^+$ 5.7.1 Synthese von $[\text{RuCl}(\text{bpym})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ ^[71]

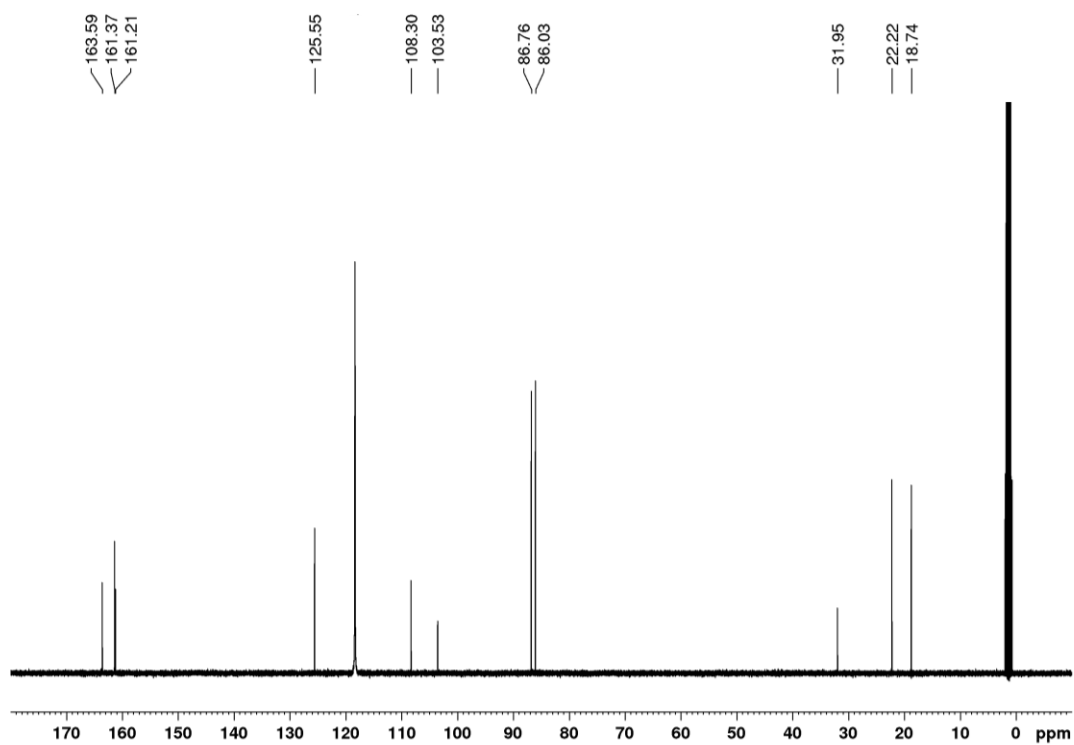
Eine Lösung von 2,2'-Bipyrimidin (437 mg, 2.76 mmol) in Methanol (90 mL) wurde mit einer Lösung aus $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$ (766 mg, 1.25 mmol) in Methanol (30 mL) über einen Zeitraum von 3 h versetzt. Die Lösung wurde weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde festes Kaliumhexafluorophosphat (485 mg, 2.64 mmol) hinzugegeben und weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde durch Celite abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der orangebraune Feststoff wurde mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol (20:1 v/v) mittels Säulenchromatographie gereinigt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck teilweise entfernt und das Produkt mit Diethylether (40 mL) ausgefällt.

Ausbeute: 991 mg, 1.73 mmol, 69%

¹H-NMR (CD₃CN, 400.40 MHz): $\delta = 9.53$ (dd, $^3J = 5.7$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2H, bpym-H6/6'), 9.20 (dd, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2H, bpym-H4/4'), 7.83 (dd, $^3J = 5.7$ Hz, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, bpym-H5/5'), 5.99 (d, $^3J = 6.5$, 2H, cym-H2/H6 oder H3/5), 5.83 (d, $^3J = 6.5$, 2H, cym-H2/H6 oder H3/5), 2.79 (sep, $^3J = 7.0$ Hz, 1H, cym-CH(CH₃)₂), 2.16 (s, 3H, cym-CH₃), 1.14 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, cym-CH(CH₃)₂) ppm.



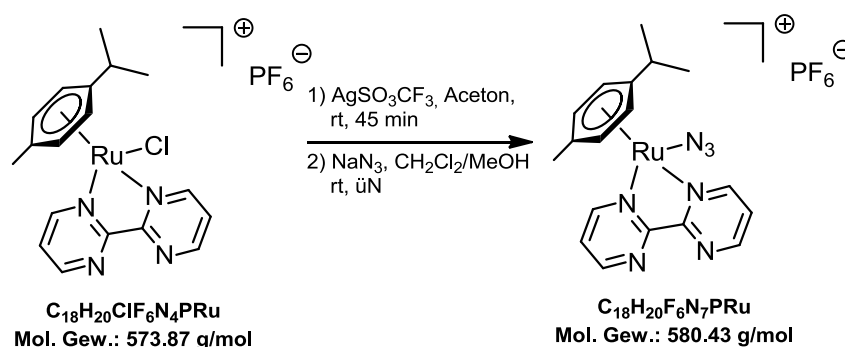
¹³C NMR (100.68 MHz, CD₃CN): δ = 163.59 (bpym-C6/6'), 161.37 (bpym-C4,4'), 161.21 (bpym-C2/2'), 125.55 (bpym-C5/5'), 108.30 (cym-C1/C4), 103.53 (cym-C1/C4), 86.76 (cym-C2/C6; C3/C5), 86.03 (cym-C2/C6; C3/C5), 31.95 (cym-CH(CH₃)₂), 22.22 (cym-CH(CH₃)₂), 18.74 (cym-CH₃) ppm.



Elementaranalyse (%):Berechnet (C₁₈H₂₀ClF₆N₄PRu): C: 37.67 H: 3.51 N: 9.76

Gefunden: C: 37.53 H: 3.55 N: 9.75

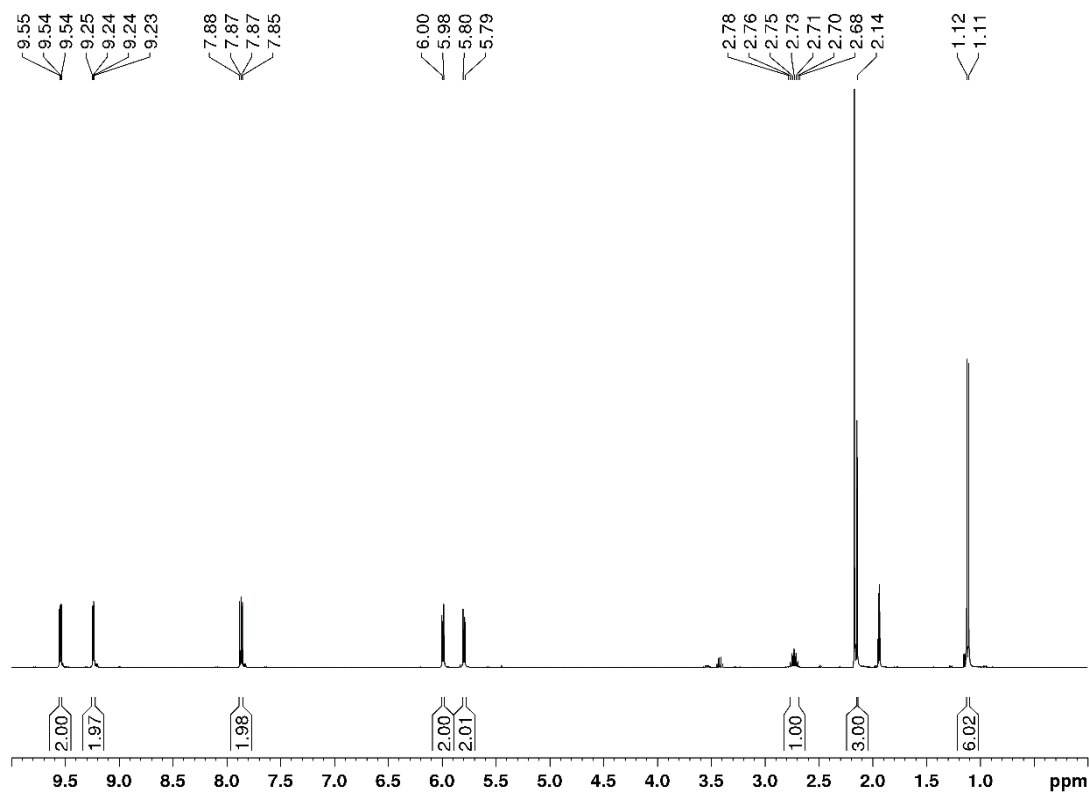
IR: 1580 (w), 1409 (w), 837 (s) cm⁻¹.**ESI-MS** (Acetonitril):Berechnet: 429.0416 [M-PF₆]⁺Exp.: 429.0409 [M-PF₆]⁺

5.7.2 Synthese von $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bpym})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ 

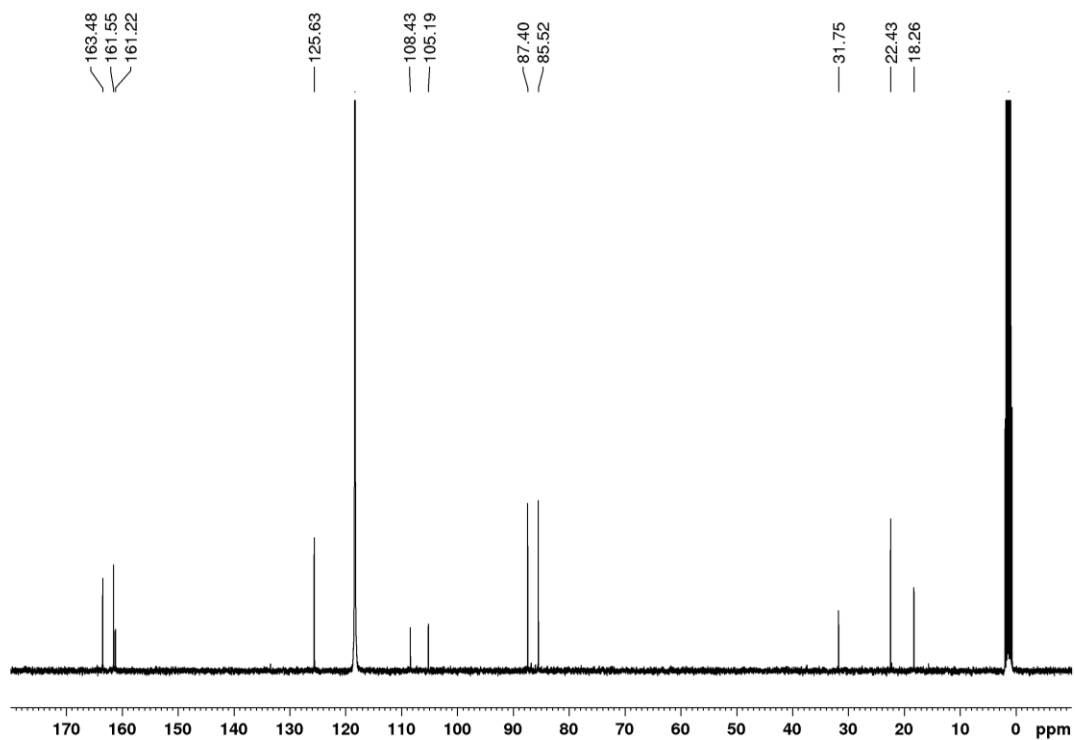
Zu einer orangefarbenen Lösung von $[\text{RuCl}(\text{bpym})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (900 mg, 1.57 mmol) in Aceton (20 mL) wurde Silbertrifluormethansulfonat (526 mg, 2.05 mmol) gegeben und 45 min unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch durch Celite filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der verbliebene orangebraune Feststoff wurde in einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol (15 mL, 2:1 v/v) gelöst, Natriumazid (599 mg, 9.21 mmol) zugegeben und die rot-orangefarbene Lösung über Nacht unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde wieder durch Celite filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der orangebraune Feststoff wurde in Acetonitril (5 mL) gelöst, gesättigte wässrige Kaliumhexafluorophosphatlösung (3 mL) sowie Wasser (40 mL) zugegeben und mit Dichlormethan (4 x 25 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde unter vermindertem Druck zur Trockne eingengt und der verbliebene Feststoff in einem Gemisch aus Acetonitril und Wasser (12 mL, 1:1 v/v) gelöst und am Lyophilisator getrocknet. Das Rohprodukt wurde nun mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol (20:1 v/v) mittels Säulenchromatographie gereinigt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff wieder in einem Gemisch aus Acetonitril und Wasser (12 mL, 1:1 v/v) gelöst und am Lyophilisator getrocknet. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (50 mL) gelöst und durch Zugabe von Diethylether (15 mL) ausgefällt.

Ausbeute: 321 mg, 0.55 mmol, 35%

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.55$ (dd, $^3J = 5.8$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2H, bpym-H6/6'), 9.24 (dd, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2H, bpym-H4/4'), 7.87 (dd, $^3J = 5.7$ Hz, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, bpym-H5/5'), 5.99 (d, $^3J = 6.4$, 2H, cym-H2/H6; H3/H5), 5.80 (d, $^3J = 6.4$, 2H, cym-H2/H6; H3/H5), 2.73 (sep, $^3J = 7.0$ Hz, 1H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.14 (s, 3H, cym- CH_3), 1.12 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



¹³C NMR (100.68 MHz, CD₃CN): δ = 163.48 (bpym-C6/6'), 161.55 (bpym-C4,4'), 161.22 (bpym-C2/2'), 125.63 (bpym-C5/5'), 108.43 (cym-C1/C4), 105.19 (cym-C1/C4), 87.40 (cym-C2/C6; C3/C5), 85.52 (cym-C2/C6; C3/C5), 31.75 (cym-CH(CH₃)₂), 22.43 (cym-CH(CH₃)₂), 18.26 (cym-CH₃) ppm.



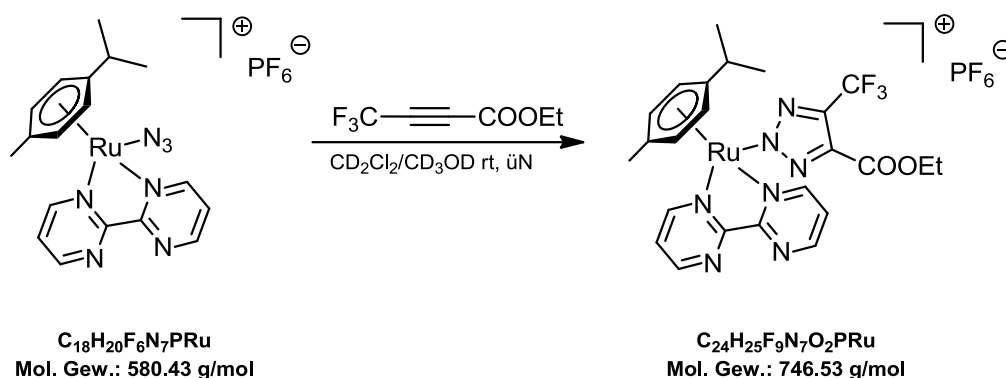
Elementaranalyse (%):

Berechnet (C ₁₈ H ₂₀ F ₆ N ₇ PRu):	C: 37.25	H: 3.47	N: 16.89
Gefunden:	C: 37.39	H: 3.61	N: 17.08

IR: 2014 (s), 1580 (m), 1407 (m), 826 (s) cm⁻¹.

ESI-MS (Acetonitril):

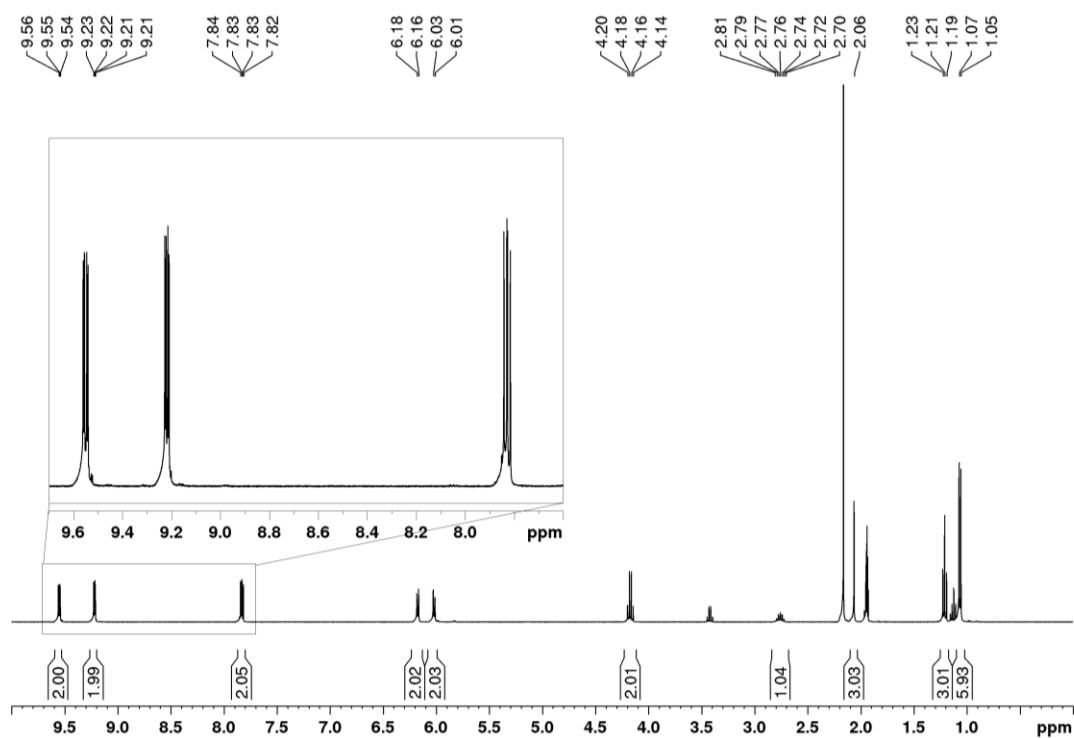
Berechnet:	436.0823 [M-PF ₆] ⁺
Exp.:	429.0815 [M-PF ₆] ⁺

5.7.3 Synthese von $[\text{Ru}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpym})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ 

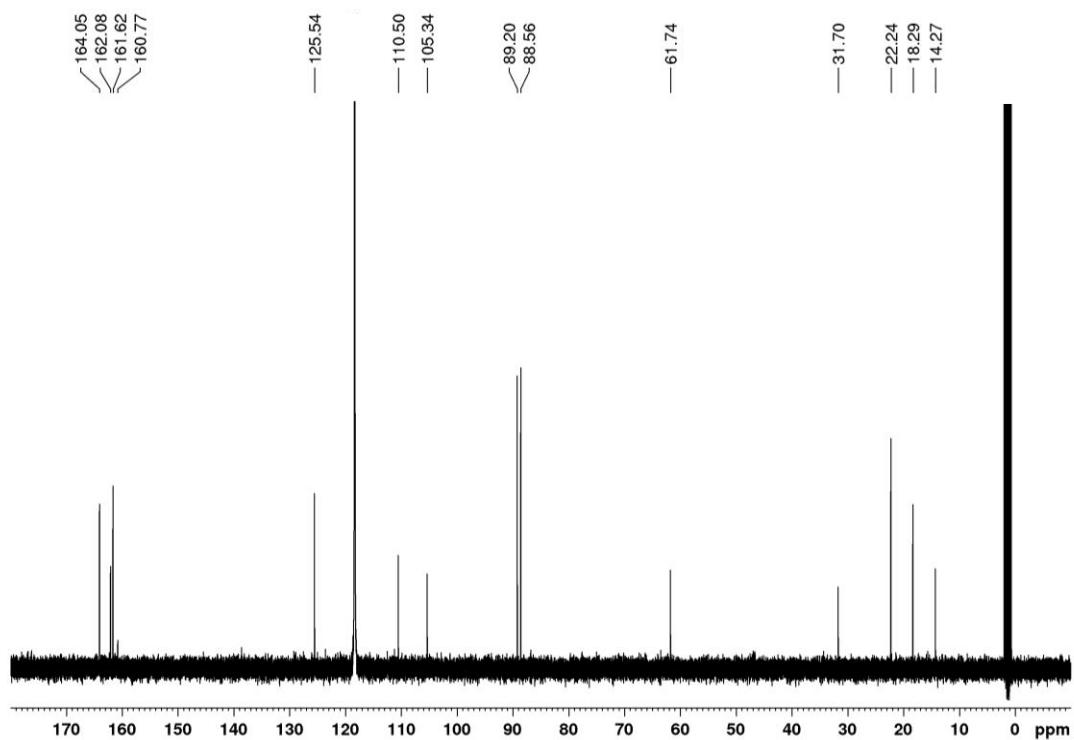
$[\text{Ru}(\text{N}_3)(p\text{-cym})(\text{bpym})]\text{PF}_6$ (27.1 mg, 0.047 mmol) wurde in Dichlormethan/Methanol (2 mL, 1:1) vorgelegt und anschließend mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester (20 μL , 1.27 g/mL, 25.4 mg, 0.15 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und das Produkt mit Diethylether (10 mL) gefällt. Der goldgelbe Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 33.4 mg, 0.045 mmol, 96%

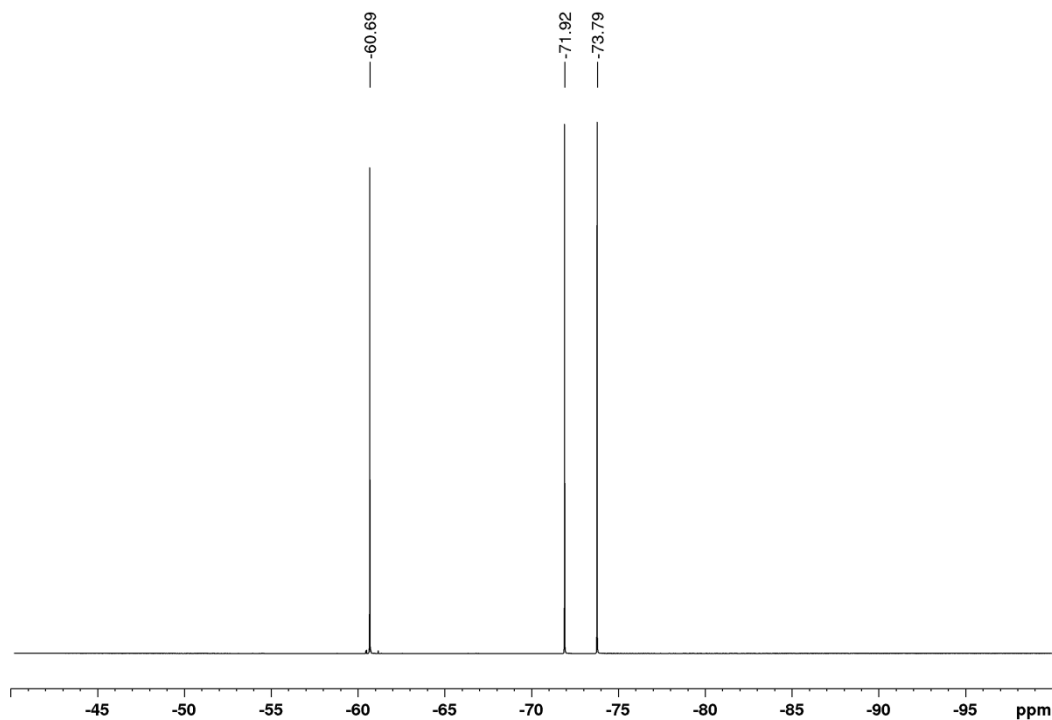
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.55$ (dd, $^3J = 5.8$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2H, bpym-H6/6'), 9.22 (dd, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2H, bpym-H4/4'), 7.83 (dd, $^3J = 5.8$ Hz, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, bpym-H5/5'), 6.17 (d, $^3J = 6.5$, 2H, cym-H2/H6; H3/H5), 6.02 (d, $^3J = 6.4$, 2H, cym-H2/H6; H3/H5), 4.17 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, Triazolot- CH_2), 2.76 (sep, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.06 (s, 3H, cym- CH_3), 1.21 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, Triazolot- CH_3) 1.06 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



^{13}C NMR (100.68 MHz, CD_3CN): $\delta = 164.05$ (bpym-C6/6'), 162.08 (bpym-C4,4'), 161.62 (bpym-C2/2'), 160.77 (COOEt), 125.54 (bpym-C5/5'), 110.51 (cym-C1/C4), 105.34 (cym-C1/C4), 89.21 (cym-C2/C6; C3/C5), 88.56 (cym-C2/C6; C3/C5), 61.74 (Triazolot- CH_2), 31.70 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.24 (cym- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.29 (cym- CH_3), 14.27 (Triazolot- CH_3) ppm.



^{19}F -NMR (CD_3CN , 376.75 MHz): $\delta = -60.69$ (CF_3), -72.86 (d, $^1J_{\text{F-P}} = 706.5$ Hz, PF_6) ppm.



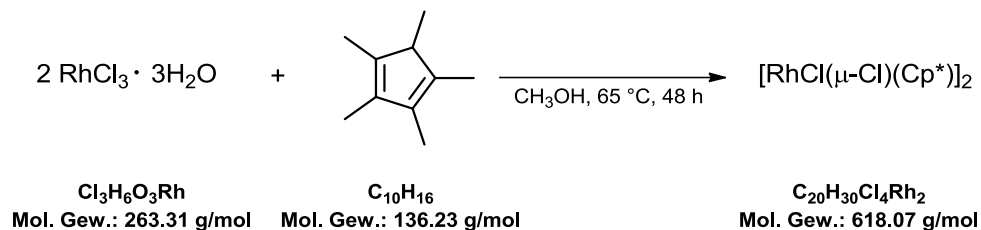
Elementaranalyse (%):

Berechnet ($\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{F}_9\text{N}_7\text{O}_2\text{PRu}$):	C: 38.61	H: 3.38	N: 13.54
Gefunden:	C: 38.59	H: 3.41	N: 12.80

IR: 2970 (w), 1737 (m), 1583 (w), 1408 (m), 1343 (w), 1199 (w), 1132 (m), 1054 (m), 829 (s) cm^{-1} .

ESI-MS (Acetonitril):

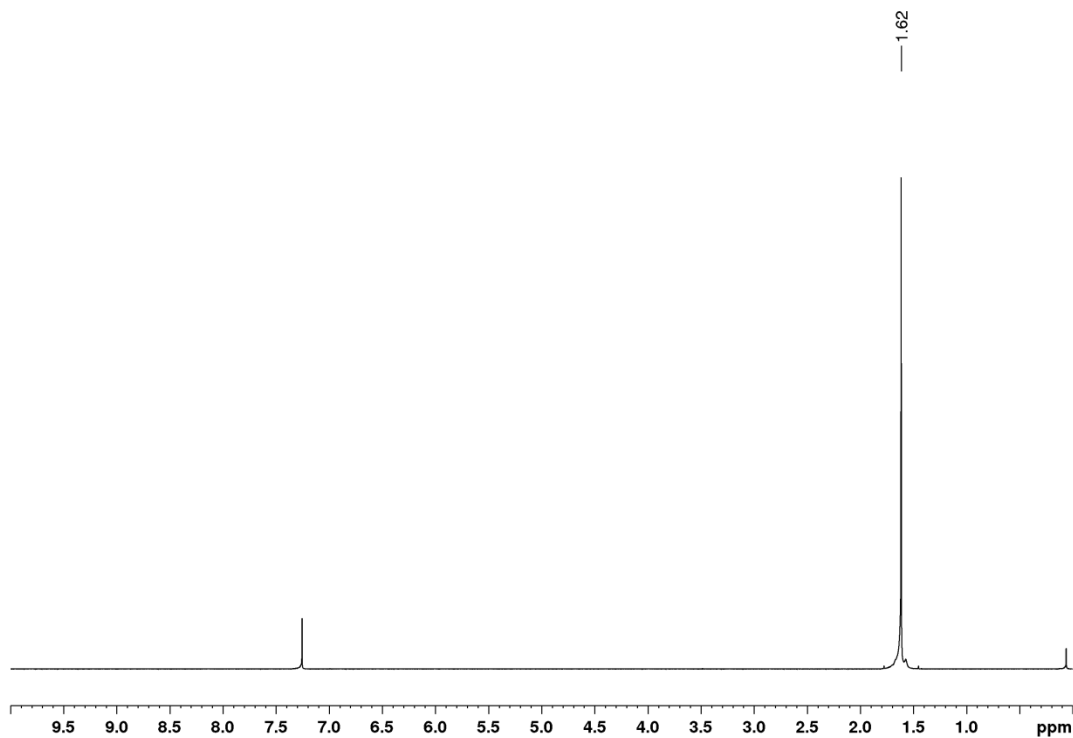
Berechnet:	602.1066 $[\text{M-PF}_6]^+$
Exp.:	602.1049 $[\text{M-PF}_6]^+$

5.8 Synthese und “iClick”-Reaktionen von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy})]^+$ 5.8.1 Synthese von Di- μ -chloro-dichloro-bis $[(\eta^5\text{-pentamethyl-cyclopentadienyl})\text{-dirhodium(III)}]^{[53]}$ 

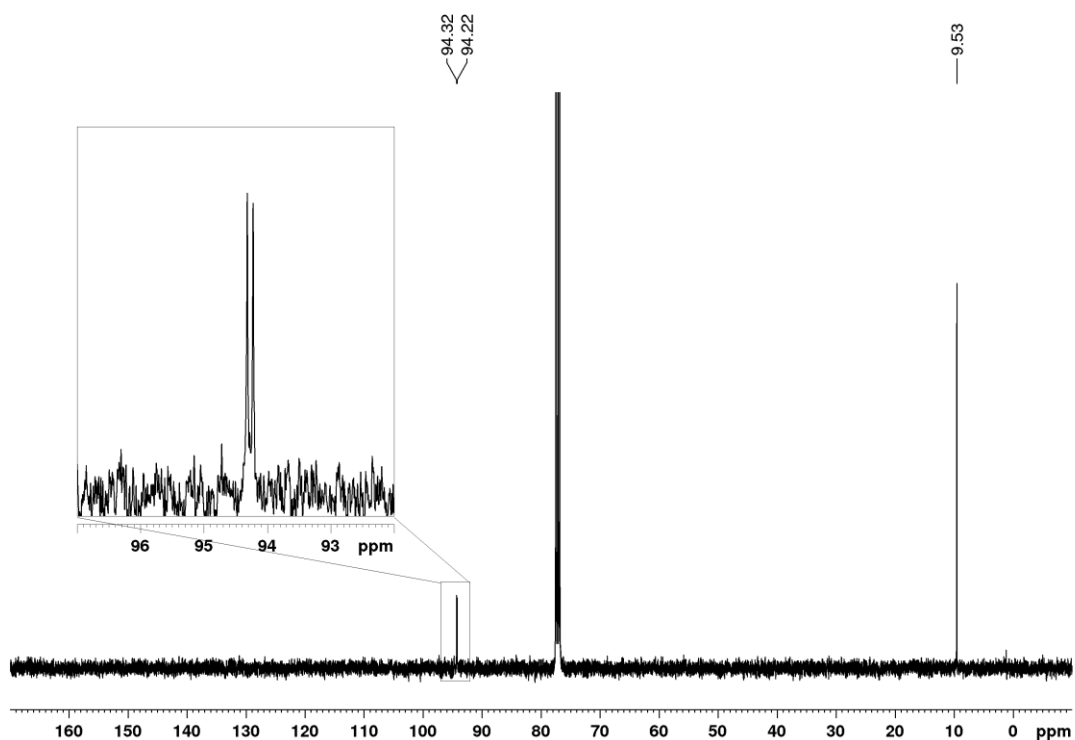
Zu einer Lösung von Rhodiumtrichlorid-Trihydrat (2.0 g, 7.6 mmol) in Methanol (55 mL) wurde flüssiges 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (1.5 mL, 0.87 g/mL, 1.3 g, 9.6 mmol) gegeben. Die dunkelrote Lösung wurde 48 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 4 °C wurde der rote Feststoff abfiltriert und mit Diethylether (2x10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.84 g, 3.0 mmol, 78 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.40 MHz): $\delta = 1.62$ (s, 15H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.68 MHz): $\delta = 94.27$ (Cp^*-CCH_3 , $^1J_{\text{Rh-C}} = 9.3$ Hz), 9.53 (Cp^*-CH_3) ppm.



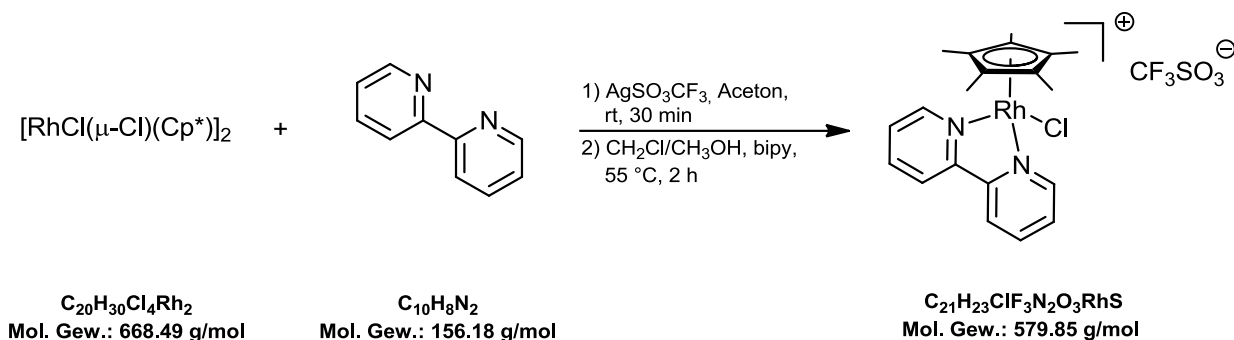
Elementaranalyse (%):

Berechnet ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{Rh}_2$):	C: 38.86	H: 4.89
Gefunden:	C: 39.02	H: 5.03

IR: 2987 (w), 2966 (w), 2910 (w), 1448 (s), 1371 (s), 1024 (s) cm^{-1} .

ESI-MS (Acetonitril):

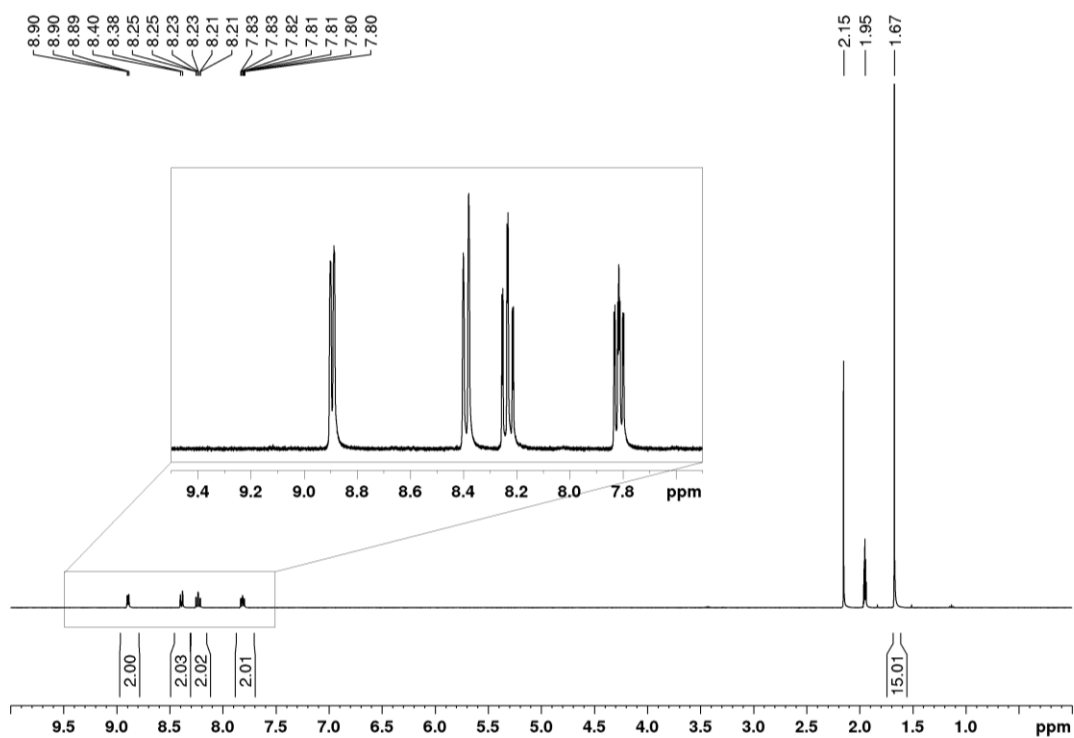
Berechnet:	272.9917 $[\text{RhClCp}^*]^+$, 314.0177 $[\text{RhClCp}^*+\text{CH}_3\text{CN}]^+$, 580.9518 $[\text{M-Cl}]^+$
Exp.:	272.9906 $[\text{RhClCp}^*]^+$, 314.0173 $[\text{RhClCp}^*+\text{CH}_3\text{CN}]^+$, 580.9508 $[\text{M-Cl}]^+$

5.8.2 Synthese von $[\text{RhCl}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ^[45]

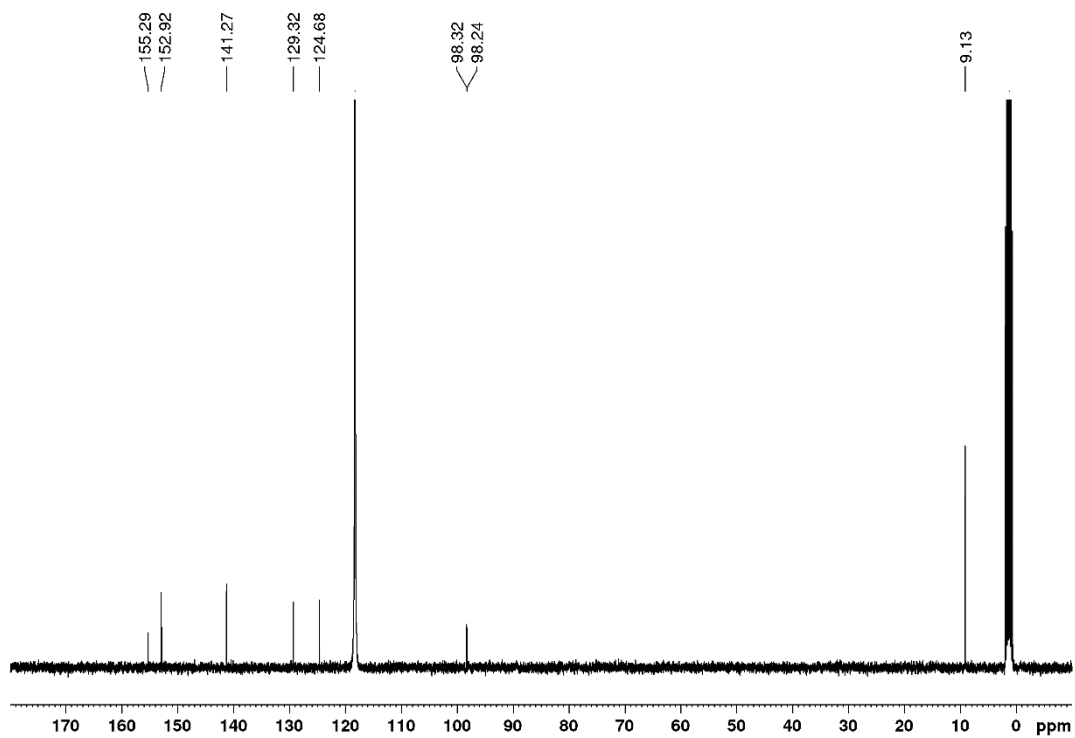
$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{Cp}^*)]_2$ (400 mg, 0.65 mmol) wurde in Aceton (50 mL) suspendiert und anschließend mit Silbertrifluormethansulfonat (335 mg, 1.30 mmol) versetzt. Unter Lichtausschluss wurde die Reaktionslösung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des entstandenen Silberchlorids wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der zurückgebliebene orange-rote Feststoff wurde in Dichlormethan/Methanol (1:1, v/v, 50 mL) gelöst und mit 2,2'-Bipyridin (203.5 mg, 1.30 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 2 h bei 55 °C gerührt, im Vakuum konzentriert und mit Diethylether (10 mL) versetzt. Anschließend wurde die Suspension zur vollständigen Kristallisation bei -20 °C gelagert. Der resultierende gelb-orange Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether (10 mL) gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 642 mg, 1.11 mmol, 85 %

¹H-NMR (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 8.89$ (d, $^3J = 5.6$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 8.39 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 8.23 (dt, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, bpy-H4/H4'), 7.81 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, 5.5 Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 1.67 (s, 15H, Cp*-CH₃) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD₃CN, 100.68 MHz): $\delta = 155.29$ (bpy-C2), 152.92 (bpy-C6), 141.27 (bpy-C4), 129.32 (bpy-C5), 124.68 (bpy-C3), 98.28 (Cp* -CCH₃, $^1J_{\text{Rh-C}} = 8.2$ Hz), 9.13 (Cp* -CH₃) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet (C₂₁H₂₃ClF₃N₂O₃RhS): C: 43.57 H: 4.01 N: 4.84 S: 5.54

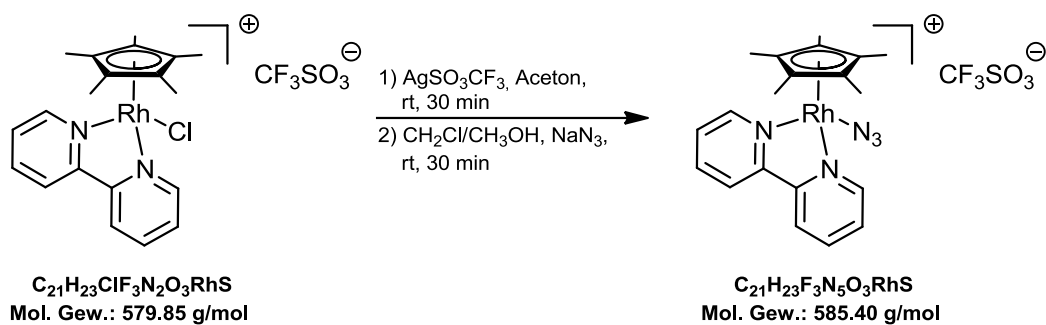
Gefunden: C: 43.69 H: 4.04 N: 4.91 S: 5.50

IR: 3080 (w), 2980 (w), 1259 (s), 1149 (s), 1028 (s), 781 (s), 633 (s) cm⁻¹.

ESI-MS (Acetonitril):

Berechnet: 429.0599 [M-CF₃SO₃]⁺

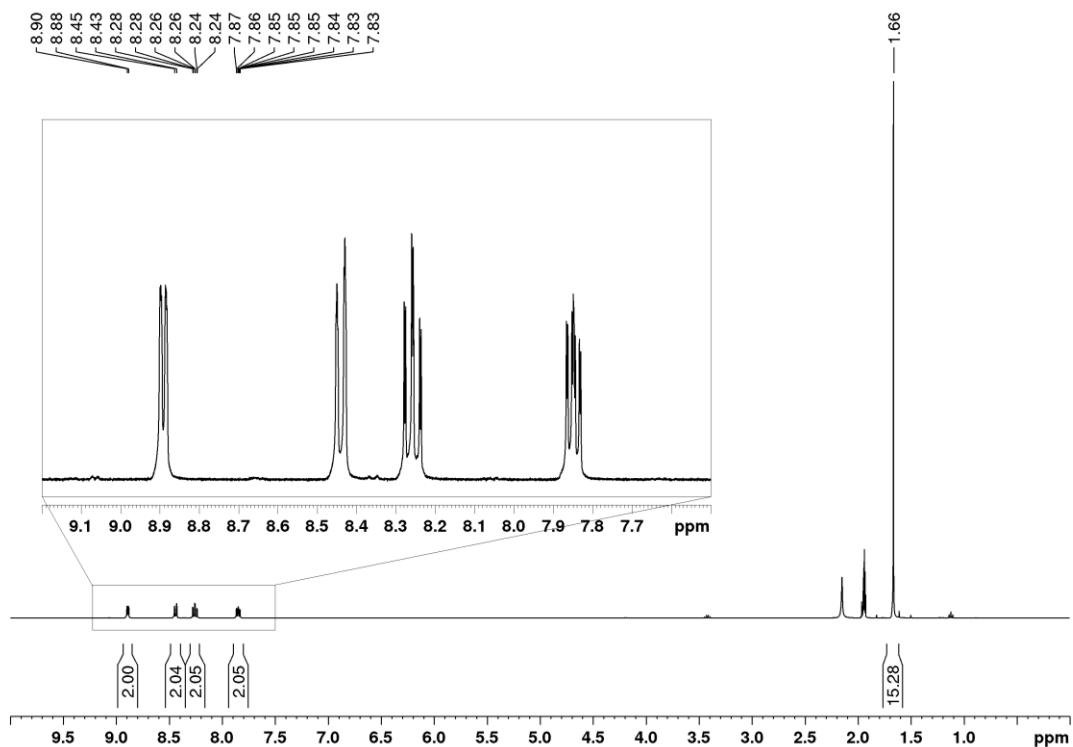
Exp.: 429.0591 [M-CF₃SO₃]⁺

5.8.3 Synthese von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 

$[\text{RhCl}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (413 mg, 0.71 mmol) wurde in Aceton (30 mL) gelöst und unter Lichtausschluss mit Silbertrifluormethansulfonat (200 mg, 0.78 mmol) 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die orange Suspension wurde dann durch Celite filtriert, um ausgefallenes Silberchlorid zu entfernen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Der verbliebene Feststoff wurde in Dichlormethan/Methanol (1:1, v/v, 20 mL) gelöst und unter Lichtausschluss mit Natriumazid (120 mg, 1.85 mmol) 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension unter vermindertem Druck eingengt und mit Diethylether ausgefällt. Der orange Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether (2 x 10 mL) gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 420 mg, 1.71 mmol, 98 %

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 8.89$ (d, $^3J = 5.5$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 8.45 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 8.25 (dt, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, bpy-H4/H4'), 7.84 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, 5.5 Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 1.66 (s, 15H, Cp* -CH₃) ppm.

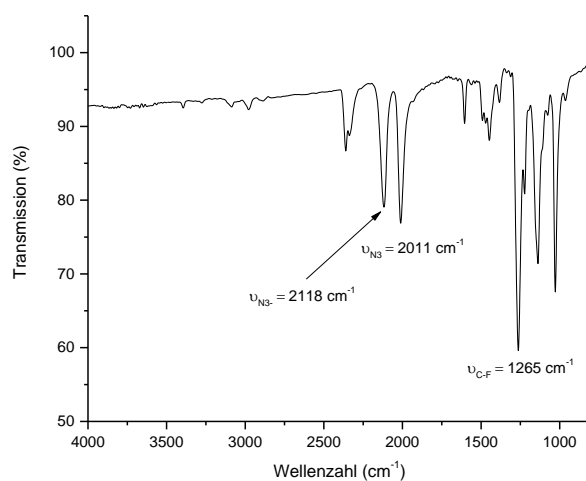


Ein ^{13}C NMR-Spektrum konnte aufgrund der geringen Stabilität des Komplexes nicht aufgenommen werden.

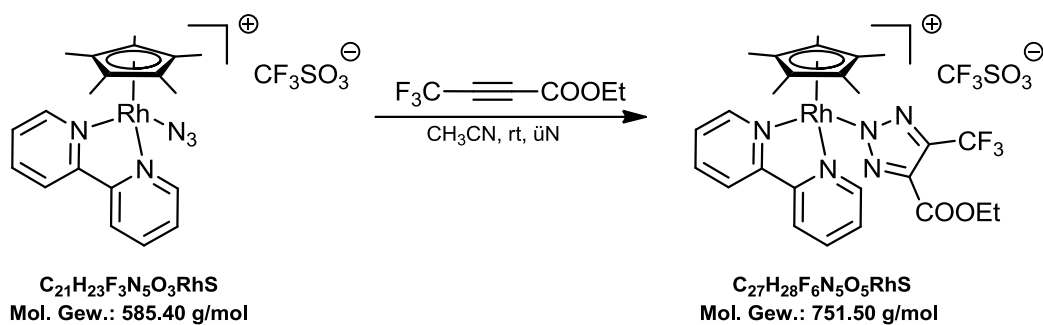
Elementaranalyse (%):

Berechnet ($\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{N}_5\text{O}_3\text{RhS}$):	C: 43.09	H: 3.96	N: 11.96	S: 5.48
Berechnet ($\text{M}+0.5 \text{NaN}_3$):	C: 40.82	H: 3.75	N: 14.73	S: 5.19
Gefunden:	C: 39.68	H: 3.74	N: 14.03	S: 5.17

IR: 2978 (w), 2118 (m), 2011 (m, NaN_3), 1263 (s), 1138 (m), 1028 (s), 769 (m), 633 (s) cm^{-1} .



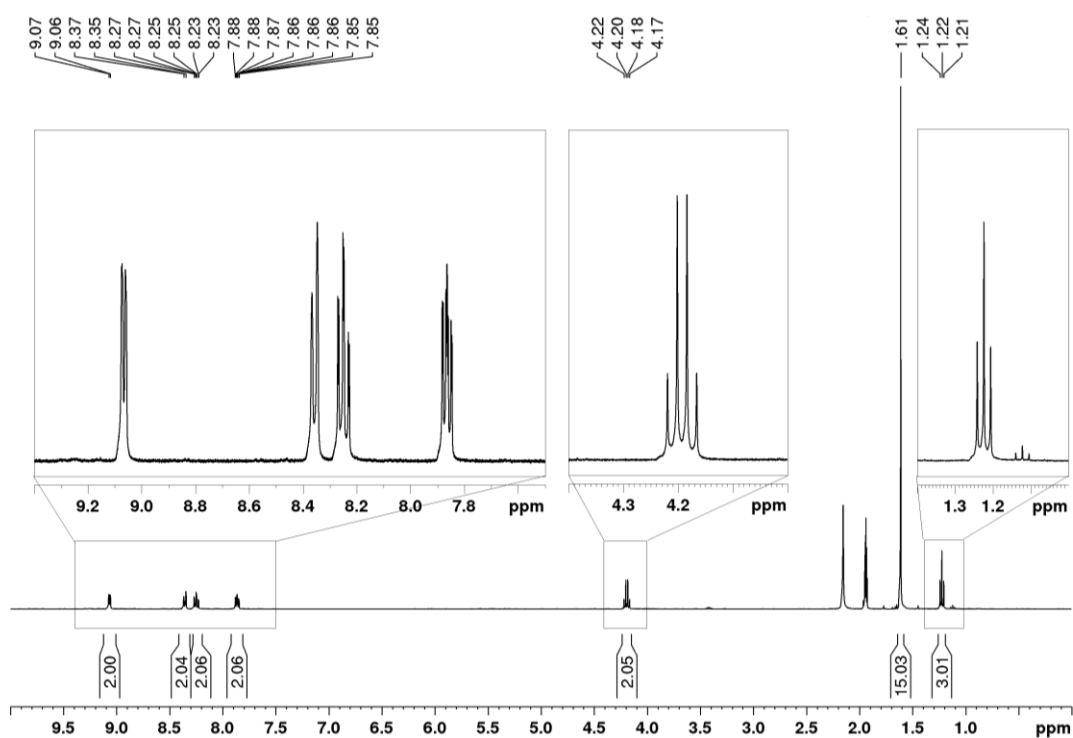
ESI-MS (Acetonitril):Berechnet: 436.1003 [M-CF₃SO₃]⁺Exp.: 436.0995 [M-CF₃SO₃]⁺

5.8.4 Synthese von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 

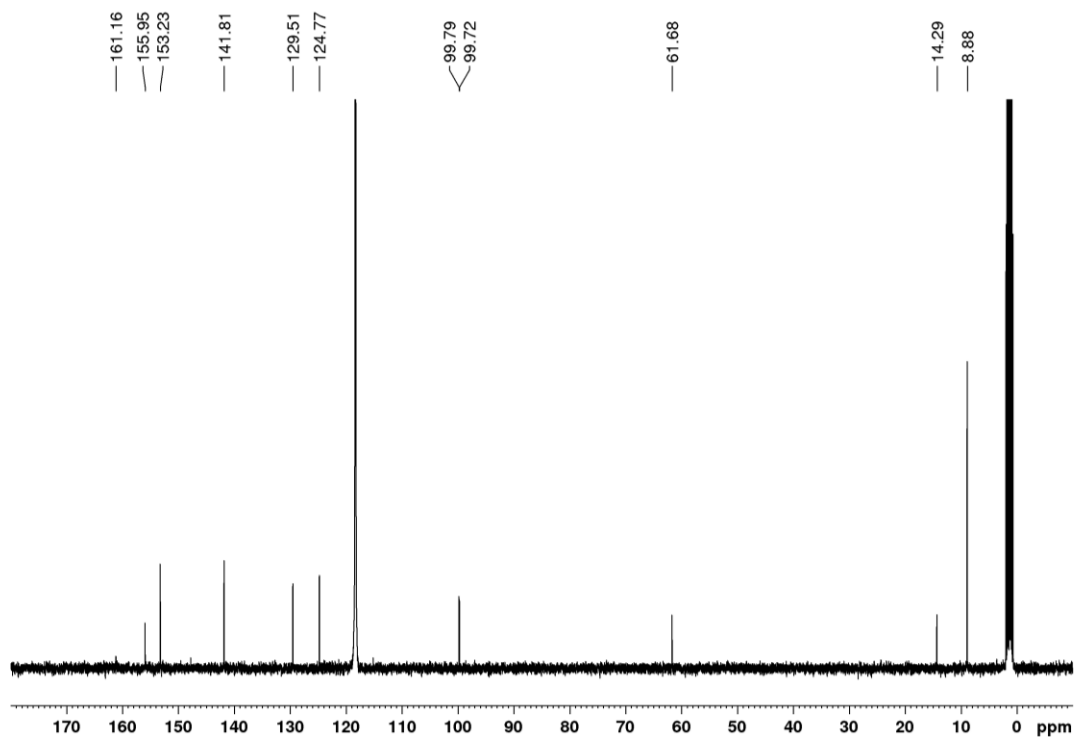
$[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (24.1 mg, 0.04 mmol) wurde in Acetonitril (2 mL) vorgelegt und anschließend mit 4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester (20 μL , 1.27 g/mL, 25.4 mg, 0.15 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Produkt dann mit Diethylether (8 mL) ausgefällt und zur vollständigen Kristallisation bei 4 °C gelagert. Der hellgelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether (5 mL) gewaschen.

Ausbeute: 24.3 mg, 0.03 mmol, 79 %

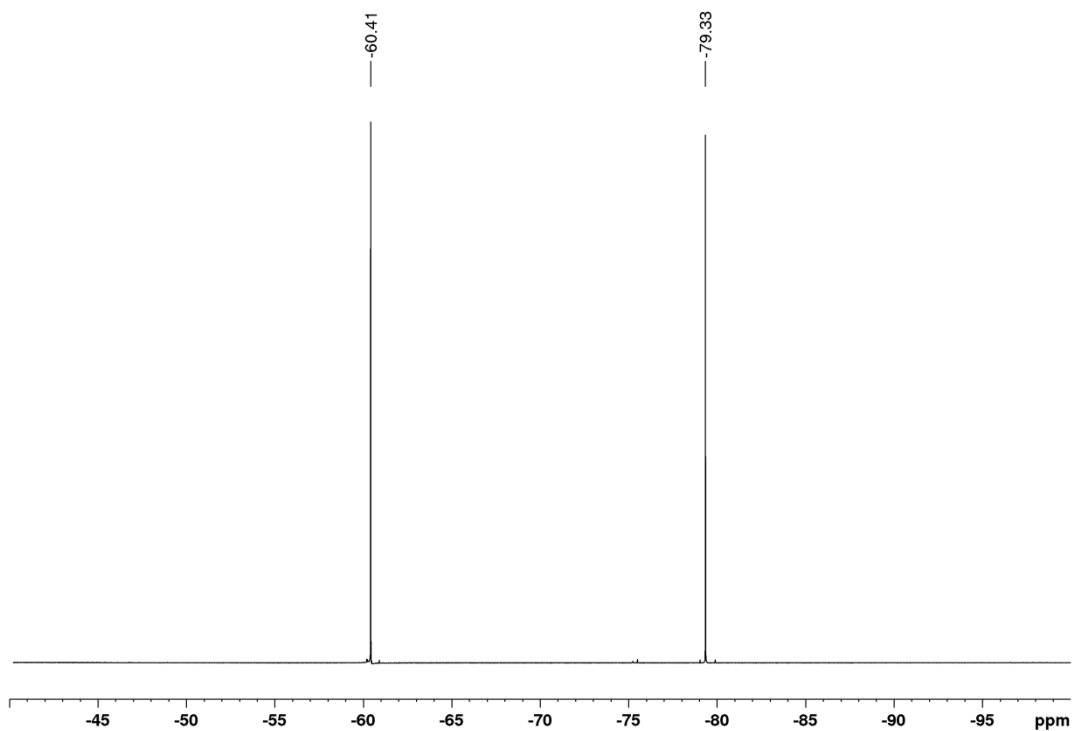
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 9.07$ (d, $^3J = 5.5$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 8.36 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 8.25 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, bpy-H4/H4'), 7.86 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, 5.6 Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 4.19 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 1.61 (s, 15H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.22 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 161.16$ ($\text{C}=\text{O}$), 155.95 (bpy-C2), 153.23 (bpy-C6), 141.81 (bpy-C4), 129.51 (bpy-C5), 124.77 (bpy-C3), 99.76 ($\text{Cp}^*\text{-CCH}_3$, $^1J_{\text{Rh-C}} = 7.9$ Hz), 61.68 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 14.29 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 8.88 ($\text{Cp}^*\text{-CH}_3$) ppm.



$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN , 376.75 MHz): $\delta = -60.41$ (CF_3), -79.33 (CF_3SO_3^-) ppm.



Elementaranalyse (%):

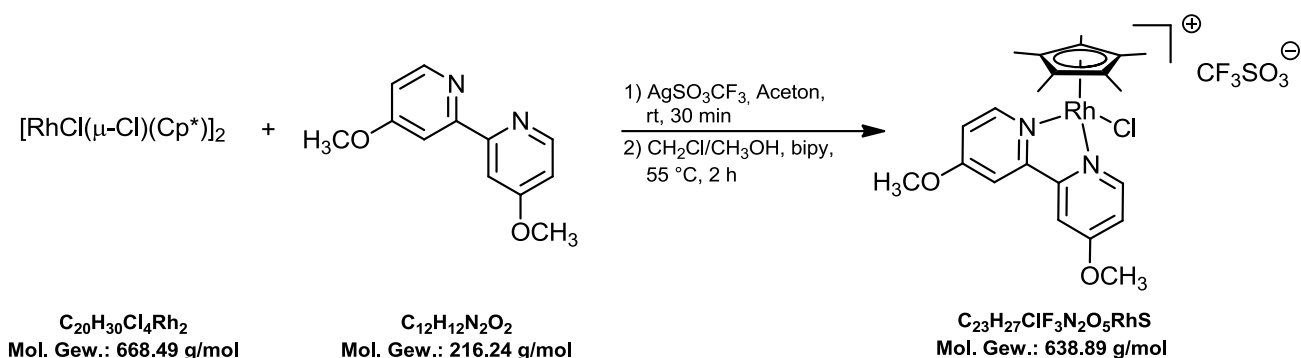
Berechnet (C ₂₇ H ₂₈ F ₆ N ₅ O ₅ RhS):	C: 43.15	H: 3.76	N: 9.32	S: 4.27
Gefunden:	C: 42.17	H: 3.60	N: 8.88	S: 3.96

IR: 3084 (w), 2985 (w), 1728 (w, C=O), 1448 (w), 1331 (w), 1259 (s), 1200 (s), 1151 (s), 1055 (m), 1024 (s), 769 (s), 634 (s) cm⁻¹.

ESI-MS (Acetonitril):

Berechnet: 602.1245 [M-CF₃SO₃]⁺

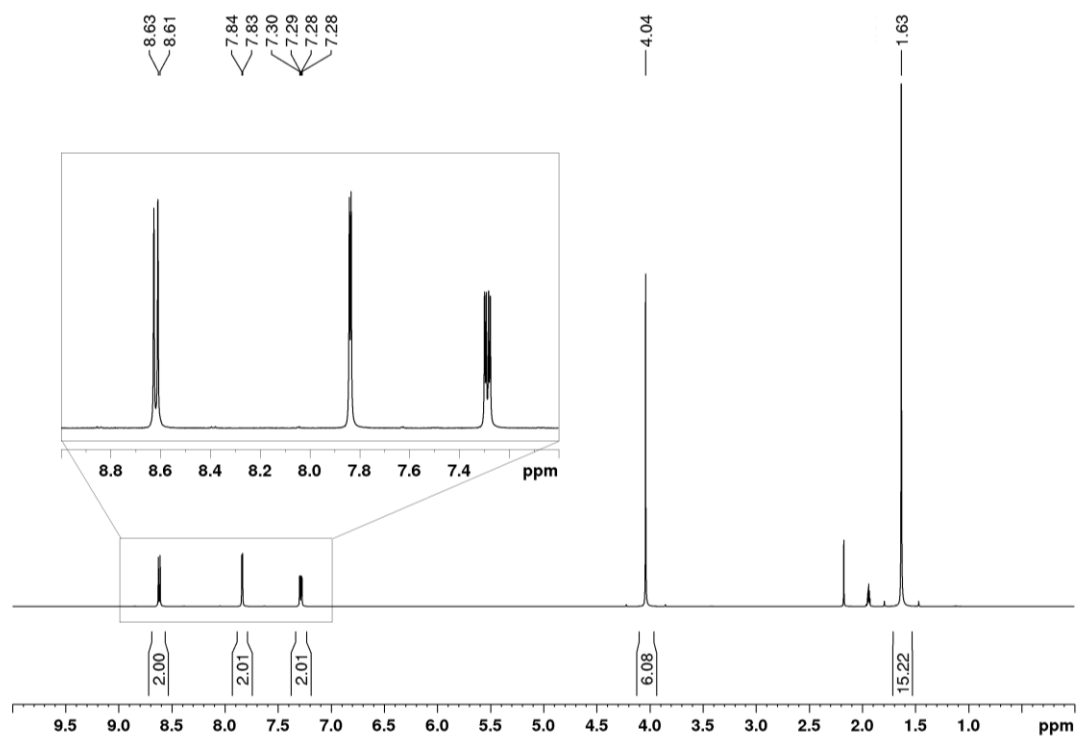
Exp.: 602.1231 [M-CF₃SO₃]⁺

5.9 Synthese und “iClick”-Reaktionen von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})]^+$ 5.9.1 Synthese von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)\text{Cl}(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 

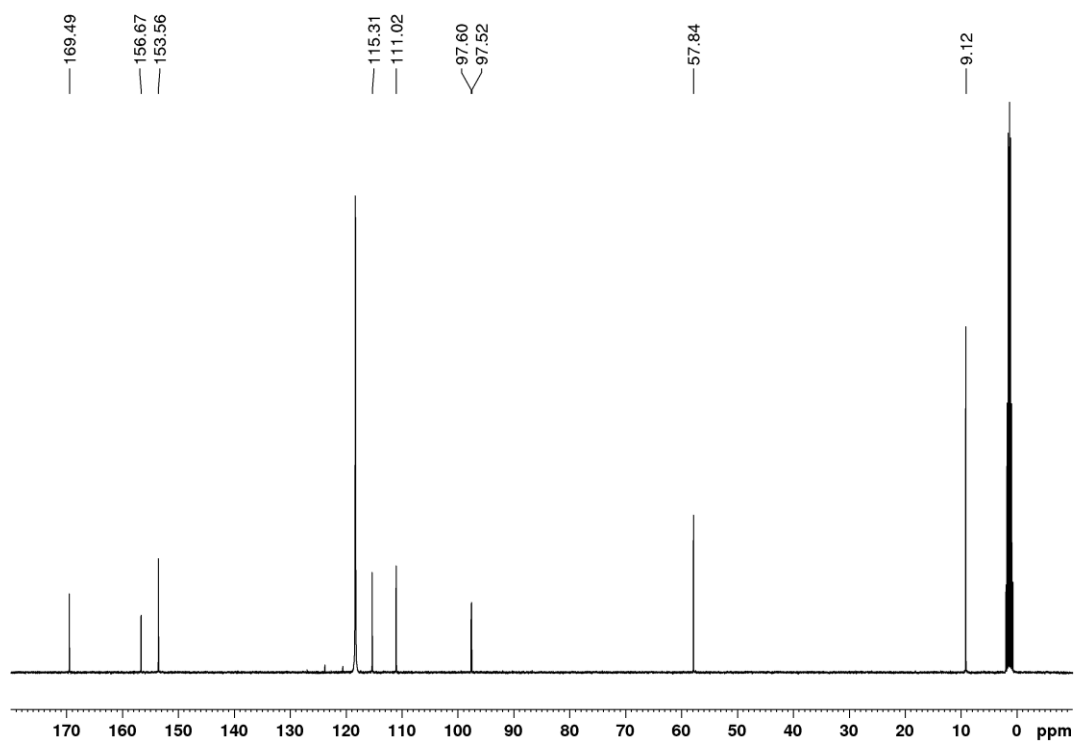
$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{Cp}^*)]_2$ (400 mg, 0.65 mmol) wurde in Aceton (50 mL) suspendiert und mit Silbertrifluormethansulfonat (335 mg, 1.30 mmol) versetzt. Unter Lichtausschluss wurde die Reaktionslösung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des entstandenen Silberchlorids wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der zurückgebliebene orange-rote Feststoff wurde in Dichlormethan/Methanol (1:1, v/v, 50 mL) gelöst und mit 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin (281.1 mg, 1.30 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 2 h bei 55 °C gerührt, im Vakuum konzentriert und mit Diethylether (10 mL) versetzt. Anschließend wurde die Suspension zur vollständigen Kristallisation bei -20 °C gelagert. Der resultierende gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 577 mg, 0.90 mmol, 69 %

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): δ = 8.62 (d, 3J = 6.5 Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 7.84 (d, 4J = 2.7 Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 7.28 (dd, 3J = 6.5 Hz, 4J = 2.7 Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 4.04 (s, 6H, OCH_3), 1.63 (s, 15H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$) ppm.



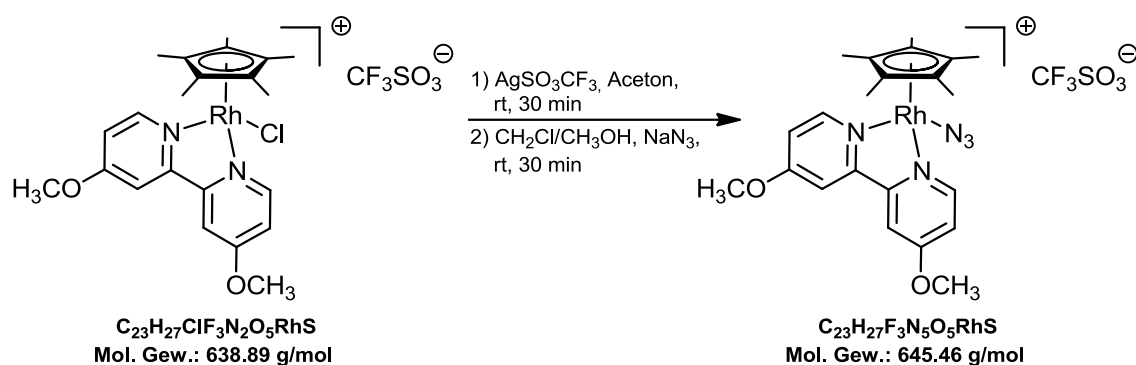
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD₃CN, 100.68 MHz): δ = 169.49 (bpy-C4), 156.67 (bpy-C2), 153.56 (bpy-C6), 115.31 (bpy-C5), 111.02 (bpy-C3), 97.56 (Cp^{*}-CCH₃, $^1J_{\text{Rh-C}} = 8.2$ Hz), 57.84 (OCH₃), 9.12 (Cp^{*}-CH₃) ppm.



Elementaranalyse (%)Berechnet (C₂₃H₂₇ClF₃N₂O₅RhS): C: 43.24 H: 4.26 N: 4.38 S: 5.02

Gefunden: C: 43.34 H: 4.32 N: 4.51 S: 4.87

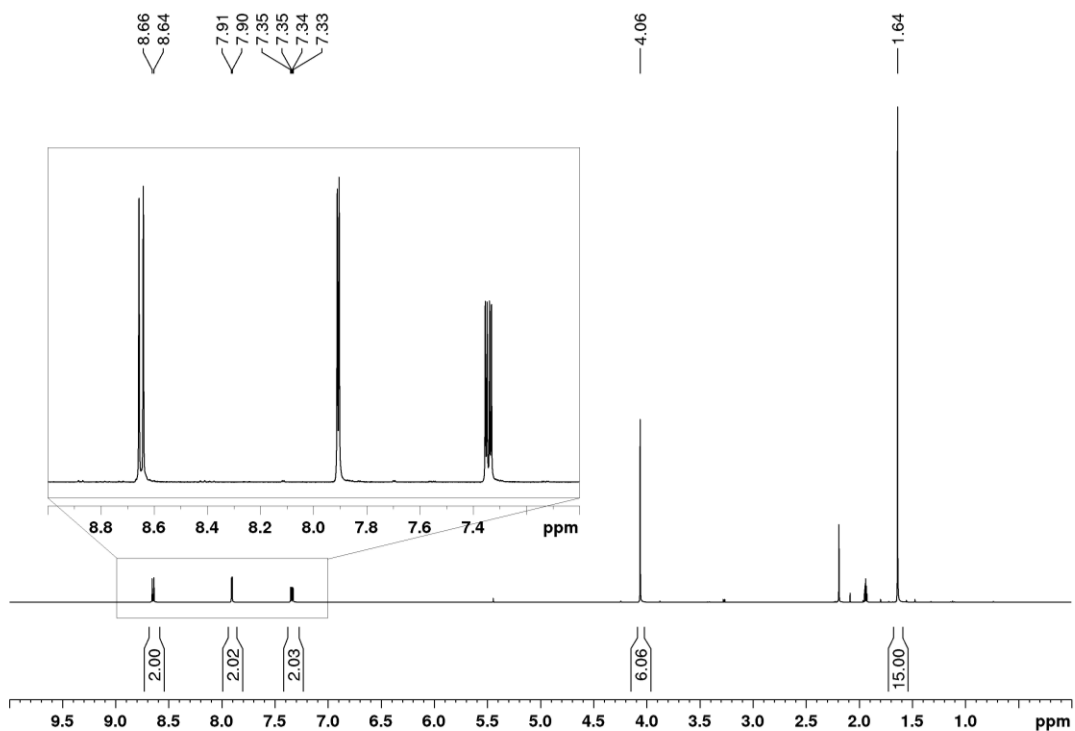
IR: 3078 (w), 2980 (w), 1612 (m), 1259 (s), 1149 (s), 1028 (s), 635 (s) cm⁻¹.**ESI-MS** (Acetonitril):Berechnet: 489.0811 [M-CF₃SO₃]⁺Exp.: 489.0801 [M-CF₃SO₃]⁺

5.9.2 Synthese von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 

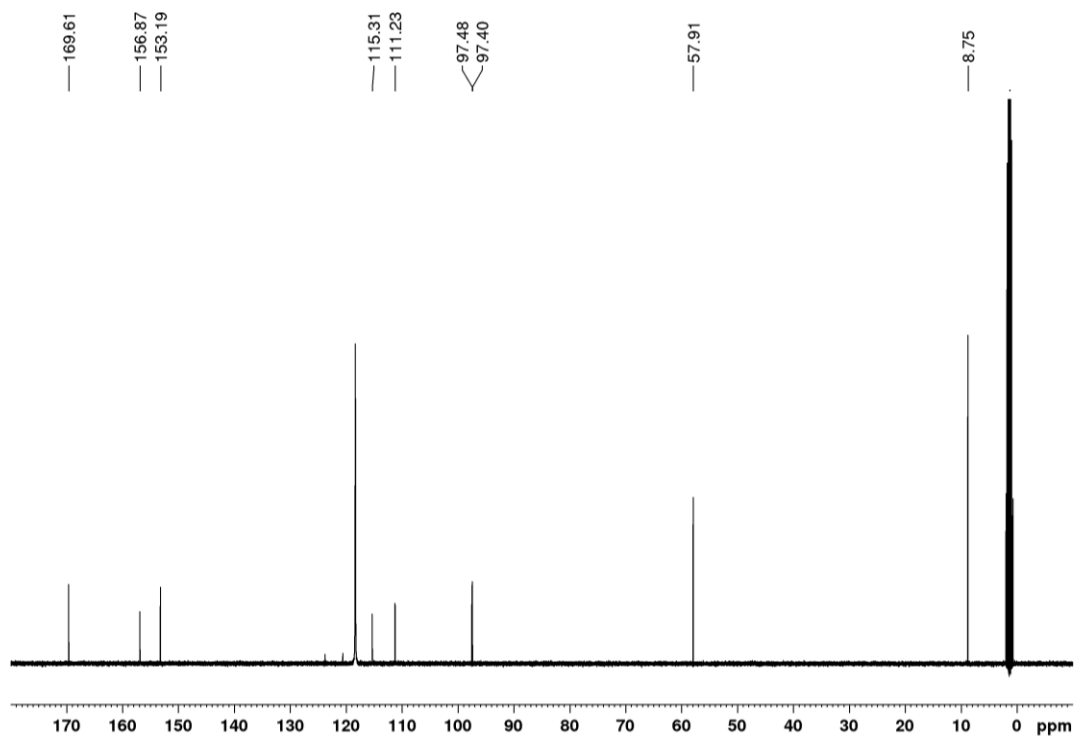
$[\text{RhCl}(\text{Cp}^*)(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (253 mg, 0.40 mmol) wurde in Aceton (12 mL) gelöst und unter Lichtausschluss mit Silbertrifluormethansulfonat (105 mg, 0.41 mmol) 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die orange Suspension wurde über Celite filtriert, um ausgefallenes Silberchlorid zu entfernen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Der verbleibende Feststoff wurde in Dichlormethan (6 mL) und Methanol (1 mL) gelöst und unter Lichtausschluss mit Natriumazid (60 mg, 1.08 mmol) 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde durch Celite filtriert, anschließend wurde das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt. Der orange Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether (2 x 10 mL) gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 256.7 mg, 0.40 mmol, 99 %

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): δ = 8.65 (d, 3J = 6.5 Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 7.90 (d, 4J = 2.7 Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 7.34 (dd, 3J = 6.5 Hz, 4J = 2.7 Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 4.06 (s, 6H, OCH_3), 1.64 (s, 15H, Cp^*-CH_3) ppm.



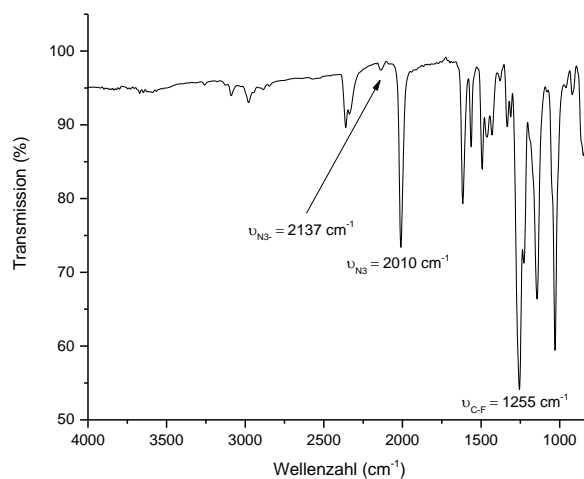
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD₃CN, 100.68 MHz): $\delta = 169.61$ (bpy-C4), 156.87 (bpy-C2), 153.19 (bpy-C6), 115.31 (bpy-C5), 111.23 (bpy-C3), 97.44 (Cp^{*}-CCH₃, $^1J_{\text{Rh-C}} = 8.1$ Hz), 57.91 (OCH₃) 8.75 (Cp^{*}-CH₃) ppm.



Elementaranalyse (%):

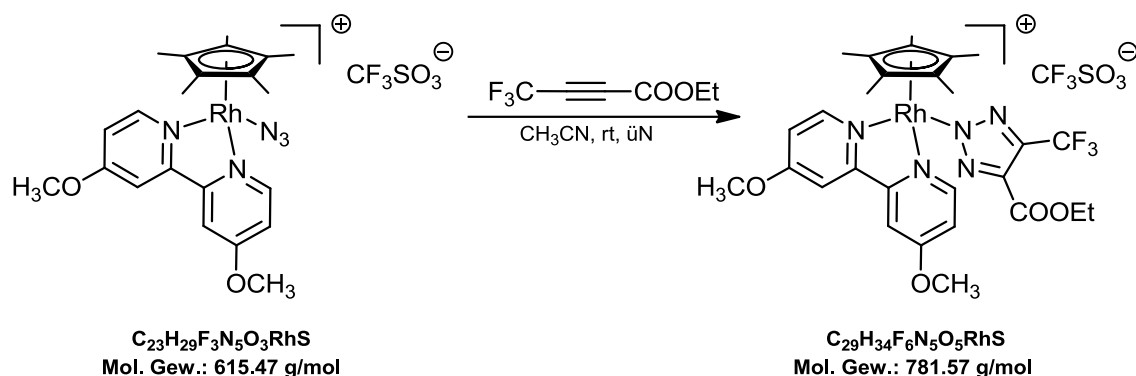
Berechnet (C ₂₃ H ₂₇ F ₃ N ₅ O ₅ RhS):	C: 42.80	H: 4.22	N: 10.85	S: 4.97
Gefunden:	C: 40.54	H: 4.12	N: 10.15	S: 5.56

IR: 3089 (w), 2980 (w), 2137 (w, Reste NaN₃), 2010 (m), 1616 (m), 1255 (s), 1144 (s), 1030 (s), 633 (s) cm⁻¹.



ESI-MS (Acetonitril):

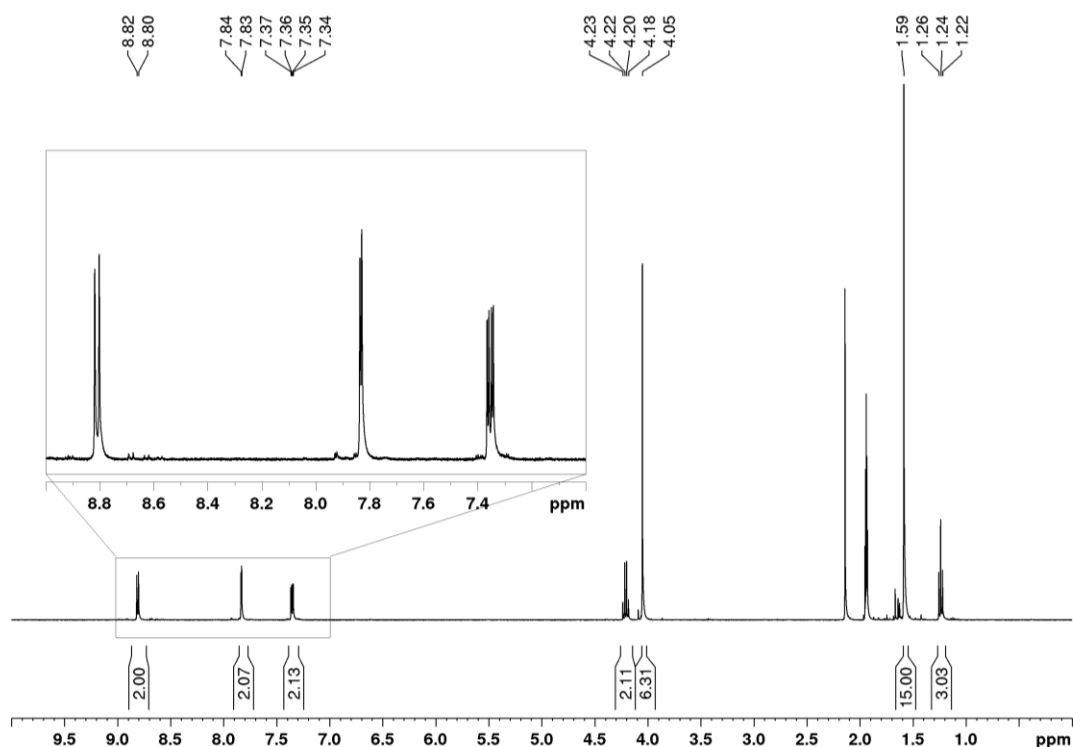
Berechnet:	496.1214 [M-CF ₃ SO ₃] ⁺
Exp.:	496.1205 [M-CF ₃ SO ₃] ⁺

5.9.3 Synthese von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{trizolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 

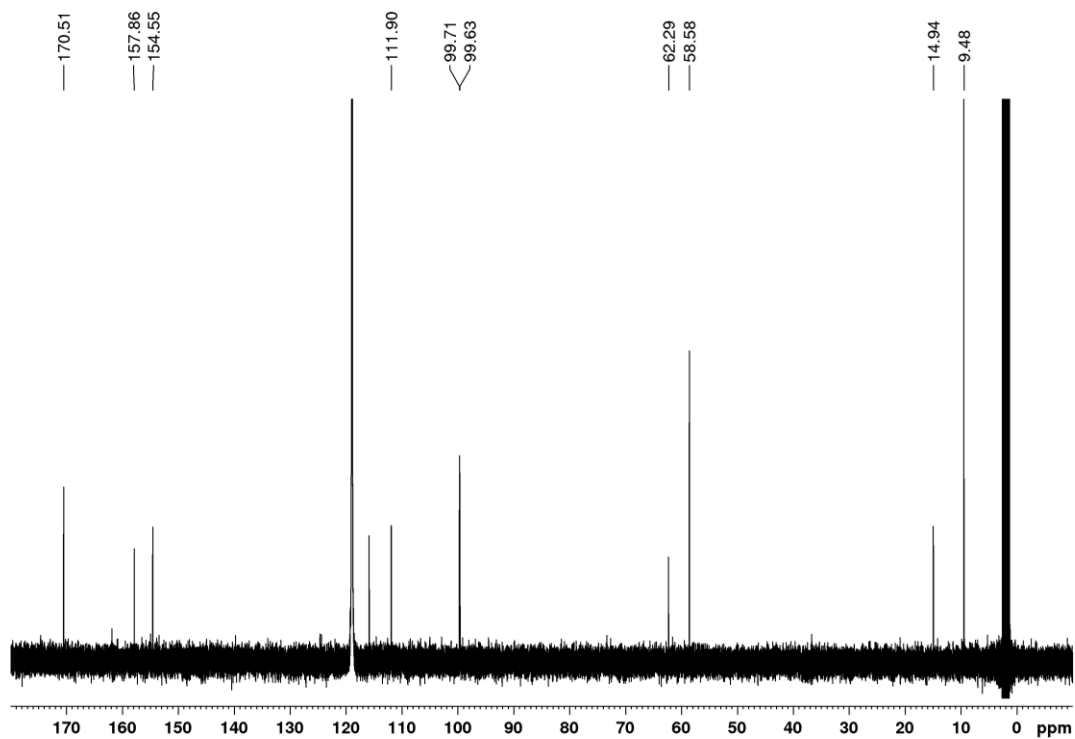
$[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{OCH}_3, \text{OCH}_3})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (22.5 mg, 0.04 mmol) wurde in Acetonitril (2 mL) vorgelegt und anschließend mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester (20 μL , 1.27 g/mL, 25.4 mg, 0.15 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Produkt dann mit Diethylether (8 mL) ausgefällt und zur vollständigen Kristallisation bei 4 °C gelagert. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether (5 mL) gewaschen.

Ausbeute: 17.0 mg, 0.022 mmol, 55 %

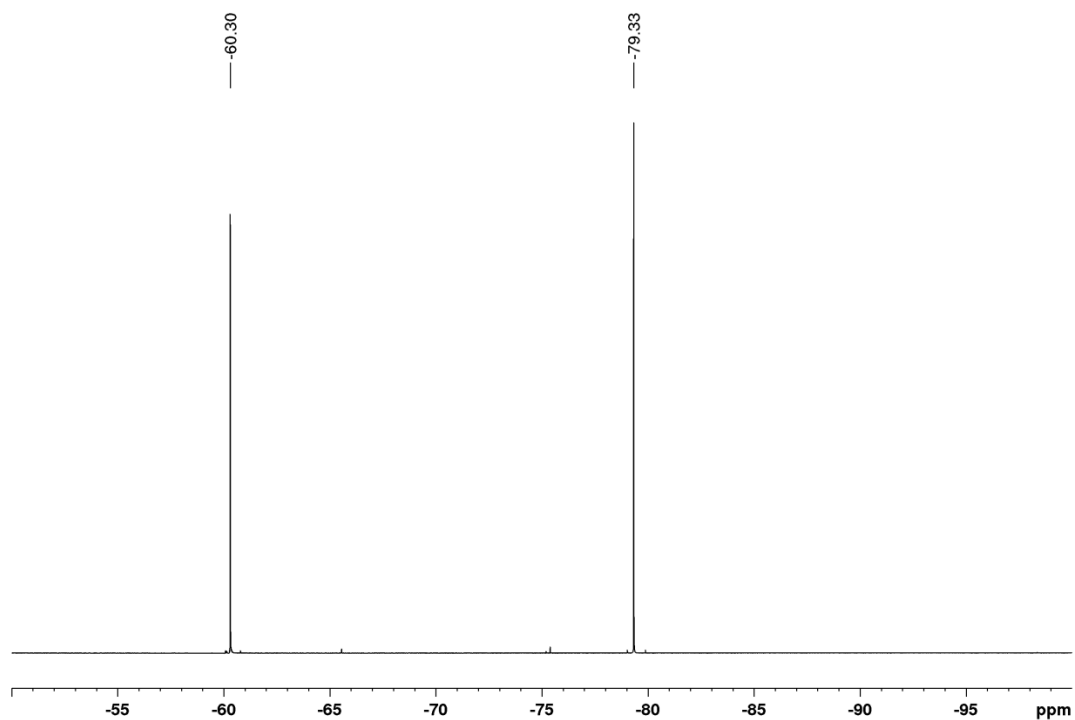
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): $\delta = 8.81$ (d, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 7.83 (d, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 7.35 (dd, $^3J = 6.5$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 4.21 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 4.05 (s, 6H, OCH_3), 1.59 (s, 15H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.24 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 170.51$ (bpy-C4), 157.86 (bpy-C2), 154.55 (bpy-C6), 115.85 (bpy-C5), 111.90 (bpy-C3), 99.67 ($\text{Cp}^*\text{-CCH}_3$, $^1J_{\text{Rh-C}} = 7.9$ Hz), 62.29 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 58.58 (O- CH_3), 14.94 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) 8.75 ($\text{Cp}^*\text{-CH}_3$) ppm.



$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN , 376.75 MHz): $\delta = -60.30$ (CF_3), -79.33 (CF_3SO_3^-) ppm.



Elementaranalyse (%)

Berechnet (C ₂₅ H ₂₇ F ₃ N ₅ O ₇ RhS):	C: 42.81	H: 3.88	N: 9.98	S: 4.57
Gefunden:	C: 42.93	H: 3.91	N: 8.07	S: 3.91

IR: 3084 (w), 2981 (w), 1722 (m, C=O), 1614 (m), 1335 (m), 1255 (s), 1194 (m), 1140 (s), 1049 (m), 1026 (s), 634 (m) cm⁻¹.

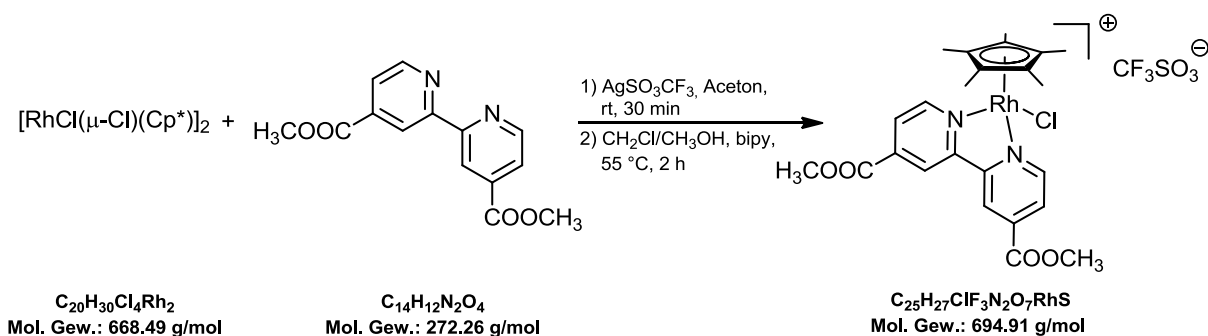
ESI-MS (Acetonitril):

Berechnet: 662.1456 [M-CF₃SO₃]⁺

Exp.: 662.1441 [M-CF₃SO₃]⁺

5.10 Synthese und “iClick”-Reaktionen von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})]^+$

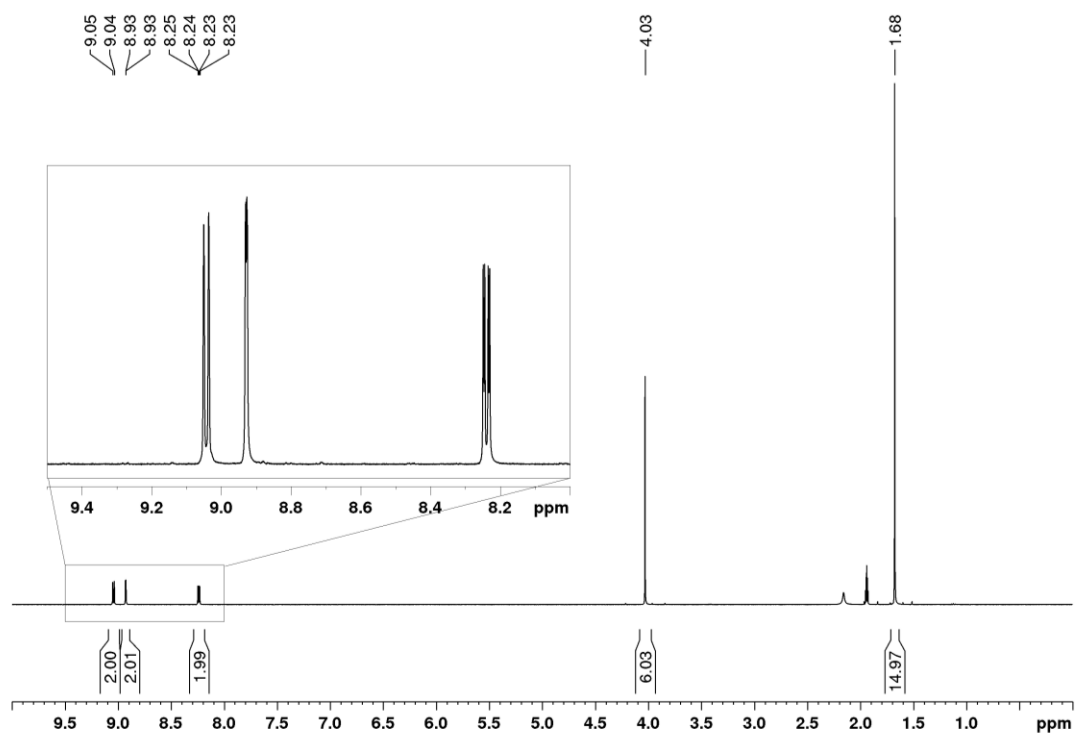
5.10.1 Synthese von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)\text{Cl}(\text{bpy}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})]\text{CF}_3\text{SO}_3$



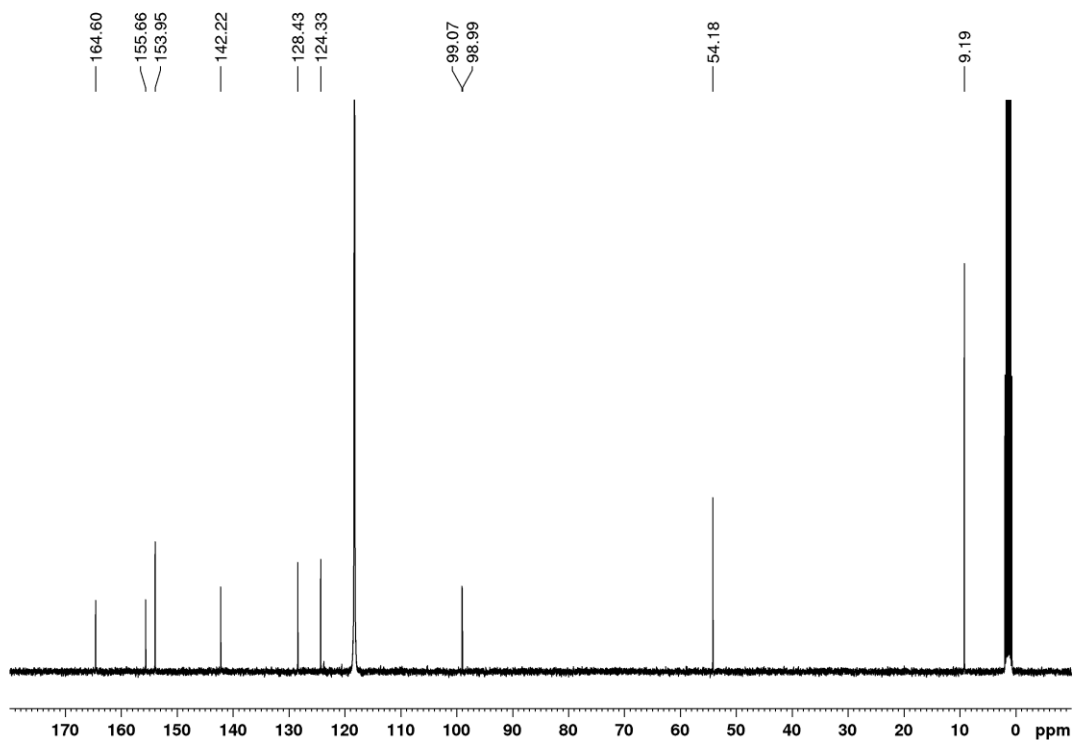
$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{Cp}^*)]_2$ (400 mg, 0.65 mmol) wurde in Aceton (50 mL) suspendiert und anschließend mit Silbertrifluormethansulfonat (335 mg, 1.30 mmol) versetzt. Unter Lichtausschluss wurde die Reaktionslösung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des entstandenen Silberchlorids wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der zurückgebliebene orange-rote Feststoff wurde in Dichlormethan/Methanol (1:1, v/v, 50 mL) gelöst und mit 4,4'-Bis(methoxycarbonyl)-2,2'-bipyridin (353.7 mg, 1.30 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 2 h bei 55 °C gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum konzentriert und mit Diethylether (10 mL) versetzt. Anschließend wurde die Suspension zur vollständigen Kristallisation bei -20 °C gelagert. Der resultierende gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether (10 mL) gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 691.3 mg, 1.00 mmol, 77 %

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.40 MHz): δ = 9.04 (d, 3J = 5.7 Hz, 2H, bpy-H6/H6'), 8.93 (d, 4J = 1.8 Hz, 2H, bpy-H3/H3'), 8.24 (dd, 3J = 5.7 Hz, 4J = 1.7 Hz, 2H, bpy-H5/H5'), 4.03 (s, 6H, COOCH_3), 1.68 (s, 15H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.68 MHz): $\delta = 164.60$ ($\text{C}=\text{O}$), 155.66 (bpy-C2), 153.95 (bpy-C6), 142.22 (bpy-C4), 128.43 (bpy-C5), 124.33 (bpy-C3), 99.03 ($\text{Cp}^*\text{-CCH}_3$, $^1J_{\text{Rh-C}} = 8.2$ Hz), 54.18 (COOCH_3), 9.19 ($\text{Cp}^*\text{-CH}_3$) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet (C₂₅H₂₇ClF₃N₃O₇RhS): C: 43.21 H: 3.92 N: 4.03 S: 4.61

Gefunden: C: 43.55 H: 3.88 N: 4.20 S: 4.46

IR: 2976 (w), 1736 (m, C=O), 1441 (m), 1263 (s), 1147 (m), 1031 (m), 766 (m), 634 (m) cm⁻¹.

ESI-MS (Acetonitril):

Berechnet: 545.0699 [M-CF₃SO₃]⁺

Exp.: 545.0709 [M-CF₃SO₃]⁺

6 Anhang

Tab 6.1: Kristallographische Daten von **3-14**.

[Ru(triazolat ^{CF₃,COOEt})(bpy)(hmb)]PF ₆	3-14
Empirical formula	C ₂₉ H ₃₁ F ₆ N ₅ O ₅ RuS
Formula weight (g·mol⁻¹)	776.72
Temperature (K)	100(2)
Radiation, λ (Å)	MoKα 0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pbca</i>
<i>Unit cell dimensions</i>	
<i>a</i> (Å)	14.8773(8)
<i>b</i> (Å)	15.1037(8)
<i>c</i> (Å)	27.1571(15)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å³)	6102.3(6)
<i>Z</i>	8
Calculated density (g·cm⁻³)	1.6908
Absorption coefficient (mm⁻¹)	0.668
<i>F</i>(000)	3144.9709
Theta range for collection (°)	1.50 to 26.00°
Reflections collected	47930
Independent reflections	5993
Minimum/maximum transmission	0.6727/0.7456
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / parameters / restraints	5993 / 430 / 0
Goodness-of-fit on <i>F</i>²	1.0427
<i>R</i>₁ [I > 2σ(I)]	<i>R</i> ₁ = 0.0271, <i>wR</i> ² = 0.0572
<i>wR</i>² (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0396, <i>wR</i> ² = 0.0623
Maximum/minimum residual electron density (e·Å⁻³)	0.4785 / -0.6418
Identifikationsnummer	CN15040

Tab 6.2: Kristallographische Daten von **3-19**.

[Ru(triazolat ^{CF₃,COOEt})(<i>p</i> -cym)(bpy ^{COOCH₃,COOCH₃})]PF ₆	3-19
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₁ F ₃ N ₅ O ₆ Ru·(PF ₆)·0.5(CH ₂ Cl ₂)
Formula weight (g·mol⁻¹)	903.10
Temperature (K)	100(2)
Radiation, λ (Å)	MoK _α 0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>Unit cell dimensions</i>	
<i>a</i> (Å)	12.521(6)
<i>b</i> (Å)	16.854(8)
<i>c</i> (Å)	18.056(6)
α (°)	103.82(2)
β (°)	101.08(2)
γ (°)	101.04(3)
Volume (Å³)	3516(3)
<i>Z</i>	4
Calculated density (g·cm⁻³)	1.706
Absorption coefficient (mm⁻¹)	0.666
<i>F</i> (000)	1820
Theta range for collection (°)	2.282 – 28.452
Reflections collected	46425
Independent reflections	13873
Minimum/maximum transmission	0.637/0.746
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / parameters / restraints	13873 / 1005 / 36
Goodness-of-fit on <i>F</i>²	1.008
<i>R</i> _{int}	0.0222
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0284
<i>wR</i> ² (all data)	0.0644
Maximum/minimum residual electron density (e·Å⁻³)	0.818 / -0.640
Identifikationsnummer	AF025_a

Literaturverzeichnis

- [1] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [2] A. Padwa, W. H. Pearson, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Synthetic Applications of 1,3-dipolar Cycloaddition Chemistry toward Heterocycles and natural Products, Vol. 1*, Wiley, New York, **2002**.
- [3] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.
- [4] V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2210-2215.
- [5] J.-F. Lutz, Z. Zarafshani, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2008**, *60*, 958-970.
- [6] R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **1974**, *40*, 569-593.
- [7] R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2494-2507.
- [8] B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8923-8930.
- [9] V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. v. Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 51-68.
- [10] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057.
- [11] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 210-216.
- [12] J. E. Moses, A. D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1249.
- [13] B. T. Worrell, J. A. Malik, V. V. Fokin, *Science* **2013**, *340*, 457-460.
- [14] L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15998-15999.
- [15] M. M. Majireck, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8680-8683.
- [16] E. M. Sletten, C. R. Bertozzi, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 666-676.
- [17] H. C. Hang, C. Yu, D. L. Kato, C. R. Bertozzi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2003**, *100*, 14846-14851.
- [18] K. Lang, J. W. Chin, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4764-4806.
- [19] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188-5240.
- [20] E. M. Sletten, C. R. Bertozzi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6974 - 6998.
- [21] V. Hong, N. F. Steinmetz, M. Manchester, M. G. Finn, *Bioconjugate Chem.* **2010**, *21*, 1912-1916.

- [22] C. Uttamapinant, A. Tangpeerachaikul, S. Grecian, S. Clarke, U. Singh, P. Slade, K. R. Gee, A. Y. Ting, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 5852-5856.
- [23] G. Wittig, A. Krebs, *Chem. Ber.* **1961**, 3260-3275.
- [24] J.-F. Lutz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2182 – 2184.
- [25] J. A. P. J. M. Baskin, S. T. Laughlin, N. J. Agard*, P. V. Chang, I. A. Miller, J. A. C. A. Lo, C. R. Bertozzi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*.
- [26] K. Chenoweth, D. Chenoweth, W. A. Goddard, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 5255-5258.
- [27] C. Besanceney-Webler, H. Jiang, T. Zheng, L. Feng, D. S. del Amo, W. Wang, L. M. Klivansky, F. L. Marlow, Y. Liu, P. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8051-8056.
- [28] T. J. D. Castillo, S. Sarkar, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8140-8144.
- [29] H.-W. Frühauf, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 523-596.
- [30] W. P. Fehlhammer, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1599-1678.
- [31] L. Henry, C. Schneider, B. Mützel, P. V. Simpson, C. Nagel, K. Fucke, U. Schatzschneider, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15692-15695.
- [32] C.-W. Chang, G.-H. Lee, *Organometallics* **2003**, *22*, 3107-3116.
- [33] L. Busetto, F. Marchetti, S. Zacchini, V. Zanotti, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1204–1216.
- [34] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [35] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97-102.
- [36] A. Hu, W. Lin, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 455-458.
- [37] S. L. Nongbri, B. Das, K. M. Rao, *J. Organomet. Chem* **2009**, *694*, 3881-3891.
- [38] C. S. Allardyce, P. J. Dyson, *Platinum Metals Rev.* **2001**, *45*, 62-69.
- [39] E. S. Antonarakis, A. Emadi, *Cancer Chemother. Pharmacol.* **2010**, *66*, 1-9.
- [40] K. S. Singh, C. Thöne, M. R. Kollipara, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4222-4231.
- [41] T. Cruchter, K. Harms, E. Meggers, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16682-16689.
- [42] K. S. Singh, W. Kaminsky, *J. Coord. Chem.* **2014**, *67*, 3252-3269.
- [43] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711-1732.
- [44] M. V. Pham, B. Ye, N. Cramer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10610-10614.
- [45] M. A. Scharwitz, I. Ott, Y. Geldmacher, R. Gust, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2299-2309.
- [46] S. Schäfer, I. Ott, R. Gust, W. S. Sheldrick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 3034-3046.

- [47] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, *Inorg. Syn.* **1982**, *21*, 74–78.
- [48] W. Kaim, R. Reinhardt, M. Sieger, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4453-4459
- [49] S. Hohloch, L. Suntrup, B. Sarkar, *Organometallics* **2013**, *32*, 7376-7385.
- [50] S. Eilbacher, BSc thesis, Julius-Maximilians-Universität (Würzburg), **2015**.
- [51] P. Govindaswamy, J. Canivet, B. Therrien, G. Süß-Fink, P. Štěpnička, J. Ludvík, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3664-3675.
- [52] M. Voelkel, BSc thesis, Julius-Maximilians Universität (Würzburg), **2016**.
- [53] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, D. M. Heinekey, *Inorg. Syn.* **1992**, *29*, 228-234.
- [54] J. M. Ernsting, S. Gaemers, C. J. Elsevier, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 721–736.
- [55] M. Herberhold, G.-X. Jin, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Orgmet. Chem.* **1999**, *587*, 252-257.
- [56] A. Takayama, T. Suzuki, M. Ikeda, Y. Sunatsuki, M. Kojima, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 14556-14567.
- [57] A. Yazdani, N. Janzen, L. Banevicius, S. Czorny, J. F. Valliant, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1728-1736.
- [58] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie, Vol. 3*, Wiley-VHC-Verlag, Weinheim, **2001**.
- [59] V. R. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie, Vol. 10*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2009**.
- [60] C. Hanisch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *94*, 165-195.
- [61] Y. Tanaka, S. R. Velen, S. I. Miller, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 3271-3283.
- [62] F. P. Woerner, H. Reimlinger, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1908-1917.
- [63] Autorenkollektiv, *Organikum*, Wiley-VCH-Verlag, **1999**.
- [64] B. König, H. Butenschön, *Organische Chemie*, Wiley-VCH-Verlag, **1999**.
- [65] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [66] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [67] C. B. Hübschle, *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [68] F. Neese, *WIREs: Computational Molecular Science* **2012**, 2571.
- [69] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [70] R. Lalrempuia, H. P. Yennawar, M. R. Kollipara, *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 3661-3678.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation

*„,iClick“-Reaktionen von Ru- und Rh-Azid-Komplexen mit
elektronenarmen Alkinen:
Regioselektivität, Stabilität und Kinetik“*

selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Arbeit weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den

Unterschrift

(Luisa Waag-Hirsch)