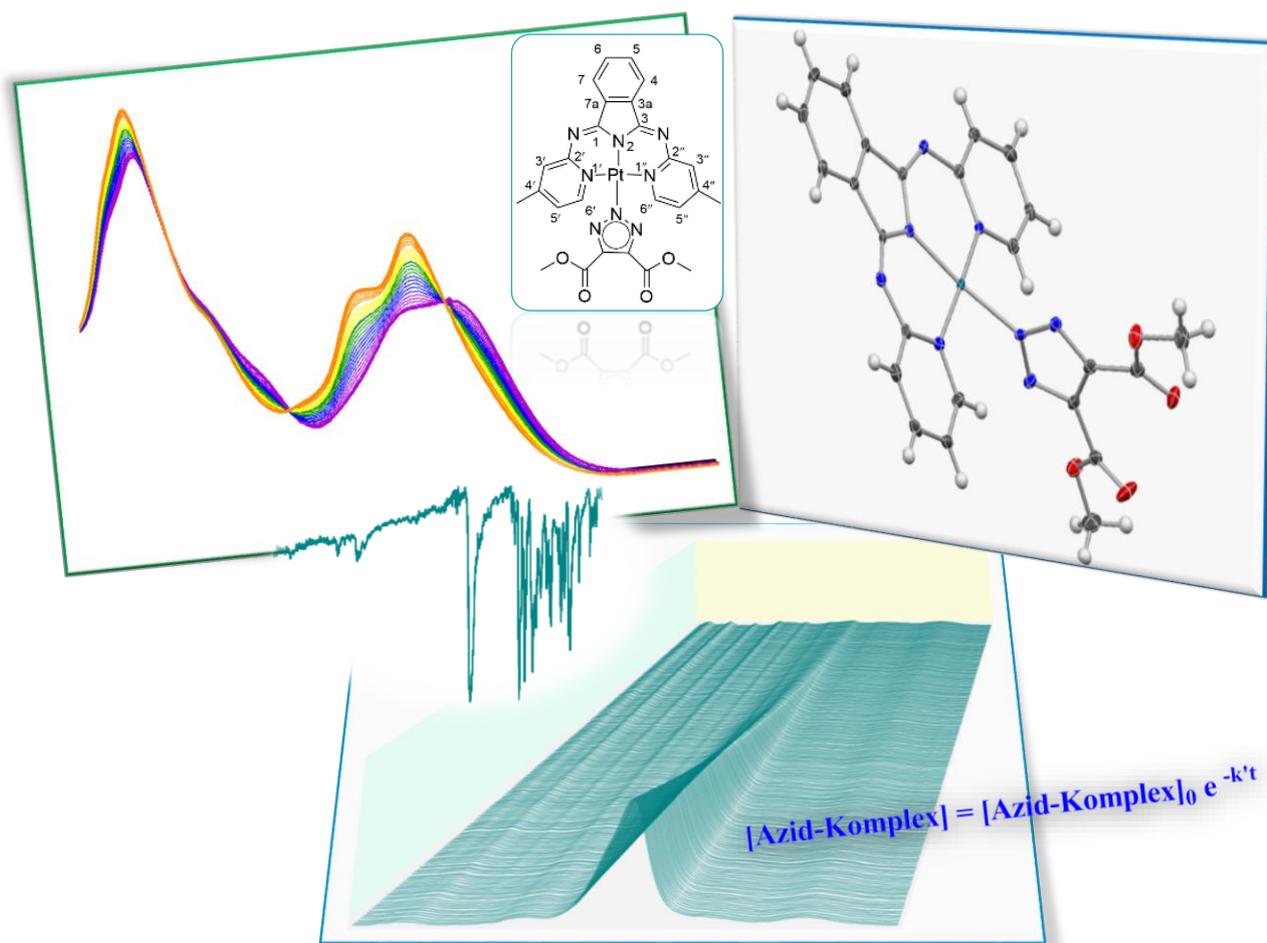


iClick-Reaktionen von Palladium(II)azid- und Platin(II)azid-Komplexen mit tridentaten *N,N,N*-Chelatliganden und elektronenarmen Alkinen



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

vorgelegt von

Nilab Feizy

Würzburg 2018

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Den Menschen fehlt nicht die Kraft. Es fehlt ihnen der Wille.

Victor Hugo

Die vorliegende Arbeit wurde von November 2014 bis Oktober 2018
am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität
Würzburg unter der Leitung von Prof. Dr. Ulrich Schatzschneider angefertigt

Danksagung

Zuerst möchte ich Herrn **Prof. Dr. Ulrich Schatzschneider** meinem Doktorvater für die langjährige Begleitung seit dem Master, für das mir entgegen gebrachte Vertrauen, die jederzeit offene Tür und die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe promovieren zu dürfen danken.

Weiterhin möchte ich **Prof. Dr. Ingo Fischer** für die Bereitschaft danken trotz seines vollen Terminkalenders die Zweitbegutachtung meiner Arbeit zu übernehmen.

Weiterhin danke ich **Dr. Alexandra Friedrich** für die Messung meiner Kristallstrukturen.

Herrn **Dr. R. Bertermann** und Frau **M.-L. Schäfer** danke ich für die Aufnahme der zahlreichen NMR-Spektren.

Für die Durchführung und Bestimmung der Elementaranalysen bedanke ich mich bei Frau **L. Michels** und Frau **S. Timmroth**.

Mein Dank gilt weiterhin dem AK Brixner für den Zugang zu dem IR-Spektrometer im PC-Praktikum. Hierbei bedanke ich mich besonders bei **Hans-Christian Schmitt** (AK Fischer) für die Einführung in das Gerät.

Ich bedanke mich bei **Dominic Graf** für die zahlreich Messung und Auswertung der Massenspektren.

Mein Dank gilt auch **Dr. A. Mansour** für das offene Ohr bei fachlichen Problemen jeglicher Art in Labor.

Der gesamten Arbeitsgruppe Schatzschneider die mich in der Zeit begleitet haben, meinen Dank, insbesondere meiner Laborpartner Kun für die Hilfsbereitschaft ebenso Dominic, Ahmed, Patrick, Viviane, Marvin, Florian, Ayla, Kevin, Matthias, Katinka, Maximilian,... für das angenehme Arbeitsklima.

Ebenso gilt mein besonderer Dank meiner Mutter **Jamila Feizy** und meiner Familie, die mir immer hilfreich zur Seite stehen.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i>
baii	1,3-bis(arylimino)isoindolin
bpy	2,2'-Bipyridin
CuAAC	<i>copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition</i>
cod	1,5-Cyclooctadien
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
DIFO	<i>difluorinated cyclooctyne</i>
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMAD	Dimethylacetylendicarboxylat
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
ESI	Elektrospray-Ionisation
HOMO	<i>highest occupied molecule orbital</i>
iClick	<i>inorganic click</i>
IEDDA	<i>inverse electron demand Diels–Alder reaction</i>
LOMO	<i>lowest unoccupied molecule orbital</i>
NfF	Trimethylsilyltrifluormethansulfonat
SPAAC	<i>strain-promoted alkyne-azide cycloaddition</i>
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Click-Reaktionen.....	1
1.2	Bioorthogonale Chemie.....	5
1.3	iClick-Reaktionen.....	9
2	Motivation	16
3	Ergebnisse und Diskussion	17
3.1	Synthese und Charakterisierung der Liganden.....	17
3.1.1	Synthese und Charakterisierung der baii-Liganden.....	17
3.1.2	Synthese und Charakterisierung von 6',6"-Dimethyl-2',2:6,2"-terpyridin.....	21
3.1.3	Synthese und Charakterisierung von 2,6-Bis(3-pyridazinyl)pyridin.....	34
3.2	Synthese und Charakterisierung der Chlorid-Komplexe.....	48
3.2.1	Synthese und Charakterisierung von [Pd/PtCl ₂ (cod)]	48
3.2.2	Synthese und Charakterisierung der baii-Palladium(II)chlorid- und baii-Platin(II)chlorid-Komplexe.....	51
3.2.3	Synthese und Charakterisierung von [PdCl(terpy ^{CH₃,CH₃)]Cl.....}	55
3.3	Synthese und Charakterisierung der Azid-Komplexe	58
3.3.1	Synthese und Charakterisierung der baii-Palladium(II)azid- und baii-Platin(II)azid-Komplexe	58
3.3.2	Synthese und Charakterisierung von [Pd(N ₃)(terpy ^{CH₃,CH₃)]Cl.....}	63
3.4	iClick-Reaktionen mit Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD)	66
3.4.1	Synthese und Charakterisierung von [Pd/Pt(triazolat ^{COOCH₃,COOCH₃})(L ¹⁻³)].....	66
3.4.2	Synthese und Charakterisierung von [Pd(triazolat ^{COOCH₃,COOCH₃})(L ⁵)]PF ₆	74
3.5	iClick-Reaktionen mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester.....	77
3.5.1	Synthese und Charakterisierung von [Pd/Pt(triazolat ^{CF₃,COOEt})(L ¹⁻³)]	77
3.6	Kinetik der iClick-Reaktion der Palladium(II)azid- und Platin(II)azid-Komplexe.....	83
3.6.1	Untersuchung der Reaktionskinetik mittels IR-Spektroskopie.....	83
3.6.2	Untersuchung der Reaktionskinetik mittels UV/Vis-Spektroskopie	87
4	Zusammenfassung und Ausblick	91
5	Experimenteller Teil	95
5.1	Allgemeine Arbeits- und Messtechniken	95
5.2	Synthesen.....	97
5.2.1	Synthese der Liganden	97
5.2.2	Synthese der Palladium(II)chlorid-Komplexe.....	137
5.2.3	Synthese der Platin(II)chlorid-Komplexe.....	152
5.2.4	Synthese der Palladium(II)azid-Komplexe	164
5.2.5	Synthese der Platin(II)azid-Komplexe	176

5.2.6	iClick-Reaktionen der Palladium(II)azid-Komplexe mit DMAD	185
5.2.7	iClick-Reaktionen der Platin(II)azid-Komplexe mit DMAD	198
5.2.8	iClick-Reaktionen der Palladium(II)azid-Komplexe mit $F_3C-C\equiv C-COOEt$	210
5.2.9	iClick-Reaktionen der Platin(II)azid-Komplexe mit $F_3C-C\equiv C-COOEt$	222
5.2.10	Weitere Synthesen	235
6	Literaturverzeichnis	244
7	Anhang	248

1 Einleitung

1.1 Click-Reaktionen

Seit ihrer Einführung vor etwa 15 Jahren^[1] sind Click-Reaktionen eine unverzichtbare Methode für die Entwicklung von Medikamenten^[2-4] und zogen auch große Aufmerksamkeit bei der bioorthogonalen Markierung auf sich,^[5-8] zum Beispiel in der Funktionalisieren von Viren und Nukleinsäuren oder der Modifizierung von Proteine *in vitro* und *vivo*.^[9-10] Eine sorgfältige Optimierung der Reaktanten hat zu Systemen mit sehr schneller Kopplungskinetik geführt,^[9,11] die die Untersuchung zellulärer Prozesse auf einer Zeitskala von Minuten ermöglicht.^[12] Der Begriff der Click-Chemie wurde 1998 von Sharpless geprägt, damit bezeichnet man die einfache und schnelle Synthese von Zielmolekülen aus kleineren Einheiten. Dieser Begriff wurde 1998 von Sharpless geprägt.^[1,13] Click-Reaktionen müssen verschiedene Anforderungen wie hohe Ausbeute und Modularität sowie Diversität erfüllen. Die Produkte sollen mit hoher Stereospezifität erhalten werden um das Auftreten von Nebenprodukten zu unterbinden und die Reaktionen unter milden Bedingungen mit schneller Kinetik durchführbar sein.^[13] Einige Reaktionen die diese Voraussetzungen erfüllen sind beispielsweise die nukleophile Ringöffnung von Epoxiden und Aziridinen oder die Cycloadditionsreaktionen.^[1,14] Das wichtigste Beispiel ist die 1,3-dipolare Cycloaddition von organischen Aziden mit terminal oder internen Alkinen, deren Reaktionsmechanismus 1960 durch Huisgen aufgeklärt wurde.^[15-16] Daher wird diese Reaktion manchmal auch als Huisgen-Cycloaddition bezeichnet. Die dipolare [3+2]-Cycloaddition erfolgt zwischen einem 1,3-Dipol und einem Dipolarophil und führt zu einem 5-gliedrigen Ring (**Abb. 1.1**).

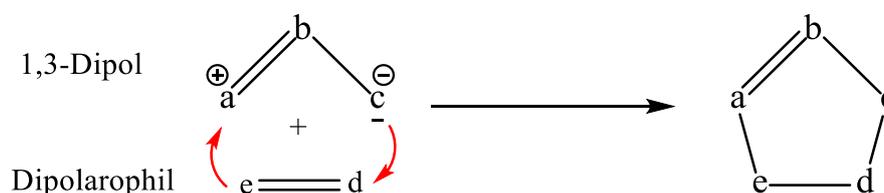


Abb. 1.1: Konzertierte [3+2]-Cycloadditionsreaktion zwischen einem 1,3-Dipol a-b-c und einem Dipolarophil d-e.^[17]

Sie ist ein wichtiger Prozess in der Synthese von fünfgliedrigen Heterozyklen. Es wurden zwei unterschiedliche Mechanismen für die dipolare [3+2]-Cycloaddition vorgeschlagen. Während Huisgen sie als konzertierte pericyclische Cycloaddition beschrieb^[17] wurde von Firestone ein schrittweiser Prozess mit einer Diradikal-Zwischenstufe bevorzugt.^[18] Nach

Einleitung

langer Debatte ist nunmehr der erste Mechanismus allgemein anerkannt.^[19] Die klassische Huisgen-[3+2]-Cycloaddition von Alkinen mit Aziden benötigt erhöhte Temperaturen und führt zu einer 1:1-Mischung aus den regioisomeren 1,4- und 1,5-disubstituierten 1,2,3-Triazolen, sofern unsymmetrisch substituierte Alkine eingesetzt werden. Die Reaktion ist stark exotherm, es muss jedoch auch eine hohe Aktivierungsbarriere für die Änderung des Bindungswinkels vom Alkin zum Triazol überwunden werden (**Abb. 1.2**).^[15,20-21]

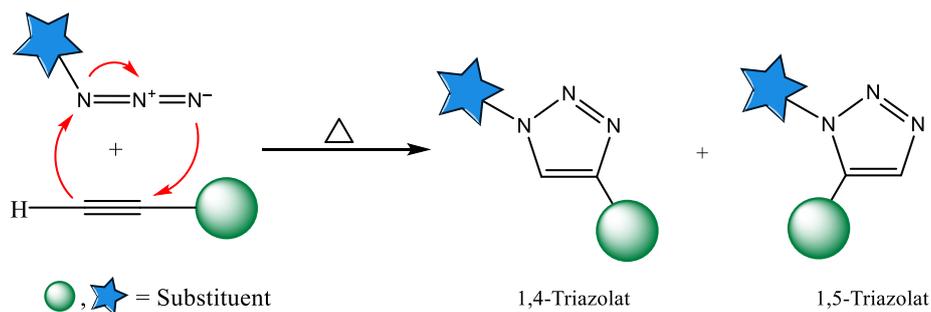


Abb. 1.2: Produkte der thermische Huisgen-1,3-Cycloaddition eines Azids mit einem terminalen Alkin zu 1,2,3-Triazolen. Die nicht-regiospezifische Reaktion führt zu einer 1:1-Mischung der 1,4- und 1,5-Regioisomere.^[13,22]

Für eine erfolgreiche Reaktion ist es wichtig, dass die beteiligten HOMOs und LUMOs ähnliche relative Orbitalenergien besitzen (**Abb. 1.3**). Durch Einführung elektronenschiebender oder elektronenziehender Gruppen kann man die Orbitalenergien des Dipolarophils und des Dipoles gezielt verändern und so die Reaktionskinetik optimieren.^[23-24]

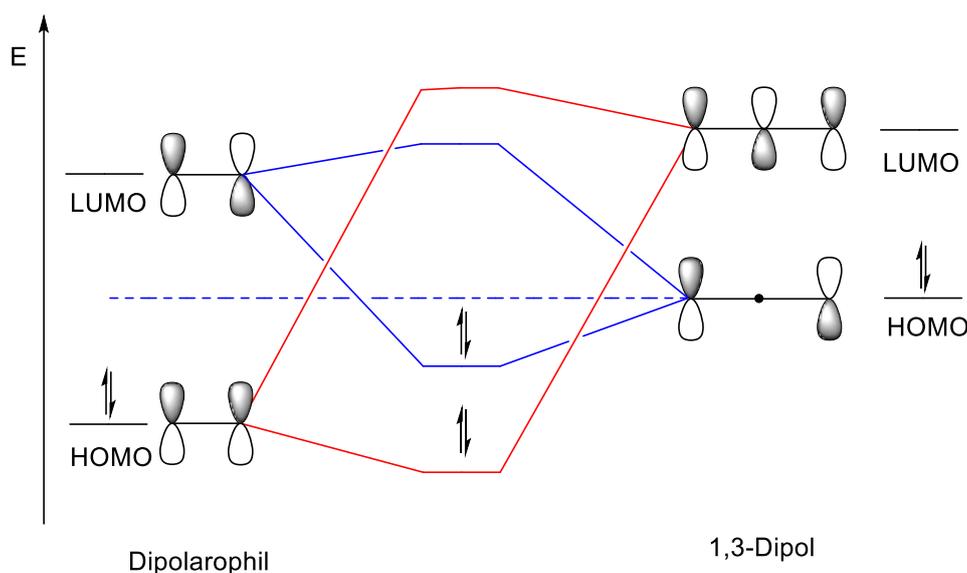


Abb. 1.3: Relativen Orbitalenergien der HOMOs und LUMOs in der Azid-Alkin-Cycloadditionen. Für elektronenreiche 1,3-Dipole und elektronenarme Dipolarophile überlappen $\text{HOMO}_{\text{Dipol}}\text{-LUMO}_{\text{Dipolarophil}}$ (blau), für elektronenarme 1,3-Dipole und elektronenreiche Dipolarophile $\text{LUMO}_{\text{Dipol}}\text{-HOMO}_{\text{Dipolarophil}}$ (rot).^[23]

Die Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) (**Abb. 1.4**) ist eine Weiterentwicklung der von Huisgen beschriebenen thermischen Azid-Alkin-Cycloaddition. In beiden Fällen reagiert ein terminales Alkin mit einem Azid zu einem 1,2,3-Triazol. Diese Variante hat dabei den Vorteil, dass sie regioselektiv ist und bei Raumtemperatur um ein Vielfaches schneller abläuft als die ursprüngliche Huisgen-Reaktion, welche hohe Temperaturen erfordert und nicht regioselektiv ist. Außerdem wird bei der CuAAC selektiv nur das substituierte 1,4-Triazol gebildet. Die Aktivierungsbarriere ist durch den Kupfer(I)-Katalysator herabgesetzt. Die Reaktion ist trotz ihrer schnellen Kinetik für eine Biokonjugation aber nur bedingt geeignet da die Toxizität des Kupfer-Katalysators den Einsatz in lebenden Zellen erschwert.^[25-28] Da die CuAAC in wässrigem Medium sowohl bei niedrigen (0 °C) als auch bei hohen (160 °C) Temperaturen durchführbar und unempfindlich gegenüber Säuren und Basen in einem breiten pH-Bereich von 4 – 12 ist, ist diese Reaktion interessant für die Verwendung in der organischen Synthese sowie der Material- und Oberflächenchemie.^[3,27,29-30]

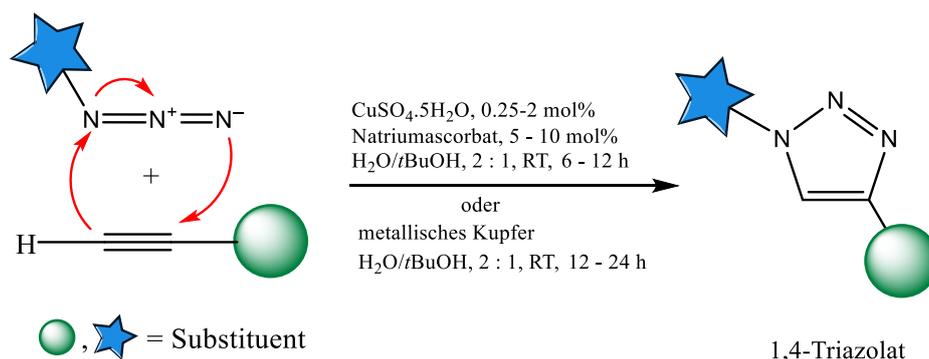


Abb. 1.4: Die Kupfer(I)-katalysierte [3+2]-Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) führt selektiv zum 1,4-Triazolol.^[22,27]

Der Mechanismus ist schrittweise und Aktivierung des Azids und des Alkins erfolgt unter Beteiligung zweier verschiedener Kupferzentren (**Abb. 1.5**). Der erste Schritt ist die Bildung eines Cu(I)-Acetylidkomplexes über eine *side-on*-Koordination des Kupfer-Atoms an dem terminalen Alkin. Nach Freisetzung des Protons wird eine Umlagerung dieses Kupfer-Atom in die *end-on*-Position ermöglicht. Anschließend koordiniert ein zweites Kupfer-Atom *side-on* an das Alkin. Dann bindet dieses σ -gebundene Kupferacetylid das Azid. Nachfolgend wird als ein Übergangszustand ein sechsgliedriger Kupfer-Metallacyclus gebildet. Die Eliminierung eines Kupferatoms und Ringschluss zu einer Triazolyl-Kupfer-Verbindung wird von einer Protonierung gefolgt, welche das Triazol-Produkt eliminiert, wodurch die Rückbildung des Kupfer-Katalysators erfolgt. Hiermit schließt sich der katalytische Zyklus.^[30,31]

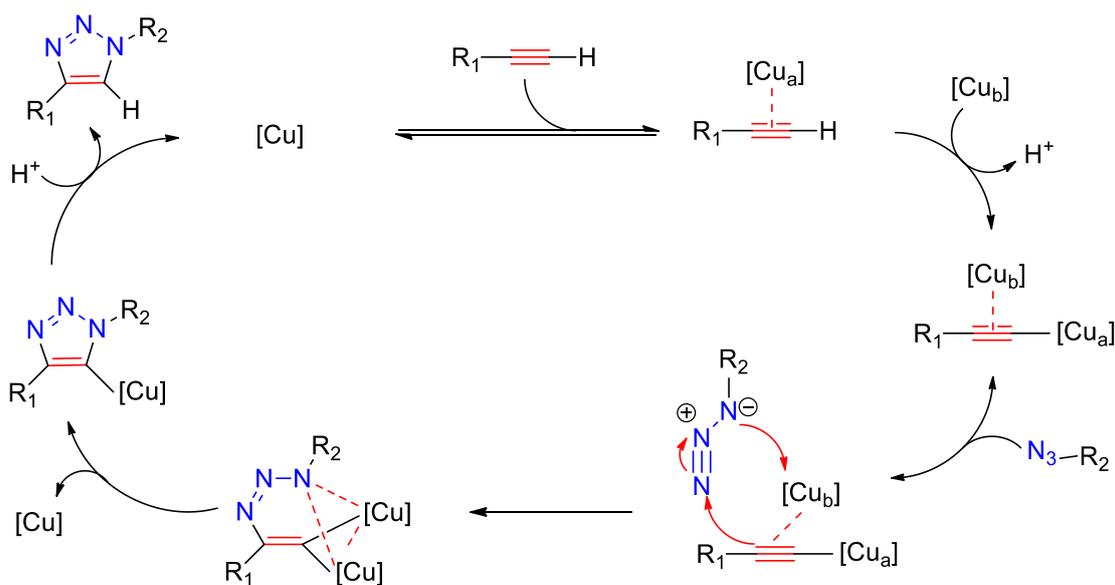


Abb. 1.5: Reaktionsmechanismus der CuAAC über eine dinukleare Zwischenstufe.^[31]

Eine besser biokompatible Variante des Huisgen-Azid-Alkin-Cycloaddition ist die von Bertozzi entwickelte bioorthogonale und Kupfer-freie *strain-promoted alkyne-azide cycloaddition* (SPAAC).^[32] Diese umgeht die Verwendung des toxischen Kupfer(I)-Katalysators indem die Aktivierungsbarriere stattdessen durch den Abbau von Ringspannung und energetischer Absenkung des LUMOs durch Einführung von Fluorsubstituenten herabgesetzt wird.^[33-35] Damit erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum nicht gespannten Alkin deutlich.^[36] Diese kupferfreie bioorthogonale Reaktion erlaubt auch Studien in lebenden Systemen (**Abb. 1.6**).^[32]

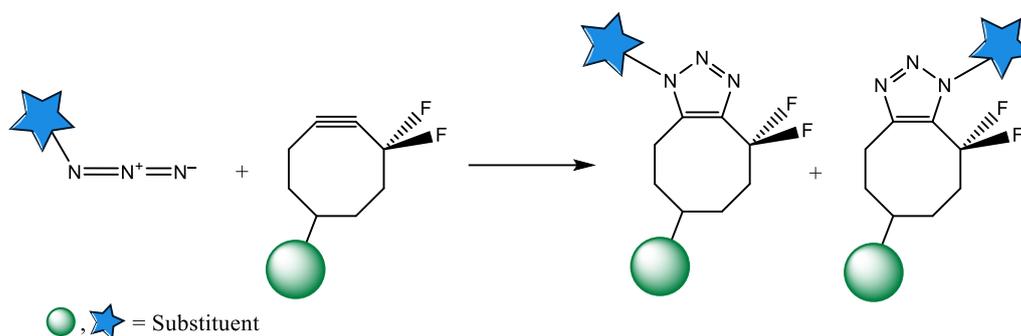


Abb. 1.6: Ablauf der *Strain-promoted alkyne-azide cycloaddition* (SPAAC).^[35]

1.2 Bioorthogonale Chemie

Als bioorthogonale Chemie bezeichnet man chemische Reaktionen die in lebenden Systemen ablaufen können ohne natürliche biochemische Prozesse zu stören.^[37] Dieser Begriff wurde 2003 von Bertozzi geprägt.^[38] Mit Hilfe dieser Technik ist es möglich Zielstrukturen in lebenden Zellen und sogar Organismen wie beispielsweise Mäusen oder Zebrafischen sichtbar zu machen^[37] und die Verteilung von Biomolekülen wie Proteinen^[39] und Lipiden^[40] zu analysieren. Bioorthogonale Reaktionen erfolgen in der Regel in zwei Schritten: zuerst wird ein zelluläres Substrat, zumeist Metabolite oder Enzyminhibitoren, mit einer bioorthogonalen funktionellen Gruppe als chemischem Reporter modifiziert und in die Zelle eingeführt. Dieser darf die Struktur des Substrats nicht zu stark verändern und damit Auswirkungen auf seine Bioaktivität haben. Dann wird ein Marker der eine komplementäre funktionelle Gruppe enthält, in die Zelle eingeführt um mit dem Substrat ein funktionelles Addukt zu bilden. Dieses kann dann mit verschiedenen Bildgebungsmethoden oder Massenspektrometrie identifiziert werden kann. Bioorthogonale Reaktionen müssen eine Reihe von Anforderungen erfüllen:

Einleitung

- sie sollten selektiv nur zwischen chemischen Reporter und komplementären funktionellen Gruppen erfolgen um Nebenreaktionen mit bioaktiven Stoffen zu vermeiden
- die reaktiven Partner und die resultierende Verknüpfung dürfen die native chemische Funktionalität des Organismus nicht stören
- die Verknüpfung sollte stabil und inert gegenüber anderen biologischen Reaktionen sein
- die Reaktion sollte so schnell ablaufen, dass eine kovalente Verknüpfung erfolgt bevor die Probe metabolisiert wird
- die Reaktionspartner sollten nicht toxisch sein und unter physiologischen Bedingungen (wässriges Medium, pH 7 und Körpertemperatur) reagieren^[38]

Reaktionen wie die 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen Aziden und Cyclooctinen,^[41] Nitronen und Cyclooctinen,^[42] die Tetrazin-Ligation,^[43] aber auch Isonitril-basierte Click-Reaktionen erfüllen diese Anforderungen den Bioorthogonalität.

Die Staudinger-Ligation, entwickelt von Bertozzi, basiert auf der klassischen Staudinger-Reaktion von Aziden mit Triarylphosphinen. Sie stellte das erste Beispiel einer bioorthogonalen Reaktion dar und konnte erfolgreich in lebenden Zellen und Mäusen angewendet werden. Die Azidgruppe ist auf Grund ihrer geringen Größe, kinetischen Stabilität und Abwesenheit in biologischen Systemen besonders für bioorthogonale Reaktionen geeignet. Sie wirkt als weiches Elektrophil und reagiert daher bevorzugt mit weichen Nucleophilen wie Phosphinen. Dies steht im Gegensatz zu den meisten biologischen Nucleophilen welche typischerweise hart sind. Außerdem treten Phosphine ebenfalls nicht natürlich in lebenden Systemen auf. Das nucleophile Phosphin greift das Azid an dem elektrophilen terminalen Stickstoff an. Über einen viergliedrigen Übergangszustand wird Distickstoff freigesetzt und anschließend die Aza-Ylid-Zwischenstufe als stabiles Produkt im Gegensatz zur nicht modifizierten Version der klassischen Staudinger-Reaktion abgefangen. Die folgende Zwischenstufe wird dann durch Hydrolyse in eine ebenfalls stabiles Amid-Produkt umgewandelt (**Abb. 1.7**).^[37]

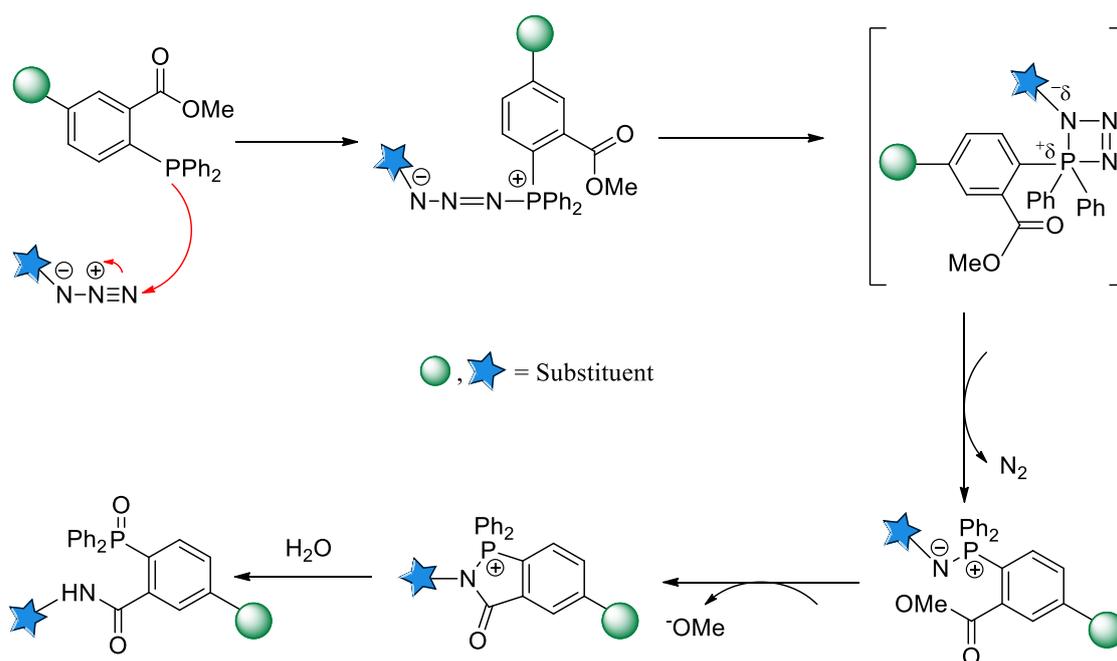


Abb. 1.7: Mechanismus der Staudinger-Ligation zwischen einem Azid und einem methoxycarbonylsubstituierten Triphenylphosphin-Derivat unter Bildung einer stabilen Amidbindung.^[44]

Eine schnellere Ligationschemie ermöglicht den Aufbau komplexer Biomaterialien auch bei hoher Verdünnung. Letztendlich sollen schnelle Biokonjugationsreaktionen den intrazellulären Aufbau von Molekülstrukturen erleichtern, die zu groß sind, um Zellmembranen zu durchdringen. Im Gegensatz zur Diels-Alder-Chemie mit normalem Elektronenbedarf konnten Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf bis vor einigen Jahren nicht auf die Biokonjugation angewendet werden. Tetrazine sind reaktive Diene für Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf also der Reaktion eines elektronenarmen Diens und elektronenreichen Dienophils (*inverse electron demand Diels-Alder reaction* oder IEDDA). Dabei entsteht Stickstoff als einziges Nebenprodukt. Im Jahr 1990 beschrieb Sauer die Kinetik von elektronenarmen Tetrazinen mit einer Reihe von Dienophilen und zeigte, dass ihre Reaktion mit gespannten Alkenen außergewöhnlich schnell ist. Das reaktivste Dienophil ist *trans*-Cycloocten, das um siebenmal reaktiver ist als *cis*-Cycloocten. In protischen Lösemitteln findet eine Umlagerung statt und isomerisiert zum resultierendem Endprodukt A' (**Abb. 1.8**).^[43,45-47]

Einleitung

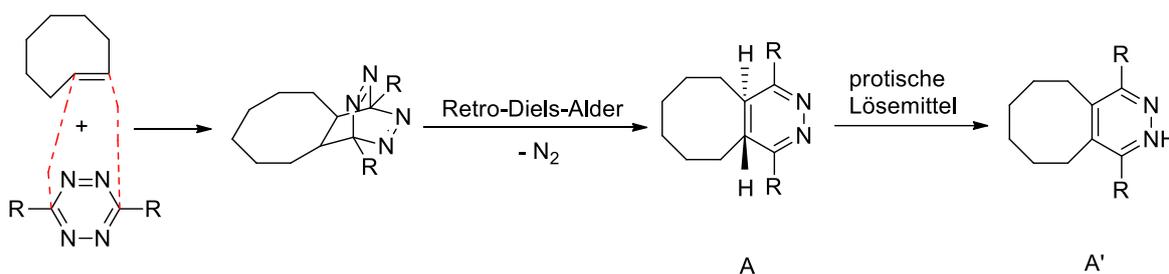


Abb. 1.8: Reaktion zwischen elektronenarmen Tetrazinen und *trans*-Cycloocten als reaktiven Dienophil.^[43]

Diese Bedingungen konnten jedoch nicht direkt auf die Biokonjugation übertragen werden, weil Tetrazine sofort mit Wasser reagieren. Erst einige Jahre später wurden in einer Studie über substituierten *S*-Tetrazinen für die bioorthogonale Reaktivität geeignete Derivate von 3,6-Diaryl-*s*-tetrazine identifiziert. Die Praktikabilität der Tetrazin-Ligation konnte dann durch einen einfachen Zugang zu den Ausgangsmaterialien erweitert und eine neue Methode zur Biokonjugation basierend auf der Diels-Alder-Chemie mit Inversem Elektronenbedarf (IEDDA) beschrieben werden. Diese Reaktionen verlaufen sehr schnell und tolerieren einen breiten Bereich an biologischer Funktionalitäten (**Abb. 1.9**).^[43,48-49] Ihre Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung ($k_2 = 2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ist im Vergleich zur spannungsinduzierten Azid-Alkin-Cycloaddition (SPAAC) von Verbindungen der ersten Generation wie Difluorcyclooctin (DIFO) ($k_2 = 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) um 2×10^4 größer und im Vergleich zu Staudinger-Ligation ($k_2 = 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) um 2×10^6 größer.^[9]

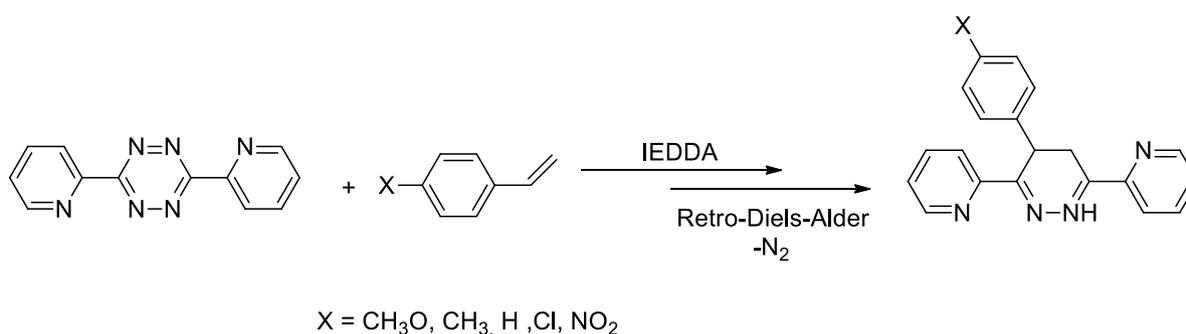


Abb. 1.9: Reaktion zwischen Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin und einem substituierten Styrol als Beispiel für eine *inverse electron demand Diels–Alder reaction* (IEDDA).^[49]

In der bioorganischen Chemie werden die zuvor beschriebenen Reaktionen wie die Kupfer-katalysierte und spannungsinduzierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC und SPAAC), die Staudinger- und Tetrazin-Ligation auf Grund ihrer Bioorthogonalität am häufigsten verwendet. Während diese Reaktionen auch in der Ligandenperipherie von

Metallkomplexen angewendet werden können, ist über Biokonjugationsreaktionen direkt in der inneren Koordinationssphäre eines Metallzentrum wesentlich weniger bekannt.^[50-53]

1.3 iClick-Reaktionen

Der Begriff der iClick-Reaktion (*inorganic click reaction*) wurde erstmals von Veiges für die anorganische Version einer 1,3-dipolaren Huisgen-Cycloaddition zwischen einem Metallazid-Komplex wie Triphenylphosphingold(I)azid und Triphenylphosphingold(I)phenylacetylid unter Bildung eines dinuklearen Goldkomplex eingeführt (Abb. 1.10). Die Cycloaddition koordiniertes Azidgruppen mit Alkinen führt zu Triazol-Komplexen.^[54] Die Heterozyklen finden vor allem in der pharmazeutischen Chemie zahlreiche Anwendungen.^[55-56] So wurden beispielsweise Peptidkonjugaten durch Umsetzung von Goldazid-Komplexe mit Alkin-funktionalisierten Peptiden synthetisiert. Die Behandlung von menschlichen Brustkrebszellen mit solchen Triazol-verknüpften Au(I)-Peptidkonjugaten führt nach 12 h zu einem Zusammenbruch essentieller Zellfunktionen und schließlich zum Zelltod.^[57]

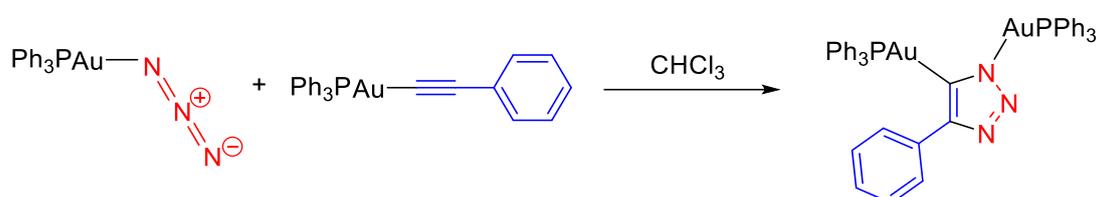


Abb. 1.10: iClick-Reaktion zwischen einem Metall-koordinierten Azid und Triphenylphosphingold(I)phenylacetylid führt zu 4-Phenyl-1,5-bis-triphenylphosphingold(I)-1,2,3-triazolats.^[58]

Abbildung 1.11 zeigt die Analogien und Unterschiede zwischen iClick- und CuAAC-Reaktionen. Während die CuAAC-Reaktion normalerweise disubstituierte 1,4-Triazole liefert, werden in iClick-Reaktionen zwischen Metall-koordinierten Aziden und Alkinen 1,4,5-substituierte Triazole gebildet.

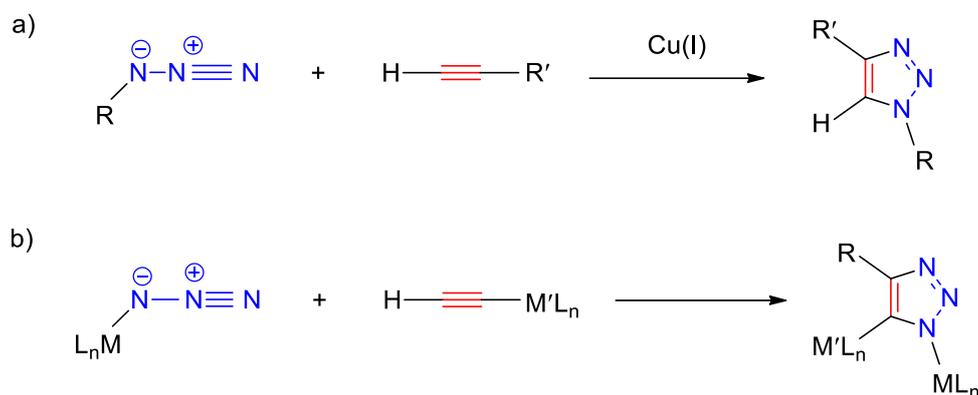


Abb. 1.11: a) Die CuAAC zwischen einem Organoazid und einem Alkin liefert 1,4-Triazole, b) die [3+2]-Cycloaddition zwischen einem Metall-koordinierten Azid und einem Alkin liefert dagegen 1,4,5-Triazolot-Komplexe.^[58]

Abbildung 1.12 zeigt das Potenzial der Reaktion von Dialkynen bzw. Bis(alkinyl)-Komplexen mit Organoazid-Verbindungen bzw. Metallazid-Bausteinen für den Aufbau komplexer Materialien. Während die CuAAC zu 4,4'-verbrückten Bis(triazolat)-Komplexen führt, liefert die iClick-Reaktion heterotrimetallische Verbindungen. Auf diesem Weg können so leicht multimetallische Systeme hergestellt werden.^[58]

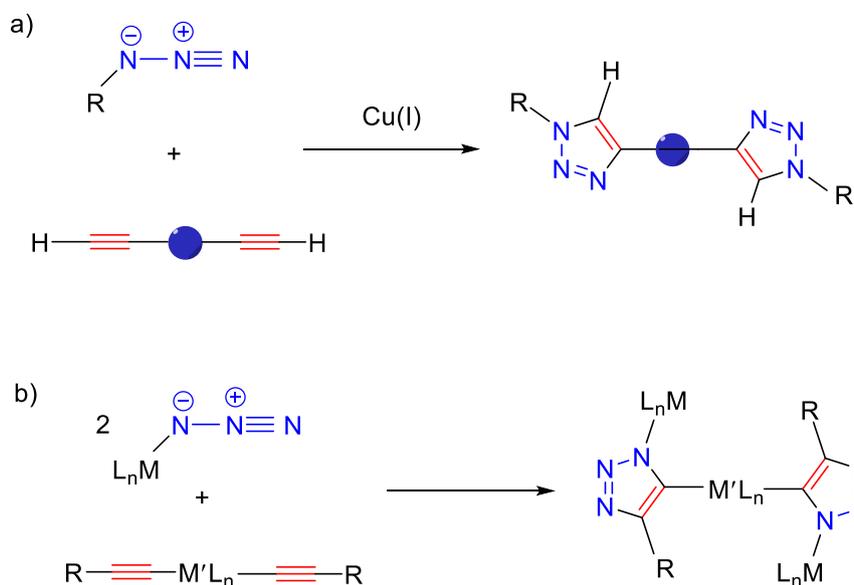


Abb. 1.12: a) Verbrückte Bis(triazolat)-Metallkomplexe und b) heterotrinukleare Metallkomplexe als Produkte der CuAAC- bzw. iClick-Reaktion von Bisalkynen mit Aziden.^[58]

Auf der Grundlage der bekannten Reaktivität von Metallazid-komplexen mit elektronenarmen Alkynen wurden in den vergangenen Jahren durch Verwendung solcher anorganischer Click-

Reaktionen (iClick) einige bioaktive Dendrimer- und Peptidkonjugate hergestellt.^[50,59-62] Die Arbeitsgruppe Schatzschneider hat gezeigt, dass der Anwendungsbereich dieser Methode nicht auf Gold(I)azid-Komplexe beschränkt ist. Zum Beispiel wurde in der Gruppe die Kinetik und Reaktivität einer Reihe von Rhodium(III)azid-Halbsandwichkomplexen der allgemeinen Formel $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})]^+$ untersucht, in denen R entweder eine elektronenziehende (COOCH_3) oder eine elektronenschiebende (OCH_3) funktionelle Gruppe in der 4,4'-Position des Bipyridin-Liganden ist (**Abb. 1.13**), wobei jedoch Stabilität stark von der 4,4'-Substituent am 2,2'-Bipyridin-Liganden abhängt. Diese erhöht sich in der Reihenfolge $\text{COOCH}_3 < \text{H} < \text{OCH}_3$. Folglich konnte für den Komplex mit dem COOCH_3 -Substituenten kein stabiles Produkt isoliert werden. Die Cycloaddition mit dem elektronenarmen Alkin 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester ist leicht mit ^{19}F NMR-Spektroskopie zu verfolgen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch elektronenschiebende Gruppen beschleunigt. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist ein entscheidender Faktor, wenn diese Systeme in der Inorganic Chemical Biology eingesetzt werden sollen,^[63] da Markierungsreaktionen schneller als die interessierenden biologischen Prozess ablaufen müssen.^[50]

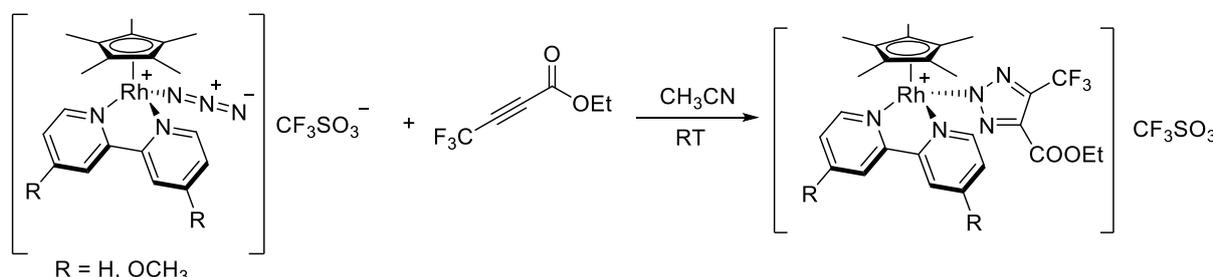


Abb. 1.13: Synthese von Rhodium(III)triazolat-Komplexen durch katalysatorfreie iClick-Reaktion von Rhodiumazid-Komplexen mit elektronenarmen Alkinen.^[50]

Ein anderes Beispiel ist die iClick-Reaktion von $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{bpy})(\text{CO})_3]$ mit 2,3-disubstituiertem Oxanorbornadien, einem maskierten bzw. geschützte Alkin-Derivat Alkins, bei Raumtemperatur (**Abb. 1.14**). Allgemein sollen bei Azid-Alkin-Cycloadditionen Alkine mit stark elektronenziehenden Substituenten wie Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) verwendet werden um eine Kupplung unter milden Bedingungen zu gewährleisten, solche Systeme sind aber sehr empfindlich gegenüber Michael-Additionen mit biogenen Nucleophilen wie Thiolen und Aminen, die in biologischen Systemen sehr häufig vorkommen. Durch die Maskierung wird diese Addition verhindert. Synthetisch können solche maskierten Alkinen leicht durch Diels-Alder-Reaktion von substituierten Alkinen mit Furanen erhalten werden.^[64]

Einleitung

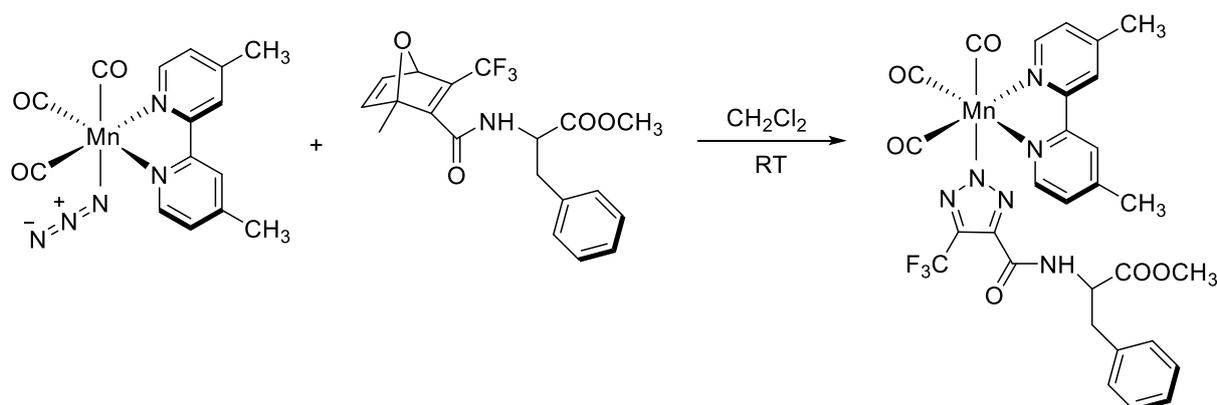


Abb. 1.14: Katalysatorfreie iClick-Reaktion von [Mn(N₃)(bpy)(CO)₃] mit einem 2,3-disubstituiertem Oxanorbornadien zu einem Phenylalanin-Biokonjugat.^[64]

In der Arbeitsgruppe wurde auch der Einfluss der Variation von Metallzentrum und Alkin auf die Geschwindigkeit der iClick-Reaktion untersucht. Dafür wurden zwei isoelektronische und isostrukturelle Molybdän(II)azid- und Wolfram(II)azid-Komplexe hergestellt und deren iClick-Cycloaddition mit verschiedenen elektronenarme Alkine wie Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) und 4,4,4-Trifluorbut-2-insäureethylester untersucht (**Abb. 1.15**). Insbesondere ¹⁹F NMR-Studien mit dem letztgenannten Kupplungspartner ermöglichen die Identifizierung der N1-gebundenen Triazolot-Spezies, die zunächst aus dem terminal koordinierten Azid-Liganden bilden werden sollte.^[65] Alle bisher strukturell charakterisierten iClick-Produkte mit Substituenten in der 4- und 5-Position des Triazolatrings sind N2-koordiniert, da dieses Isomer thermodynamisch stabiler ist und das kinetische N1-Produkt zum N2-Triazolot isomerisiert. Die Bildung des N2-gebundenen Heterozyklus ist auf die geringere sterische Hinderung zurückzuführen.^[60,66-67] Es sind zwar auch einige N1-gebundenen Strukturen bekannt, möglicherweise ist diese Koordination aber durch sterisch Hinderung der Substituenten begründet.^[68]

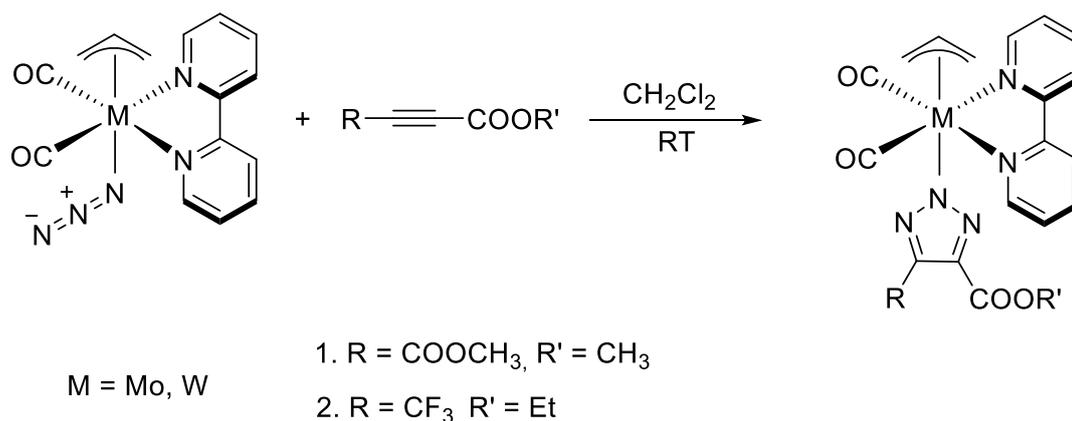


Abb. 1.15: Synthese von Molybdän- und Wolframtriazolat-Komplexe durch katalysatorfreie iClick-Reaktion der entsprechenden Azid-Komplexe mit elektronenarmen Alkinen.^[65]

Die Arbeitsgruppe Sadler hat bei ihrer neuen Arbeiten photoaktivierbare Platin(IV)azid-Komplexe wie *trans, trans, trans*-[Pt(N₃)₂(OH)₂(py)₂] synthetisiert, die in Abwesenheit von Licht inert sind, bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht aber eine starke Zytotoxizität gegenüber Krebszelllinien zeigen.^[69] Der Mechanismus des Zelltods ist vermutlich auf die Bildung Azid-Radikalen und Nitrenen sowie Singulett-Sauerstoff zurückzuführen.^[70-71] Es ist aber nicht klar, ob beide Azidgruppen für die photocytotoxische Wirkung notwendig sind. Die Synthese zu diesen Komplexen beinhaltet die Oxidation einer Platin(II)-Vorstufe mit Wasserstoffperoxid zu der Platin(IV)-Verbindung. Dieser Schritt ist jedoch mit einer Reihe von empfindlichen funktionellen Gruppen unverträglich. Die Fähigkeit eine oder beide Azidgruppen am Platin(IV)-Zentrum durch eine iClick-Reaktion zu derivatisieren bietet deshalb eine Weg zu einer Vielzahl von Funktionen und die Reaktion selbst ist biokompatibel. Sie kann zur Herstellung von Platin(IV)monoazid-komplexen verwendet werden. Die iClick-Reaktion von *trans, trans, trans*-[Pt(N₃)₂(OH)₂(py)₂] stellte das erste Beispiel einer iClick-Reaktion von Platin(IV)azid-Komplexen dar (**Abb. 1.16**).^[72]

Einleitung

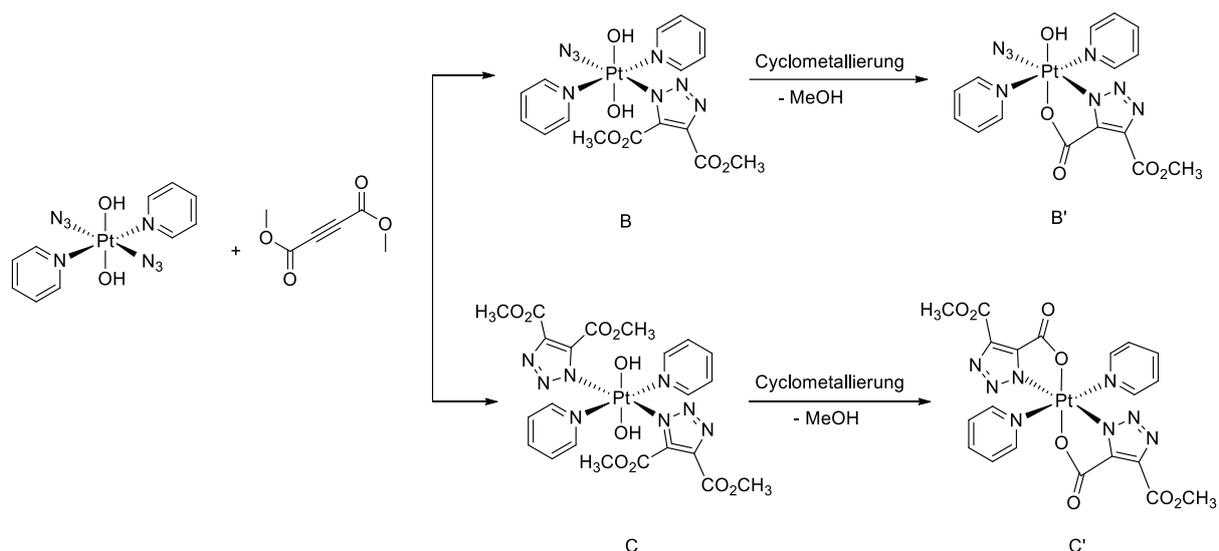


Abb. 1.16: iClick-Reaktion von *trans, trans, trans*-[Pt(IV)(N₃)₂(OH)₂(py)₂] mit DMAD.^[72]

Die Reaktion findet unter milden Bedingungen in Abwesenheit eines Katalysators statt, was die Modifikation von Liganden ermöglicht, die bereits an ein Metallzentrum koordiniert sind. Unter ähnlichen Bedingungen ist die Reaktion von *trans, trans, trans*-[Pt(N₃)₂(OH)₂(py)₂] mit DMAD halbso schnell wie die Reaktion des quadratisch-planaren Komplexes [Pt(N₃)₂(py)₂] mit DMAD. Hier wurde die iClick-Reaktion mit einer Reihe von internen und terminalen Alkinen wie Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD), Diethylacetylendicarboxylat (DEACD), Dibenzocyclooctyn-amin (BCN) und N-[(1R,8S,9s)-bicyclo[6.1.0]non-4-yn-9-ylmethoxy-carbonyl]-1,8-diamino-3,6-dioxaoctan (DBCO) durchgeführt. Der Platin(IV)azid-Komplex zeigte dagegen keine Reaktivität gegenüber diesen Alkinen (**Abb. 1.17**).^[72]

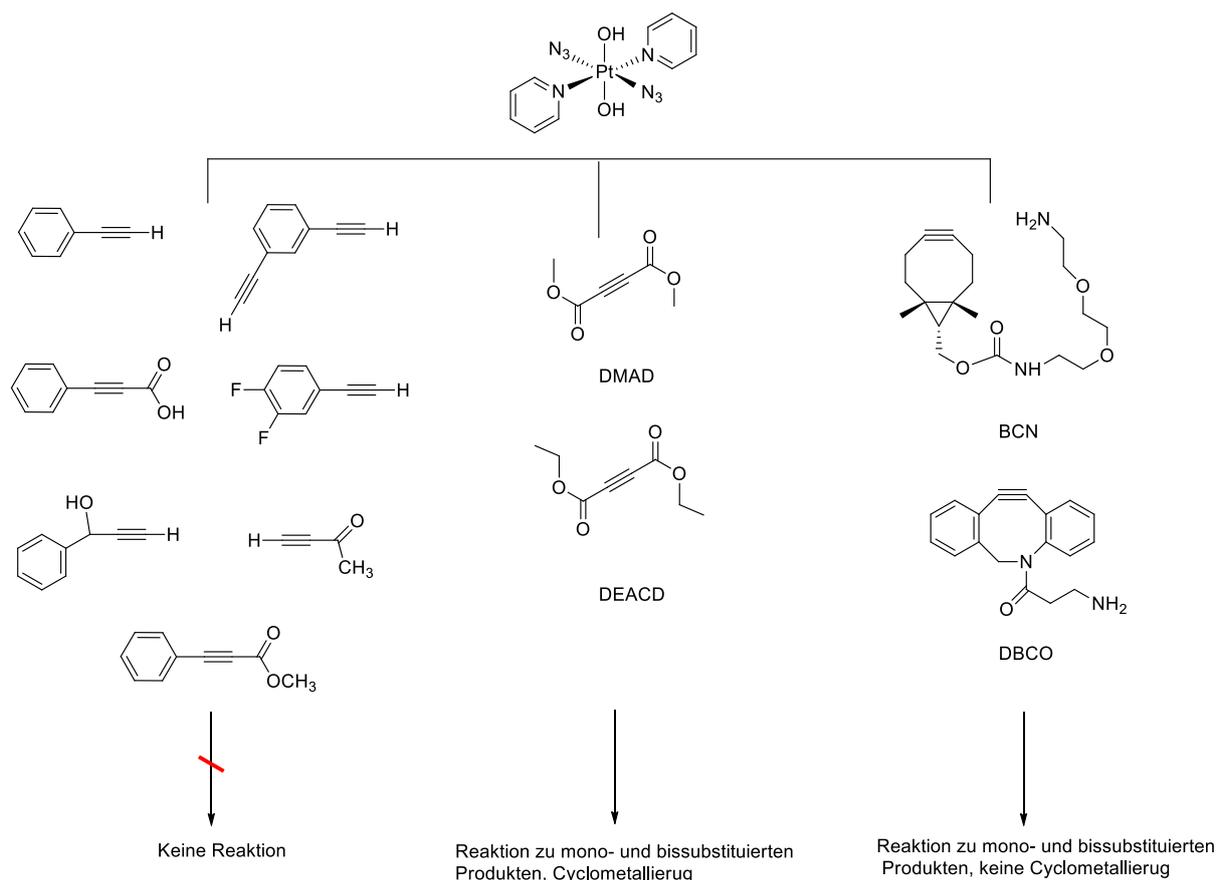


Abb. 1.17: Reaktivität von *trans,trans,trans*-[Pt(IV)(N₃)₂(OH)₂(py)₂] mit einer Reihe von internen und terminalen Alkinen.^[72]

Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Alkine nicht ausreichend elektronenarm für die iClick-Reaktion sind. Bei der iClick-Reaktion mit DMAD und DEACD cyclisiert das Platin-Atom mit dem neuen Triazol-Liganden über die Estergruppe bzw. findet eine Cyclometallierung statt, wobei Methanol verdrängt wird (**Abb. 1.17**). Der analoge Platin(II)azid-Komplex *trans*-[Pt(N₃)₂(py)₂] zeigt diese Reaktivität dagegen nicht. Der ursprüngliche Komplex B ist durch HPLC in Spuren als [B+Na]⁺-Addukt nachgewiesen aber nicht isoliert worden. Das cyclometallierte Derivat B' ist nach der Isolierung dagegen stabil in D₂O. Während die Verwendung elektronenziehender Gruppen eine effektive Strategie zur Beschleunigung kupferfreier Cycloadditionen darstellt, führt für Platin(IV)-Komplexe die Nähe dieser reaktiven Gruppen zum Platin-Zentrum zu Folgereaktion. Die *strain-promoted alkyne-azid cycloaddition* (SPAAC) sollte daher als vielversprechende alternative Strategie untersucht werden.^[72]

2 Motivation

In der bioorganischen Chemie werden Reaktionen wie die Kupfer-katalysierte und spannungsinduzierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC und SPAAC), die Staudinger- und Tetrazin-Ligation auf Grund ihrer Bioorthogonalität am häufigsten verwendet. Während diese Reaktionen auch in der Ligandenperipherie von Metallkomplexen angewendet werden können, ist über Biokonjugationsreaktionen direkt in der inneren Koordinationssphäre eines Metallzentrum viel weniger bekannt. Dabei ist die Geschwindigkeit der Reaktion ein entscheidender Faktor, wenn diese Systeme für Untersuchungen in der chemischen Biologie eingesetzt werden sollen, da die Markierungsreaktion schneller als die zu untersuchenden biologischen Prozesse ablaufen muss. Das Ziel der vorliegenden Arbeit waren die Untersuchung der iClick-Reaktionen von Palladium(II)azid- und Platin(II)azid-Komplexe der allgemeinen Formel $[M(N_3)(L)]^+$ und $[M(N_3)(L)]$. Hierzu sollten verschiedene tridentate *N,N,N*-Chelatliganden verwendet werden. Die Chelatoren 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolin (**HL**¹), 1,3-Bis(4-methyl-2-pyridylimino)isoindolin (**HL**²), 1,3-Bis(5-methyl-2-pyridylimino)isoindolin (**HL**³) und 1,3-Bis(6-methyl-2-pyridylimino)isoindolin (**HL**⁴) unterscheiden sich nur in Bezug auf die Position von Methylgruppen in den Pyridinringen. Fünfte verwendete tridentate *N,N,N*-Chelatligand bzw. 6',6''-Dimethyl-2',2':6,2''-terpyridin (**L**⁵) hat im Vergleich zu den Terpyridine jeweils eine Methylgruppe in der Nachbarschaft von Stickstoffen am äußeren Pyridinringen und 2,6-Bis(3-pyridazinyl)pyridin (**L**⁶) hat im Vergleich zu den Terpyridine am terminalen Ringen zwei zusätzlichen Stickstoffatome in der 2',2''-Positionen. Zuerst werden *N,N,N*-Chelatliganden an der Palladium(II)- und Platin(II)-Einheit koordiniert. Der ursprüngliche Chloridligand sollte durch Reaktion mit Natriumazid ausgetauscht werden und anschließend durch die iClick-Reaktion mit Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) bzw. 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester das Triazol-Produkt erhalten werden. Abhängig vom Chelatliganden sollten so kationische und neutrale Komplexe hergestellt werden. Hier sollte insbesondere die Untersuchung des sterischen Einflusses der Methylgruppe in den Pyridinringen der *N,N,N*-Chelatoren sowie Variation der Metallzentrum und Alkin auf der Geschwindigkeit der iClick-Reaktionen bzw. auf der Synthese und Kristallstruktur der Triazol-Komplexe untersucht werden. Für die Bestimmung der Geschwindigkeit der iClick-Reaktionen sollten zwei verschiedene analytische Methoden, die zeitaufgelöster IR- und UV/Vis-Spektroskopie in Lösung verwendet werden. Damit findet die iClick-Reaktion in einem geschlossenen System statt und sehr kurze Zeitintervalle der Messung möglich sind.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Charakterisierung der Liganden

3.1.1 Synthese und Charakterisierung der biii-Liganden

Die 1,3-Bis(arylimino)isoindolin-Liganden **HL**¹ bis **HL**⁴ sind tridentate *N,N,N*-Chelatoren, die sich nur in Bezug auf die Position der Methylgruppen in den Pyridinringen unterscheiden. Dies sollte die Untersuchung des sterischen Einflusses der Methylgruppe auf die Kinetik der iClick-Reaktionen der Palladium/Platinazid(II)-Komplexe ermöglichen. Sie bevorzugen die meridionale Koordination in quadratisch-planare Palladium/Platin(II)-Komplexe. Im Gegensatz zu den zwei anderen verwendeten Liganden sind diese Liganden deprotonierbar. Kombiniert mit einem monoanionischen Triazolot an einem zweiwertigen Metallzentrum sind dann neutrale Metall-Komplexe zu erwarten. Die Synthese der Liganden^[73-74] erfolgte über eine literaturbekannte einstufige Prozedur und ist exemplarisch für **HL**¹ in Abbildung 3.1 gezeigt.

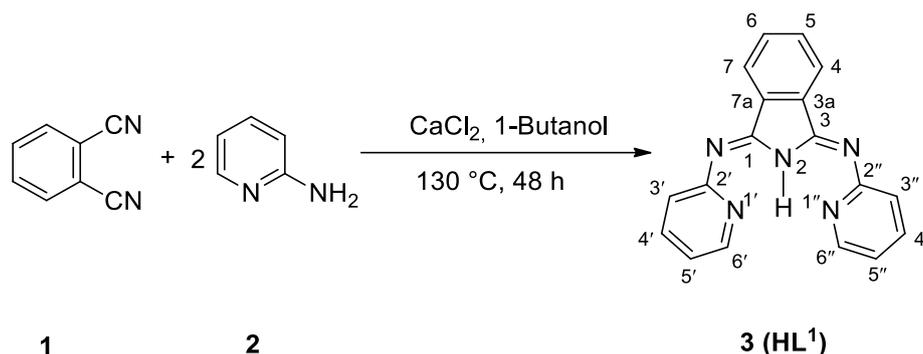


Abb. 3.1: Synthese von 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolin **HL**¹.

Dafür wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 1,2-Dicyanobenzol **1** und 2-Aminopyridin **2** mit Calciumchlorid für 48 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fiel ein grüner kristalliner Niederschlag aus. Nach Umkristallisation aus Ethanol/Wasser konnte **3** (**HL**¹) als grüne Nadeln in einer Ausbeute von 59% isoliert werden. Im ¹H NMR-Spektrum von **HL**¹ (**Abb. 3.2**) findet man ein schwaches und breites Singulett bei 13.98 ppm mit einer Intensität von 1H. Im aromatischen Bereich sind insgesamt sechs Signale entsprechend 6×2H zu finden, zwei Dubletts vom Dublett vom Dublett bei 8.62 und 7.12 ppm, zwei Multipletts bei 8.08 und 7.66 ppm, ein Pseudo-Dublett vom Triplet bei 7.77 ppm und ein Dublett bei 7.46 ppm. Das schwache und breite Singulett bei 13.98 ppm ist der NH-Einheit zuzuordnen. Die Verbreiterung des Signals ist auf einen schnellen Austausch mit Deuterium aus dem Lösemittel zurückzuführen. Das am stärksten tiefverschobene ddd-Signal bei 8.62 ppm

Ergebnisse und Diskussion

stammt von den H6'/H6"-Protonen der beiden äquivalenten Pyridinringe, da diese sich in Nachbarschaft zu den Stickstoffatomen befinden. Das Signal wird durch 3J -, 4J - und 5J -Kopplungen mit den H5'/H5"-, H4'/H4"- und H3'/H3"-Wasserstoffatomen in ein Dublett vom Dublett vom Dublett aufgespalten. Das zweite ddd-Signal bei 7.12 ppm gehört zu den H5'/H5"-Protonen, das durch unterschiedlich große 3J -Kopplung zu H6'/H6" und H4'/H4" und sowie ein 4J -Kopplung zu den H3'/H3"-Wasserstoffatomen aufgespalten wird. Die zwei Multipletts bei 8.08 und 7.66 ppm stammen von den H4'/H7- und H5'/H6-Protonen des Isoindols. Das Pseudo-Dublett von Tripletts bei 7.77 ppm ist den H3'/H3"-Protonen zuzuordnen, die mit den H4'/H4"-, H5'/H5"- und H6'/H6"-Wasserstoffatomen koppeln. Das Dublett bei 7.46 ppm gehört zu den H4'/H4"-Protonen. Das Signal wird durch 3J -Kopplung mit den H3'/H3"-Wasserstoffatomen in ein Dublett aufgespalten. Die weitere 3J - und 4J -Kopplung ist schwach und die Aufspaltung nicht vollständig aufgelöst ist. In den ^1H NMR-Spektren von **HL**², **HL**³ und **HL**⁴ sind in analoger Weise ein Signal für die NH-Einheit zu finden, im aromatische Bereich aber nur fünf Peaks, zusätzlich jedoch ein weiteres Signal im aliphatischen Bereich für die Methylprotonen mit ähnlicher chemischer Verschiebung zuerkennen. Im Vergleich zu **HL**² und **HL**³ liegt das Signal der Methylprotonen der **HL**⁴ zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben, während sein NH-Proton um etwa 1.40 ppm zu niedrigeren Werten verschoben ist. Tabelle 3.1 zeigt die ^1H NMR-Daten der Liganden im Vergleich.

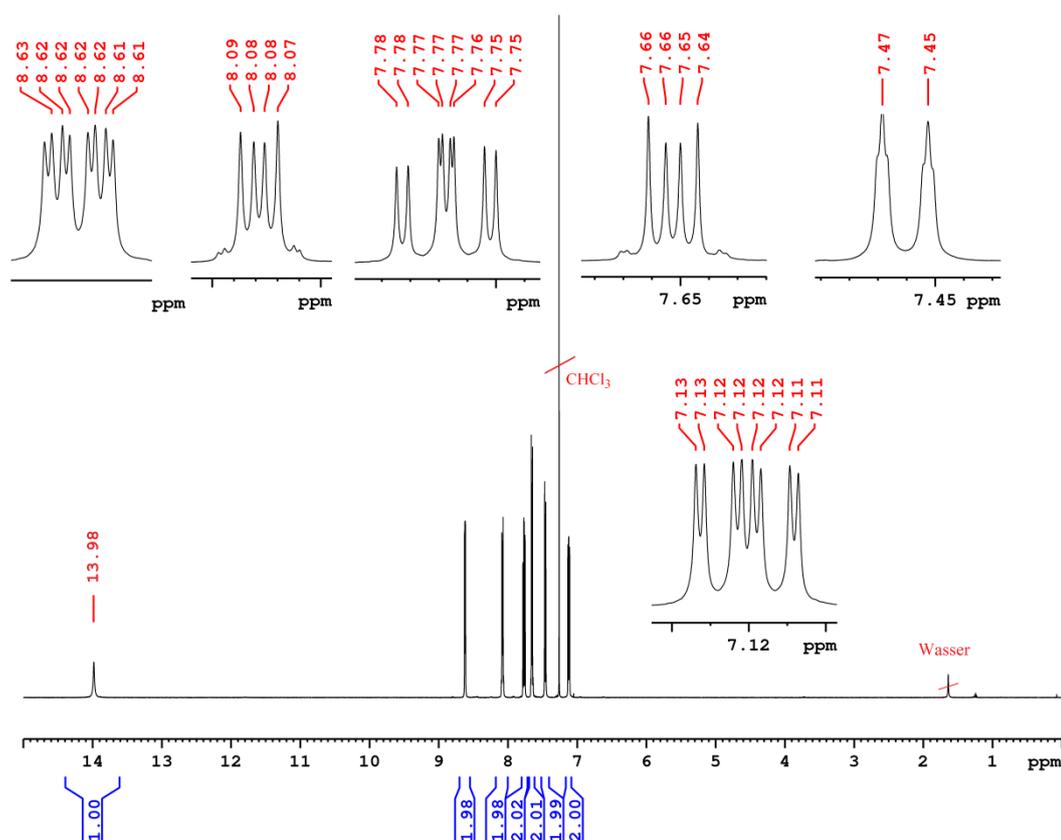


Abb. 3.2: 500.13 MHz ^1H NMR-Spektrum von HL^1 in CDCl_3 .

Tabelle 3.1: Vergleich der ^1H NMR der baii-Liganden, chemische Verschiebung (ppm) in CDCl_3 .
^a Signalüberlagerung.

Verbindung	NH	H4/H7	H5/H6	H3'/H3''	H4'/H4''	H5'/H5''	H6'/H6''	CH ₃
HL^1	13.98 (s)	8.08 (m)	7.66 (m)	7.77 (dt)	7.46 (d)	7.12 (ddd)	8.62 (ddd)	-
HL^2	13.97 (s)	8.06 (m)	7.64 (m)	7.29 (s)	-	6.94 (d)	8.46 (d)	2.39 (s)
HL^3	13.94 (s)	8.05 (m)	7.61 (m)	7.35 (d)	7.55 (ddd)	-	8.43 (m)	2.37 (s)
HL^4	12.54 (s)	8.05 (m)	7.64 (m) ^a	7.64 (d) ^a	7.17 (d)	6.93 (dd)	-	2.51 (s)

Ergebnisse und Diskussion

Das ^{13}C NMR-Spektrum von **HL**¹ (Abb. 3.3) zeigt im aromatischen Bereich neun Signale, sechs intensive bei 138.06, 131.66, 132.27, 123.27, 122.61 und 120.22 ppm sowie drei mit mittlerer Intensität bei 160.52, 153.75 und 147.82 ppm. Die am stärksten tieffeldverschobenen Peaks bei 160.52, 153.75 und 147.82 ppm sind den C2'/C2"-, C1/C3- und C6'/C6"-Kohlenstoffatome zuzuordnen, da diese sich in Nachbarschaft zu den Stickstoffatome befinden. Die C4'/C4"-, C5/C6-, C4/C7-, C5'/C5"-, C3'/C3"-, C3a/C7a-Kohlenstoffatomen haben eine Verschiebung von 135.84, 138.3, 131.66, 123.27, 122.61, 120.22 ppm. Die ^{13}C NMR-Spektren von **HL**², **HL**³ und **HL**⁴ zeigen ebenfalls neun Signale in aromatischen Bereich und zusätzlich ein Singulett im aliphatischen Bereich für die beiden symmetrieäquivalenten Methylgruppen. Im Vergleich zu **HL**² und **HL**³ liegen die Methylkohlenstoffatome der **HL**⁴ bei höheren Resonanzfrequenzen und haben eine Verschiebung von 24.82 ppm, während die Signale der **HL**² und **HL**³ bei 21.12 bzw. 18.26 ppm liegen.

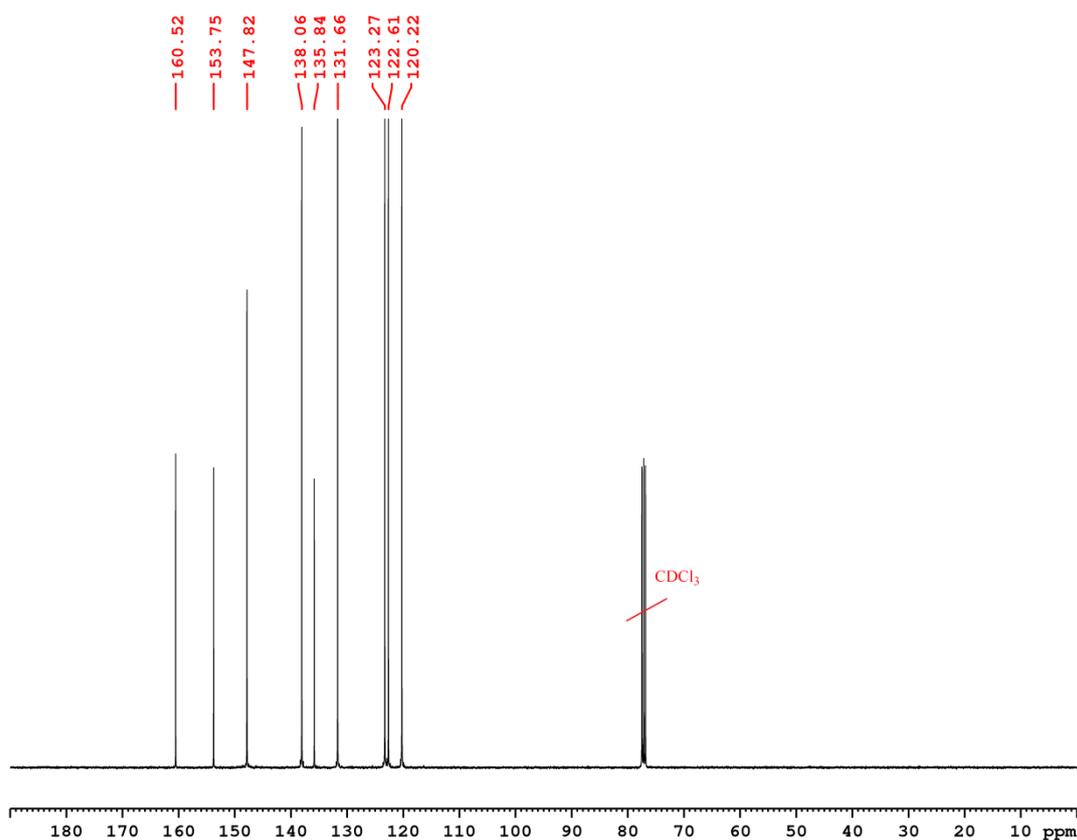


Abb. 3.3: 100.68 MHz ^{13}C NMR-Spektrum von **HL**¹ in CDCl_3 .

Das IR-Spektrum von **HL**¹ zeigt zwei schwache Banden bei 3193 und 3065 cm⁻¹. Bei diesen handelt es sich um die aromatischen CH-Streckschwingungen. Die weiteren mittelstarke Peaks bei 1621, 1579, 1457 und 1224 cm⁻¹ sind den C=C- und C=N-Streckschwingungen zuzuordnen. Das ESI-Massenspektrum des Produkts zeigt Signale bei 300.1202 und 322.1021 Da. Diese sind den Addukten [M+H]⁺ und [M+Na]⁺ zuzuordnen. Die analytischen Daten der anderen bii-Liganden unterscheiden sich nur marginal von **HL**¹ und sind im Experimentaltteil zu finden.

3.1.2 Synthese und Charakterisierung von 6',6''-Dimethyl-2',2:6,2''-terpyridin

3.1.2.1 Synthese von Charakterisierung von 4-Amino-3-penten-2-on

6',6''-Dimethyl-2',2:6,2''-terpyridin^[75] ist fünfte verwendete tridentate *N,N,N*-Chelator, sodass die 4-Amino-3-penten-2-on^[76-78] als Substituent (nukleophile Substitution) bei der Synthese von diastereomeren Bisamide verwendet wird. Für die Synthese wurde Kieselgel in Acetylaceton suspendiert. Zu resultierenden Gemisch wurde Ammoniak zugegeben. Dann wurde die Reaktionsmischung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Das Produkt wurde als orange würfelförmige Kristalle in einer Ausbeute von 70% erhalten.

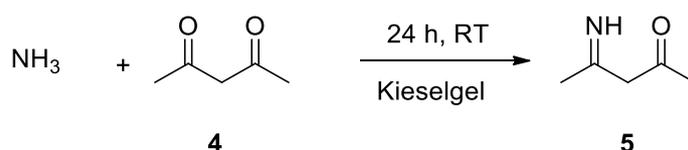


Abb. 3.4: Synthese von **5**

Das ¹H NMR-Spektrum (in CDCl₃-Lösung) zeigt insgesamt vier Singulets im Intensitätsverhältnis von 1:2:3:3. Das schwache und breite Singulett bei 9.71 ppm ist der NH-Einheit zuzuordnen, den der schnelle Austausch mit Deuterium aus dem Lösemittel führt zu einer Verbreiterung des Signals. Das Singulett bei 5.02 ppm mit einer Intensität von 2H stammt von den Methylenprotonen. Die Signale bei 2.02 und 1.90 ppm mit Intensitäten von 3H gehören zu den Methoxyprotonen und CNHCH₃-Methylprotonen. In CDCl₃-Lösung kommt die Verbindung nur in der Keto-Form vor (**Abb. 3.5**). ¹H NMR wurde auch in DMSO durchgeführt. In diesem zeigt sich insgesamt fünf Singulets im Intensitätsverhältnis von 1:1:1:3:3. Die beiden schwachen und breiten Singulett bei 9.45 und 7.39 ppm sind den NH-

Ergebnisse und Diskussion

und OH-Einheit zuzuordnen. Das Singulett bei 4.88 ppm stammt von dem CH-Proton. Die Signale bei 1.85 und 1.81 ppm mit Intensitäten von 3H gehören zu den CNHCH₃- und COHCH₃-Methylprotonen (Das Spektrum wurde nicht gezeigt). In DMSO kommt die Verbindung in der Enol-Form vor.

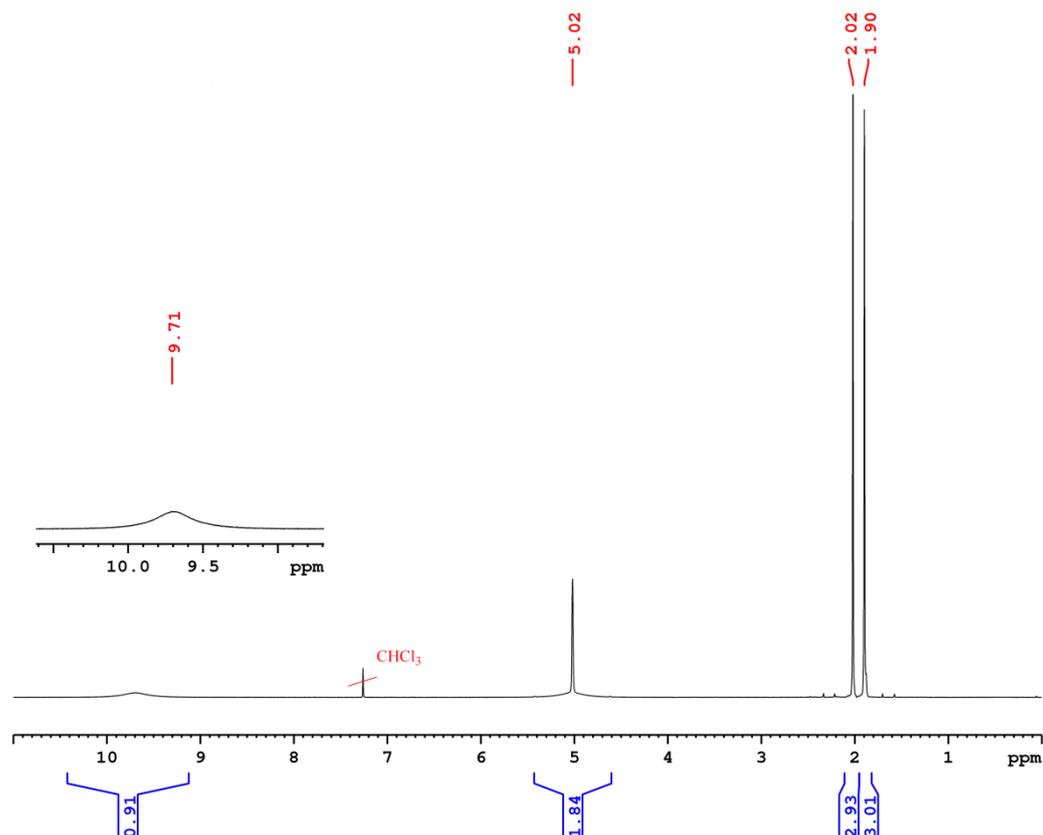


Abb. 3.5: 199.93 MHz ¹H NMR-Spektrum von 4-Amino-3-penten-2-on in CDCl₃.

Das ¹³C NMR-Spektrum zeigt fünf Singnale (**Abb. 3.6**). Die beiden bei höheren Resonanzfrequenzen von 196.84 und 161.01 ppm sind dem Carbonylkohlenstoff und der CNH-Einheit zuzuordnen. Das Signal bei 95.87 ppm rührt von Methylenkohlenstoff her. Die Signale bei 29.37 und 22.36 ppm gehören zu den COCH₃- und CNHCH₃-Methylgruppen.

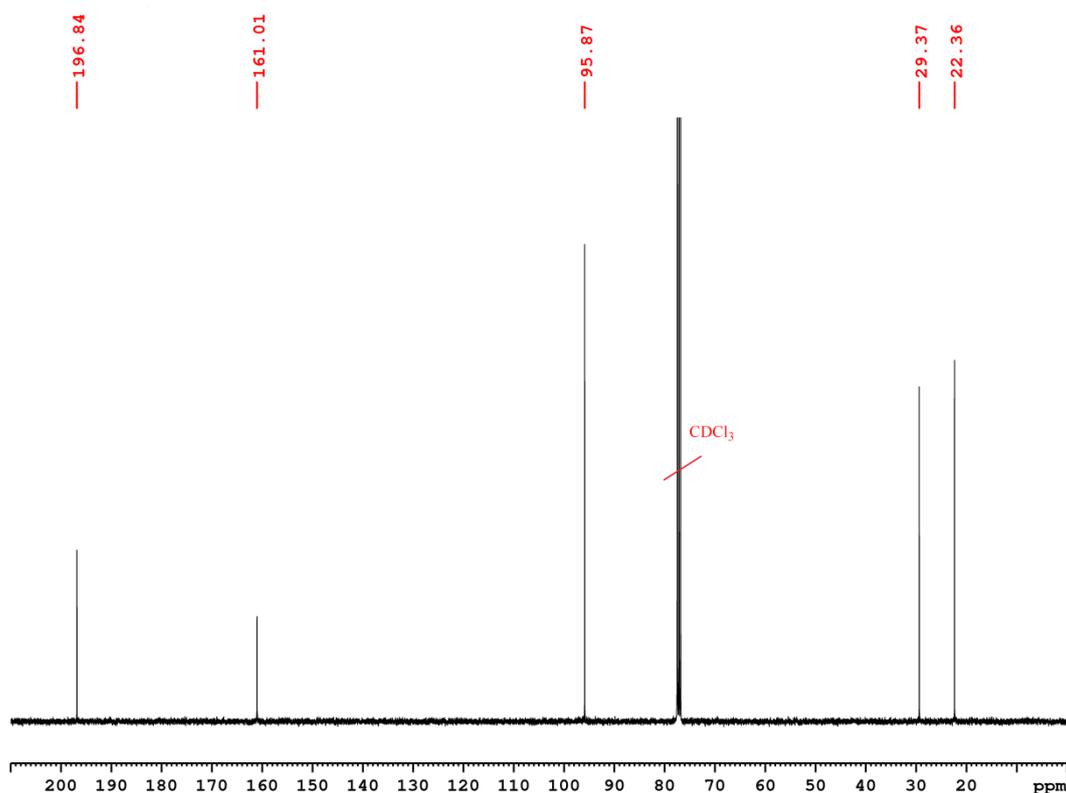


Abb. 3.6: 100.68 MHz ^{13}C NMR-Spektrum von 4-Amino-3-penten-2-on in CDCl_3 .

Das IR-Spektrum weist starke breite Banden bei 3299 und 3139 cm^{-1} auf. Diesen sind den NH- und CH-Streckschwingungen zuzuordnen. Bei den Peaks bei 1600 und 1533 cm^{-1} handelt es sich um die C=O-Streckschwingung der Carbonylgruppe. Die CH-Deformationsschwingung zeigt sich als Peak bei 900 cm^{-1} .

3.1.2.2 Synthese und Charakterisierung von N^2,N^6 -Bis(4-oxopent-2-en-2-yl)pyridine-2,6-dicarboxamid^[75]

6',6''-Dimethyl-2',2:6,2''-terpyridin als tridentate N,N,N -Chelatligand hat im Vergleich zu den Terpyridin jeweils eine Methylgruppe in der Nachbarschaft von Stickstoffen am terminale Pyridinringen. Kombiniert mit einem monoanionischen Triazolot an einem zweiwertigen Metallzentrum bilden Terpyridine einfach geladene und quadratisch-planare Metall-Komplexe. Die Arbeitsgruppe Schatzschneider hat Palladium/Platin(II)triazolat-Komplexe mit Terpyridin als N,N,N -Chelator erfolgreich synthetisiert. Hier sollte die Untersuchung des sterischen Einflusses der Methylgruppe auf die Kinetik der iClick-Reaktionen der Palladium/Platinazid(II)-Komplexe und auf deren Synthese untersucht werden. Die Synthese

Ergebnisse und Diskussion

erfolgte über eine literaturbekannte dreistufige Prozedur. Die erste Stufe liefert N^2, N^6 -Bis(4-oxopent-2-en-2-yl)pyridine-2,6-dicarboxamid. Dafür wurde Pyridin-2,6-dicarbonsäure (**6**) in Thionylchlorid gelöst und die Reaktionsmischung für 48 h zum Rückfluss erhitzt. Der Überschuss an Thionylchlorid wurde entfernt und das entstandene Zwischenprodukt **7** direkt bei 0 °C mit 4-Amino-3-penten-2-on und Triethylamin in Dichlormethan versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde eine gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert und das Lösemittel entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Chloroform gelöst, das Produkt mit *n*-Hexan gefällt und abfiltriert. Es wurde ein schwach oranges Pulver in einer Ausbeute von 41% erhalten.

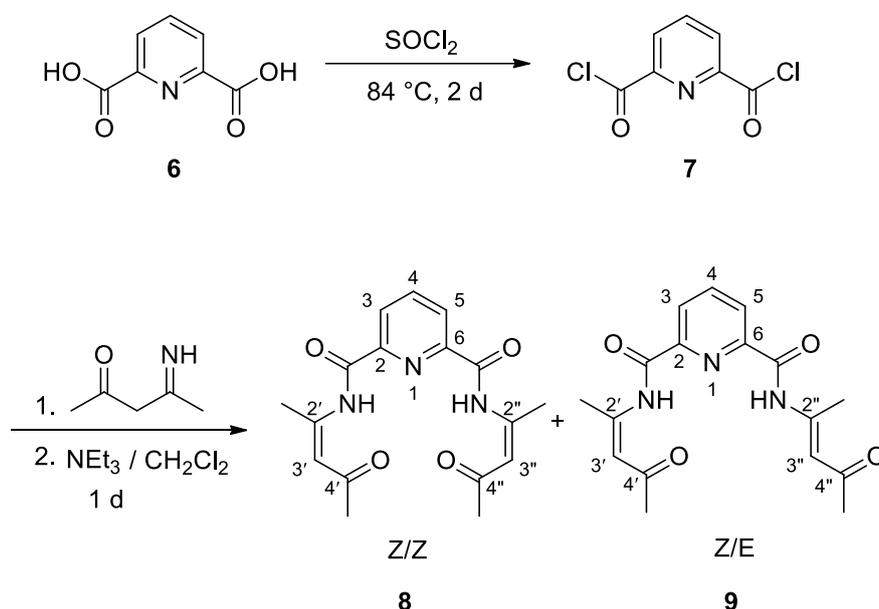


Abb. 3.7: Synthese der beiden diastereomeren Bisamide **8** und **9**.

Das Produkt ist ein Gemisch der diastereomeren Z/Z- und Z/E-Formen, wobei das Z/Z-Form auf Grund seiner Symmetrie eine reduzierte Peak-Anzahl aufnehmen soll. Im ^1H NMR-Spektrum des Produkts (**Abb. 3.8**) findet man drei stark tiefverschobene schwaches Singulets bei 14.51, 13.62 und 10.09 ppm mit einer Intensität von je 1H. Im aromatischen Bereich sind ein Dublett bei 8.34 ppm, zwei Dubletts vom Dublett bei 8.47 und 8.39 ppm, zwei Triplets bei 8.13 und 8.08 ppm und drei Singulets bei 7.57, 5.57 und 5.51 ppm zu erkennen. Im aliphatischen Bereich sind fünf Singulets bei 2.70, 2.55, 2.27, 2.22 und 2.10 ppm zu finden. Die drei tiefverschobenen Singulets bei 14.51, 13.62 und 10.09 ppm sind den drei NH-Einheiten zuzuordnen. Die Signale bei 14.51 und 10.09 ppm stammen vom Z/E-Isomer und das bei 13.62 ppm vom symmetrischen Z/Z-Isomer. Diese liegen also im Verhältnis 2:1 vor.

Das Dublett bei 8.34 ppm ist den H3/H5-Protonen im Pyridinring des Z/Z-Isomers zuzuordnen, das durch 3J -Kopplungen von 7.8 Hz mit dem H4-Proton zu einem Dublett aufgespalten wird. Die beiden Dubletts vom Dublett bei 8.47 und 8.39 ppm stammen von den nicht-äquivalenten H5 und H3 des Z/E-Isomeres, die jeweils durch 3J - und 4J -Kopplungen mit $^3J = 7.8$ und $^4J = 1.1$ Hz aufgespalten werden. Die Triplets bei 8.13 und 8.08 ppm mit jeweils einer 3J -Kopplung von $^3J = 7.6$ und 7.9 Hz sind den H4-Wasserstoffatomen der Z/E-bzw. Z/Z-Isomer zuzuordnen. Die beiden Singulets im aromatischen Bereich bei 7.57 und 5.57 ppm gehören zu den H3' und H3"-Protonen des Z/E-Isomers und das Singulett bei 5.51 ppm zu den äquivalenten H3'/H3"-Protonen des Z/Z-Isomers. Die vier Singulets bei 2.70, 2.55, 2.27, 2.22 ppm stammen von den Methylprotonen des Z/E-Isomers und sind den COCH₃- (E), COCH₃- (Z), CNHCH₃- (E) und CNHCH₃-Gruppen (Z) zuzuordnen. Bei 2.55 ppm liegen die überlagerten Signale der Methoxyprotonen der Z/Z- und Z/E-Isomere. Das weitere Singulett bei 2.10 ppm gehört zu den CNHCH₃-Protonen des Z/Z-Isomers.

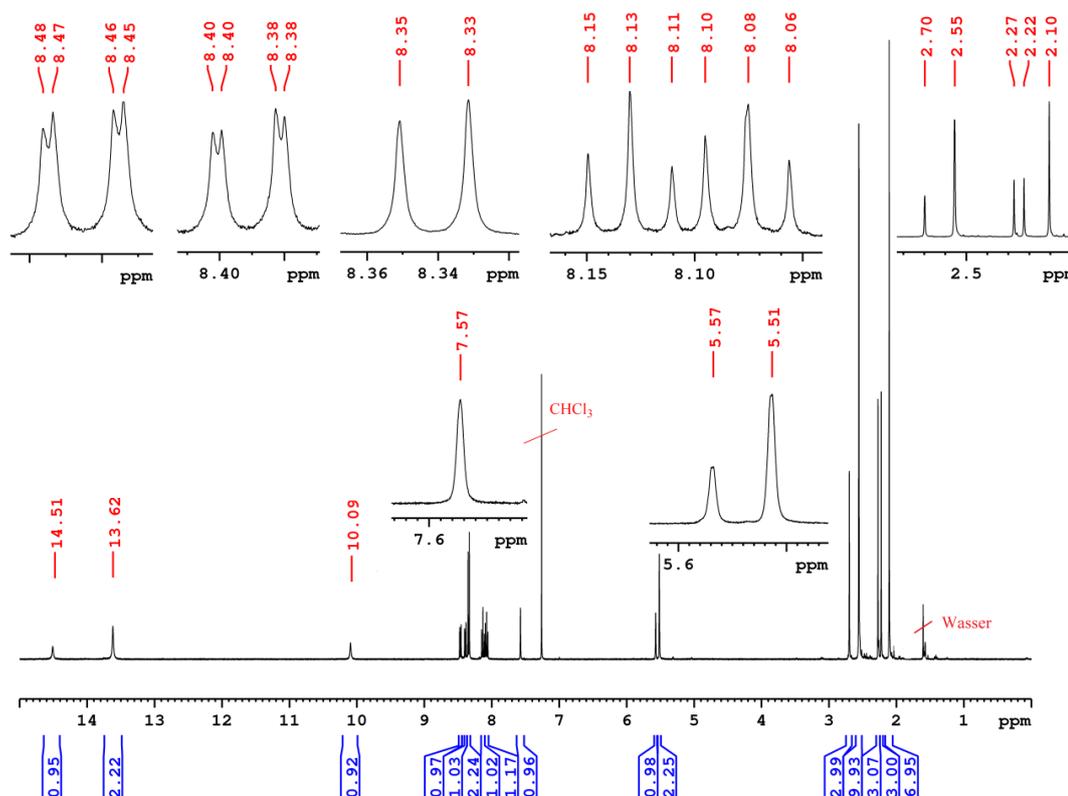


Abb. 3.8: 500.13 MHz ^1H NMR-Spektrum des Diastereomerenmischs aus **8** und **9** in CDCl_3 .

Ergebnisse und Diskussion

Das ^{13}C NMR-Spektrum von **8/9** (**Abb. 3.9**) zeigt im aromatischen Bereich zwanzig Signale zwischen 199.62 und 107.09 ppm sowie sechs Signale im aliphatischen Bereich zwischen 32.47 und 18.36 ppm. Die drei Signale bei 199.62, 199.00 und 197.46 ppm lassen sich aufgrund der Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen den Methylkohlenstoffatomen der Keto-Gruppen zuordnen. Die Signale bei 199.00 und 197.46 ppm stammen von Z/E-Isomer. Das Signal bei 199.62 ppm ist dem symmetrischen Z/Z-Isomer zuzuordnen. Die drei folgenden tiefverschobenen Signale gehören zu den Amidgruppen. Die Signale bei 162.14 und 161.81 ppm stammen von der Z- und E-Amidgruppe des Z/E-Isomeres und das bei 163.03 ppm zum Z/Z-Isomer. Die C6-, C2"-, C2'-, C2-Kohlenstoffatomen des Z/E-Isomers haben eine Verschiebung von 153.88, 148.98, 148.18, 148.05 ppm, da sich diese in Nachbarschaft zu den Stickstoffatomen befinden. Entsprechend die Peaks bei 152.22 und 149.12 ppm gehören zu den C6/C2- und C2'/C2"-Kohlenstoffatomen des Z/Z-Isomers. Die Signale bei 139.37 und 139.06 ppm sind den C4-Kohlenstoffatomen des Z/E- und Z/Z-Isomers zuzuordnen. Die C3-, C5-, C3"-, C3'-Kohlenstoffatomen der Z/E-Isomers haben eine Verschiebung von 125.89, 125.74, 111.31 und 107.09 ppm. Entsprechend gehören die Signale bei 125.68 und 107.97 ppm zu den C3/C5- und C3'/C3"-Kohlenstoffatomen des Z/Z-Isomers. Die Signale der Methylkohlenstoffatome in Nachbarschaft zu den Keto-Gruppen befinden sich beim Z/E-Isomer bei 32.47 (E) und 30.34 (Z) ppm und beim Z/Z-Isomer bei 30.30 ppm. Die drei weiteren Singulets stammen von den Methylkohlenstoffatomen in Nachbarschaft zu den NH-Einheiten. Die beiden Signale bei 21.65 und 18.36 ppm gehören zu den Z- und E-Formen des Z/E-Isomers und das bei 21.15 ppm zum Z/Z-Isomer.

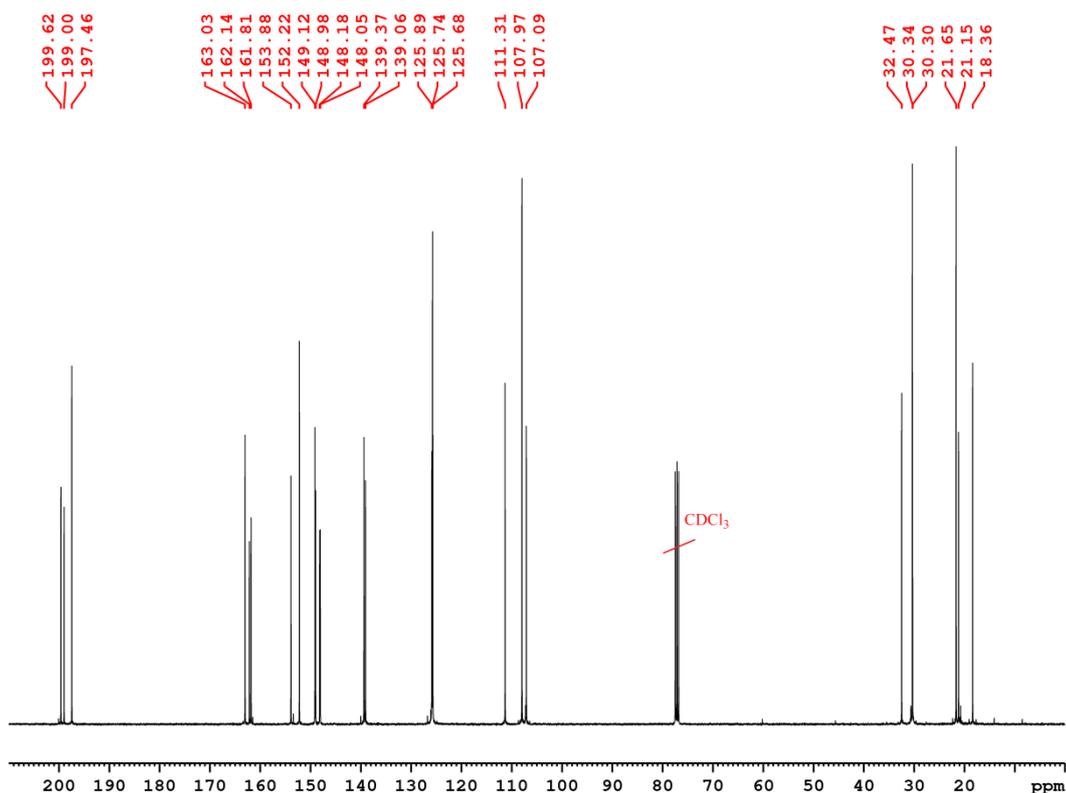


Abb. 3.9: 100.68 MHz ^{13}C NMR-Spektrum des Diastereomerengemischs aus **8** und **9** in CDCl_3 .

Da IR-Spektrum des Produktes weist je eine mittelstarke und schwache Bande bei 3329 und 3071 cm^{-1} auf. Bei diesen handelt es sich um die NH- und die aromatischen und aliphatischen CH-Streckschwingungen. Ein Peak bei 1684 cm^{-1} ist der C=O-Streckschwingung der Carbonylgruppen zuzuordnen. Die weiteren Schwingungen bei 1584, 1484 und 1263 cm^{-1} können den C=C- und C=N-Streckschwingungen zugeordnet werden. Das ESI-MS von **8/9** zeigt Signale bei 330.1437 und 352.1255 Da entsprechenden den Kationen $[\text{M}+\text{H}]^+$ und $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

3.1.2.3 Synthese und Charakterisierung von 6',6''-Dimethyl-2',2:6,2''-terpyridin-4',4''-diylbisnonaflat^[75]

Die zweite Stufe in der Synthese von 6',6''-Dimethyl-2',2:6,2''-terpyridin ist der Ringschluss von Bisamide **8** und **9** mit Trimethylsilyltriflat und Einführung der nonaflat-Gruppe (**Abb. 3.10**). Dafür wurde **11** zu einer Lösung von **8/9** und **10** in Dichlorethen zugegeben und 72 h zum Rückfluss erhitzt. Nach der Zugabe der Trifluoressigsäure wurde 30 min gerührt. Danach wurde das Lösemittel vollständig entfernt und verbleibende Rückstand in Tetrahydrofuran

Ergebnisse und Diskussion

gelöst und mit *n*-Hexan gewaschenes Natriumhydrid suspendiert in Tetrahydrofuran zur Lösung des Hydroxypyridins gegeben. Anschließend wurde Nonafluorobutansulfonylfluorid zugefügt und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösemittel entfernt und der braune Rückstand mit Wasser hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösemittel von Filtrat entfernt. Den Rückstand wurde mit *n*-Hexan gerührt und der verbleibende Feststoff abfiltriert. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der erhaltene Feststoff in Aceton gelöst und zur Kristallisation bei 4 °C gelagert. Das Produkt wurde nach Filtration und Waschen mit Aceton in einer Ausbeute von 44% als weiße Kristalle erhalten.

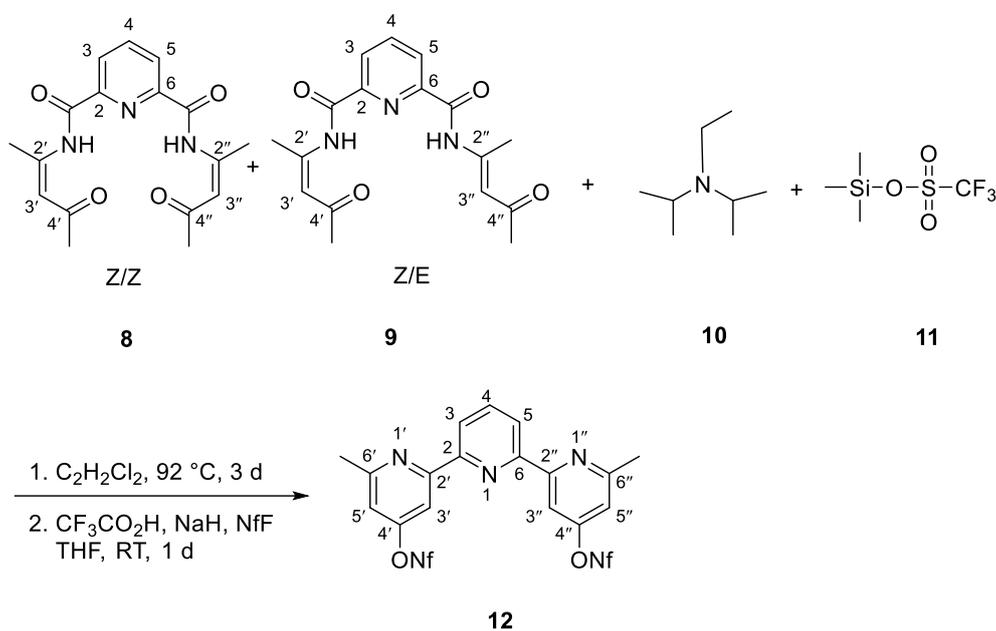


Abb. 3.10: Synthese von 12.

Das 1H NMR-Spektrum (Abb. 3.11) des Produkts zeigt insgesamt vier Signale bei 8.52, 8.30, 7.95, 7.13 ppm im aromatischen und ein Singulett im aliphatische Bereich bei 2.70 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 2:2:1:2:6. Das Dublett bei 8.52 ppm mit einer Kopplungskonstante von 7.8 Hz ist den symmetrieäquivalenten H3/H5-Protonen des zentralen Pyridinrings zuzuordnen. Das Dublett bei 8.30 ppm weist eine schwache 4J -Kopplung von 1.9 Hz zu den H5'/H5''-Wasserstoffatomen auf und gehört daher zu den H3'/H3''-Protonen der beiden äquivalenten äußeren Pyridinringe. Das Triplett bei 7.95 ppm weist eine Kopplung von 7.8 Hz auf und rührt somit von zentralen H4-Pyridinproton her. Das Dublett bei 7.13 ppm hat eine Aufspaltung von 2.0 Hz und stammt von den H5'/H5''-Protonen der terminale Pyridinringe. Das Singulett bei 2.7 ppm ist den beiden äquivalenten Methylgruppen zuzuordnen.

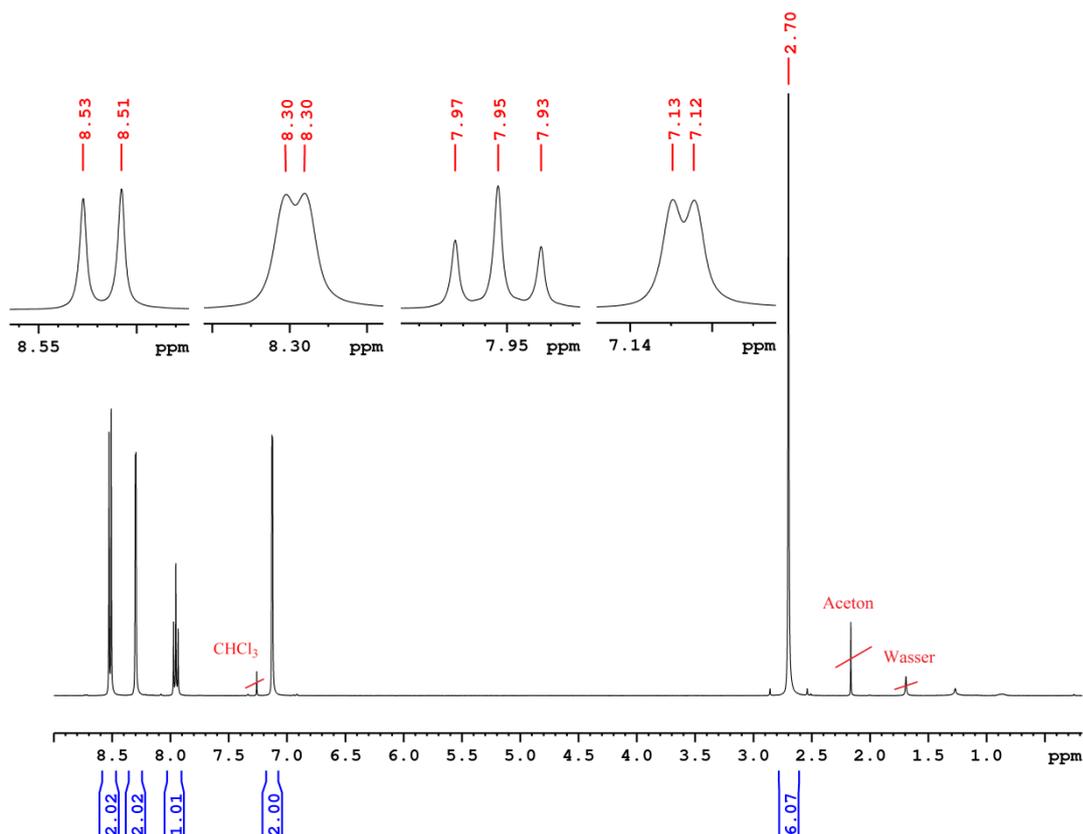


Abb. 3.11: 400.40 MHz ^1H NMR-Spektrum von **12** in CDCl_3 .

Das ^{13}C NMR-Spektrum von **12** zeigt neun intensive Signale (**Abb. 3.12**), acht im aromatischen zwischen 161.52 bis 110.40 ppm und eines im aliphatische Bereich bei 24.84 ppm. Die vier am stärksten tieffeldverschobenen Peaks sind den $\text{C6}'/\text{C6}''$ -, $\text{C4}'/\text{C4}''$ -, $\text{C2}'/\text{C6}$ - und $\text{C2}'/\text{C2}''$ -Kohlenstoffatome zuzuordnen, da diese sich in Nachbarschaft zu den Stickstoff- bzw. Sauerstoffatomen befinden. Die C4 -, $\text{C3}/\text{C5}$, $\text{C5}'/\text{C5}''$ - und $\text{C3}'/\text{C3}''$ -Kohlenstoffatomen haben eine Verschiebung von 138.27, 122.34, 115.42 und 110.40 ppm. Das Signal im aliphatischen Bereich gehört zu den beiden äquivalenten Methylgruppen.

Ergebnisse und Diskussion

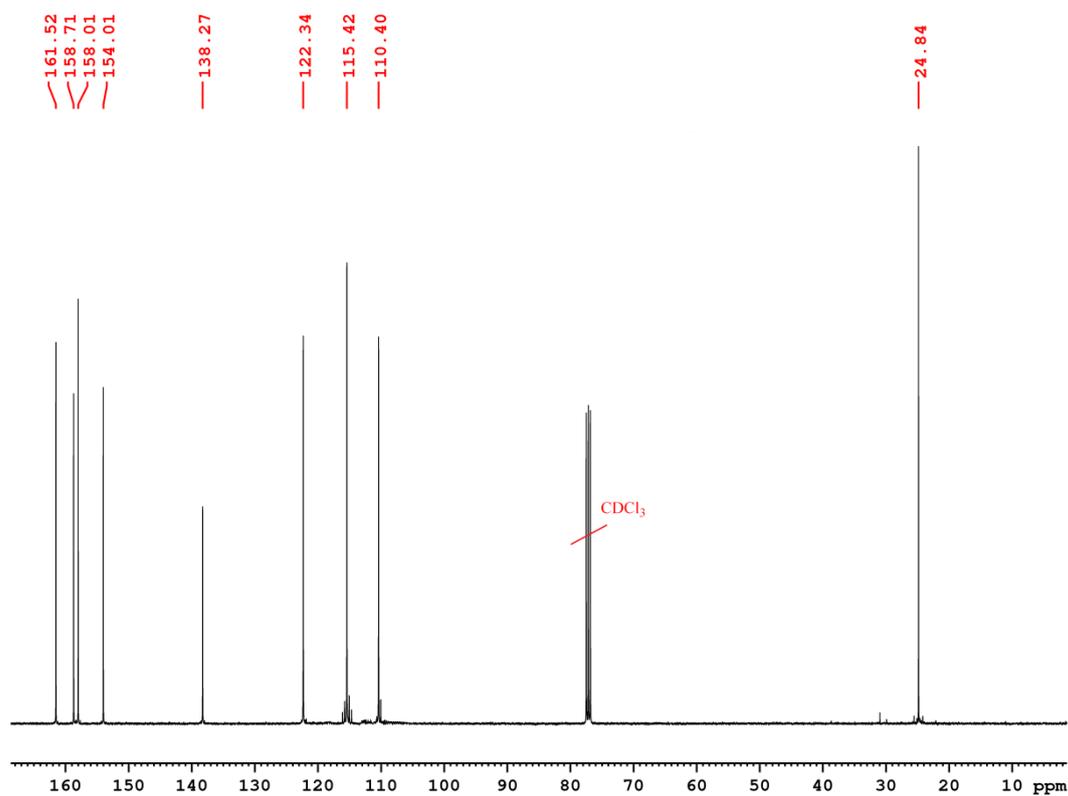


Abb. 3.12: 100.68 MHz ^{13}C NMR-Spektrum von **12** in CDCl_3 .

Das ^{19}F NMR-Spektrum von **12** (Abb. 3.13) zeigt vier Signale bei -80.73, -108.74, -120.87 und -125.88 ppm, drei Triplets und ein Singulett im Intensitätsverhältnis von 6:4:4:4. Das Triplett mit der höchsten Intensität ist den beiden CF_3 -Gruppe zuzuordnen. Es ist durch eine 3J -Kopplung von 9.8 Hz mit der benachbarten CF_2 -Gruppe aufgespalten. Das Triplett bei -108.87 ppm gehört zu den CF_2 -Gruppe in Nachbarschaft zu Schwefelatom, da es durch eine 3J -Kopplung mit den benachbarten CF_2 -Gruppen von 13.77 Hz aufgespalten ist. Das Singulett bei -120.87 ppm stammt von der zentralen CF_2 -Gruppe ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$), sodass die Aufspaltung mit der benachbarten CF_2 -Gruppe nicht vollständig aufgelöst ist. Das Triplett bei -125.88 ppm ist der CF_2CF_3 -Gruppe zuzuordnen, die durch eine 3J -Kopplung mit den benachbarten CF_2 -Fluoratomen von 14.01 Hz aufgespalten ist. Die Kopplung mit der CF_3 -Gruppe ist schwach und die Aufspaltung daher gering.^[79]

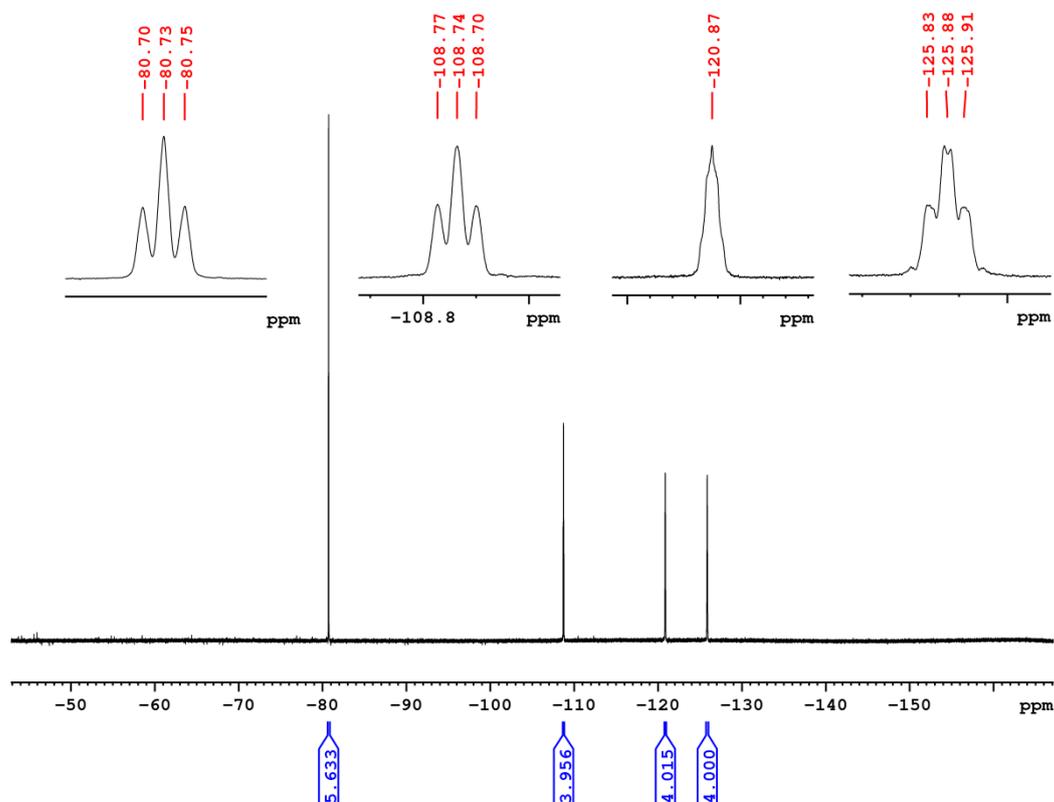


Abb. 3.13: 376.75 MHz ^{19}F NMR-Spektrum von **12** in CDCl_3 .

Das IR-Spektrum des Produktes zeigt zwei sehr schwachen Banden bei 3102 und 2979 cm^{-1} . Bei diesen handelt es sich um die aromatischen CH-Streckschwingungen. Die weiteren Peaks bei 1591, 1572, 1432 cm^{-1} sind den C=C- und C=N-Streckschwingungen zuzuordnen. Die Peaks bei 1200 und 1134 cm^{-1} lassen sich den C-F- und S=O-Valenzschwingung zuzuordnen. Bei dem Peak bei 961 cm^{-1} handelt es sich um die CH-Deformationsschwingung. Das ESI-Massenspektrum von **12** weist ein Signal bei 858.0004 Da auf, dieses gehört zu dem Addukt $[\text{M}+\text{H}+\text{CH}_3\text{OH}]^+$.

3.1.2.4 Synthese und Charakterisierung von 6',6''-Dimethyl-2',2:6,2''-terpyridin^[75]

Die Abspaltung der Nonaflat-Gruppe ist der letzte Schritt in der Synthese von 6',6''-Dimethyl-2',2:6,2''-terpyridin. Dafür wurden eine Mischung von **12**, Palladium(II)acetat und 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan in *N,N*-Dimethylformamid mit Triethylamin und Ameisensäure versetzt. Das Gemisch wurde für 4 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Dichlormethan zugegeben und die Mischung mit wässriger Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Der gelbe Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester als

Ergebnisse und Diskussion

Laufmittel gereinigt. Verbindung **13** wurde als feiner weißer Feststoff in einer Ausbeute von 91% erhalten.

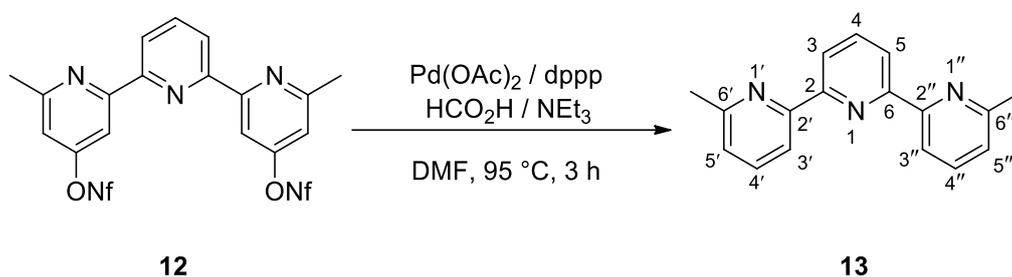


Abb. 3.14: Synthese von 6',6''-Dimethyl-2',2':6,2''-terpyridin.

Verbindung **13** zeigt fünf Signale im ¹H NMR-Spektrum (**Abb. 3.15**), drei Dubletts und zwei Triplets im aromatischen Bereich im Intensitätsverhältnis von 1:2:2:2:2 und ein Singulett im aliphatischen Bereich mit einer Intensität von 6H. Das Dublett bei 8.46 ppm ist auf Grund der Nähe zu den zwei Stickstoffatomen und gleiche Kopplungskonstant (³J = 7.8 Hz) wie bei H4-Proton den H3/H5-Protonen zuzuordnen. Die beiden Dubletts bei 8.40 und 7.16 ppm gehören zu H3'/H3''- und H5'/H5''-Protonen. Die H3'/H3''-Protonen sind in der Nähe von zwei Stickstoffatomen, daher ihr Signal zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben ist als bei den H5'/H5''-Protonen. Die Triplets bei 7.92 und 7.71 ppm stammen von den H4- und H4'/H4''-Protonen in einem Intensitätsverhältnis von 1:2. Das einzige Singulett bei 2.64 ppm ist den beiden äquivalenten Methylgruppen zuzuordnen.

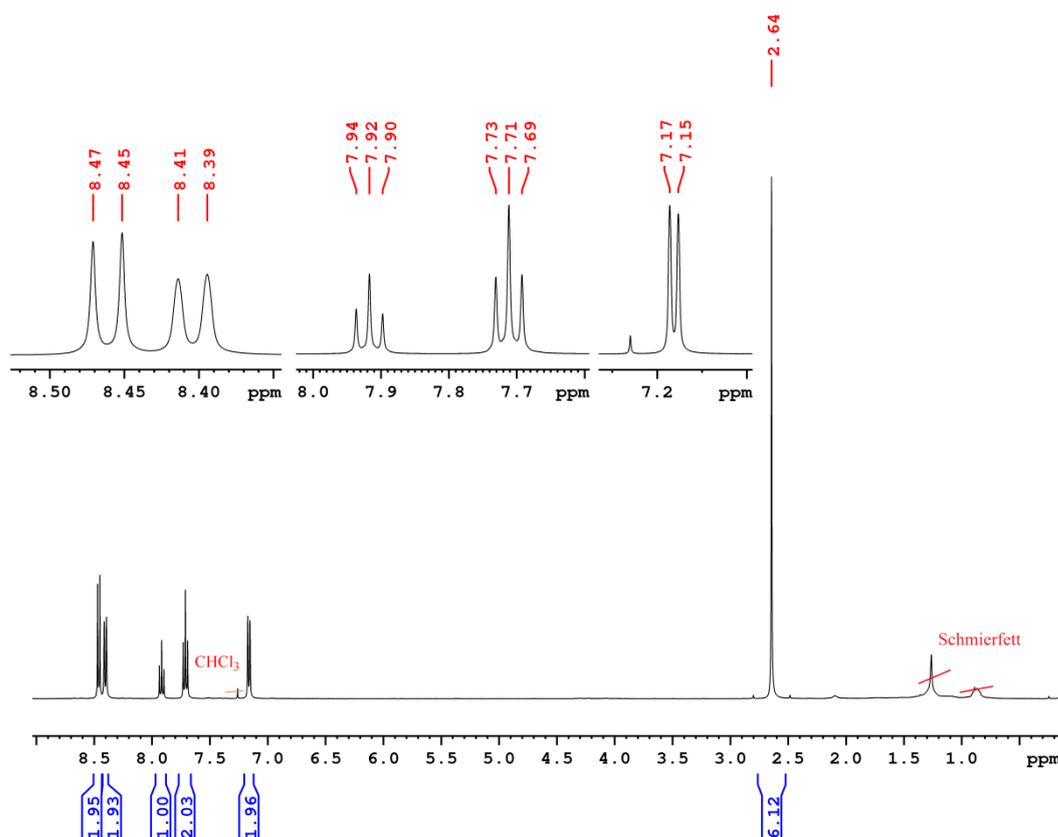


Abb. 3.15: 400.40 MHz ^1H NMR-Spektrum von **13** in CDCl_3 .

Das ^{13}C NMR-Spektrum zeigt acht Signale (**Abb. 3.16**) im aromatischen und ein Signal im aliphatischen Bereich. Die drei mittelstarken und am stärksten tieffeldverschobenen Peaks bei 157.89, 155.82 und 155.68 ppm sind C6'/C6'' -, C2/C6 - und C2'/C2'' -Kohlenstoffatomen zuzuordnen, da sich diese in Nachbarschaft zu den Stickstoffatomen befinden. Die C3'/C3'' -, C3/C5 -, C4 -, C4'/C4'' - und C5'/C5'' -Kohlenstoffatomen haben eine Verschiebung von 137.79, 137.04, 123.30, 120.93 und 118.24 ppm. Die C3'/C3'' -, C3/C5 -Kohlenstoffatomen sind in der Nähe von zwei Stickstoffatomen, daher ihr Signal zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben ist als bei den C4 -, C4'/C4'' -Kohlenstoffatomen und C5'/C5'' -Kohlenstoffatomen ist. Die C4 -, C4'/C4'' -Kohlenstoffatomen befinden sich im Para-Position von Stickstoffe, deswegen ihr Signal noch weiter tieffeldverschoben ist als bei den C5'/C5'' -Kohlenstoffatomen. Das einzige Signal im aliphatischen Bereich bei 24.76 ppm gehört zu den beiden äquivalenten Methylgruppen. Das IR-Spektrum von **13** zeigt eine schwache breite Bande bei 2915 cm^{-1} , von der aromatischen CH-Streckschwingung stammt. Außerdem gibt es mittelstarke Banden bei 1568 , 1439 und 1268 cm^{-1} . Letzteren lassen sich

Ergebnisse und Diskussion

den C=C- und C=N-Streckschwingungen zuordnen. Die CH-Deformationsschwingung zeigt sich bei 961 cm^{-1} . Das ESI-MS von **13** zeigt Signale bei 262.1330 und 284.1149 Da, entsprechend den Addukten $[M+H]^+$ und $[M+Na]^+$.

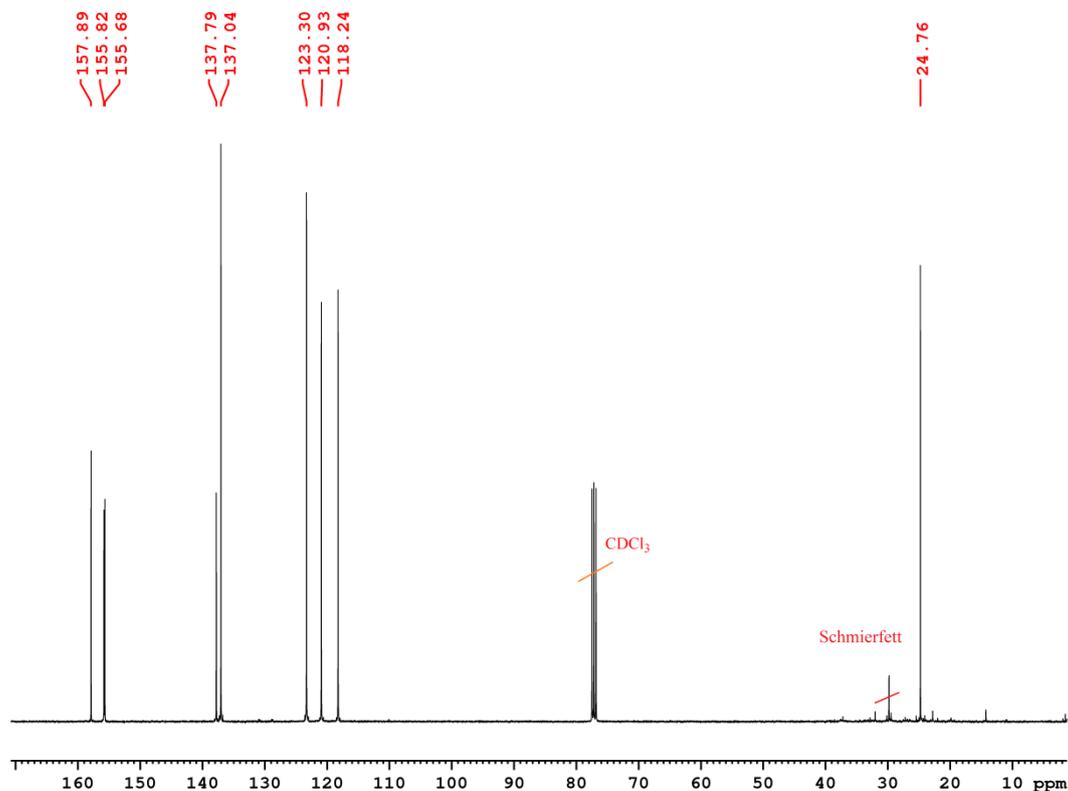


Abb. 3.16: 100.68 MHz ^{13}C NMR-Spektrum von **13** in CDCl_3 .

3.1.3 Synthese und Charakterisierung von 2,6-Bis(3-pyridazinyl)pyridin

3.1.3.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{ZnCl}_2(\text{tmeda})_2]$ ^[80]

2,6-Bis(3-pyridazinyl)pyridin hat im Vergleich zu den Terpyridine am terminalen Ringe zwei zusätzlichen Stickstoffatome in 2',2''-Positionen. Die Herstellung erfolgte durch die Stille-Kupplung zwischen 2,6-Bis(trimethylstannyl)pyridin und 3-Iodopyridazin. $[\text{ZnCl}_2(\text{tmeda})_2]$ kommt in Kombination mit Lithiumtetramethylpiperidid (Lithiumtetramethylpiperidid wird zur selektiven Deprotonierung von Aromaten verwendet) in der Synthese von 3-Iodopyridazin zum Einsatz und funktioniert als Base beim Deprotonieren von Pyridazin. $[\text{ZnCl}_2(\text{tmeda})_2]$ ist weniger hygroskopisch als Zink(II)chlorid. Für die Synthese wurde zu einer konzentrierten Lösung von Zink(II)chlorid (**14**) in Tetrahydrofuran *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin (**15**) zugegeben und 1 h bei

Raumtemperatur gerührt. Die dabei ausgefallenen weißen Kristalle wurden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Verbindung **16** wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 50% erhalten.

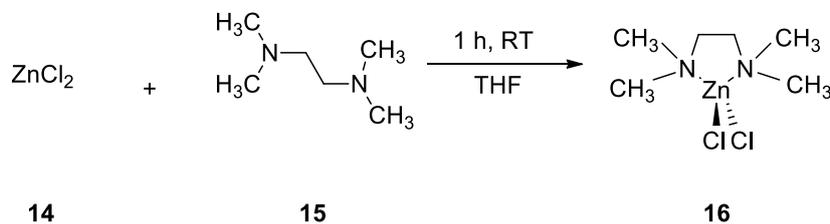


Abb. 3.17: Synthese von $[\text{ZnCl}_2(\text{tmeda})_2]$.

Im ^1H NMR-Spektrum von **16** sind zwei Singulets bei 2.75 und 2.53 ppm in einem Intensitätsverhältnis von 4:12 zu erkennen, die von den Methylen- und Methylprotonen stammen (Abb. 3.18).

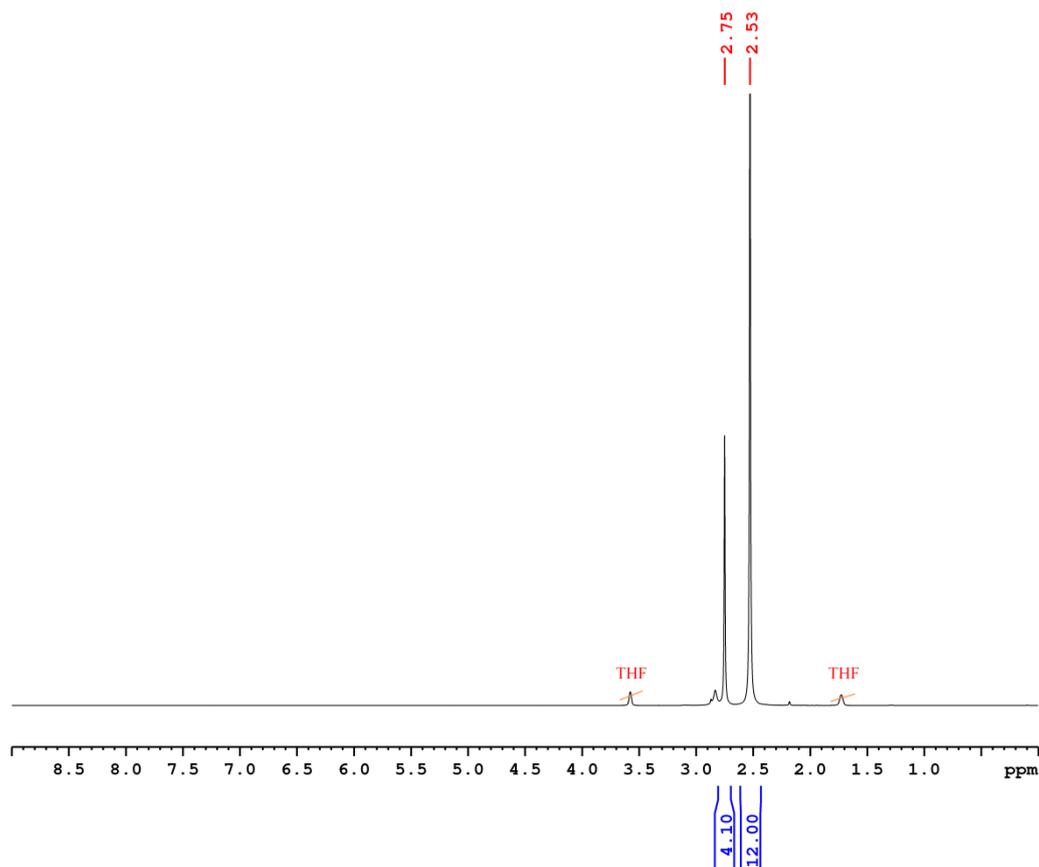


Abb. 3.18: 199.93 MHz ^1H NMR-Spektrum von **16** in $\text{THF-}d_8$.

Ergebnisse und Diskussion

Im ^{13}C NMR-Spektrum von **16** sind ebenfalls nur zwei Signale zu erkennen (**Abb. 3.19**). Das bei 57.34 ppm gehörende Signal gehört zu den Methylen- und das bei 47.60 ppm zu den Methylgruppen. Im IR-Spektrum von $[\text{ZnCl}_2(\text{tmeda})_2]$ sind zwei schwache breite Banden bei 3497 und 2931 cm^{-1} zu erkennen, die von den CH-Streckschwingungen stammen. Die Schwingungen bei 1568 und 1466, 1285 cm^{-1} sind den C-N-Streckschwingungen zuzuordnen. Die CH-Deformationsschwingung zeigt sich als Bande bei 953 cm^{-1} . Das APCI-Massenspektrum von **16** zeigt zwei Signale bei 215.0285 und 469.0215 Da, welche den Kationen mit der Zusammensetzung $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ und $[2\text{M}-\text{Cl}]^+$ zuzuordnen sind, wobei die exakten Isotopenmassen für das $^{64}\text{Zn}/^{35}\text{Cl}$ -Isotopomer berechnet wurden.

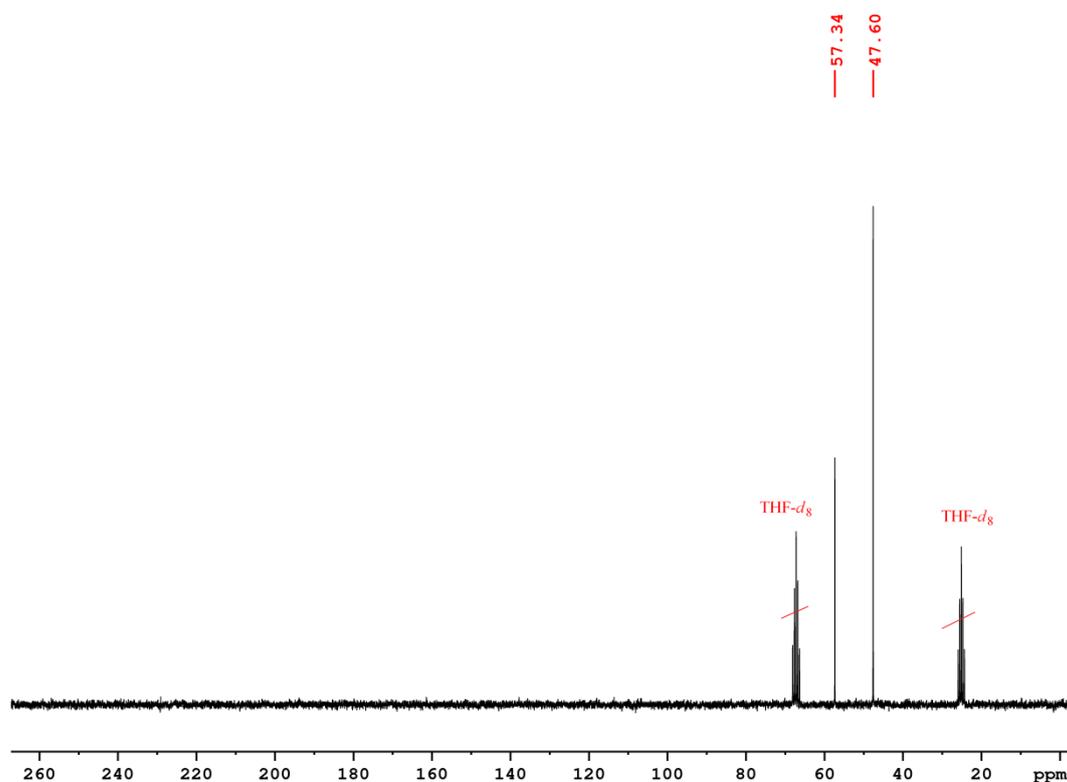


Abb. 3.19: 50.27 MHz ^{13}C NMR-Spektrum von **16** in THF- d_8 .

3.1.3.2 Synthese und Charakterisierung von 3-Iodopyridazin^[81]

Die Synthese von 2,6-Bis(3-pyridazinyl)pyridin erfolgt aus 3-Iodopyridazin und 2,6-Bis(trimethylstannyl)pyridin. Für die Synthese von 3-Iodopyridazin wurde zu einer Lösung von **17** in Tetrahydrofuran bei 0 °C nacheinander *n*-Butyllithium, **16** und **15** zugegeben. Das Gemisch wurde 10 min bei 0 °C gerührt und anschließend Pyridazin (**18**) zugegeben. Dann wurde für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine Lösung

von I₂ in Tetrahydrofuran zugegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde eine gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegeben und die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingengt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester als Laufmittel gereinigt. Das Produkt wurde als braunes Pulver in einer Ausbeute von 60% erhalten.

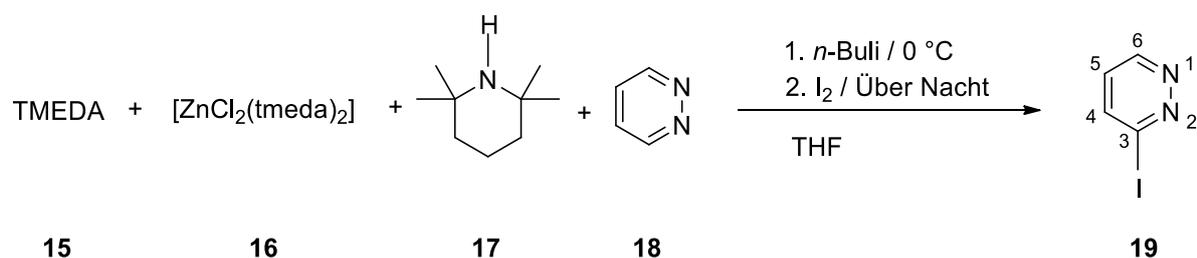


Abb. 3.20: Synthese von 3-Iodopyridazin.

Das ¹H NMR-Spektrum von **19** zeigt drei Signale mit jeweils einer Intensität von 1H bei 9.15 und 7.88, 7.16 ppm (Abb. 3.21). Das am stärksten tiefverschobener Signal bzw. Dublett bei 9.15 ppm stammt von dem H6-Wasserstoff, weil diese sich in Nachbarschaft zu dem Stickstoffatom befindet und mit dem alleinige Wasserstoff-Nachbar H5-Proton gekoppelt ist. Das Dublett bei 7.88 pm gehört zu dem H4-Proton, da sein Signal vom einzigen Wasserstoff-Nachbar bzw. H5 in ein Dublett aufgespaltet ist. Das Dublett vom Dublett bei 7.16 ppm stammt vom H5-Proton, weil das die zwei Wasserstoff-Nachbarn bzw. H4- und H6-Protonen besitzt und das Signal durch die zwei ³J-Kopplungen in ein Dubletts vom Dublett aufgespaltet ist.

Ergebnisse und Diskussion

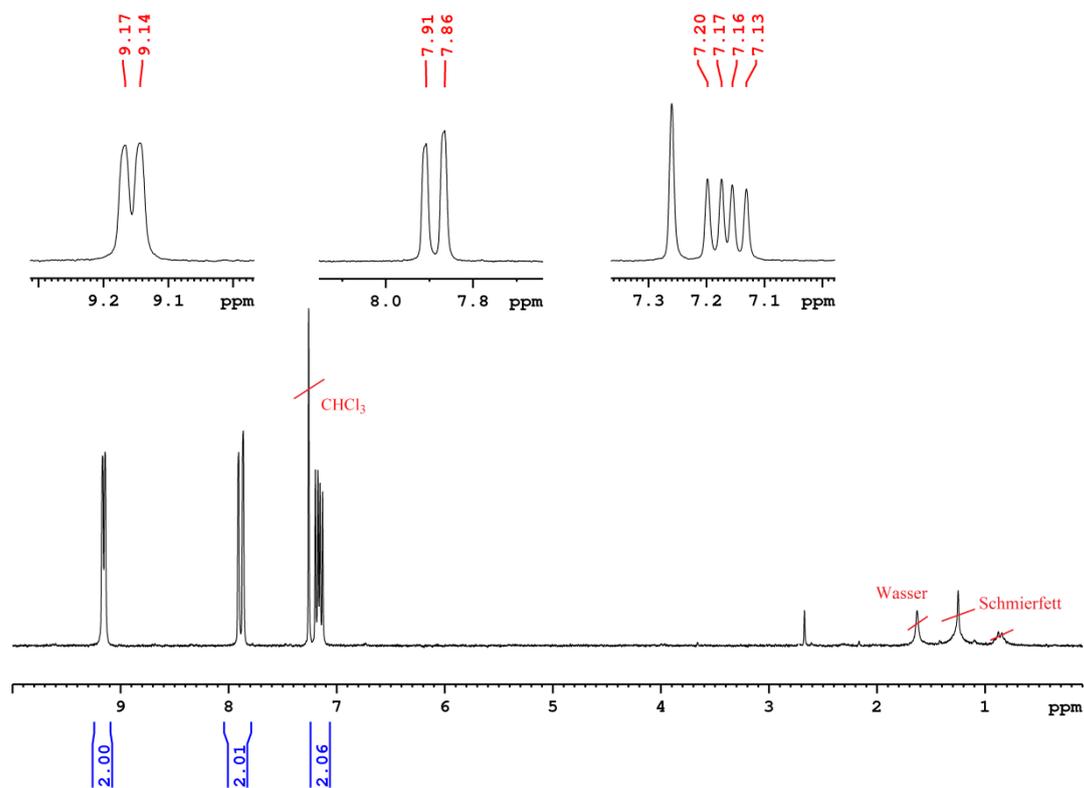


Abb. 3.21: 199.93 MHz ^1H NMR-Spektrum von **19** in CDCl_3 .

Das ^{13}C NMR-Spektrum von **19** zeigt insgesamt vier Signale im aromatischen Bereich, drei mit mittlerer Intensität bei 150.57, 137.34 und 127.23 ppm und ein schwaches bei 125.76 ppm. Die beiden am stärksten tieffeldverschobenen Peaks sind den C6- und C3-Kohlenstoffatomen zuzuordnen, da sich diese in Nachbarschaft zu den Stickstoffatomen befinden. Die C5- und C4-Kohlenstoffatome haben dagegen eine Verschiebung von 127.23 und 125.76 ppm.

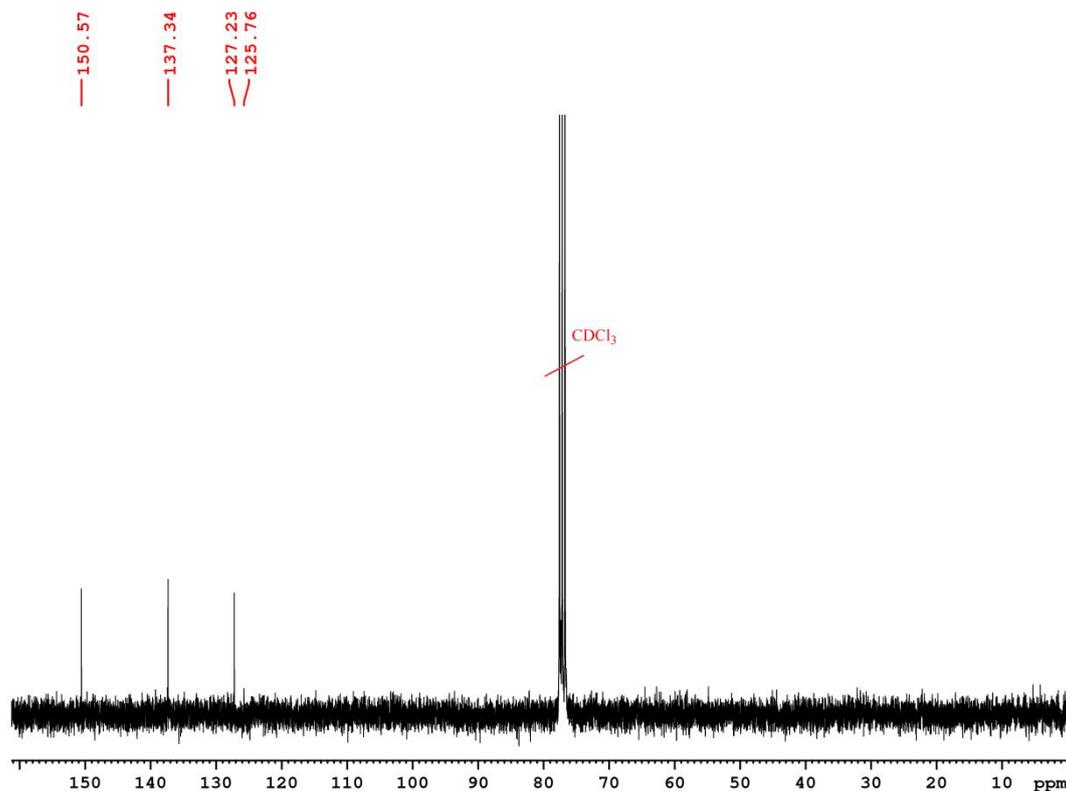


Abb. 3.22: 75.48 MHz ^{13}C NMR-Spektrum von **19** in CDCl_3 .

Im IR-Spektrum von **19** sind sieben charakteristische Signale bei 3023, 2926, 1550, 1404, 1355 und 1103 cm^{-1} zu erkennen. Die Peaks bei 3023 und 2926 cm^{-1} sind den aromatischen CH-Streckschwingungen zuzuordnen. Die weiteren Peaks bei 1550, 1404, 1355 und 1103 cm^{-1} lassen sich den C=C- und C=N-Streckschwingungen zuordnen. Das APCI-Massenspektrum von **19** zeigt ein Signal bei 206.9412 Da auf, dieses entspricht $[\text{M}+\text{H}]^+$.

3.1.3.3 Synthese und Charakterisierung von 2,6-Bis(trimethylstannyl)pyridin^[82]

2,6-Bis(trimethylstannyl)pyridin ist die zweite Ausgangsverbindung für die Synthese von 2,6-Bis(3-pyridazinyl)pyridin. Für die Synthese wurde zu einer Suspension von geschnittenem Natrium in 1,2-Dimethoxyethan eine Lösung von Trimethylzinnchlorid in 1,2-Dimethoxyethan tropfenweise innerhalb von 15 min zugegeben während die Temperatur unterhalb von 0 °C gehalten wurde. Dann wurde die Temperatur auf -20 °C gesenkt und die

Ergebnisse und Diskussion

Mischung weitere 6 h gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung von unbehandeltem Natrium abgetrennt und eine Lösung von 2,6-Dibrompyridin in 1,2-Dimethoxyethan zugegeben. Die Reaktion wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels wurde das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation gereinigt und das Produkt als eine farblose Flüssigkeit in guter Ausbeute von 64 % erhalten.

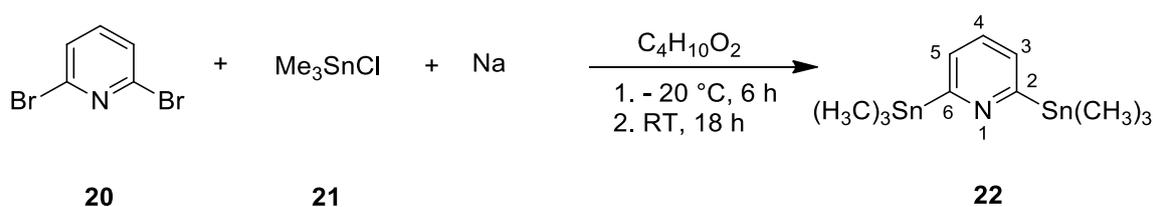


Abb. 3.23: Synthese von 2,6-Bis(trimethylstannyl)pyridin.

Im ¹H NMR-Spektrum von **22** sind im aromatischen Bereich ein Multiplett zwischen 7.37 und 7.29 ppm und im aliphatischen Bereich ein Singulett bei 0.34 zuerkennen. Das Multiplett mit einer Intensität von 3H ist den H3-, H4- und H5-Protonen zuzuordnen, das Singulett entsprechend 18H gehört zu den Methylprotonen. Außerdem sind im Spektrum drei schwache Dubletts zuerkennen, die aufgrund der ²J-Kopplung zwischen ¹H und ¹¹⁷Sn- und ¹¹⁹Sn-Kerne zustande kommen. Diese stammen von den Methylprotonen. Im aromatischen Bereich sind ebensolche Sn-Satelliten zu finden.

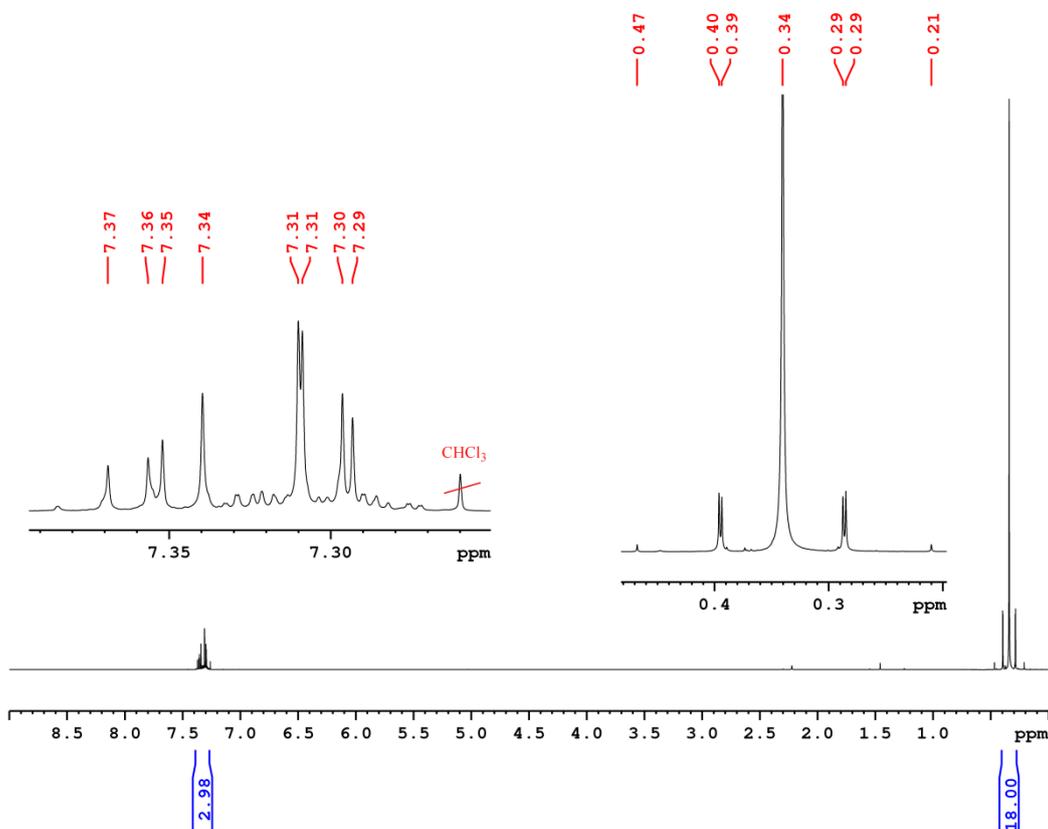


Abb. 3.24: 500.13 MHz ^1H NMR-Spektrum von **22** in CDCl_3 .

Das ^{13}C NMR-Spektrum von 2,6-Bis(trimethylstannyl)pyridin zeigt insgesamt vier Signale, drei im aromatischen Bereich bei 174.20, 131.28 und 130.11 ppm und eines im aliphatischen bei 9.26 ppm. Das Signal bei 174.20 ppm ist dem C4-Kohlenstoffatom zuzuordnen, da dieses am weitesten von Sn-Kerne entfernt ist und daher keinen Sn-Satelliten aufweisen sollte. Die Signale bei 131.28 und 130.11 ppm gehören zu den C3/C5- und C6-/C2-Kohlenstoffatomen. Die C6/C2-Kohlenstoffatome sind am stärksten hochverschoben, da sie sich in Nachbarschaft zu den Zinnatomen befinden. Das intensivste Signal bei 9.26 ppm rührt den Methylgruppen her. Außerdem sind schwache Dubletts zu sehen, die durch 1J -, 2J - und 3J -Kopplungen zwischen den ^{13}C -Kern und ^{117}Sn - bzw. ^{119}Sn -Kerne zustande kommen.

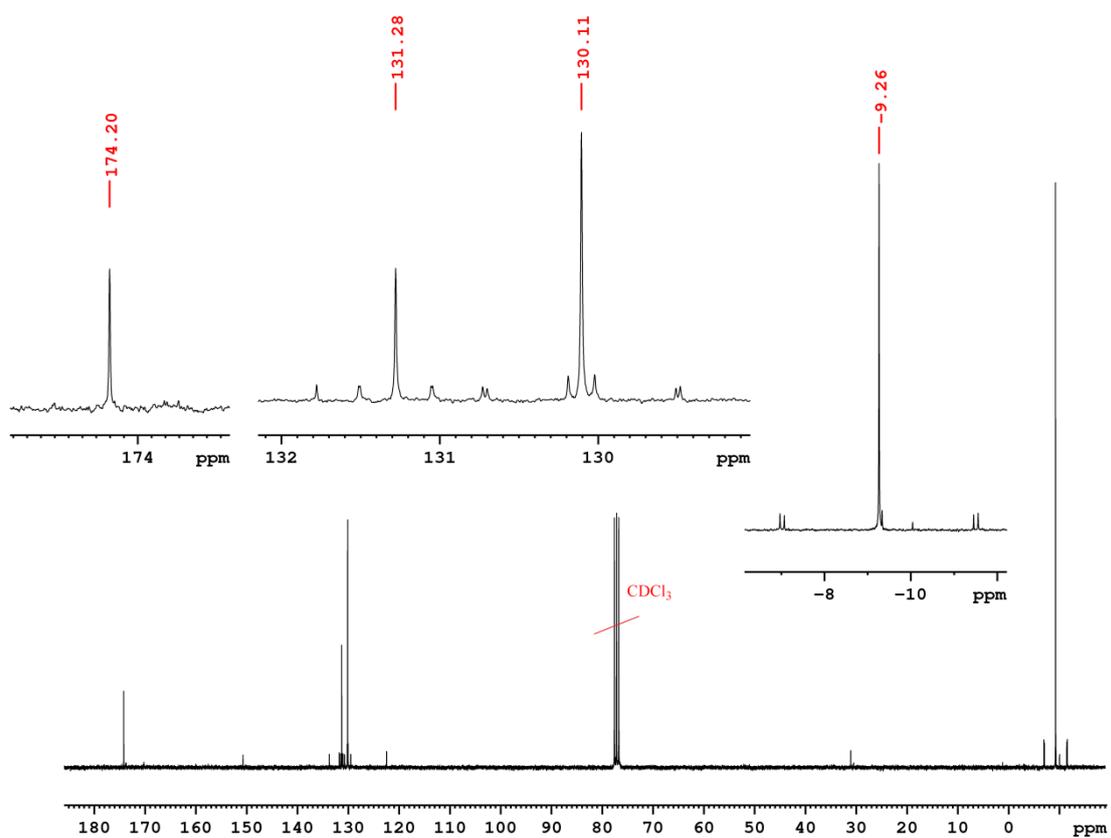


Abb. 3.25: 75.48 MHz ^{13}C NMR-Spektrum von **22** in CDCl_3 .

Im ^{119}Sn NMR-Spektrum ist ein sehr intensives Signal bei -51.15 ppm für die äquivalenten Zinnatome erkennen (**Abb. 3.26**).

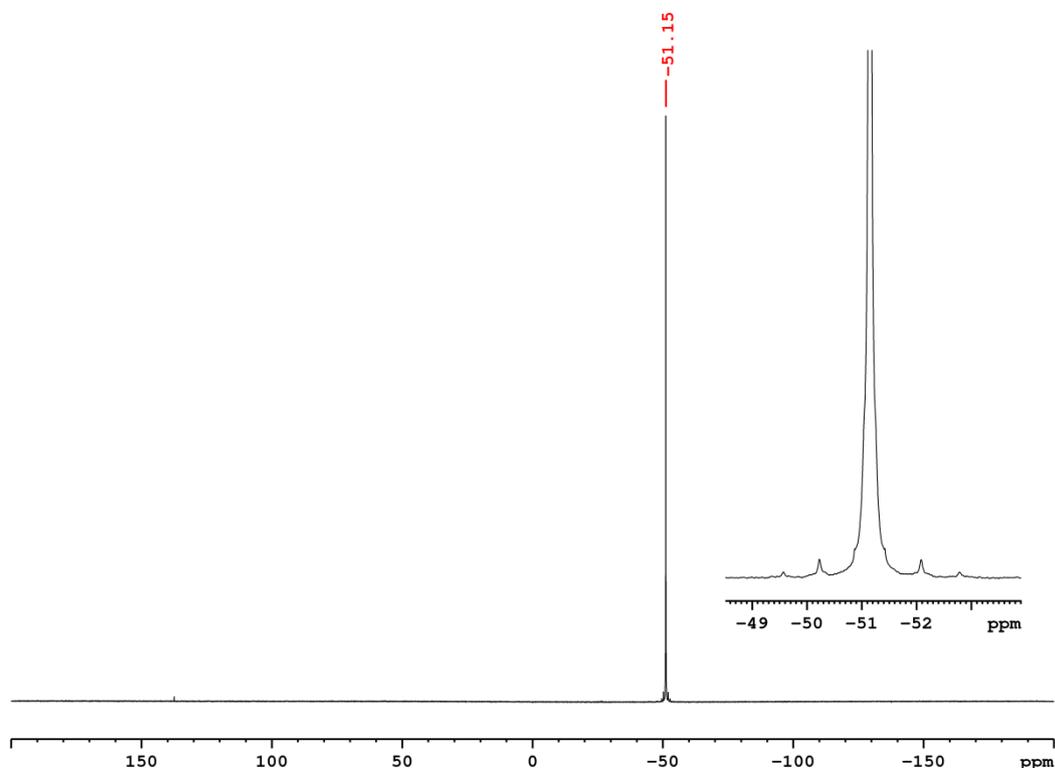


Abb. 3.26: 75.48 MHz ^{119}Sn NMR-Spektrum von **22** in CDCl_3 .

Da die Organozinnverbindung **22** toxisch ist wurde keine IR-Spektroskopie und CHNS-Analyse durchgeführt. Die Reaktion wurde sowohl mit 2,6-Dibrompyridin, Trimethylzinnchlorid und *n*-Butyllithium als auch mit 2,6-Dibrompyridin, Tributylzinnchlorid und *n*-Butyllithium (oder Isopropylmagnesiumbromid) als Ausgangsmaterialien durchgeführt,^[83-85] aber konnte keine gewünschte Produkt isoliert werden (**Abb. 3.27**). Da im Lithiierungsstufe, eine Deprotonierung von H3- und H4-Protonen der 2,6-Dibrompyridin durch den teilweise entstandenen 2-Brom-6-lithium-pyridin stattfindet und diese Prozess kommt in der Konkurrenz mit Halogen-Lithiumaustausch in 2- und 6-Positionen. Dadurch entstehen mehreren Neben-Zwischenprodukte.^[86] Das gleiches gilt auch für den Reaktion mit Isopropylmagnesiumbromid.

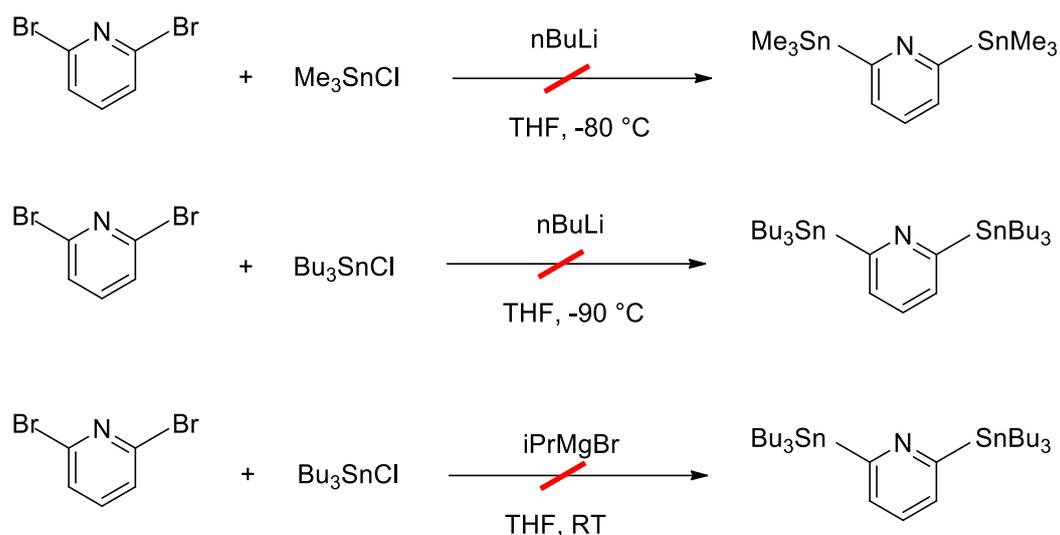


Abb. 3.27: Versuche zur Stannylierung von 2,6-Dibrompyridin mit Trimethylzinnchlorid und Tributylzinnchlorid.

3.1.3.4 Synthese und Charakterisierung von 2,6-Bis(3-pyridazinyl)pyridin

2,6-Bis(3-pyridazinyl)pyridin enthält im Vergleich zu Terpyridin in der 2',2"-Position der äußeren Ringe noch ein weiteres Stickstoffatom. Erste und zweite Stufen in der Synthese dieses Liganden waren die Synthesen von 2,6-Bis(trimethylstannyl)pyridin und 3-Iodopyridazin. Die dritte und letzte Stufe ist eine Stille-Kupplung^[87] von 2,6-Bis(trimethylstannyl)pyridin mit 3-Iodopyridazin. Dafür wurde ein Molverhältnis von 1:1.7 gewählt um Homokupplung von 3-Iodopyridazin zu verhindern. Frisch hergestelltes Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurde zur **22** in Toluol gegeben. Dann wurde der Kolben in ein vorgeheiztes Ölbad (135 °C) getaucht. Anschließend wurde innerhalb von 6 h **19** in Toluol innerhalb von 6 h zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde danach 88 h bei 135 °C erhitzt und die braune Reaktionslösung dann durch Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der gelbe Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester als Laufmittel gereinigt und **23** in sehr niedriger Ausbeute erhalten. Die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie zeigte dass es sich bei der isolierten Substanz um ein Gemisch aus der gewünschten Verbindung und dem Homokupplungsprodukt von 3-Iodopyridazin handelt. Obwohl 3-Iodopyridazin sehr langsam zugegeben wurde und im Unterschuss relativ zu 2,6-Bis(trimethylstannyl)pyridin vorlag, fand die Homokupplung trotzdem in signifikantem Maß statt. Durch Massenspektroskopie wurden auch die Vier- und Fünf-Ringe als Nebenprodukte nachgewiesen. Diese Vier- und Fünf-Ringe bestehen aus

mehrere Pyridine bzw. Pyridazine. Die angegebenen NMR-Daten (**Abb. 3.29**) beziehen sich nur auf das gewünschte Produkt. Die Reaktion wurde in Anwesenheit von Kupfer(I)iodid wiederholt^[88-89] diese führte aber zum gleichen unbefriedigenden Ergebnis.

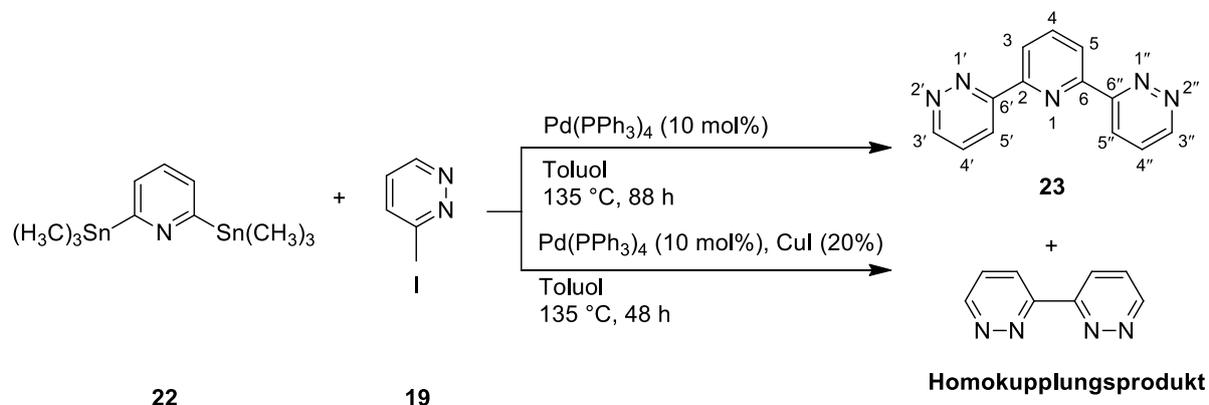


Abb. 3.28: Versuche zur Synthese von 2,6-Bis(3-pyridazinyl)pyridin aus 3-Iodopyridazin und Bis(trimethylstannyl)pyridin.

Das ^1H NMR-Spektrum (**Abb. 3.29**) von **23** zeigt neben den Peaks des Homokupplungsprodukt bei 9.29, 8.86 und 7.69 ppm insgesamt fünf Signale im aromatischen Bereich im Intensitätsverhältnis von 2:2:2:1:2, ein Triplet, ein Dublett und drei Dubletts vom Dublett. Das Dubletts vom Dublett bei 9.25 ppm, das durch 3J - und 4J -Kopplungen (4.9 und 1.7 Hz) mit den H4'/H4''- und H5'/H5''-Protonen aufgespalten ist, stammt von den H3'/H3''-Wasserstoffatomen, da diese sich in Nachbarschaft zu den Stickstoffatomen befinden, was zu höheren Resonanzfrequenzen führt. Das zweite Dubletts vom Dublett bei 8.69 ppm ist den H5'/H5''-Wasserstoffatomen zuzuordnen, das durch 3J - und 4J -Kopplungen mit den H4'/H4''- und H3'/H3''-Protonen aufgespalten ist und hat gleiche Kopplungskonstante wie H3'/H3''- bzw. H4'/H4''-Protonen (8.5 und 1.7 Hz). Das Dubletts vom Dublett bei 7.65 ppm stammt von den H4'/H4''-Protonen, die wiederum durch 3J -Kopplungen (8.5 und 4.9 Hz) mit den H5'/H5''- und H3'/H3''-Protonen aufgespalten sind. Das Dublett und Triplet bei 8.82 bzw. 8.10 ppm rühren von den H3/H5-bzw. den H4-Proton her und weisen ähnliche Kopplungskonstante ($^3J = 7.8$ Hz) auf, was für eine 3J -Kopplung miteinander entspricht.

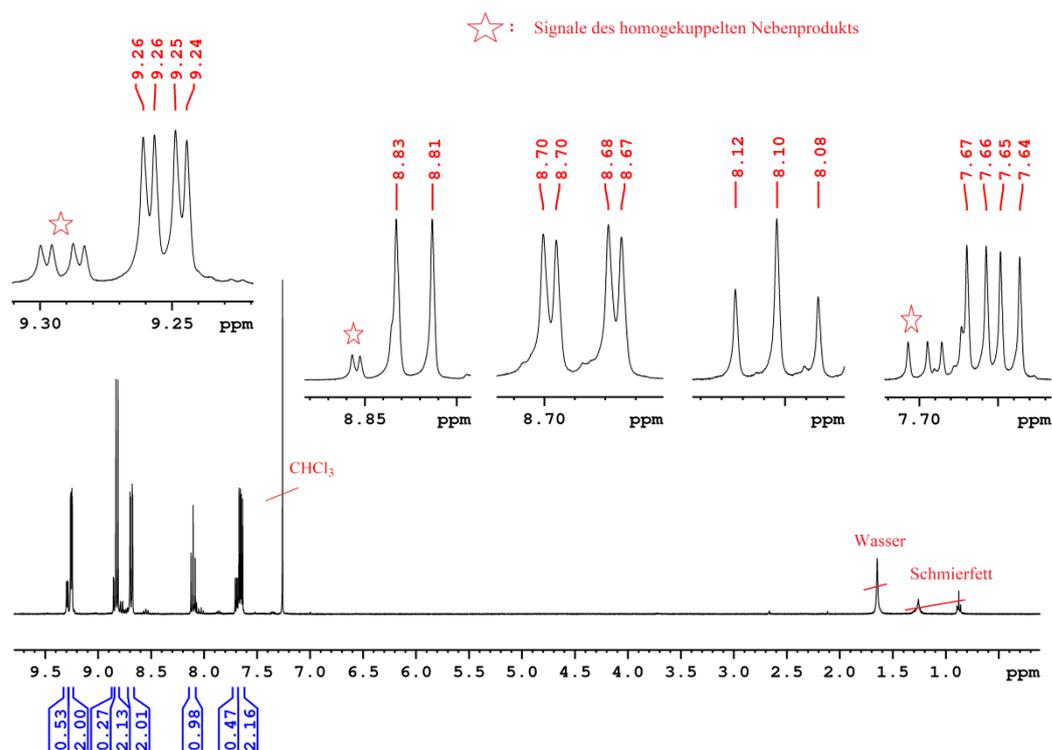


Abb. 3.29: 400.40 MHz ^1H NMR-Spektrum von 2,6-Bis(3-pyridazinyl)pyridin in CDCl_3 .

Das ^{13}C NMR-Spektrum zeigt für das gewünschte Produkt sieben intensive Signale (**Abb. 3.30**) bei 158.53, 153.22, 152.22, 138.80, 127.21, 124.56 und 122.84 ppm. Die drei stark tieffeldverschobenen Peaks sind den C6'/C6"-, C2/C6- und C3'/C3"-Kohlenstoffatome zuzuordnen, da diese sich in Nachbarschaft zu den Stickstoffatomen befinden. Die C4-, C5'/C5"-, C4'/C4"- und C3/C5-Kohlenstoffatomen haben eine Verschiebung von 138.80, 127.21, 124.56 und 122.84 ppm.

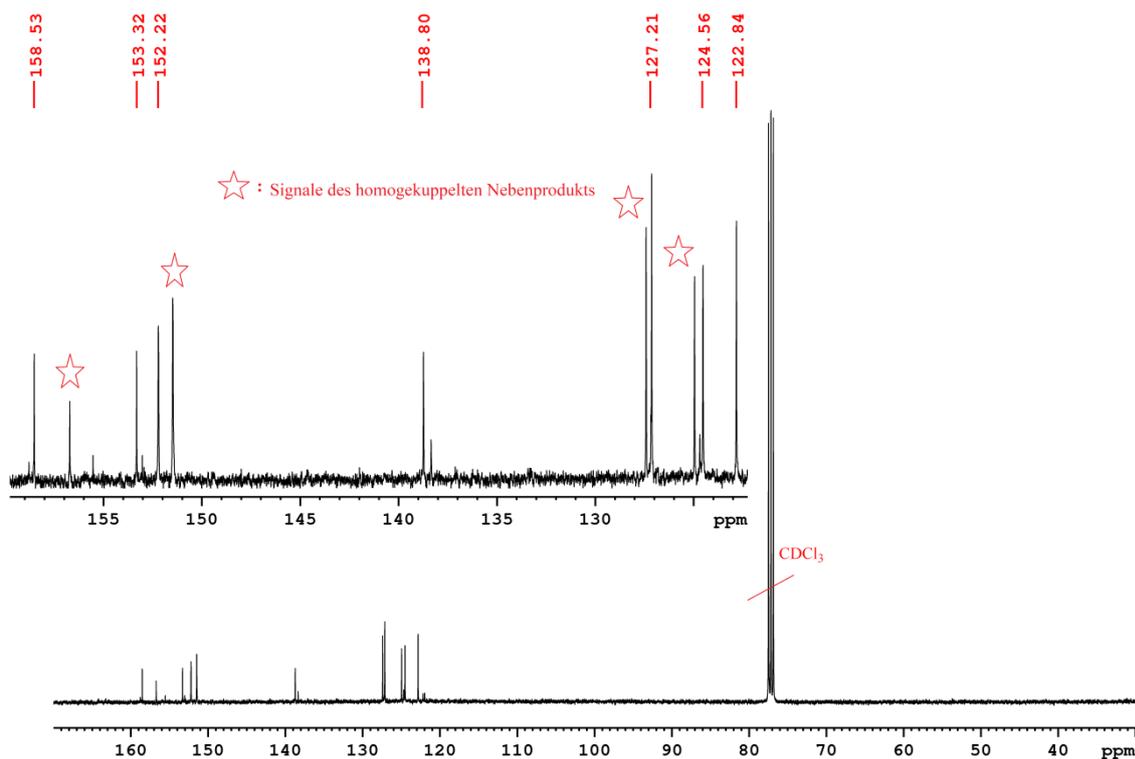


Abb. 3.30: 100.68 MHz ^{13}C NMR-Spektrum von 2,6-Bis(3-pyridazinyl)pyridin in CDCl_3 .

Das IR-Spektrum der Produktmischung zeigt Banden bei 3451 und 3071 cm^{-1} . Diese gehören zu den aromatischen CH-Streckschwingungen. Die Schwingungen bei 1566, 1418 und 1354 cm^{-1} sind den C=C- und C=N-Streckschwingungen zuzuordnen. Bei dem Peak bei 981 cm^{-1} handelt es sich um die CH-Deformationsschwingung. Das ESI-Massenspektrum von **23** weist Signale bei 236.0928 und 258.0747 Da auf, diesen gehören zu $[\text{M}+\text{H}]^+$ und $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Im Rahmen der vorangegangenen Masterarbeit wurde auch versucht **23** in drei Stufen nach einem Patent zu herstellen. Die letzte Stufe, eine Hydrierung, konnte trotz Untersuchung verschiedener Syntheseverfahren jedoch nicht in befriedigender Ausbeute isoliert werden.^[90]

3.2 Synthese und Charakterisierung der Chlorid-Komplexe

3.2.1 Synthese und Charakterisierung von [Pd/PtCl₂(cod)]

Der Ausgangskomplexe für die Synthese der Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe sind Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II) bzw. Platin(II).^[91-93] Der 1,5-Cyclooctadien-Ligand (cod) kann leicht gegen die tridentaten *N,N,N*-Chelatliganden ausgetauscht werden. Die Synthese der Chlorid-Komplexe läuft für Platin schneller ab als mit Palladium. Hier wird exemplarisch nur die Synthese und Charakterisierung von [PdCl₂(cod)] beschrieben. In der Tabelle 3.2 und 3.3 sind analytischen Daten beider Komplexe jedoch gegenübergestellt. Zur Synthese wurde Palladium(II)chlorid in Methanol suspendiert, 1,5-Cyclooctadien zugegeben und das Reaktionsgemisch 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag konnte in guter Ausbeute von 86% isoliert werden (**Abb. 3.31**).

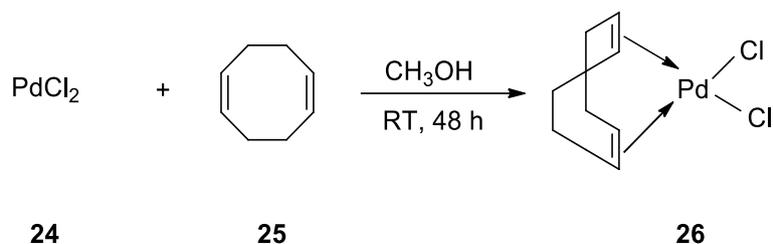


Abb. 3.31: Synthese von Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II).

Tabelle 3.2: Vergleich der Reaktionsbedingungen für die Synthese von [PdCl₂(cod)] und [PtCl₂(cod)].

Ausgangsmaterial	Reaktionszeit	Farbe	Ausbeute %
PdCl ₂	48 h	gelb	86
KPtCl ₄	45 min	weiß	56

Das ¹H NMR-Spektrum (**Abb. 3.32**) von **26** zeigt neben den Signalen des Lösemittels und von Wasser drei Peaks bei 6.31, 2.92 und 2.57 ppm im Verhältnis von 4:4:4. Das Signal bei 6.31 ppm ist den vier äquivalenten olefinischen Protonen zuzuordnen. Die Peaks bei 2.92 und 2.57 ppm gehören zu jeweils zwei äquivalente Methylenprotonen, die nach unten und oben aus der Ebene des Achtrings herausstehen und daher diastereotop sind. Da der Ionenradius von Pd(II) kleiner als der von Pt(II) ist, ist damit elektronendichte bei CH₂- bzw. CH-Gruppen der Palladium-Komplex **26** niedriger als bei der Platin-Komplex. Daher sind die H-Signale

von Palladium-Komplex im Vergleich zu von Platin-Komplex zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben (Tab. 3.3).

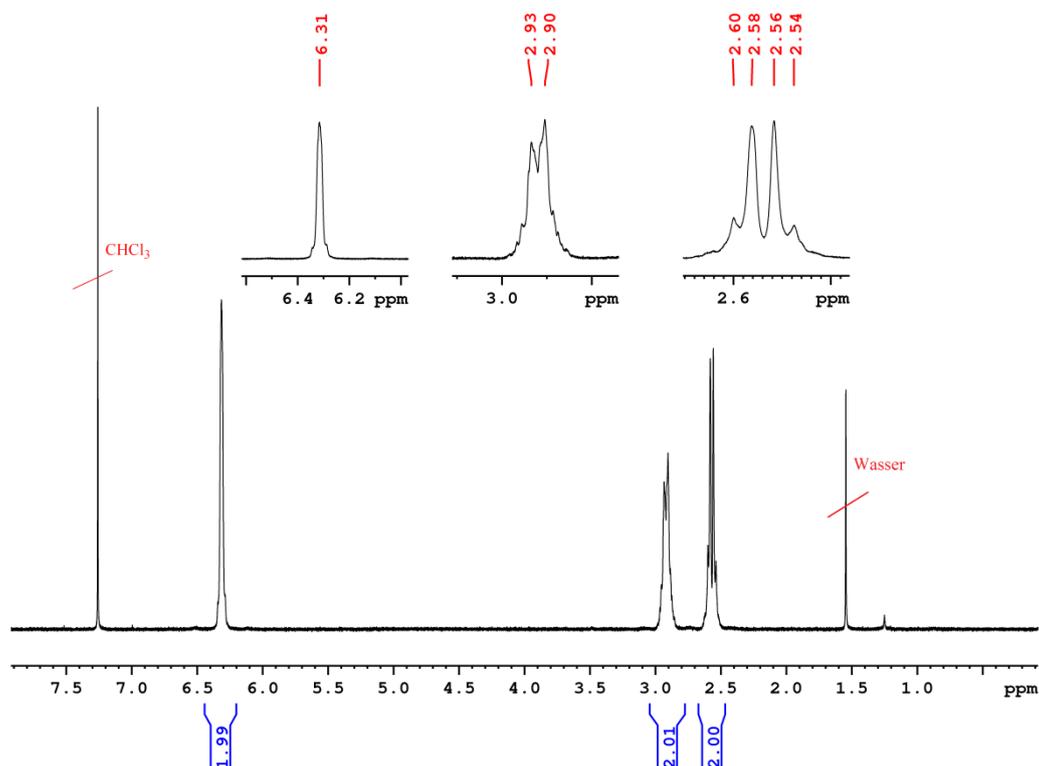


Abb. 3.32: 400.40 MHz ^1H NMR-Spektrum von **26** in CDCl_3 .

Tabelle 3.3: ^1H NMR-Daten (CDCl_3) von $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ und $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$, chemische Verschiebung (ppm) in CDCl_3 .

Verbindung	CH	CH ₂	CH ₂
$[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$	6.31 (s)	2.92 (m)	2.57 (m)
$[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$	5.62 (m)	2.71 (m)	2.26 (m)

Ergebnisse und Diskussion

Das ^{13}C NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei 116.67 und 30.98 ppm. Diese entsprechen den Olefin- und Methylenkohlenstoffatome (**Abb. 3.33**).

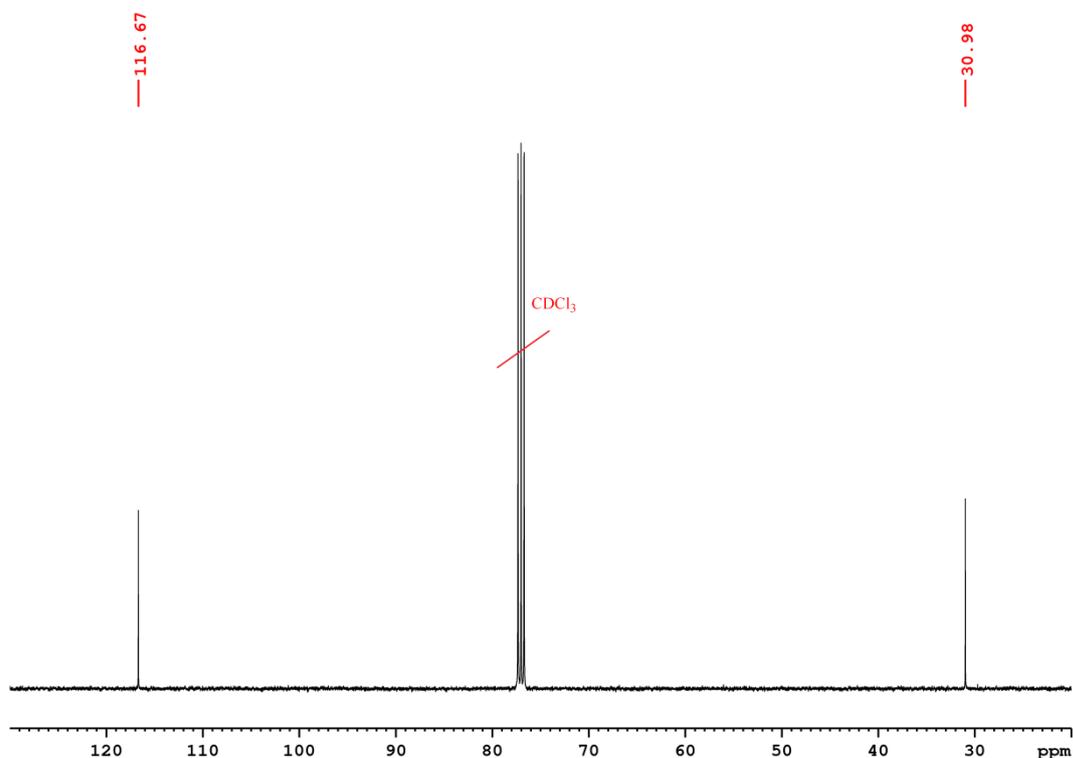


Abb. 3.33: 50 MHz ^{13}C NMR-Spektrum von **26** in CDCl_3 .

Das IR-Spektrum von **26** zeigt zwei schwache Bande bei 2937 und 2890 cm^{-1} , die die aromatischen CH-Streckschwingungen gehören, außerdem gibt es mittelstarke Banden bei 1515 und 1415 cm^{-1} . Letzteren lässt sich den C=C-Streckschwingungen zuordnen. Die CH-Deformationsschwingung zeigt eine Bande bei 861 cm^{-1} . Das ESI-MS von **26** zeigt Signale bei 248.9654 und 280.9915 Da, entsprechend den Kationen $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ und $[\text{M}-\text{Cl}+\text{CH}_3\text{OH}]^+$ wobei die Massen für das ^{106}Pd -Isotopomer angegeben sind.

3.2.2 Synthese und Charakterisierung der bii-Palladium(II)chlorid- und bii-Platin(II)chlorid-Komplexe

Der Ligandaustausch zwischen 1,5-Cyclooctadien und dem tridentaten *N,N,N*-Chelator, bii (**HL**¹⁻³) ist der nächste Schritt in der Synthese der gewünschten Palladium/Platin-Komplexes. Zur Synthese wurden unter Stickstoffatmosphäre **26** und **HL**¹ in Methanol gelöst. Dann wurde Triethylamin zugegeben und die Reaktionsmischung 77 h bei einer Temperatur von 50 °C gerührt. Der entstandene grüne Niederschlag wurde mit Aceton und Diethylether gewaschen, das Rohprodukt in Chloroform gelöst und die Lösung durch Celite filtriert um einen feinen schwarzen Niederschlag zu entfernen. Das Lösemittel wurde dann entfernt und das Produkt als gelber Feststoff in guter Ausbeute (74%) isoliert (**Abb. 3.34**).^[73] Dieser Ligandaustausch läuft bei Platin schneller ab als bei Palladium. Im Gegensatz zu **L**⁵ sind diese Liganden deprotonierbar, sodass als Produkt ein neutraler Komplex gebildet wird. Die folgende Synthese und Charakterisierung bezieht sich exemplarisch auf den [PdCl(L¹)]. Die Synthese der weiteren L¹-, L²- und L³-Verbindungen erfolgte über eine sehr ähnliche Prozedur. Mit 1,3-Bis(6-methyl-2-pyridylimino)isoindolin als Ligand konnten keine Metall-Komplexe hergestellt werden, da die zusätzlichen Methylgruppen in 6',6''-Positionen aus sterische Gründen eine Reaktion mit [MCl₂(cod)] verhindern.^[94-95]

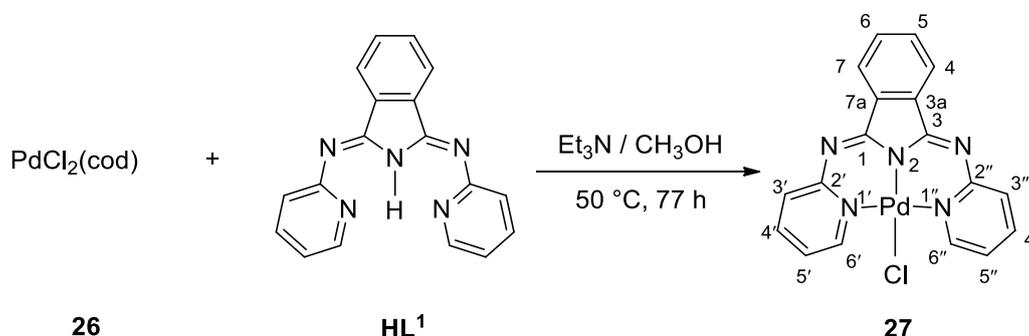


Abb. 3.34: Synthese von 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)chlorid-Komplex.

Im ¹H NMR-Spektrum (**Abb. 3.35**) findet man im aromatischen Bereich insgesamt sechs Signale mit einer Intensität von jeweils 2H, vier ddd-Signale bei 9.88, 7.86, 7.60 und 7.09 ppm und zwei Multipletts bei 8.04 und 7.63 ppm. Das am stärksten tiefverschobene Dubletts vom Dublett vom Dublett bei 9.88 ppm stammen von den H6'/H6''-Protonen der Pyridinringe, da sich diese in Nachbarschaft zu den Stickstoffatomen befinden. Durch die Nähe der Chlorid-Liganden sind die Signale im Komplex noch weiter tieffeldverschoben als im freien Liganden. Diese Verschiebung ist bei den analogen L¹-, L²- und L³-Platin(II)-Komplexe noch

Ergebnisse und Diskussion

größer und die Signale befinden sich bei 10.33, 10.14 und 10.12 ppm. Das Signal wird durch 3J -, 4J - und 5J -Kopplungen zu den H5'/H5"-, H4'/H4"- und H3'/H3"-Wasserstoffatomen aufgespalten. Die H4'/H4"-Protonen zeigen ein Dublett vom Dublett vom Dublett bei 7.86 ppm. Das Signal ist durch 3J -, 3J - und 4J -Kopplung mit den H3'/H3"-, H5'/H5"- und H6'/H6"-Wasserstoffatomen aufgespalten. Die dritte Peakgruppe bei 7.60 ppm gehört zu H3'/H3"-Protonen, da das Signal durch 3J -, 4J - und 5J -Kopplungen zu den H4'/H4"-, H5'/H5"- und H6'/H6"-Wasserstoffatomen aufgespalten ist. Das weitere Signal bei 7.09 ppm ist dem H5'/H5"-Protonen zuzuordnen, da dieses durch zwei 3J - und eine 4J -Kopplung zu den H4'/H4"-, H6'/H6"- und H3'/H3"-Wasserstoffatomen aufgespalten wird. Die beiden Multipletts bei 8.04 und 7.63 ppm entsprechen den H4/H7- und H5/H6-Protonen des zentralen Isoindols. Im ^1H NMR-Spektrum der weiteren L¹-, L²- und L³-Komplexe sind in analoge Weise sechs bzw. fünf Signale im aromatische Bereich und eines im aliphatischen Bereich für die Methylgruppen mit ähnlichen chemischen Verschiebungen zu erkennen. Tabelle 3.4 zeigt die ^1H NMR-Daten der baii-Palladium(II)chlorid- und baii-Platin(II)chlorid-Komplexe im Vergleich.

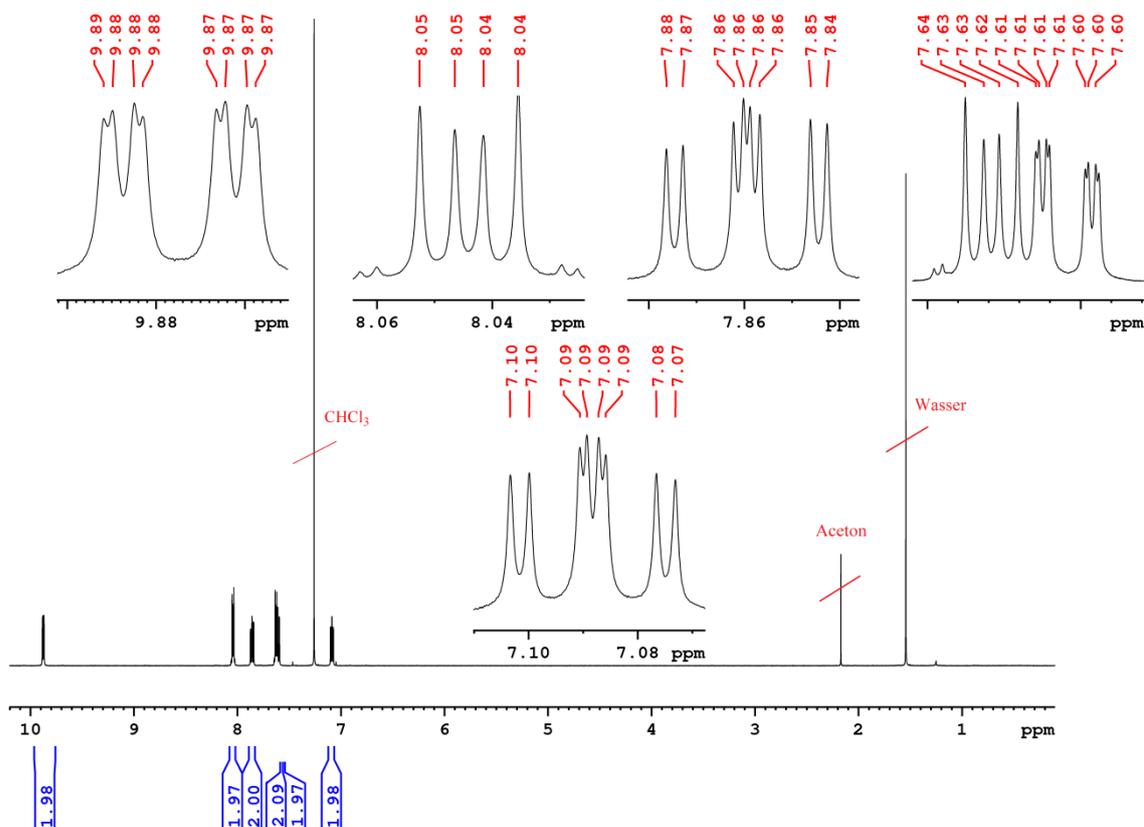


Abb. 3.35: 500.13 MHz ^1H NMR-Spektrum von **27** in CDCl_3 .

Tabelle 3.4: ^1H NMR der *trans*-Palladium(II)chlorid- und *trans*-Platin(II)chlorid-Komplexe, chemische Verschiebung (ppm) in CDCl_3 . ^a Signalüberlagerung.

Verbindung	H4/H7	H5/H6	H3'/H3''	H4'/H4''	H5'/H5''	H6'/H6''	CH ₃
[PdCl(L ¹)]	8.04 (m)	7.63 (m)	7.60 (ddd)	7.86 (ddd)	7.09 (ddd)	9.88 (ddd)	-
[PdCl(L ²)]	7.99 (m)	7.59 (m)	7.38 (s)	-	6.87 (dd)	9.67 (d)	2.41 (s)
[PdCl(L ³)]	8.01 (m)	7.60 (m)	7.48 (d)	7.66 (dd)	-	9.67 (s)	2.39 (s)
[PtCl(L ¹)]	8.11 (m)	7.65 (m) ^a	7.06 (dt)	7.94 (ddd)	7.64 (ddd) ^a	10.33 (ddd)	-
[PtCl(L ²)]	7.99 (m)	7.59 (m)	7.45 (d)	-	6.86 (dd)	10.14 (d)	2.38 (s)
[PtCl(L ³)]	8.07 (m)	7.63 (m)	7.51 (d)	7.74 (dd)	-	10.12 (s)	2.43 (s)

Ergebnisse und Diskussion

Das ^{13}C NMR-Spektrum von **27** (Abb. 3.36) zeigt im aromatischen Bereich neun Signale mit mittlerer Intensität. Die am stärksten tieffeldverschobenen Peaks bei 154.00, 153.70 und 152.25 sind den C2'/C2"-, C1/C3- und C6'/C6"-Kohlenstoffatome zuzuordnen, da sich diese in Nachbarschaft zu den Stickstoffatomen befinden. Die C4'/C4"-, C5/C6-, C4/C7-, C3'/C3"-, C5'/C5"- und C3a/C7a-Kohlenstoffatomen haben eine Verschiebung von 139.41, 137.99, 131.62, 126.73, 122.53, 119.98 ppm. Die ^{13}C NMR-Spektren der analogen Verbindungen zeigen ebenfalls neun Signale im aromatischen Bereich und zusätzlich ein Singulett im aliphatischen Bereich für die äquivalenten Methylgruppen, sodass sich nur marginal voneinander unterscheiden.

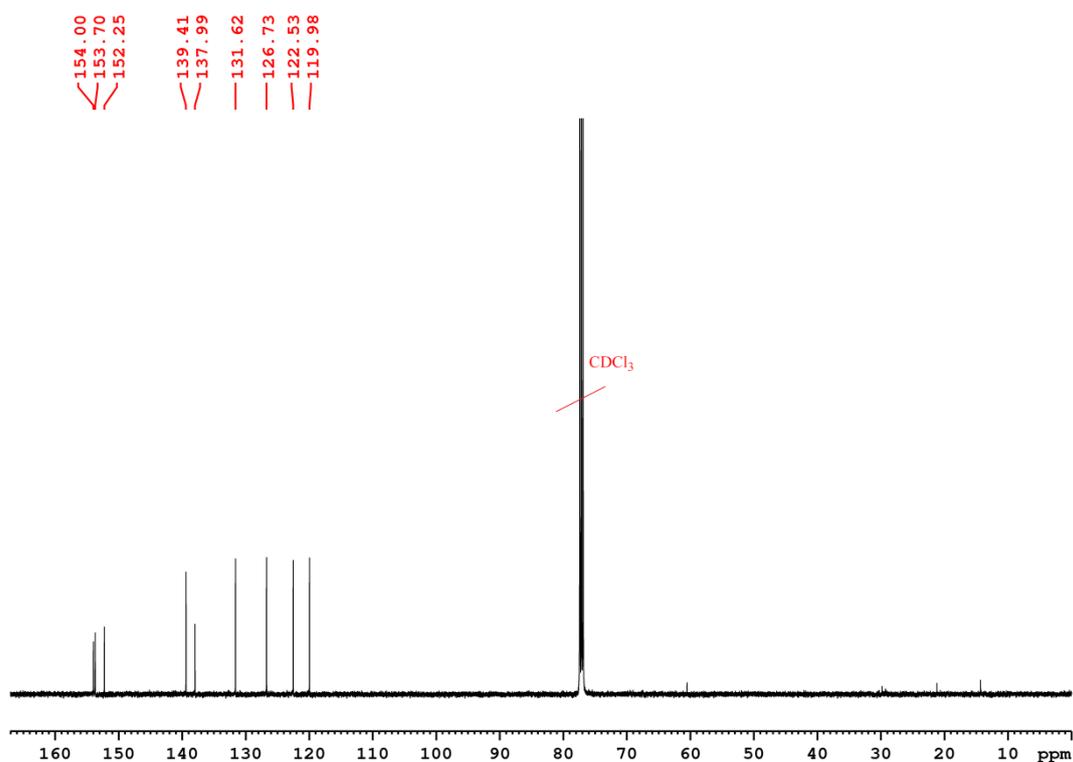


Abb. 3.36: 125.76 MHz ^{13}C NMR-Spektrum von **27** in CDCl_3 .

Das IR-Spektrum von **27** zeigt eine schwache Bande bei 3075 cm^{-1} . Bei dieser handelt es sich um die aromatischen CH-Streckschwingungen. Die weiteren Schwingungen bei 1587 , 1464 , 1293 cm^{-1} können den C=C- und C=N-Streckschwingungen zugeordnet werden. Bei dem Peak bei 915 cm^{-1} handelt es sich um die CH-Deformationsschwingung. Das APCI-Massenspektrum von **27** weist Signale bei 404.0114 und 439.9889 Da auf.

Der Peak bei niedrigerer Masse ist dem Fragment $[M+H]^+$ und das weitere Signal $[M-Cl]^+$ zuzuordnen, wobei die Massen für das ^{106}Pd -Isotopomer angegeben sind. Die analytischen Daten der weiteren Chlorid-Komplexe unterscheiden sich nur marginal voneinander und sind im Experimenterteil bzw. Tabelle 3.5 zu finden.

Tabelle 3.5: Vergleich der charakteristische Eigenschaften der bii-Palladium(II)chlorid- und bii-Platin(II)chlorid-Komplexe.

Verbindung	Reaktionszeit	Farbe	Ausbeute %
$[\text{PdCl}(\text{L}^1)]$	77 h	gelb	72
$[\text{PdCl}(\text{L}^2)]$	72 h	gelb	60
$[\text{PdCl}(\text{L}^3)]$	96 h	gelb	88
$[\text{PtCl}(\text{L}^1)]$	26 h	rot	76
$[\text{PtCl}(\text{L}^2)]$	28 h	orang-rot	63
$[\text{PtCl}(\text{L}^3)]$	29 h	orang-rot	45

3.2.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{PdCl}(\text{terpy}^{\text{CH}_3, \text{CH}_3})]\text{Cl}$

Kombiniert mit einem Chlorid-Ligand an einem zweiwertigen Metallzentrum bilden L^5 einfach geladene Palladium(II)-Komplexe, da diesen Liganden nicht deprotonierbar und damit nicht anionisch sind. Hier wird auch wie bei den HL^1 und HL^2 , HL^3 quadratisch-planare Metall-Komplexen erwartet. Zur Synthese wurden 6',6''-Dimethyl-2',2':6,2''-terpyridin und Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II) in Chloroform 3 d auf 50 °C erhitzt. Der entstandene hellgelbes Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit Chloroform gewaschen und ein hellgelbes Pulver in guter Ausbeute von 83% isoliert. Dieser Ligand hat zwei zusätzliche Methylgruppen in der direkten Nachbarschaft des Stickstoffatoms. Daher reagiert aus sterische Gründen nur mit $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ nicht aber mit $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$, da der Ionenradius von Pt(II) größer als der von Pd(II) ist. Die hergestellten Chlorid-Komplexe waren nur in DMSO löslich. Darin zersetzt es sich jedoch teilweise wieder in den freien Liganden. Die zusätzlichen Methylgruppen in 6',6''-Positionen verhindern aus sterische Gründen die Chlorid-Komplexe stabil zu bleiben, sodass in dem NMR-Spektrum zwei Spezies zusehen ist. Die hier aufgeführten NMR-Daten beziehen sich nur auf gewünschtem Produkt.

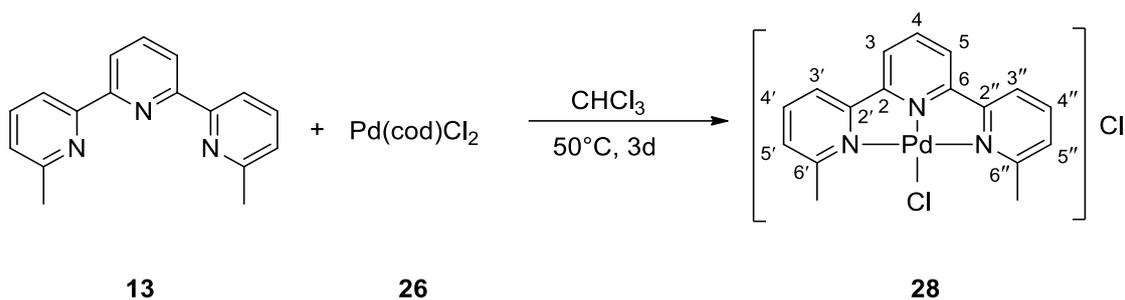


Abb. 3.37: Synthese von **28**.

Das ^1H NMR-Spektrum (Abb. 3.38) von **28** weist ein erkennbar anderes Signalmuster als **L⁵** auf und zeigt ein Multiplett, zwei Dubletts vom Dublett, ein Triplet und ein Singulett bei 8.52, 8.42, 7.72, 8.26 und 3.02 ppm, welche ein Integralverhältnis von 3:2:2:2:6 haben. Das Multiplett bei 8.52 ppm entsteht durch Überlagerung eines Triplett und eines Dubletts, die von H4- und H3/H5-Wasserstoffatomen kommen wie das Integral von 3H nahelegt. Das Triplet bei 8.26 ppm rührt von dem H4'/H4''-Wasserstoffatomen her, die Aufspaltung erfolgt auf Grund einer 3J -Kopplung mit den benachbarten Wasserstoffatomen in 3',3''- und 5',5''-Position und weist gleiche Kopplungskonstante ($^3J = 7.8$ Hz) wie bei H3'/H3''- bzw. H5'/H5''-Protonen auf, was einer 3J -Kopplung der betreffenden Protonen entspricht. Die beiden Signale bei 8.42 und 7.72 ppm stammen von den H3'/H3''- und H5'/H5''-Protonen, die durch 3J - und 4J -Kopplung ($^3J = 7.8$ und $^4J = 0.9$ bzw. 1.3 Hz) mit den H4'/H4''- und H5'/H5''- bzw. H3'/H3''-Wasserstoffatomen in ein Dubletts vom Dublett aufgespalten sind. Das Singulett im aliphatischen Bereich bei 3.02 ppm gehört zu den Methylprotonen die sich Protonen im Vergleich zu den Methylsignale in **L⁵** in der Nähe der Chlorid-Liganden befinden und daher leicht tieffeldverschobener sind.

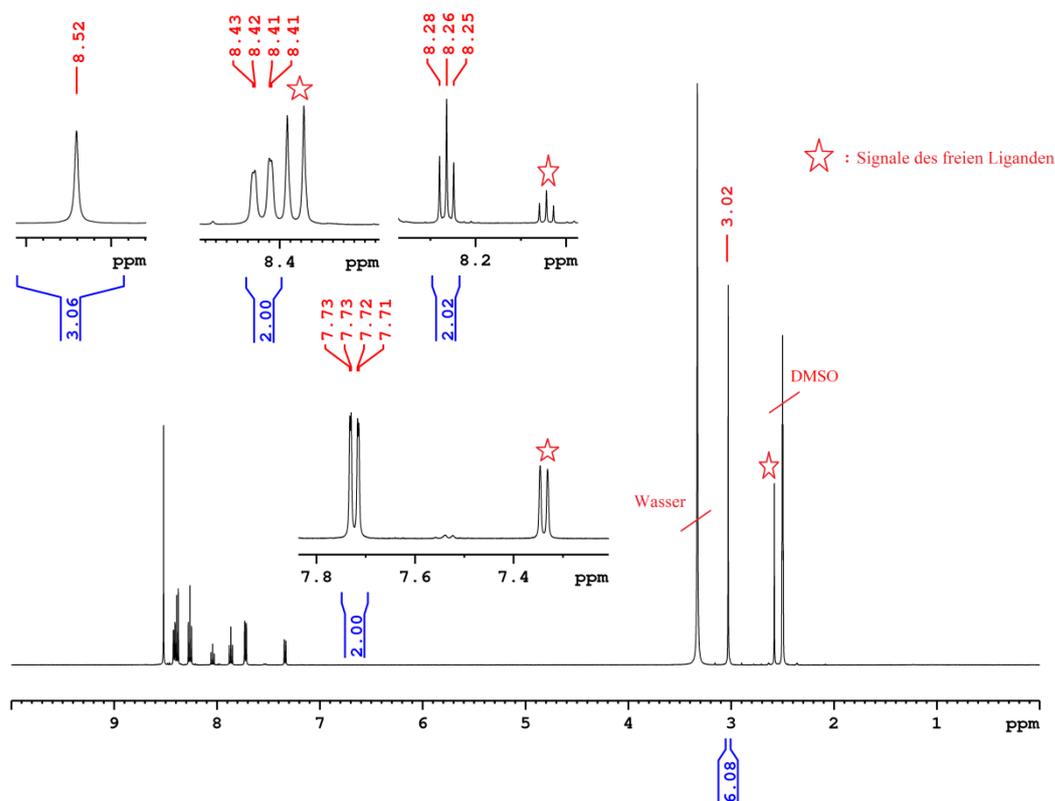


Abb. 3.38: 500.13 MHz ^1H NMR-Spektrum von **28** in $\text{DMSO-}d_6$.

Das ^{13}C NMR-Spektrum von **28** (Abb. 3.39) zeigt im aromatischen Bereich acht Signale mit mittlerer Intensität und eines mit starker Intensität im aliphatischen Bereich bei 27.95 ppm. Die drei am stärksten tieffeldverschobenen Peaks bei 165.78, 158.07 und 155.62 ppm sind den C6'/C6'' -, C2/C6 - und C2'/C2'' -Kohlenstoffatome zuzuordnen, da sich diese in Nachbarschaft zu den Stickstoffatomen befinden. Die C4 -, C4'/C4'' -, C5'/C5'' -, C3/C5 -, C3'/C3'' -Kohlenstoffatomen haben eine Verschiebung von 142.44, 141.54, 130.61, 124.24 und 122.44 ppm. Das Signal bei 27.95 ppm stammt von symmetrieäquivalenten Methylgruppen. Da es sehr schwierig war zufriedenstellende Elementaranalyse für diesen Komplex zu erhalten, wird vermutet, dass das Produkt in geringer Menge PdCl_2 oder PdCl_4^- (als Gegenion) enthält.

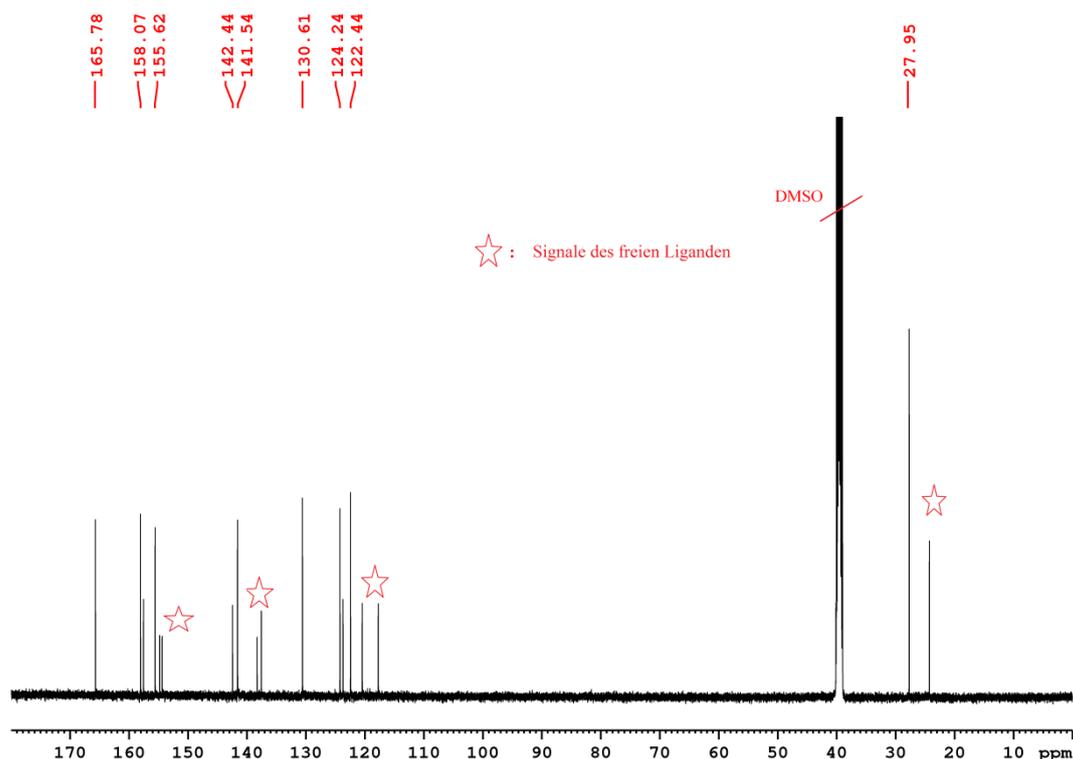


Abb. 3.39: 125.76 MHz ^{13}C NMR-Spektrum von **28** in $\text{DMSO-}d_6$.

Die ATR IR-Spektren der Verbindungen **L⁵** und **28** zeigen sehr ähnliche Bandenmuster, eine breite Bande bei 3039 cm^{-1} , die von den aromatischen CH-Streckschwingungen stammt, außerdem mittelstarke Banden bei 1597 , 1480 und 1433 cm^{-1} . Letztere lässt sich den C=C- und C=N-Streckschwingungen zuordnen. Das ESI-MS von **28** zeigt ein Signal bei 401.9975 Da, entsprechend den Kation $[\text{M-Cl}]^+$.

3.3 Synthese und Charakterisierung der Azid-Komplexe

3.3.1 Synthese und Charakterisierung der bii-Palladium(II)azid- und bii-Platin(II)azid-Komplexe

Im folgenden Schritt sollte der Chloridligand gegen Azid ausgetauscht werden. Zur Synthese wurde $[\text{PdCl}(\text{L}^1)]$ in einem Gemisch aus Methanol und Aceton gelöst. Dann wurde festes Natriumazid zugegeben und die Reaktionsmischung 68 h bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt in Chloroform gelöst und die Lösung durch Celite filtriert. Dann wurde das Lösemittel entfernt und das Produkt als gelber Feststoff in guter Ausbeute 88% erhalten

(Abb. 3.40). Dieser Ligandaustausch läuft bei Platin schneller ab als bei Palladium. Im Gegensatz zu bii-Palladium(II)chlorid- und bii-Platin(II)chlorid-Komplexe haben diese nicht gleiche Löslichkeit in Chloroform und die $[\text{Pd}(\text{N}_3)(\text{L}^3)]$, $[\text{Pt}(\text{N}_3)(\text{L}^3)]$ und $[\text{Pt}(\text{N}_3)(\text{L}^2)]$ sind in gängigen NMR-Lösemitteln sehr schwer löslich. Die Charakterisierung mittels ^1H NMR-Spektroskopie zeigte außerdem, dass es sich bei den $[\text{Pd}(\text{N}_3)(\text{L}^3)]$ um ein Gemisch aus drei verschiedenen Spezies und bei den $[\text{Pt}(\text{N}_3)(\text{L}^3)]$ um ein Gemisch aus zwei verschiedenen Spezies handelt. Das NMR-Spektrum dieser beiden Komplexe wurde über drei Wochen in unterschiedlichen Zeitabständen aufgenommen. Die Spektren zeigten dass sich die Intensitätsverhältnisse der Signale dieser Spezies verändern. Daher wird vermutet, dass die beiden Pyridinringen aus der Ebene nach oben und unten schwingen bzw. Torsionswinkel C1-N1-N1-C1 (siehe 3.4.1) sich verändern. Die Folgende Synthese und Charakterisierung bezieht sich auf $[\text{Pd}(\text{N}_3)(\text{L}^1)]$. Die Synthese der weiteren L^1 -, L^2 - und L^3 -Azid-Komplex haben fast alle gleiche Prozedur.

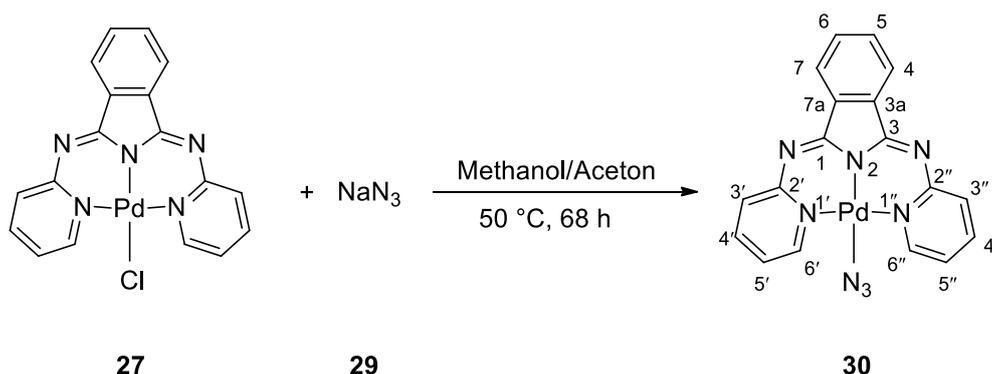


Abb. 3.40: Synthese von 30.

Das ^1H NMR-Spektrum von 30 (Abb. 3.41) wurde in CDCl_3 aufgenommen und zeigt im Vergleich zum Spektrum 27 keine signifikanten Unterschiede, da Azide zu den Pseudohalogeniden zählen. Es sind insgesamt sechs Signale im aromatischen Bereich mit einer Intensität von jeweils 2H zu finden, vier Dubletts vom Dublett vom Dublett bei 9.37, 7.91, 7.66 und 7.21 ppm und zwei Multipletts bei 8.04 und 7.61 ppm.

Ergebnisse und Diskussion

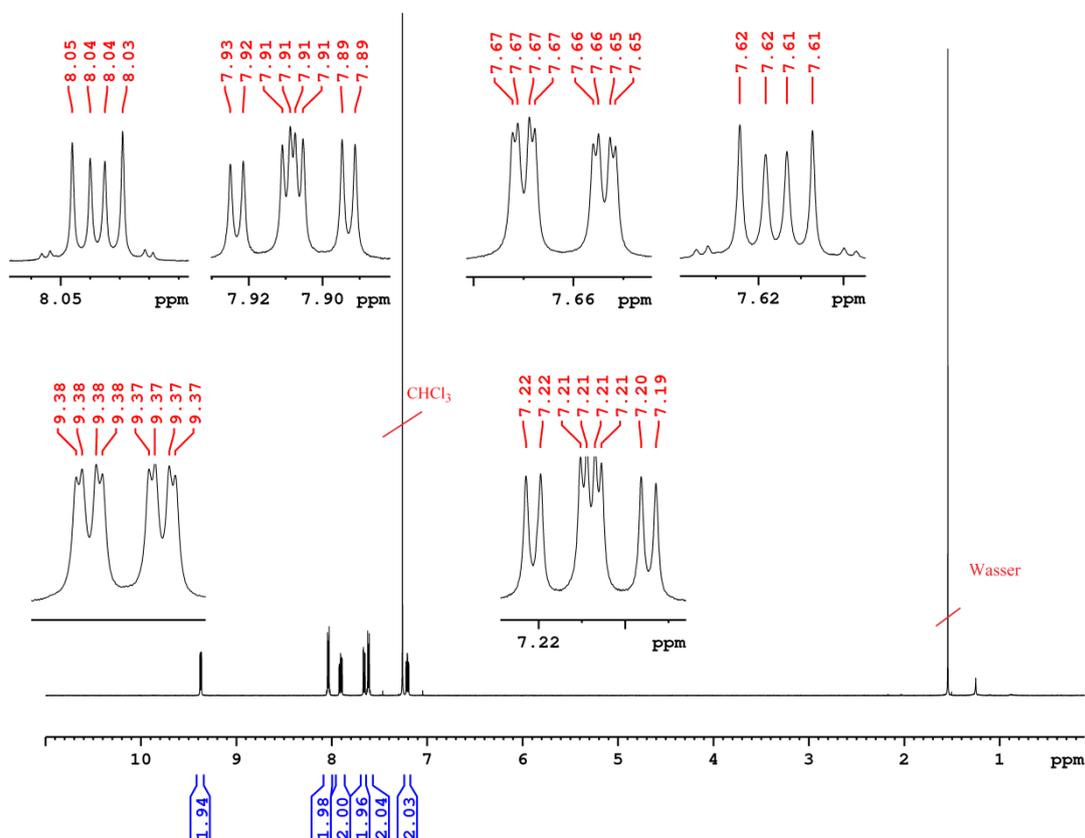


Abb. 3.41: 500.13 MHz ^1H NMR-Spektrum von **30** in CDCl_3 .

Im ^1H NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{N}_3)(\text{L}^1)]$ und den entsprechenden L^2 - und L^3 -Komplexen sind in analoge Weise sechs bzw. fünf Signale im aromatische Bereich und eines im aliphatischen Bereich bei sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen zu erkennen. Tabelle 3.6 zeigt die ^1H NMR-Daten der bii-Palladium(II)azid- und bii-Platin(II)azid-Komplexe im Vergleich.

Tabelle 3.6: Vergleich der ^1H NMR der bii-Palladium(II)azid- und bii-Platin(II)azid-Komplexe, chemische Verschiebung (ppm) in CDCl_3 .

Verbindung	H4/H7	H5/H6	H3'/H3''	H4'/H4''	H5'/H5''	H6'/H6''	CH ₃
[Pd(N ₃)(L ¹)]	8.04 (m)	7.61 (m)	7.66 (ddd)	7.91 (ddd)	7.21 (ddd)	9.37 (ddd)	-
[Pd(N ₃)(L ²)]	8.00 (m)	7.59 (m)	7.45 (s)	-	7.00 (dd)	9.16 (d)	2.44 (s)
[Pd(N ₃)(L ³)] (1)	8.02 (m)	7.60 (m)	7.49 (d)	7.67 (dd)	-	9.68 (m)	2.39 (s)
[Pd(N ₃)(L ³)] (2)	8.02 (m)	7.60 (m)	7.58 (d)	7.75 (dd)	-	8.45 (m)	2.44 (s)
[Pd(N ₃)(L ³)] (3)	8.02 (m)	7.60 (m)	7.59 (d)	7.72 (dd)	-	9.16 (m)	2.45 (s)
[Pt(N ₃)(L ¹)]	8.14 (m)	7.68 (m)	7.74 (ddd)	8.03 (ddd)	7.22 (ddd)	9.92 (ddd)	-
[Pt(N ₃)(L ²)]	8.09 (m)	7.65 (m)	7.54 (s)	-	7.01 (dd)	9.68 (d)	2.42 (s)
[Pt(N ₃)(L ³)] (1)	8.09 (m)	7.64 (m)	7.61 (d)	7.82 (dd)	-	9.67 (s)	2.51 (s)
[Pt(N ₃)(L ³)] (2)	8.09 (m)	7.64 (m)	7.54 (d)	7.76 (dd)	-	10.14 (s)	2.43 (s)

Im ^{13}C NMR-Spektrum von **30** sind neun Signale bei 154.39, 152.60, 151.24, 139.40, 138.29, 131.55, 127.50 und 122.49 und 120.67 ppm zu finden. Auch das ^{13}C NMR-Spektrum weist keine großen Abweichungen gegenüber Verbindung [PdCl(L¹)] auf. Der Austausch des Chloridatoms gegen eine Azidgruppe hat offensichtlich keinen großen Einfluss auf die chemische Verschiebung der restlichen Liganden im ^1H - und ^{13}C -Spektrum (**Abb. 3.42**).

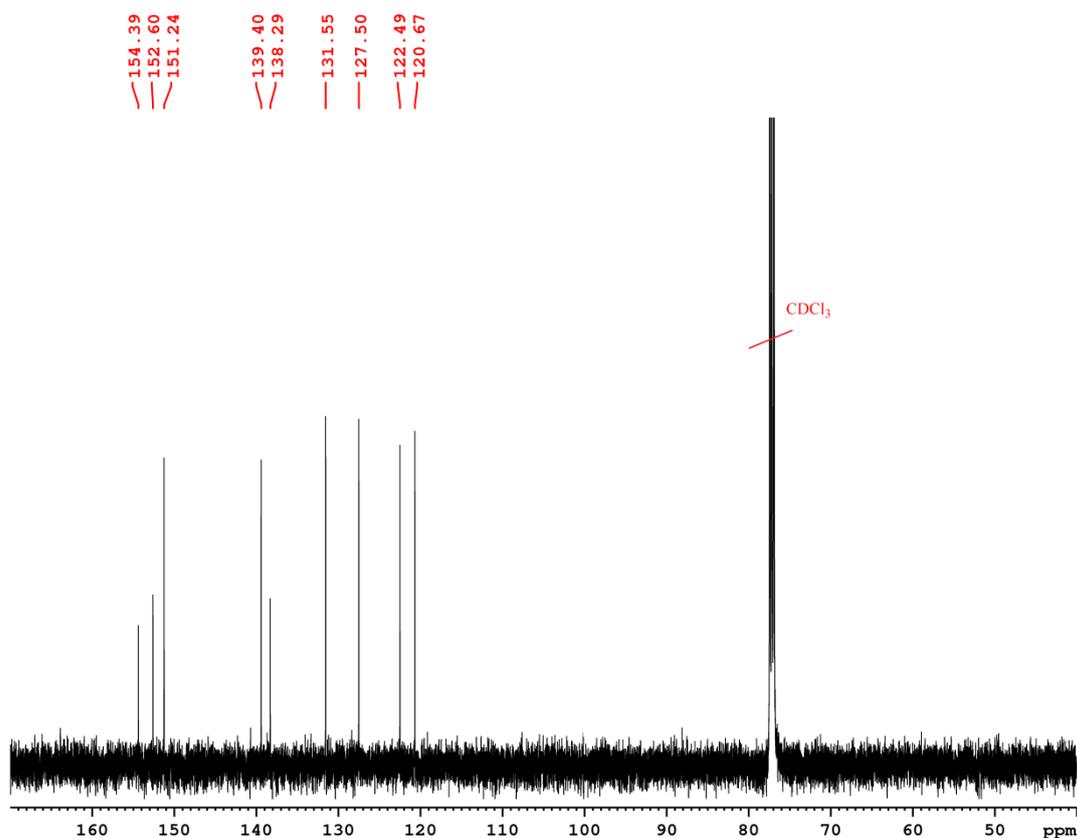


Abb. 3.42: 125.76 MHz ^{13}C NMR-Spektrum von **30** in CDCl_3 .

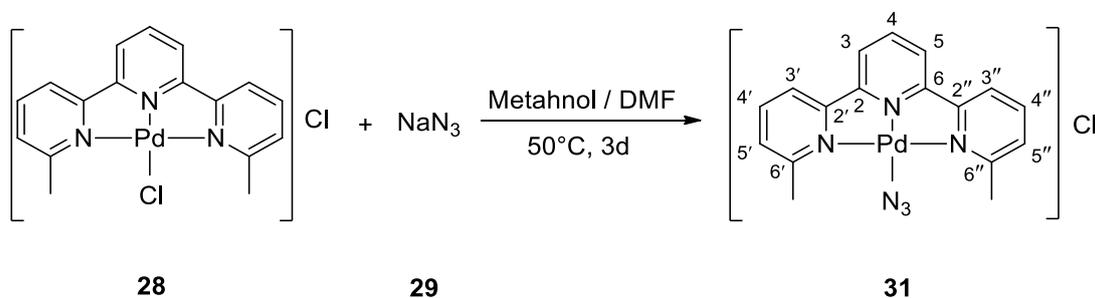
Im IR-Spektrum von **30** ist eine scharfe Bande bei 2036 cm^{-1} zuerkennen. Bei dieser handelt es sich um die Streckschwingung des koordinierten Azid-Liganden, die im Vergleich zu $[\text{Pt}(\text{N}_3)(\text{L}^{1-3})]$ (2055 cm^{-1}) zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist. Die aromatischen CH-Streckschwingungen zeigen sich als zwei Peaks bei 3295 und 3104 cm^{-1} . Die weiteren Schwingungen bei 1576 und 1456 cm^{-1} können den C=C- und C=N-Streckschwingungen zugeordnet werden. Bei dem Peak bei 890 cm^{-1} handelt es sich um die CH-Deformationsschwingung. Das ESI-MS von **30** zeigt ein Signal bei 404.0120 Da , entsprechend dem Kation $[\text{M}-\text{N}_3]^+$. Die analytischen Daten der anderen Azid-komplexe unterscheiden sich nur marginal voneinander und sind im Experimentalteil bzw. Tabelle 3.7 zu finden.

Tabelle 3.7: Vergleich der charakteristische Daten der bii-Palladium(II)azid- und bii-Platin(II)azid-Komplexe.

Verbindung	Reaktionszeit	Farbe	Löslichkeit in gängigen NMR-Lösemitteln	Ausbeute %
[Pd(N ³)(L ¹)]	68 h	gelb	mittel	88
[Pd(N ³)(L ²)]	72 h	gelb	mittel	86
[Pd(N ³)(L ³)]	85 h	gelb-orang	sehr niedrig	50
[Pt(N ³)(L ¹)]	24 h	orang	mittel	93
[Pt(N ³)(L ²)]	28 h	rot	sehr niedrig	91
[Pt(N ³)(L ³)]	29 h	orang-rot	sehr niedrig	51

3.3.2 Synthese und Charakterisierung von [Pd(N₃)(terpy^{CH₃,CH₃)]Cl}

Für den Austausch der Chlorid-Liganden gegen Azid Austausch wurde **28** in Dimethylformamid gelöst und mit Natriumazid versetzt. Dann wurde die Reaktionsmischung 72 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt und das Rohprodukt mehrmals mit Wasser und Aceton gewaschen und das Produkt als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 58% erhalten. **31** ist wiederum wie **28** nur in DMSO löslich. Darin zersetzt es sich jedoch teilweise wieder in den freien Liganden. Die zusätzlichen Methylgruppen in 6',6''-Positionen verhindern aus sterische Gründen die Azid-Komplexe stabil zu bleiben, sodass keine sauberen NMR-Spektren erhalten werden konnten. Es sind daher nur die NMR-Signale des intakten Komplexes aufgeführt.

**Abb. 3.43:** Synthese von **31**.

Ergebnisse und Diskussion

Das ^1H NMR-Spektrum von **31** (Abb. 3.44) wurde in $\text{DMSO-}d_6$ aufgenommen und zeigt im Vergleich zum Spektrum des Chlorid-Komplexes **28** keine signifikanten Unterschiede. Es sind insgesamt fünf Signale mit einer Intensitätsverhältnis von 3:2:2:2:6 zu finden, ein Multiplett bei 8.49 ppm, zwei Dubletts vom Dublett bei 8.42 und 7.76 ppm, ein Triplet bei 8.28 ppm und ein Singulett bei 2.88 ppm.

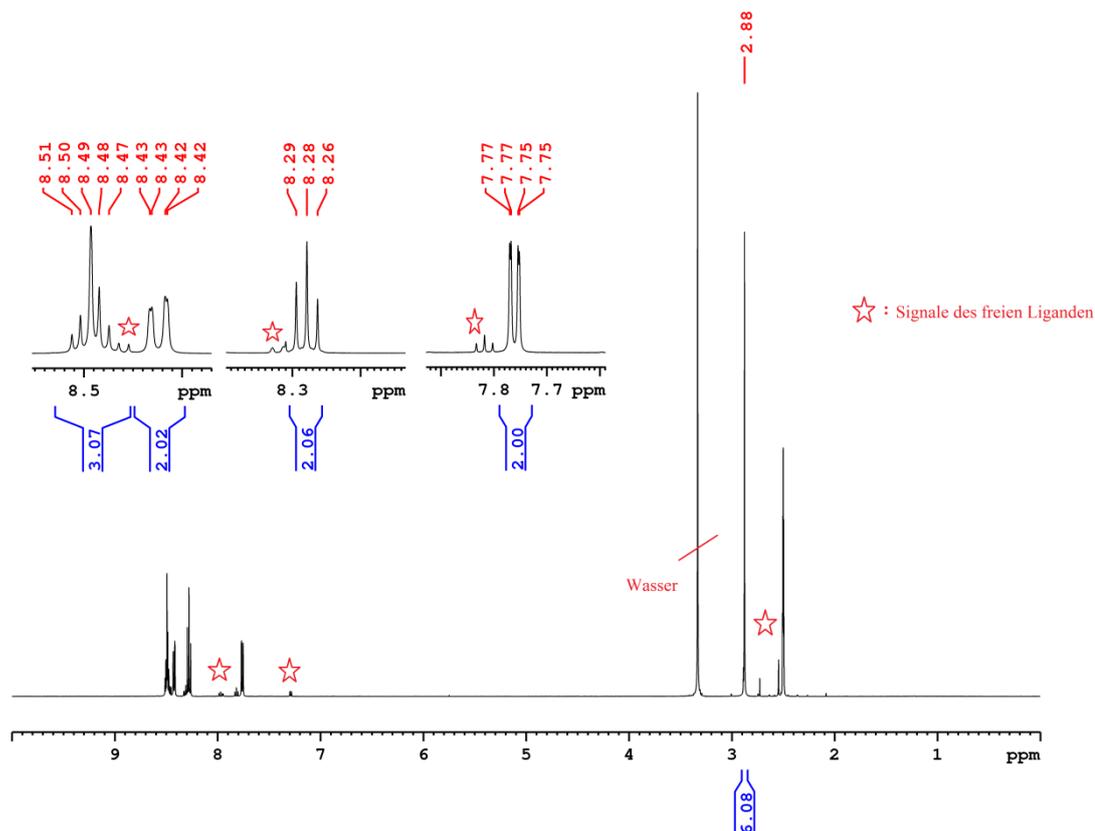


Abb. 3.44: 500.13 MHz ^1H NMR-Spektrum von **31** in $\text{DMSO-}d_6$.

Im ^{13}C NMR-Spektrum von **31** sind neun Signale bei 164.71, 157.72, 155.03, 142.67, 141.89, 131.15, 124.16 und 122.65 und 24.02 ppm zu finden. Auch das ^{13}C NMR-Spektrum von **31** zeigt das gleiche Signalmuster wie die Vorstufe **28**. Der Austausch des Chloridatoms durch eine Azidgruppe hat offensichtlich keinen großen Einfluss auf der chemischen Verschiebung der restlichen Liganden im ^1H - und ^{13}C -Spektrum (Abb. 3.45).

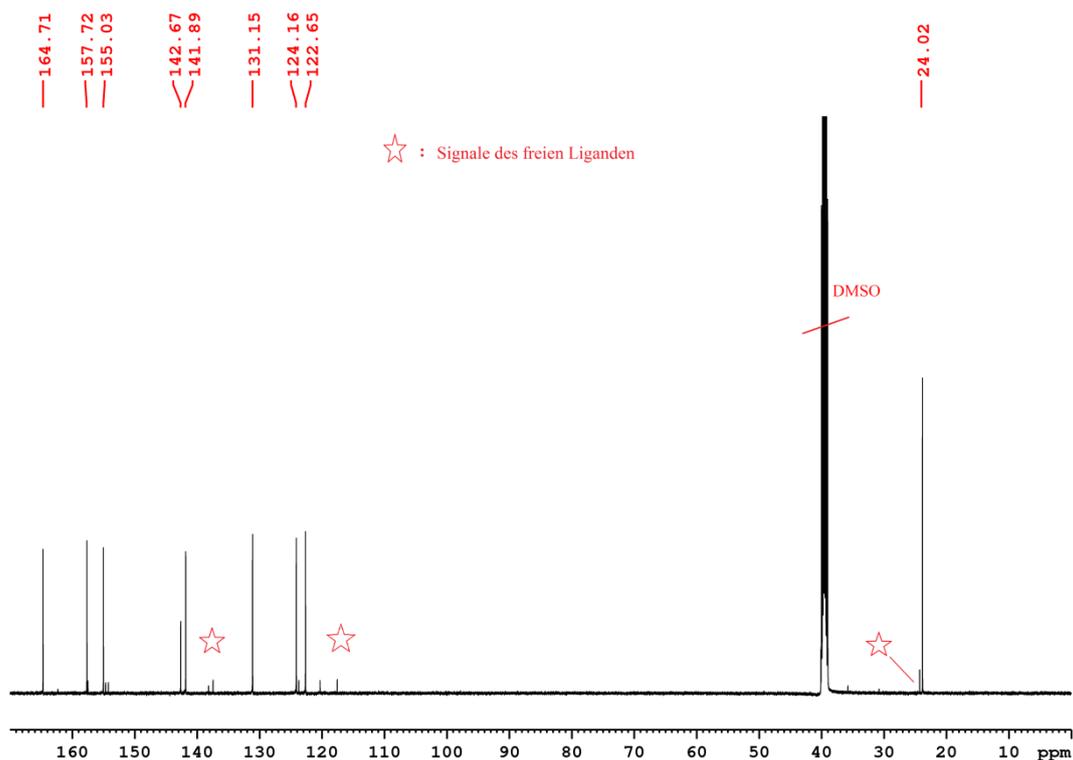


Abb. 3.45: 125.76 MHz ^{13}C NMR-Spektrum von **31** in $\text{DMSO-}d_6$.

Im IR-Spektrum ist die dominante Bande bei 2022 cm^{-1} der N_3 -Valenzschwingung zuzuordnen. Die aromatischen CH-Streckschwingungen zeigen sich als zwei Peaks bei 3360 und 3088 cm^{-1} . Die weiteren Schwingungen bei 1597 und 1464 cm^{-1} sind den C=C- und C=N-Streckschwingungen zuzuordnen. Das ESI-MS von Verbindung **31** zeigte zwei Signale bei 409.0385 und 262.1337 Da , dessen Massen $[\text{M-Cl}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer und $[\text{L}^5+\text{H}]^+$ entsprechen. Wie bei Chlorid-Vorstufe war es sehr schwierig zufriedenstellende Elementaranalyse für diese Komplex zu erhalten, deswegen es vermutet wird, dass das Produkt in geringen Menge PdCl_2 oder PdCl_4^- und N_3^- (als Gegenion) enthält.

3.4 iClick-Reaktionen mit Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD)

3.4.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Pd}/\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1\text{-3})]$

Für die iClick-Reaktion wurden zwei unterschiedliche Alkine verwendet, Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) und 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester. Die bii-Palladium(II)azid- und bii-Platin(II)azid-Komplexe von 3.3.1 reagieren hier mit DMAD zu 1, 2, 3-Triazolaten. Die folgende Synthese und Charakterisierung bezieht sich auf $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$. Die Synthese der restlichen Triazolot-Komplexe folgte der gleichen Prozedur. Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden Azid-Komplex **30** und Alkin **32** in Aceton suspendiert und 72 h bei 70 °C gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit Aceton und Diethylether gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in Chloroform gelöst und ein sehr feiner schwarzer Niederschlag durch Celite abfiltriert. Nach Entfernen des Lösemittels wurde das gelbe Produkt **33** in einer Ausbeute von 65% erhalten (**Abb. 3.46**). Die Synthese der Triazolot-Komplexe läuft für Platin schneller ab als mit Palladium. Die charakteristischen Daten der anderen Komplexe sind in Tabelle 3.8 zu finden.

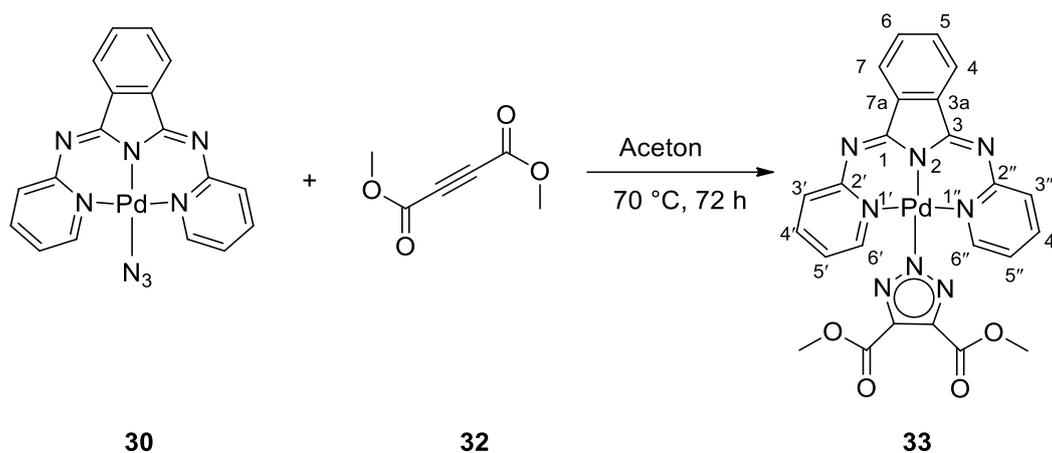


Abb. 3.46: Synthese von Triazolot **33** durch iClick-Reaktion von $[\text{Pd}(\text{N}^3)(\text{L}^1)]$ und DMAD.

Tabelle 3.8: Vergleich der charakteristische Daten von Pd/Pt(triazolat^{COOCH₃,COOCH₃})(L¹⁻³).

Verbindung	Reaktionszeit	Farbe	Ausbeute %
[Pd(triazolat ^{COOCH₃,COOCH₃})(L ¹)]	72 h	gelb	65
[Pd(triazolat ^{COOCH₃,COOCH₃})(L ²)]	72 h	gelb	72
[Pd(triazolat ^{COOCH₃,COOCH₃})(L ³)]	72 h	gelb	71
[Pt(triazolat ^{COOCH₃,COOCH₃})(L ¹)]	6 h	orang	69
[Pt(triazolat ^{COOCH₃,COOCH₃})(L ²)]	28 h	orang	70
[Pt(triazolat ^{COOCH₃,COOCH₃})(L ³)]	28 h	orang	76

Im ¹H NMR-Spektrum von **33** (Abb. 3.47) findet man im aromatischen Bereich insgesamt sechs Signale mit einer Intensität von je 2H, vier Dubletts vom Dublett vom Dublett bei 7.82, 7.66, 7.24 und 6.84 ppm und zwei Multipletts bei 8.05 und 7.63 ppm, sowie im aliphatische Bereich ein Signal bei 3.99 ppm. Im Vergleich zum Spektrum der Azid-Vorstufe **30** ist eine Hochfeldverschiebung der H6'/H6"-Wasserstoffatom von 9.37 ppm nach 7.24 ppm zu erkennen. Die chemische Verschiebung der reslichen Protonen unterscheidet sich marginal von **30**. Das H6'/H6"-Signal zeigt eine Dubletts vom Dublett vom Dublett, da das Signal wird durch die ³J-, ⁴J- und ⁵J-Kopplungen zu den H5'/H5"-, H4'/H4"- und H3'/H3"-Wasserstoffatomen in ddd aufgespalten. Die H4'/H4"- und H5'/H5"-Protonen ergeben zwei Multiplett bei 8.05 und 7.63 ppm. Die H4'/H4"-Protonen zeigen ein ddd-Signal bei 7.82 ppm, das Signal durch ³J-, ³J- und ⁴J-Kopplungen zu den H3'/H3"-, H5'/H5"- und H6'/H6"-Wasserstoffatomen aufgespalten wird. Der Peak bei 7.66 ppm gehört zu den H3'/H3"-Protonen und ist durch ³J-, ⁴J- und ⁵J-Kopplungen zu den H6'/H6"-, H4'/H4"- und H3'/H3"-Wasserstoffatomen aufgespalten. Das Signal bei 6.84 ppm ist den H5'/H5"-Protonen zuzuordnen, da es durch die ³J- und ⁴J-Kopplungen zu den H4'/H4"-, H5'/H5"- und H6'/H6"-Wasserstoffatomen aufgespalten wird. Im aliphatischen Bereich findet man ein Singulett für die Methylprotonen bei 3.99 ppm. Tabelle 3.9 zeigt die ¹H NMR-Daten der Komplexe [Pd/Pt(triazolat^{COOCH₃,COOCH₃})(L¹⁻³)] im Vergleich. Das ¹⁹⁵Pt NMR-Spektrum von [Pt(triazolat^{COOCH₃,COOCH₃})(L¹)] und [Pt(triazolat^{COOCH₃,COOCH₃})(L²)], [Pt(triazolat^{COOCH₃,COOCH₃})(L³)] zeigen jeweils ein Signal bei -2157.65, -2190.37 und -2153.65 ppm, so dass von L²-Komplex zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben ist.

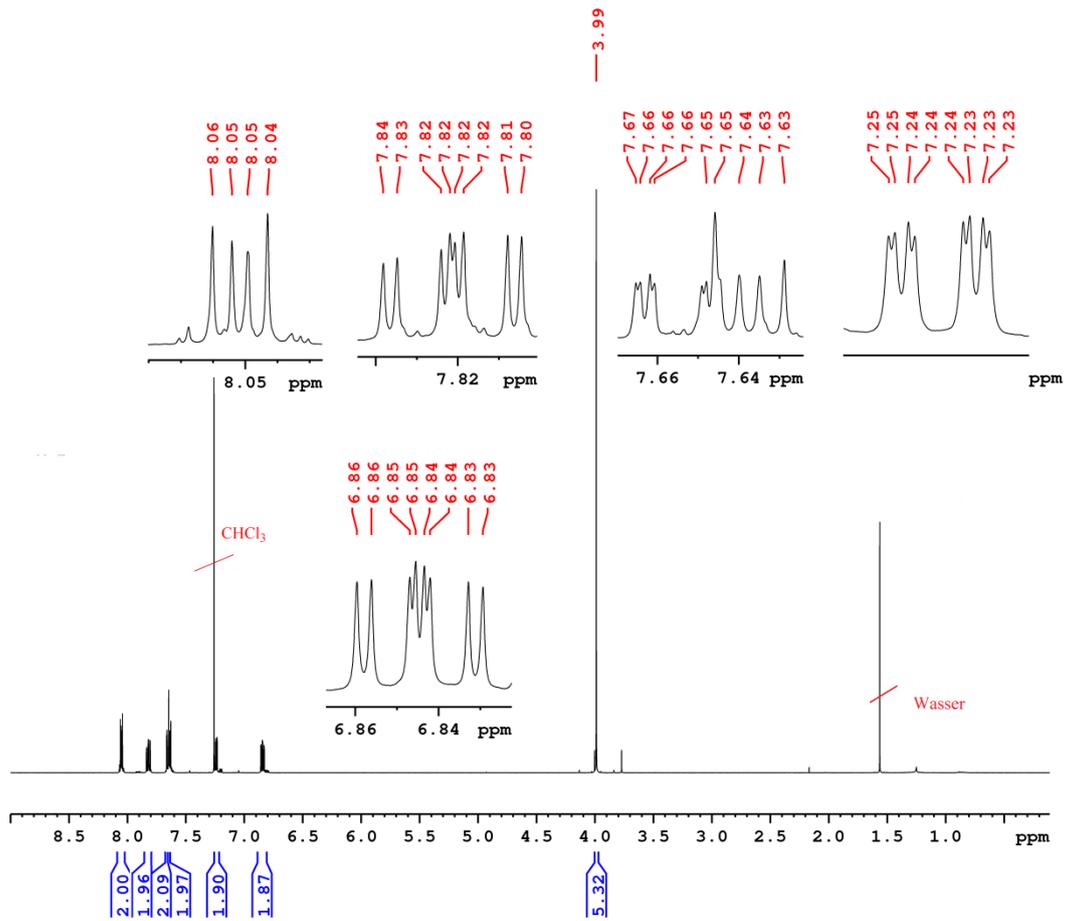


Abb. 3.47: 500.13 MHz ^1H NMR-Spektrum von **33** in CDCl_3 .

Tabelle 3.9: ^1H und ^{195}Pt NMR (CDCl_3) der $[\text{Pd}/\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^{1-3})]$, chemische Verschiebung (ppm) in CDCl_3 . ^a Signalüberlagerung.

Verbindung	H4/H7	H5/H6	H3'/H3''	H4'/H4''	H5'/H5''
$[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$	8.05 (m)	7.63 (m)	7.66 (ddd)	7.82 (ddd)	6.84 (ddd)
$[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^2)]$	7.98 (m)	7.59 (m)	7.43 (s)	-	6.63 (dd)
$[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^3)]$	8.02 (m)	7.62 (m) ^a	7.54 (d)	7.62 (dd) ^a	-
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$	8.12 (m)	7.67 (m)	7.70 (ddd)	7.91 (ddd)	6.80 (ddd)
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^2)]$	8.10 (m)	7.66 (m)	7.52 (s)	-	6.62 (dd)
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^3)]$	8.09 (m)	7.65 (m)	7.60 (d)	7.72 (dd)	-

Verbindung	H6'/H6''	CH ₃	COOCH ₃	^{195}Pt
$[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$	7.24 (ddd)	-	3.99	-
$[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^2)]$	7.02 (d)	2.35 (s)	3.97	-
$[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^3)]$	7.08 (s)	2.09 (s)	3.99	-
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$	7.35 (ddd)	-	3.99	-2157.65
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^2)]$	7.16 (d)	2.33 (s)	4.00	-2190.37
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^3)]$	7.17 (m)	2.13 (s)	4.02	-2153.65

Das ^{13}C NMR-Spektrum von **33** zeigt zwölf intensive Signale bei 161.82, 153.98, 152.62, 150.48, 142.22, 139.59, 137.99, 131.74, 127.72, 122.66, 120.69, 52.59 ppm (**Abb. 3.48**). Die am stärksten tieffeldverschobenen Peaks sind den C2'/C2'', CO-, C1/C3- und C6'/C6''-Kohlenstoffatome zuzuordnen, da diese sich in Nachbarschaft zu den Stickstoffatome bzw. Carbonylgruppen befinden. Die N₃C₂-, C4'/C4''-, C5/C6-, C4/C7-, C3'/C3''-, C3a/C7a- und

Ergebnisse und Diskussion

C5'/C5"-Kohlenstoffatomen haben eine Verschiebung von 142.22, 139.59, 137.99, 131.74, 127.72, 122.66 und 120.69 ppm. Das Signal im aliphatischen Bereich bei 52.59 ppm stammt vom Methylkohlenstoffatom.

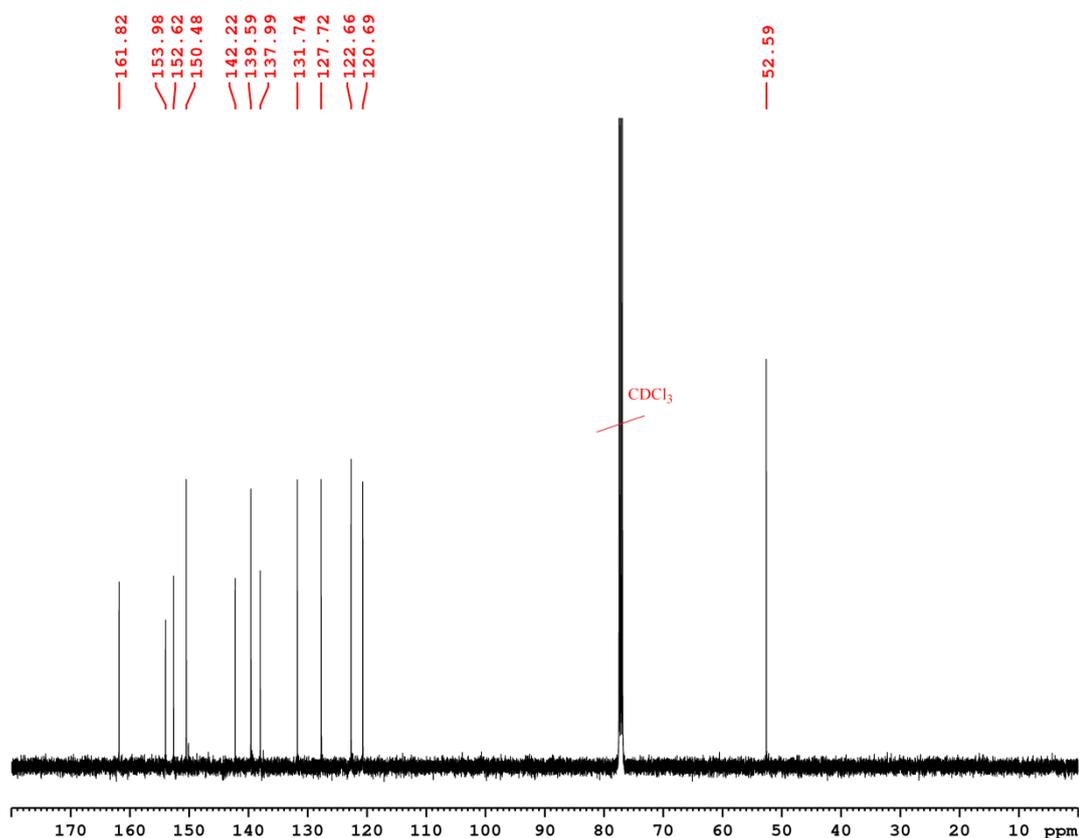


Abb. 3.48: 125.76 MHz ^{13}C NMR-Spektrum von **33** in CDCl_3 .

Das IR-Spektrum des Produktes zeigt zwei Banden bei 3128 und 2952 cm^{-1} . Bei diesen handelt es sich um die CH-Streckschwingungen. Die beiden Peaks bei 1743 und 1291 cm^{-1} sind den C=O-Streckschwingung der Carbonylgruppen und der symmetrische C-O-C-Streckschwingung des Esters zuzuordnen. Die weiteren Schwingungen bei 1581 und 1532 cm^{-1} können den C=C- und C=N-Streckschwingungen zugeordnet werden. Da der Azid-Komplex vollständig umgesetzt ist, ist keine Azid-Bande im Spektrum zusehen. Das ESI-Massenspektrum von **33** weist ein Signale bei 589.0556 Da auf, diese gehört zu $[\text{M}+\text{H}]^+$. Die analytischen Daten der restlichen $[\text{Pd}/\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^{1-3})]$ -Komplexe sind im Experimentalteil aufgeführt.

Röntgenstrukturanalyse

Von Triazolot-Komplexe $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$ und $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$ wurden durch Diffusion von *n*-Pentan in Lösung der Komplexe in Chloroform nach einer Woche für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle erhalten. Die nadelförmigen gelben Palladium- und plättchenförmigen orangen Platin-Komplexen kristallisierten beide in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$. Das Palladium(II) und Platin(II)-Zentralatom ist quadratisch-planar koordiniert. Die Elementarzelle enthält eine Spiegelebene, sodass beide Pyridinringe symmetrieäquivalent sind. Besonderes Merkmal dieser Verbindungen ist, dass der Triazolot-Ligand aus Platzmangel senkrecht zum bii-Ligand steht (**Abb. 3.49 und 3.50**).

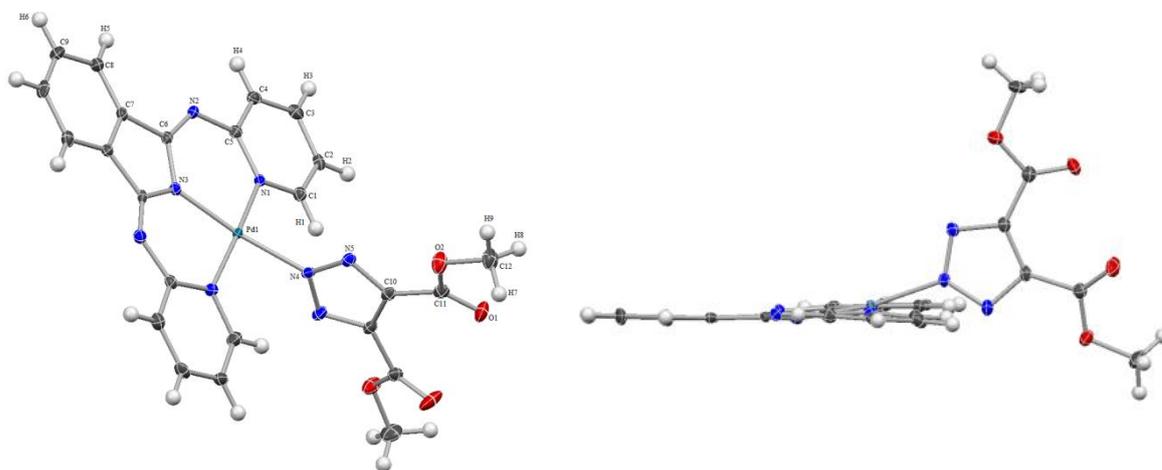


Abb. 3.49: Röntgenstruktur von $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$ mit thermischen Ellipsoiden auf der 50% Wahrscheinlichkeit.

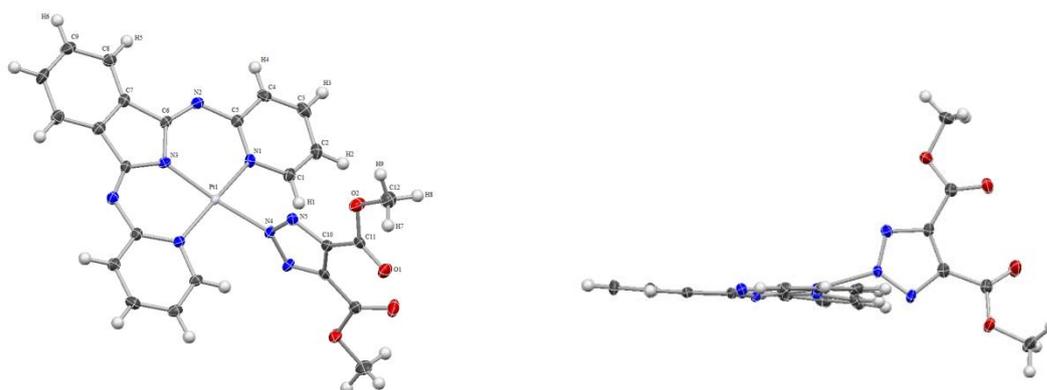


Abb. 3.50: Röntgenstruktur von $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3,\text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$ mit thermischen Ellipsoiden auf der 50% Wahrscheinlichkeit.

In verwandten Terpyridin-Komplexen sind der mono- und tridentate Ligand dagegen coplanar, sodass beide Pyridinringe und die Estergruppen an Triazolot zu der Spiegelebene symmetrieäquivalent sind (**Abb. 3.51**). Die Koordination des substituierten Triazolats zum Palladium- und Platin-Atom erfolgt bei allen diese Komplexe über das N2-Stickstoffatom und wurde damit erneut die N2-Koordination des Triazolot-Liganden bestätigt.

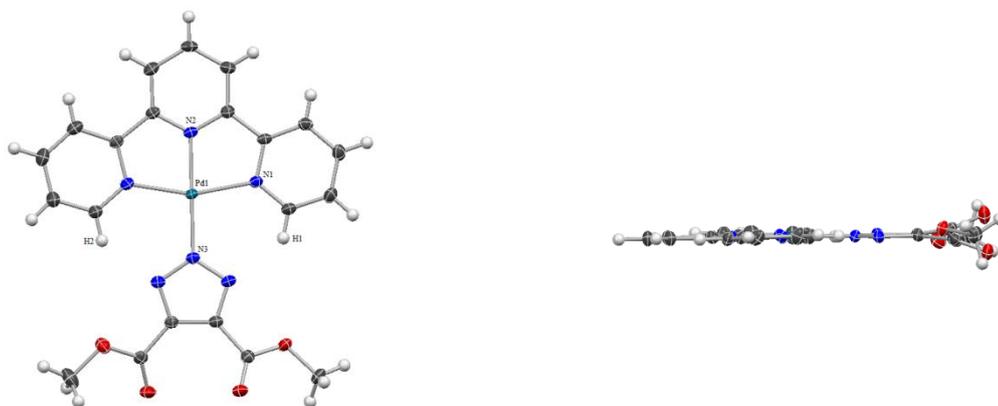


Abb. 3.51: Röntgenstruktur von $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3,\text{COOCH}_3})(\text{Terpyridin})]^a$ mit thermischen Ellipsoiden auf der 50% Wahrscheinlichkeit. $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3,\text{COOCH}_3})(\text{Terpyridin})]^a$ hat ähnliche Struktur.^a P. Simpson, unveröffentlichte Ergebnisse.

Bei beiden hergestellten Komplexe $[\text{Pd/Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$ haben die beiden Pyridinringe eine Verdrehung in die entgegengesetzte Richtung, die mithilfe des Torsionswinkels für C1-N1-N1-C1 bestimmt werden, welcher einen Wert von $-3.6(2)$ für $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$ bzw. $3.8(3)^\circ$ für $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$ aufweist. Weitere wichtige Bindungswinkel betragen für N3-Pd1-N4 $170.42(8)^\circ$ und für N1-Pd1-N1 $174.52(8)^\circ$, sodass die Schenkel der beide Winkel nicht in gleiche Richtung strahlen. Entsprechend betragen für N3-Pt1-N4 $171.1(1)^\circ$ und für N1-Pt1-N1 $175.3(1)^\circ$. Demzufolge liegen aufgespannte Ebene von N1-Pd1-N4 und N3-Pd1-N1 nicht coplanar vor und damit die Triazolot-Ligand nicht symmetrisch zu aufgespannte Ebene von L^1 ist. Gleiches gilt auch für $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$. Die Bindungslänge Pd1-N1, Pd1-N1, Pd1-N3 und Pd1-N4 betragen $2.063(2)$, $2.062(2)$, $1.959(2)$ und $2.027(2)$ Å und die Bindungswinkel N1-Pd1-N3, N1-Pd-N3, N1-Pd-N4 und N1-Pd-N4 betragen $90.05(8)^\circ$, $89.57(8)^\circ$, $90.98(8)^\circ$ und $90.30(8)^\circ$, was eine quadratisch-planare Koordination bestätigt. Entsprechend Pt1-N1, Pt1-N1, Pt1-N3 und Pt1-N4 betragen $2.047(3)$, $2.050(3)$, $1.966(3)$ und $2.024(3)$ Å und N1-Pt1-N3, N1-Pt-N3, N1-Pt-N4 und N1-Pt-N4 betragen $89.7(1)^\circ$, $90.3(1)^\circ$, $90.4(1)^\circ$ und $90.4(1)^\circ$, was wieder eine quadratisch-planare Koordination bestätigt. Vier andere wichtige Werte sind die Abstände N1-N1, H1-H1, Winkel N1-N3-N1 und Torsionswinkel für die aufgespannte Flächen von Triazolot-Ligand bzw. L^1 , dass für $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$ $4.120(3)$, 4.350 Å, $93.00(8)^\circ$ und $89.76(4)^\circ$ betragen und für $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$ $4.094(4)$, 4.339 Å, $92.3(1)^\circ$ und $89.76(4)^\circ$. Wenn man diese Werte mit entsprechende Werte von $[\text{Pd/Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{Terpyridin})]$ vergleicht, $4.062(3)$, $5.717(4)$ Å, $104.03(9)^\circ$ und $0.76(2)^\circ$ für Palladium-Komplex und $4.048(6)$, $5.699(8)$ Å, $102.8(2)^\circ$ und $1.86(3)^\circ$ für Platin-Komplex, wird es bestätigt, dass Triazolot-Liganden aus sterischen Gründen in $[\text{Pd/Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$ -Komplexe senkrecht zum bii-Ligand steht und in $[\text{Pd/Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{Terpyridin})]$ -Komplexe der mono- und tridentate Ligand dagegen coplanar sind.

3.4.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^5)]\text{PF}_6$

Zum Vergleich mit den iClick-Produkten mit den bii-Liganden wurde auch die Reaktion des Terpyridin-Komplexes **31** mit DMAD untersucht. Dafür wurde **31** in Aceton vorgelegt und mit Dimethylacetylendicarboxylat versetzt. Dann wurde die Reaktionslösung 3 d unter Stickstoff bei 50 °C gerührt. Die Lösung wurde bis zur Trockne eingengt, der Rückstand mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen, das Rohprodukt in Chloroform gelöst und mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat versetzt. Die Reaktionslösung wurde 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abzentrifugiert und mehrmals mit Chloroform gewaschen bis das Filtrat farblos blieb. Das Produkt wurde getrocknet und als grauer Feststoff in einer Ausbeute von 11% erhalten. Der hergestellte Triazolot-Komplex ist wie Chlorid- und Azid-Vorstufe nur in DMSO löslich. Darin zersetzt es sich jedoch teilweise wieder in den freien Liganden. Die zusätzlichen Methylgruppen in 6',6''-Positionen verhindern aus sterische Gründen die Triazolot-Komplexe stabil zu bleiben, sodass das NMR-Spektrum eine Überlagerung der Signale zweier Spezies zeigt. Es sind jedoch die Signale der Hauptkomponente aufgeführt.

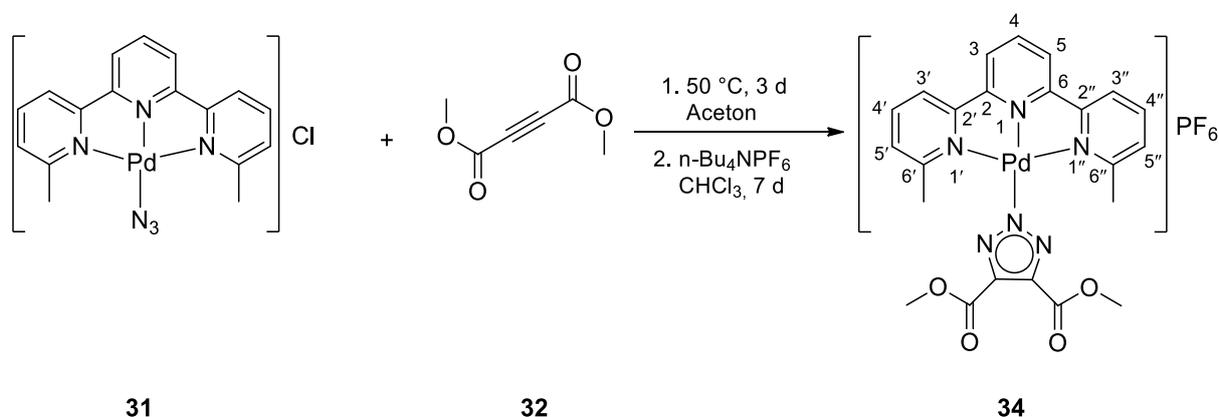


Abb. 3.52: Synthese von **34** aus $[\text{Pd}(\text{N}_3)(\text{terpy}^{\text{CH}_3, \text{CH}_3})]\text{Cl}$ und DMAD.

Das ¹H NMR-Spektrum (Abb. 3.53) von **34** zeigt im aromatischen Bereich ein Signalmuster vergleichbar den Chlorid-Komplex **28** und den Azid-Komplex **31**. Zwei Dubletts bei 8.52 und 7.62 ppm, sodass hier die weitere ³J-Kopplung schwach ist und die Aufspaltung nicht vollständig aufgelöst ist. Ein Triplett bei 8.31 ppm und ein Multipllett bei 8.57 ppm. Im aliphatischen Bereich gibt es außerdem zwei Signale bei 3.84 und 1.56 ppm für Methoxyprotonen und Methylprotonen. Der Austausch des Chlorid-Atoms durch eine Azid-

oder Triazolot-Gruppe hat offensichtlich keinen großen Einfluss auf der chemischen Verschiebung und Signalmuster der restlichen Protonen im aromatischen Bereich. Für den freien Ligand findet man jedoch keine Signalüberlagerung der H3/H5- und H4-Protonen.

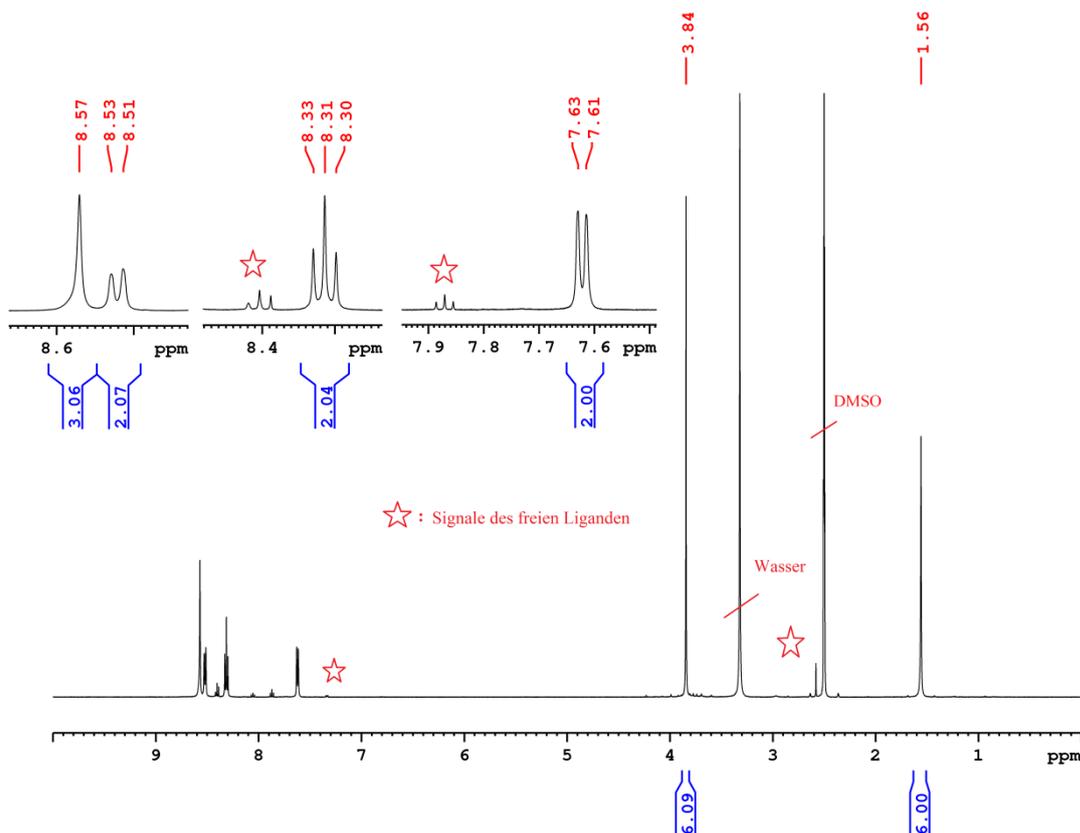


Abb. 3.53: 500.13 MHz ^1H NMR-Spektrum von **34** in $\text{DMSO-}d_6$.

Das ^{13}C NMR-Spektrum (**Abb. 3.54**) von Verbindung **34** zeigt zehn Signale im aromatischen Bereich bei 163.92, 161.42, 158.20, 155.52, 143.32, 142.32, 140.59, 131.02, 124.31, 122.99 ppm und zwei im aliphatischen bei 52.24 und 22.03 ppm. Die am stärksten tieffeldverschobenen Peaks sind den C6'/C6'' -, CO -, C2/C6 - und C2'/C2'' -Kohlenstoffomen zuzuordnen, da diese sich in Nachbarschaft zu den Stickstoffatome bzw. die Carbonylgruppe sind. Die N_3C_2 -, C4 -, C4'/C4'' -, C5'/C5'' -, C3/C5 -, C3'/C3'' -Kohlenstoffatomen haben einen Verschiebung von 143.32, 142.32, 140.59, 131.02 und 124.31 und 122.99 ppm. Die Signale im aliphatischen Bereich bei 52.24 und 22.03 ppm stammen von den Methoxykohlenstoffe und Methylkohlenstoffatomen.

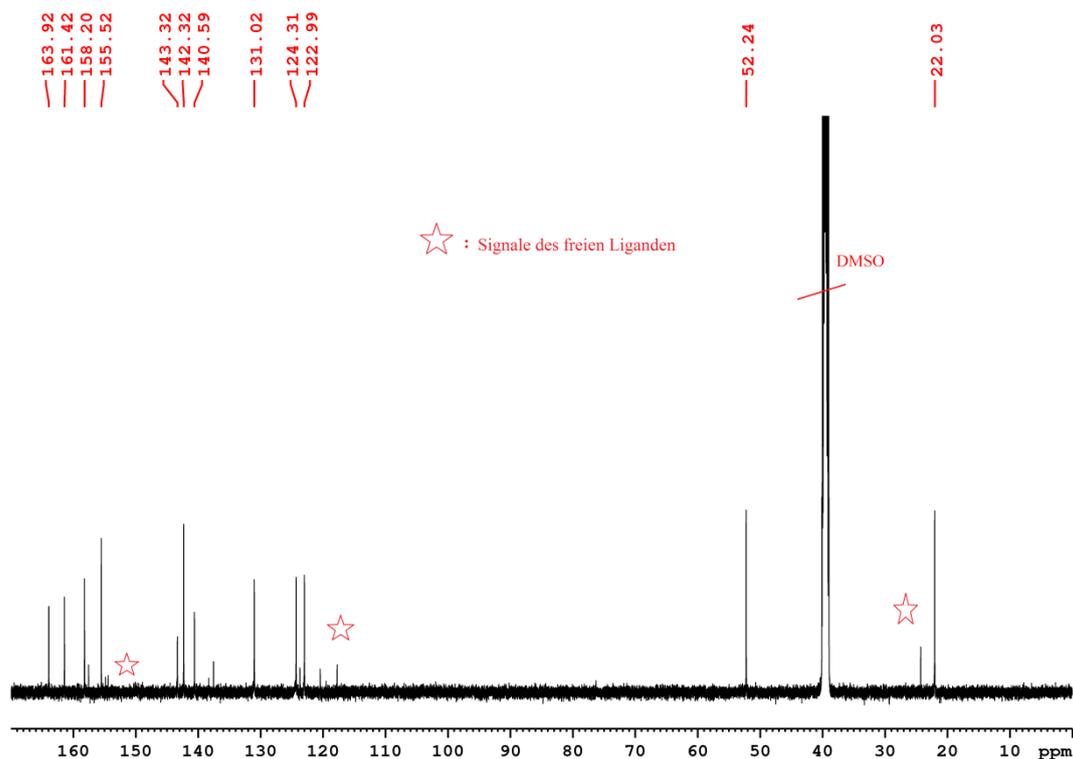


Abb. 3.54: 500.13 MHz ^1H NMR-Spektrum von **34** in $\text{DMSO-}d_6$.

Das IR-Spektrum von **34** zeigt zwei schwache Banden bei 3121 und 2963 cm^{-1} . Bei diesen handelt es sich um die CH-Streckschwingungen. Die beiden Peaks bei 1743 und 1299 cm^{-1} sind den C=O-Streckschwingung der Carbonylgruppen und der symmetrische C-O-C-Streckschwingung des Esters zuzuordnen. Die weiteren Schwingungen bei 1600 und 1449 cm^{-1} können den C=C- und C=N-Streckschwingungen zugeordnet werden. Da der Azid-Komplex vollständig umgesetzt ist, ist keine Azid-Bande im Spektrum zusehen. Das ESI-Massenspektrum von **34** weist Signale bei 551.0658 (im positiv Modus) und 144.9635 (im negativ Modus) Da auf, diese gehören zu $[\text{M-PF}_6]^+$ und $[\text{PF}_6]^-$. Wie bei Chlorid- und Azid-Vorstufen war es sehr schwierig zufriedenstellende Elementaranalyse für diese Komplex zu erhalten, deswegen es vermutet wird, dass das Produkt in geringen Mengen PdCl_2 oder PdCl_4^- , N^{3-} und Cl^- (als Gegenion) enthält.

3.5 iClick-Reaktionen mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester

3.5.1 Synthese und Charakterisierung von [Pd/Pt(triazolat^{CF₃,COOEt})(L¹⁻³)]

Neben DMAD wurde die iClick-Reaktion auch mit 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester untersucht. Exemplarisch wird hier die Synthese und Charakterisierung von [Pd(triazolat^{CF₃,COOEt})(L¹)] beschrieben, die restlichen [Pd/Pt(triazolat^{CF₃,COOEt})(L¹⁻³)]-Komplexe folgt der gleichen Prozedur. Es wurden Azid-Komplex **30** und Alkin **35** unter Stickstoff in Aceton suspendiert und die Reaktionsmischung 17 h bei 50 °C gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit *n*-Hexan und *n*-Pentan gewaschen und das Produkt als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 51% erhalten. Die iClick-Reaktion mit dieser Alkin läuft schneller als mit DMAD, weil dieser elektronenärmer ist. Im Gegensatz zu [Pd/Pt(triazolat^{COOCH₃,COOCH₃})(L¹⁻³)]-Komplexe haben diese nicht gleiche Löslichkeit in Chloroform bzw. die [Pd/Pt(triazolat^{CF₃,COOEt})(L²)]-Komplexe sind in gängigen NMR-Lösemitteln nur sehr schwer löslich. Die charakteristischen Daten der anderen Komplexe sind in Tabelle 3.10 aufgeführt.

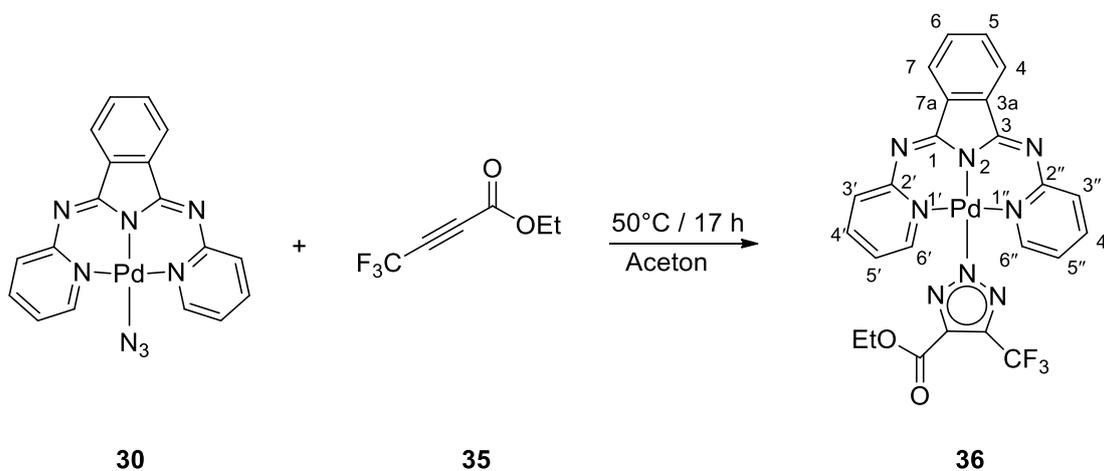


Abb. 3.55: Synthese von **36** aus 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester und [Pd(N₃)(L¹)].

Tabelle 3.20: Vergleich der charakteristische Daten von [Pd/Pt(triazolat^{CF₃,COOEt})(L¹⁻³)].

Verbindung	Reaktionszeit	Farbe	Löslichkeit in gängigen NMR-Lösemitteln	Ausbeute %
[Pd(triazolat ^{CF₃,COOEt})(L ¹)]	17 h	gelb	mittel	51
[Pd(triazolat ^{CF₃,COOEt})(L ²)]	6 h	gelb	sehr niedrig	50
[Pd(triazolat ^{CF₃,COOEt})(L ³)]	7 h	gelb	mittel	59
[Pt(triazolat ^{CF₃,COOEt})(L ¹)]	17 h	orang	mittel	71
[Pt(triazolat ^{CF₃,COOEt})(L ²)]	4 h	gelb	sehr niedrig	68
[Pt(triazolat ^{CF₃,COOEt})(L ³)]	17 h	orang	mittel	61

Das ¹H NMR-Spektrum (**Abb. 3.56**) von **36** zeigt im aromatischen Bereich sechs Signale mit einer Intensität von jeweils 2H, ein Dubletts vom Dublett vom Dublett, zwei Dubletts vom Dublett, ein Dublett von Triplet und zwei Multipletts sowie im aliphatische Bereich drei Signale, ein Singulett, ein Triplet und ein Quartett. Im Vergleich zum Spektrum der Azid-Vorstufe **30** ist für **36** eine Hochfeldverschiebung der H6'/H6"-Wasserstoffatome von 9.37 ppm nach 7.23 ppm zu erkennen. Die chemischen Verschiebungen der restlichen Signale im aromatischen Bereich unterscheiden sich nur marginal vom Ausgangsmaterial **30**. Die Signale bei 4.47 und 1.43 ppm im aliphatischen Bereich stammen von der Ethylgruppe des Esters. Tabelle 3.11 zeigt die ¹H NMR-Daten der [Pd/Pt(triazolat^{CF₃,COOEt})(L¹⁻³)]-Komplex im Vergleich, da alle Komplexe sehr ähnliche Verschiebungen aufweisen. Eine ¹⁹⁵Pt NMR wurde auch für [Pt(triazolat^{CF₃,COOEt})(L¹)] und [Pt(triazolat^{CF₃,COOEt})(L³)] durchgeführt. Auf Grund der schlechten Löslichkeit des Produktes in gängigen Lösemitteln konnte keinen ¹⁹⁵Pt NMR-Spektrum für L²-Komplex aufgenommen werden. Das ¹⁹⁵Pt NMR-Spektrum von [Pt(triazolat^{CF₃,COOEt})(L¹)] und [Pt(triazolat^{CF₃,COOEt})(L³)] zeigen jeweils ein Signal bei -2154.61 und -2154.78ppm und zeigen fast alle ähnlichen Verschiebungen.

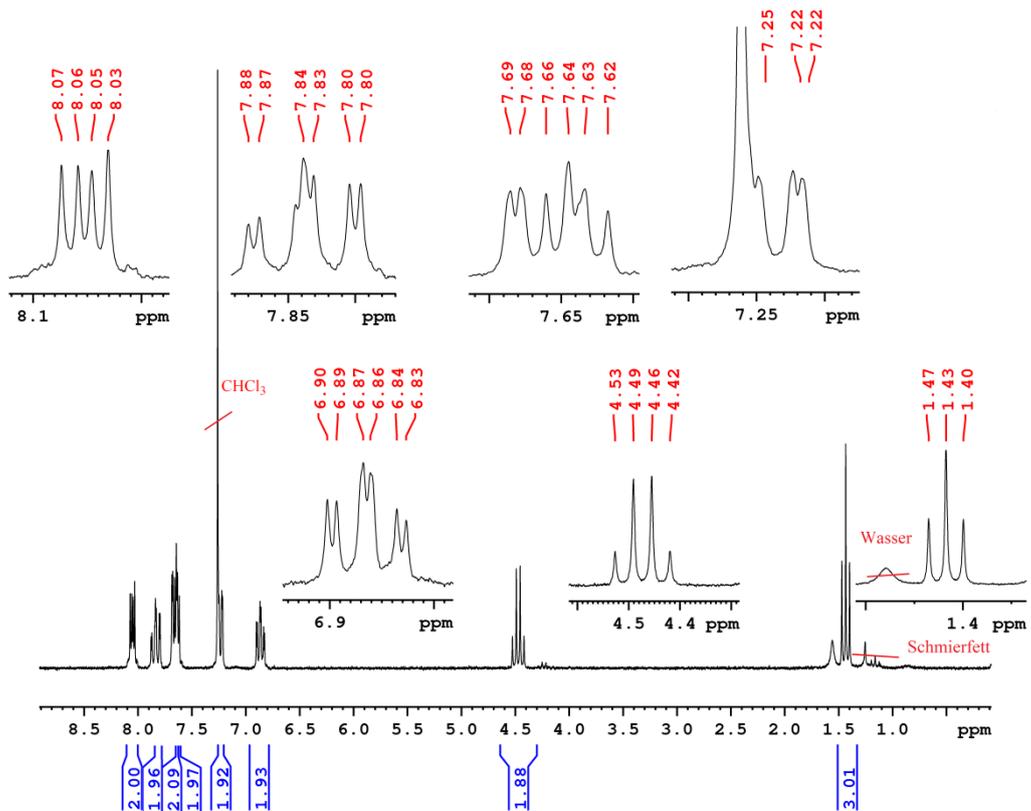


Abb. 3.56: 400.40 MHz ^1H NMR-Spektrum von **36** in CDCl_3 .

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.11: Vergleich der ^1H NMR-Daten von $[\text{Pd}/\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^{1-3})]$, chemische Verschiebung (ppm) in CDCl_3 . ^a Signalüberlagerung.

Verbindung	H4/H7	H5/H6	H3'/H3''	H4'/H4''	H5'/H5''
$[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^1)]$	8.05 (m)	7.63 (m) ^a	7.66 (dd) ^a	7.83 (ddd)	6.86 (dt)
$[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^2)]$	8.03 (m)	7.63 (m)	7.47 (d)	-	6.68 (dd)
$[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^3)]$	8.04 (m)	7.63 (m) ^a	7.55 (d)	7.65 (dd) ^a	-
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^1)]$	8.11 (m)	7.66 (m)	7.70 (dd)	7.91 (ddd)	6.81 (ddd)
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^2)]$	8.11 (m)	7.67 (m)	7.53 (s)	-	6.64 (dd)
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^3)]$	8.09 (m)	7.65 (m)	7.59 (d)	7.72 (dd)	-

Verbindung	H6'/H6''	CH ₃	COOCHCH ₃	COOCHCH ₃	¹⁹⁵ Pt
$[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^1)]$	7.23 (dd)	-	4.47 (q)	1.43 (t)	-
$[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^2)]$	7.03 (d)	2.38 (s)	4.47 (q)	1.43 (t)	-
$[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^3)]$	7.06 (s)	2.10 (s)	4.47 (q)	1.43 (t)	-
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^1)]$	7.35 (ddd)	-	4.48 (q)	1.44 (t)	-2154.61
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^2)]$	7.13 (d)	2.34 (s)	4.48 (q)	1.44 (t)	-
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^3)]$	7.11 (m)	2.12 (s)	4.48 (q)	1.43 (t)	-2154.78

Das ^{13}C NMR-Spektrum von **36** zeigt zwölf Signale (Abb. 3.57) bei 160.45, 153.98, 152.61, 150.30, 139.63, 137.94, 131.76, 127.74, 122.68, 120.63, 61.70, 14.32 ppm. Die am stärksten tieffeldverschobenen Peaks sind den C2'/C2"-, CO-, C1/C3- und C6'/C6"-Kohlenstoffome zuzuordnen, da diese sich in Nachbarschaft zu den Stickstoffatome befinden bzw. Carbonylgruppe sind. Die C4'/C4"-, C5/C6-, C4/C7-, C3'/C3"-, C3a/C7a- und C5'/C5"-Kohlenstoffatomen haben einen Verschiebung von 139.63, 137.94, 131.76, 127.74, 122.68, 120.63 und 120.6 ppm. Die Signale im aliphatischen Bereich bei 61.70 und 14.32 ppm stammen von den Methylenkohlenstoffatomen und Methylkohlenstoffatomen. Die Signale der quartären CF₃- und N₃C₂-Kohlenstoffe sind auf Grund ihrer langen Relaxationszeiten nicht erkennbar.

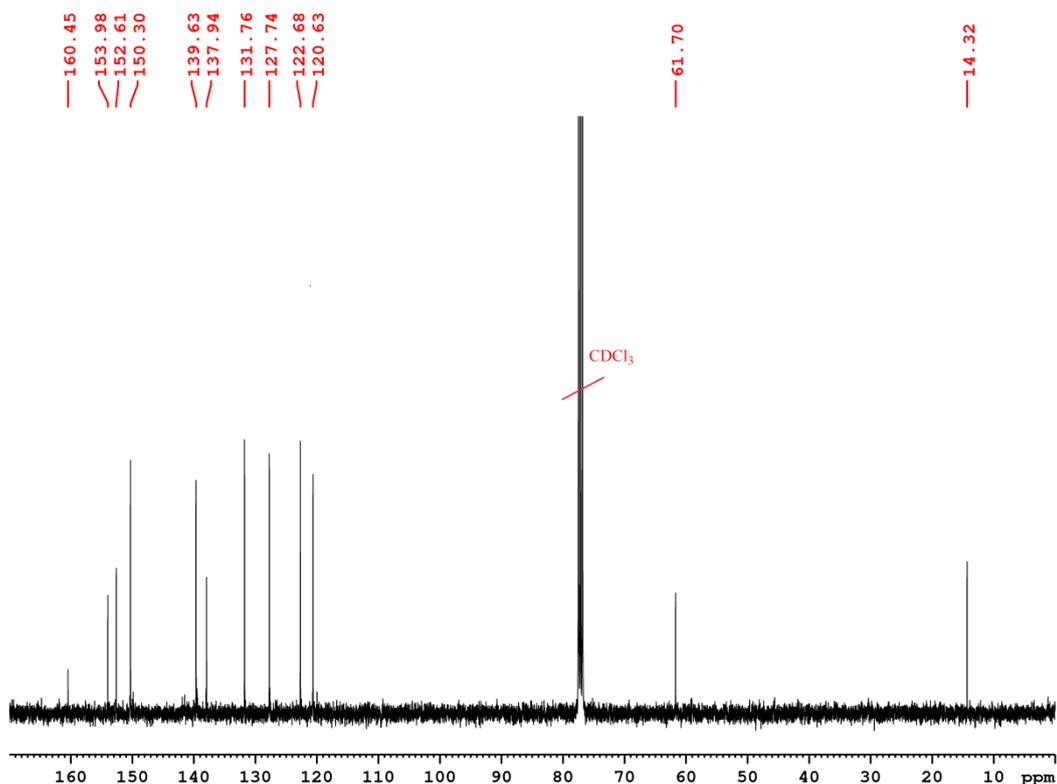


Abb. 3.57: 100.68 MHz ^{13}C NMR-Spektrum von **36** in CDCl_3 .

Ergebnisse und Diskussion

Die chemische Verschiebung der Fluoratome CF₃-Gruppe von **36** beträgt -59.88 ppm (Abb. 3.58) und ist gegenüber dem freien CF₃-Alkin (-52.83 ppm) um 7.05 ppm zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Das Spektrum zeigt ein weiteres Signal geringer Intensität, das vermutlich von N1-koordiniertem Triazolot stammt.

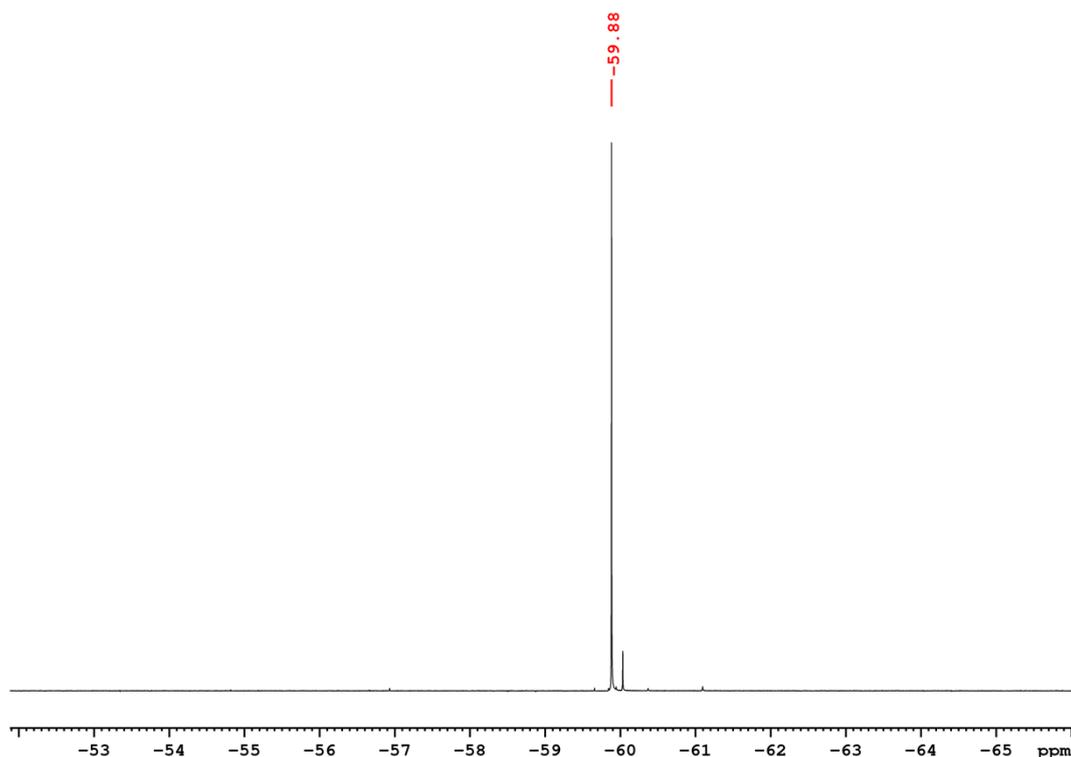


Abb. 3.58: 100.68 MHz ¹⁹F NMR-Spektrum von **36** in CDCl₃.

Das IR-Spektrum von **36** zeigt zwei Banden bei 3105 und 2980 cm⁻¹. Bei diesen handelt es sich um die CH-Streckschwingungen. Die beiden Peaks bei 1721 und 1306 cm⁻¹ sind der C=O-Streckschwingung der Carbonylgruppen und der symmetrische C-O-C-Streckschwingung des Esters zuzuordnen. Die weiteren Schwingungen bei 1576, 1530 und 1465 cm⁻¹ können den C=C- und C=N-Streckschwingungen zugeordnet werden. Die Peaks bei 1181 und 1056 cm⁻¹ lassen sich C-F-Valenzschwingung zuordnen. Da der Azid-Komplex vollständig umgesetzt ist, ist keine Azid-Bande im Spektrum zusehen. Das ESI-Massenspektrum von **33** weist Signale bei 613.0526 und 404.0115 Da auf, diese gehören zu [M+H]⁺ und [(M-Triazolot)]⁺. Die analytischen Daten der anderen [Pd/Pt(triazolot^{CF3,COOEt})(L¹⁻³)]-Komplexe sind im Experimentalteil zu finden.

3.6 Kinetik der iClick-Reaktion der Palladium(II)azid- und Platin(II)azid-Komplexe

3.6.1 Untersuchung der Reaktionskinetik mittels IR-Spektroskopie

Um der Einfluss der Methylgruppen in 4',4"- bzw. 5',5"-Position der Pyridinringe in 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolin sowie die Variation des Metallzentrums und des Alkins (Dimethylacetylendicarboxylat und 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester) auf der Geschwindigkeit der iClick-Reaktionen zu untersuchen, sollte die Kinetik der Bildung der Triazol-Komplexe mit zwei unterschiedlichen Methoden, der IR- und UV/Vis-Spektroskopie in Lösung bestimmt werden. Bei der IR-Spektroskopie wurde die Änderung der Intensität der Azidschwingung bei 2059 cm^{-1} mit den Reaktionsverlauf verfolgt. Bei einem Stoffmengenverhältnis von Azid-Komplex und Alkin von 1:15 mit den kann man die Konzentration des Alkins während des gesamten Reaktionsverlaufs näherungsweise als konstant betrachten. Das Geschwindigkeitsgesetz 2.Ordnung lautet $v = k [A] [B]$ mit A = Azid-Komplex und B = Alkin. Wenn nun [B] näherungsweise durch seinen Anfangswert $[B]_0$ ersetzt wird, ergibt sich $v = k' [A]$ mit $k' = k [B]_0$. Dieses Geschwindigkeitsgesetz ist nur noch erster Ordnung in [A]. Auf Grund der konstanten Konzentration von B, ist das Geschwindigkeitsgesetz jedoch nur pseudo-erster Ordnung. Die Änderung der Konzentration des Azid-Komplexes mit der Zeit ist gegeben durch Gleichung 1:

$$\frac{d [\text{Azid-Komplex}]}{dt} = - k [\text{Azid-Komplex}] [\text{Alkin}] \quad (\text{Gl. 1})$$

Da $[\text{Alkin}] \gg [\text{Azid-Komplex}]$ ergibt sich:

$$\frac{d [\text{Azid-Komplex}]}{dt} = - k' [\text{Azid-Komplex}] \quad (\text{Gl. 2})$$

Durch Integration von Gleichung 2 erhält man die Gleichung 3.^[96]

$$[\text{Azid-Komplex}] = [\text{Azid-Komplex}]_0 e^{-k't} \quad (\text{Gl. 3})$$

Ergebnisse und Diskussion

Da die Konzentration des Azid-Komplexes aufgrund des Lambert-Beer'schen Gesetzes proportional zu seiner Absorption bzw. Transmission im Peakmaximum der Azidschwingung ist, kann diese gegen die Reaktionsdauer aufgetragen werden und die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung dann mithilfe einer nicht-linearen Kurvenanpassung an $y = A \cdot e^{-(x/t_1)} + y_0$ bestimmt werden.^[65] Dazu wurden IR-Spektren des Reaktionsgemisches von bii-Palladium(II)azid- und bii-Platin(II)azid-Komplexe mit Dimethylacetylendicarboxylat bzw. 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester in kurzen Zeitintervallen gemessen (in Intervallen von 30 Sekunden). Dafür wurde eine Lösung der entsprechende Azid-Komplexe (1.26 mM) und $F_3CC \equiv CCOOEt$ (19 mM) bzw. $H_3COCC \equiv CCOCH_3$ (19 mM) in Chloroform hergestellt, in eine IR-Küvette gegeben und bei der Raumtemperatur IR-Spektren aufgenommen. Die Auftragung der Transmission im Peakmaximum der Azidschwingung gegen die Zeit zeigt eine Abnahme der Intensität bis auf null über 120 min, so dass der Azid-Komplexe vollständig umgesetzt wird. In der Tabelle 3.12 sind die nach identischer Vorgehensweise bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der iClick-Reaktionen mit verschiedenen Metallen, Coliganden und Alkinen zusammengefasst.

Tabelle 3.12: Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Reaktion von bii-Palladium(II)azid- und bii-Platin(II)azid-Komplexe mit Dimethylacetylendicarboxylat bzw. 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester

Triazolot-Komplex	k (s ⁻¹)
[Pd(triazolat ^{CF₃,COOEt})(L ¹)]	3.66 · 10 ⁻⁴
[Pd(triazolat ^{CF₃,COOEt})(L ³)]	4.29 · 10 ⁻⁴
[Pt(triazolat ^{CF₃,COOEt})(L ¹)]	4.87 · 10 ⁻⁴
[Pt(triazolat ^{COOCH₃,COOCH₃})(L ¹)]	2.77 · 10 ⁻⁴
[Pt(triazolat ^{COOCH₃,COOCH₃})(L ²)]	3.65 · 10 ⁻⁴

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von [Pt(triazolat^{CF₃,COOEt})(L¹)] und [Pt(triazolat^{COOCH₃,COOCH₃})(L¹)] zeigt dass die Verwendung des elektronenärmeren Alkins 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester zu einer 1.8-fachen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Abbildung 3.59 zeigt Zeitliche Änderung der IR-Spektren des Reaktionsgemisches der entsprechenden Verbindungen und Änderung der Azid-Signalintensität bei 2059 cm⁻¹ während der Reaktion.

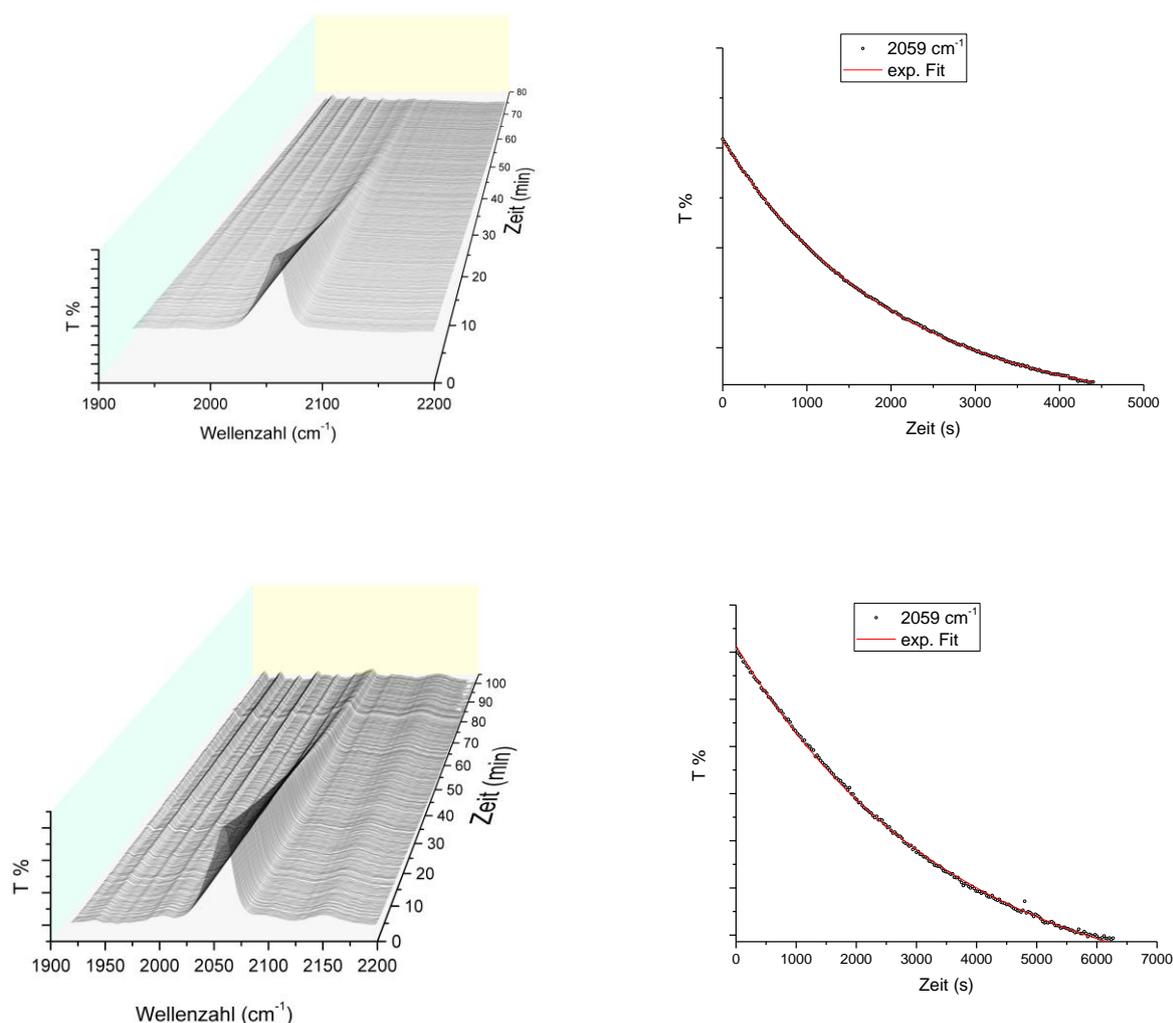


Abb. 3.59: Änderung des IR-Spektrums (links) und der Intensität der Azidschwingung (rechts) während der iClick-Reaktion von 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolinplatin(II)azid-Komplex (1.26 mM) und 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester (19 mM, oben) bzw. Dimethylacetylendicarboxylat (19 mM, unten) in Chloroform und entsprechender exponentieller Fit.

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^1)]$ und $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^1)]$ zeigt dass der Platin(II)azid-Komplex 1.3-mal schneller reagiert als der entsprechende Palladium(II)azid-Komplex. In den Abbildungen 3.59 und 3.60 sind IR-Spektren der beiden zu sehen. Bei $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^1)]$ ist Azidschwingung bei 2045 cm^{-1} .

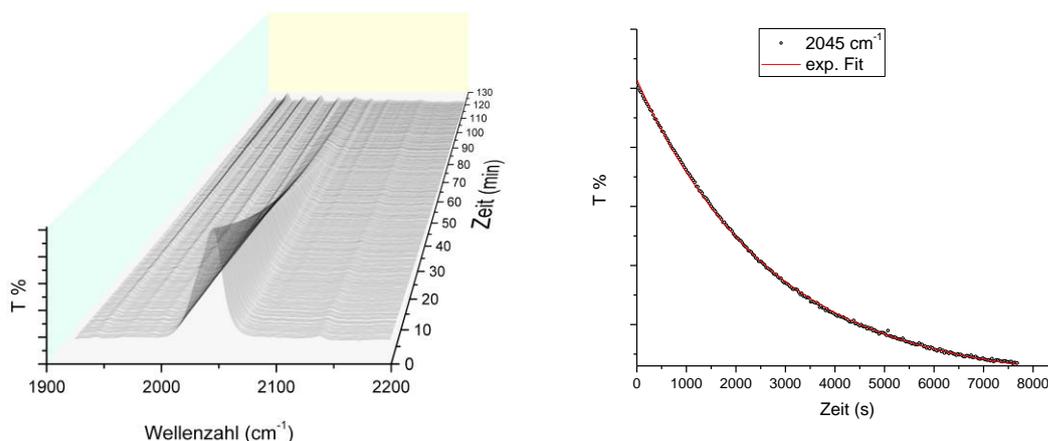


Abb. 3.60: IR-Spektrums (links) und der Intensität der Azidschwingung (rechts) während der iClick-Reaktion von 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)azid-Komplex (1.26 mM) und 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester (19 mM) in Chloroform und entsprechender exponentieller Fit.

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^3)]$ und $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^1)]$ bzw. $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^2)]$ und $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$ zeigt dass die zusätzlichen Methylgruppen in 4',4"- bzw. 5',5"-Positionen in den Liganden **HL**² und **HL**³ zu einer 1.3- bzw. 1.2-fachen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten führen, was auf den elektronenschiebenden Effekt der Methylgruppe zurückzuführen ist. Je elektronenreicher der Azid-Komplex ist, desto schneller reagiert dieser mit den Alkinen. Weil die relativen Orbitalenergien des 1,3-Dipols durch elektronenschiebende Substituenten erhöht werden kann und es damit wahrscheinlich zu einer besseren Überlappung und schnelleren Reaktion mit dem Dipolarophil kommt. In den Abbildungen 3.59, 3.60, 3.61 sind die IR-Spektren und die Änderung der Transmission der Azidschwingungen der entsprechenden Verbindungen zu finden.

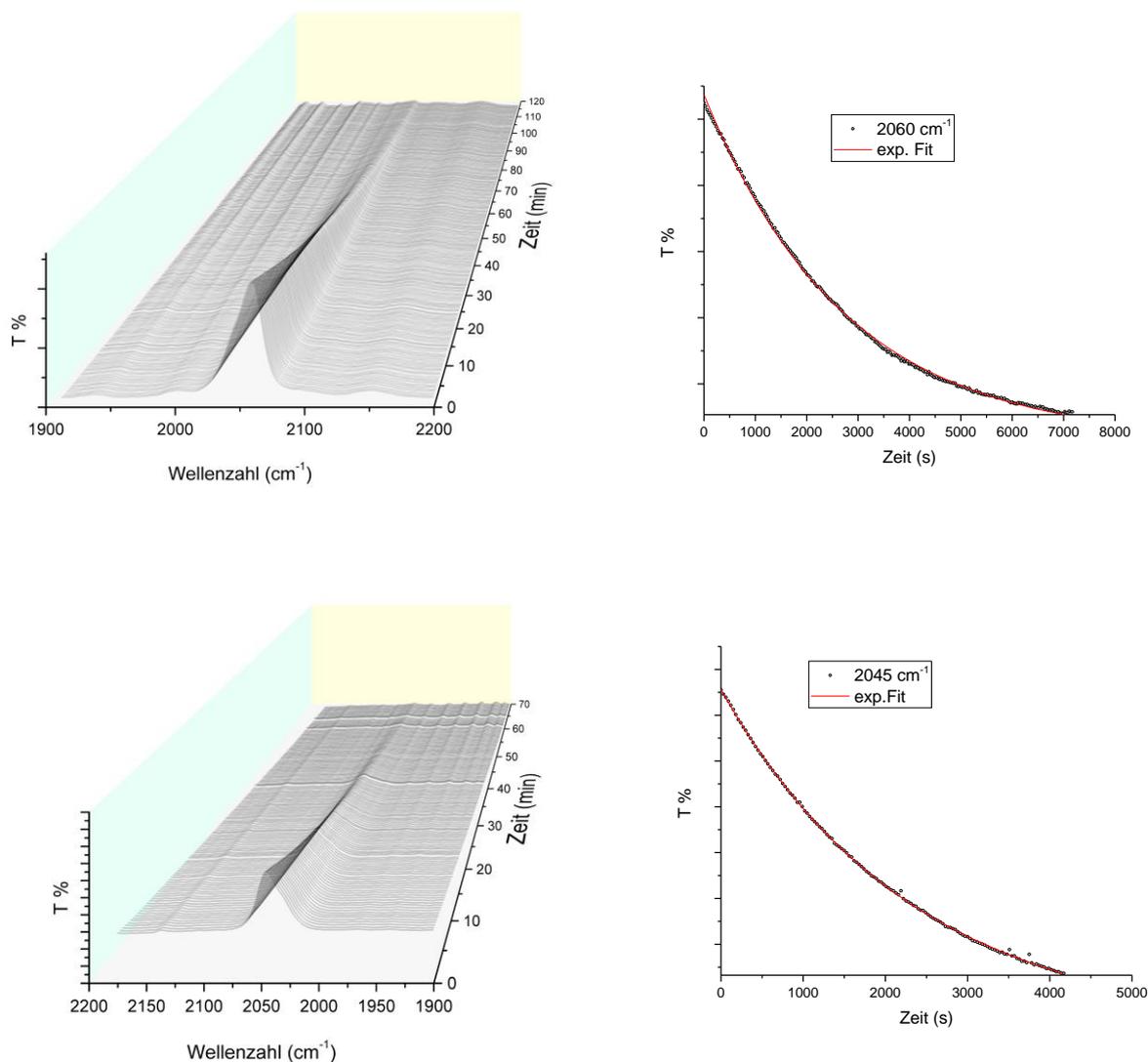


Abb. 3.61: Änderung des IR-Spektrums (links) und der Intensität der Azidschwingung (rechts) während der iClick-Reaktion von 1,3-Bis(4-methyl-2-pyridylimino)isoindolinplatin(II)azid-Komplex (1.26 mM) und Dimethylacetylenedicarboxylat (19 mM) (oben) und von 1,3-Bis(5-methyl-2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)azid-Komplex (1.26 mM) und 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester (19 mM) (unten) in Chloroform und entsprechender exponentieller Fit.

3.6.2 Untersuchung der Reaktionskinetik mittels UV/Vis-Spektroskopie

Alternativ wurden die Geschwindigkeitskonstanten der iClick-Reaktion der baii-Palladium(II)azid- und baii-Platin(II)azid-Komplexen auch mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Dafür wurden zuerst von allen Azid-Komplexen sowie den separat synthetisierten Triazol-Komplexen UV/Vis-Spektren in Chloroform aufgenommen. In Abbildung 3.62 sind beispielhaft die Spektren von $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^1)]$, $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$, $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^1)]$, $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$ und die ihrer entsprechenden

Ergebnisse und Diskussion

Azid-Vorstufen gezeigt. Die Methylgruppen haben keinen offensichtlich Einfluss auf die Spektren (nicht gezeigt). Die Triazolot-Komplexe mit Platinzentren zeigen drei deutlich erkennbare Maxima bei 339, 440 und 469 nm, die analogen Azid-Komplexe dagegen nur zwei Peaks, einen bei 348 und einen breiten bei 473 nm. Die Spektren der Palladium-Komplexe weisen dagegen alle (Azid- bzw. Triazolot-Komplex) eine breite und zwei scharfe Peakmaxima. Daher ist die Verfolgung der iClick-Reaktion der Palladiumazid-Komplexe nicht möglich, da die Spektralen Unterschiede zwischen Azid-Vorstufe und Triazolot-Produkt zu gering sind.

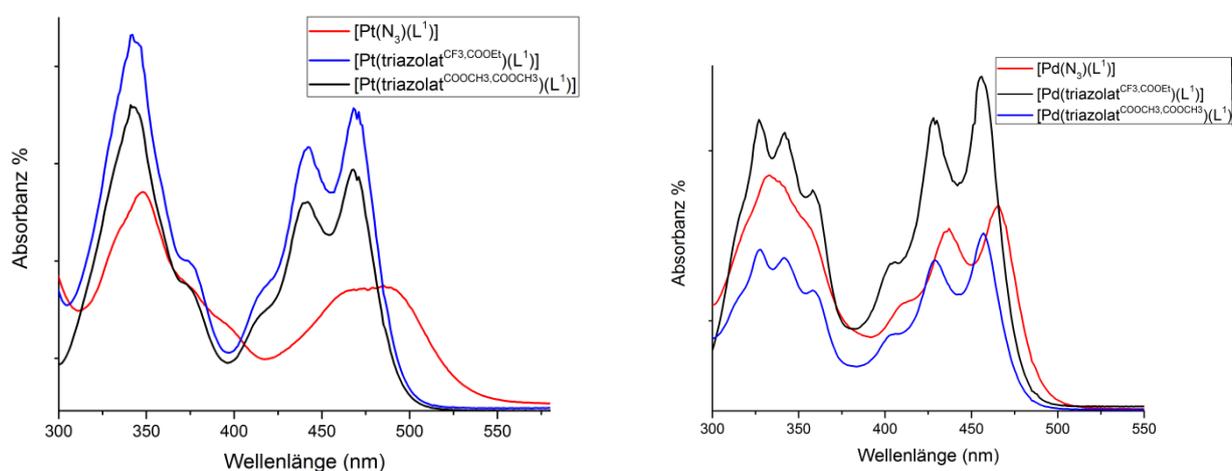


Abb. 3.62: UV/Vis-Spektren von $[\text{Pt}(\text{N}_3)(\text{L}^1)]$ ($1.72 \cdot 10^{-4}$ M), $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^1)]$ ($6.15 \cdot 10^{-5}$ M), $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$ ($5.58 \cdot 10^{-5}$ M) und $[\text{Pd}(\text{N}_3)(\text{L}^1)]$ ($5.86 \cdot 10^{-5}$ M), $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^1)]$ ($1.43 \cdot 10^{-4}$) und $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$ ($7.83 \cdot 10^{-5}$ M).

Dafür wurde von allem Platin(II)azid-Komplexen eine Lösung hergestellt, sodass die Absorbanz immer <1 blieben. Dann wurde $\text{F}_3\text{CC}=\text{CCOOEt}$ bzw. $\text{H}_3\text{COCC}=\text{CCOCH}_3$ in 10-fachem Überschuss zugegeben und in Intervallen von 1 h UV/Vis-Spektren aufgenommen. Auch hier ist die Konzentration der Azid-Komplexe aufgrund des Lambert-Beer'schen Gesetzes proportional zu ihrer Absorption. Durch Auftragung der Absorption bei den drei Peakmaxima gegen die Zeit ist eine Zunahme der Intensität über 40 h erkennbar. Dieser Verlauf wurde an die nicht-lineare Gleichung $y = A \cdot e(x/t_1) + y_0$ angefasst, da die Alkine in 10-fachen Überschuss eingesetzt wurden und dies einen Reaktionsverlauf pseudoerster Ordnung nach Gleichung 3 zur Folge hat.^[65,97] In der Tabelle 3.13 sind die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung für das Absorptionspeakmaximum aufgeführt. Die Geschwindigkeitskonstante wurde auch für die beiden weiteren Peakmaxima

berechnet. Diese zeigten jedoch sehr ähnliche Werte (nicht gezeigt). In Abbildung 3.63 sind die zeitliche Änderung der UV/Vis-Spektren einer Mischung aus 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolinplatin(II)azid-Komplex und $F_3CC\equiv CCOOEt$ (oben) bzw. $H_3COCC\equiv CCOCH_3$ (unten) und die Änderung der Signalintensität bei der Peakmaxima von 342, 440 und 467 nm bzw. 341, 442 und 467 nm aufgetragen. Die kinetische Messung an den vier anderen Platin(II)triazolat-Komplexen zeigt einen ähnlichen Verlauf (nicht dargestellt).

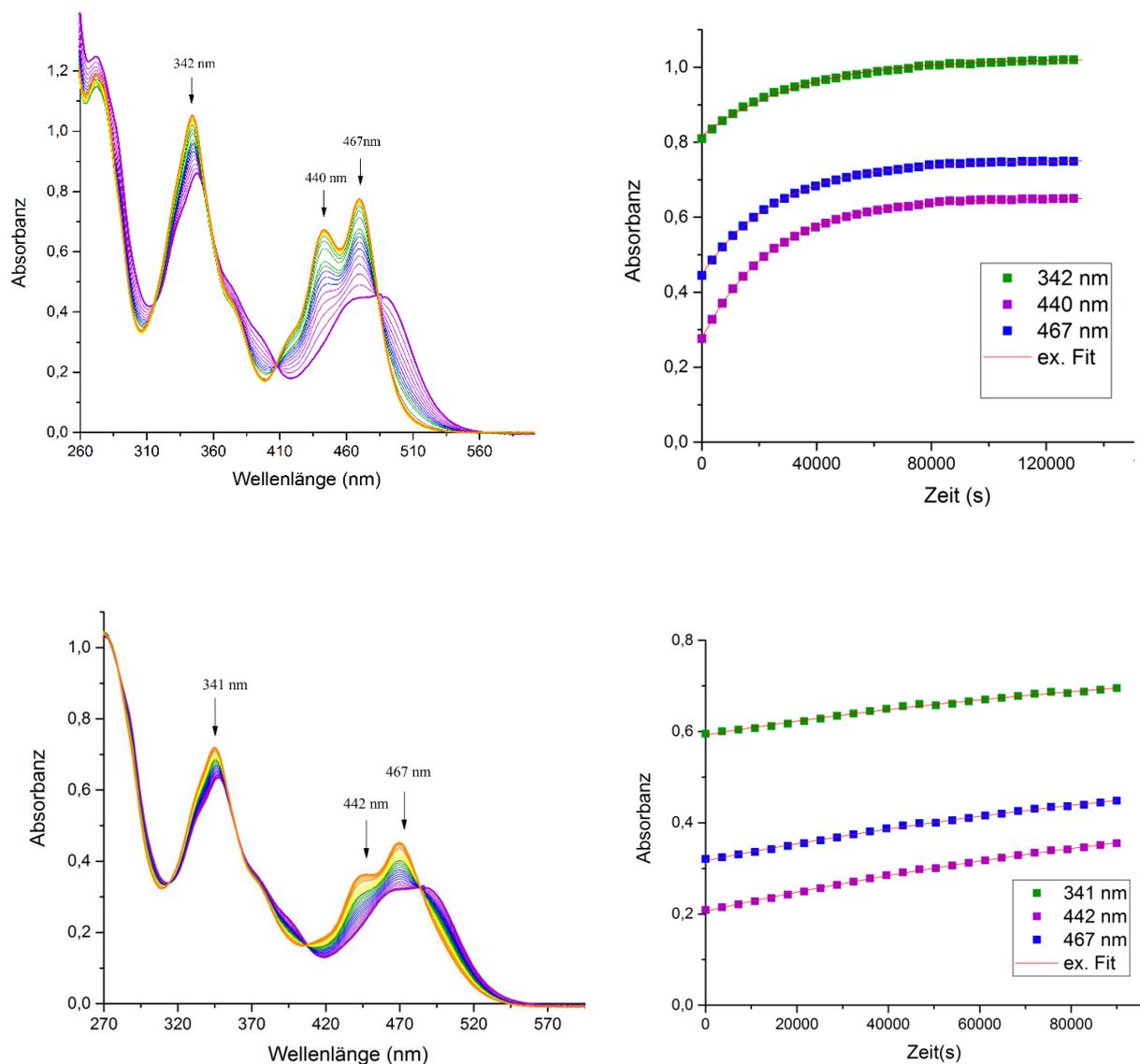


Abb. 3.63: Zeitlichen Änderung des UV/Vis-Spektren einer Mischung aus 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolinplatin(II)azid-Komplex (27.6 μM) und $F_3CC\equiv CCOOEt$ (276 μM , oben) bzw. $H_3COCC\equiv CCOCH_3$ (276 μM , unten) und Änderung der Signalintensität bei den drei Maxima.

Wie aus Tabelle 3.13 ersichtlich ist, ist die iClick-Reaktion mit elektronärmerer Alkin $F_3CC\equiv CCOOEt$ schneller als mit $H_3COCC\equiv CCOCH_3$, bei $[Pt(\text{triazolat}^{CF_3,COOEt})(L^1)]$ um

Ergebnisse und Diskussion

einen Faktor von 3.42 gegenüber $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$ und bei $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^2)]$ 1.31 relativ zu $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^2)]$. Die Verwendung des elektronenärmeren Alkins $\text{F}_3\text{CC}\equiv\text{CCOOEt}$ bei der iClick-Reaktion mit $[\text{Pt}(\text{N}_3)(\text{L}^3)]$ führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit um einen Faktor von 1.04. Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstante aus Tabelle 3.13 zeigt, dass mit dieser Methode der Einfluss der zusätzlichen Methylgruppen in 4',4"- und 5',5"-Positionen am 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolin auf Geschwindigkeit der iClick-Reaktion nicht richtig zu erkennen ist.

Tabelle 3.13: Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung der iClick-Reaktion von $[\text{Pt}(\text{N}_3)(\text{L}^{1-3})]$ mit Dimethylacetylendicarboxylat und 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester.

Triazolot-Komplex	c (Azid-Komplex) mol/L	c (Alkin) mol/L	Reaktionszeit (h)	k (s ⁻¹)	Erste Peakmaximum (nm)
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^1)]$	$2.76 \cdot 10^{-5}$	$2.76 \cdot 10^{-4}$	38	$3.03 \cdot 10^{-5}$	342
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^2)]$	$5.20 \cdot 10^{-5}$	$5.20 \cdot 10^{-4}$	24	$2.60 \cdot 10^{-5}$	334
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^3)]$	$2.17 \cdot 10^{-5}$	$2.17 \cdot 10^{-4}$	28	$3.26 \cdot 10^{-5}$	344
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$	$2.31 \cdot 10^{-5}$	$2.31 \cdot 10^{-4}$	26	$8.87 \cdot 10^{-6}$	341
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^2)]$	$1.18 \cdot 10^{-5}$	$1.18 \cdot 10^{-4}$	46	$1.99 \cdot 10^{-5}$	337
$[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^3)]$	$1.99 \cdot 10^{-5}$	$1.99 \cdot 10^{-4}$	43	$3.13 \cdot 10^{-5}$	349

Im Vergleich zu IR-Spektroskopie ($(2.8-4.9) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) haben erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten mit UV/Vis-Spektroskopie ($8.9 \cdot 10^{-6} - 3.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) niedrigere Werte. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung mit IR-Spektroskopie für die iClick-Reaktion der Palladium(II)azid- und Platin(II)azid-Verbindungen sind im Vergleich mit Werte für Rhodium(III)azid-Halbsandwichkomplexen ($1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)^[50] oder für isoelektronische und isostrukturelle Molybdän(II)azid- und Wolfram(II)azid-Komplexe ($0.4-6.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)^[65] niedriger.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Deutsche Version

Katalysatorfreie [3+2]-Cycloadditionen von Aziden mit Alkinen werden in der bioorthogonalen Chemie häufig verwendet und haben großes Potential zur milden Synthese von Biokonjugaten. Während solche Reaktionen in der Ligandenperipherie von Metallkomplexen häufiger angewendet werden ist, sind solche Reaktionen direkt in der inneren Koordinationssphäre von Metallzentren bisher nur wenig erforscht. Die neue Beispiele dafür sind die Synthese und Untersuchungen der Kinetik und Reaktivität einer Reihe von Rhodium(III)azid-Halbsandwichkomplexen der allgemeinen Formel $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R,R}})]^+$ oder von isoelektronische und isostrukturelle Molybdän(II)azid- und Wolfram(II)azid-Komplexe mit verschiedenen elektronenarme Alkine. Das Ziel der vorliegenden Arbeit waren daher iClick-Reaktionen (engl. *inorganic click*, „iClick“) von Palladium(II)azid- und Platin(II)azid-Komplexen der allgemeinen Formel $[\text{M}(\text{N}_3)(\text{L})]^+$ und $[\text{M}(\text{N}_3)(\text{L})]$ mit elektronenarmen Alkinen Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) und 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester. Als Liganden kamen die *N,N,N*-Chelatoren 1,3-Bis(arylimino)isoindolin (**HL**¹⁻⁴) die sich nur im Bezug auf die Position der Methylgruppen in den Pyridinringen unterscheiden, 6',6''-Dimethyl-2',2:6,2''-terpyridin (**L**⁵) und 2,6-Bis(3-pyridazinyl)pyridin (**L**⁶) zum Einsatz. Die Reaktionen von **L**¹⁻⁴ mit $[\text{MCl}_2(\text{cod})]$ (M = Pd, Pt) liefert neutrale Komplexe $[\text{MCl}(\text{L}^{1-3})]$ und für **L**⁵ einfach geladene $[\text{MCl}(\text{L}^5)]^+$. Das koordinierte Chlorid wurde dann mit Natriumazid substituiert. Im abschließenden Teil der Arbeit wurde die zwei Alkinen in iClick-Reaktion verwendet um Palladium(II)- und Platin-Triazolot-Komplexe zu synthetisieren. Für die resultierenden Triazolot-Komplexe wurde eine N2-koordinierten des Triazolot-Liganden durch Röntgenstrukturanalyse für bii-Triazolot-Komplexe bestätigt. Besonderes Merkmal dieser Verbindungen ist, dass der Triazolot-Ligand aus Platzmangel senkrecht zum 1,3-Bis(arylimino)isoindolin-Ligand steht. In verwandten Terpyridin-Komplexen sind der mono- und tridentate Ligand dagegen coplanar. Mit 1,3-Bis(6-methyl-2-pyridylimino)isoindolin als Ligand konnten man keine Metall-Komplexe hergestellt werden, da die zusätzlichen Methylgruppen in 6',6''-Positionen aus sterische Gründen eine Reaktion mit $[\text{MCl}_2(\text{cod})]$ verhindern. Auch der in drei Stufen synthetisierte Ligand 6',6''-Dimethyl-2',2:6,2''-terpyridin der im Vergleich zu Terpyridin zwei zusätzliche Methylgruppen in 6',6''-Position besitzen reagiert nur mit $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ nicht aber mit $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$, da der Ionenradius von Pt(II) größer als der von Pd(II) ist. Die hergestellte

Zusammenfassung und Ausblick

Chlorid-, Azid- und Triazolot-Komplexe mit **L**⁵ als *N,N,N*-Chelator waren nur in DMSO löslich. Darin zersetzt es sich jedoch teilweise wieder in den freien Liganden. Die zusätzlichen Methylgruppen in 6',6"-Positionen verhindern aus sterischen Gründen die Chlorid-, Azid- und Triazolot-Komplexe stabil zu bleiben. Ligand **L**⁶ konnte nur in sehr niedriger Ausbeute isoliert werden, da in der letzten Stufe bzw. bei Stille-Kupplung zwischen 2,6-Bis(trimethylstannyl)pyridin und 3-Iodopyridazin die Homokupplungsprodukte von 3-Iodopyridazin entstehen, sodass die nicht getrennt werden konnten. Aufgrund der niedrigen Ausbeute wurden dann mit **L**⁶ keine Metall-Komplexe hergestellt. Die Kinetik der iClick-Reaktion ist ein entscheidender Faktor, wenn diese für die Markierung von Bio(makro)molekülen eingesetzt werden soll, da die Markierungsreaktion schneller als der interessierende biologische Prozess ablaufen muss. Daher wurden mit IR- und UV/Vis-Spektroskopie die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung für die iClick-Reaktion der verschiedenen bii-Palladium(II)azid- und bii-Platin(II)azid-Komplexe mit Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) und 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester bestimmt. Hier sollte insbesondere der Einfluss der zusätzlichen Methylgruppen in 4',4"- bzw. 5',5"-Positionen am 1,3-Bis(arylimino)isoindolin-Liganden sowie die Variation des Metallzentrums und Alkylins auf die Geschwindigkeit der iClick-Reaktionen untersucht werden. Mit IR-Spektroskopie wurden Geschwindigkeitskonstanten um $(2.8-4.9) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ an Alkylinen erhalten. Die Einführung elektronenschiebender Methylgruppen in 4',4"- bzw. 5',5"-Positionen am 1,3-Bis(arylimino)isoindolin-Liganden führt zu einer Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante um einen Faktor von 1.3 bzw. 1.2 gegenüber 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolin. Die iClick-Reaktion mit Platin als Metall ist 1.3-mal schneller als mit Palladium. Elektronenarme Alkylne wie 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester führen im Vergleich zu Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) zu einer 1.8-fachen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Mit UV/Vis-Spektroskopie wurden niedrigere Geschwindigkeitskonstanten um $8.9 \cdot 10^{-6} - 3.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ nur für die iClick-Reaktion der 1,3-Bis(arylimino)isoindolinplatin(II)azid-Komplexe mit Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) und 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester bestimmt, weil die spektralen Unterschiede zwischen Azid-Vorstufe und Triazolot-Produkt mit Palladium als Metallzentren zu gering sind. Auch hier konnte die Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten durch Verwendung elektronenärmerer Alkylne bestätigt werden. Hier sollte die iClick-Reaktion in Zukunft für größere Auswahlmöglichkeiten an Chelatoren optimiert und außerdem die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von iClick-Produkten mit anderen Methoden untersucht werden, bevor biologische Tests durchgeführt werden.

English version

Catalyst-free [3+2] cycloadditions of azides with alkynes are widely used in bioorthogonal chemistry and have great potential for the mild synthesis of bioconjugates. While such reactions are commonly applied in the ligand periphery of metal complexes, little has been explored about then taking place directly in the inner coordination sphere of metal centers. Recent examples include the synthesis and study of the kinetics and reactivity of a series of rhodium(III) azide half-sandwich complexes of the general formula $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{N}_3)(\text{bpy}^{\text{R}, \text{R}})]^+$ oder the investigation and comparison kinetics of both isoelectronic and isostructural molybdenum(II) and tungsten(II) azide complexes with different alkynes.. The aim of the present work was the exploration of inorganic click ("iClick") reactions of neutral and monocationic palladium(II) and platinum(II) azide complexes of the general formula $[\text{M}(\text{N}_3)(\text{L})]$ and $[\text{M}(\text{N}_3)(\text{L})]^+$ with electron-poor alkynes dimethylacetylenedicarboxylate (DMAD) and ethyl 4,4,4-trifluoro-2-butynoate. As ligands, the *N, N, N*-chelators 1,3-bis(arylimino)isoindoline (**HL**¹⁻⁴) which differ only in the position of the methyl groups on the outer pyridine rings, 6',6''-dimethyl-2',2':6,2''-terpyridine (**L**⁵) and 2,6-bis(3-pyridazinyl)pyridine (**L**⁶) were used. The reaction of **L**¹⁻⁴ with $[\text{MCl}_2(\text{cod})]$ (M= Pd, Pt) gave the neutral complexes $[\text{MCl}(\text{L}^{1-3})]$ and singly charged $[\text{MCl}(\text{L}^5)]^+$ for **L**⁵. The coordinated chloride was then replaced by reaction with sodium azide. In the final part of the work, the two alkynes were used in the iClick reaction to synthesize palladium(II) and platinum(II) triazolite complexes. N2-coordination of the triazolite was confirmed by X-ray crystallography for bair-palladium(II) and bair-platinum(II) triazolite complexes. A special feature of these compounds is the congest space between the methyl groups leading to the triazolite ligand in a perpendicular arrangement relative to the 1,3-bis(arylimino)isoindoline mean plane ligand. In contraction related terpyridine complexes, the mono dentate triazolite and tridentate terpyridin ligands are coplanar. Metal complexes with the sterically demanding 1,3-bis(6-methyl-2-pyridylimino)isoindoline were not accessible, since the additional methyl groups in 6',6''-positions prevent a reaction with $[\text{MCl}_2(\text{cod})]$. Likewise 6',6''-Dimethyl-2',2':6,2''-terpyridine, which has two additional methyl groups in the 6',6''-position of terpyridine reacts only with $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ but not with $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$, since the ionic radius of Pt(II) is largest than that of Pd(II). The chloride, azide, and triazolite complexes of **L**⁵ were only soluble in DMSO. However in this solution, they partially decompose back to the free ligand. This is due to the sterically demanding methyl gruppns in 6',6''-positions which prevent formation for stable metal complexes. Ligand **L**⁶ could only be isolated in very low yield, as the last stage of the synthesis, the stille coupling between 2,6-bis(trimethylstannyl)pyridine

Zusammenfassung und Ausblick

and 3-iodopyridazine also lend homo coupling products which could not be separated. Due to the low yield, no metal complexes could be prepared with **L**⁶. The kinetics of the iClick reaction is a critical factor when used to label bio(macro)molecules since the labeling reaction must proceed faster than the biological process of interest. Therefore, IR and UV/Vis spectroscopy were used to determine the pseudo-first-order rate constants of the iClick reaction of the various 1,3-bis(arylimino)isoindoline palladium(II) and platinum(II) azide complexes with dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD) and ethyl 4,4,4-trifluoro-2-butynoate. In particular, the influence of the additional methyl groups in 4',4'' and 5',5''-position on the 1,3-bis(arylimino)isoindoline ligand as well as variation of the metal center and alkyne on the rate of the iClick reactions was examined. With IR spectroscopy, rate constants of $(2.8 - 4.9) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ were obtained. The introduction of electron-donating methyl groups in 4',4'' and 5',5''-positions, respectively, on the 1,3-bis(arylimino)isoindoline ligand lead to an increase of the rate constant by a factor of 1.3 or 1.2 compared to the 1,3-bis(2-pyridylimino)isoindoline parent compound. The iClick reaction with platinum as the central metal is 1.3-times faster than with palladium. Electron-poor alkynes such as ethyl 4,4,4-trifluoro-2-butynoate lead to a 1.8-fold increase in the rate of the reaction compared to dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD). With UV/Vis spectroscopy, lower rate constants of $8.9 \cdot 10^{-6} - 3.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ were determined for the iClick reaction of the 1,3-bis(arylimino)isoindolinplatin(II) azide complexes with dimethylacetylenedicarboxylate (DMAD) and ethyl 4,4,4-trifluoro-2-butynoate. The analogous palladium complexes could not be studied with this method as there was only a negligible difference in the absorption spectra of azide precursor and triazolite products. With this method an increase in the rate constants could also be observed of electron-poor alkynes. The iClick reaction should be further for greater choice of chelators optimized in the future and also the rate constants of the formation of iClick products be investigated with other methods before biological tests are carried out.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeits- und Messtechniken

Alle Synthesen wurden in ausgeheizten Glasgeräten und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien besaßen p.a.-Qualität und wurden ohne weitere Reinigung, wenn nicht erwähnt, eingesetzt. 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester wurden von Marvin Schock hergestellt und zu Verfügung gestellt. Die folgenden Lösungsmittel wurden vor der Verwendung nach Standardmethoden getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter Schutzgas aufbewahrt.

THF: wurde über geschnitten Natrium vorgetrocknet und unter Rückfluss erhitzt und wasserfreie THF, mit Benzophenon als Farbindikator, abdestilliert und danach über geschnitten Natrium unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Toluol: wurde über geschnitten Natrium vorgetrocknet, unter Rückfluss erhitzt und wasserfreies Toluol abdestilliert und danach über Molekularsieb 4 Å unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

DME: wurde über geschnitten Natrium vorgetrocknet, unter Rückfluss erhitzt und wasserfreie DME abdestilliert, mit Jod/Stärke-Papier auf Peroxide geprüft und danach über geschnitten Natrium unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Triethylamin: wurde über frischem CaH_2 unter Rückfluss erhitzt, wasserfreies Triethylamin abdestilliert und danach über Molekularsieb 4 Å unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Diethylether: wurde über KOH getrocknet und dann abdekantiert, mit Jod/Stärke-Papier auf Peroxide geprüft und über Molekularsieb 4 Å unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

DMF, Dichlorethen, Dichlormethan: wurden über Molekularsieb 4 Å getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Kernresonanz-Spektroskopie:

Zum Messen der NMR-Spektren der Produkte wurden die *Bruker Avance* 500, 400, 300 und 200 MHz NMR-Spektrometer eingesetzt. Die Messung der Spektren erfolgte unter kernabhängigen Frequenzen Spektren (^1H : 199.93, 400.40 und 500.13 MHz, ^{13}C : 50.27, 75.48, 100.68 und 125.75 MHz, ^{19}F : 376.75, ^{119}Sn : 149.31, 186.50 MHz, ^{195}Pt : 107.51 MHz). Alle Spektren wurden bei 297 K aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen beziehen

Experimenteller Teil

sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben. Als interner Standard wurde das Resonanzsignal der Restprotonen des Lösemittels verwendet. Die Signalmultiplizitäten werden durch folgende Symbole beschrieben: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dubletts vom Dublett, ddd = Dubletts vom Dublett vom Dublett, dt = Dublett von Triplett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett. Die Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben.

Elementaranalyse:

Die (C, H, N, S) Elementaranalyse wurden mit einem *ELEMENTAR Vario Micro Cube* durch Verbrennungsanalyse durchgeführt. Die Analyseergebnisse sind in Gewichtsprozent angegeben.

Massenspektrometrie:

Die APCI- und ESI-Massenspektren wurden auf einem ThermoFisher Exactive Plus-Instrument mit Orbitrap-Massenanalysator von Dominic Graf und Ulrich Schatzschneider gemessen. Es wurden eine HESI- und APCI-Ionenquelle mit folgendem Parameter verwendet: ESI-Massenspektren: Auflösung $R = 70000$, *flow rate* 25 $\mu\text{l}/\text{min}$, *aux gas flow rate* 0, *aux gas heater temperature* 50 °C (für ESI-: 0 °C). APCI-Massenspektren: Auflösung $R = 140000$, *flow rate* 25 $\mu\text{l}/\text{min}$, *aux gas flow rate* 10, *aux gas heater temperature* 400 °C.

Infrarotspektroskopie:

Die Infrarotspektroskopie an festen Proben wurde an einem *NICOLET 380 FT-IR* mit einer ATR-Einheit durchgeführt. Wellenzahlen sind in $\tilde{\nu}$ gegeben, die Intensitäten der Absorptionsbanden mit s = stark, m = mittel, w = schwach und br = breit bezeichnet. Die IR-Kinetiken wurden mit einem FT-IR 4100-Spektrometer in einer Flüssigzelle mit Calciumfluorid-Fenstern ($d = 4$ mm) und einem Teflon-Abstandshalter ($d = 200$ μm) in Chloroform gemessen.

UV/Vis-Spektroskopie:

UV/VIS-Spektren wurden mit einem Agilent 8453 UV/Vis Diodenarray-Spektrometer und einer Quarz Küvette ($d = 1$ cm) in Chloroform aufgenommen.

Röntgenstrukturanalyse:

Die Röntgenstrukturanalysen einkristalliner Verbindungen wurden von Dr. Alexandra Friedrich aus der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Marder durchgeführt. Die Kristalle wurden in Perfluoroether Öl auf einem MiTeGen microloop Halter aufgebracht und mit einem Bruker X8-Apex II Diffraktometer mit Drehanode analysiert.

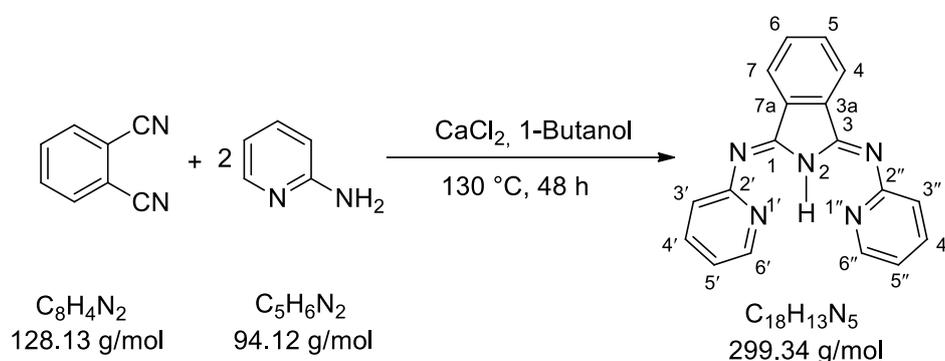
Dünnschicht/Säulenchromatographie:

Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgel 60-beschichtete Aluminiumfolien F₂₅₄ (5×10 cm) der Fa. Merk verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm. Die Säulenchromatographie: Als Säulenfüllmaterial wurde Kieselgel 60 der Fa. Merck (Korngröße: 0.2 mm) verwendet. Die Säulen wurden nass gefüllt. Angaben über die Laufmittelzusammensetzung beziehen sich jeweils auf Volumeneinheiten.

5.2 Synthesen

5.2.1 Synthese der Liganden

5.2.1.1 Synthese von 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolin

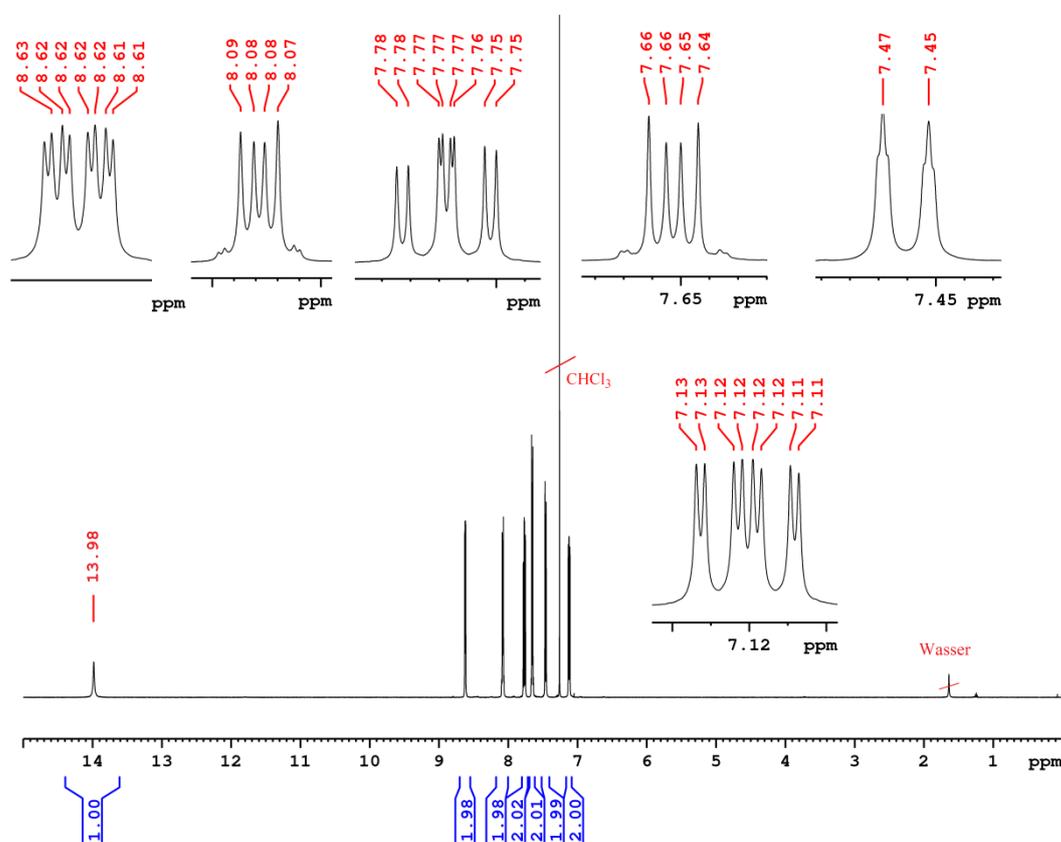


Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 1,2-Dicyanobenzol (1.31 g, 10 mmol), 2-Aminopyridin (1.98 g, 21 mmol) und Calciumchlorid (0.11 g, 1.2 mmol) in 1-Butanol (20 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die entstandenen grünen Kristalle abfiltriert und mit Wasser (50 mL) gewaschen. Schließlich wurde das Rohprodukt aus Ethanol/Wasser (1:1 v/v, 400 mL) umkristallisiert und unter Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als nadelförmige grüne Kristalle isoliert.

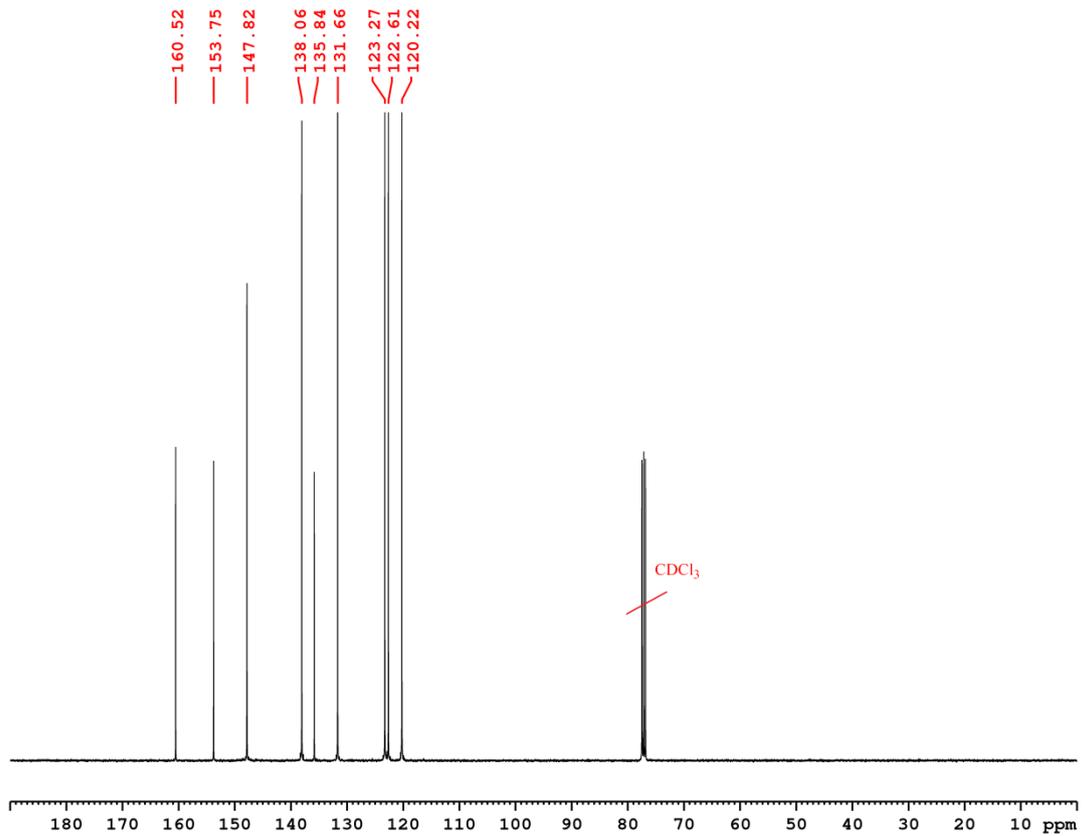
Experimenteller Teil

Ausbeute: 1.76 g (59%)

$^1\text{H NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3) δ : 13.98 (s, 1H, NH), 8.62 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H6'/H6''-H5'/H5''}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{H6'/H6''-H4'/H4''}} = 2.0$ Hz, $^5J_{\text{H6'/H6''-H3'/H3''}} = 0.8$ Hz, H6'/H6''-Pyridin), 8.08 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.77 (dt, 2H, $^3J_{\text{H3'/H3''-H4'/H4''}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H3'/H3''-H5'/H5''}} = 1.8$ Hz, H3'/H3''-Pyridin), 7.66 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.46 (d, 2H, $^3J_{\text{H4'/H4''-H3'/H3''}} = 8.0$ Hz, H4'/H4''-Pyridin), 7.12 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H5'/H5''-H4'/H4''}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{H5'/H5''-H6'/H6''}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{H5'/H5''-H3'/H3''}} = 1.1$ Hz, H5'/H5''-Pyridin) ppm.



$^{13}\text{C NMR}$ (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 160.52 (C2'/C2'' -Pyridin), 153.75 (C1/C3 -Isoindol), 147.82 (C6'/C6'' -Pyridin), 138.06 (C4'/C4'' -Pyridin), 135.84 (C5/C6 -Isoindol), 131.66 (C4/C7 -Isoindol), 123.27 (C5'/C5'' -Pyridin), 122.61 (C3'/C3'' -Pyridin), 120.22 (C3a/C7a -Isoindol) ppm.



Elementaranalyse (%) :

Berechnet für C ₁₈ H ₁₃ N ₅	C 72.23	H 4.38	N 23.40
Gefunden	C 72.15	H 4.33	N 23.73

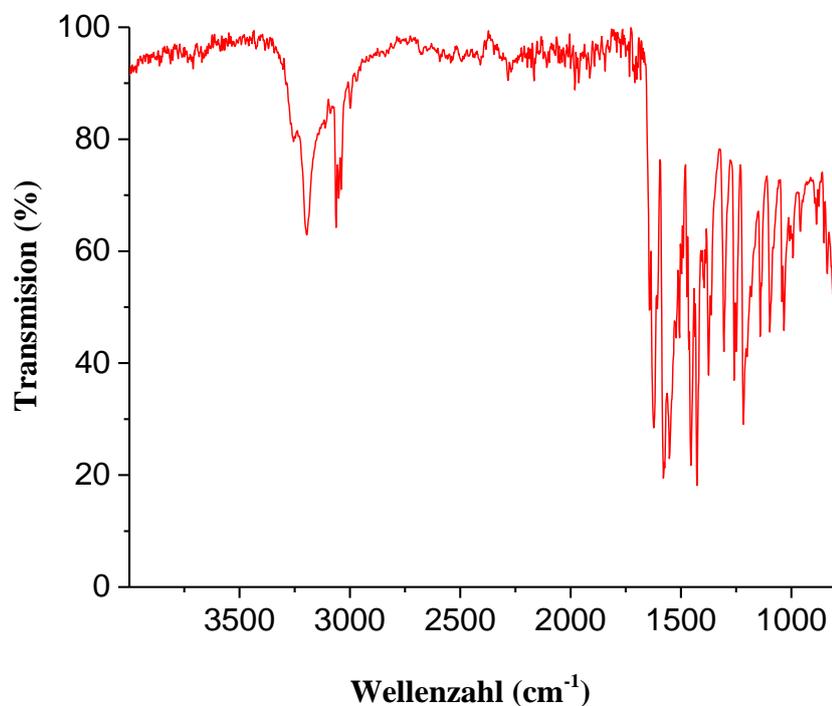
Massenspektrometrie (ESI+, CH₃OH, m/z):

Berechnet: 300.1244 [M+H]⁺, 322.1063 [M+Na]⁺.

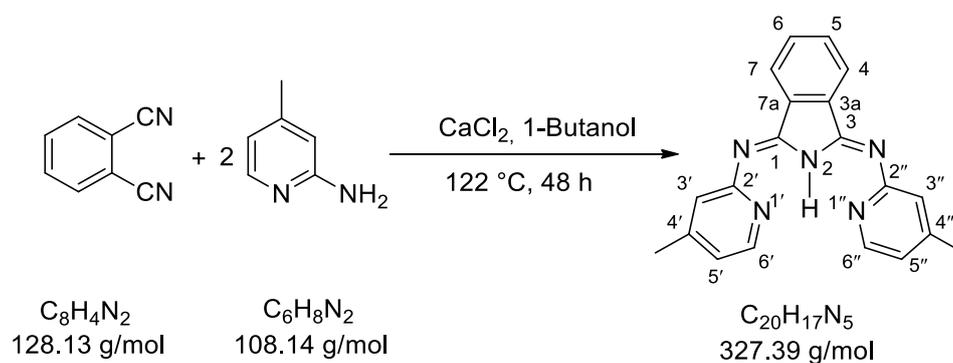
Gefunden: 300.1202 [M+H]⁺, 322.1021 [M+Na]⁺.

Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3193 (w), 3065 (w), 1621 (m), 1579 (m), 1457 (m), 1224 (m), 1029 (w), 772 (w).



5.2.1.2 Synthese von 1,3-Bis(4-methyl-2-pyridylimino)isoindolin

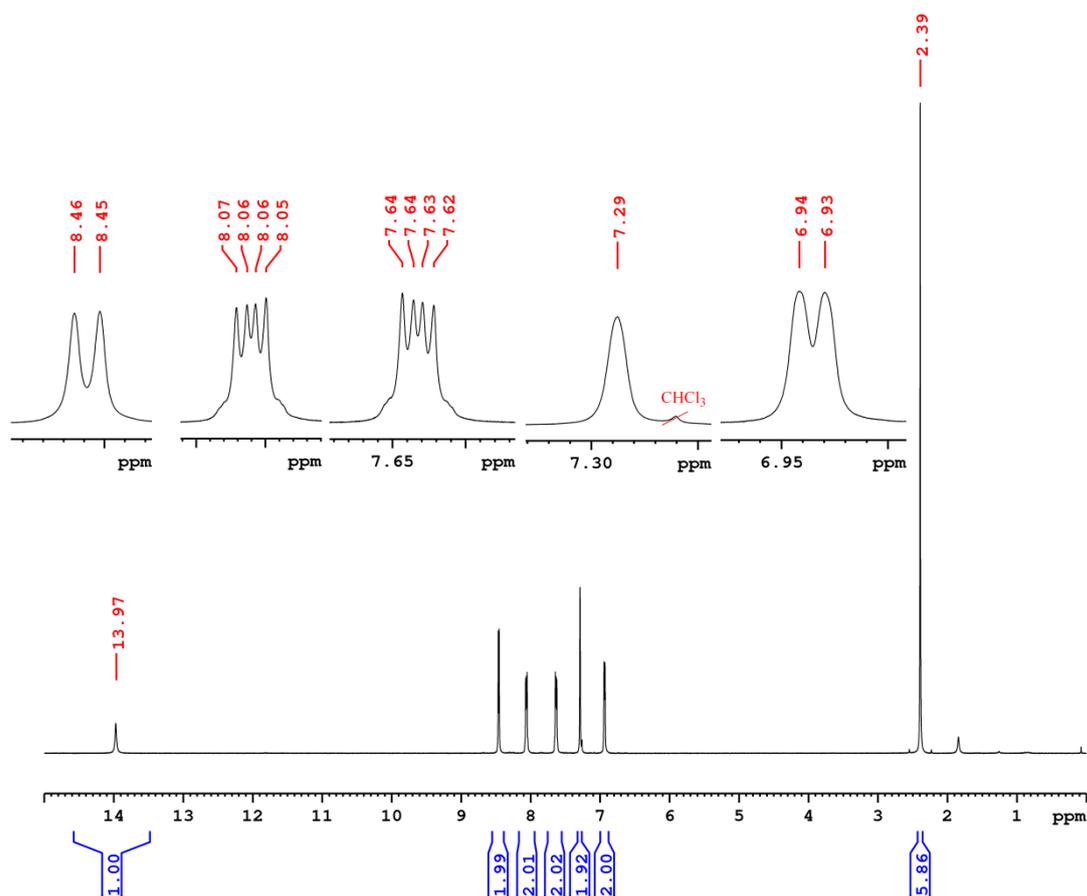


1,2-Dicyanobenzol (2.60 g, 20.30 mmol) wurde unter einer Stickstoffatmosphäre in 1-Butanol (40 mL) gelöst. Dann wurden 2-Amino-4-Methylpyridin (4.43 g, 41.00 mmol) und Calciumchlorid (0.22 g, 2.00 mmol) zugegeben. Die braune Reaktionslösung wurde 48 h bei 122°C zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fielen grüne Kristalle. Diese wurden abfiltriert, mit Wasser (60 mL) gewaschen und aus Chloroform/Hexan (1:5

v/v, 500 mL) umkristallisiert. Das Produkt wurde dann als grüne nadelförmige Kristalle erhalten und im Vakuum getrocknet.

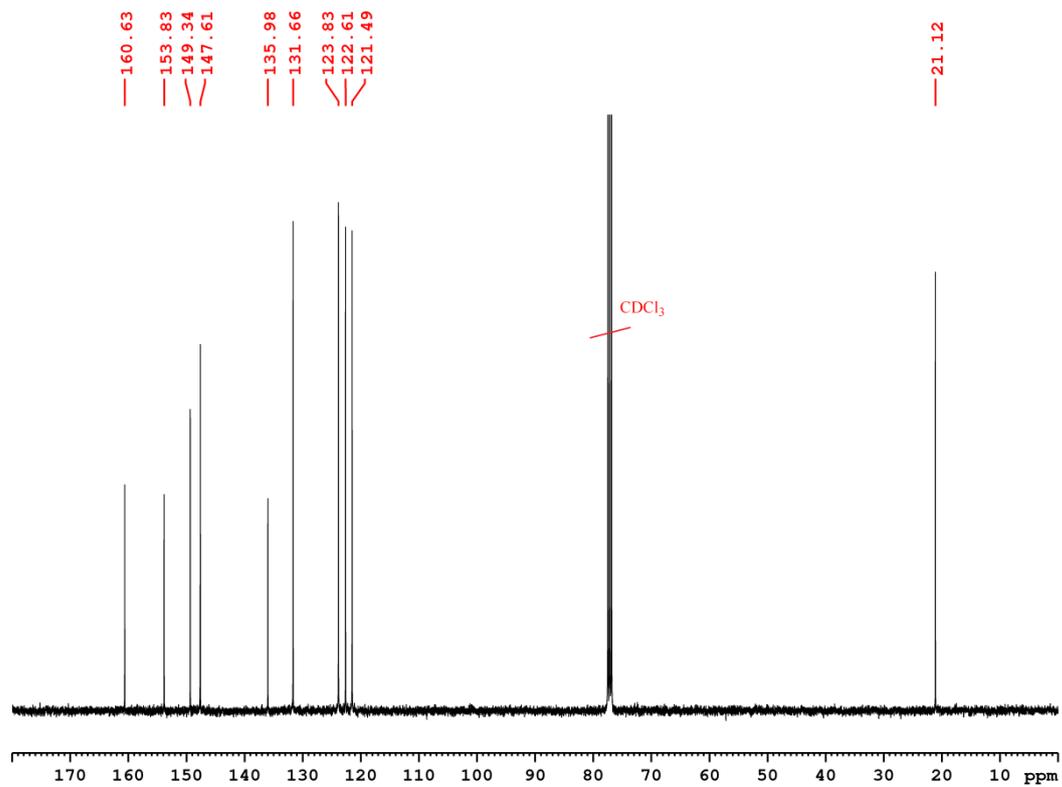
Ausbeute: 2.00 g (30%)

$^1\text{H NMR}$ (400.40 MHz, CDCl_3) δ : 13.97 (s, 1H, NH), 8.46 (d, 2H, $^3J_{\text{H6}'/\text{H6}''-\text{H5}'/\text{H5}''} = 5.0$ Hz, H6'/H6''-Pyridin), 8.06 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.64 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.29 (s, 2H, H3'/H3''), 6.94 (d, 2H, $^3J_{\text{H5}'/\text{H5}''-\text{H6}'/\text{H6}''} = 4.9$ Hz, H5'/H5''-Pyridin), 2.39 (s, 6H, CH_3) ppm.



$^{13}\text{C NMR}$ (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 160.63 ($\text{C2}'/\text{C2}''$ -Pyridin), 153.83 ($\text{C1}/\text{C3}$ -Isoindol), 149.34 ($\text{C6}'/\text{C6}''$ -Pyridin), 147.61 ($\text{C4}'/\text{C4}''$ -Pyridin), 135.98 ($\text{C5}/\text{C6}$ -Isoindol), 131.66 ($\text{C4}/\text{C7}$ -Isoindol), 123.83 ($\text{C5}'/\text{C5}''$ -Pyridin), 122.61 ($\text{C3}'/\text{C3}''$ -Pyridin), 121.49 ($\text{C3a}/\text{C7a}$ -Isoindol), 21.12 (CH_3) ppm.

Experimenteller Teil



Elementaranalyse (%) :

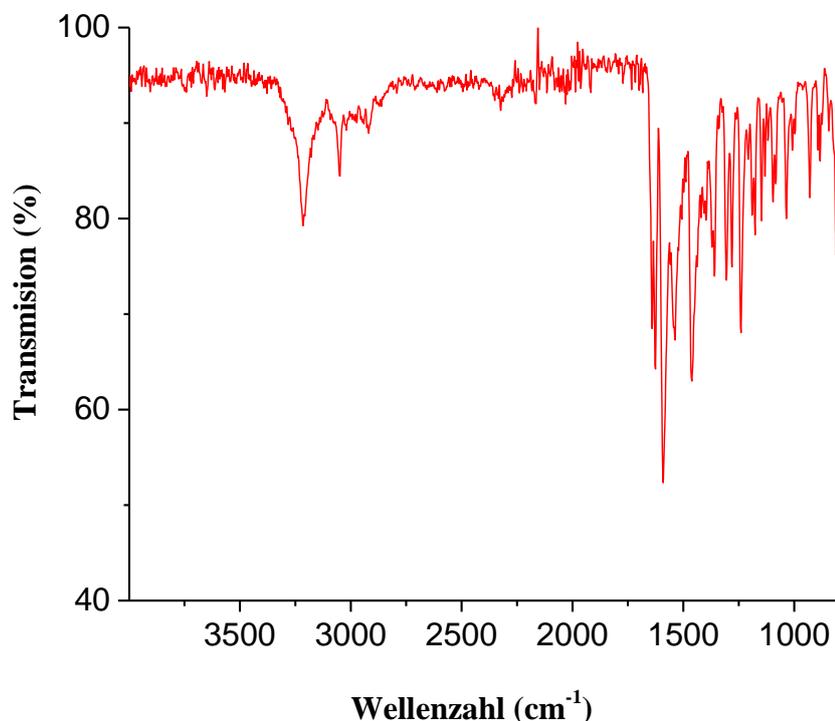
Berechnet für C ₂₀ H ₁₇ N ₅	C 73.37	H 5.23	N 21.39
Gefunden	C 73.66	H 5.35	N 21.53

Massenspektrometrie (ESI+, CH₃OH, *m/z*):

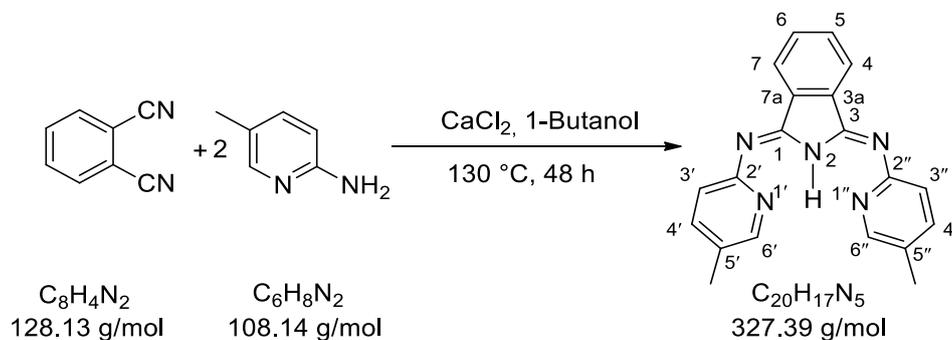
Berechnet: 328.1512 [M+H]⁺, 350.1376 [M+Na]⁺.

Gefunden: 328.1549 [M+H]⁺, 350.1366 [M+Na]⁺.

IR (ATR, cm^{-1}): 3214 (w), 3043 (w), 1631 (m), 1592 (m), 1460 (m), 1243 (w), 808 (w).



5.2.1.3 Synthese von 1,3-Bis(5-methyl-2-pyridylimino)isoindolin

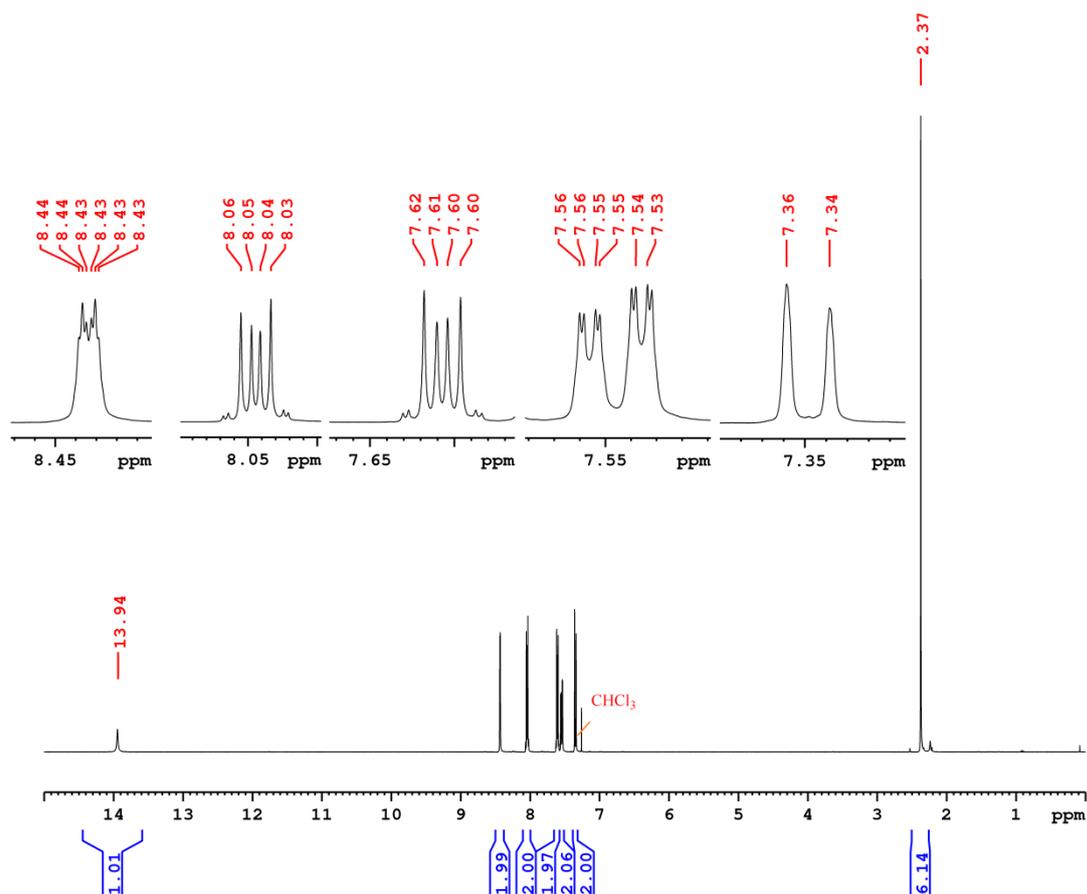


Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde 1,2-Dicyanobenzol (2.60 g, 20.30 mmol) in 1-Butanol (40 mL) vorgelegt und mit 2-Amino-5-methylpyridin (4.43 g, 41.00 mmol) und Calciumchlorid (0.22 g, 2.00 mmol) versetzt. Die braune Reaktionslösung wurde 48 h auf 122 °C zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene grüne Niederschlag abfiltriert und mit Wasser (45 mL) gewaschen. Die erhaltene Substanz wurde aus Ethanol/Hexan (1:5 v/v, 500 mL) umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde so als grüne nadelförmige Kristalle erhalten.

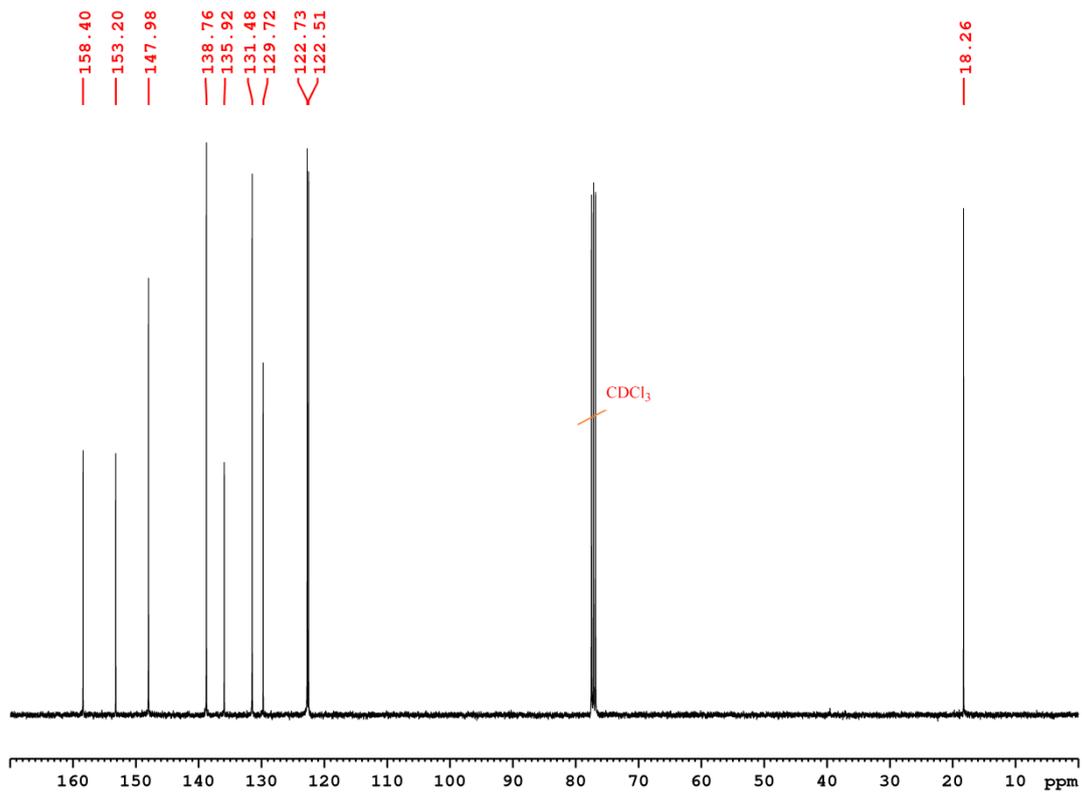
Experimenteller Teil

Ausbeute: 3.40 g (51%)

$^1\text{H NMR}$ (400.40 MHz, CDCl_3) δ : 13.94 (s, 1H, NH), 8.43 (m, 2H, H6'/H6''-Pyridin), 8.05 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.61 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.55 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H4'/H4''-H3'/H3''}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H4'/H4''-H6'/H6''}} = 2.5$ Hz, $^4J_{\text{H4'/H4''-CH}_3} = 0.7$ Hz, 2H, H4'/H4''-Pyridin), 7.35 (d, 2H, $^3J_{\text{H3'/H3''-H4'/H4''}} = 8.2$ Hz, H3'/H3''-Pyridin), 2.37 (s, 6H, CH_3) ppm.



$^{13}\text{C NMR}$ (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 158.40 (C2'/C2'' -Pyridin), 153.20 (C1/C3 -Isoindol), 147.98 (C6'/C6'' -Pyridin), 138.76 (C4'/C4'' -Pyridin), 135.92 (C5/C6 -Isoindol), 131.48 (C4/C7 -Isoindol), 129.72 (C5'/C5'' -Pyridin), 122.73 (C3'/C3'' -Pyridin), 122.51 (C3a/C7a -Isoindol), 18.26 (CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%) :

Berechnet für C ₂₀ H ₁₇ N ₅	C 73.37	H 5.23	N 21.39
Gefunden für	C 73.24	H 5.16	N 21.60

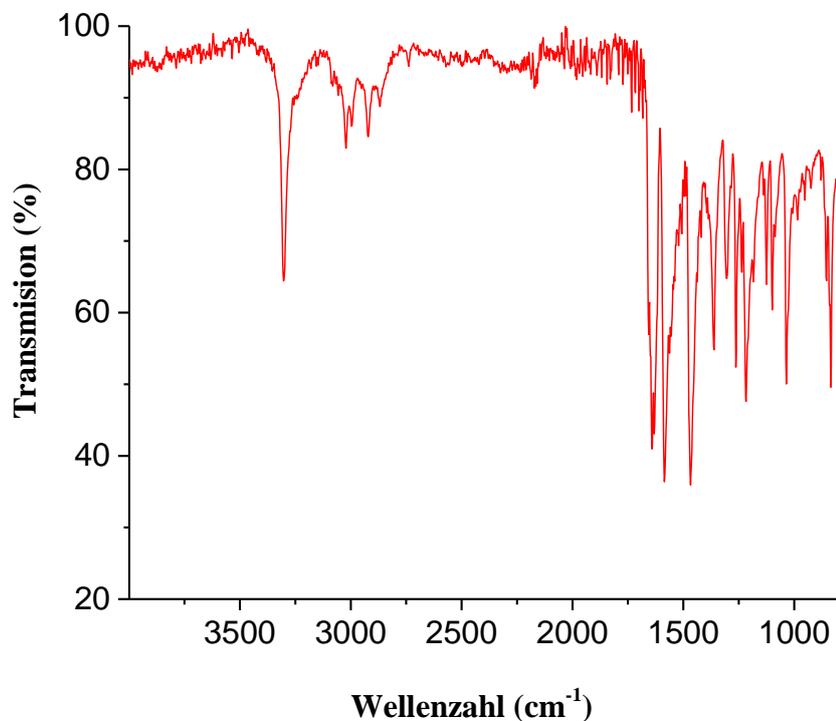
Massenspektrometrie (ESI+, CH₃OH, m/z):

Berechnet: 328.1512 [M+H]⁺, 350.1376 [M+Na]⁺.

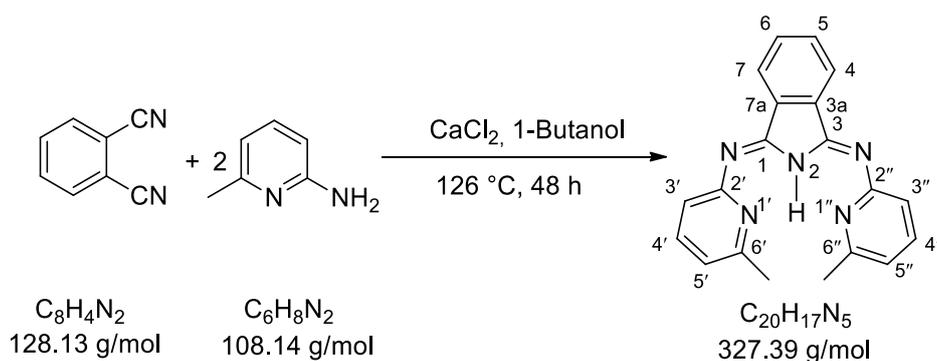
Gefunden: 328.1551 [M+H]⁺, 350.1367 [M+Na]⁺.

Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3303 (w), 3019 (w), 1640 (m), 1580 (m), 1465 (m), 1212 (m), 1032 (w), 833 (w).



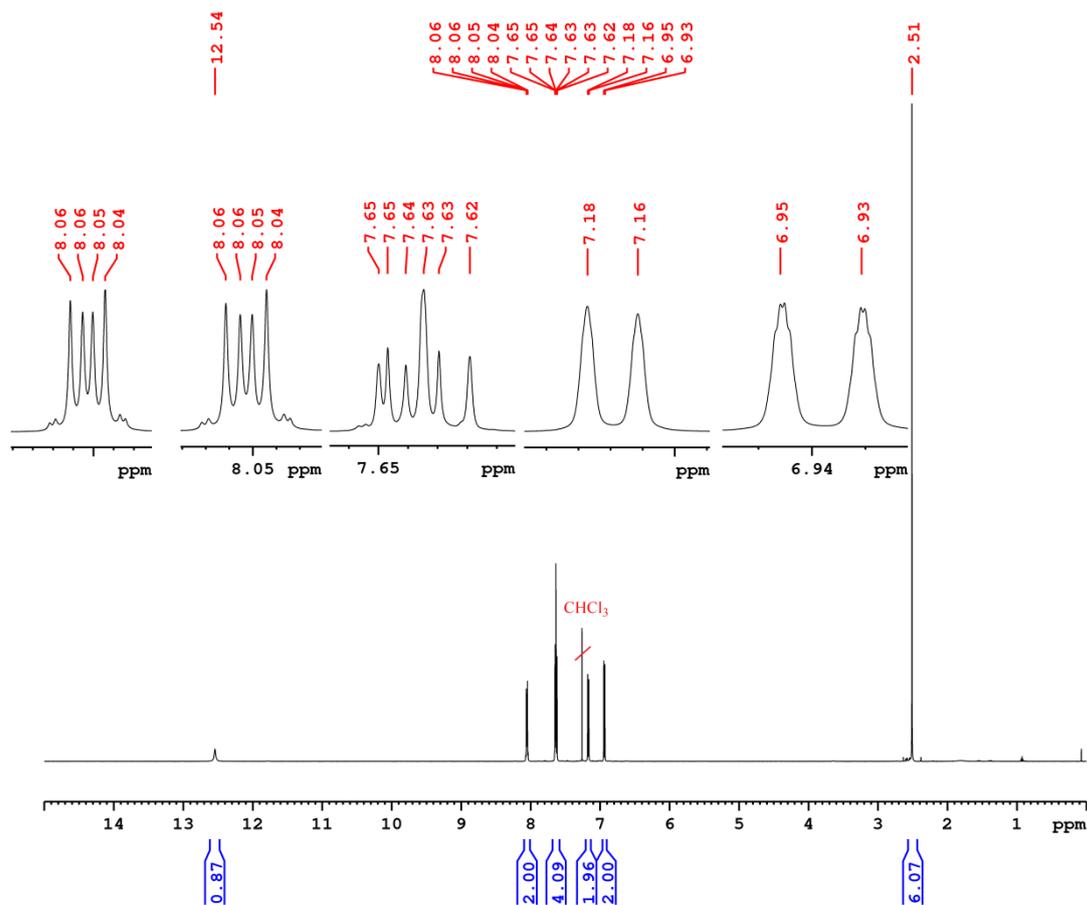
5.2.1.4 Synthese von 1,3-Bis(6-methyl-2-pyridylimino)isoindolin



1,2-Dicyanobenzol (2.60 g, 20 mmol), 2-Amino-6-methylpyridin (4.43 g, 41 mmol) und Calciumchlorid (0.22 g, 2.00 mmol) wurden unter einer Stickstoffatmosphäre in 1-Butanol (40 mL) gelöst. Die klare braune Reaktionslösung wurde 48 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die entstandenen grünen Kristalle abfiltriert und mit Wasser (40 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol/Hexan (1:5 v/v, 500 mL) umkristallisiert und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Substanz wurde so als feine grüne nadelförmige Kristalle isoliert.

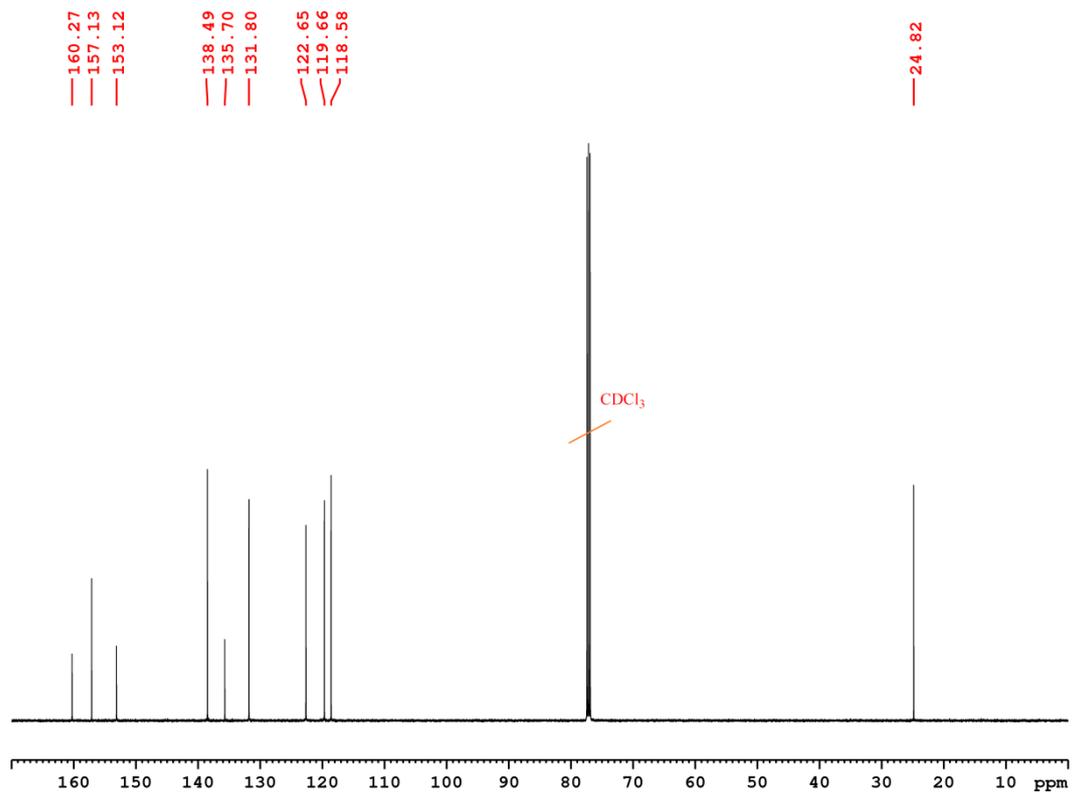
Ausbeute: 2.80 g (45%)

^1H NMR (500.13 MHz, CDCl_3) δ : 12.54 (s, 1H, NH), 8.05 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.64 (m, 4H, Signalüberlagerung von H3'/H3''-Pyridin und H5/H6-Isoindol), 7.17 (d, 2H, $^3J_{\text{H4'/H4''-H5'/H5''}} = 7.9$ Hz, H4'/H4''-Pyridin), 6.93 (d, 2H, $^3J_{\text{H5'/H5''-H4'/H4''}} = 7.7$ Hz, Hz, H5'/H5''-Pyridin), 2.51 (s, 6H, CH_3) ppm.



^{13}C NMR (125.75 MHz, CDCl_3) δ : 160.27 (C2'/C2'' -Pyridin), 157.13 (C1/C3 -Isoindol), 153.12 (C6'/C6'' -Pyridin), 138.49 (C4'/C4'' -Pyridin), 135.70 (C5/C6 -Isoindol), 131.80 (C4/C7 -Isoindol), 122.65 (C5'/C5'' -Pyridin), 119.66 (C3'/C3'' -Pyridin), 118.58 (C3a/C7a -Isoindol), 24.82 (CH_3) ppm.

Experimenteller Teil



Elementaranalyse (%):

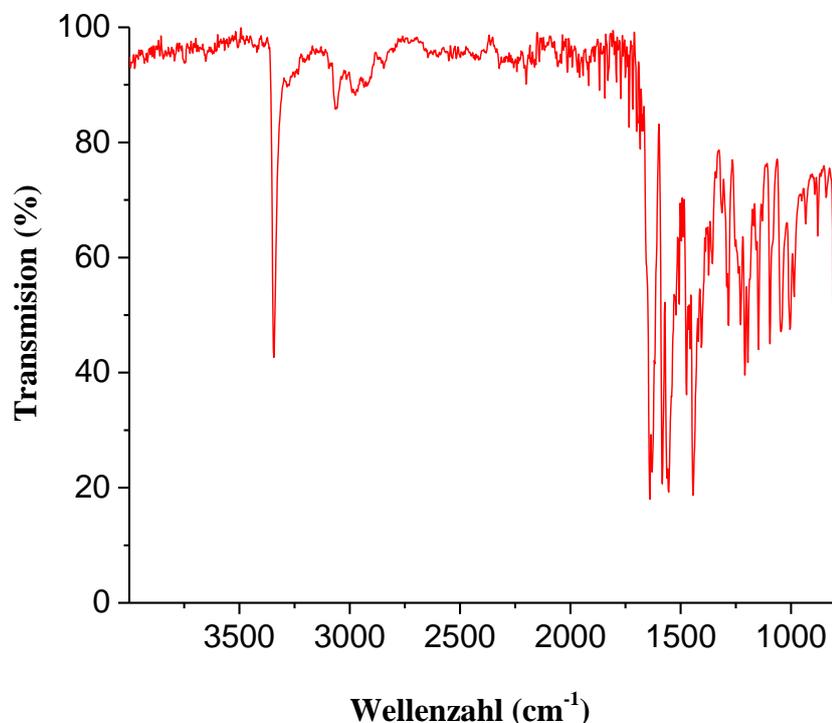
Berechnet für C ₂₀ H ₁₇ N ₅	C 73.37	H 5.23	N 21.39
Gefunden	C 73.15	H 5.20	N 21.51

Massenspektrometrie (APCI+, CH₃OH, *m/z*):

Berechnet: 328.1557 [M+H]⁺.

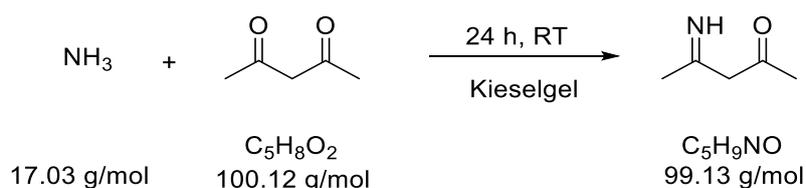
Gefunden: 328.1551 [M+H]⁺.

IR (ATR, cm^{-1}): 3341 (m), 3062 (w), 1638 (m), 1580 (m), 1557 (m), 1446 (m), 1210 (w), 795 (w).



5.2.1.5 Synthese von 6',6''-Dimethyl-2',2:6,2''-terpyridin

5.2.1.5.1 Synthese von 4-Amino-3-penten-2-on

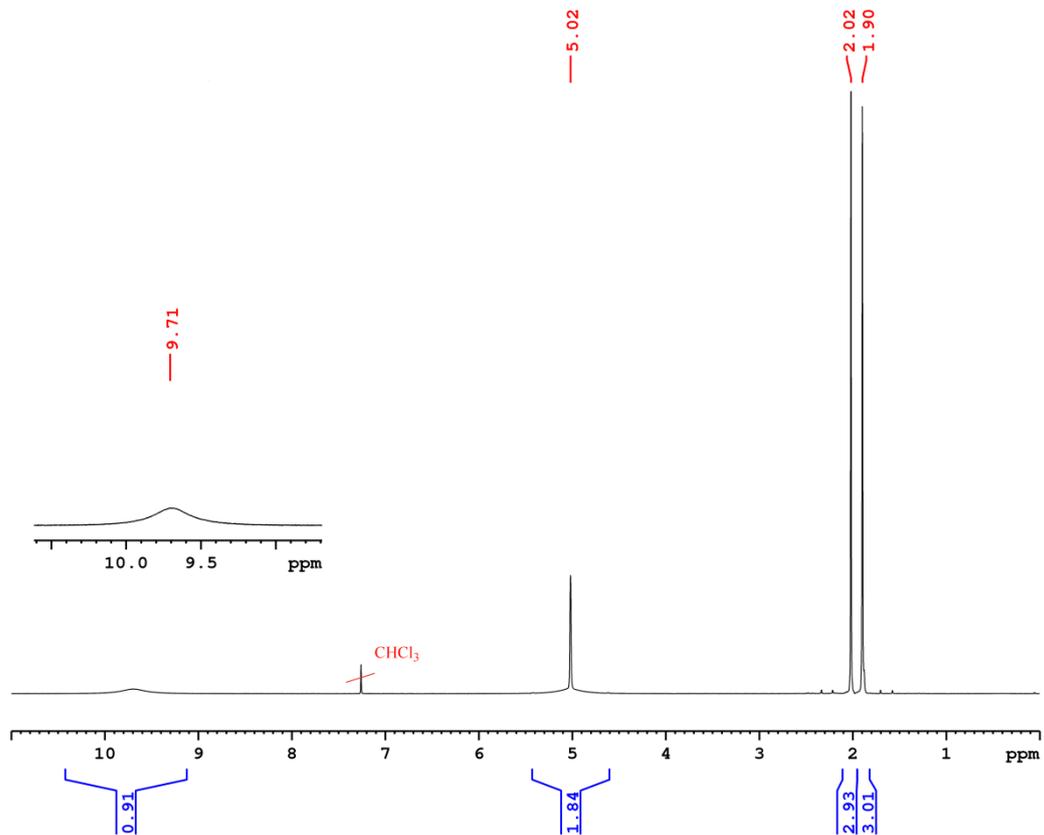


Kieselgel (1.0 g) wurde in Acetylaceton (10.2 mL, 10.01 g, 99 mmol) suspendiert. Zu resultierendem Gemisch wurde tropfenweise 25% Ammoniak (8.17 g, 120 mmol) zugegeben. Dann wurde die Reaktionsmischung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan (4 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde als dunkle orange würfelförmige Kristalle erhalten und im getrocknet.

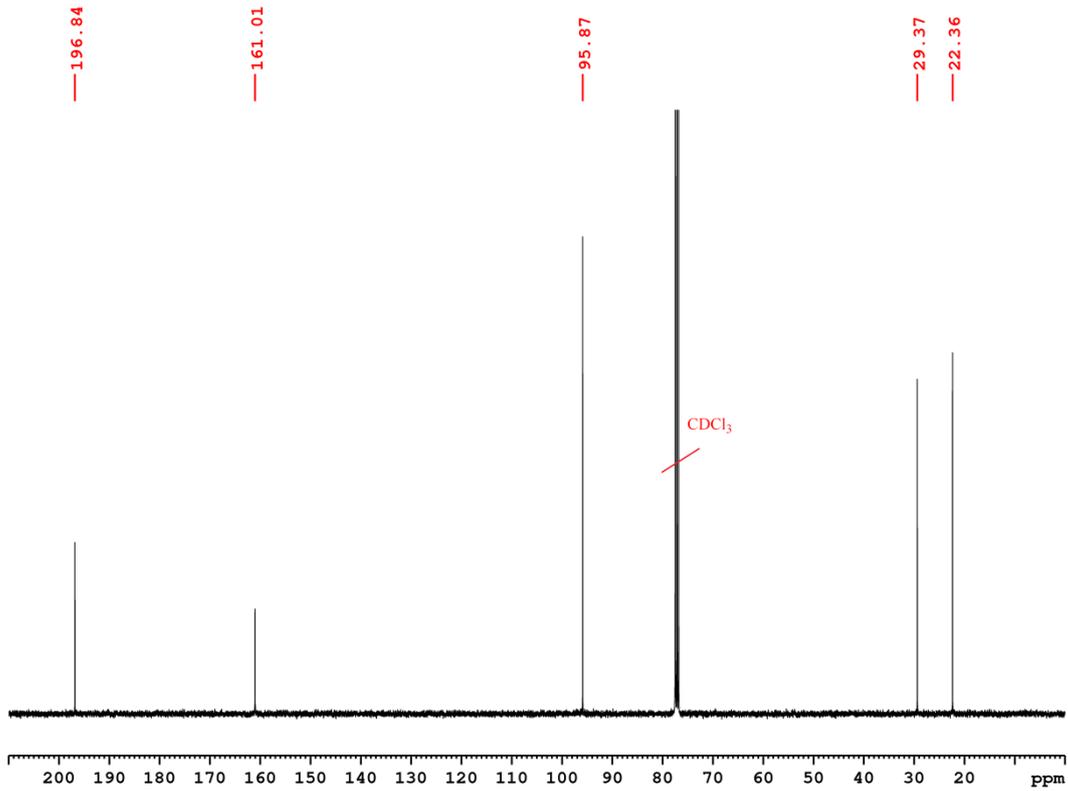
Experimenteller Teil

Ausbeute: 7.80 g (70%)

$^1\text{H NMR}$ (199.93 MHz, CDCl_3) δ : 9.71 (s, 1H, NH), 5.02 (s, 2H, CH_2), 2.02 (s, 3H, COCH_3), 1.90 (s, 3H, CNHCH_3) ppm.



^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 196.84 (CO), 161.01 (CNH), 95.87 (CH_2), 29.37 (COCH_3), 22.36 (CNHCH_3) ppm.

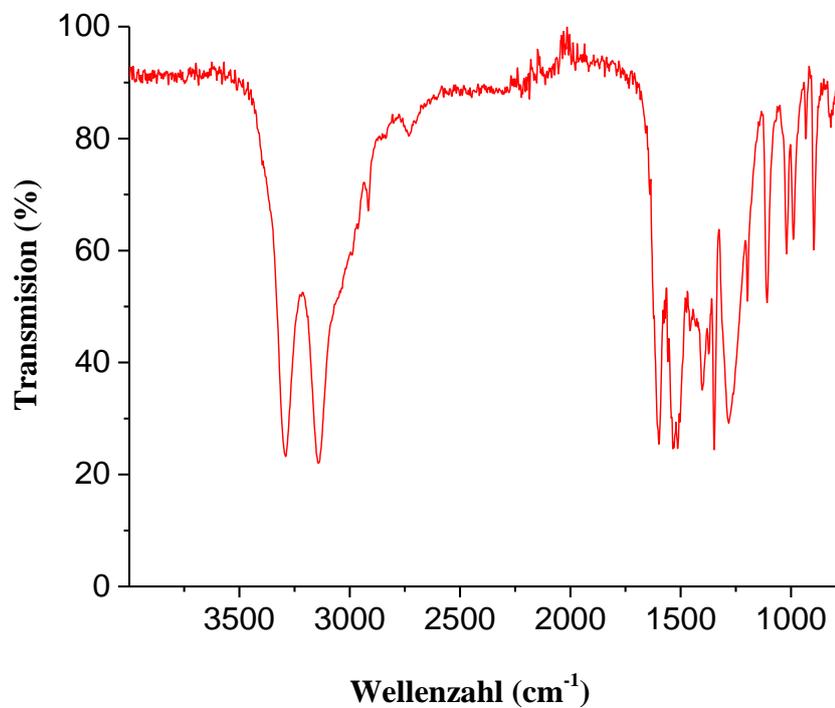


Elementaranalyse (%):

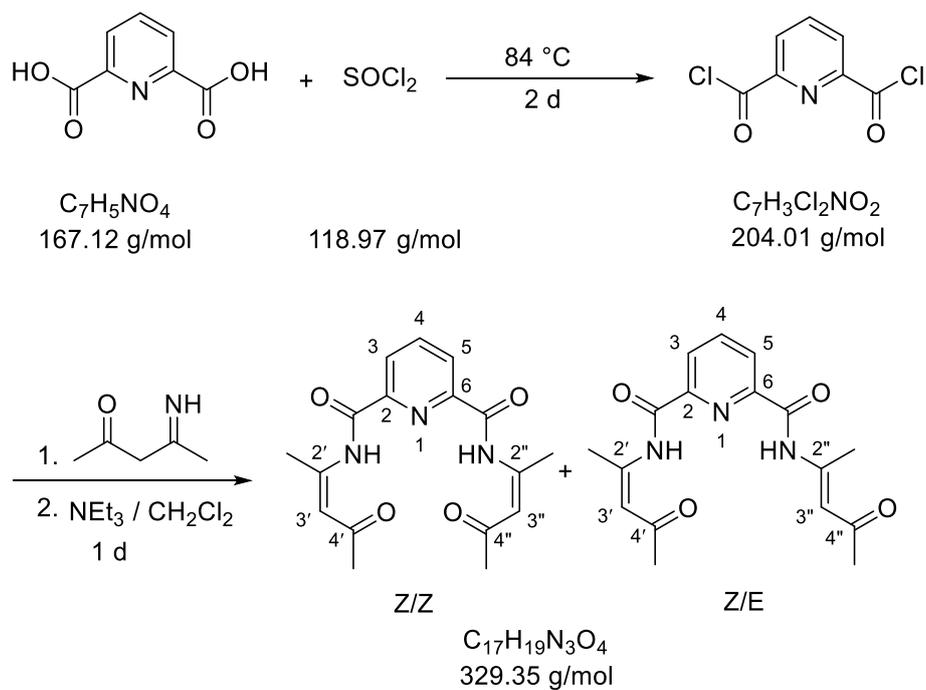
Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	C 60.58	H 9.15	N 14.13
Gefunden	C 60.58	H 9.32	N 14.28

Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3299 (m), 3139 (m), 1600 (m), 1533 (m), 1346 (m), 1285 (m), 1112 (w), 900 (w).



5.2.1.5.2 Synthese von N^2, N^6 -Bis(4-oxopent-2-en-2-yl)pyridine-2,6-dicarboxamid

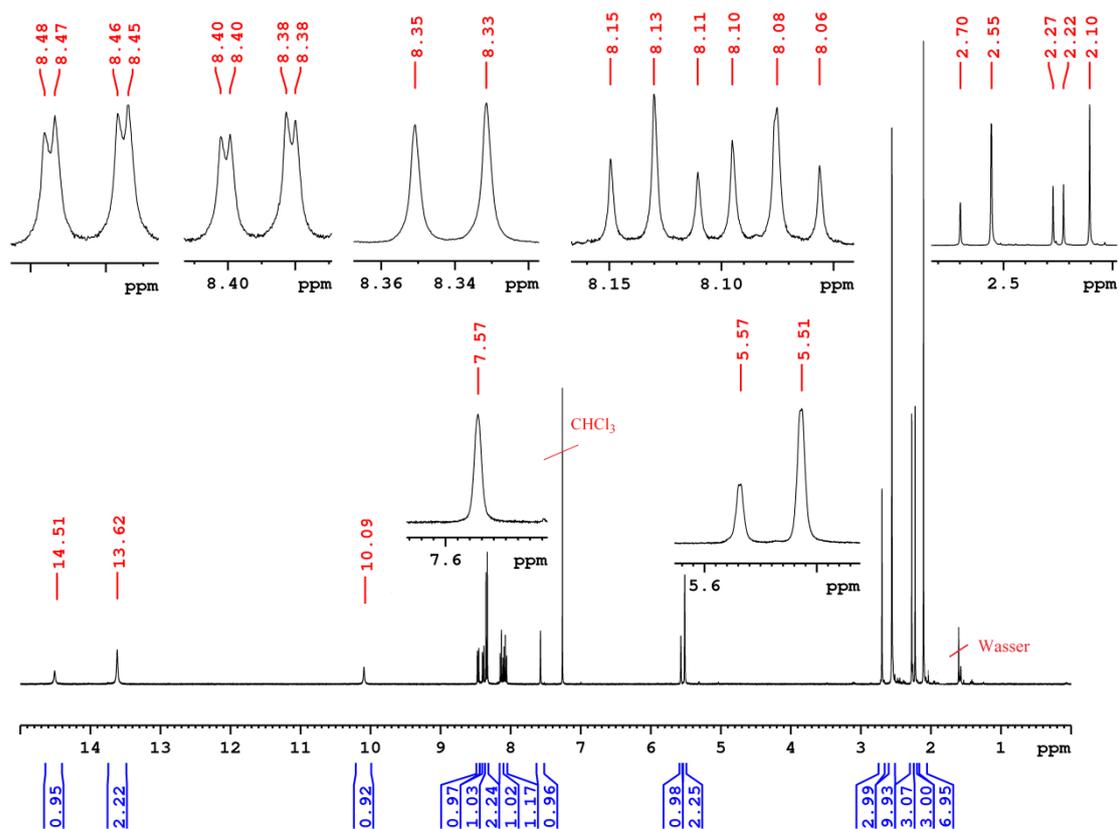


Pyridin-2,6-dicarbonsäure (6.50 g, 38.9 mmol) wurde in Thionylchlorid (22 mL) in einem Zweihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und ein Trockenrohr, gefüllt mit Calciumchlorid, suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h zum Rückfluss erhitzt. Dabei entstand eine klare Lösung. Überschüssiges Thionylchlorid wurde über eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde in Dichlormethan (50 ml) gelöst und unter einer Stickstoffatmosphäre bei 0 °C zu einer Lösung aus 4-Amino-3-penten-2-on (7.71 g, 77.8 mmol) und Triethylamin (10.8 mL, 77.7 mmol) in Dichlormethan (150 mL) überführt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Dann wurde eine gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung (150 ml) langsam zugegeben und kräftig geschüttelt. Anschließend wurden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in Chloroform gelöst, das Produkt mit *n*-Hexan (250 mL) gefällt und dann abfiltriert. Der resultierende Feststoff wurde anschließend unter Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als ein schwach oranges Pulver erhalten.

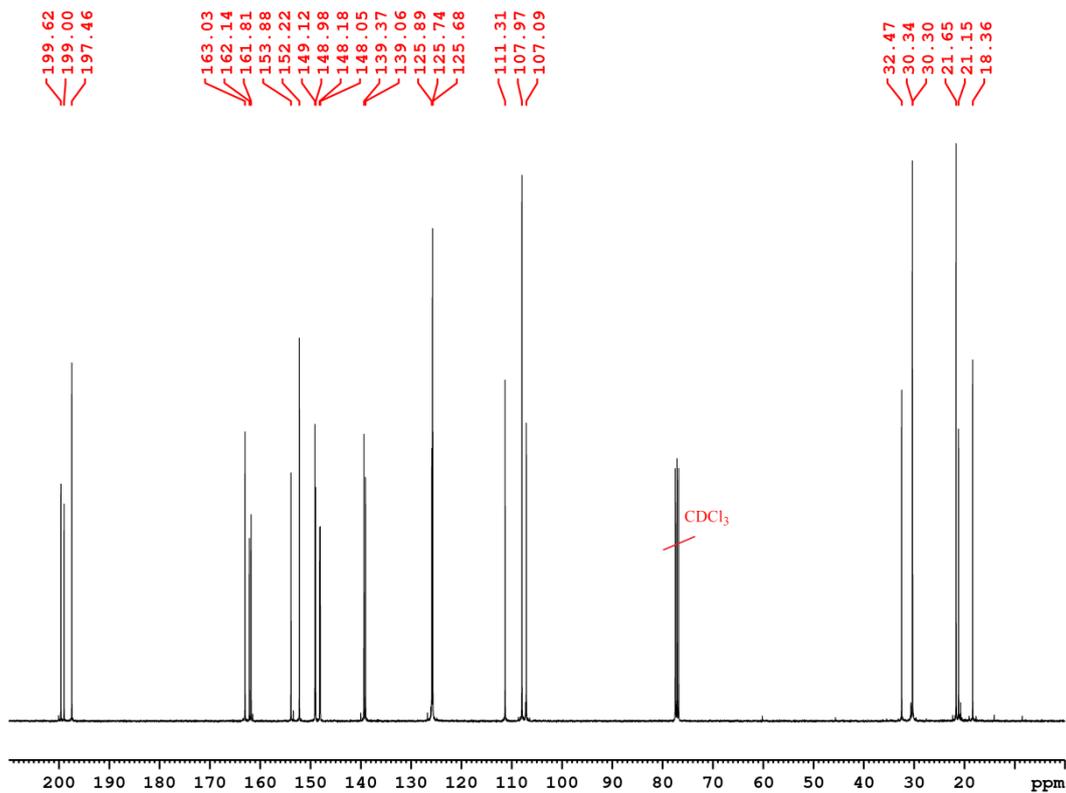
Ausbeute: 2.60 g (41%)

¹H NMR (400.40 MHz, CDCl₃) δ (Z/E-Isomer): 14.51 (s, 1H, NH)_Z, 10.09 (s, 1H, NH)_E, 8.47 (dd, 2H, ³J_{H5-H4} = 7.8 Hz, ⁴J_{H5-H3} = 1.1 Hz, H5), 8.39 (dd, 2H, ³J_{H3-H4} = 7.8 Hz, ⁴J_{H3-H5} = 1.1 Hz, H3), 8.13 (t, 1H, ³J_{H4-H3/5} = 7.6 Hz, H4), 7.57 (s, 1H, H3'), 5.57 (s, 1H, H3''), 2.70 (s, 3H, COCH₃)_E, 2.55 (s, 3H, COCH₃)_Z, 2.27 (s, 3H, CNCH₃)_E, 2.22 (s, 3H, CNCH₃)_Z ppm. δ (Z/Z-Isomer): 13.62 (s, 1H, NH), 8.34 (d, 2H, ³J_{H3/H5-H4} = 7.8 Hz, H3/H5), 8.08 (t, 1H, ³J_{H4-H3/5} = 7.9 Hz, H4), 5.51 (s, 2H, H3'/H3''), 2.55 (s, 6H, COCH₃), 2.10 (s, 6H, CNCH₃) ppm.

Experimenteller Teil



^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ (Z/E-Isomer): 199.00 (CO)_Z, 197.46 (CO)_E, 162.14 (CONH)_Z, 161.81 (CONH)_E, 153.88 (C6), 148.98 (C2''), 148.18 (C2'), 148.05 (C2), 139.37 (C4), 125.89 (C3), 125.74 (C5), 111.31 (C3''), 107.09 (C3'), 32.47 (COCH₃)_E, 30.34 (COCH₃)_Z, 21.65 (CNCH₃)_Z, 18.36 (CNCH₃)_E ppm. δ (Z/Z-Isomer): 199.62 (CO), 163.03 (CONH), 152.22 (C6/C2), 149.12 (C6/C2), 139.06 (C4), 125.68 (C3/C5), 107.97 (C3'/C3''), 30.30 (COCH₃), 21.15 (CNCH₃) ppm.



Elementaranalyse (%) :

Berechnet für $C_{17}H_{19}N_3O_4$	C 62.00	H 5.81	N 12.76
Gefunden	C 61.60	H 5.77	N 12.32

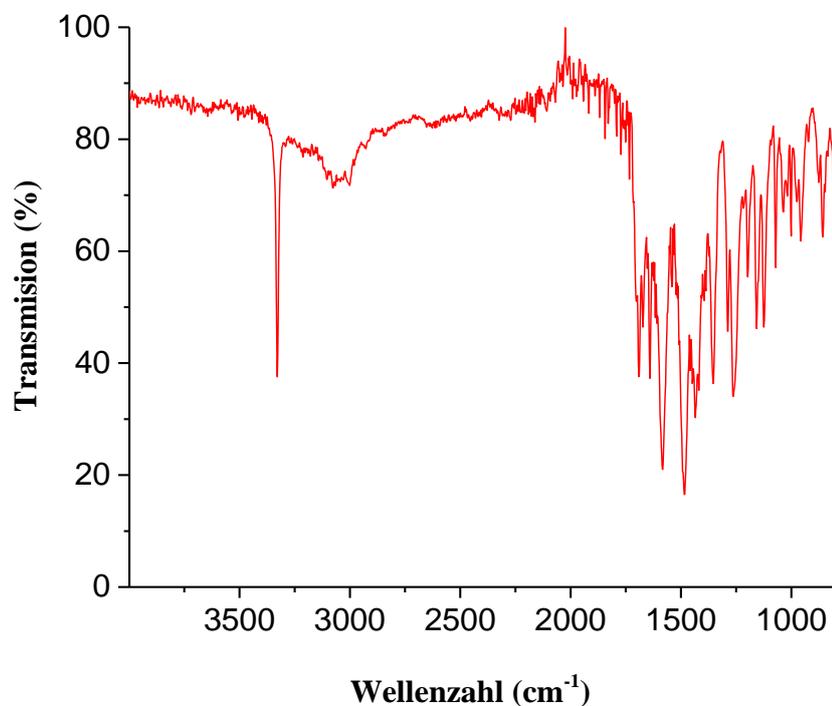
Massenspektrometrie (ESI+, CH_3OH , m/z):

Berechnet: 330.1404 $[M+H]^+$, 352.1268 $[M+Na]^+$.

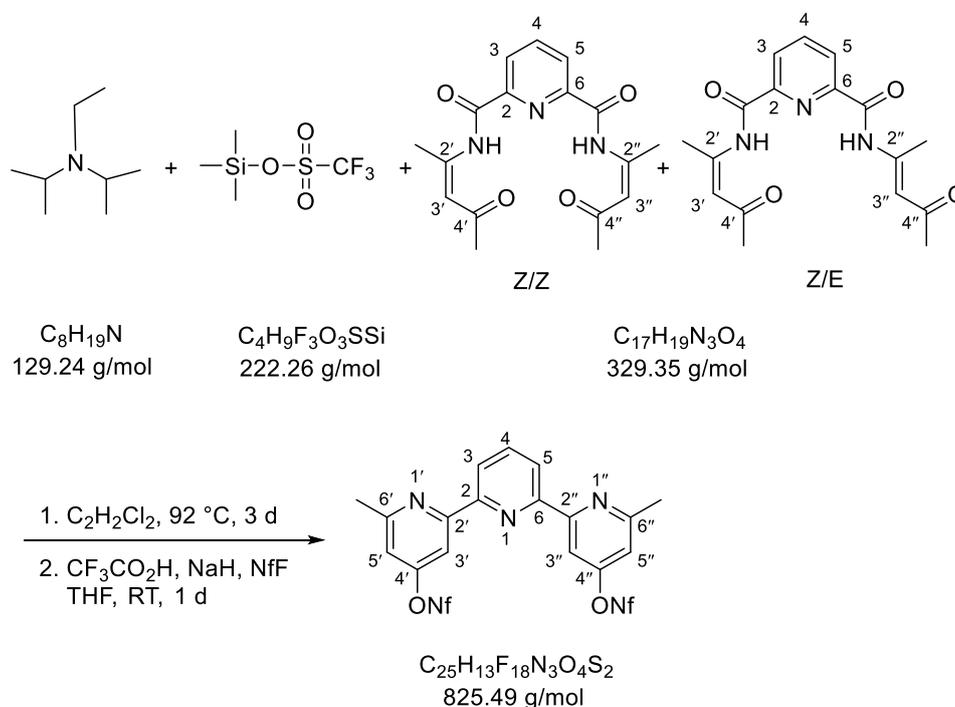
Gefunden: 330.1437 $[M+H]^+$, 352.1255 $[M+Na]^+$.

Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3329 (m), 3071 (w), 1684 (m), 1584 (m), 1484 (m), 1263 (m), 1134 (w), 855 (w).



5.2.1.5.3 Synthese von 6',6''-Dimethyl-2',2:6,2''-terpyridine-4',4''-diyl bisnonaflrat



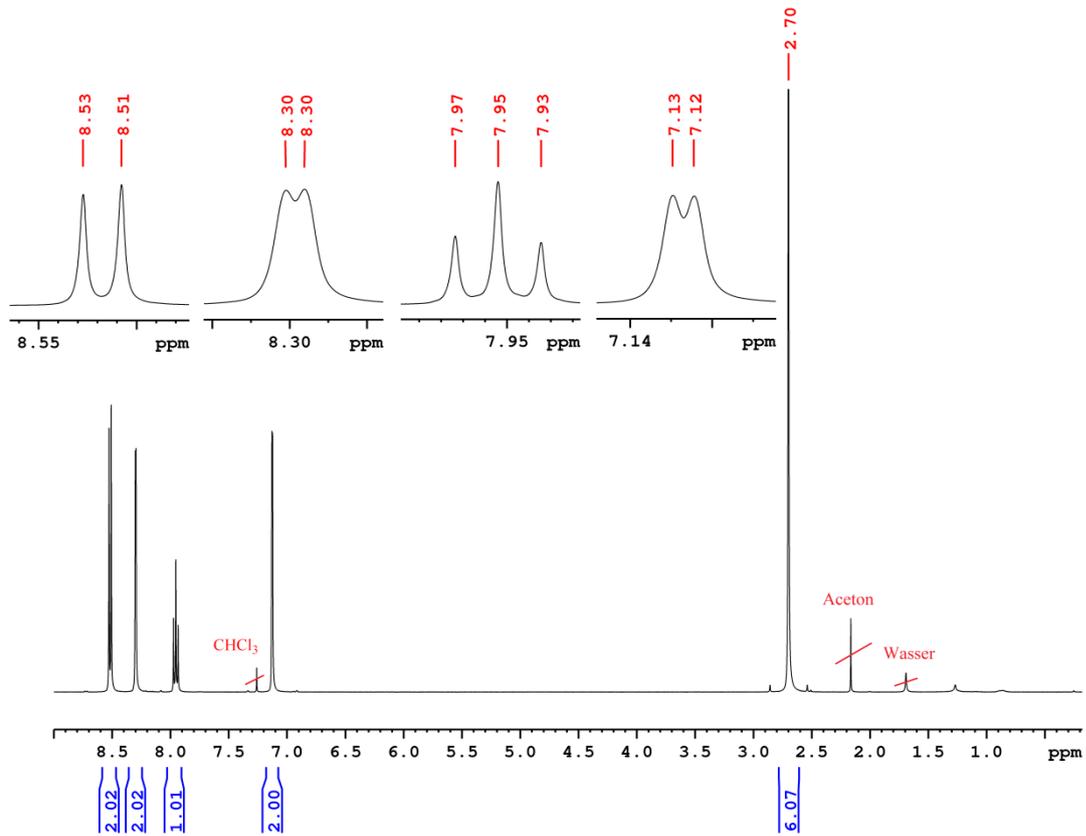
Zu einer Lösung von Bis(β -ketoamid) (2.50 g, 7.59 mmol) und Diisopropylethylamin (9.93 mL, 58.4 mmol) in Dichlorethen (600 mL) wurde unter einer Stickstoffatmosphäre

Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (13.8 mL, 76.0 mmol) zugegeben. Die klare braune Reaktionslösung wurde 72 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Trifluoressigsäure (0.58 mL, 7.53 mmol) zugegeben und das Gemisch für weitere 30 min weitergerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck vorsichtig vollständig entfernt und der verbleibende Rückstand in Tetrahydrofuran (150 mL) unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst. Dann wurde Natriumhydrid (6.0 g, 150 mmol, 60% in Mineralöl) unter einer Stickstoffatmosphäre 2× mit *n*-Hexan gewaschen und in einer kleinen Menge Tetrahydrofuran suspendiert. Diese Suspension wurde zu der Lösung des rohen Hydroxypyridins gegeben. Anschließend wurde Nonafluorobutansulfonylfluorid (6.82 mL, 38.0 mmol) zugegeben und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösemittel im Vakuum über eine vorgeschaltete Kühlfalle entfernt und der braune Rückstand mit Wasser sehr vorsichtig hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 300 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende braune Rückstand wurde mit *n*-Hexan (1 L) mehrere Stunden gerührt, der verbleibende Feststoff abfiltriert und anschließend das Lösemittel vom Filtrat am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in einer minimale Menge Aceton gelöst und diese zur Kristallisation bei 4 °C gelagert. Der ausgefallene weiße kristalline Feststoff wurde abfiltriert und mit Aceton (5 mL) gewaschen. Die resultierenden Kristalle wurden anschließend unter Vakuum getrocknet.

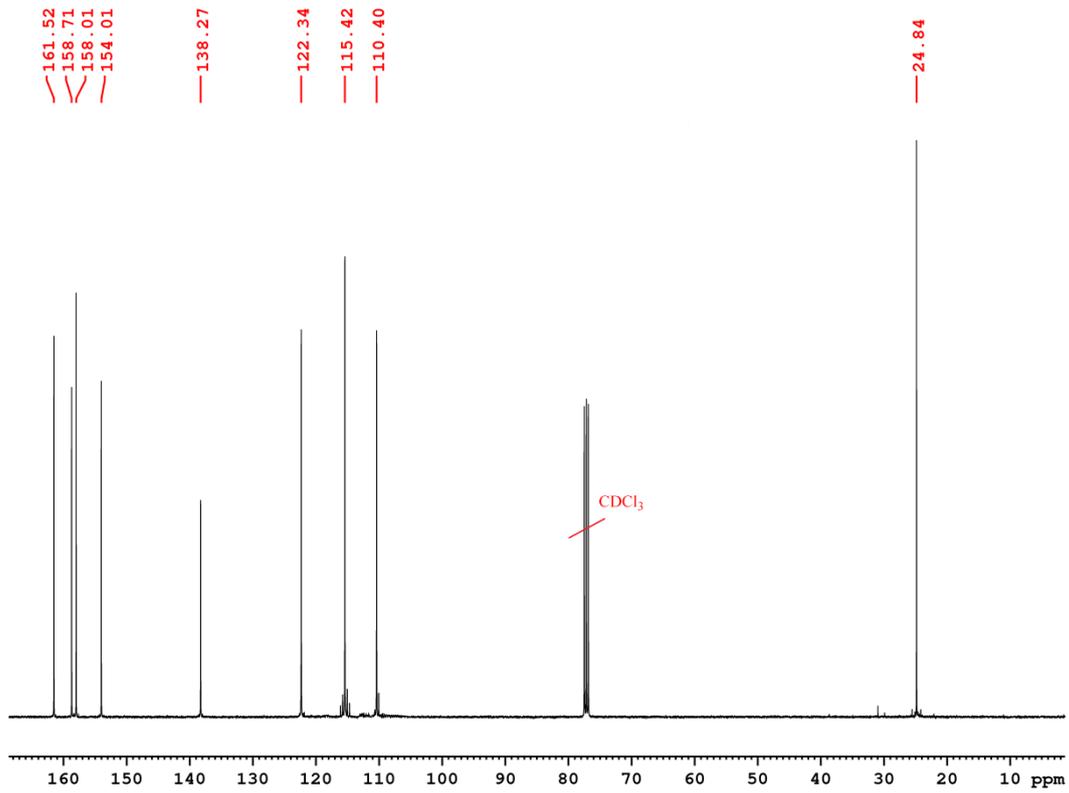
Ausbeute: 2.22 g (44%)

Experimenteller Teil

^1H NMR (400.40 MHz, CDCl_3) δ : 8.52 (d, 2H, $^3J_{\text{H3/H5-H4}} = 7.8$ Hz, H3/H5), 8.30 (d, 2H, $^4J_{\text{H3'/H3''-H5'/H5''}} = 1.9$ Hz, H3'/H3''), 7.95 (t, 1H, $^3J_{\text{H4-H3/5}} = 7.8$ Hz, H4), 7.13 (d, 2H, $^4J_{\text{H5'/H5''-H3'/H3''}} = 2.0$ Hz, H5'/H5''), 2.70 (s, 6H, CH_3) ppm.

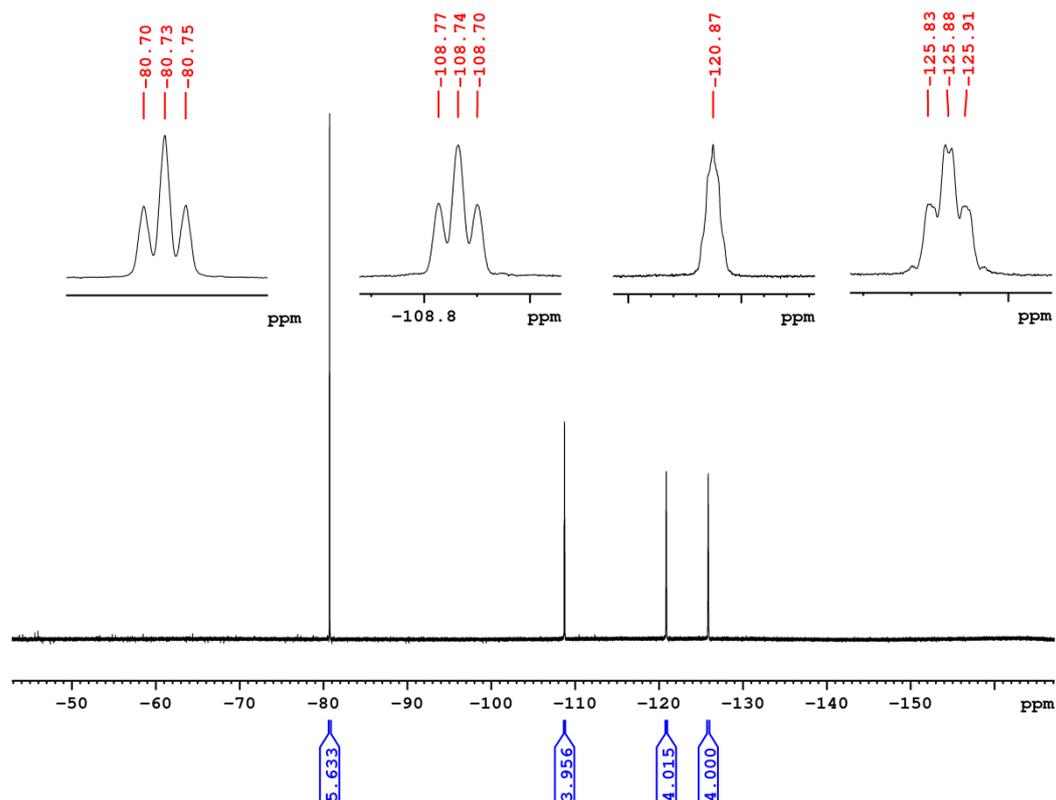


^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 161.52 (C6'/6"), 158.71 (C4'/4"), 158.01 (C2/C6), 154.01 (C2'/C2"), 138.27 (C4), 122.34 (C3/C5), 115.42 (C5'/C5"), 110.40 (C3'/C3"), 24.84 (CH_3) ppm.



Experimenteller Teil

^{19}F NMR (376.75 MHz, CDCl_3) δ : -80.73 (t, 6F, $^3J_{\text{CF}_3\text{-CF}_2} = 9.8$ Hz, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$), -108.74 (t, 4F, $^3J_{\text{CF}_2\text{-CF}_2} = 13.77$ Hz, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$), -120.87 (s, 4F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$), -125.88 (t, 4F, $^3J_{\text{CF}_2\text{-CF}_2} = 14.01$ Hz, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) ppm.



Elementaranalyse (%) :

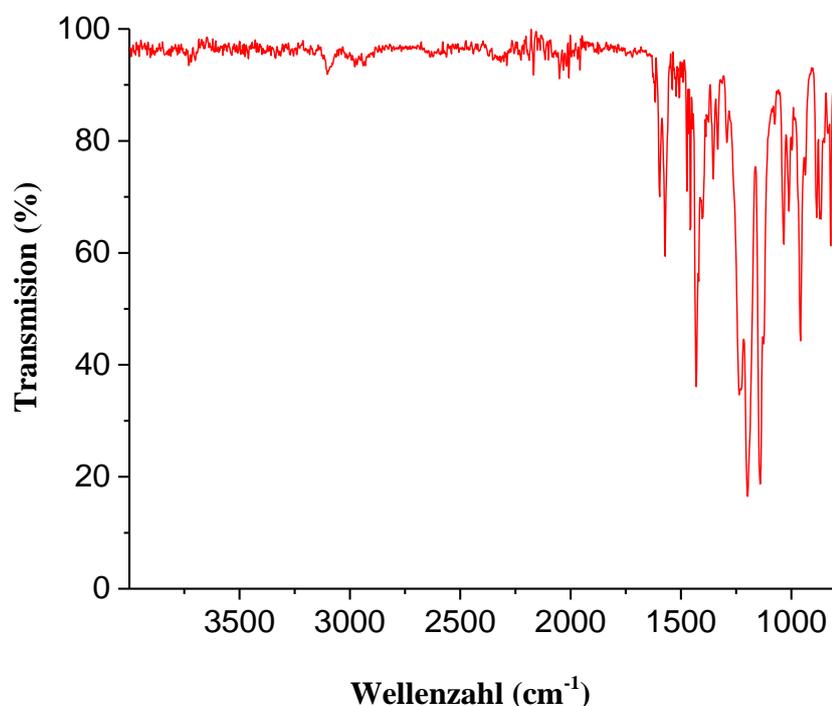
Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{F}_{18}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$	C 36.38	H 1.59	N 5.09	S 7.77
Gefunden für	C 35.50	H 1.37	N 5.10	S 7.44

Massenspektrometrie (APCI+, THF, m/z):

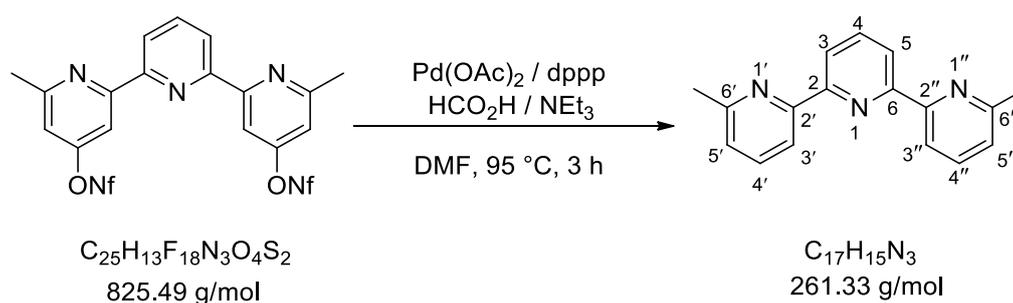
Berechnet: 858.0395 $[\text{M}+\text{H}+\text{CH}_3\text{OH}]^+$.

Gefunden: 858.0004 $[\text{M}+\text{H}+\text{CH}_3\text{OH}]^+$.

IR (ATR, cm^{-1}): 3102 (w), 2979 (w), 1591 (m), 1572 (m), 1432 (m), 1200 (m), 1134 (m), 961 (w).



5.2.1.5.4 Synthese von 6',6''-Dimethyl-2',2:6,2''-terpyridin



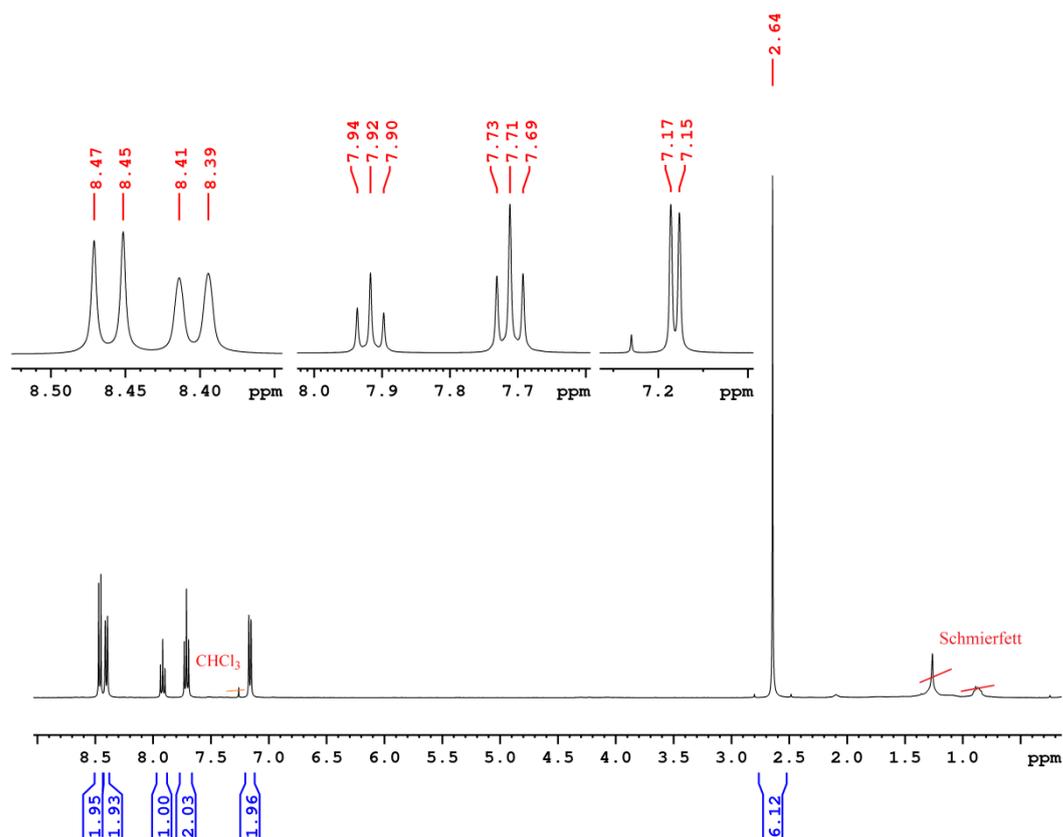
Zu einer Mischung von 6',6''-Dimethyl-2',2:6,2''-terpyridine-4',4''-diyl bisnonaflat (0.73 g, 0.84 mmol), Palladium(II)acetat (0.04 g, 0.16 mmol) und 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (0.14 g, 0.34 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (10 mL) wurde unter einer Stickstoffatmosphäre Triethylamin (1.06 ml, 7.64 mmol) und Ameisensäure (180 μL , 4.78

Experimenteller Teil

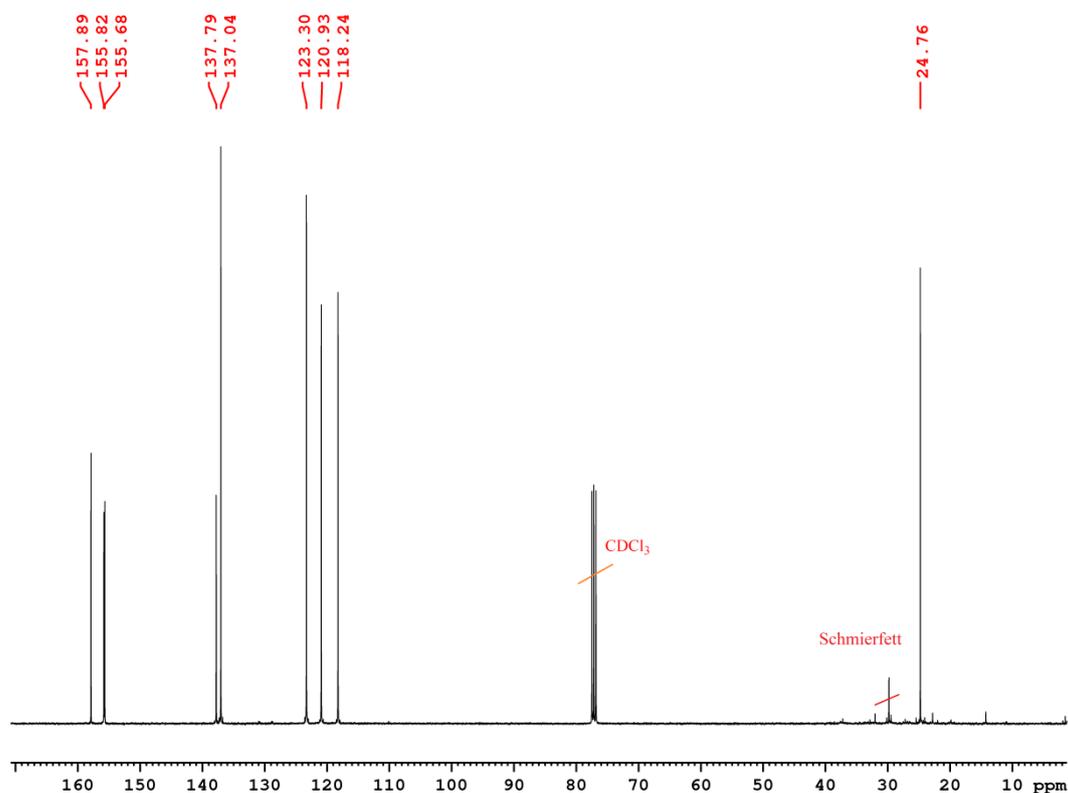
mmol) gegeben. Das Gemisch wurde für 4 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Dichlormethan (100 mL) zugegeben und die Mischung mit wässrige Kochsalzlösung (4×50 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wurde der gelbe Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester (4:1, v/v) als Laufmittel gereinigt. Das Produkt wurde anschließend unter Vakuum getrocknet. Es wurde ein feiner weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.10 g (91%)

¹H NMR (400.40 MHz, CDCl₃) δ: 8.46 (d, 2H, ³J_{H3/H5-H4} = 7.8 Hz, H3/H5), 8.40 (d, 2H, ³J_{H3'/H3''-H4'/H4''} = 7.8 Hz, H3'/H3''), 7.92 (t, 1H, ³J_{H4-H3/H5} = 7.8 Hz, H4), 7.71 (t, 2H, ³J_{H4'/H4''-H3'/H3''}, ³J_{H5'/H5''-H4'/H4''} = 7.7 Hz, H4'/H4''), 7.16 (d, 2H, ³J_{H5'/H5''-H4'/H4''} = 7.6 Hz, H5'/H5''), 2.64 (s, 6H, CH₃) ppm.



^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 157.89 (C6'/6"), 155.82 (C2/C6), 155.68 (C2'/C2"), 137.79 (C3'/C3"), 137.04 (C3/C5), 123.30 (C4), 120.93 (C4'/C4"), 118.24 (C5'/C5"), 24.76 (CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%) :

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3$	C 78.14	H 5.79	N 16.08
Gefunden	C 77.40	H 6.36	N 14.88

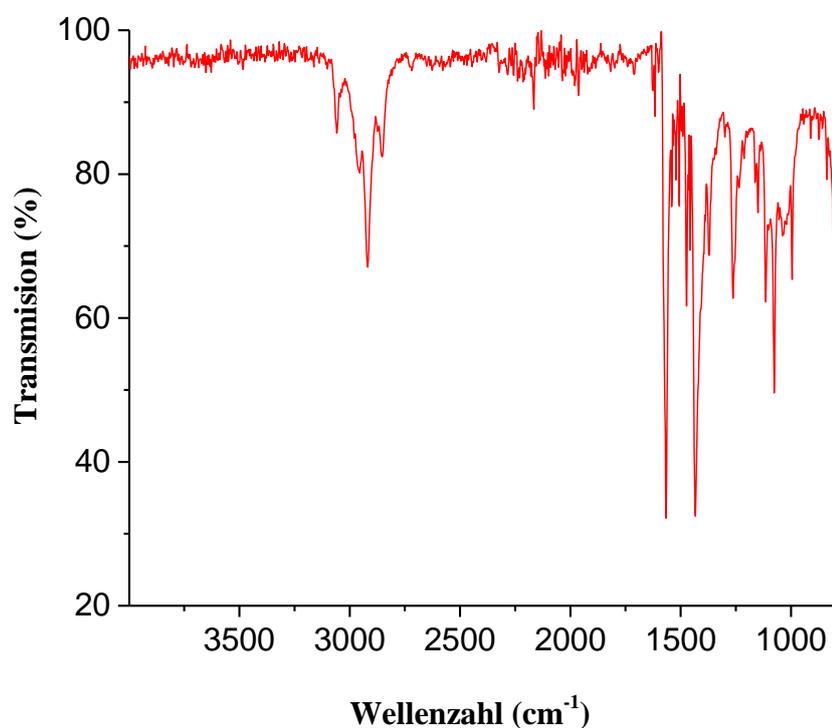
Massenspektrometrie (ESI+, CH_3OH , m/z):

Berechnet: 262.1339 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 284.1158 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Gefunden: 262.1330 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 284.1149 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

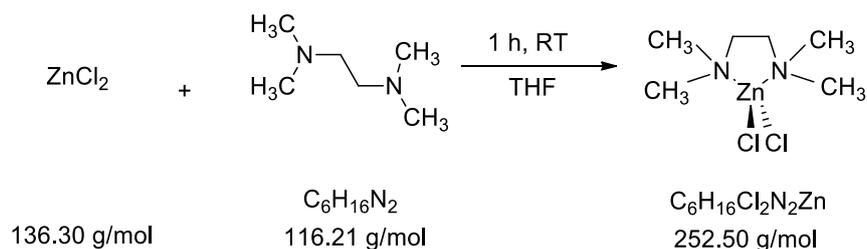
Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 2915 (w), 1568 (m), 1439 (m), 1268 (m), 1077 (m), 961 (w), 799 (w).



5.2.1.6 Synthese von 2,6-Bis(3-pyridazinyl)pyridin

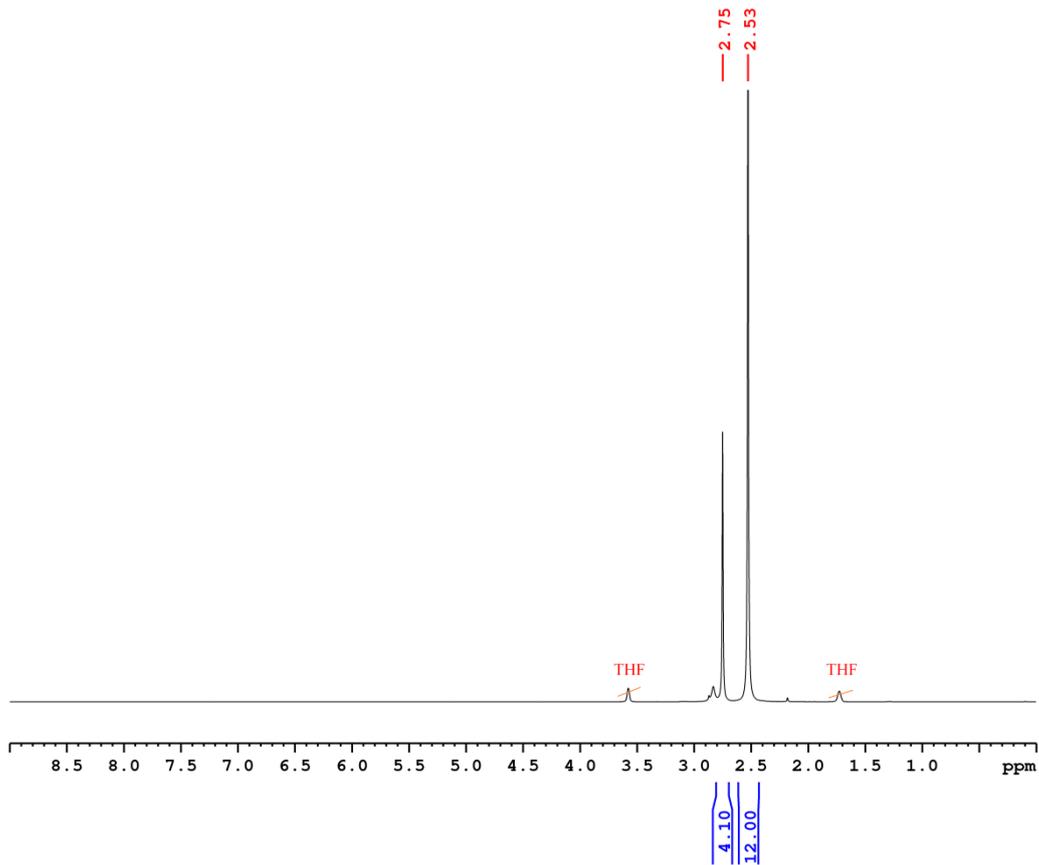
5.2.1.6.1 Synthese von $[\text{ZnCl}_2(\text{tmeda})_2]$



Zu einer Lösung von ZnCl_2 (6.0 g, 44.0 mmol) in Tetrahydrofuran (86 mL) wurde *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin (23 mL, 150.0 mmol) zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fielen weiße nadelförmige Kristalle aus. Diese wurden abfiltriert und mit Wasser (20 mL) gewaschen. Das so erhaltene Produkt wurde unter Vakuum getrocknet.

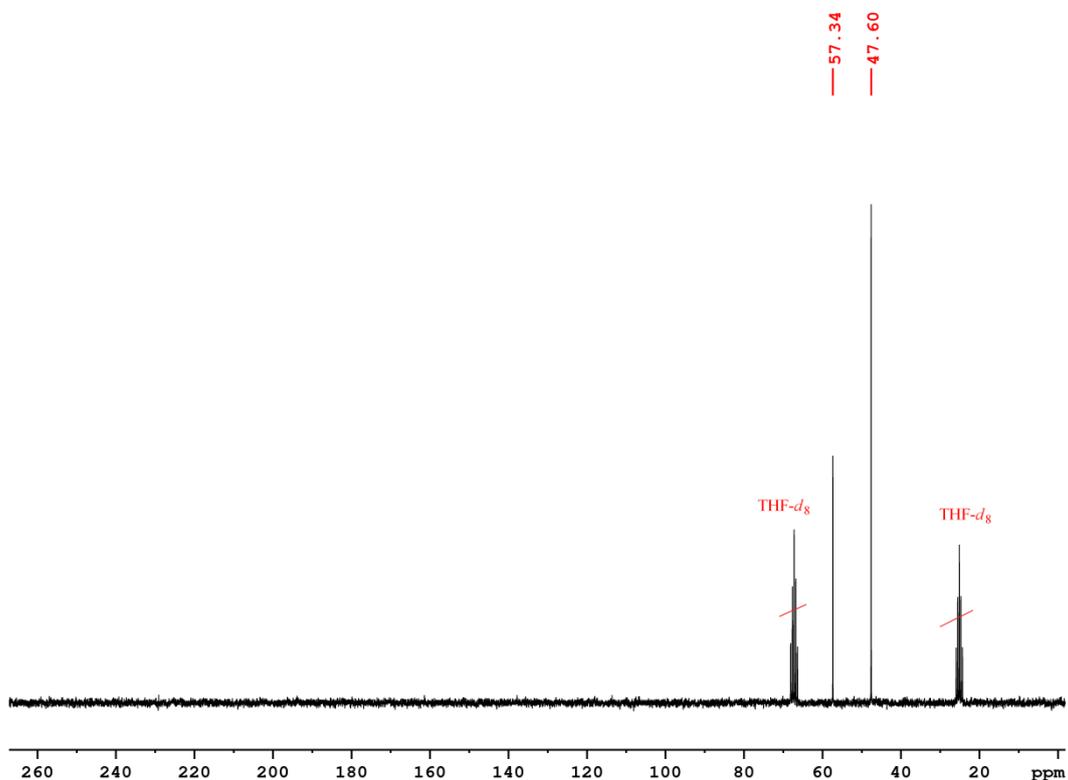
Ausbeute: 19.0 g (50%)

$^1\text{H NMR}$ (199.93 MHz, THF- d_8) δ : 2.75 (s, 4H, CH_2), 2.53 (s, 12H, CH_3) ppm.



Experimenteller Teil

^{13}C NMR (50.27 MHz, THF- d_8) δ : 57.34 (s, 4H, CH_2), 47.60 (s, 12H, CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%) :

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Zn}$	C 28.54	H 6.39	N 11.09
Gefunden	C 28.55	H 6.25	N 11.14

Massenspektrometrie (APCI+, CH_3OH , m/z):

Berechnet:

$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ für ^{64}Zn -, ^{35}Cl -Isotopomer: 215.0228.

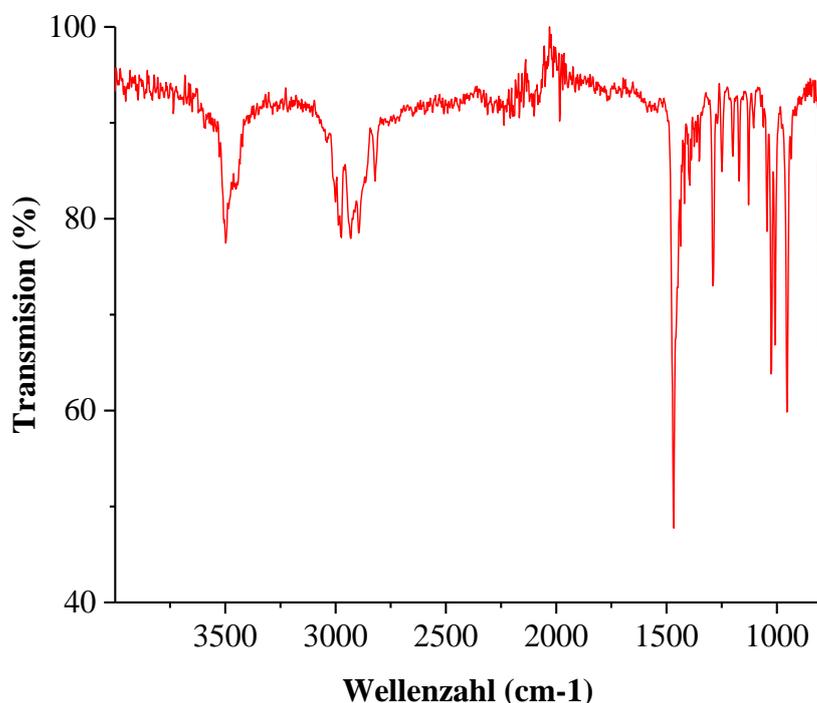
$[2\text{M}-\text{Cl}]^+$: 469.0208.

Gefunden:

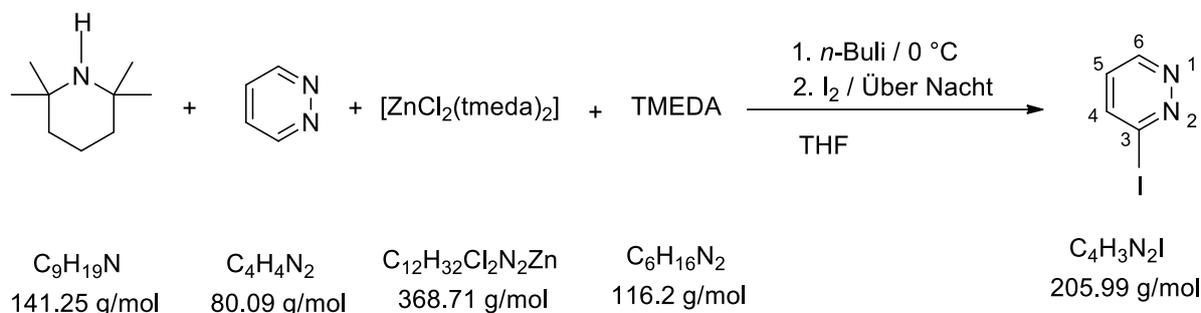
$[\text{M}-\text{Cl}]^+$: für ^{64}Zn -, ^{35}Cl -Isotopomer: 215.0285.

$[2\text{M}-\text{Cl}]^+$: 469.0215.

IR (ATR, cm^{-1}): 3497 (w), 2931 (w), 1568 (m), 1466 (m), 1285 (w), 1018 (w), 953 (m).



5.2.1.6.2 Synthese von 3-Iodopyridazin



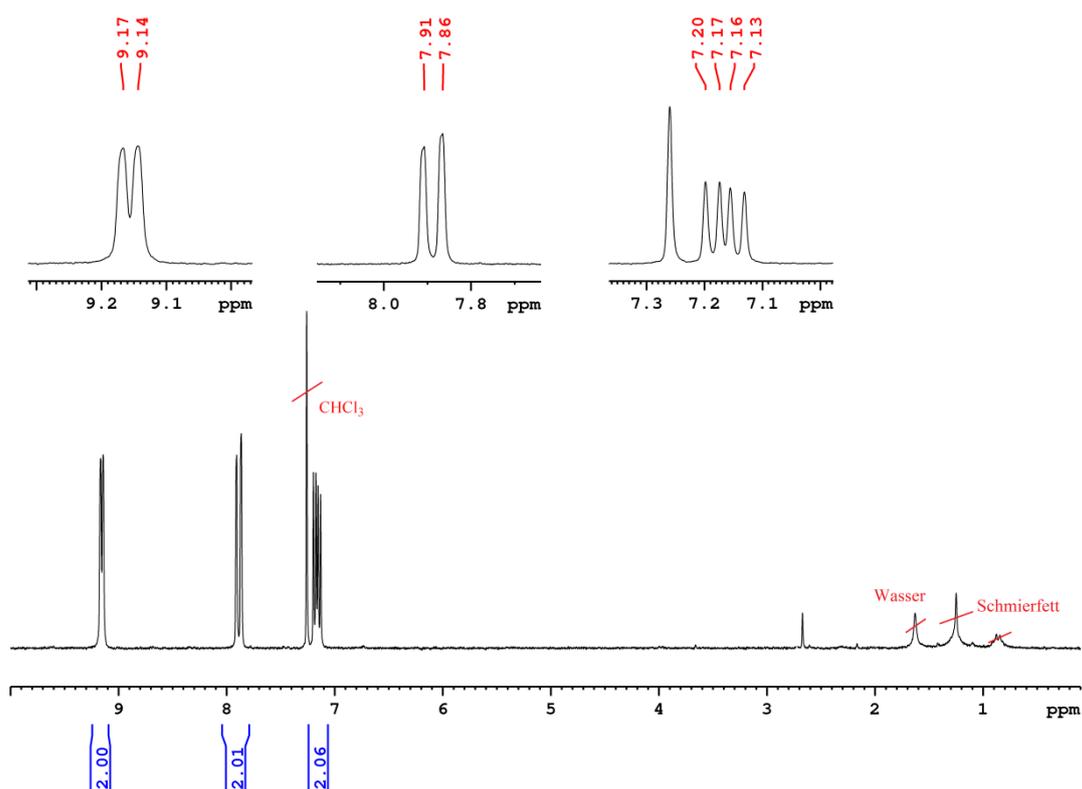
Zu einer Lösung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (0.53 mL, 3.0 mmol) in Tetrahydrofuran (3 mL) wurden bei 0 °C nacheinander *n*-Butyllithium (1.88 mL, 3.0 mmol, 15 % in Hexan), $[\text{ZnCl}_2(\text{tmeda})_2]$ (0.25 g, 1.0 mmol) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin (1.5 mL, 10.0 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde 10 min bei 0 °C gerührt und anschließend Pyridazin (0.16 g, 2.0 mmol) zugegeben. Dann wurde für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine Lösung von I_2 (0.76 g, 3.0 mmol) in Tetrahydrofuran (5 mL) zugegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde eine

Experimenteller Teil

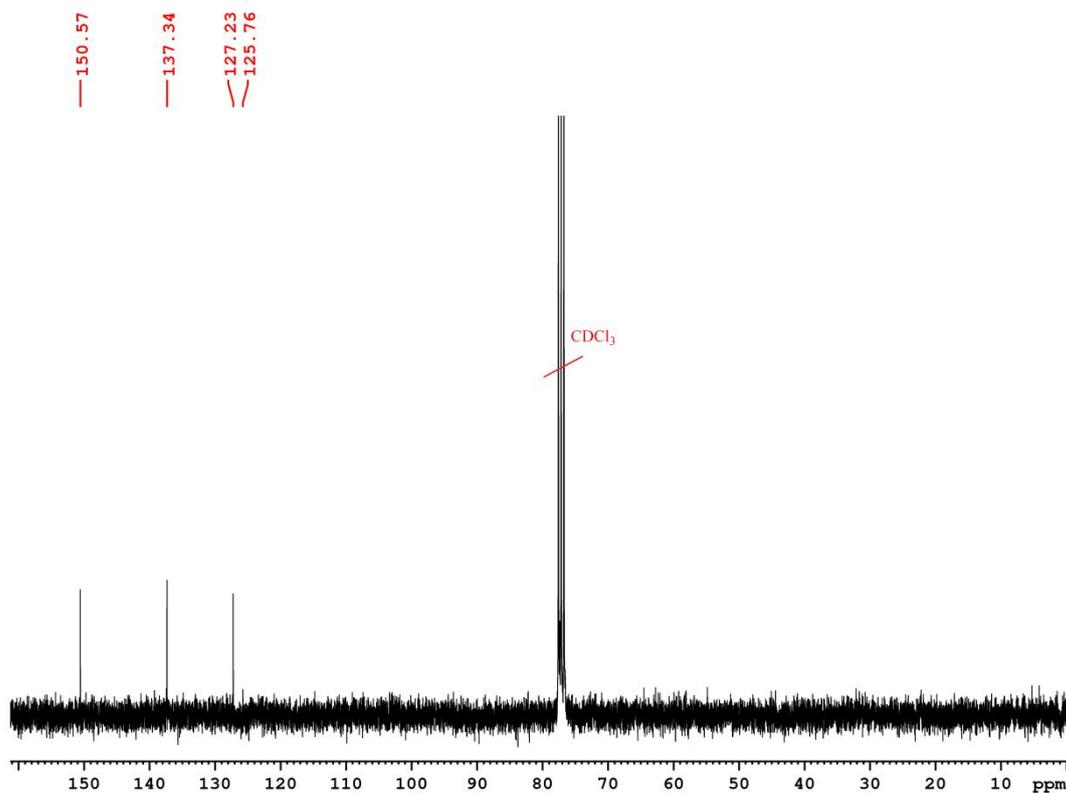
gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung (4 mL) zugegeben und die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingengt. Nach dem Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wurde der braune Rückstand im Kolben durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (7:3, v/v) als Laufmittel gereinigt. Das Produkt wurde anschließend im Vakuum getrocknet und als braunes Pulver erhalten.

Ausbeute: 2.60 g (60%)

$^1\text{H NMR}$ (199.93 MHz, CDCl_3) δ : 9.15 (d, 1H, $^3J_{\text{H6-H5}} = 4.6$ Hz, H6), 7.88 (d, 1H, $^3J_{\text{H4-H5}} = 8.5$ Hz, H4), 7.16 (dd, 1H, $^3J_{\text{H5-H4}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H5-H6}} = 4.8$ Hz, H5) ppm.



^{13}C NMR (75.48 MHz, CDCl_3) δ : 150.57 (C6), 137.34 (C3), 127.23 (C5), 125.76 (C4) ppm.



Elementaranalyse (%) :

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{I}$	C 23.32	H 1.47	N 13.60
Gefunden	C 24.14	H 1.65	N 12.89

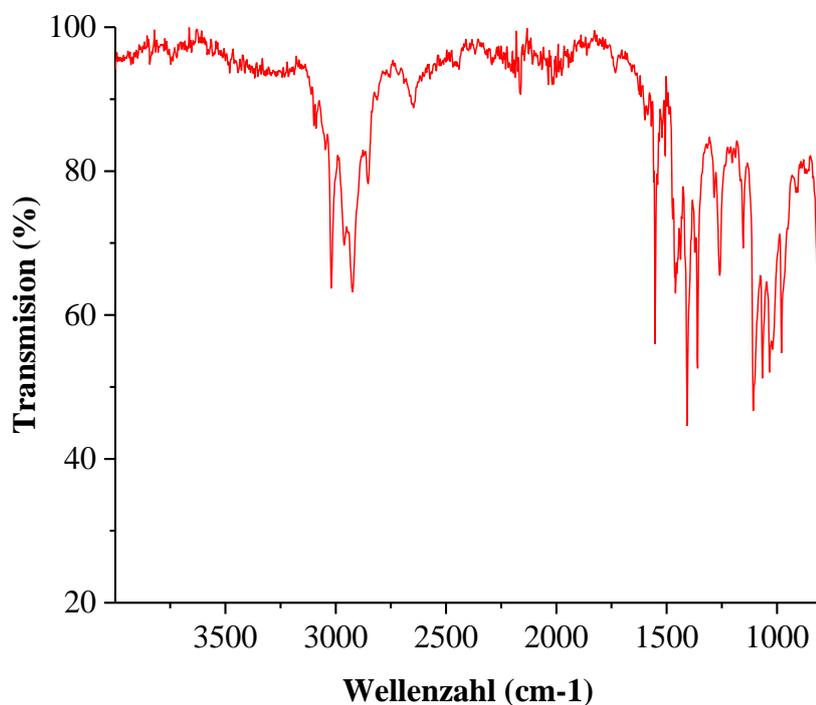
Massenspektrometrie (APCI+, CH_3OH , m/z):

Berechnet: 206.9414 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

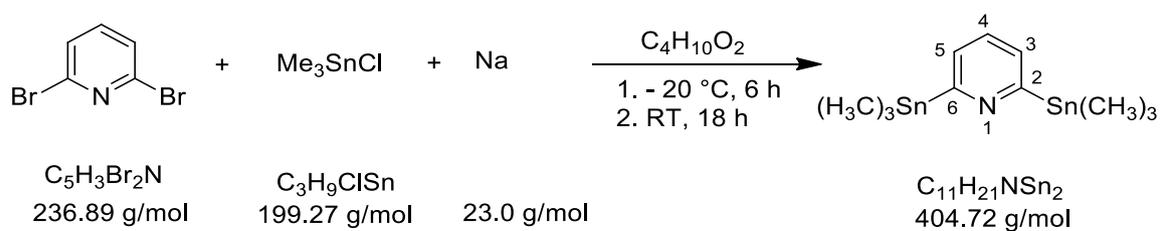
Gefunden: 206.9412 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3023 (m), 2926 (w), 1550 (w), 1404 (m), 1355 (w), 1103 (w), 1038 (w).



5.2.1.6.3 Synthese von 2,6-Bis(trimethylstannyl)pyridin

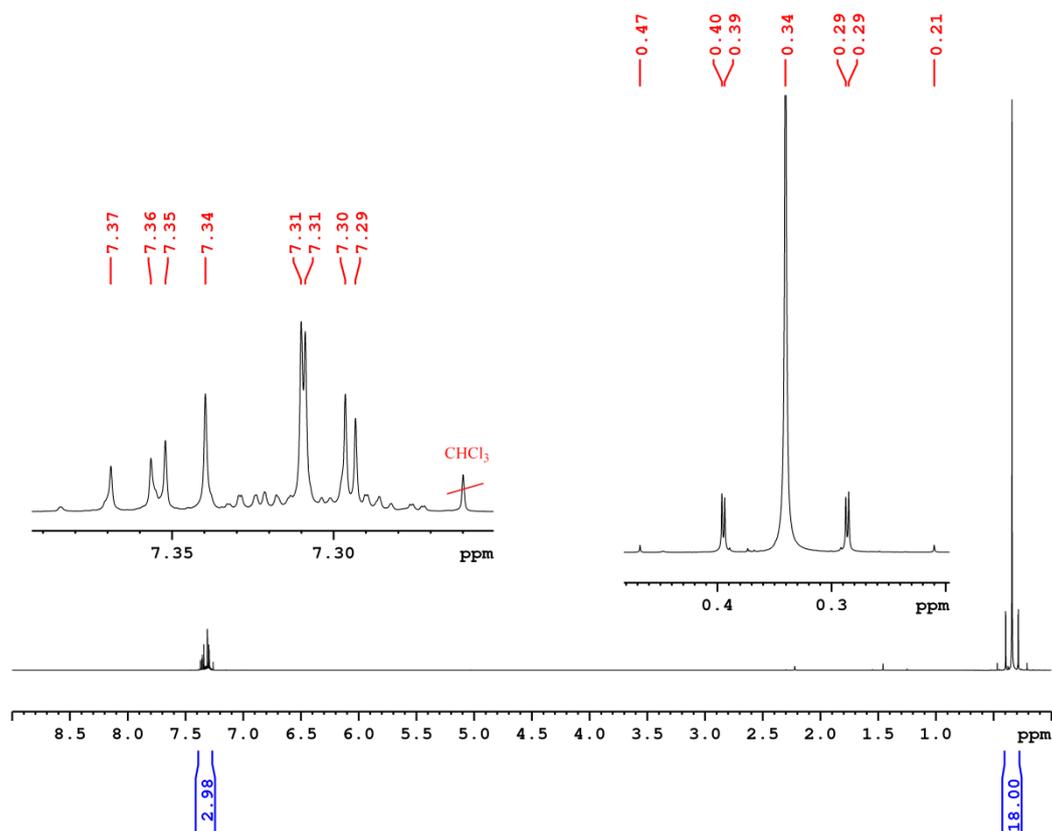


Zu einer Suspension von frisch geschnitten Natrium (1.6 g, 69 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (20 mL) wurde eine Lösung von Trimethylzinnchlorid (3.84 g, 19.28 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (10 mL) tropfenweise innerhalb von 15 min zugegeben während die Temperatur unterhalb von 0 °C gehalten wurde. Dann wurde die Temperatur auf -20 °C gesenkt und die Mischung weitere 6 h gerührt. Danach wurde mit Hilfe einer Spritze die Reaktionslösung von unbehandeltem Natrium abgetrennt und eine Lösung von 2,6-Dibrompyridin (1.14 g, 4.82 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (15 mL) zugegeben. Die

Reaktion wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum über eine vorgeschaltete Kühlfalle entfernt. Der Rückstand wurde unter Vakuum getrocknet und mit Diethylether (2 x 30 mL) extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels wurde das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Als Produkt wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

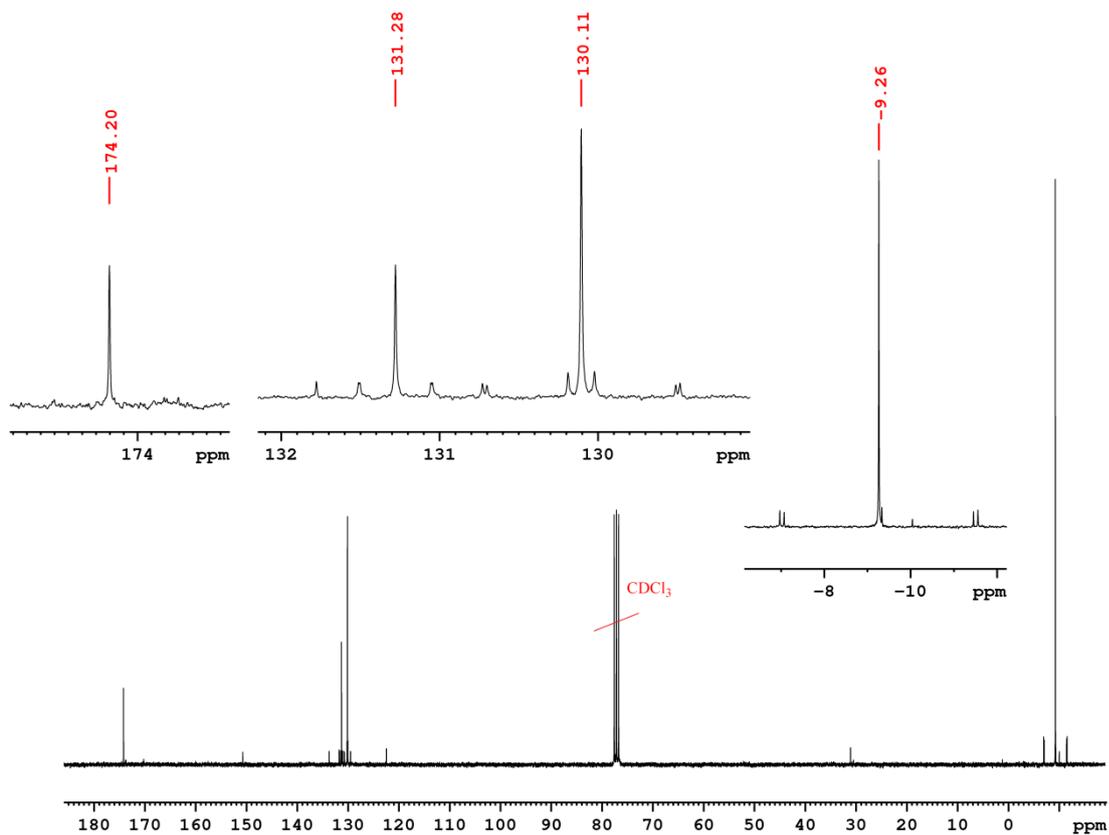
Ausbeute: 1.25 g (64%)

$^1\text{H NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.37-7.29 (m, 3H, H3, H4, H5), 0.34 (s, 18H, CH_3), Sn-Satelliten: 0.34 (d, $^3J_{\text{CH}_3-119\text{Sn}} = 55.56$ Hz), 0.34 (d, $^3J_{\text{CH}_3-117\text{Sn}} = 53.11$ Hz) ppm.

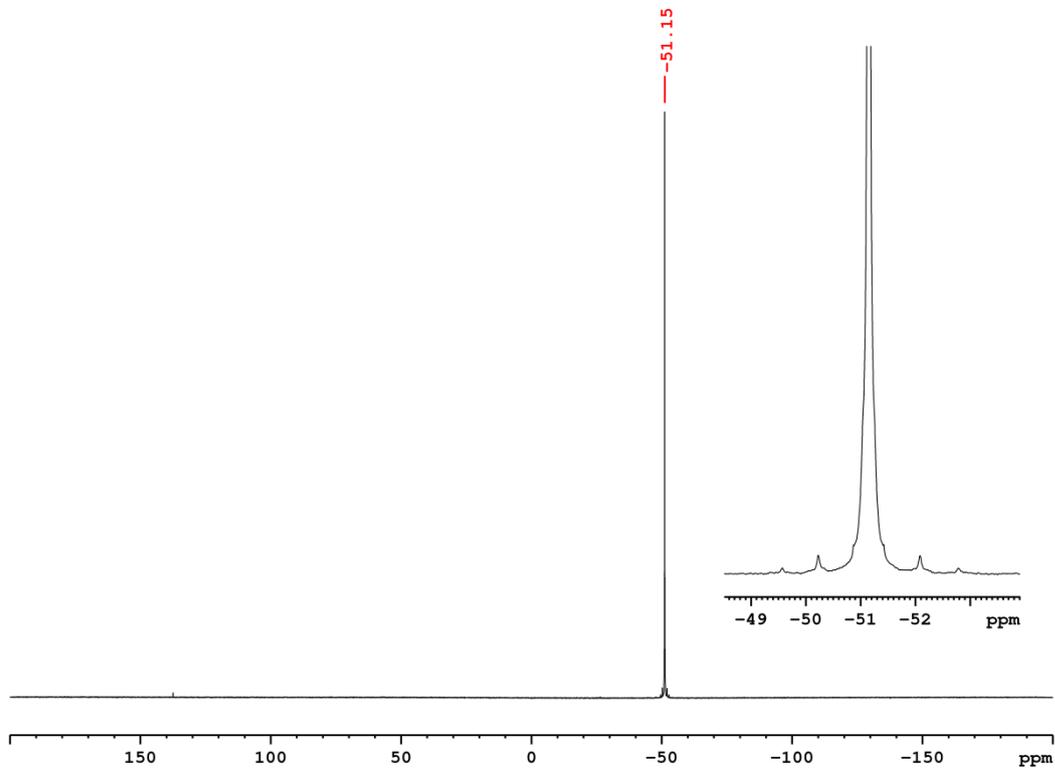


Experimenteller Teil

^{13}C NMR (75.48 MHz, CDCl_3) δ : 174.20 (C4), 131.28(C3/C5), 130.11 (C6/C2), 9.26 (CH_3) ppm. Die Schwache Dubletts sind durch 1J -, 2J - und 3J -Kopplungen zwischen ^{13}C -Kern und ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Kerne zustande kommen.



^{119}Sn NMR (186.50 MHz, CDCl_3) δ : -51.15 ppm.

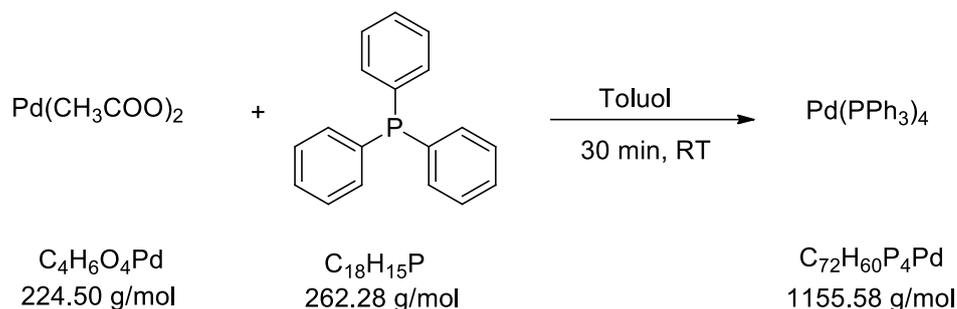


Elementaranalyse (%) :

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NSn}_2$	C 32.65	H 5.23	N 3.46
Gefunden	C 32.92	H 5.04	N 3.40

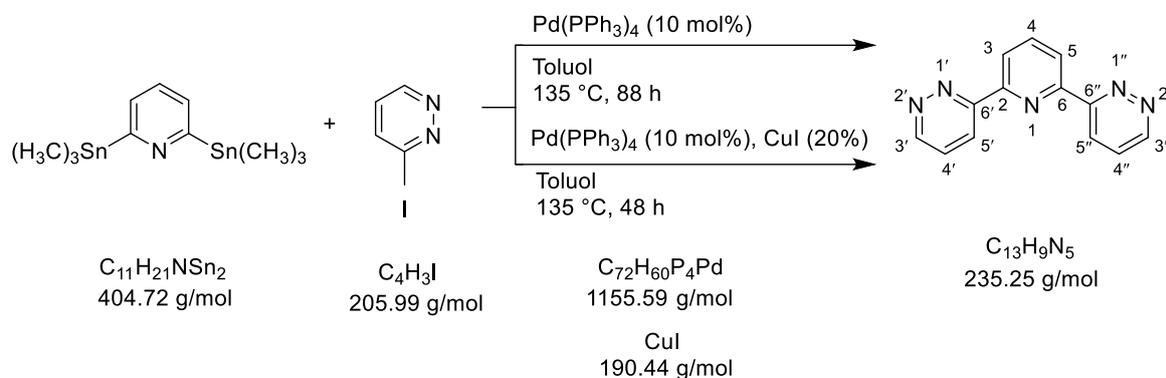
Experimenteller Teil

5.2.1.6.4 Synthese von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)



Palladium(II)acetat (0.04 g, 0.2 mmol) und Triphenylphosphin (0.26 g, 1.0 mmol) wurden unter Stickstoff in wasserfreiem Toluol (15 mL) gelöst. Die Mischung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Ein Farbumschlag nach gelb zeigt die Bildung des Katalysators Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), an der ohne weitere Charakterisierung direkt im nächsten Schritt verwendet wurde.

5.2.1.6.5 Synthese von 2,6-Bis(3-pyridazinyl)pyridin

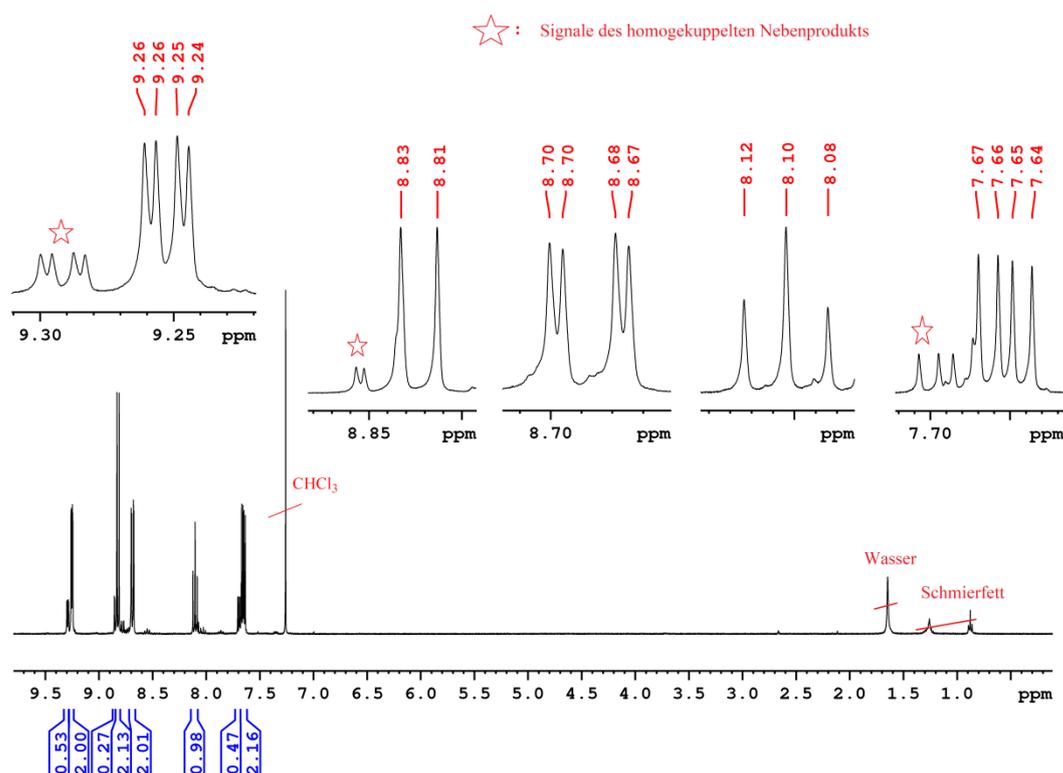


Zu frisch hergestelltem Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.2 mmol) in Toluol (15 mL) wurde 2,6-Bis(tributylstannyl)pyridin (0.49 g, 1.2 mmol) in Toluol (40 mL) zugegeben. Dann wurde der Reaktionskolben in ein vorgeheiztes Ölbad (135 °C) getaucht. Anschließend wurde 3-Iodopyridazin (0.41 g, 2.0 mmol) in Toluol (30 mL) innerhalb von 6 h zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde danach 88 h bei 135 °C gerührt. Anschließend wurde die braune Reaktionslösung durch Celite filtriert. Nach dem Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wurde der gelbe Rückstand im Kolben durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit Essigsäureethylester als Laufmittel gereinigt. Das Produkt wurde anschließend im Vakuum getrocknet und ein gelb-oranges Pulver erhalten. Die

Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie zeigte, dass es sich um ein Gemisch aus dem gewünschten Produkt und der Homokupplung von 3-Iodopyridazin handelt. Die NMR-Daten beziehen sich nur auf das gewünschte Produkt. Die Reaktion wurde auch in Anwesenheit von Kupfer(I)iodid durchgeführt, diese führte aber zum gleichen Ergebnis.

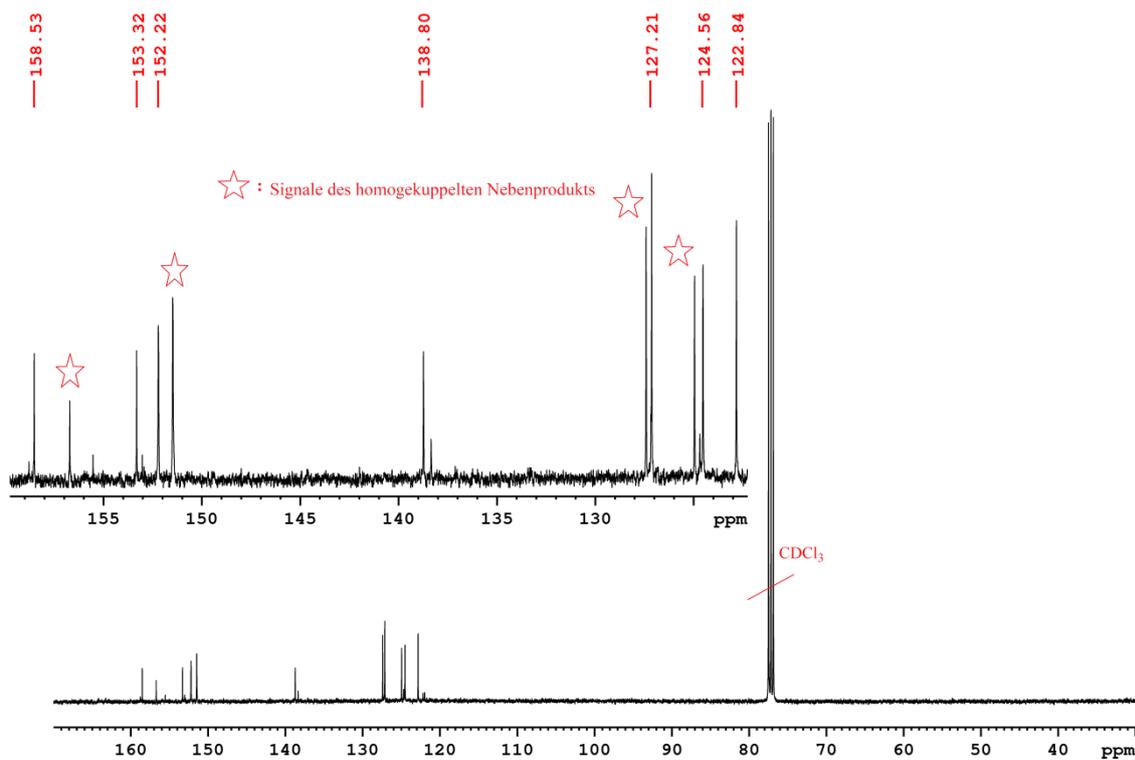
Ausbeute: 0.01 g (3.5%)

^1H NMR (400.40 MHz, CDCl_3) δ : 9.25 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}3'/\text{H}3''-\text{H}4'/\text{H}4''} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{H}3'/\text{H}3''-\text{H}5'/\text{H}5''} = 1.7$ Hz, H3'/H3''-Pyridazin), 8.82 (d, 2H, $^3J_{\text{H}3/\text{H}5-\text{H}4} = 7.8$ Hz, H3/H5-Pyridin), 8.69 (dd, 2H, $^3J_{\text{H}5'/\text{H}5''-\text{H}4'/\text{H}4''} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{H}5'/\text{H}5''-\text{H}3'/\text{H}3''} = 1.7$ Hz, H5'/H5''-Pyridazin), 8.10 (t, 1H, $^3J_{\text{H}4-\text{H}3/\text{H}5} = 7.8$ Hz, H4-Pyridin), 7.65 (dd, 2H, $^3J_{\text{H}4'/\text{H}4''-\text{H}5'/\text{H}5''} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{H}4'/\text{H}4''-\text{H}3'/\text{H}3''} = 4.9$ Hz, H4'/H4''-Pyridazin) ppm.



Experimenteller Teil

^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 158.53 (C6'/C6"-Pyridazin), 153.32 (C2/C6-Pyridin), 152.22 (C3'/C3"-Pyridazin), 138.80 (C4-Pyridin), 127.21 (C5'/C5"-Pyridazin), 124.56 (C4'/C4"-Pyridazin), 122.84 (C3/C5-Pyridin) ppm.

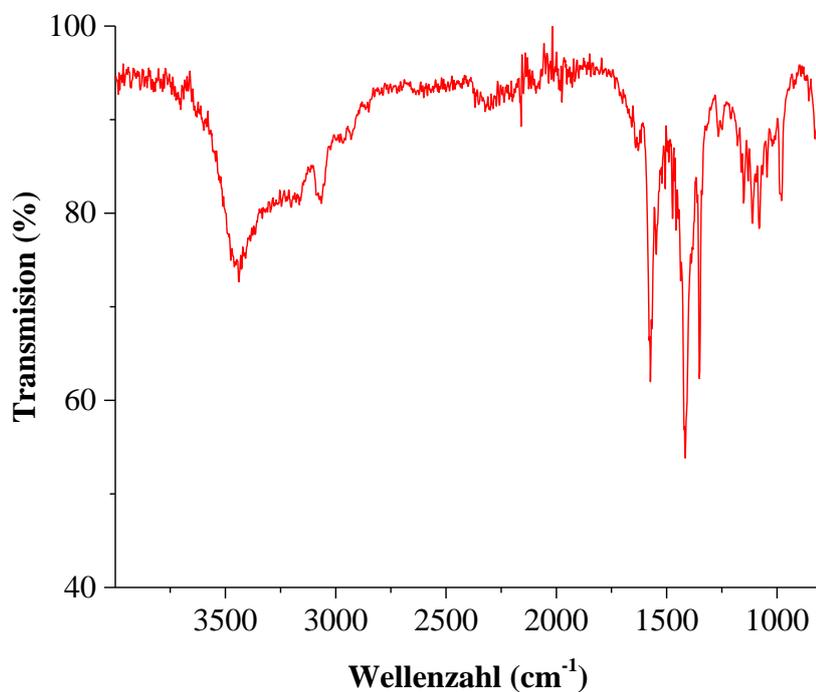


Massenspektrometrie (ESI+, CH_3OH , m/z):

Berechnet: 236.0931 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 258.0750 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

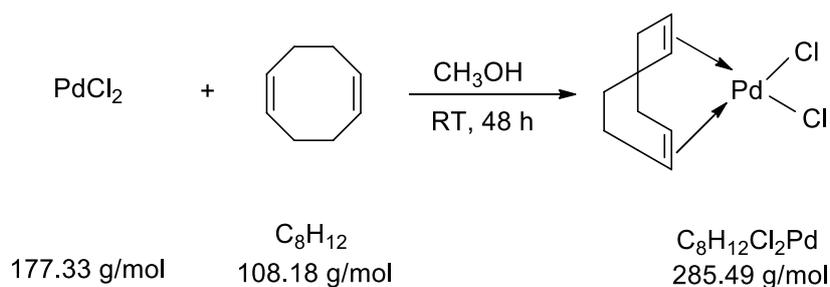
Gefunden: 236.0928 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 258.0747 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

IR (ATR, cm^{-1}): 3451 (br), 3071 (w), 1566 (m), 1418 (m), 1354 (m), 1109 (m), 981 (w).



5.2.2 Synthese der Palladium(II)chlorid-Komplexe

5.2.2.1 Synthese von Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II)

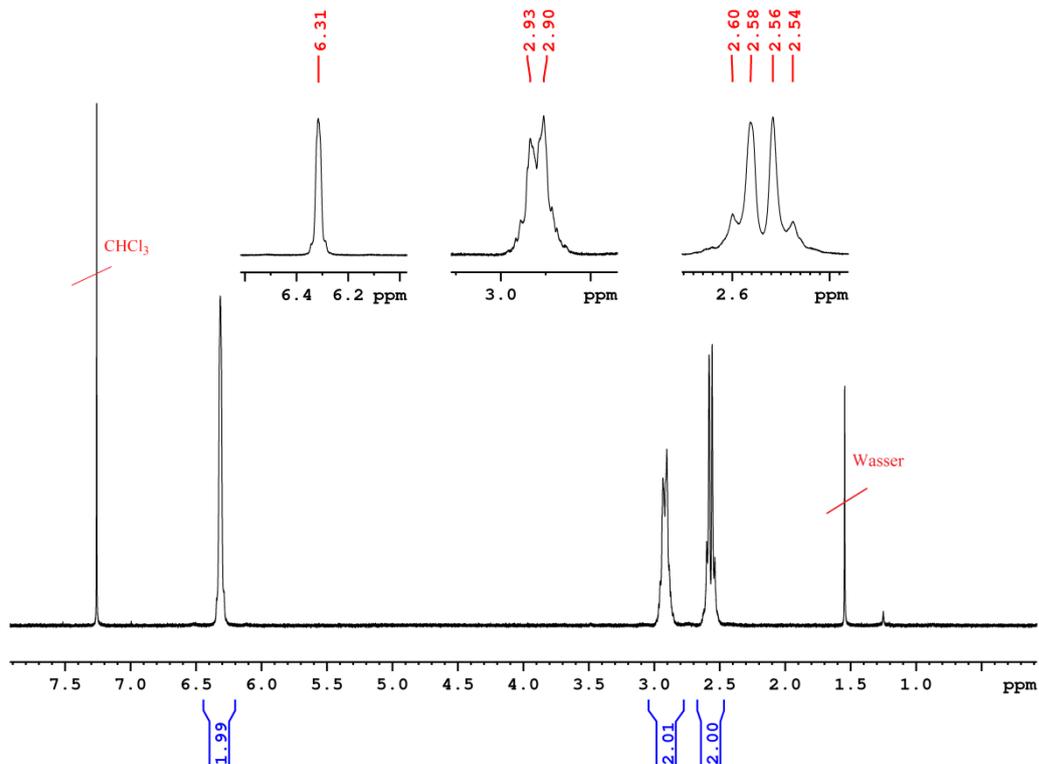


Zu eine Suspension von Palladium(II)chlorid (1.0 g, 5.6 mmol) in Methanol (30 mL) wurde 1,5-Cyclooctadien (2.08 mL, 16.9 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und anschließend unter Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelbes Pulver isoliert.

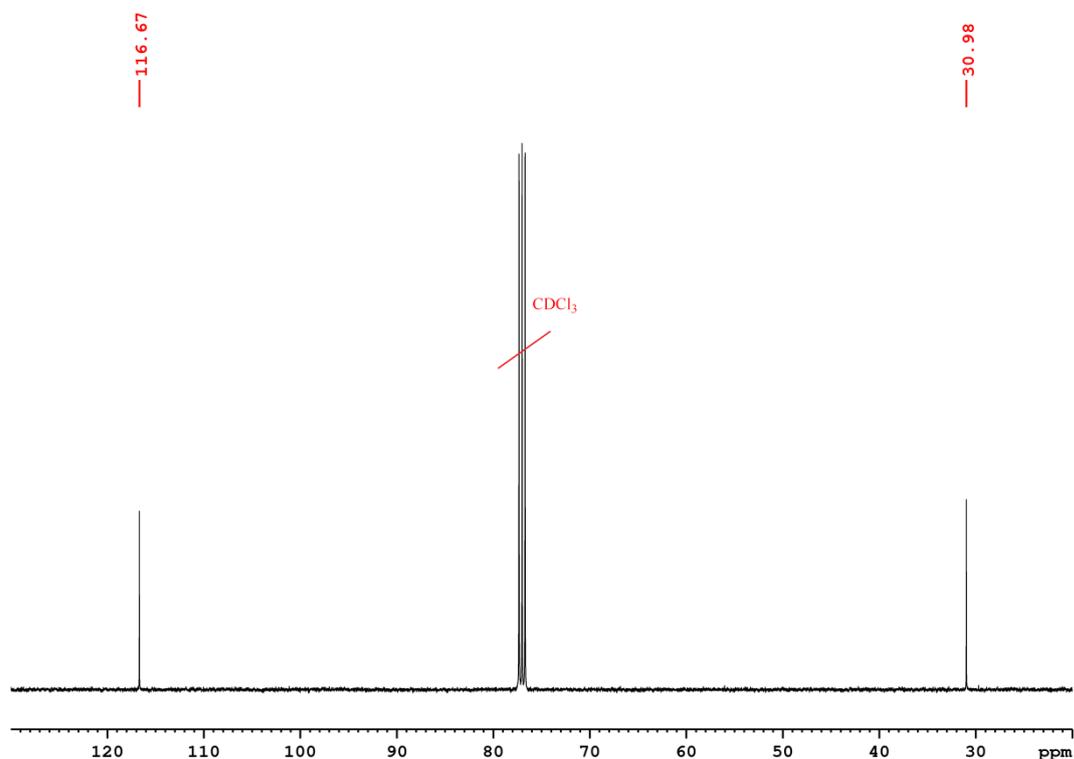
Ausbeute: 1.60 g (86%)

Experimenteller Teil

^1H NMR (400.40 MHz, CDCl_3) δ : 6.31 (m, 4H, CH), 2.92 (m, 4H, CH_2) 2.57 (m, 4H, CH_2) ppm.



^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 116.67 (CH), 30.98 (CH_2) ppm.



Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Pd}$	C 33.66	H 4.24
Gefunden	C 34.25	H 4.42

Massenspektrometrie (APCI+, THF, m/z):

Berechnet:

$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 248.9657.

$[\text{M}-\text{Cl}+\text{CH}_3\text{OH}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 280.9919.

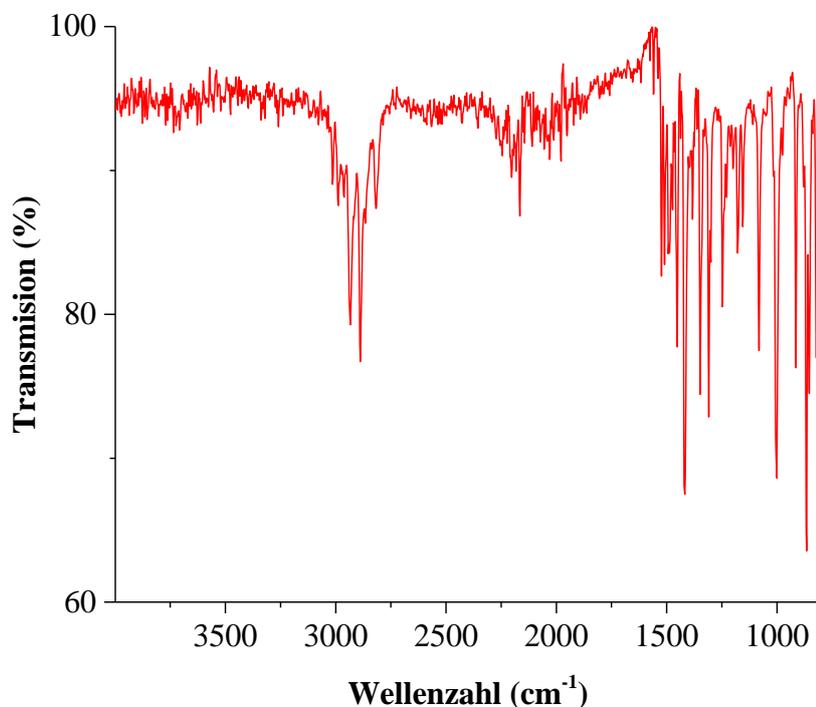
Gefunden:

$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 248.9654.

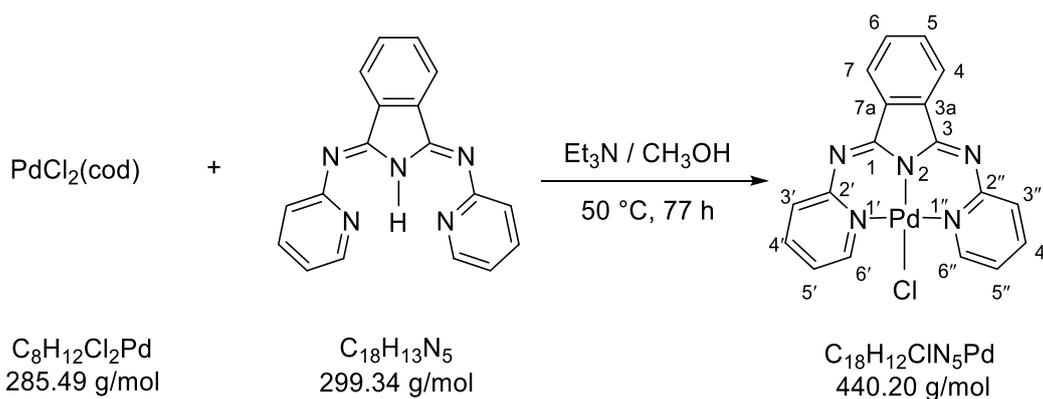
$[\text{M}-\text{Cl}+\text{CH}_3\text{OH}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 280.9915.

Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 2937 (w), 2890 (w), 1515 (w), 1415(m), 1306 (w), 1084 (w), 1003 (w), 861 (w).



5.2.2.2 Synthese von 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)chlorid-Komplex

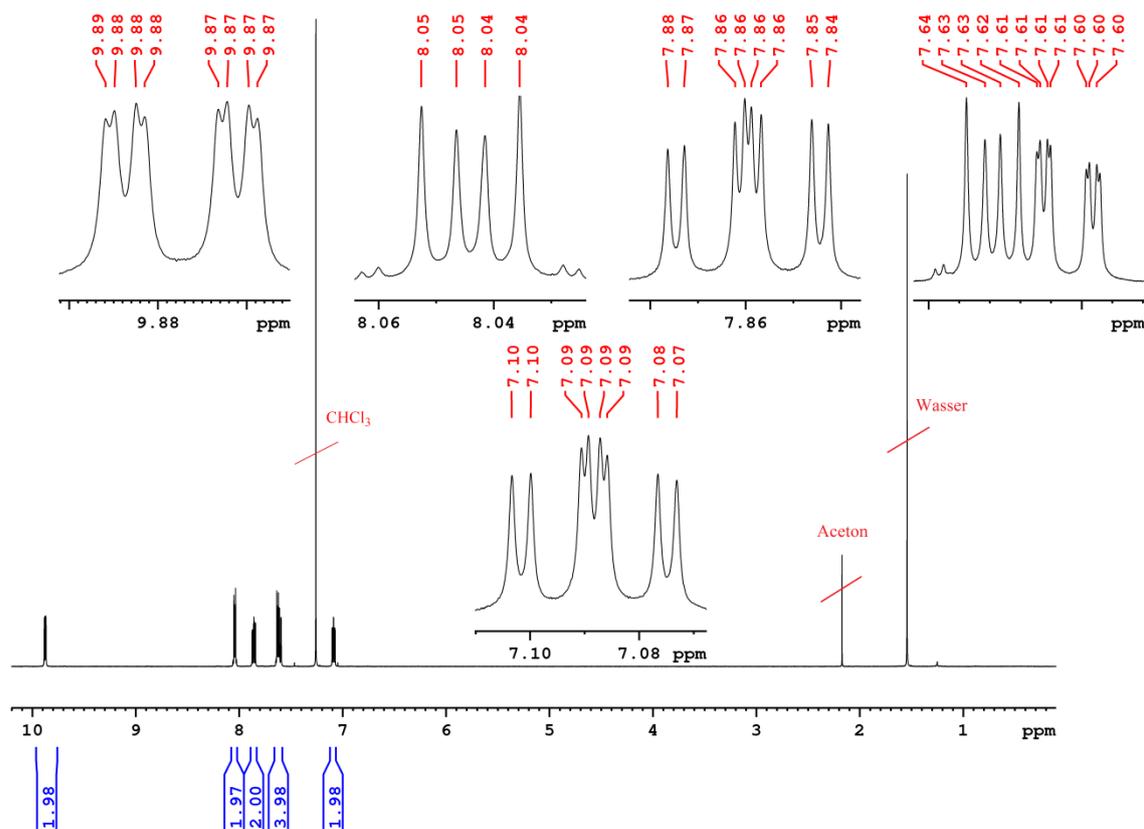


Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II) (0.33 g, 1.17 mmol) und 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolin (0.32 g, 1.08 mmol) in Methanol (20 mL) gelöst. Dann wurde Triethylamin (161 μL , 1.16 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 77 h bei 50 $^\circ\text{C}$ gerührt. Der dabei entstandene grüne Niederschlag wurde abfiltriert und mit Aceton (10 mL) und Diethylether (10 mL) gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde

in Chloroform (250 mL) gelöst und die Lösung durch Celite filtriert um einen feinen schwarzen Niederschlag zu entfernen. Das Lösemittel wurde dann am Rotationsverdampfer entfernt. Der resultierende gelbe Feststoff wurde unter Vakuum getrocknet und das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

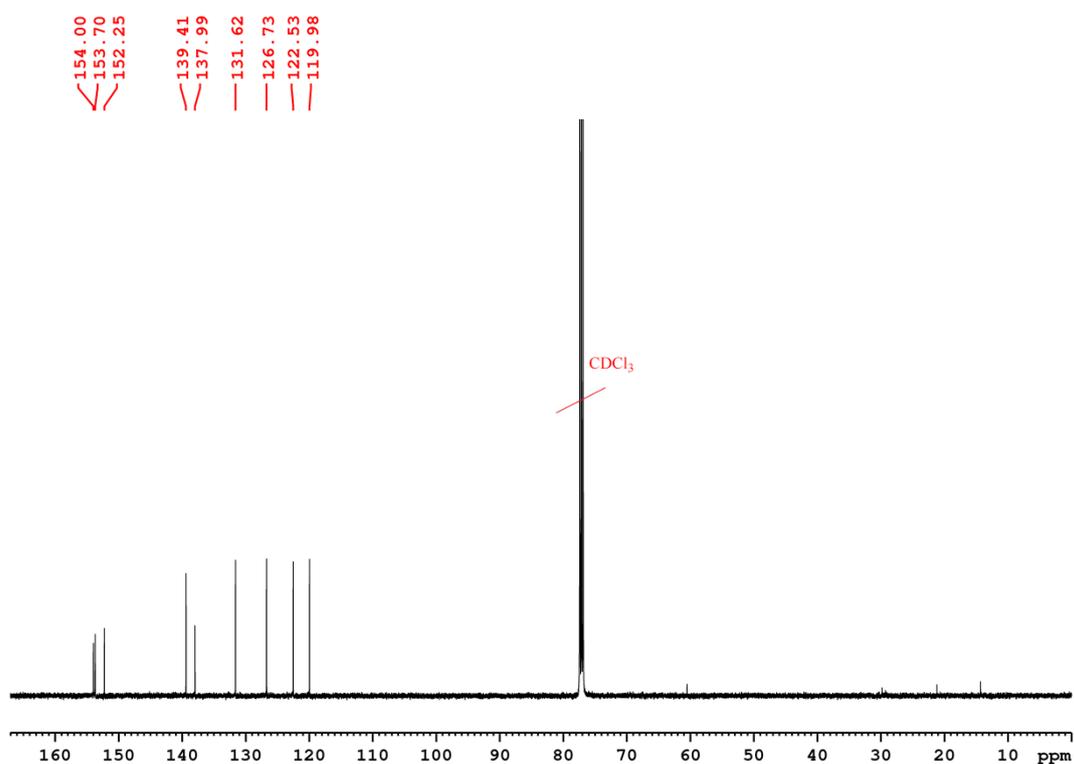
Ausbeute: 0.34 g (72%)

^1H NMR (500.13 MHz, CDCl_3) δ : 9.88 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H6'/H6''-H5'/H5''}} = 6.4$ Hz, $^4J_{\text{H6'/H6''-H4'/H4''}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{H6'/H6''-H3'/H3''}} = 0.5$ Hz, H6'/H6''-Pyridin), 8.04 (m, 2H, H4'/H7-Isoindol), 7.86 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H4'/H4''-H3'/H3''}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{H4'/H4''-H5'/H5''}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{H4'/H4''-H6'/H6''}} = 1.7$ Hz, H4'/H4''-Pyridin), 7.63 (m, 2H, H5'/H6-Isoindol), 7.60 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H3'/H3''-H4'/H4''}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H3'/H3''-H5'/H5''}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{H3'/H3''-H6'/H6''}} = 0.5$ Hz, H3'/H3''-Pyridin), 7.09 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H5'/H5''-H4'/H4''}} = 6.8$ Hz, $^3J_{\text{H5'/H5''-H6'/H6''}} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{H5'/H5''-H3'/H3''}} = 1.7$ Hz, H5'/H5''-Pyridin) ppm.



Experimenteller Teil

^{13}C NMR (125.76 MHz, CDCl_3) δ : 154.00 (C2'/C2''-Pyridin), 153.70 (C1/C3-Isoindol), 152.25 (C6'/C6''-Pyridin), 139.41 (C4'/C4''-Pyridin), 137.99 (C5/C6-Isoindol), 131.62 (C4'/C7-Isoindol), 126.73 (C3'/C3''-Pyridin), 122.53 (C5'/C5''-Pyridin), 119.98 (C3a/C7a-Isoindol) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ClN}_5\text{Pd}$	C 49.11	H 2.75	N 15.91
Gefunden	C 49.15	H 3.14	N 15.94

Massenspektrometrie (APCI+, THF, m/z):

Berechnet:

$[\text{M}+\text{H}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 439.9883.

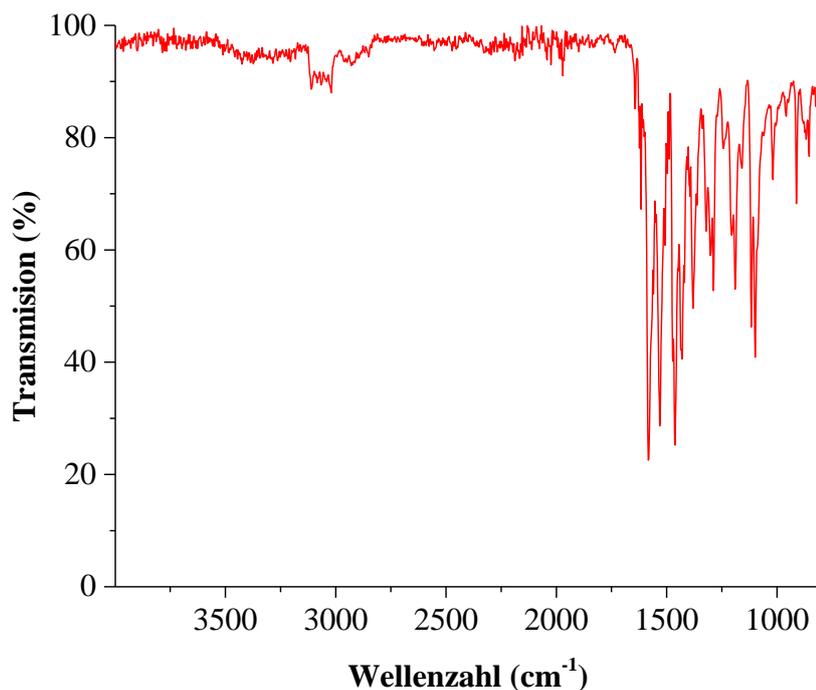
$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 404.0122.

Gefunden:

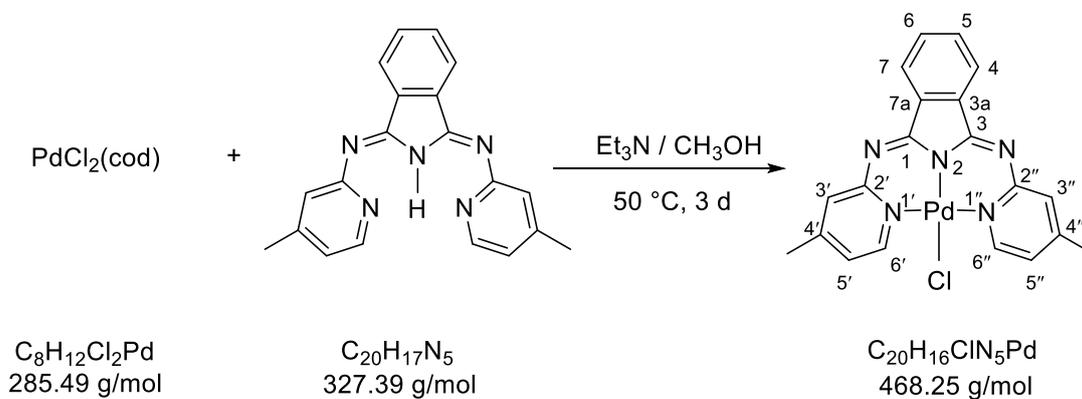
$[M+H]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 439.9889.

$[M-Cl]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 404.0114.

IR (ATR, cm^{-1}): 3075 (br), 1587 (m), 1464 (m), 1293 (w), 1094 (m), 915 (w).



5.2.2.3 Synthese von 1,3-Bis(4-methyl-2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)chlorid-Komplex

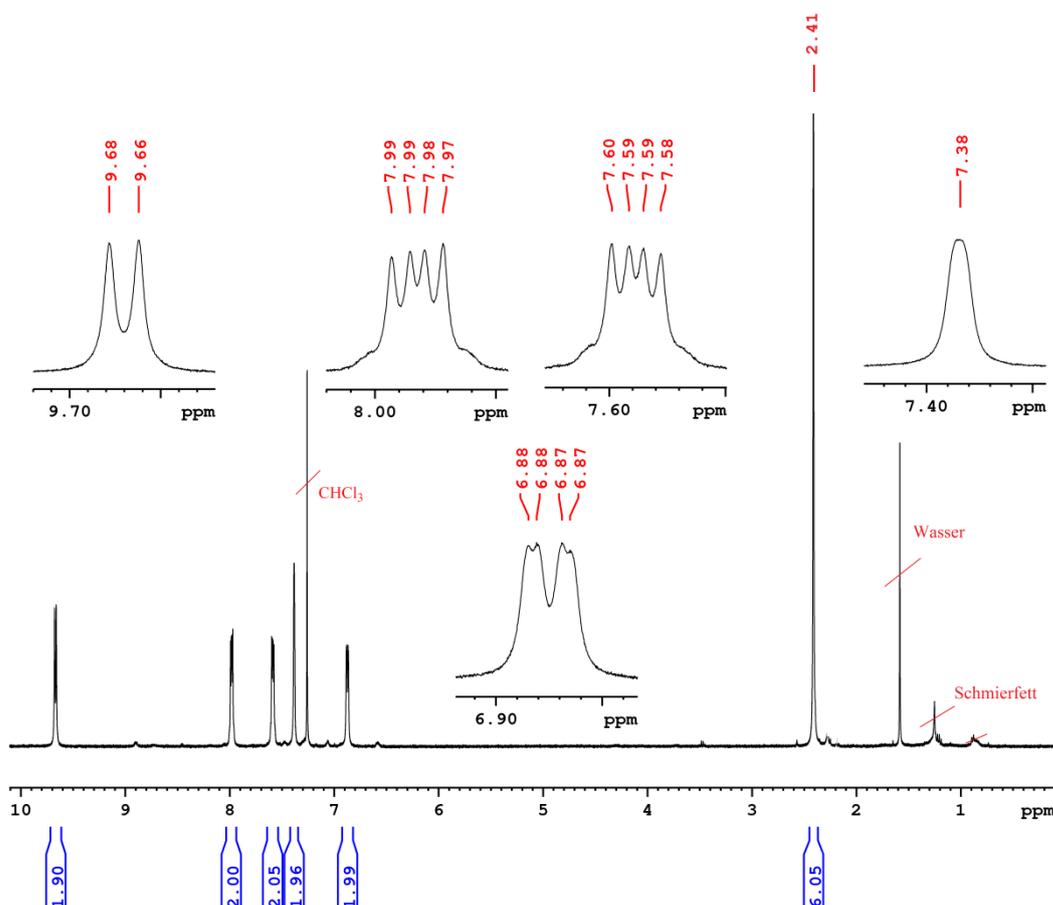


Experimenteller Teil

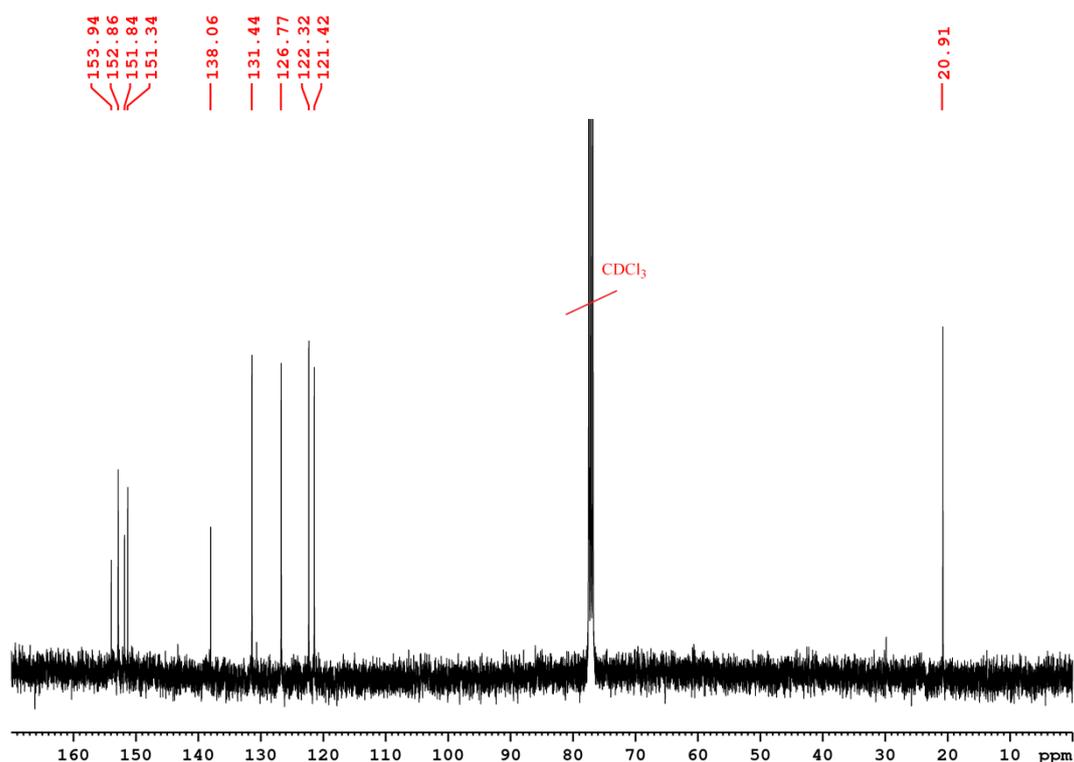
Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II) (100 mg, 0.35 mmol) und 1,3-Bis(4-methyl-2-pyridylimino)isoindolin (0.11 g, 0.32 mmol) wurden in Methanol (40 mL) vorgelegt und dann mit Triethylamin (48 μ L, 0.35 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 3 d bei 50 °C unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Der entstandene grüne Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton (30 mL) und Diethylether (25 mL) gewaschen und getrocknet. Dann wurde das grüne Rohprodukt in Chloroform (250 mL) gelöst und ein feiner schwarzer Niederschlag durch Celite abfiltriert. Anschließend wurde das Filtrat im Vakuum vom Lösemittel befreit. Das Produkt wurde unter Vakuum getrocknet und als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.90 g (60%)

$^1\text{H NMR}$ (400.40 MHz, CDCl_3) δ : 9.67 (d, 2H, $^3J_{\text{H6}/\text{H6}''-\text{H5}/\text{H5}''} = 6.5$ Hz, H6'/H6''-Pyridin), 7.99 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.59 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.38 (s, H3'/H3''-Pyridin), 6.87 (dd, 2H, $^3J_{\text{H5}/\text{H5}''-\text{H6}/\text{H6}''} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{H5}/\text{H5}''-\text{H3}/\text{H3}''} = 1.5$ Hz, H5'/H5''-Pyridin), 2.41 (s, 6H, CH_3) ppm.



^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 153.94 (C2'/C2''-Pyridin), 152.86 (C1/C3-Isoindol), 151.84 (C6'/C6''-Pyridin), 151.34 (C4'/C4''-Pyridin), 138.06 (C5/C6-Isoindol), 131.44 (C4/C7-Isoindol), 126.77 (C5'/C5''-Pyridin), 122.32 (C3'/C3''-Pyridin), 121.42 (C3a/C7a-Isoindol), 20.91 (CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ClN}_5\text{Pd}$	C 51.30	H 3.44	N 14.96
Gefunden für	C 51.64	H 3.66	N 14.49

Massenspektrometrie (ESI+, CH_3OH , m/z):

Berechnet:

$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 432.0435.

328.1557 $[\text{L}^2+\text{H}]^+$.

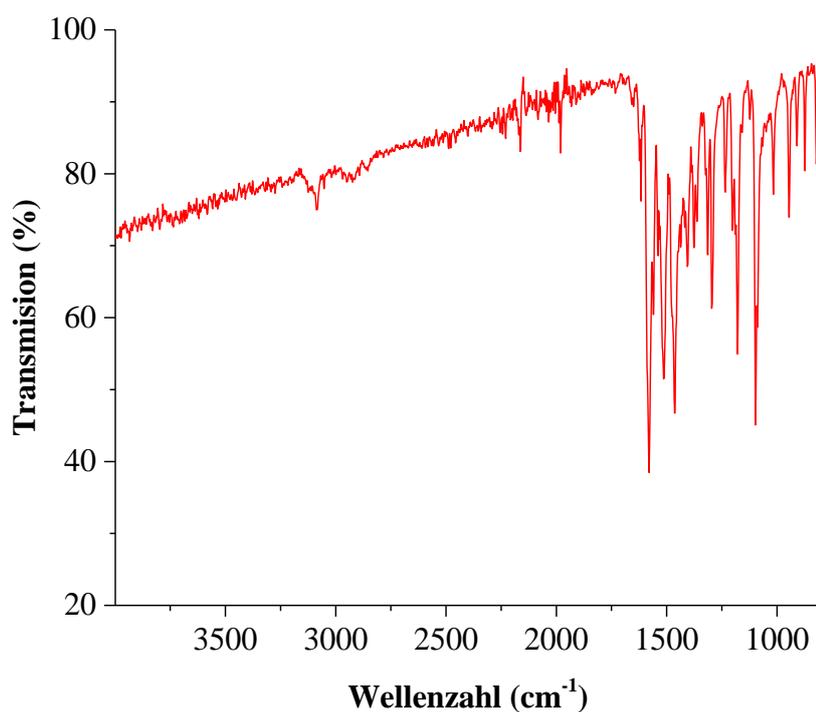
Experimenteller Teil

Gefunden:

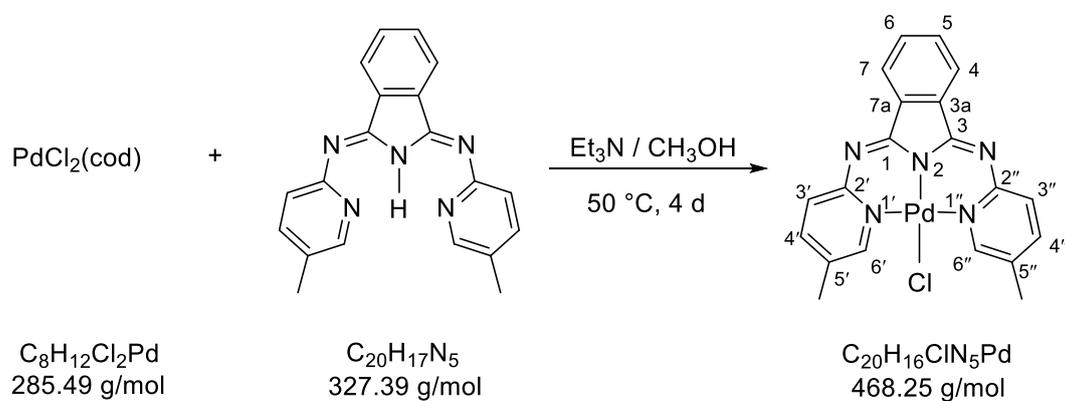
$[M-Cl]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 432.0422.

328.1547 $[L^2+H]^+$.

IR (ATR, cm^{-1}): 3090 (w), 2924 (w), 1576 (m), 1505 (m), 1462 (m), 1296 (w), 1097 (w), 811 (w).



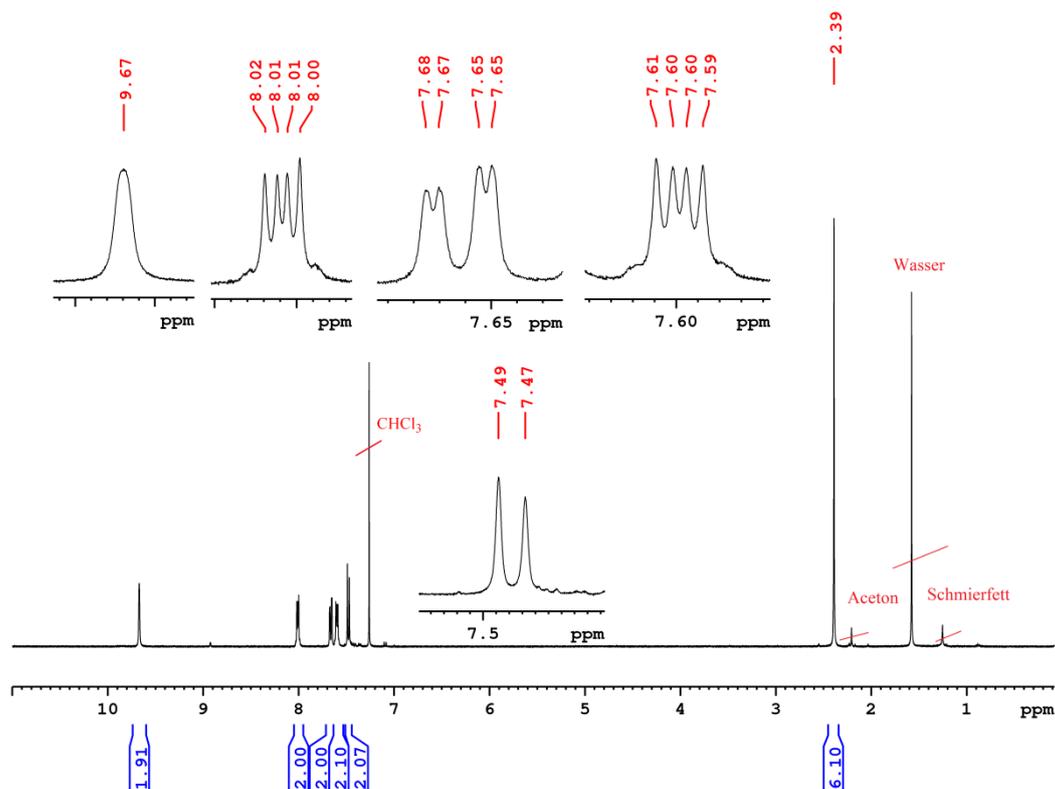
5.2.2.4 Synthese von 1,3-Bis(5-methyl-2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)chlorid-Komplex



Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II) (300 mg, 1.05 mmol), 3-Bis(5-methyl-2-pyridylimino)isoindolin (317.6 mg, 0.97 mmol) und Triethylamin (145 μ L, 1.05 mmol) wurden in Methanol (20 mL) gelöst. Dann wurde die Reaktionslösung 4 d bei 50 °C unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Der entstandene grüne Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser (10 mL) und Diethylether (10 mL) gewaschen und in Chloroform (200 mL) gelöst. Ein feiner schwarzer Niederschlag wurde dann durch Celite abfiltriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt, der Rückstand im Vakuum getrocknet und das Produkt als gelbes Pulver erhalten.

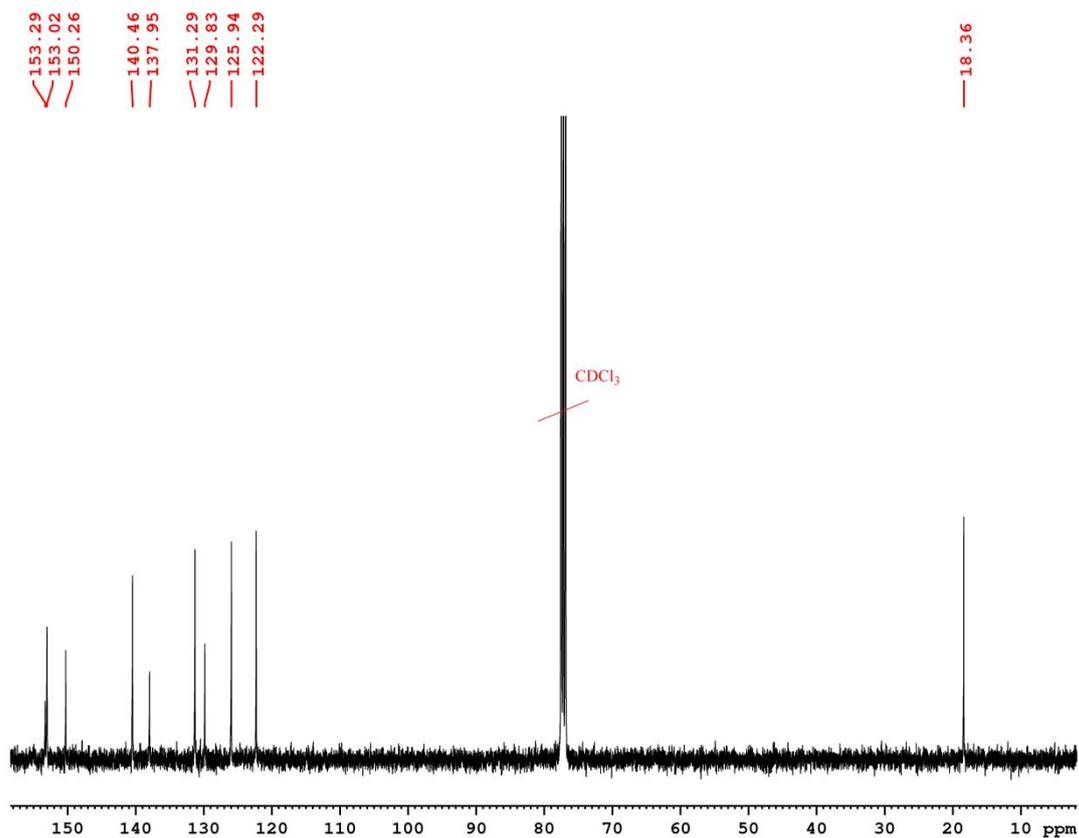
Ausbeute: 0.40 g (88%)

$^1\text{H NMR}$ (400.40MHz, CDCl_3) δ : 9.67 (s, 2H, H6'/H6''-Pyridin), 8.01 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.66 (dd, 2H, $^3J_{\text{H4}'/\text{H4}''-\text{H3}'/\text{H3}''} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H4}'/\text{H4}''-\text{H6}'/\text{H6}''} = 2.1$ Hz, H4'/H4''-Pyridin), 7.60 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.48 (d, 2H, $^3J_{\text{H3}'/\text{H3}''-\text{H4}'/\text{H4}''} = 8.2$ Hz, H3'/H3''-Pyridin), 2.39 (s, 6H, CH_3) ppm.



Experimenteller Teil

^{13}C NMR (100.68MHz, CDCl_3) δ : 153.29 (C2'/C2''-Pyridin), 153.02 (C1/C3-Isoindol), 150.26 (C6'/C6''-Pyridin), 140.46 (C4'/C4''-Pyridin), 137.95 (C5/C6-Isoindol), 131.29 (C4/C7-Isoindol), 129.83 (C5'/C5''-Pyridin), 125.94 (C3'/C3''-Pyridin), 122.29 (C3a/C7a-Isoindol), 18.36 (CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%):

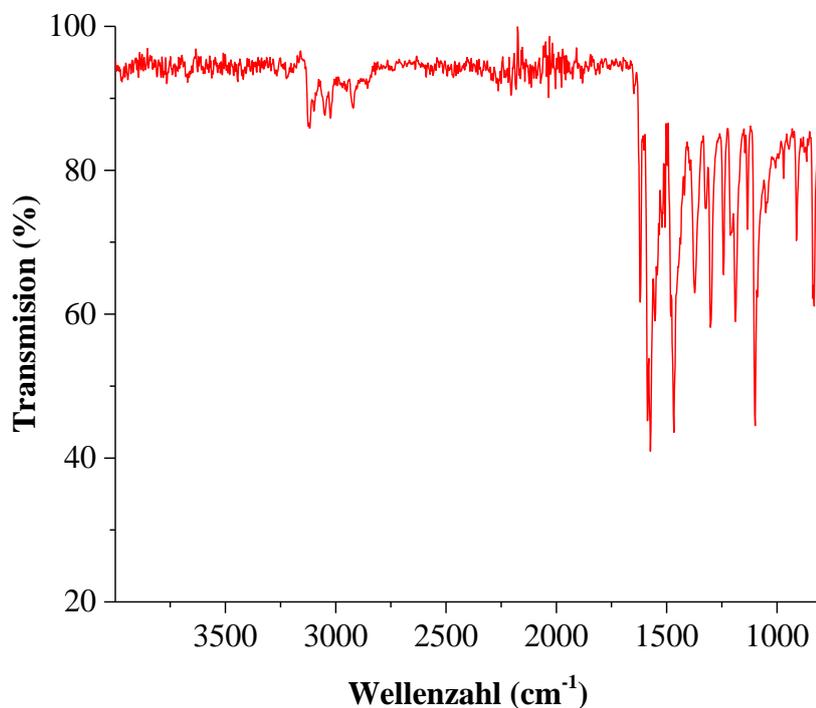
Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ClN}_5\text{Pd}$	C 51.30	H 3.44	N 14.96
Gefunden für	C 50.80	H 3.70	N 14.62

Massenspektrometrie (ESI+, CH_3OH , m/z):

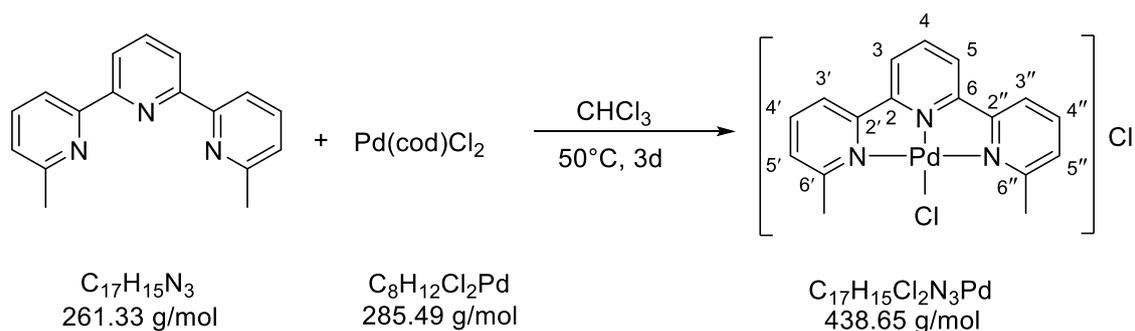
Berechnet: $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 432.0435.

Gefunden: $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 432.0435.

IR (ATR, cm^{-1}): 3119 (w), 3030 (w), 1578 (m), 1468 (m), 1297 (m), 1099 (w), 838 (w).



5.2.2.5 Synthese von 6',6''-Dimethyl-2',2':6,2''-terpyridinpalladium(II)chlorid-Komplex



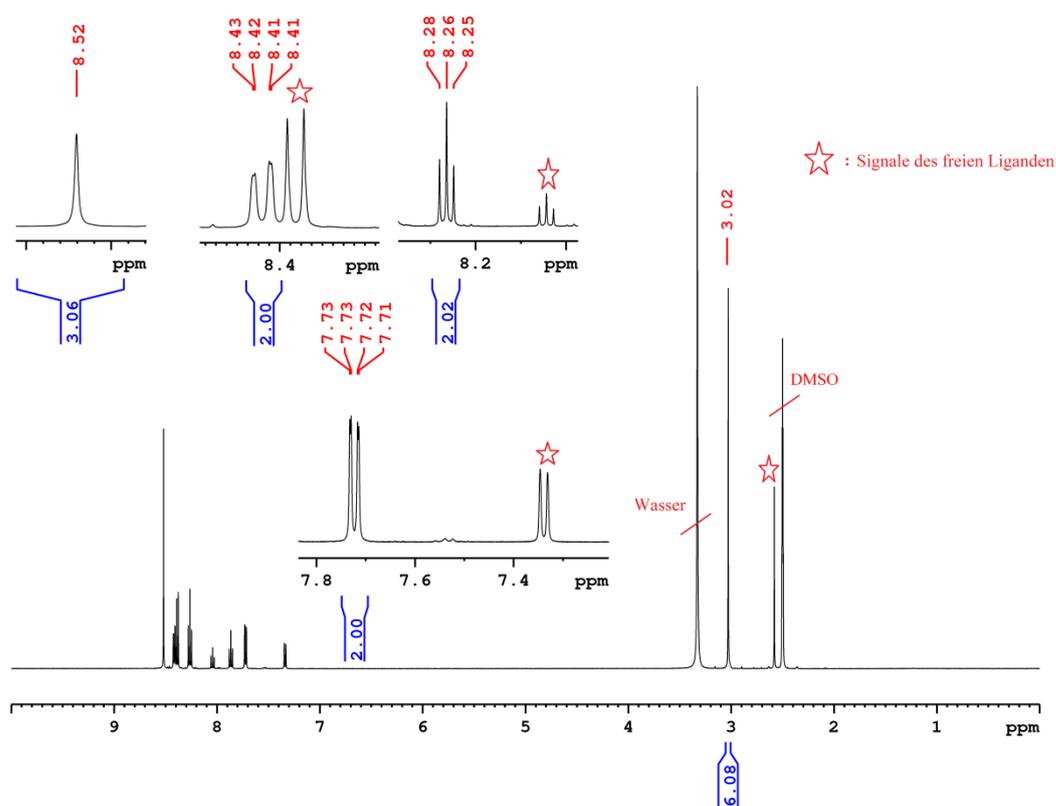
6',6''-Dimethyl-2',2':6,2''-terpyridin (0.08 g, 0.31 mmol) und Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II) (0.1 g, 0.34 mmol) wurden in Chloroform (50 mL) 3 d auf 50 °C erhitzt. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wurde abzentrifugiert und mit Chloroform (30 mL) gewaschen bis die Waschlösung farblos blieb. Anschließend wurde das Produkt unter Vakuum getrocknet und als hellgelbe Pulver isoliert. Es ist nur in DMSO löslich. Darin zersetzt es sich jedoch teilweise wieder in den freien Liganden, sodass in der

Experimenteller Teil

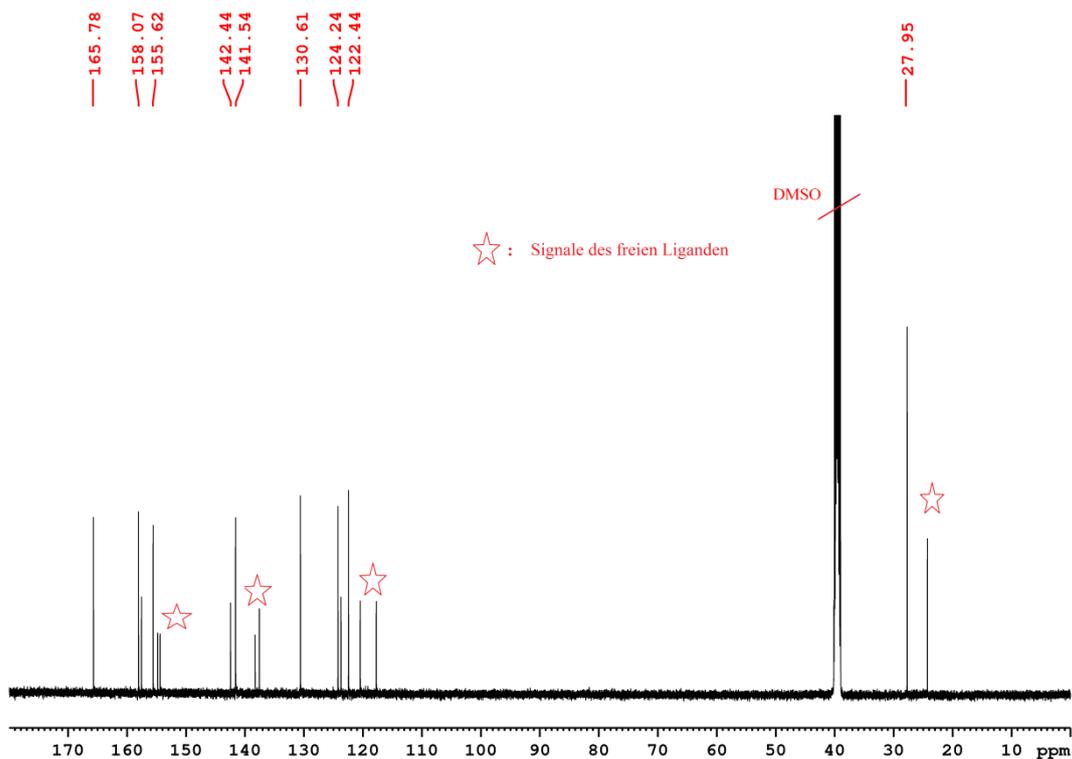
NMR-Spektrum zwei Spezies zusehen sind. Die hier aufgeführten NMR-Daten beziehen sich nur auf gewünschtem Produkt

Ausbeute: 0.11 g (83%)

^1H NMR (500.13 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 8.52 (m, Signalüberlagerung von H3/H5 und H4), 8.42 (dd, 1H, $^3J_{\text{H3'/H3''-H4'/H4''}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H3'/H3''-H5'/H5''}} = 0.9$ Hz, H3'/H3''), 8.26 (t, 2H, $^3J_{\text{H4'/H4''-H3'/H3''}}$, $\text{H5'/H5''} = 7.8$ Hz, H4'/H4''), 7.72 (dd, 2H, $^3J_{\text{H5'/H5''-H4'/H4''}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H5'/H5''-H3'/H3''}} = 1.3$, H5'/H5''), 3.02 (s, 6H, CH_3) ppm.



^{13}C NMR (125.76 MHz, DMSO- d_6) δ : 165.78 (C6'/6"), 158.07 (C2/C6), 155.62 (C2'/C2''), 142.44 (C4), 141.54 (C4'/C4''), 130.61 (C5'/C5''), 124.24 (C3/C5), 122.44 (C3'/C3''), 27.95 (CH₃) ppm.



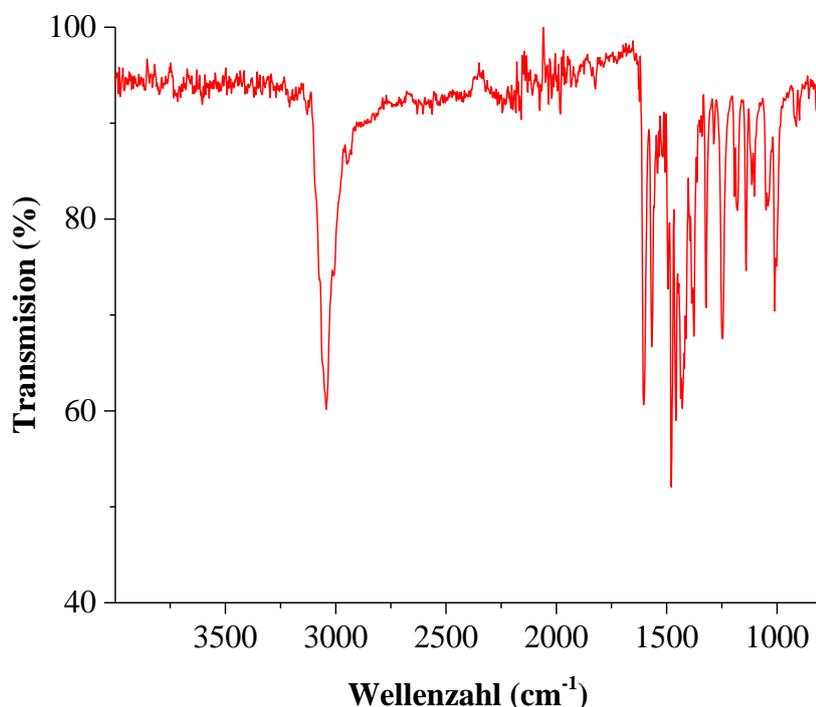
Massenspektrometrie (ESI+, CH₃OH, m/z):

Berechnet: [M-Cl]⁺ für ^{106}Pd -Isotopomer: 401.9984.

Gefunden: [M-Cl]⁺ für ^{106}Pd -Isotopomer: 401.9975.

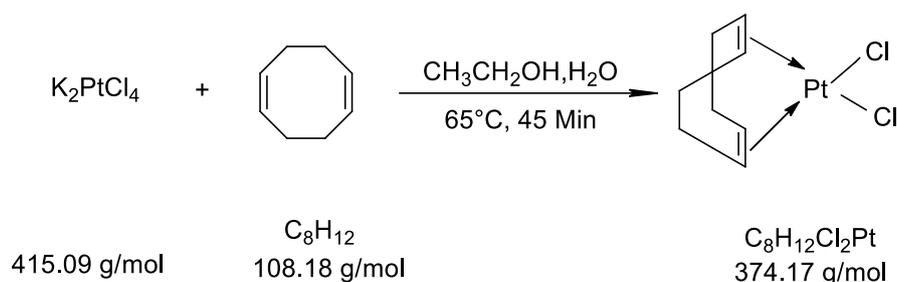
Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3039 (m), 1597 (m), 1480 (m), 1433 (m), 1248 (m), 1131 (w), 1008 (w).



5.2.3 Synthese der Platin(II)chlorid-Komplexe

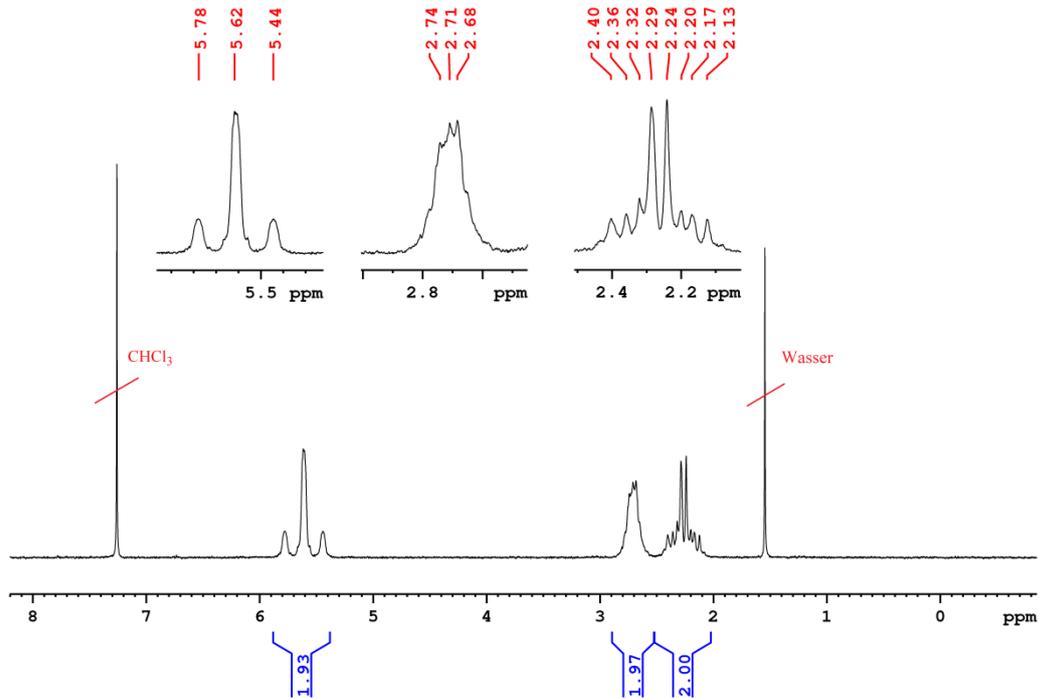
5.2.3.1 Synthese von Dichloro(1,5-cyclooctadien)platin(II)



Eine Lösung von Kaliumtetrachloridoplatinat (0.5 g, 1.2 mmol) in Wasser (30 mL) wurde 15 min auf 65 °C erhitzt. Zu der entstandenen roten Lösung wurde 1,5-Cyclooctadien (0.5 mL, 4.06 mmol) in Ethanol (40 mL) gegeben und weitere 30 min erhitzt. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser (40 mL) und Diethylether (40 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als weißes Pulver isoliert.

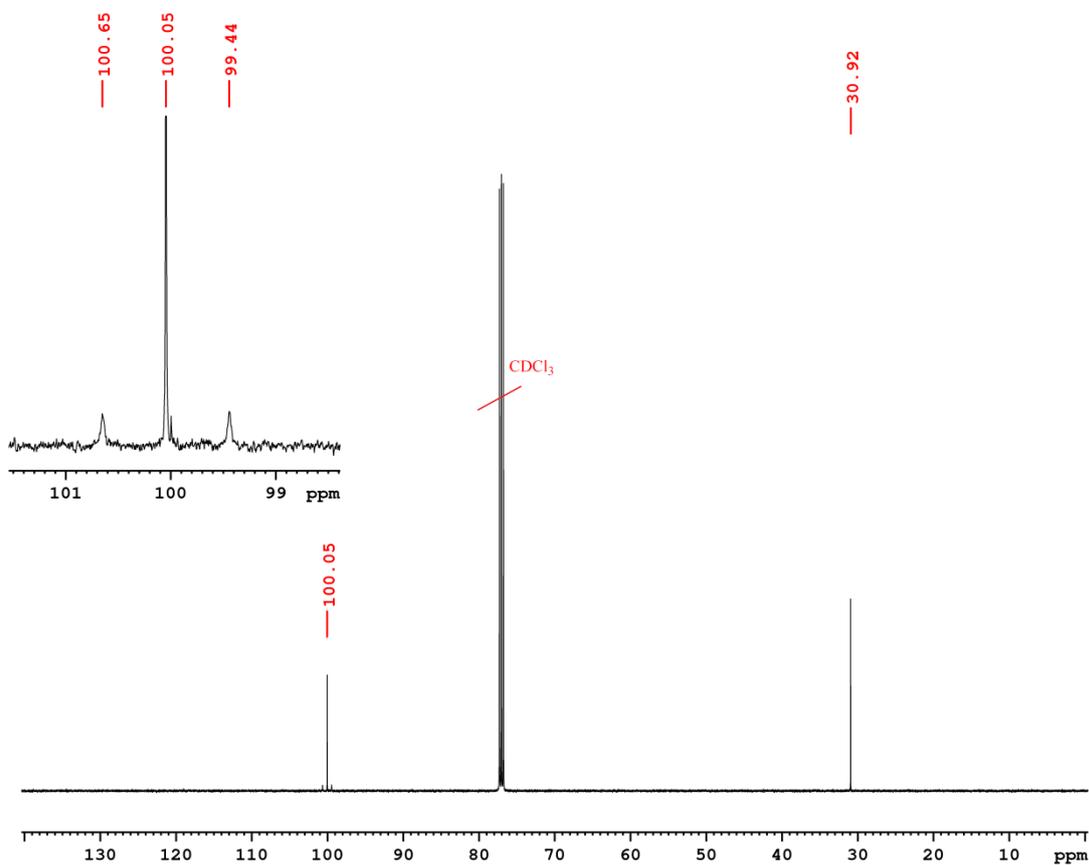
Ausbeute: 0.25 g (56%)

$^1\text{H NMR}$ (199.92 MHz, CDCl_3) δ : 5.62 (m, 4H, CH), 2.71 (m, 4H, CH_2) 2.40-2.13 (m, 4H, CH_2) ppm.



Experimenteller Teil

^{13}C NMR (125.76 MHz, CDCl_3) δ : 100.05 (CH), 100.05 (d, $^1J_{^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}} = 155.99$ Hz, CH), 31.05 (CH_2) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Pt}$	C 25.68	H 3.23
Gefunden für	C 25.93	H 3.29

Massenspektrometrie (APCI+, THF, m/z):

Berechnet:

$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 338.0270.

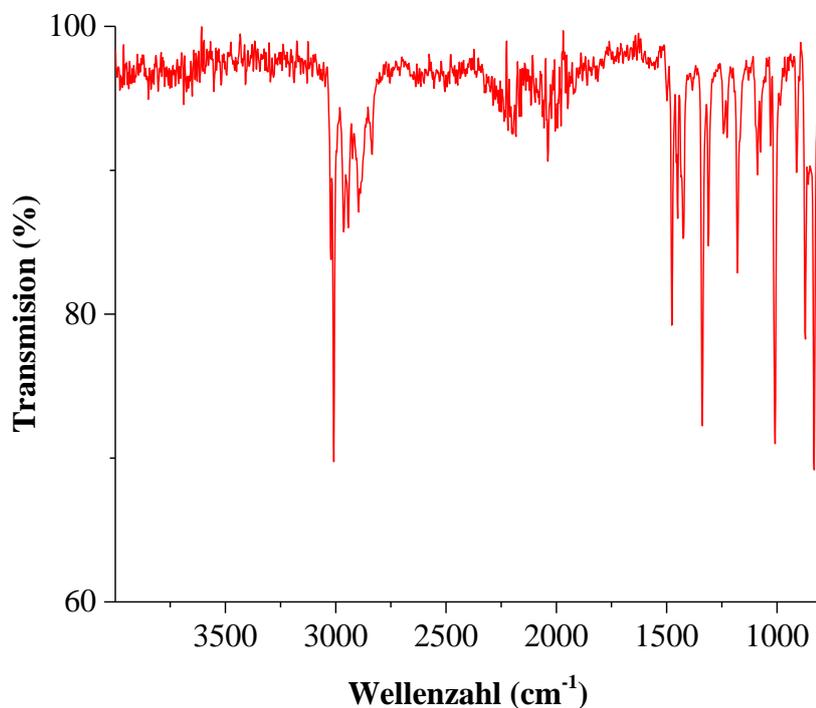
$[\text{M}-\text{Cl}+\text{CH}_3\text{OH}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 370.0532.

Gefunden:

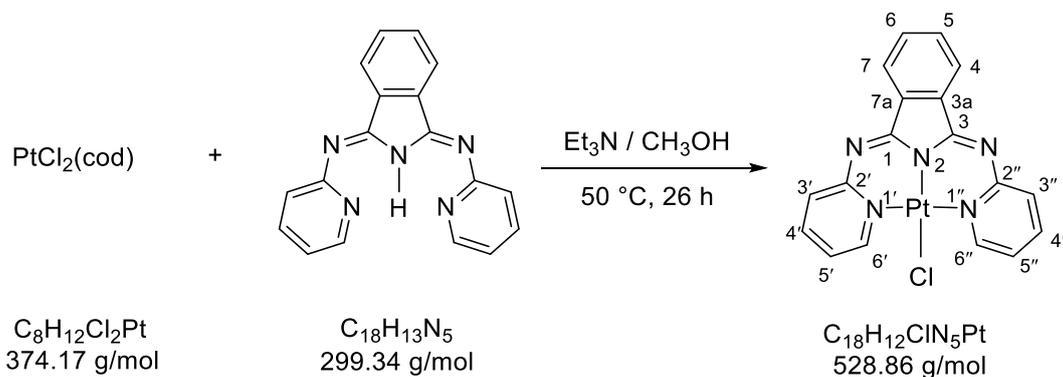
$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 338.0263.

$[\text{M}-\text{Cl}+\text{CH}_3\text{OH}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 370.0526.

IR (ATR, cm^{-1}): 3015 (w), 2896 (w), 1476 (m), 1344 (m), 1177 (m), 1010 (m), 829 (w).



5.2.3.2 Synthese von 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolinplatin(II)chlorid-Komplex



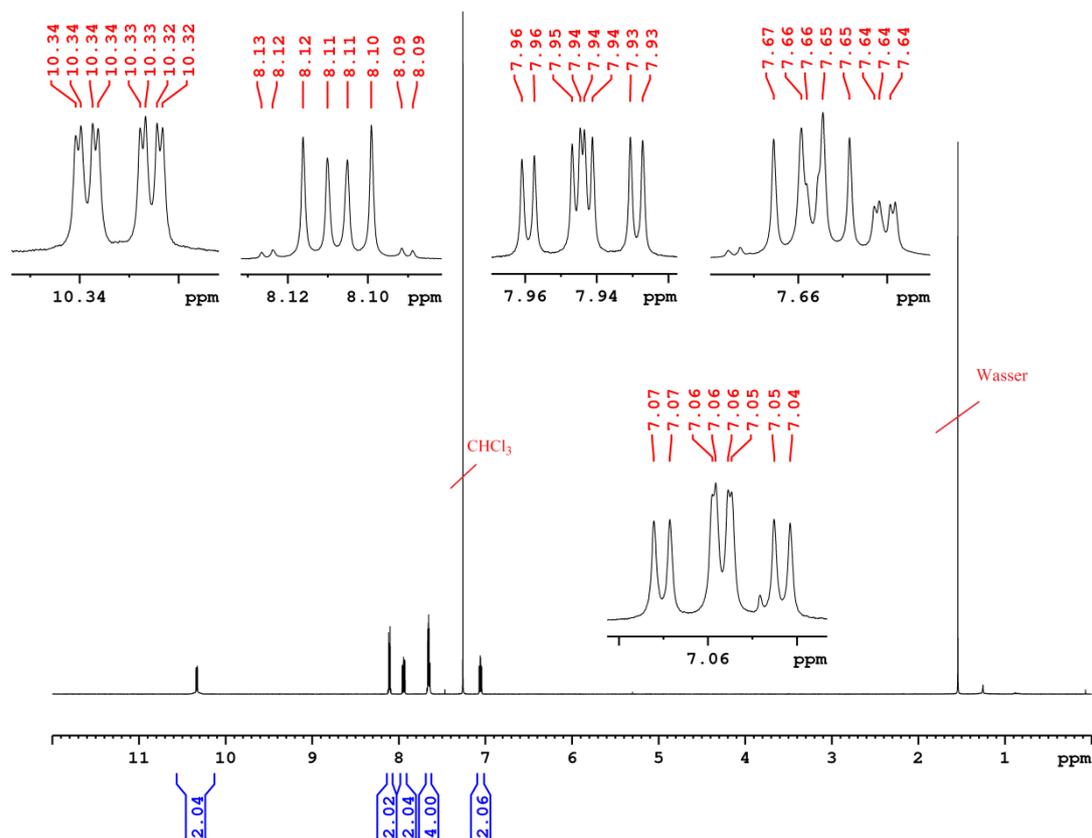
Unter Stickstoff wurden Dichloro(1,5-cyclooctadien)platin(II) (0.20 g, 0.59 mmol) und 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolin (0.16 g, 0.55 mmol) in Methanol (20 mL) gelöst. Dann wurde Triethylamin (91 μL , 0.66 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 26 h bei 50°C gerührt. Der entstandene feine rote Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser (10 mL) und Diethylether (10 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt in Chloroform (100 mL) gelöst und ein sehr feiner schwarzen Niederschlags durch Celite

Experimenteller Teil

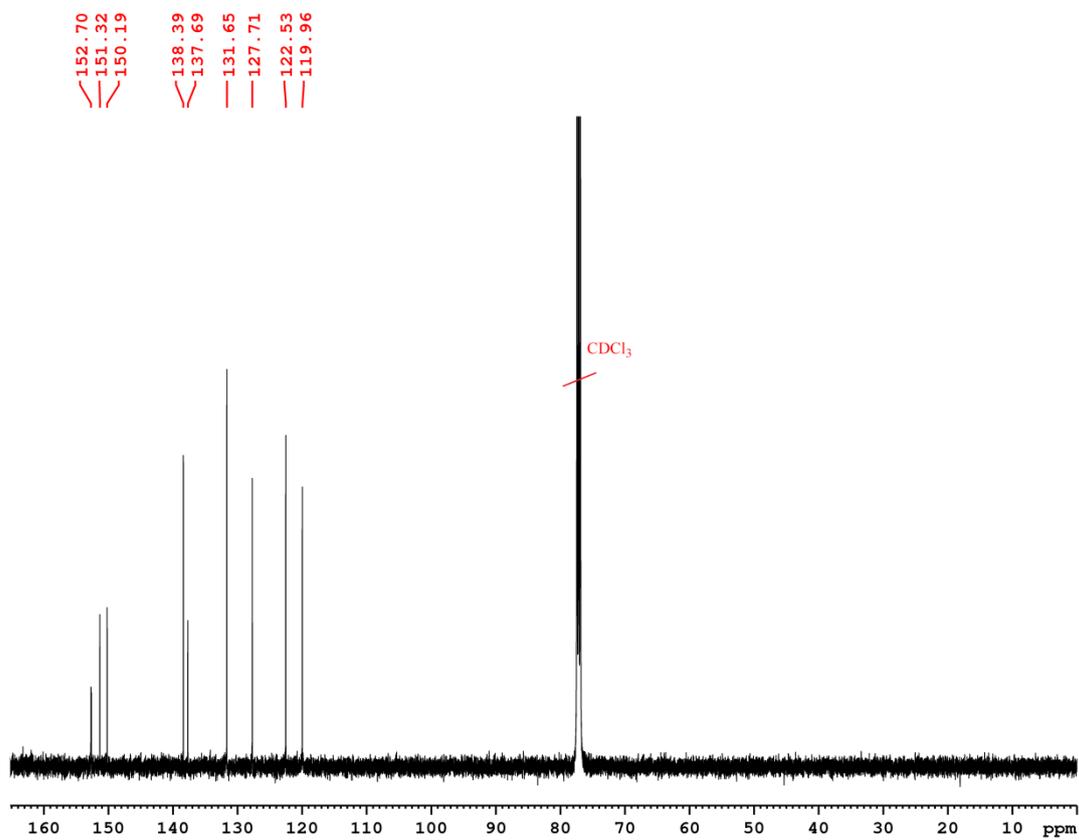
abfiltriert. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, das Produkt im Vakuum getrocknet und wurde als roter pulverförmiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.22 g (76%)

^1H NMR (500.13 MHz, CDCl_3) δ : 10.33 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H6'/H6''-H5'/H5''}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{H6'/H6''-H4'/H4''}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{H6'/H6''-H3'/H3''}} = 0.5$ Hz, H6'/H6''-Pyridin), 8.11 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.94 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H4'/H4''-H5'/H5''}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{H4'/H4''-H3'/H3''}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{H4'/H4''-H6'/H6''}} = 1.7$ Hz, H4'/H4''-Pyridin), 7.67-7.64 (4H, Signalüberlagerung von H5/H6-Isoindol und H5'/H5''-Pyridin), 7.06 (dt, 2H, $^3J_{\text{H3'/H3''-H4'/H4''}} = 6.8$ Hz, $^4J_{\text{H3'/H3''-H5'/H5''}} = 1.6$ Hz, H3'/H3''-Pyridin) ppm.



^{13}C NMR (125.76 MHz, CDCl_3) δ : 152.70 (C2'/C2'' -Pyridin), 151.32 (C1/C3 -Isoindol), 150.19 (C6'/C6'' -Pyridin), 138.39 (C4'/C4'' -Pyridin), 137.69 (C5/C6 -Isoindol), 131.65 (C4/C7 -Isoindol), 127.71 (C3'/C3'' -Pyridin), 122.53 (C3a/C7a -Isoindol), 119.96 (C5'/C5'' -Pyridin) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für C ₁₈ H ₁₂ ClN ₅ Pt	C 40.88	H 2.29	N 13.24
Gefunden	C 41.09	H 2.70	N 13.00

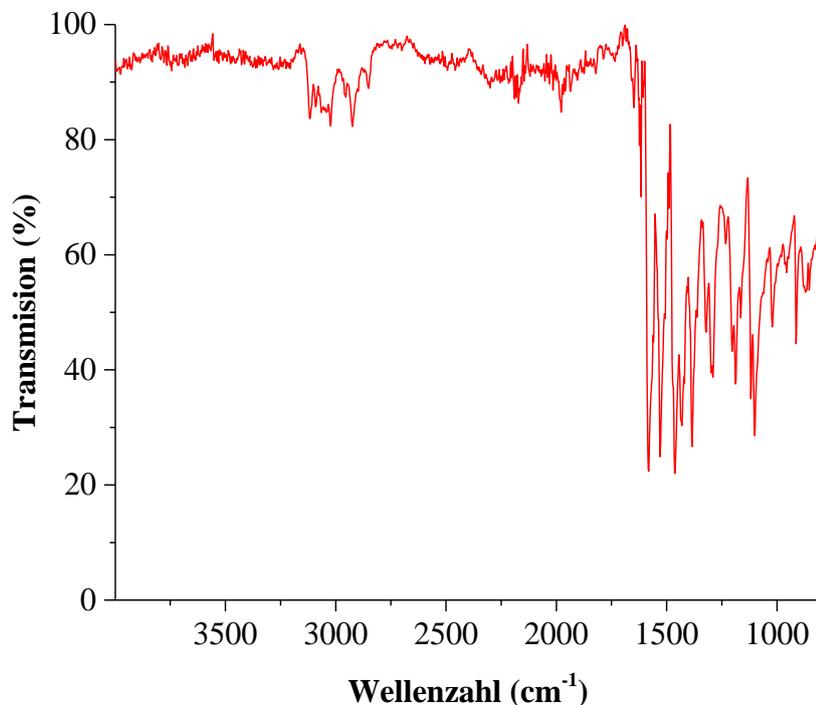
Massenspektrometrie (APCI+, THF, *m/z*):

Berechnet: [M+H]⁺ für ¹⁹⁵Pt-Isotopomer: 529.0502.

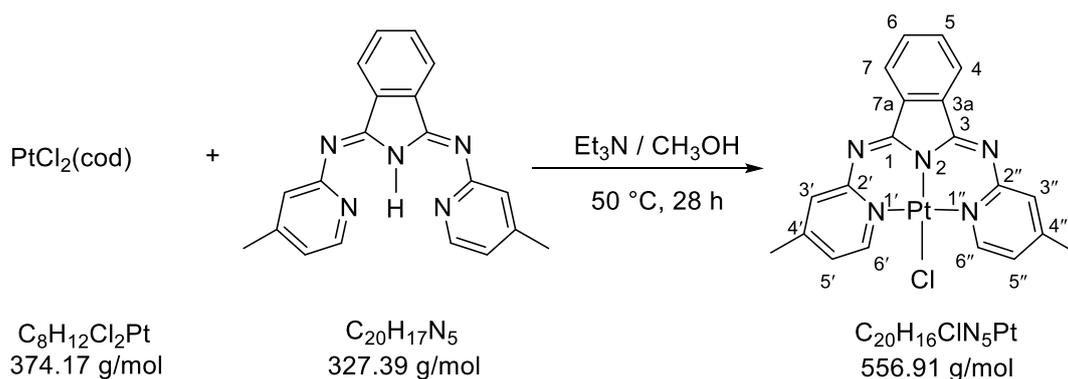
Gefunden: [M+H]⁺ für ¹⁹⁵Pt-Isotopomer: 529.0498.

Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3123 (br), 2925 (br), 1576 (m), 1522 (m), 1461 (m), 1378 (m), 1298 (w), 1107 (m), 910 (w).



5.2.3.3 Synthese von 1,3-Bis(4-methyl-2-pyridylimino)isoindolinplatin(II)chlorid-Komplex

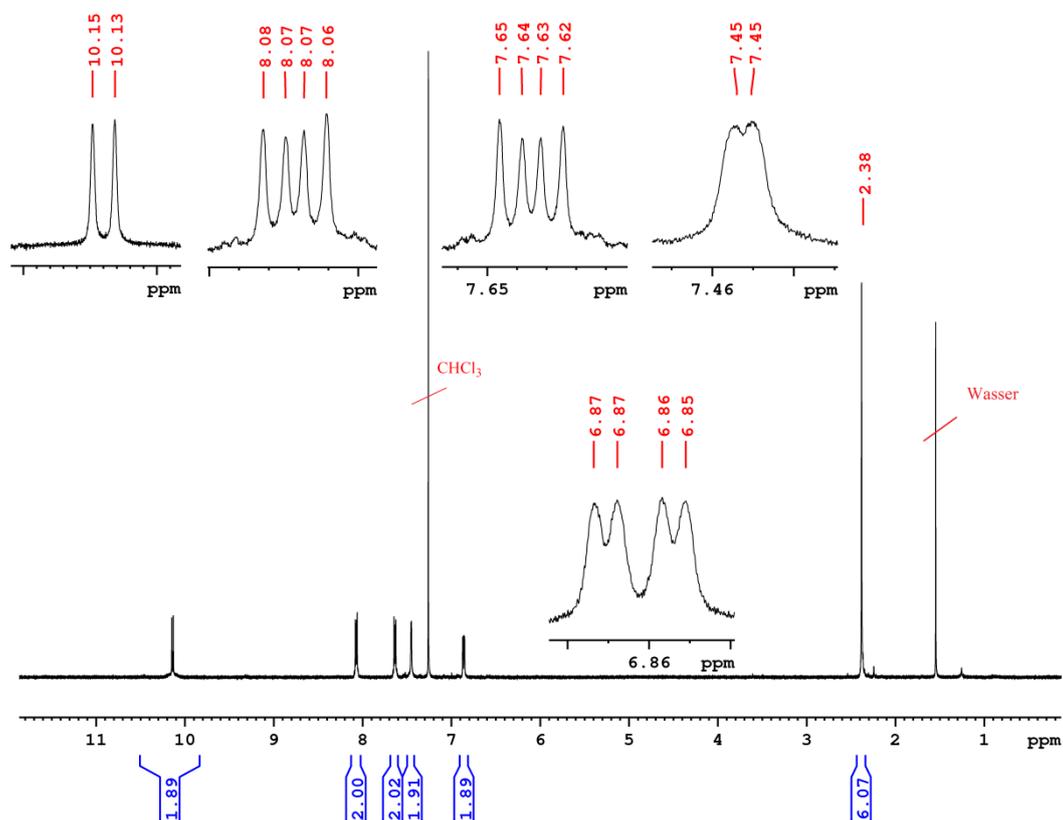


Dichloro(1,5-cyclooctadiene)platin(II) (0.08 g, 0.21 mmol) und 1,3-Bis(4-methyl-2-pyridylimino)isoindolin (0.06 g, 0.20 mmol) wurden in Methanol (30 mL) vorgelegt. Dann wurde Triethylamin (31 μL , 0.22 mmol) dazugegeben und die Lösung 28 h bei 50 $^\circ\text{C}$ unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Der entstandene orange-roter Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol (10 mL), Wasser (10 mL) und Diethylether (10 mL) gewaschen, in

Chloroform (200 mL) gelöst und über Celite filtriert um einen feinen schwarzen Niederschlag zu entfernen. Anschließend wurde das Filtrat vom Lösemittel befreit und unter Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff erhalten.

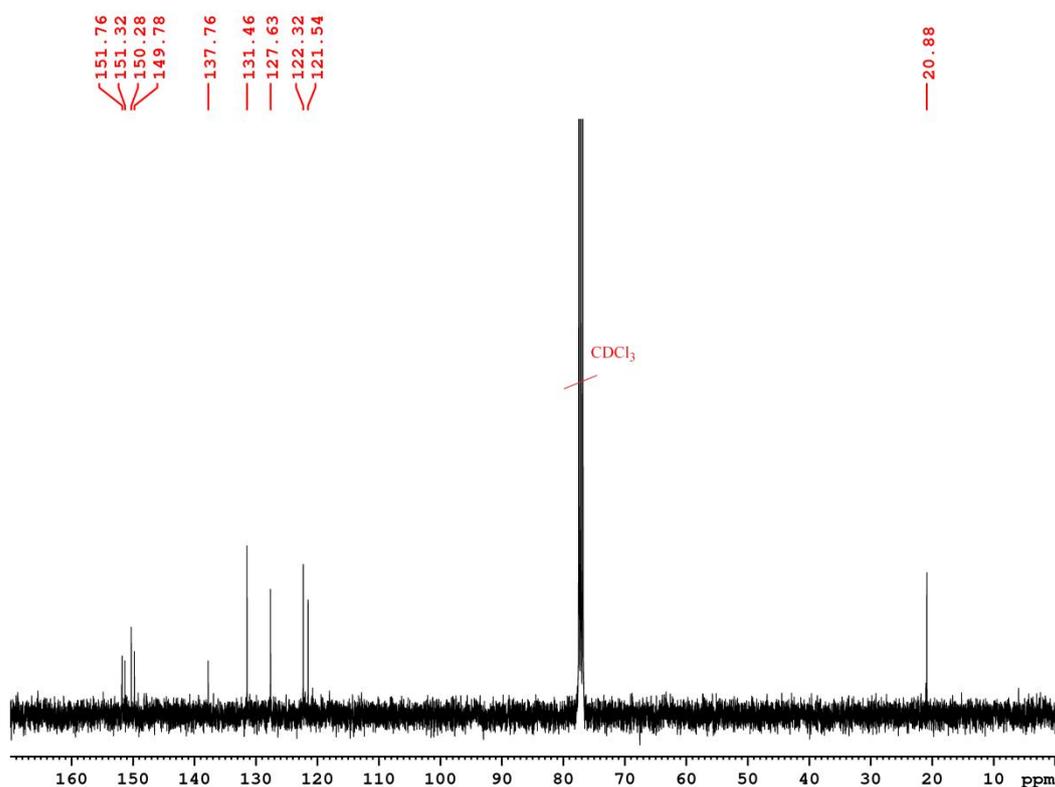
Ausbeute: 0.07 g (63%)

^1H NMR (400.40 MHz, CDCl_3) δ : 10.14 (d, 2H, $^3J_{\text{H6}'/\text{H6}''-\text{H5}'/\text{H5}''} = 6.7$ Hz, H6'/H6''-Pyridin), 8.07 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.64 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.45 (d, 2H, $^4J_{\text{H3}'/\text{H3}''-\text{H5}'/\text{H5}''} = 1.4$ Hz, H3'/H3''-Pyridin), 6.86 (dd, 2H, $^3J_{\text{H5}'/\text{H5}''-\text{H6}'/\text{H6}''} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{H5}'/\text{H5}''-\text{H3}'/\text{H3}''} = 2.3$ Hz, H5'/H5''-Pyridin), 2.38 (s, 6H, CH_3) ppm.



Experimenteller Teil

^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 151.76 (C2'/C2''-Pyridin), 151.32 (C1/C3-Isoindol), 150.28 (C6'/C6''-Pyridin), 149.78 (C4'/C4''-Pyridin), 137.76 (C5/C6-Isoindol), 131.46 (C4/C7-Isoindol), 127.63 (C5'/C5''-Pyridin), 122.31 (C3'/C3''-Pyridin), 121.54 (C3a/C7a-Isoindol), 20.88 (CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ClN}_5\text{Pt}$	C 43.13	H 2.90	N 12.58
Gefunden	C 43.29	H 3.05	N 12.50

Massenspektrometrie (ESI+, CH_3OH , m/z):

Berechnet: $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 521.1048.

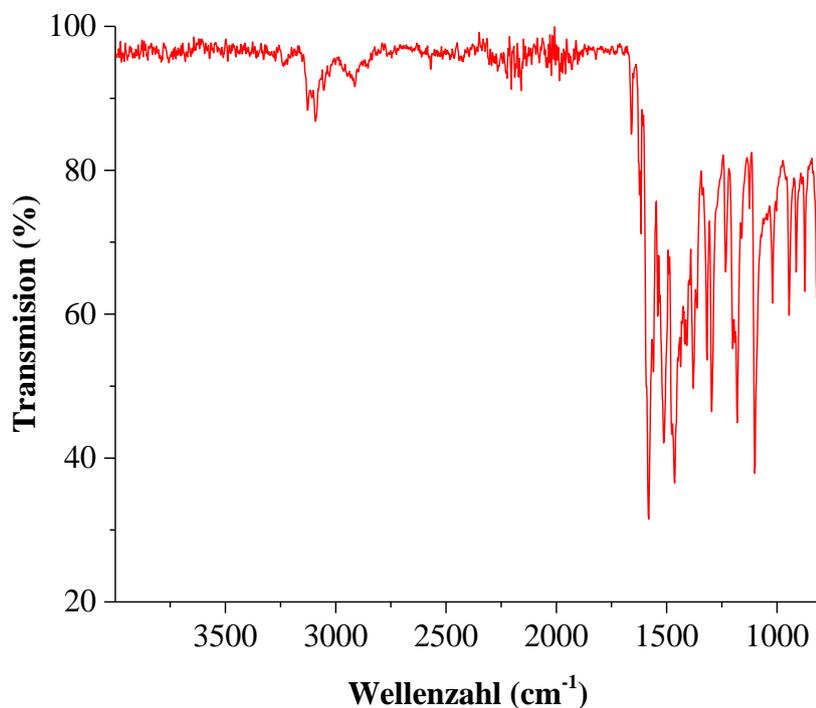
328.1557 $[\text{L}^2+\text{H}]^+$.

Gefunden:

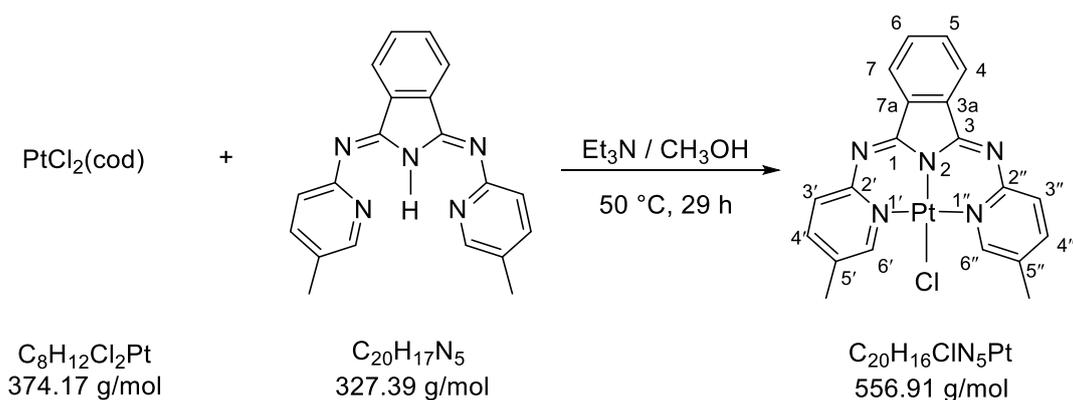
$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 521.1035.

328.1547 $[\text{L}^2+\text{H}]^+$.

IR (ATR, cm^{-1}): 3082 (br), 11586 (m), 1509 (m), 1460 (m), 1291 (m), 1102 (m), 940 (w).



5.2.3.4 Synthese von 1, 3-Bis(5-methyl-2-pyridylimino)isoindolinplatin(II)chlorid-Komplex



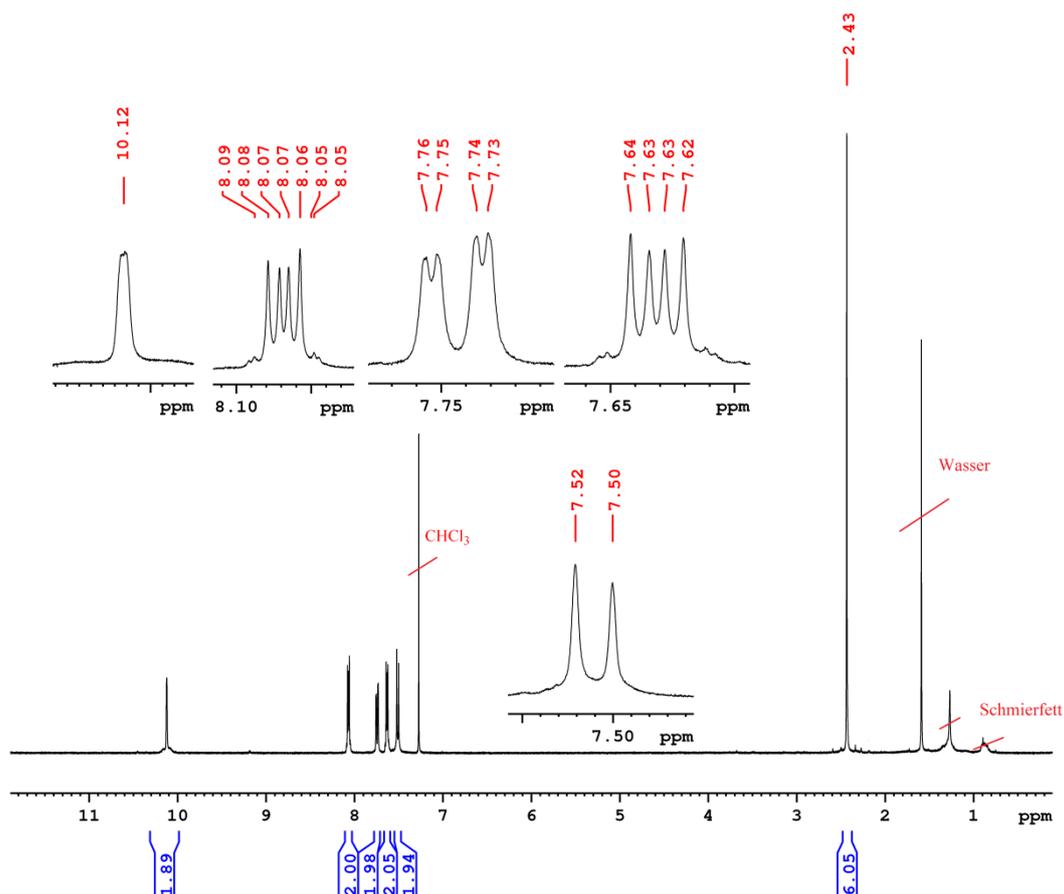
Dichloro(1,5-cyclooctadiene)platin(II) (0.15 g, 0.40 mmol), 1,3-Bis(5-methyl-2-pyridylimino)isoindolin (0.12 g, 0.37 mmol) und Triethylamin (60 μL , 0.43 mmol) wurden in Methanol (25 mL) vorgelegt und die Mischung 29 h bei 50 $^\circ\text{C}$ unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Der entstandene feine orange-roter Niederschlag wurde abzentrifugiert und gründlich mit Wasser (15 mL), Methanol (10 mL) und Diethylether (15

Experimenteller Teil

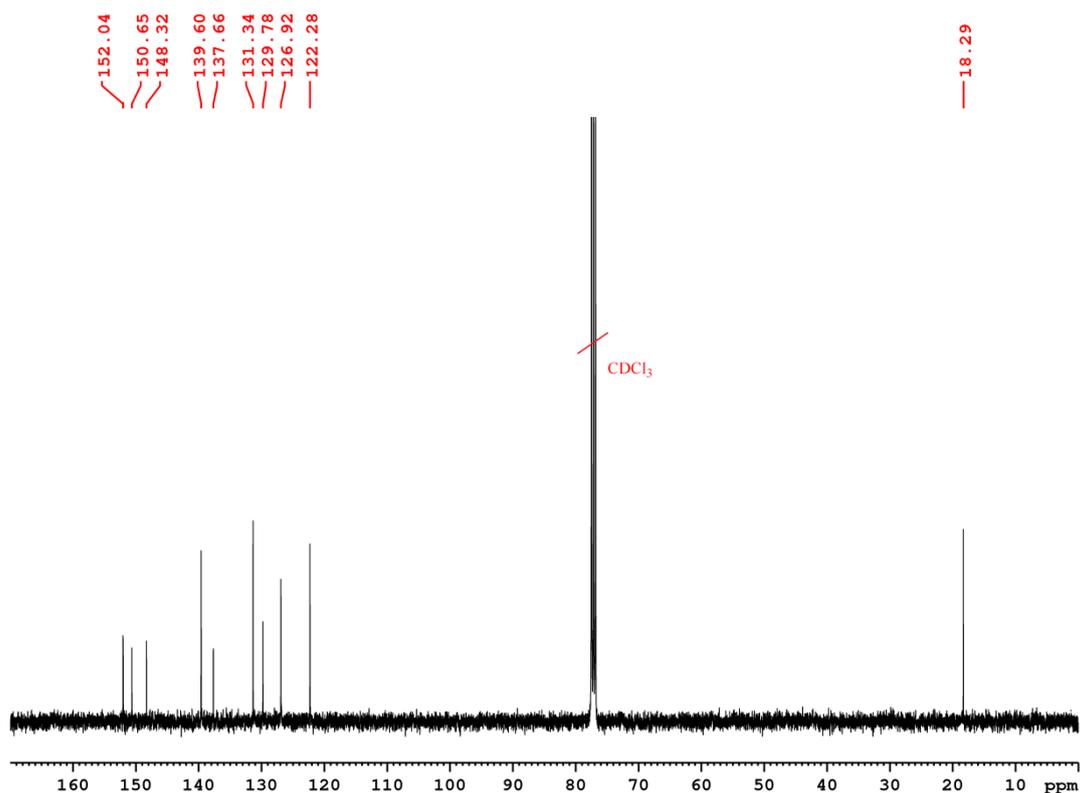
mL) gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt in Chloroform (150) gelöst. Nach Abfiltrieren des entstandenen feinen schwarzen Niederschlags durch Celite wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und der rote Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als orange-rotes Pulver Feststoff isoliert.

Ausbeute: 0.09 g (45%)

¹H NMR (400.40 MHz, CDCl₃) δ: 10.12 (s, 2H, H6'/H6''-Pyridin), 8.07 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.74 (dd, 2H, ³J_{H4'/H4''-H3'/H3''} = 8.2 Hz, ⁴J_{H4'/H4''-H6'/H6''} = 1.7 Hz, H4'/H4''-Pyridin), 7.63 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.51 (d, 2H, ³J_{H3'/H3''-H4'/H4''} = 8.2 Hz, H3'/H3''-Pyridin), 2.43 (s, 6H, CH₃) ppm.



^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 152.04 (C2'/C2''-Pyridin), 150.65 (C1/C3-Isoindol), 148.32 (C6'/C6''-Pyridin), 139.60 (C4'/C4''-Pyridin), 137.66 (C5/C6-Isoindol), 131.34 (C4/C7-Isoindol), 129.78 (C5'/C5''-Pyridin), 126.92 (C3'/C3''-Pyridin), 122.28 (C3a/C7a-Isoindol), 18.29 (CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ClN}_5\text{Pt}$	C 43.13	H 2.90	N 12.58
Gefunden	C 43.07	H 2.92	N 12.40

Massenspektrometrie (APCI+, CH_3OH , m/z):

Berechnet:

$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 521.1048.

$[\text{M}+\text{CH}_3\text{OH}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 553.1310.

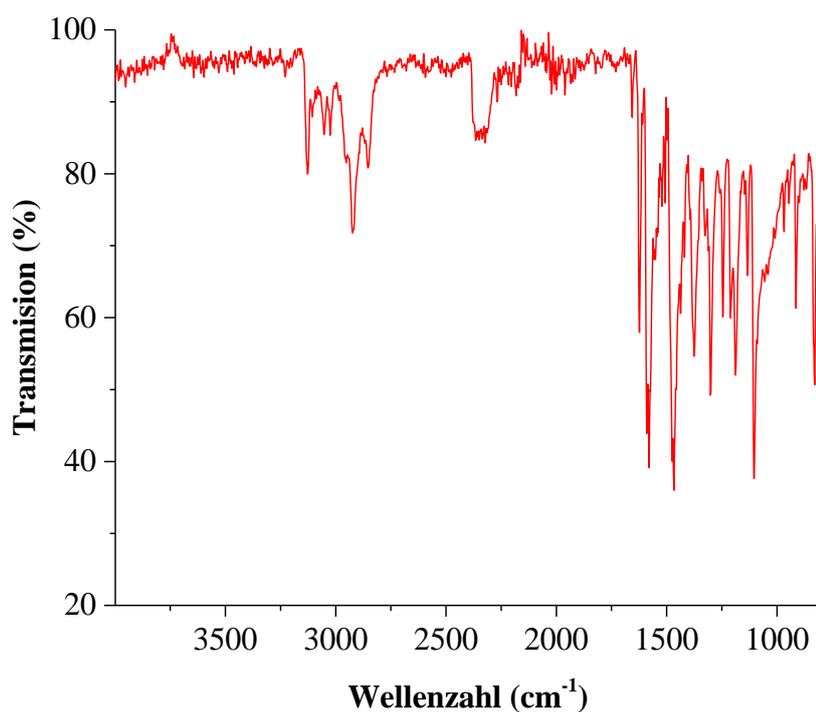
Experimenteller Teil

Gefunden:

$[M-Cl]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 521.1064.

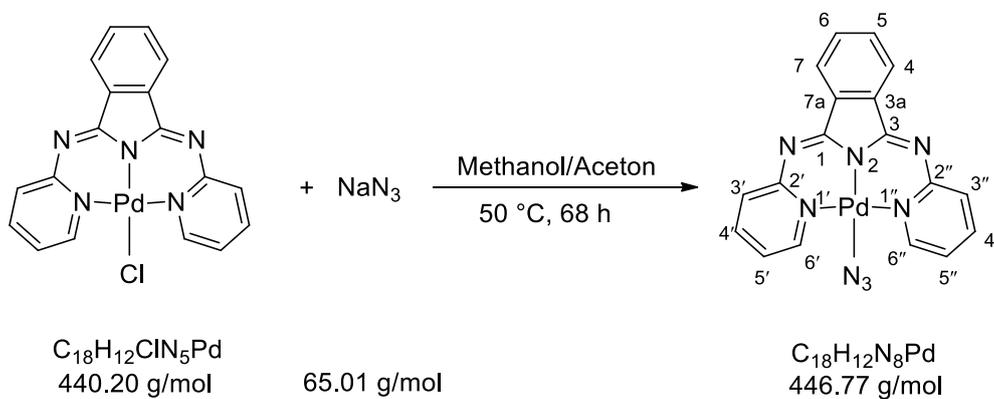
$[M+CH_3OH]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 553.1327.

IR (ATR, cm^{-1}): 3129 (w), 2925 (w), 1624 (m), 1584 (m), 1468 (m), 1304 (m), 1100 (m), 835 (w).



5.2.4 Synthese der Palladium(II)azid-Komplexe

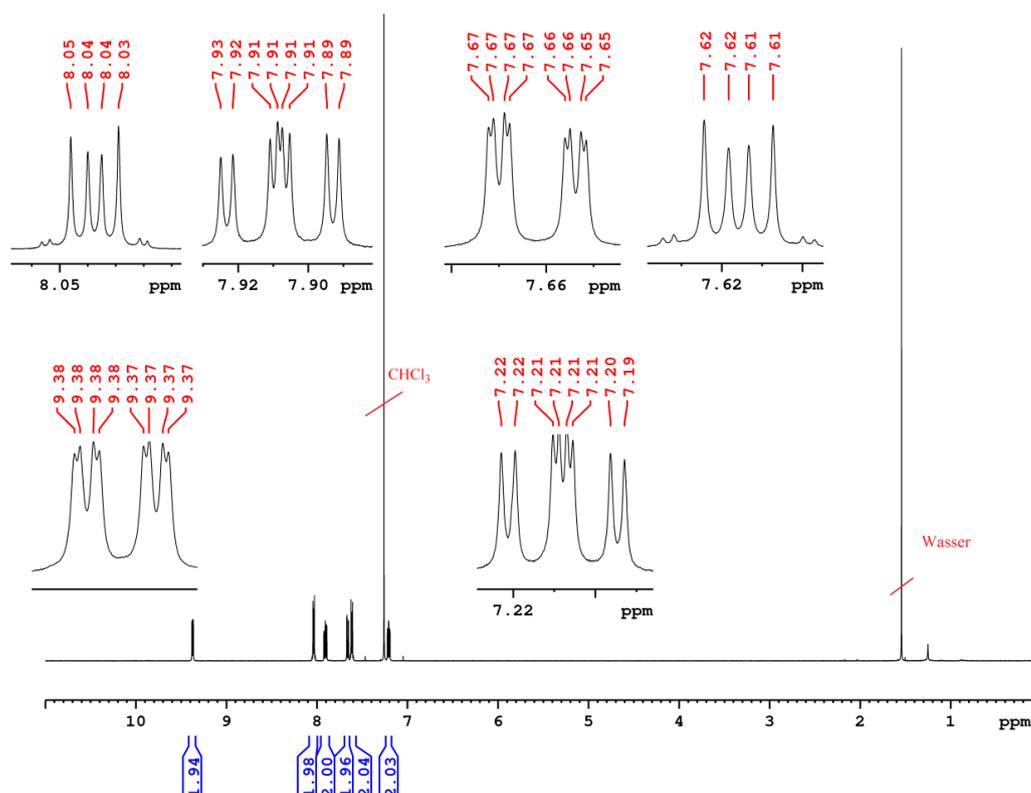
5.2.4.1 Synthese von 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)azid-Komplex



Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)chlorid-Komplex (0.40 g, 0.90 mmol) in einem Gemisch aus Methanol (150 mL) und Aceton (30 mL) gelöst. Dann wurde festes Natriumazid (0.70 g, 10.76 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 68 h bei 50 °C gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt in Chloroform (100 mL) gelöst und die Lösung durch Celite filtriert. Dann wurde das Lösemittel an Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

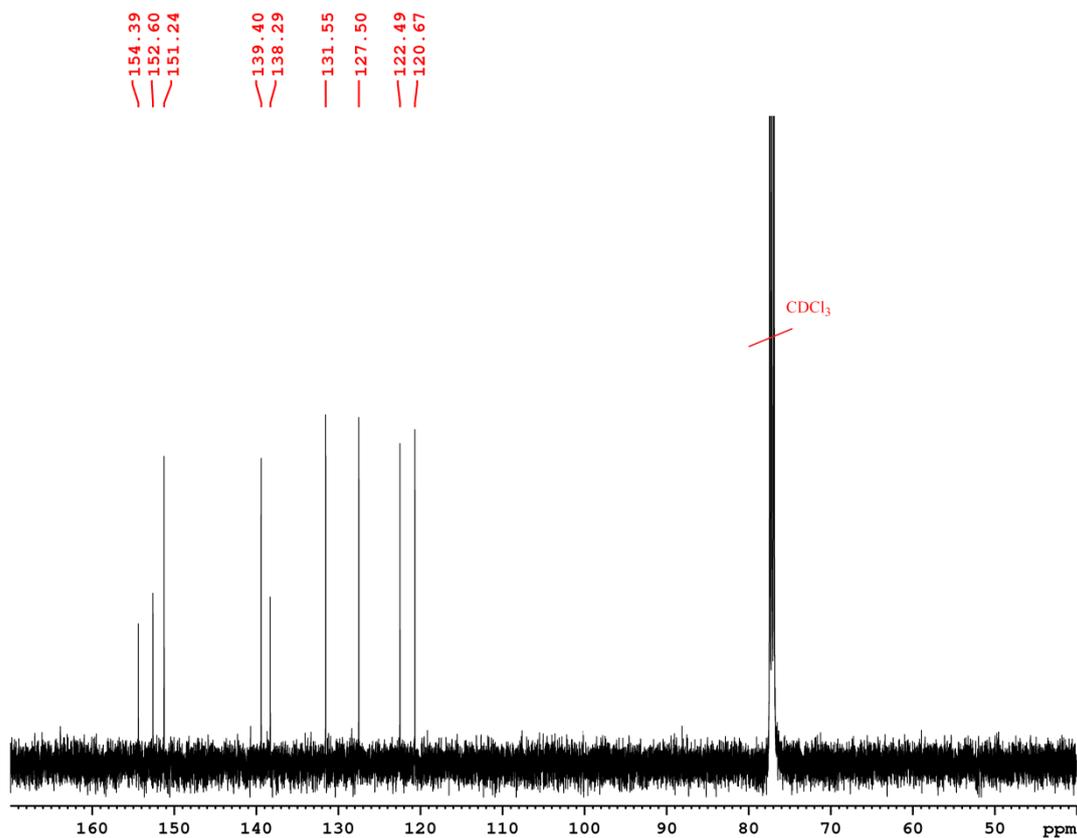
Ausbeute: 0.36 g (88%)

$^1\text{H NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3) δ : 9.37 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H6'/H6''-H5'/H5''}} = 6.3$ Hz, $^4J_{\text{H6'/H6''-H4'/H4''}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{H6'/H6''-H3'/H3''}} = 0.5$ Hz, H6'/H6''-Pyridin), 8.04 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.91 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H4'/H4''-H3'/H3''}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{H4'/H4''-H5'/H5''}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{H4'/H4''-H6'/H6''}} = 1.7$ Hz, H4'/H4''-Pyridin), 7.66 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H3'/H3''-H4'/H4''}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H3'/H3''-H5'/H5''}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{H3'/H3''-H6'/H6''}} = 0.5$ Hz, H3'/H3''-Pyridin), 7.61 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.21 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H5'/H5''-H4'/H4''}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H5'/H5''-H6'/H6''}} = 6.3$ Hz, $^4J_{\text{H5'/H5''-H3'/H3''}} = 1.7$ Hz, H5'/H5''-Pyridin) ppm.



Experimenteller Teil

^{13}C NMR (125.76 MHz, CDCl_3) δ : 154.39 (C2'/C2"-Pyridin), 152.60 (C1/C3-Isoindol), 151.24 (C6'/C6"-Pyridin), 139.40 (C4'/C4"-Pyridin), 138.29 (C5/C6-Isoindol), 131.55 (C4/C7-Isoindol), 127.50 (C3'/C3"-Pyridin), 122.49 (C5'/C5"-Pyridin), 120.67 (C3a/C7a-Isoindol) ppm.



Elementaranalyse (%) :

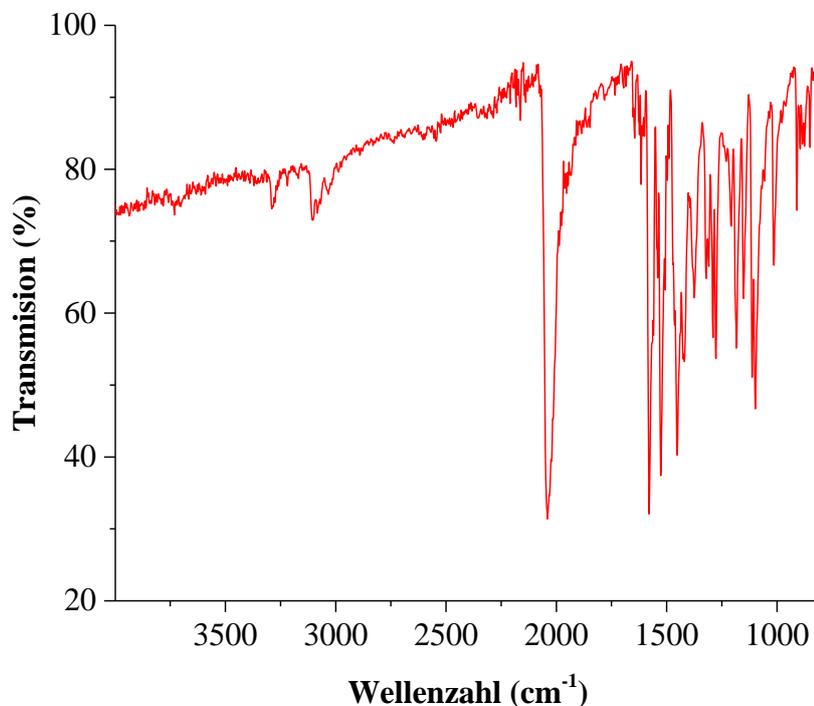
Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{Pd}$	C 48.39	H 2.71	N 25.08
Gefunden	C 48.30	H 3.04	N 25.19

Massenspektrometrie (APCI+, THF, m/z):

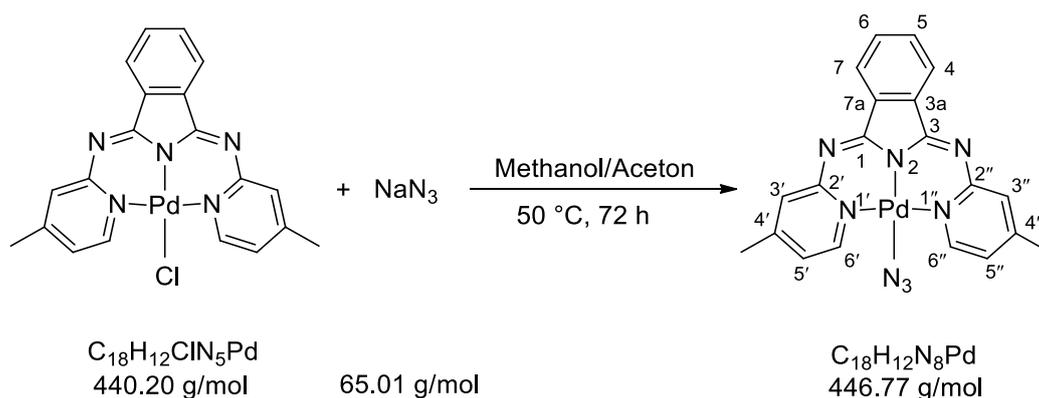
Berechnet: $[\text{M}-\text{N}_3]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 404.0122.

Gefunden: $[\text{M}-\text{N}_3]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 404.0120.

IR (ATR, cm^{-1}): 3295 (w), 3104 (w), 2036 (s, Azid), 1576 (m), 1456 (m), 1286 (m), 1109 (m), 890 (w).



5.2.4.2 Synthese von 1,3-Bis(4-methyl-2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)azid-Komplex



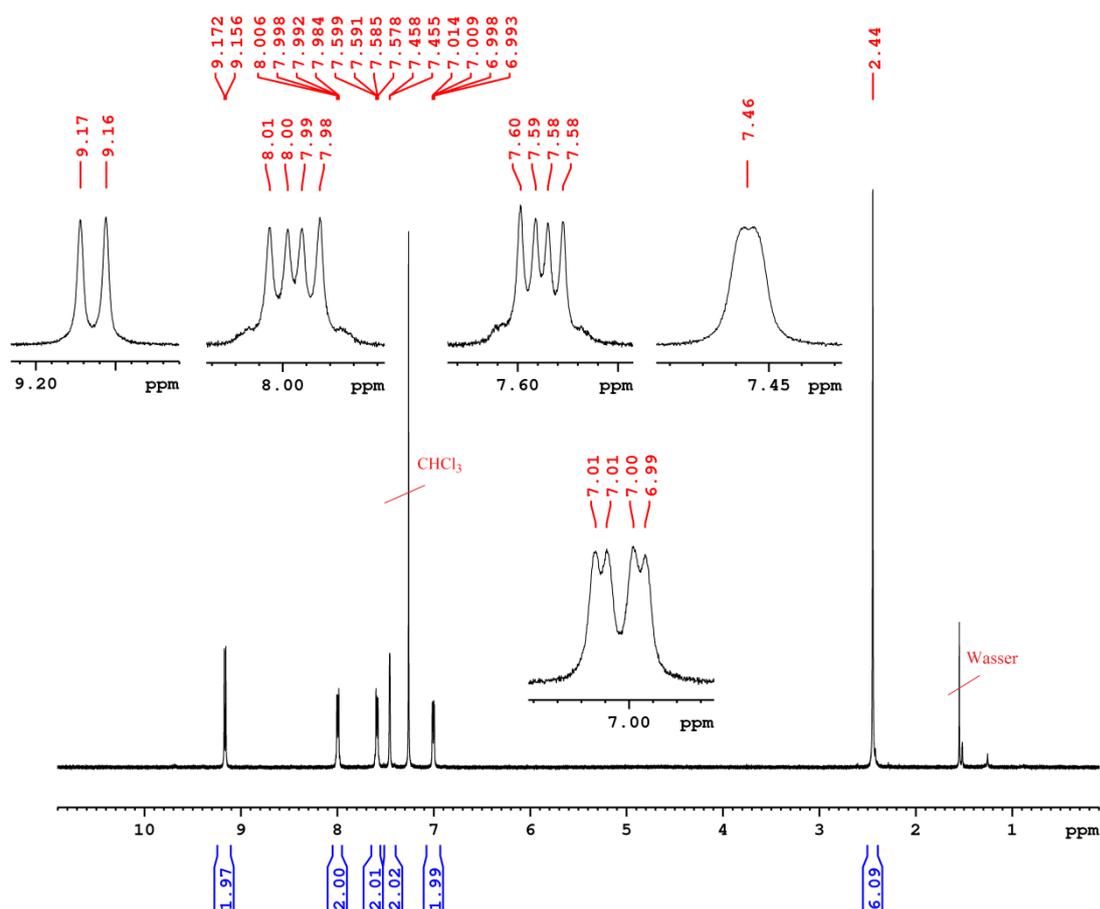
1,3-Bis(4-methyl-2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)chlorid-Komplex (0.07 g, 0.15 mmol) wurde in Aceton (20 mL) gelöst und dann Natriumazid (0.13 g, 1.93 mmol) in Methanol (50 mL) zugegeben. Nach 3 d Rühren unter Stickstoffatmosphäre bei 50 °C wurde der gelbe entstandene Niederschlag abzentrifugiert und gründlich mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt in Chloroform (100 mL) gelöst und die Lösung durch

Experimenteller Teil

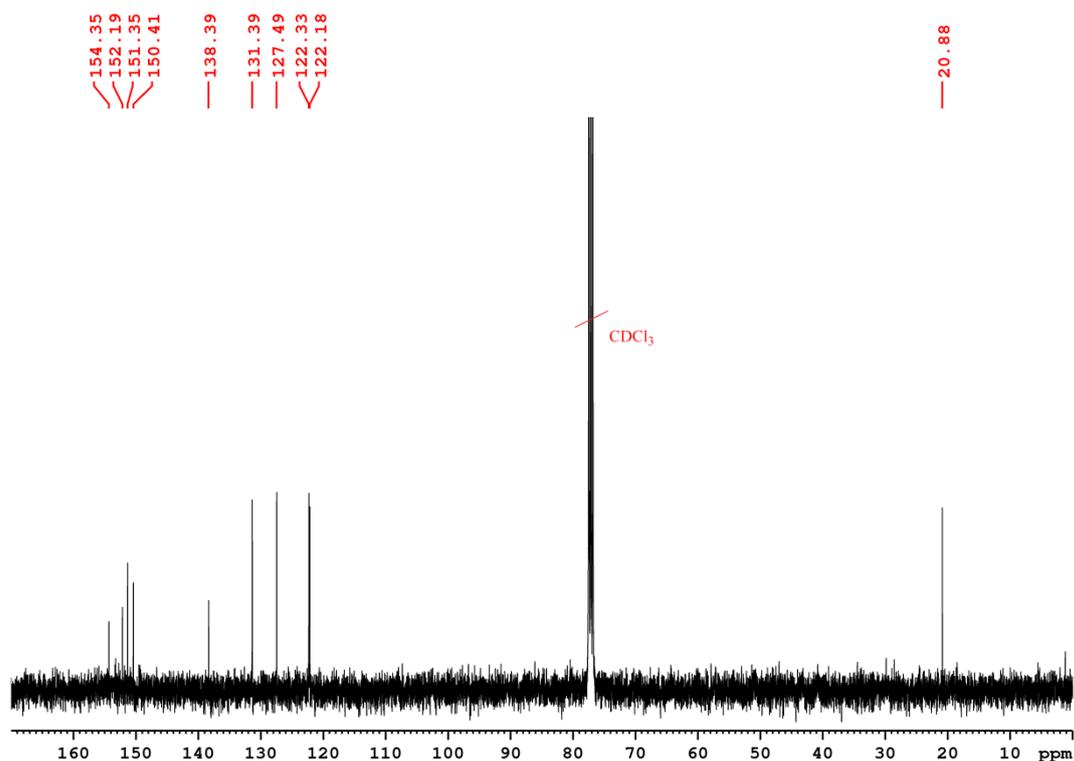
Celite filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelbe Pulver isoliert.

Ausbeute: 0.06 g (86%)

$^1\text{H NMR}$ (400.40 MHz, CDCl_3) δ : 9.16 (d, 2H, $^3J_{\text{H6}'/\text{H6}''-\text{H5}'/\text{H5}''} = 6.4$ Hz, H6'/H6''-Pyridin), 8.00 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.59 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.45 (s, 2H, H3'/H3''-Pyridin), 7.00 (dd, 2H, $^3J_{\text{H5}'/\text{H5}''-\text{H6}'/\text{H6}''} = 6.4$ Hz, $^4J_{\text{H5}'/\text{H5}''-\text{H3}'/\text{H3}''} = 1.9$ Hz, H5'/H5''-Pyridin), 2.44 (s, 6H, CH_3) ppm.



^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 154.35 (C2'/C2''-Pyridin), 152.19 (C1/C3-Isoindol), 151.35 (C6'/C6''-Pyridin), 150.41 (C4'/C4''-Pyridin), 138.39 (C5/C6-Isoindol), 131.39 (C4/C7-Isoindol), 127.49 (C5'/C5''-Pyridin), 122.33 (C3'/C3''-Pyridin), 122.18 (C3a/C7a-Isoindol), 20.88 (CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%) :

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{Pd}$	C 50.59	H 3.40	N 23.60
Gefunden	C 50.62	H 3.61	N 23.34

Massenspektrometrie (APCI+, THF, m/z):

Berechnet:

$[\text{M}-\text{N}_3]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 432.0435.

328.1557 $[\text{L}^2+\text{H}]^+$.

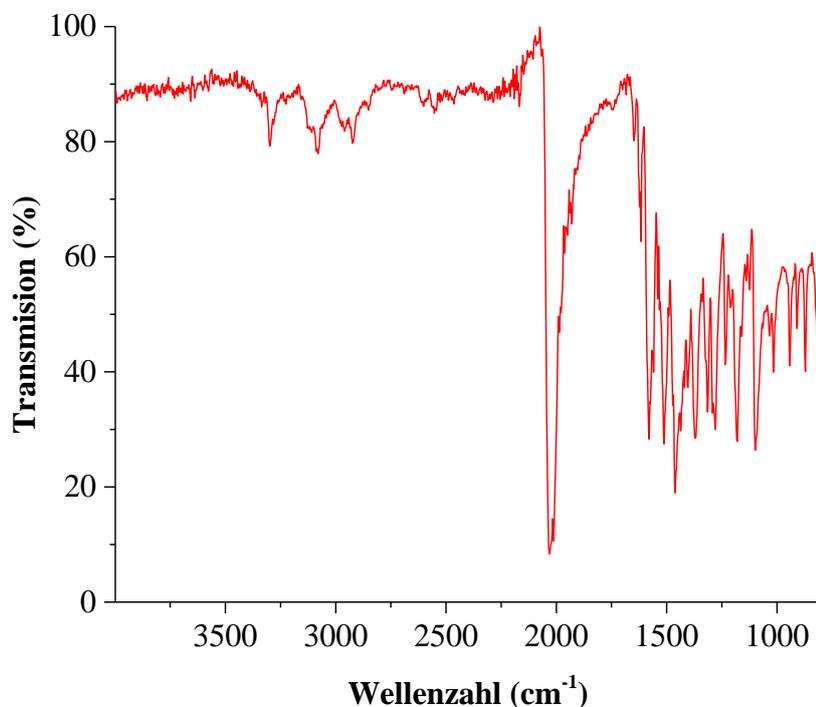
Gefunden:

$[\text{M}-\text{N}_3]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 432.0423.

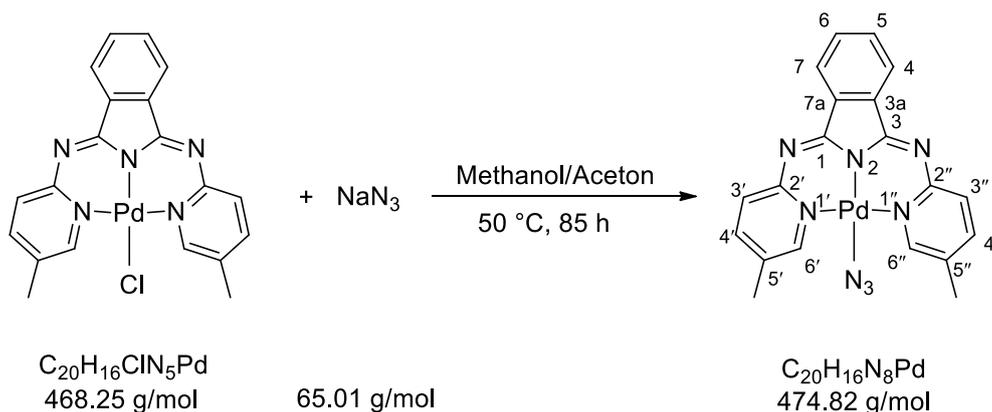
328.1547 $[\text{L}^2+\text{H}]^+$.

Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3298 (w), 3080 (w), 2926 (w), 2030 (s, Azid), 1575 (m), 1463 (m), 1176 (m), 1092 (m), 875 (w).



5.2.4.3 Synthese von 1,3-Bis(5-methyl-2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)azid-Komplex



1,3-Bis(5-methyl-2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)chlorid-Komplex (0.35 g, 0.75 mmol) wurde in einem Gemisch aus Methanol (100 mL) und Aceton (30 mL) gelöst und mit Natriumazid (0.58 g, 8.97 mmol) versetzt. Dann wurde die Mischung unter Stickstoff für 85 h bei 50 °C gerührt. Der entstandene gelb-orange Niederschlag wurde abzentrifugiert und gründlich mit Wasser und Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde

als gelb-oranger Feststoff erhalten. Die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie zeigte, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt um ein Gemisch aus drei verschiedenen Spezies handelt. Daher wird vermutet, dass die beiden Pyridinringen aus der Ebene nach oben und unten schwingen bzw. Torsionswinkel C1-N1-N1-C1 (siehe 3.4.1) sich verändern.

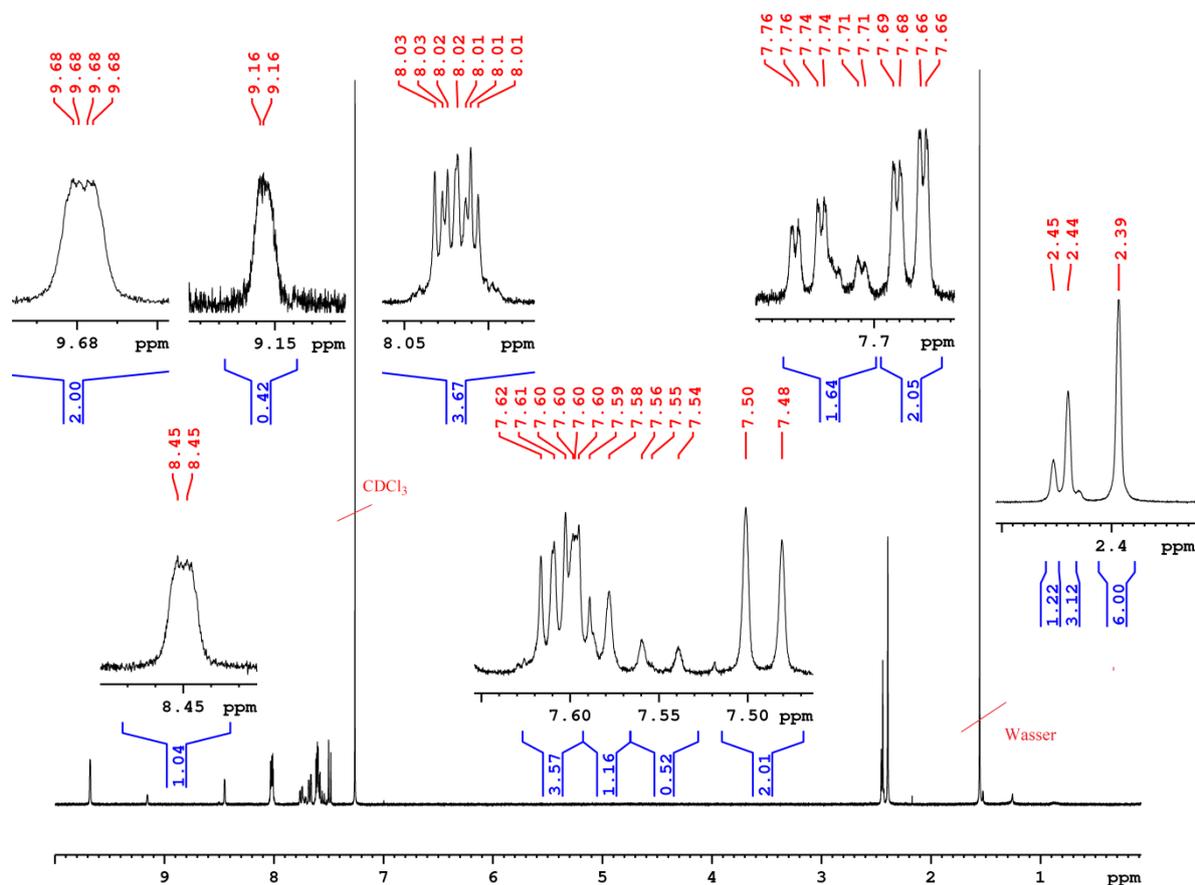
Ausbeute: 0.18 g (50%)

¹H NMR (400.40 MHz, CDCl₃) δ (Produkt 1): 9.68 (m, 2H, H6'/H6"-Pyridin), 8.02 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.67 (dd, 2H, ³J_{H4'/H4"-H3'/H3"} = 8.4 Hz, ⁴J_{H4'/H4"-H6'/H6"} = 1.9 Hz, H4'/H4"-Pyridin), 7.60 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.49 (d, 2H, ³J_{H3'/H3"-H4'/H4"} = 8.3 Hz, H3'/H3"-Pyridin), 2.39 (s, 6H, CH₃) ppm.

δ (Produkt 2): 8.45 (m, 2H, H6'/H6"-Pyridin), 8.02 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.75 (dd, 2H, ³J_{H4'/H4"-H3'/H3"} = 8.0 Hz, ⁴J_{H4'/H4"-H6'/H6"} = 2.0 Hz, H4'/H4"-Pyridin), 7.60 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.58 (d, 2H, ³J_{H3'/H3"-H4'/H4"} = 4.4 Hz, H3'/H3"-Pyridin), 2.44 (s, 6H, CH₃) ppm.

δ (Produkt 3): 9.16 (m, 2H, H6'/H6"-Pyridin), 8.02 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.72 (dd, 2H, ³J_{H4'/H4"-H3'/H3"} = 8.6 Hz, ⁴J_{H4'/H4"-H6'/H6"} = 2.7 Hz, H4'/H4"-Pyridin), 7.60 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.59 (d, 2H, ³J_{H3'/H3"-H4'/H4"} = 8.2 Hz, H3'/H3"-Pyridin), 2.45 (s, 6H, CH₃) ppm.

Experimenteller Teil



Auf Grund der schlechten Löslichkeit des Produktes in gängigen NMR-Lösemitteln konnte keine ^{13}C NMR-Spektrum erhalten werden.

Elementaranalyse (%) :

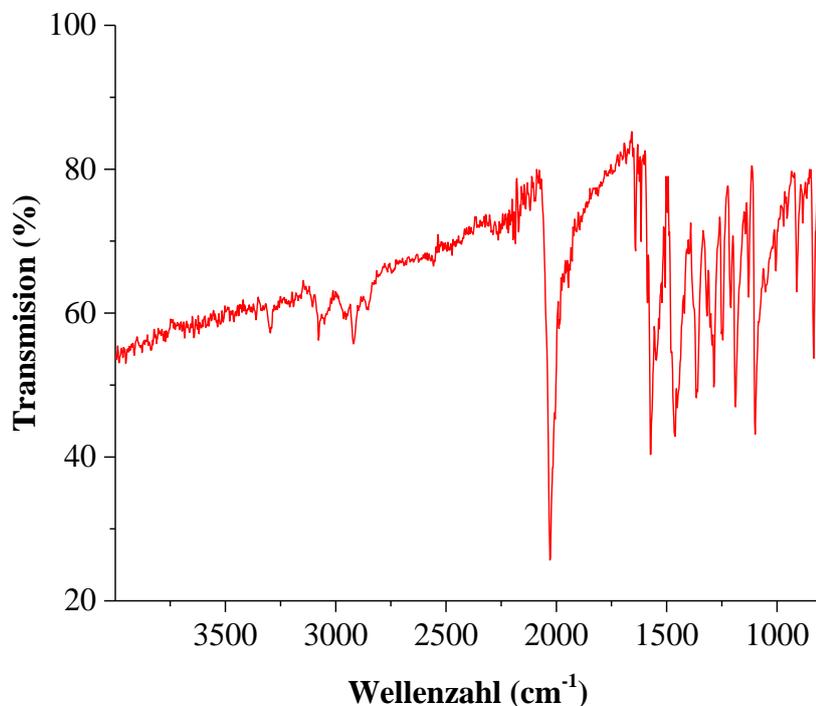
Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{Pd}$	C 50.59	H 3.40	N 23.60
Gefunden für	C 50.41	H 3.42	N 22.85

Massenspektrometrie (ESI+, CH₃OH, m/z):

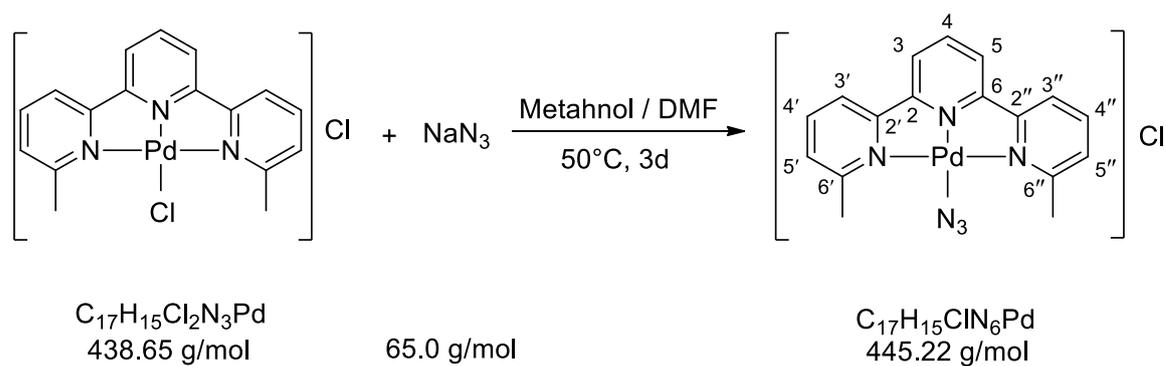
Berechnet: $[\text{M}-\text{N}_3]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 432.0435.

Gefunden: $[\text{M}-\text{N}_3]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 432.0427.

IR (ATR, cm^{-1}): 3082 (w), 2914 (w), 2028 (s, Azid), 1569 (m), 1464 (m), 1283 (m), 1101 (m), 837 (m).



5.2.4.4 Synthese von 6',6''-Dimethyl-2',2:6,2''-terpyridinpalladium(II)azid-Komplex



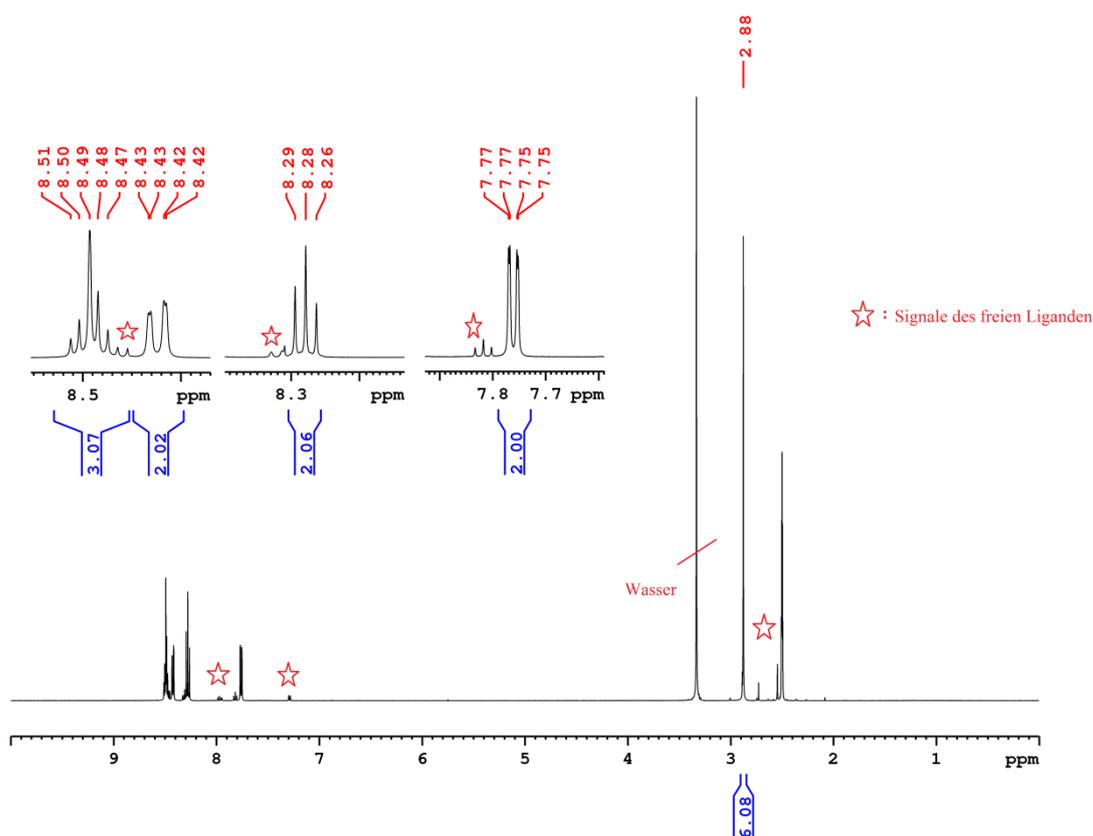
Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde 6',6''-Dimethyl-2',2:6,2''-terpyridinpalladium(II)chlorid-Komplex (0.15 g, 0.34 mmol) in Dimethylformamid (20 mL) und mit Natriumazid (0.27 g, 4.10 mmol) versetzt. Dann wurde die Reaktionsmischung 72 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mehrmals mit Wasser und Aceton gewaschen. Dann wurde das Produkt

Experimenteller Teil

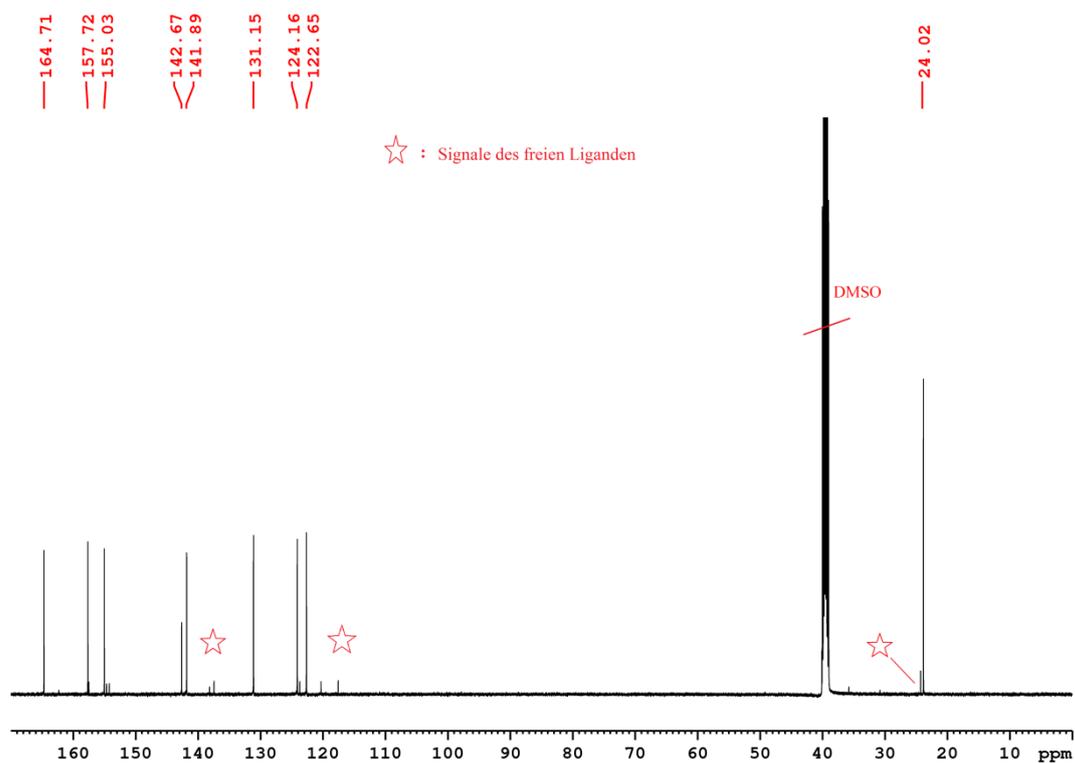
im Vakuum getrocknet und ein brauner Feststoff erhalten. Dieses ist jedoch nur in DMSO löslich. In diesem Lösemittel zersetzt sich das Produkt teilweise wieder unter Freisetzung des Liganden, sodass keine sauberen NMR-Spektren erhalten werden konnten. Es sind daher nur die NMR-Signale des intakten Komplexes aufgeführt.

Ausbeute: 0.09 g (58%)

^1H NMR (500.13 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.49 (m, 3H, Signalüberlagerung von H3/H5 und H4), 8.42 (dd, 1H, $^3J_{\text{H3'/H3''-H4'/H4''}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H3'/H3''-H5'/H5''}} = 1.0$ Hz, H3'/H3''), 8.28 (t, 2H, $^3J_{\text{H4'/H4''-H3'/H3''}, \text{H5'/H5''}} = 7.8$ Hz, H4'/H4''), 7.76 (dd, 2H, $^3J_{\text{H5'/H5''-H4'/H4''}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H5'/H5''-H3'/H3''}} = 1.2$, H5'/H5''), 2.88 (s, 6H, CH_3) ppm.



^{13}C NMR (125.76 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.71(C6'/6"), 157.72 (C2/C6), 155.03 (C2'/C2"), 142.67 (C4), 141.89 (C4'/C4"), 131.15 (C5'/5"), 124.16 (C3/C5), 122.65 (C3'/C3"), 24.02 (CH₃) ppm.



Massenspektrometrie (ESI⁺, CH₃OH, m/z):

Berechnet:

[M-Cl]⁺ für ^{106}Pd -Isotopomer: 409.0388.

262.1339 [L⁵+H]⁺.

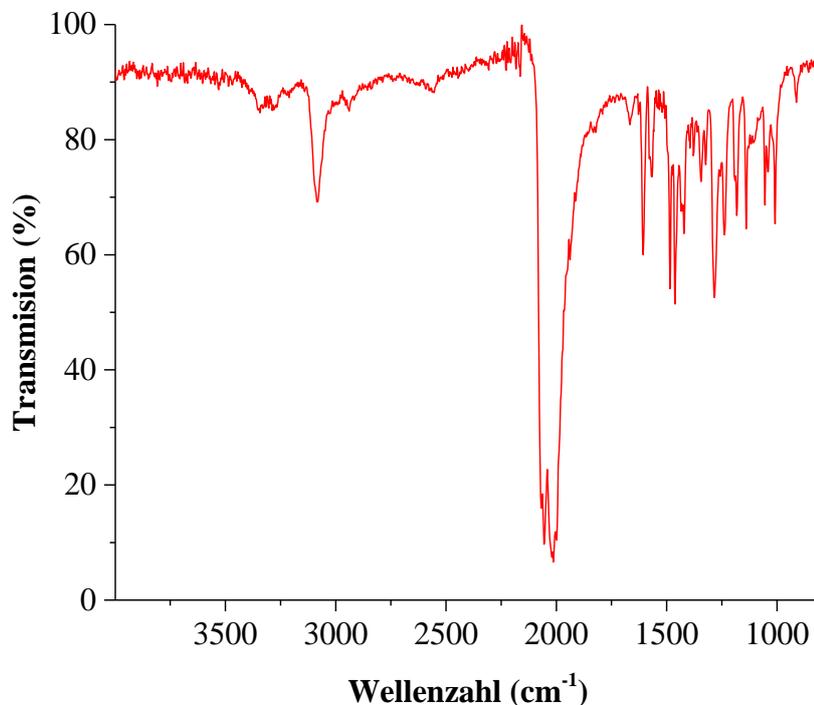
Gefunden:

[M-Cl]⁺ für ^{106}Pd -Isotopomer: 409.0385.

262.1337 [L⁵+H]⁺.

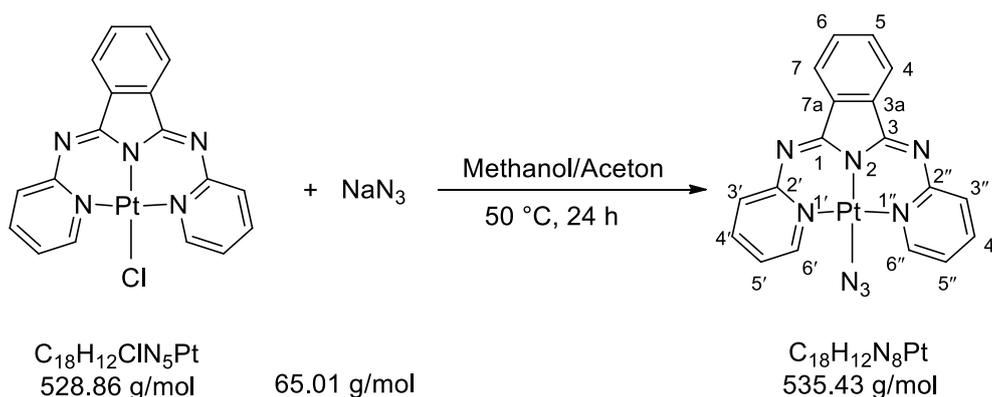
Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3360 (w), 3088 (m), 2022 (s, Azid, gespalten), 1597 (w), 1464 (w), 1283 (w), 1136 (w), 1004 (w).



5.2.5 Synthese der Platin(II)azid-Komplexe

5.2.5.1 Synthese von 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolinplatin(II)azid-Komplex

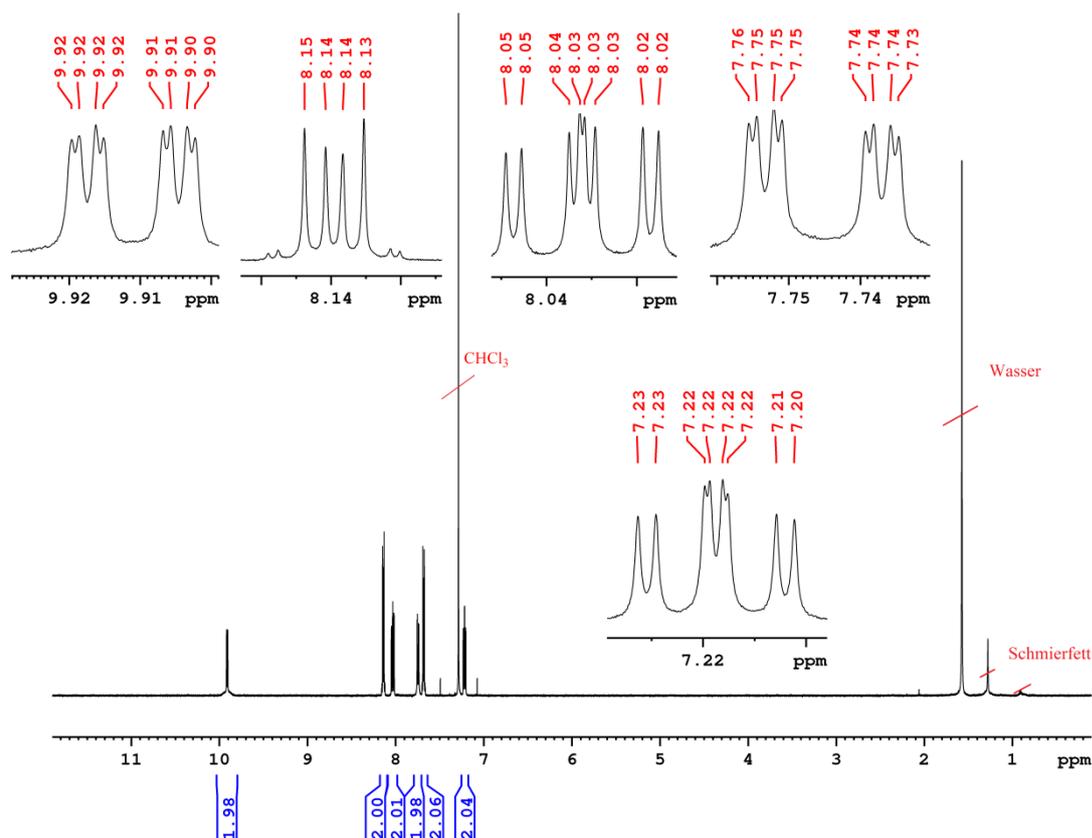


1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolinplatin(II)chlorid-Komplex (0.04 g, 0.07 mmol) wurde in einem Gemisch aus Methanol (30 mL) und Aceton (20 mL) gelöst. Dann wurde Natriumazid (0.05g, 0.79 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung unter Stickstoff 24 h bei 50 °C gerührt. Der entstandene orange Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser (30 mL) und

Diethylether (10 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt in Chloroform (200 mL) gelöst und sehr feiner schwarzen Niederschlags durch Celite abfiltriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer trockengezogen und das Produkt im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde ein oranger Feststoff erhalten.

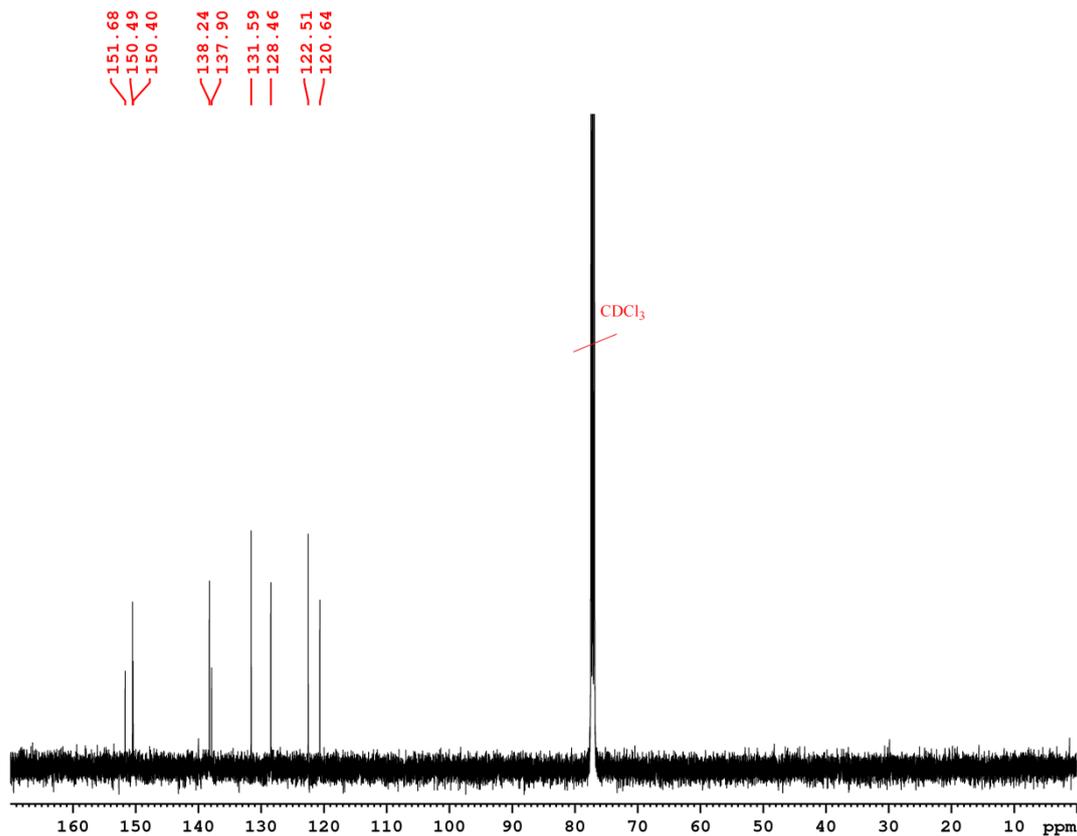
Ausbeute: 0.03 g (93%)

^1H NMR (500.13 MHz, CDCl_3) δ : 9.92 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H6'/H6''-H5'/H5''}} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{H6'/H6''-H4'/H4''}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{H6'/H6''-H3'/H3''}} = 0.5$ Hz H6'/H6''-Pyridin), 8.14 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 8.03 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H4'/H4''-H3'/H3''}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{H4'/H4''-H5'/H5''}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{H4'/H4''-H6'/H6''}} = 1.7$ Hz, H4'/H4''-Pyridin), 7.74 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H3'/H3''-H4'/H4''}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H3'/H3''-H5'/H5''}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{H3'/H3''-H6'/H6''}} = 0.5$ Hz, H3'/H3''-Pyridin), 7.68 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.22 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H5'/H5''-H4'/H4''}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H5'/H5''-H6'/H6''}} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{H5'/H5''-H3'/H3''}} = 1.7$ Hz, H5'/H5''-Pyridin) ppm.



Experimenteller Teil

^{13}C NMR (125.76 MHz, CDCl_3) δ : 151.68 (C2'/C2''-Pyridin), 150.49 (C1/C3-Isoindol), 150.40 (C6'/C6''-Pyridin), 138.24 (C4'/C4''-Pyridin), 137.90 (C5/C6-Isoindol), 131.59 (C4/C7-Isoindol), 128.46 (C3'/C3''-Pyridin), 122.51 (C5'/C5''-Pyridin), 120.64 (C3a/C7a-Isoindol) ppm.



Elementaranalyse (%) :

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{Pt}$	C 40.38	H 2.26	N 20.93
Gefunden	C 40.93	H 2.58	N 20.51

Massenspektrometrie (APCI+, THF, m/z):

Berechnet:

$[\text{M}+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 536.0905.

$[\text{M}-\text{N}_3]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 493.0735.

Gefunden:

$[\text{M}+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 536.0909.

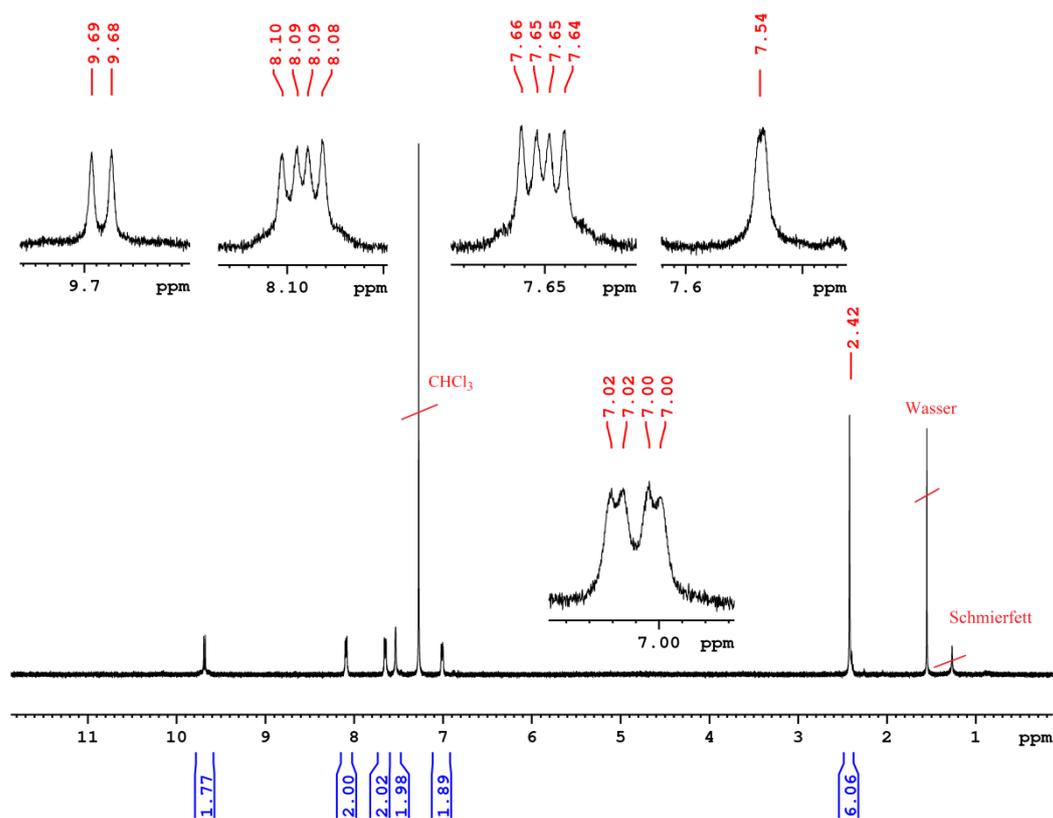
$[\text{M}-\text{N}_3]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 493.0728.

Experimenteller Teil

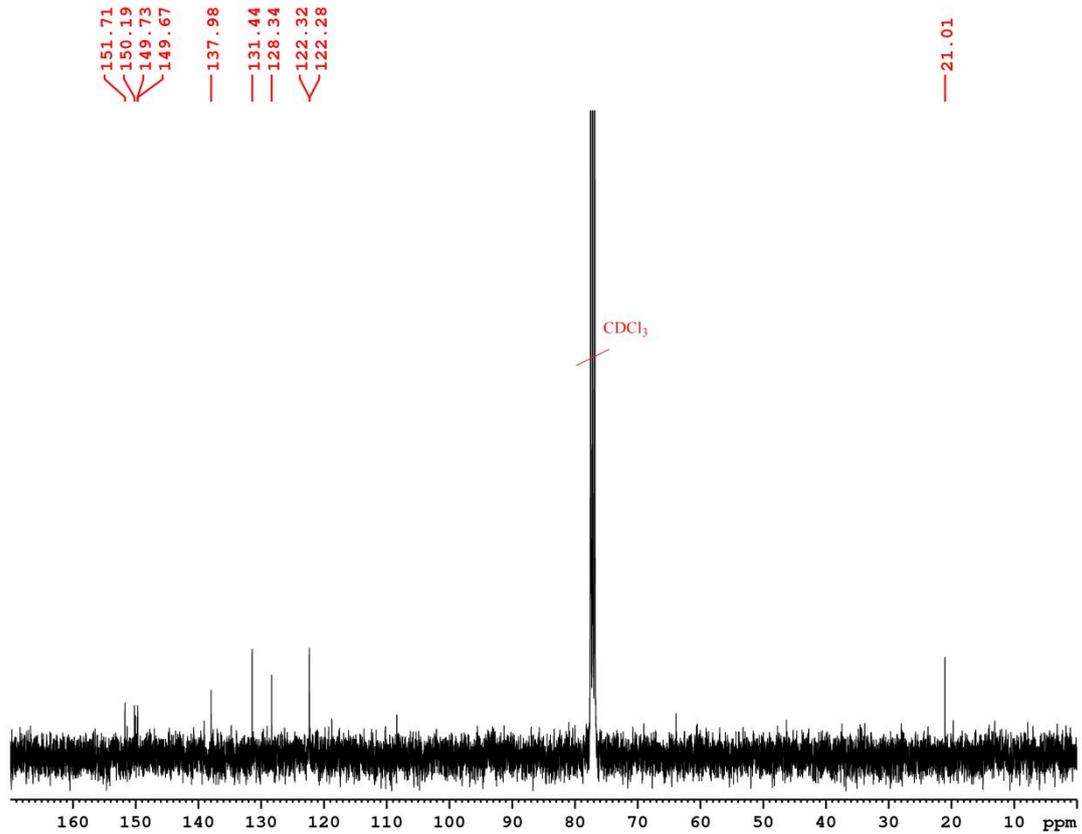
Celite filtriert um einen feinen schwarzen Niederschlag zu entfernen. Dann wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet. Es wurde ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.16 g (91%)

$^1\text{H NMR}$ (400.40 MHz, CDCl_3) δ : 9.68 (d, 2H, $^3J_{\text{H6}'/\text{H6}''-\text{H5}'/\text{H5}''} = 6.5$ Hz, H6'/H6''-Pyridin), 8.09 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.65 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.54 (s, 2H, H3'/H3''-Pyridin), 7.01 (dd, 2H, $^3J_{\text{H5}'/\text{H5}''-\text{H6}'/\text{H6}''} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{H5}'/\text{H5}''-\text{H3}'/\text{H3}''} = 2.0$ Hz, H5'/H5''-Pyridin), 2.42 (s, 6H, CH_3) ppm.



$^{13}\text{C NMR}$ (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 151.71 ($\text{C2}'/\text{C2}''$ -Pyridin), 150.19 ($\text{C1}/\text{C3}$ -Isoindol), 149.73 ($\text{C6}'/\text{C6}''$ -Pyridin), 149.67 ($\text{C4}'/\text{C4}''$ -Pyridin), 137.98 ($\text{C5}/\text{C6}$ -Isoindol), 131.44 ($\text{C4}/\text{C7}$ -Isoindol), 128.34 ($\text{C5}'/\text{C5}''$ -Pyridin), 122.32 ($\text{C3}'/\text{C3}''$ -Pyridin), 122.28 ($\text{C3a}/\text{C7a}$ -Isoindol), 21.09 (CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%) :

Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ N ₈ Pt	C 42.63	H 2.86	N 18.89
Gefunden	C 42.43	H 2.99	N 19.41

Massenspektrometrie (APCI+, CH₃OH, m/z):

Berechnet:

[M-N₃]⁺ für ¹⁹⁵Pt-Isotopomer: 521.1048.

[M+CH₃OH]⁺ für ¹⁹⁵Pt-Isotopomer: 553.1310.

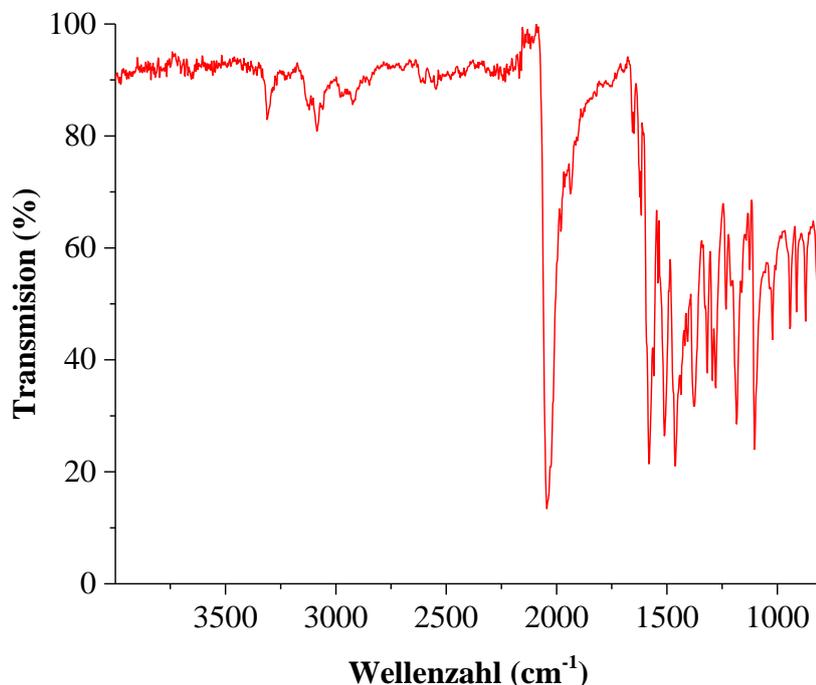
Gefunden:

[M-N₃]⁺ für ¹⁹⁵Pt-Isotopomer: 521.1040.

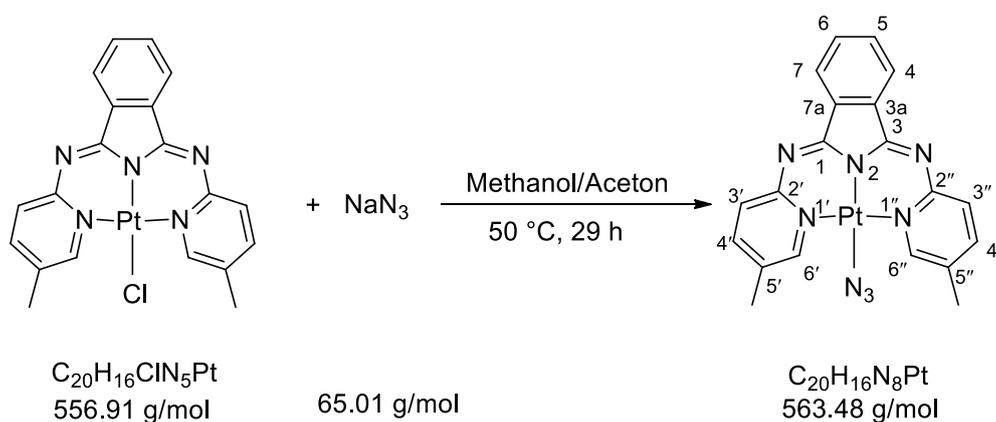
[M+CH₃OH]⁺ für ¹⁹⁵Pt-Isotopomer: 553.1300.

Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3311 (w), 3120 (br), 2055 (s, Azid), 1586 (m), 1532 (m), 1280 (w), 1111 (m), 867 (w).



5.2.5.3 Synthese von 1,3-Bis(5-methyl-2-pyridylimino)isoindolinplatin(II)azid-Komplex



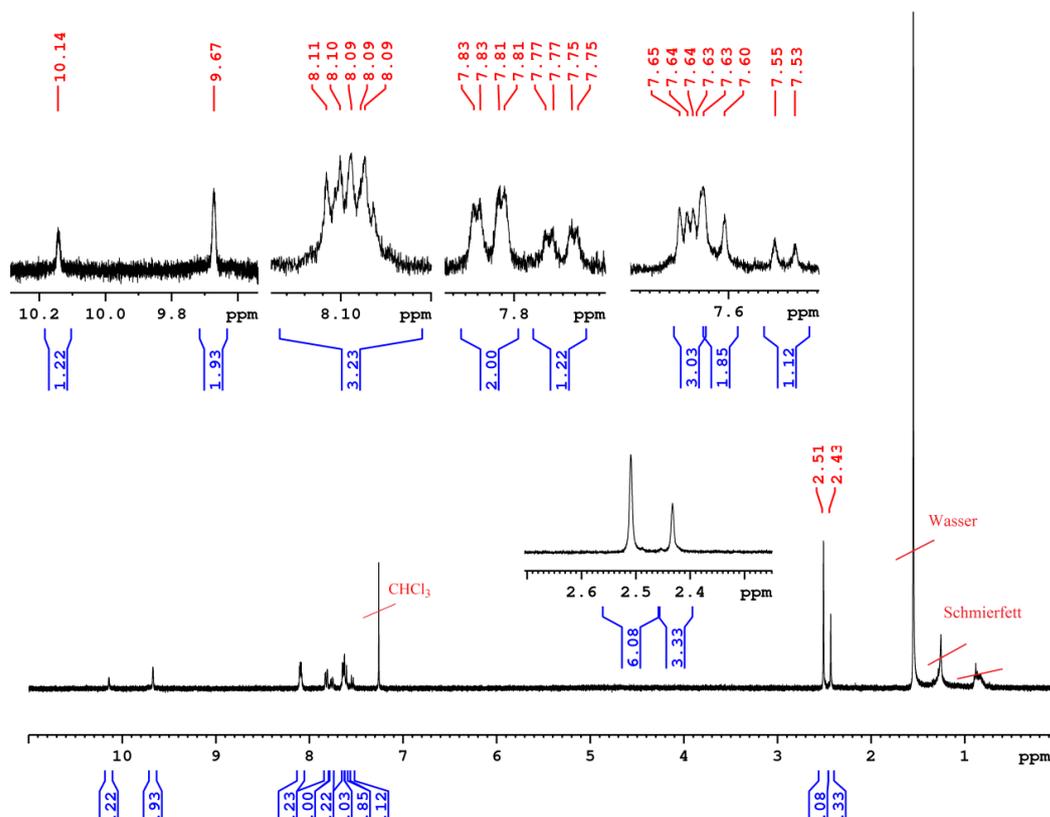
1,3-Bis(5-methyl-2-pyridylimino)isoindolinplatin(II)chlorid-Komplex (0.06 g, 0.11 mmol) und Natriumazid (0.08 g, 1.29 mmol) wurden in einem Gemisch aus Methanol (40 mL) und Aceton (25 mL) gelöst und 29 h bei 50 °C gerührt. Der entstandene orange-rote Niederschlag wurde abfiltriert mit Wasser und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurde ein orange-roter Feststoff isoliert. Die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

zeigte, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt um ein Gemisch aus zwei verschiedenen Spezies handelt. Daher wird vermutet, dass die beiden Pyridinringen aus der Ebene nach oben und unten schwingen bzw. Torsionswinkel C1-N1-N1-C1 (siehe 3.4.1) sich verändern.

Ausbeute: 0.03 g (51%)

$^1\text{H NMR}$ (400.40 MHz, CDCl_3) δ (Verbindung 1): 9.67 (s, 2H, H6'/H6''-Pyridin), 8.09 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.82 (dd, 2H, $^3J_{\text{H4'/H4''-H3'/H3''}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H4'/H4''-H6'/H6''}} = 1.9$ Hz, H4'/H4''-Pyridin), 7.64 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.61 (d, 2H, $^3J_{\text{H3'/H3''-H4'/H4''}} = 8.4$ Hz, H3'/H3''-Pyridin), 2.51 (s, 6H, CH_3) ppm.

δ (Verbindung 2): 10.14 (s, 2H, H6'/H6''-Pyridin), 8.09 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.76 (dd, 2H, $^3J_{\text{H4'/H4''-H3'/H3''}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{H4'/H4''-H6'/H6''}} = 2.3$ Hz, H4'/H4''-Pyridin), 7.64 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.54 (d, 2H, $^3J_{\text{H3'/H3''-H4'/H4''}} = 8.1$ Hz, H3'/H3''-Pyridin), 2.43 (s, 6H, CH_3) ppm.



Auf Grund der sehr schlechten Löslichkeit des Produktes in gängigen NMR-Lösemitteln konnte keine $^{13}\text{C NMR}$ -Spektren erhalten werden.

Experimenteller Teil

Elementaranalyse (%) :

Berechnet für C₂₀H₁₆N₈Pt C 42.63 H 2.86 N 18.89

Gefunden C 42.36 H 3.10 N 19.62

Massenspektrometrie (APCI+, CH₃OH, m/z):

Berechnet:

[M-N₃]⁺ für ¹⁹⁵Pt-Isotopomer: 521.1048.

[M-N₃+CH₃OH]⁺ für ¹⁹⁵Pt-Isotopomer: 553.1310.

328.1557 [L³+H]⁺.

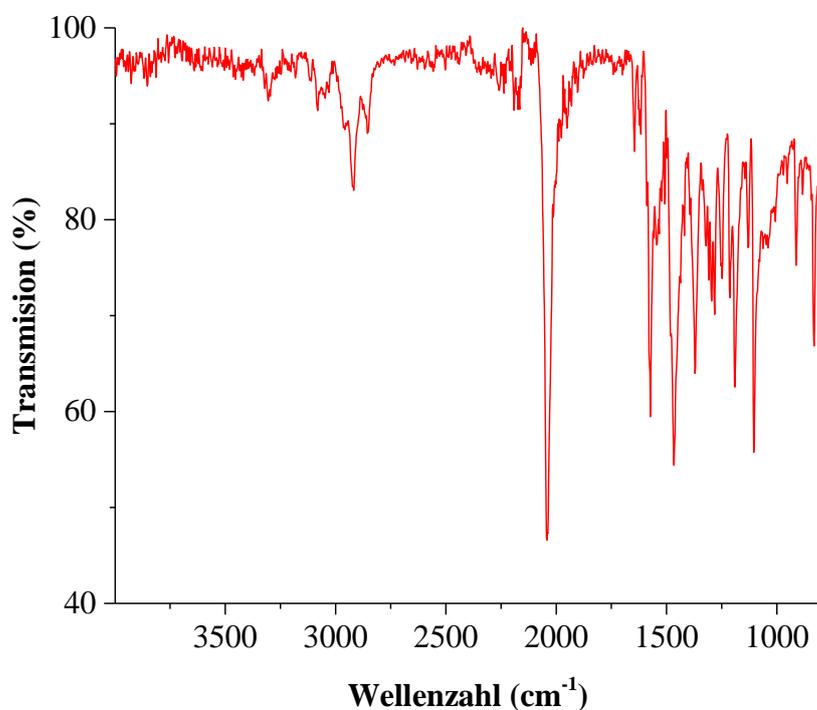
Gefunden:

[M-N₃]⁺ für ¹⁹⁵Pt-Isotopomer: 521.1047.

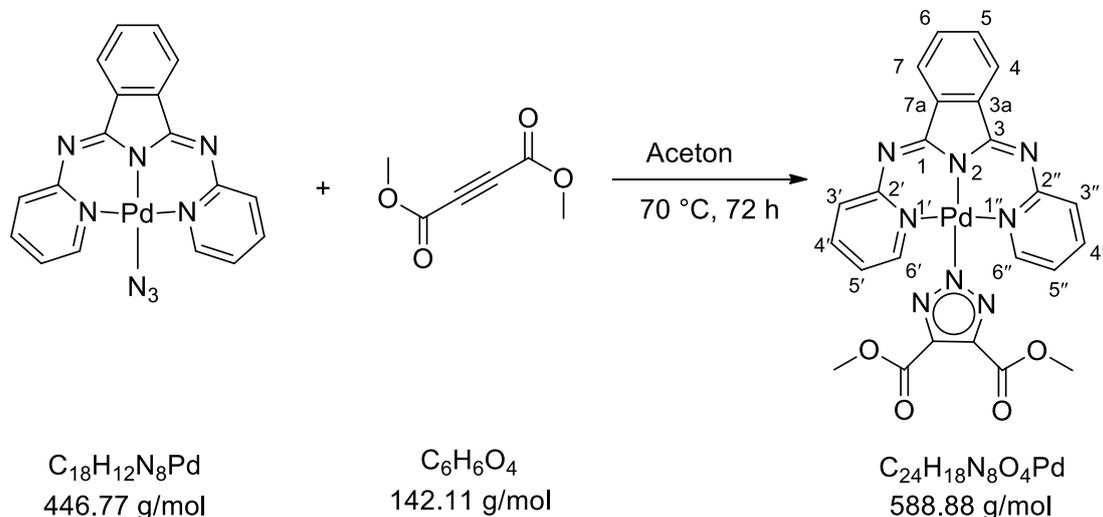
[M-N₃+CH₃OH]⁺ für ¹⁹⁵Pt-Isotopomer: 553.1308.

328.1553 [L³+1+H]⁺.

IR (ATR, cm⁻¹): 3077 (w), 2912 (br), 2052 (s, Azid), 1570 (m), 1460 (m), 185 (w), 1109 (m), 828 (w).



5.2.6 iClick-Reaktionen der Palladium(II)azid-Komplexe mit DMAD

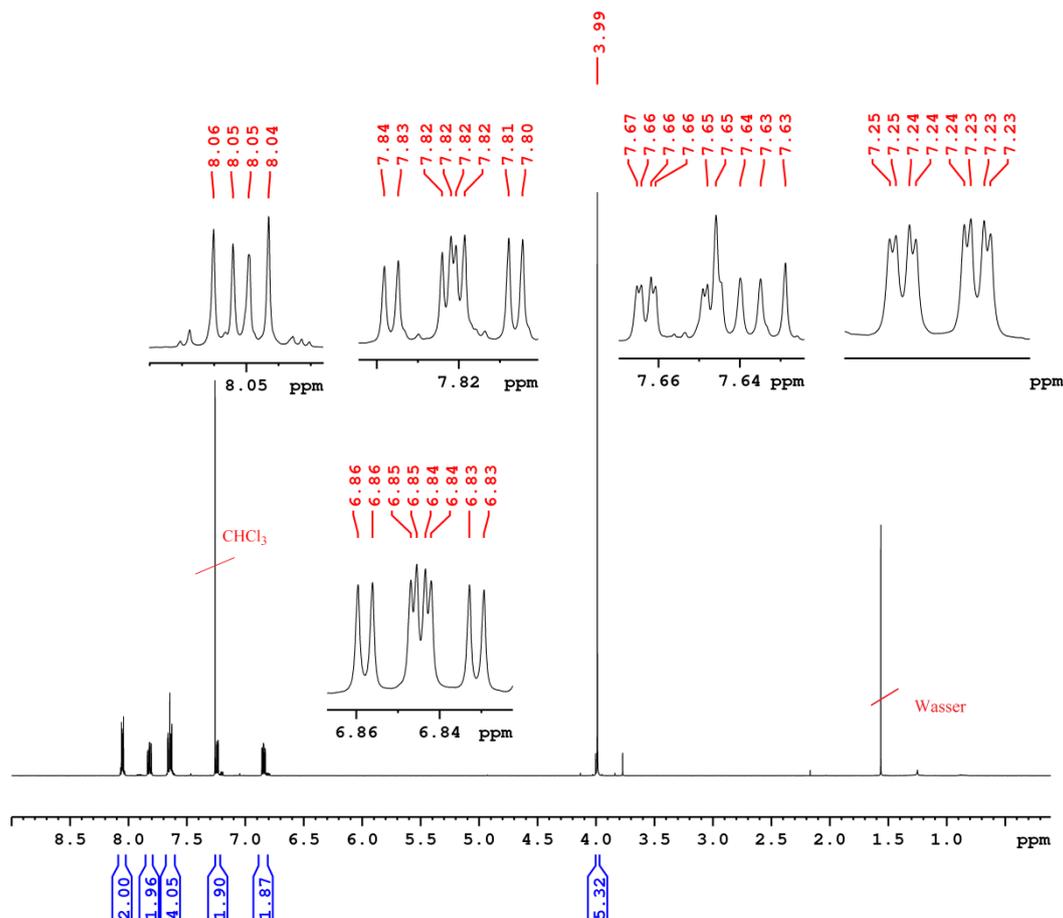
5.2.6.1 Synthese von $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^1)]$ 

1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)azid-Komplex (0.06 g, 0.13 mmol) und Dimethylacetylendicarboxylat (0.05 mL, 55.42 mg, 0.39 mmol) wurden unter Stickstoff in Aceton (45 mL) suspendiert und 72 h bei 70 °C gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit Aceton (10 mL) und Diethylether (10 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in Chloroform (100 mL) gelöst und ein sehr feiner schwarzer Niederschlag durch Celite abfiltriert. Nach Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wurde der gelbe erhaltene Feststoff im Vakuum getrocknet.

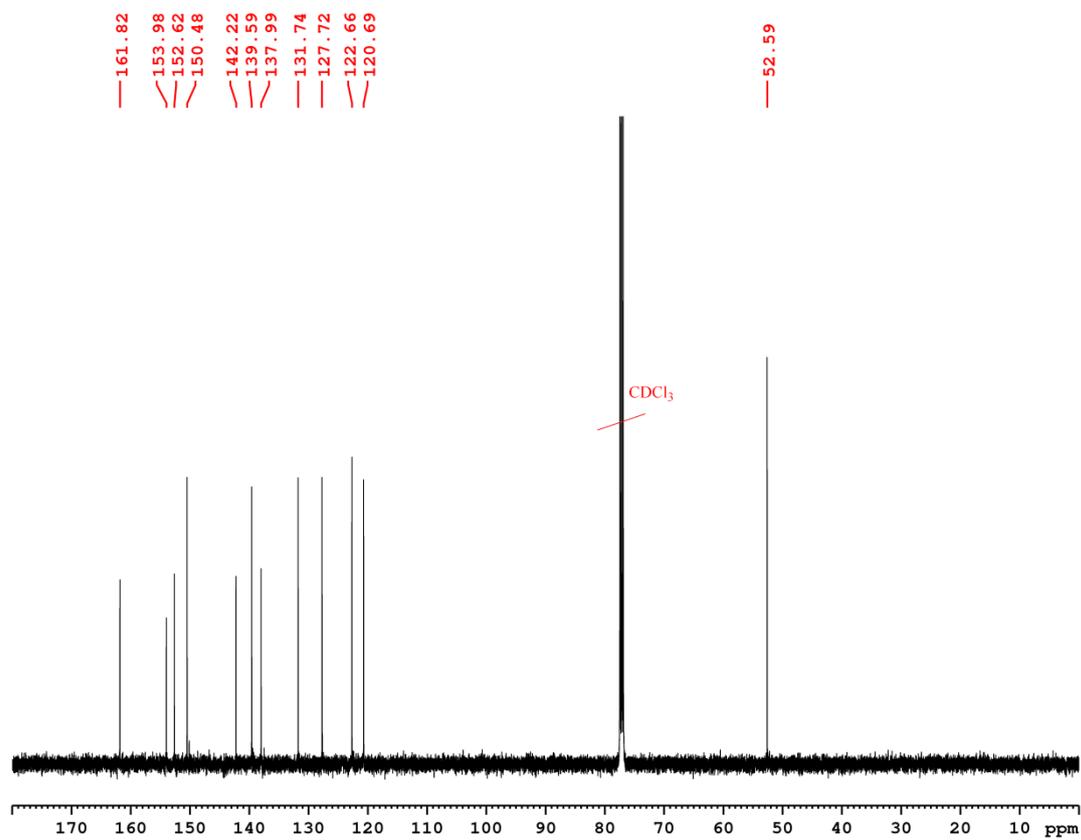
Ausbeute: 0.05 g (65%)

Experimenteller Teil

^1H NMR (500.13 MHz, CDCl_3) δ : 8.05 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.82 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H4'/H4''-H3'/H3''}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{H4'/H4''-H5'/H5''}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{H4'/H4''-H6'/H6''}} = 1.7$ Hz, H4'/H4''-Pyridin), 7.66 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H3'/H3''-H4'/H4''}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H3'/H3''-H5'/H5''}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{H3'/H3''-H6'/H6''}} = 0.5$ Hz, H3'/H3''-Pyridin), 7.63 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.24 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H6'/H6''-H5'/H5''}} = 6.3$ Hz, $^4J_{\text{H6'/H6''-H4'/H4''}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{H6'/H6''-H3'/H3''}} = 0.5$ Hz, H6'/H6''-Pyridin), 6.84 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H5'/H5''-H4'/H4''}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H5'/H5''-H6'/H6''}} = 6.3$ Hz, $^4J_{\text{H5'/H5''-H3'/H3''}} = 1.7$ Hz, H5'/H5''-Pyridin), 3.99 (s, 6H, CH_3) ppm.



^{13}C NMR (125.76 MHz, CDCl_3) δ : 161.82 (C2'/C2'' -Pyridin), 153.98 (CO), 152.62 (C1/C3 -Isoindol), 150.48 (C6'/C6'' -Pyridin), 142.22 (N_3C_2), 139.59 (C4'/C4'' -Pyridin), 137.99 (C5/C6 -Isoindol), 131.74 (C4/C7 -Isoindol), 127.72 (C3'/C3'' -Pyridin), 122.66 (C3a/C7a -Isoindol), 120.69 (C5'/C5'' -Pyridin), 52.59 (CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für C ₂₄ H ₁₈ N ₈ O ₄ Pd	C 48.95	H 3.08	N 19.03
Gefunden	C 48.66	H 3.08	N 19.19

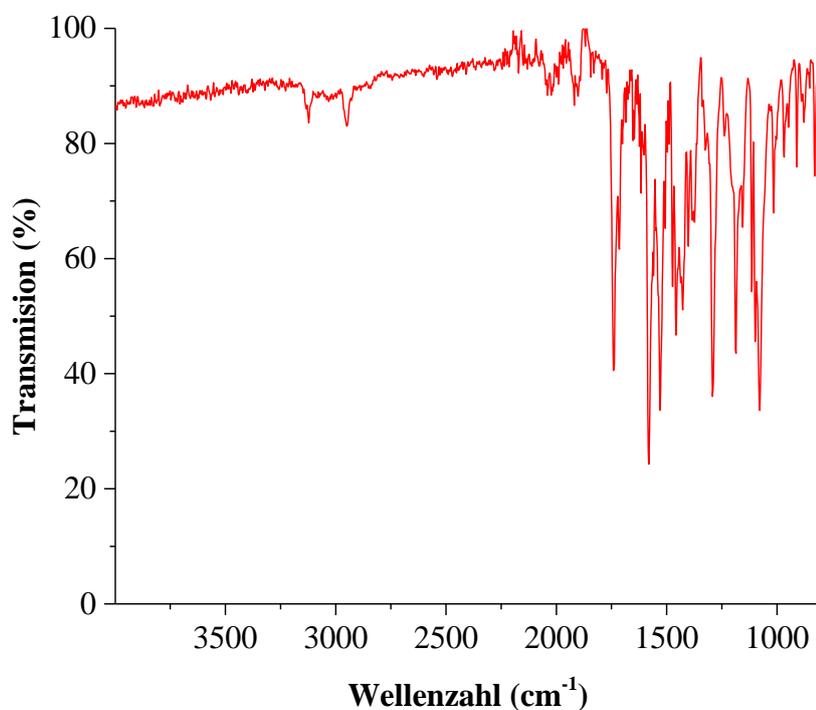
Massenspektrometrie (APCI+, THF, *m/z*):

Berechnet: [M+H]⁺ für ¹⁰⁶Pd-Isotopomer: 589.0559.

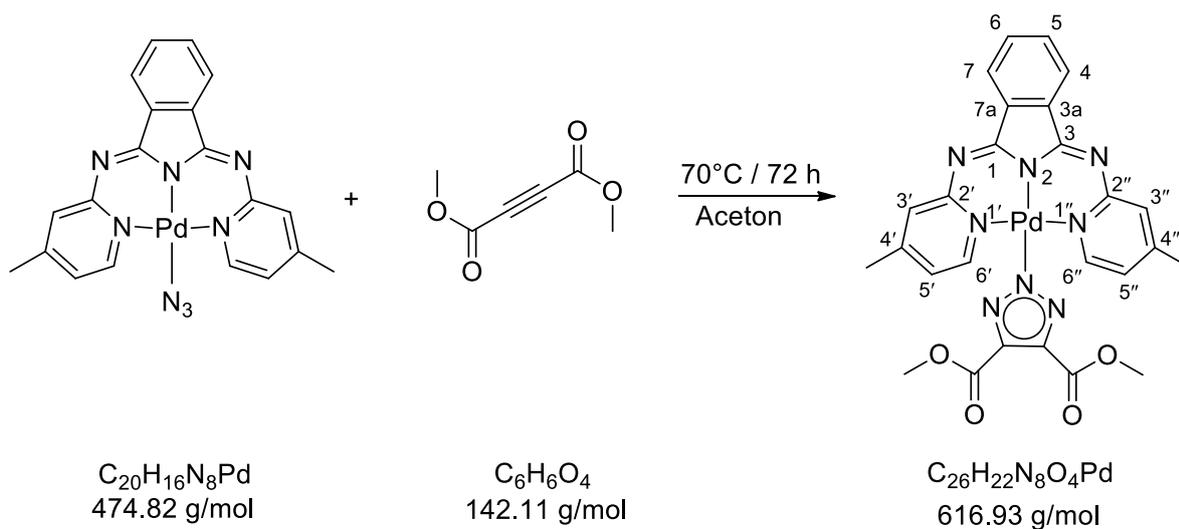
Gefunden: [M+H]⁺ für ¹⁰⁶Pd-Isotopomer: 589.0556.

Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3128 (w), 2952 (m), 1743 (m), 1581 (m), 1532 (m), 1291 (m), 1185 (m), 832 (w).



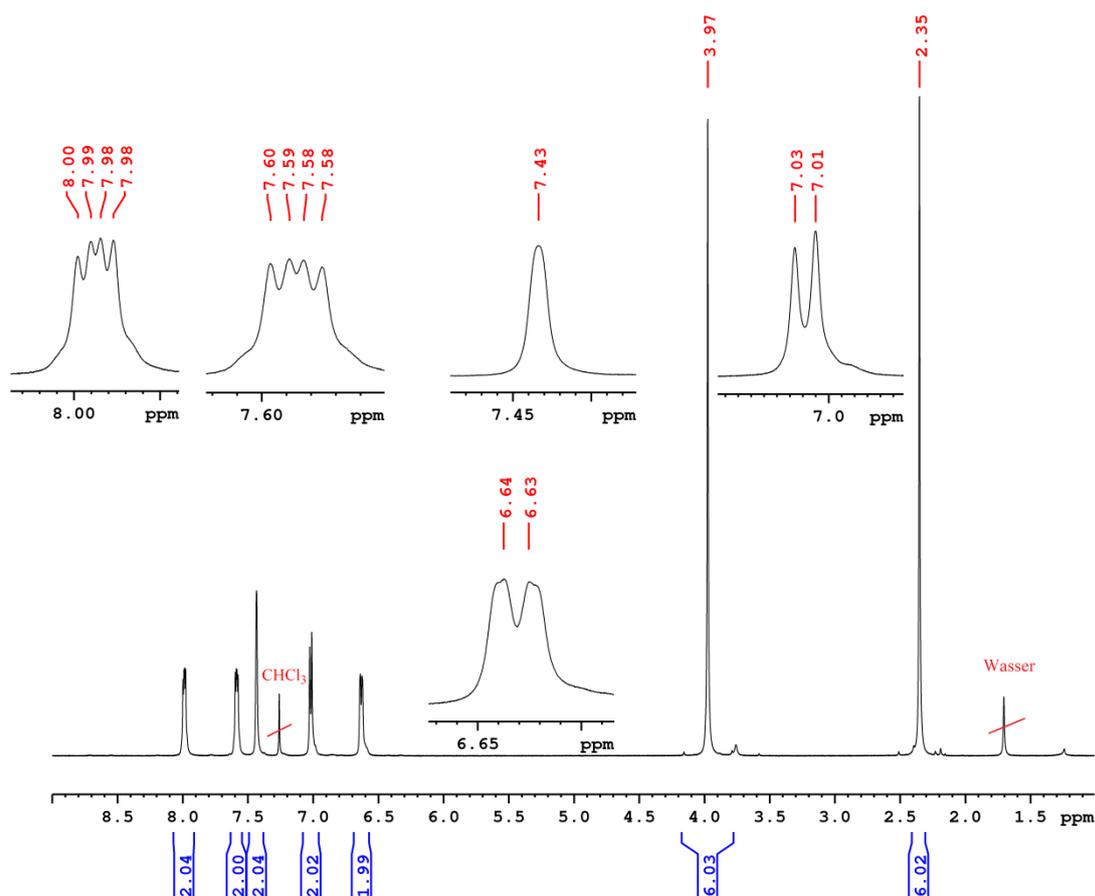
5.2.6.2 Synthese von $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^2)]$



Unter Stickstoff wurde 1,3-Bis(4-methyl-2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)azid-Komplex (0.05 g, 0.11 mmol) in Aceton (35 mL) vorgelegt und mit Dimethylacetylendicarboxylat (0.05 mL, 55.42 mg, 0.05 mL) versetzt. Nach 72 h Rühren bei 50 °C wurde der erhaltene gelbe Niederschlag abzentrifugiert und mit Aceton (10 mL) und *n*-Pentan (20 mL) gewaschen. Das Produkt wurde dann in Chloroform (100 mL) gelöst und die Lösung durch Celite filtriert, das Filtrat im Vakuum vom Lösemittel befreit und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

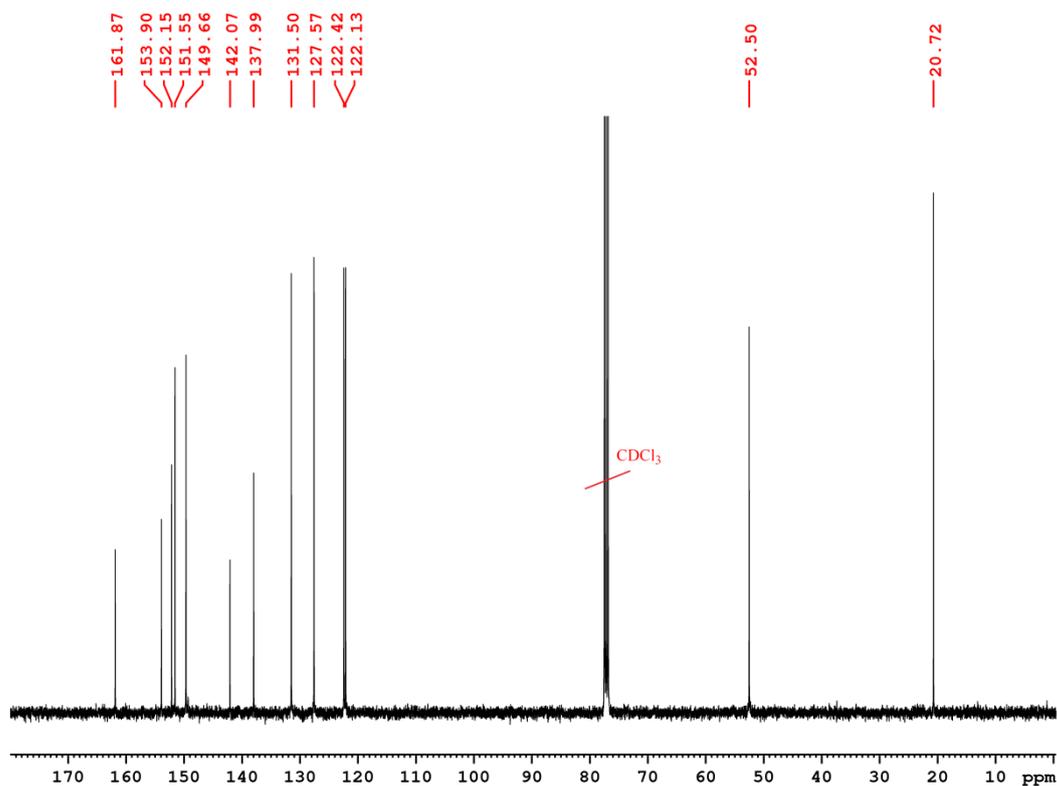
Ausbeute: 0.05 g (72%)

¹H NMR (400.40 MHz, CDCl₃) δ: 7.98 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.59 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.43 (s, 2H, H3'/H3''-Pyridin), 7.02 (d, 2H, ³J_{H6'/H6''-H5'/H5''} = 6.4 Hz, H6'/H6''-Pyridin), 6.63 (dd, 2H, ³J_{H5'/H5''-H6'/H6''} = 6.2 Hz, ⁴J_{H5'/H5''-H3'/H3''} = 1.4 Hz, H5'/H5''-Pyridin), 3.97 (s, 6H, COOCH₃), 2.35 (s, 6H, CH₃) ppm.



Experimenteller Teil

^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 161.87 (C2'/C2''-Pyridin), 153.90 (CO), 152.15 (C1/C3-Isoindol), 151.55 (C6'/C6''-Pyridin), 149.66 (N_3C_2), 142.07 (C4'/C4''-Pyridin), 137.99 (C5/C6-Isoindol), 131.50 (C4/C7-Isoindol), 127.57 (C3'/C3''-Pyridin), 122.42 (C3a/C7a-Isoindol), 122.13 (C5'/C5''-Pyridin), 52.50 (COOCH_3), 20.72 (CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}$	C 50.62	H 3.59	N 18.16
Gefunden	C 50.38	H 3.69	N 17.97

Massenspektrometrie (ESI+, CH_3OH , m/z):

Berechnet:

$[\text{M}+\text{Na}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 639.0691.

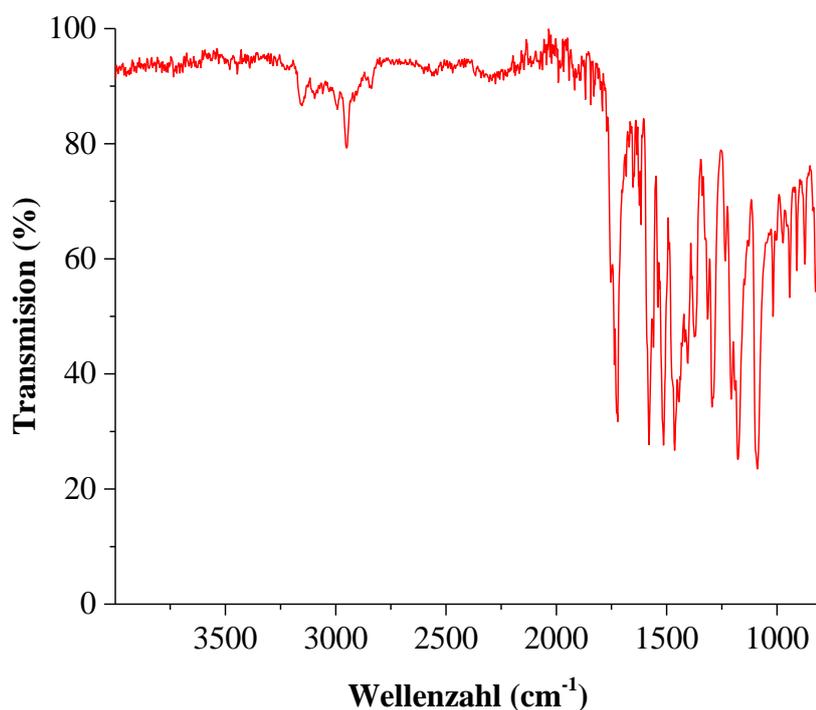
$[\text{2M-triazolat}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 1050.1238

Gefunden:

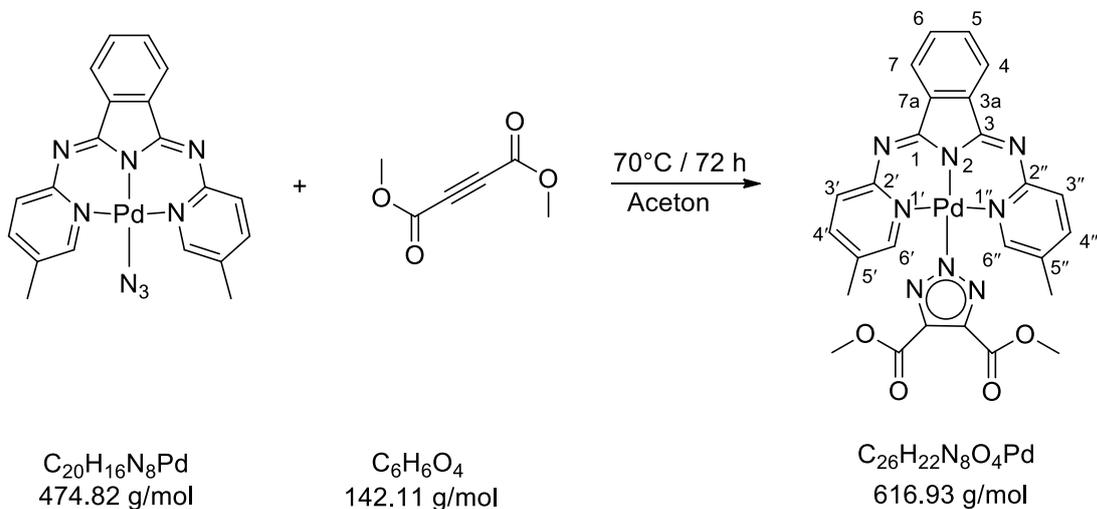
$[M+Na]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 639.0676.

$[2M\text{-triazolat}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 1050.1213.

IR (ATR, cm^{-1}): 3156 (w), 2947 (m), 1721(m), 1574 (m), 1532 (m), 1458 (m), 1289 (m), 1173 (m), 1080 (m), 818 (w).



5.2.6.3 Synthese von $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^3)]$

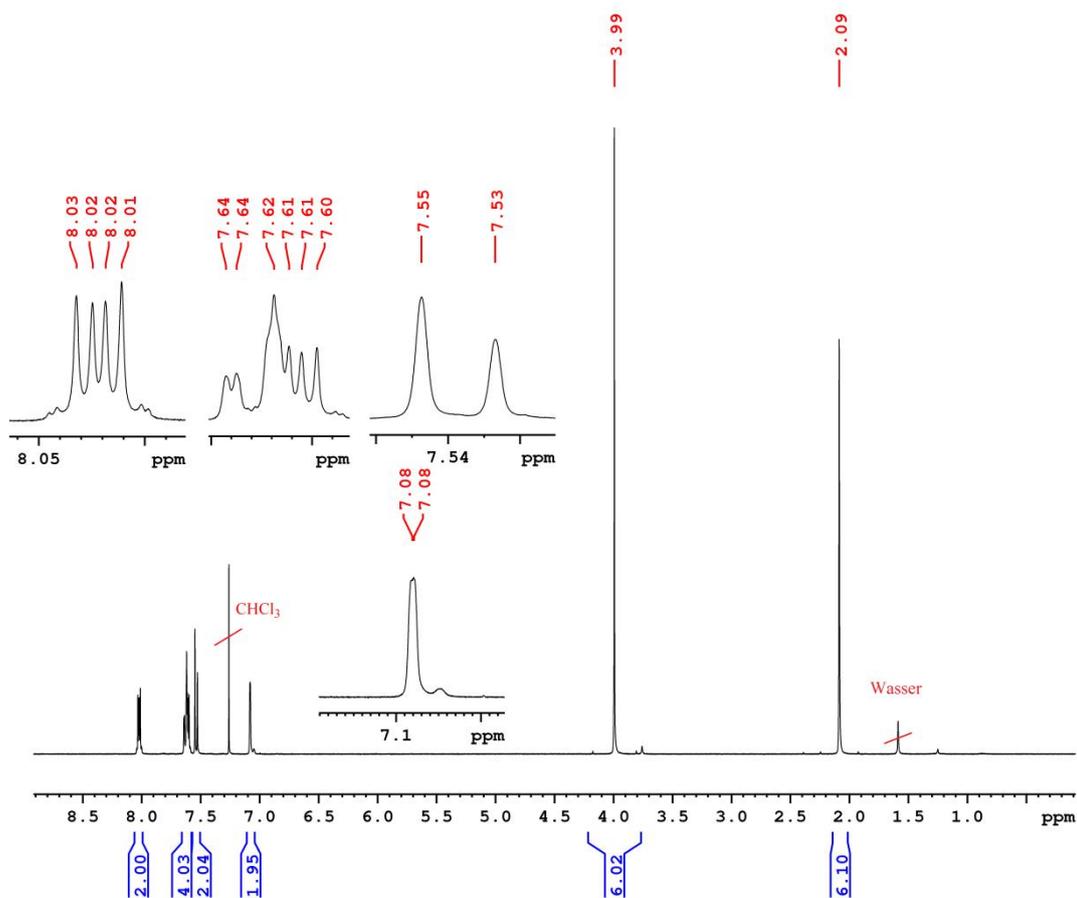


Experimenteller Teil

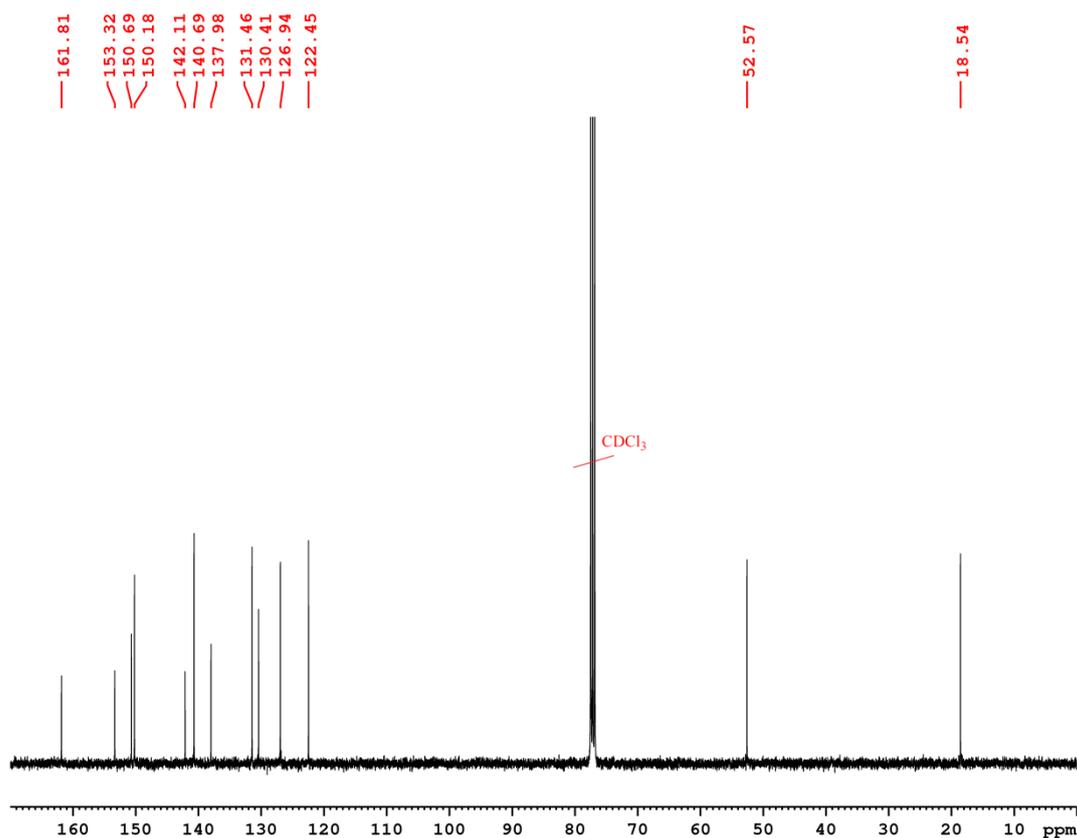
1,3-Bis(5-methyl-2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)azid-Komplex (0.05 g, 0.11 mmol) wurde in Aceton(40 mL) vorgelegt. Dann wurde Dimethylacetylendicarboxylat (0.05 mL, 55.42 mg, 0.39 mmol) zugegeben und die Mischung 72 h unter Stickstoff auf 70 °C erhitzt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abzentrifugiert und mit Aceton (10 mL) und *n*-Pentan (20 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in Chloroform (100 mL) gelöst und die Lösung durch Celite filtriert. Dann wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.05 g (71%)

¹H NMR (400.40 MHz, CDCl₃) δ:8.02 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.64-7.60 (m, 4H, Signalüberlagerung von H4'/H4''-Pyridin und H5/H6-Isoindol), 7.54 (d, 2H, ³J_{H3'/H3''-H4'/H4''} = 8.2 Hz, H3'/H3''-Pyridin), 7.08 (s, 2H, H6'/H6''-Pyridin), 3.99 (s, 6H,COOCH₃), 2.09 (s, 6H, CH₃) ppm.



^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 161.81 (C2'/C2"-Pyridin), 153.32 (CO), 150.69 (C1/C3-Isoindol), 150.18 (C6'/C6"-Pyridin), 142.11 (N_3C_2), 140.69 (C4'/C4"-Pyridin), 137.98 (C5/C6-Isoindol), 131.46 (C4/C7-Isoindol), 130.41 (C3'/C3"-Pyridin), 126.94 (C3a/C7a-Isoindol), 122.45 (C5'/C5"-Pyridin), 52.57 (COOCH_3), 18.54 (CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}$	C 50.62	H 3.59	N 18.16
Gefunden	C 50.73	H 3.58	N 18.39

Massenspektrometrie (APCI+, CH_3OH , m/z):

Berechnet:

$[\text{M}+\text{H}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 617.0872.

$[\text{M-triazolat}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 432.0435.

328.1557 $[\text{L}^3+\text{H}]^+$.

Experimenteller Teil

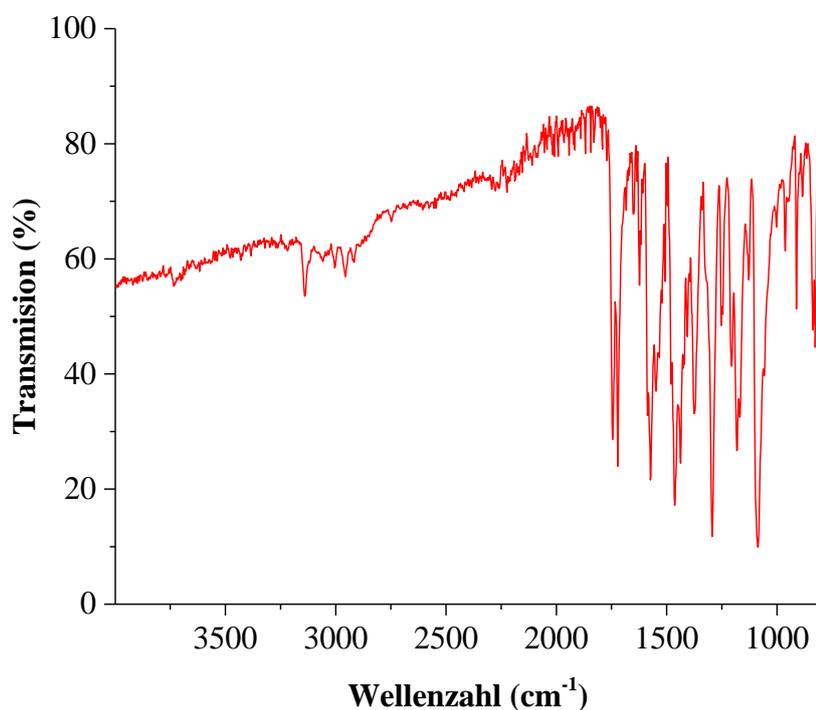
Gefunden:

$[M+H]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 617.0887.

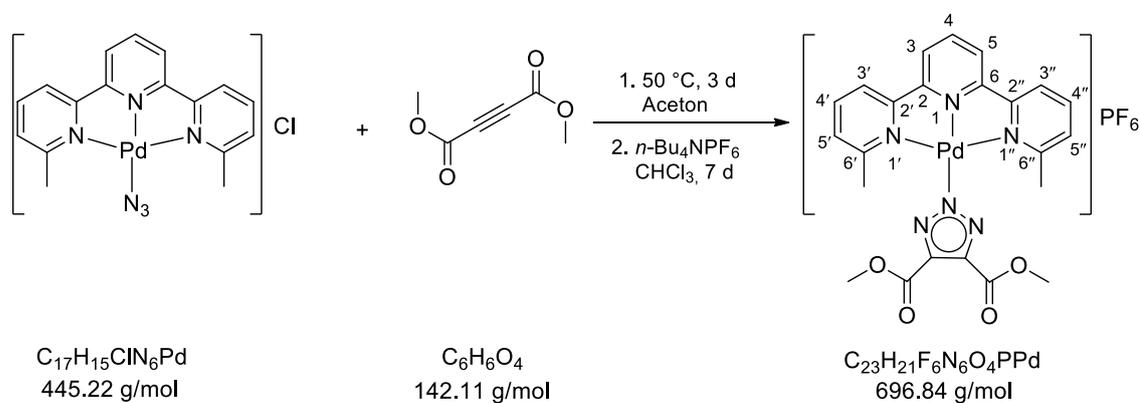
$[M\text{-triazolat}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 432.0445

328.1563 $[\text{L}^3+H]^+$.

IR (ATR, cm^{-1}): 3138 (w), 2956 (w), 1745 (m), 1570 (m), 1460 (m), 1365 (m), 1182 (m), 1088 (m), 832 (w).



5.2.6.4 Synthese von $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^5)]\text{PF}_6$

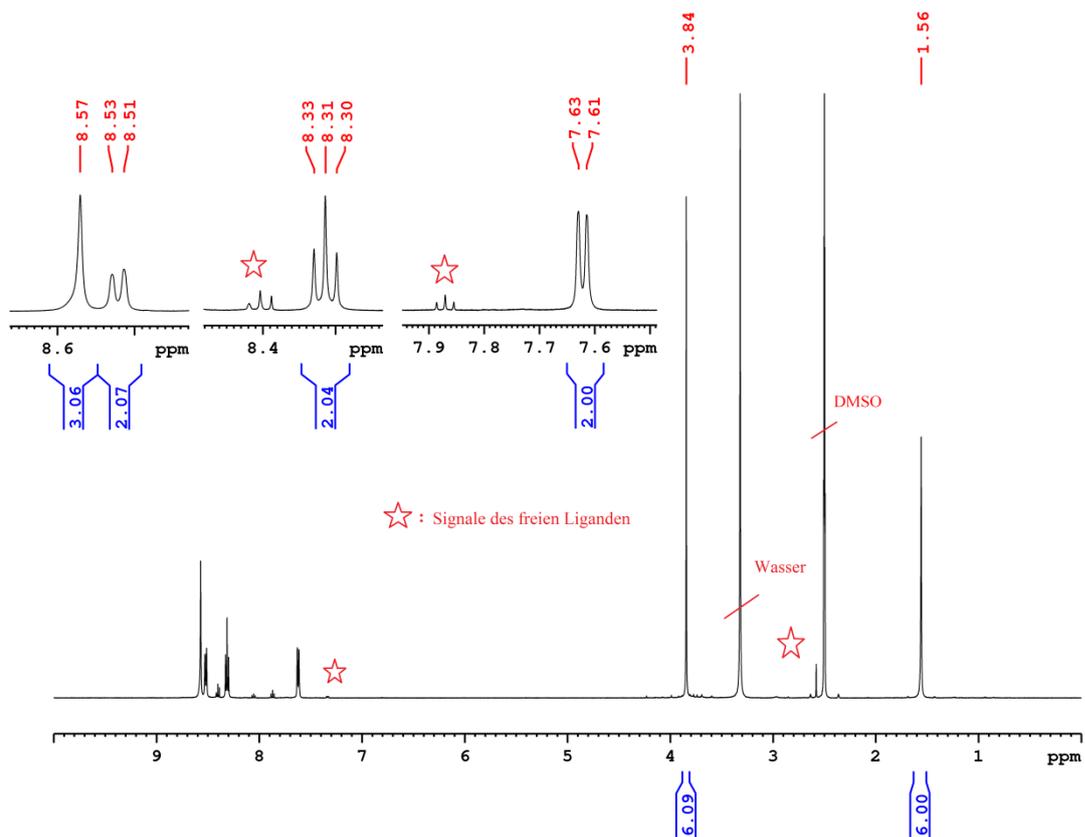


6',6''-Dimethyl-2',2:6,2''-terpyridinpalladium(II)azid-Komplex (0.06 g, 0.13 mmol) wurde in Aceton (30 mL) vorgelegt und mit Dimethylacetylendicarboxylat (0.08 mL, 95.21 mg, 0.67 mmol) versetzt. Dann wurde die Reaktionslösung 3 d unter Stickstoff bei 50 °C gerührt. Die klare Lösung wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Dann wurde der schmutzig-weiße Rückstand mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt in Chloroform (10 mL) gelöst und mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0.04 g, 0.10 mmol) versetzt. Die klare Reaktionslösung wurde 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene schmutzig-weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert und mehrmals mit Chloroform (30 mL) gewaschen bis das Filtrat farblos blieb. Anschließend wurde das Produkt im Vakuum getrocknet und ein grauer Feststoff erhalten. Die Substanz ist jedoch nur in DMSO löslich. In diesem zersetzt sich aber teilweise wieder unter Freisetzung des Liganden, sodass das NMR-Spektrum eine Überlagerung der Signale zweier Spezies zeigt. Es sind jedoch die Signale der Hauptkomponente aufgeführt.

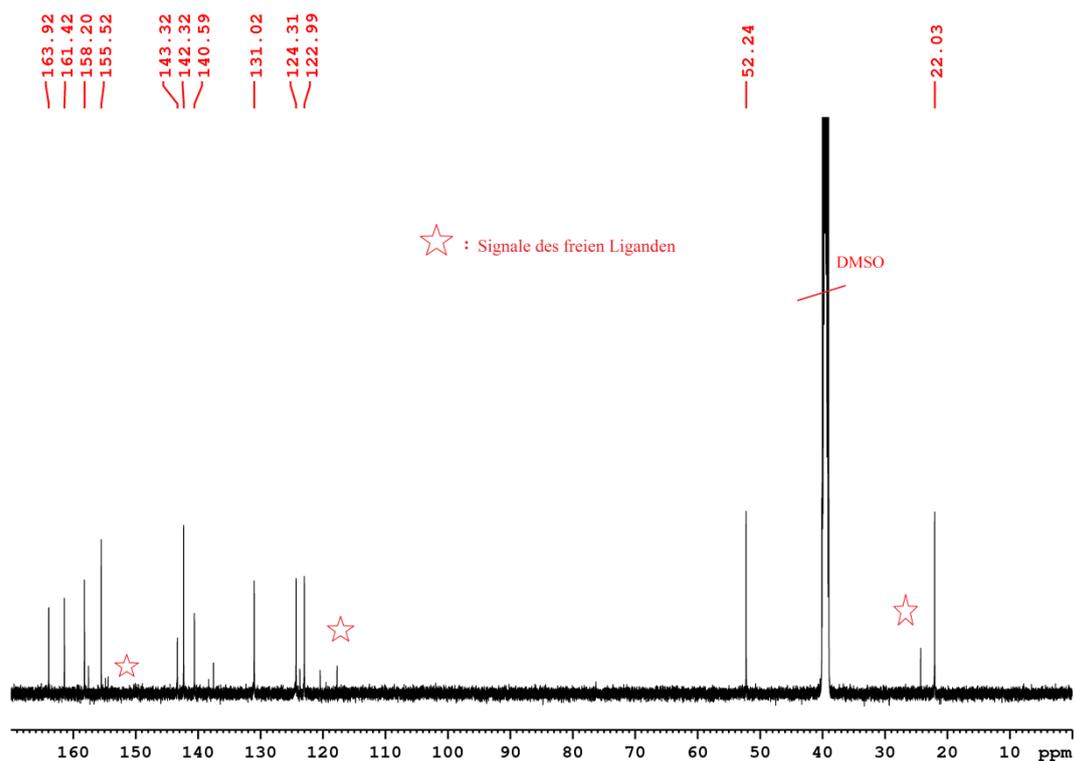
Ausbeute: 0.01 g (11%)

Experimenteller Teil

$^1\text{H NMR}$ (500.13 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 8.57 (m, Signalüberlagerung von H3/H5 und H4), 8.52 (d, 1H, $^3J_{\text{H3'/H3''-H4'/H4''}} = 7.8$ Hz, H3'/H3''), 8.31 (t, 2H, $^3J_{\text{H4'/H4''-H3'/H3''}, \text{H5'/H5''}} = 7.8$ Hz, H4'/H4''), 7.62 (d, 2H, $^3J_{\text{H5'/H5''-H4'/H4''}} = 7.3$ Hz, H5'/H5''), 3.84 (s, 6H, COOCH_3), 1.56 (s, 6H, CH_3) ppm.



^{13}C NMR (125.76 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.92 (C6'/6"), 161.42 (CO), 158.20 (C2/C6), 155.52 (C2'/C2"), 143.32 (N₃C₂), 142.32 (C4), 140.59 (C4'/C4"), 131.02 (C5'/5"), 124.31 (C3/C5), 122.92 (C3'/C3"), 52.24 (COOCH₃), 22.03 (CH₃) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für C ₂₃ H ₂₁ F ₆ N ₆ O ₄ PPd	C 39.64	H 3.04	N 12.06
Gefunden	C 37.10	H 2.97	N 11.32

Massenspektrometrie (ESI+, CH₃OH, m/z):

Berechnet:

[M-PF₆]⁺ für ¹⁰⁶Pd-Isotopomer: 551.0654.

Gefunden:

[M-PF₆]⁺ für ¹⁰⁶Pd-Isotopomer: 551.0658.

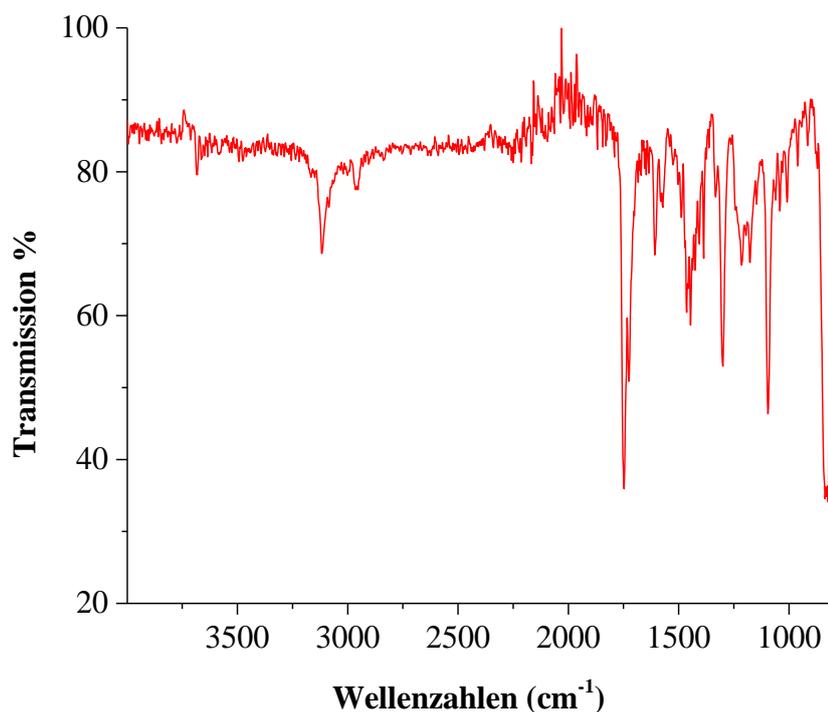
Experimenteller Teil

(ESI-, CH₃OH, *m/z*):

Berechnet: 144.9636 [PF₆]⁻.

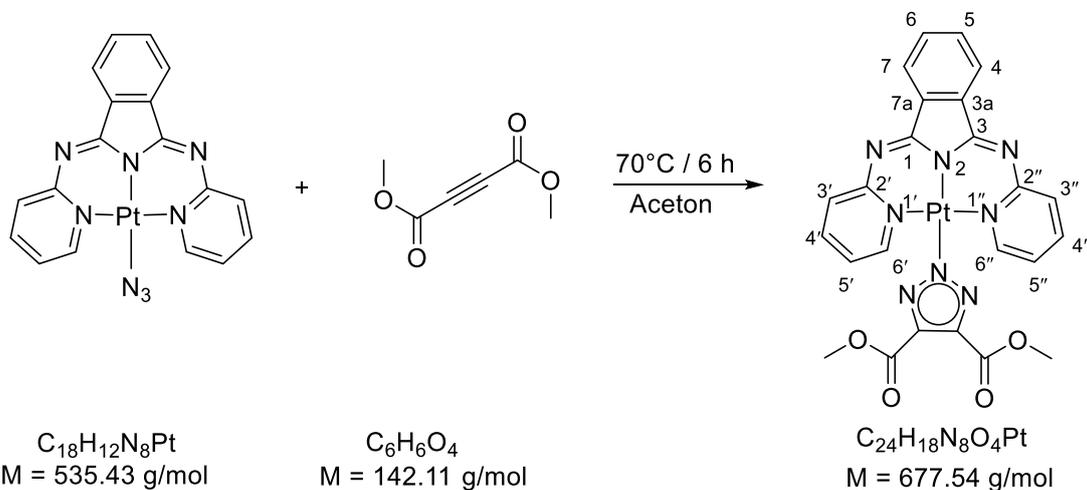
Gefunden: 144.9635 [PF₆]⁻.

IR (ATR, cm⁻¹): 3121 (w), 2963 (w), 1743 (m), 1600 (m), 1449 (m), 1299 (m), 1088 (m), 824 (w).



5.2.7 iClick-Reaktionen der Platin(II)azid-Komplexe mit DMAD

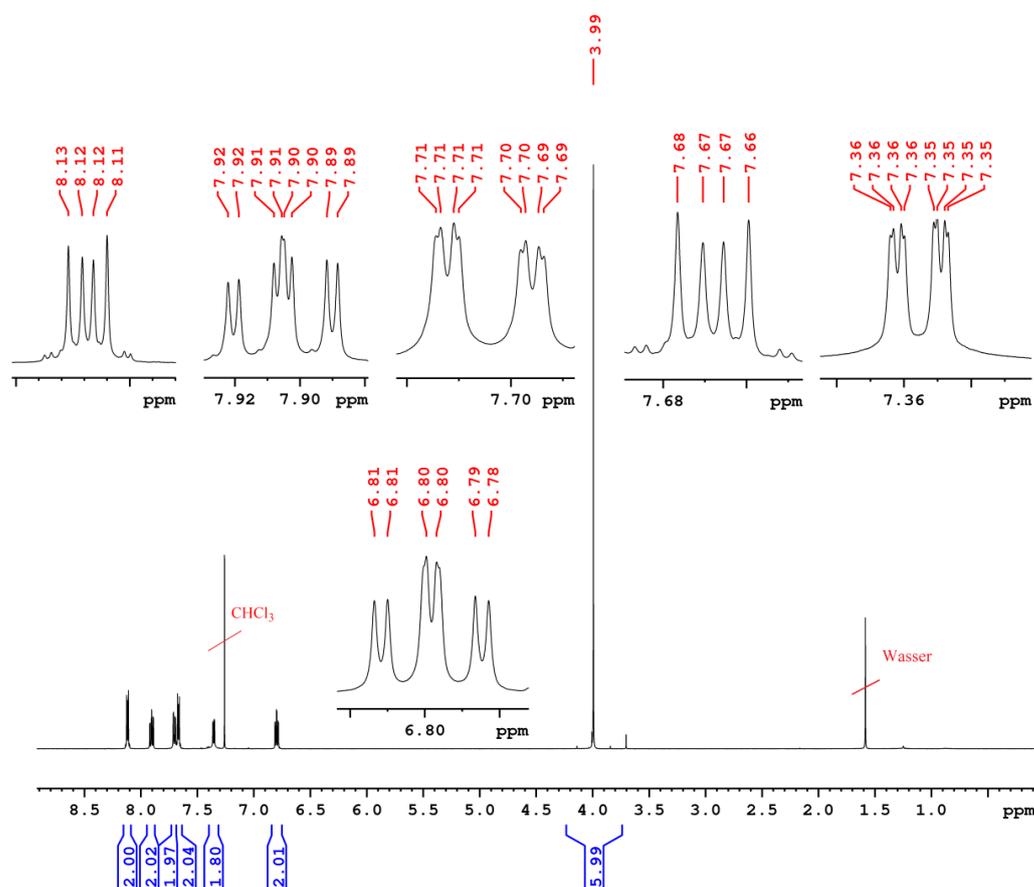
5.2.7.1 Synthese von [Pt(triazolat^{COOCH₃,COOCH₃)(L¹)]}



1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolinplatin(II)azid-Komplex (0.09 g, 0.16 mmol) und Dimethylacetylendicarboxylat (0.10 mL, 14.21 mg, 0.84 mmol) wurden unter Stickstoff in Aceton (45 mL) suspendiert und die Reaktionsmischung 6 h bei 70 °C gerührt. Der entstandene orange Niederschlag wurde abfiltriert und mit Ethylacetat (20 mL) und Diethylether (20 mL) gewaschen. Dann wurde das Produkt in Chloroform (100 mL) gelöst und die Lösung durch Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wurde der orange Feststoff im Vakuum getrocknet.

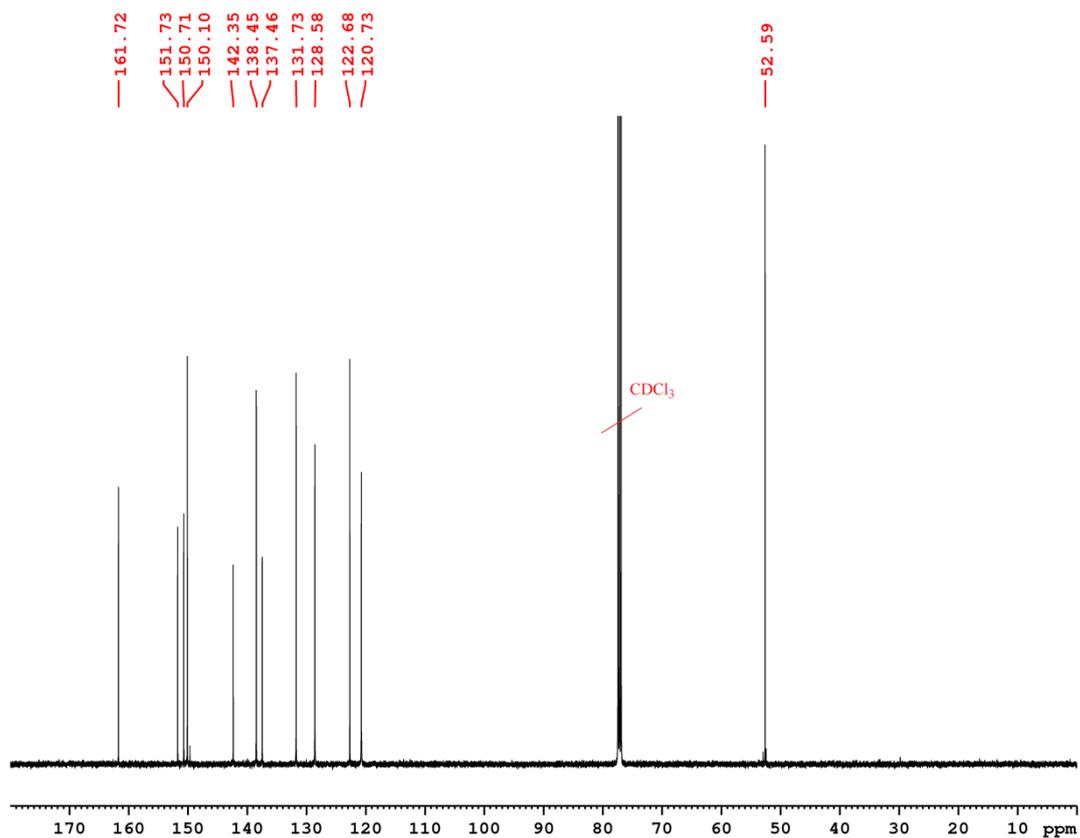
Ausbeute: 0.08 g (69%)

$^1\text{H NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3) δ : 8.12 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.91 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H4'/H4''-H3'/H3''}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{H4'/H4''-H5'/H5''}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{H4'/H4''-H6'/H6''}} = 1.7$ Hz, H4'/H4''-Pyridin), 7.70 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H3'/H3''-H4'/H4''}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H3'/H3''-H5'/H5''}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{H3'/H3''-H6'/H6''}} = 0.5$ Hz, H3'/H3''-Pyridin), 7.67 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.35 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H6'/H6''-H5'/H5''}} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{H6'/H6''-H4'/H4''}} = 1.6$ Hz, $^5J_{\text{H6'/H6''-H3'/H3''}} = 0.5$ Hz, H6'/H6''-Pyridin), 6.80 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H5'/H5''-H4'/H4''}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{H5'/H5''-H6'/H6''}} = 6.6$ Hz, $^4J_{\text{H5'/H5''-H3'/H3''}} = 1.8$ Hz, H5'/H5''-Pyridin), 3.99 (s, 6H, COOCH_3) ppm.

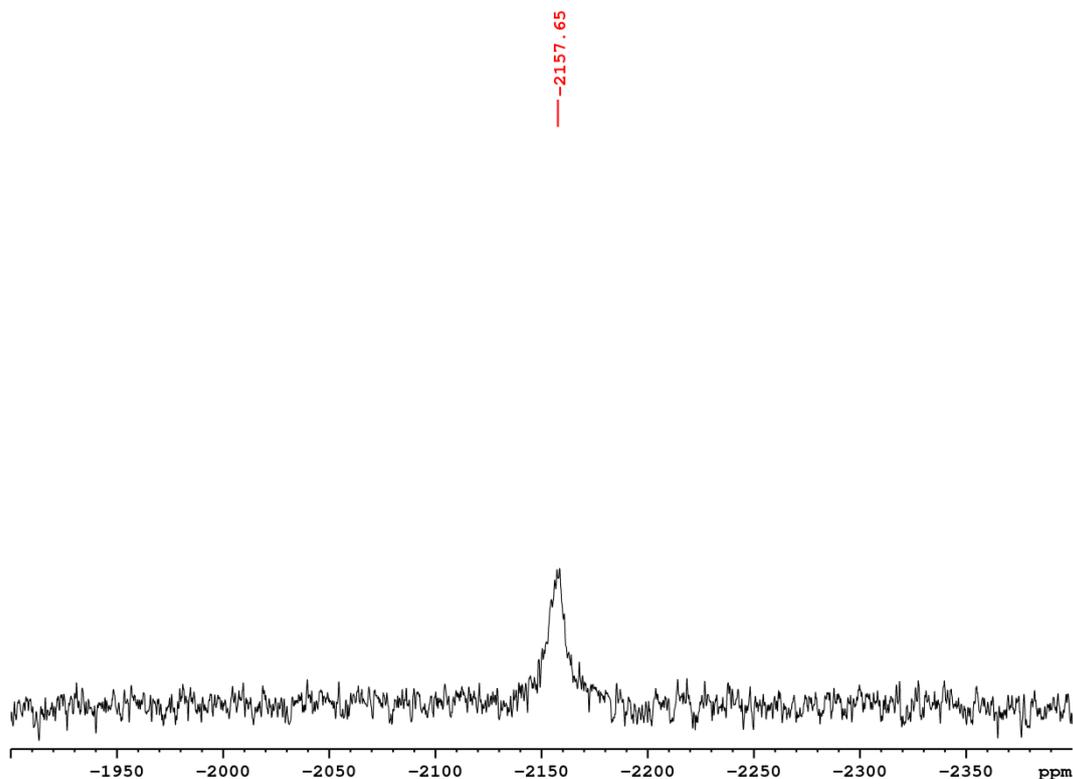


Experimenteller Teil

^{13}C NMR (125.76 MHz, CDCl_3) δ : 161.72 (C2'/C2''-Pyridin), 151.73 (CO), 150.71 (C1/C3-Isoindol), 150.10 (C6'/C6''-Pyridin), 142.35 (N_3C_2), 138.45 (C4'/C4''-Pyridin), 137.46 (C5/C6-Isoindol), 131.73 (C4/C7-Isoindol), 128.58 (C3'/C3''-Pyridin), 122.68 (C3a/C7a-Isoindol), 120.73 (C5'/C5''-Pyridin), 52.59 (COOCH_3) ppm.



^{195}Pt NMR (107.51 MHz, CDCl_3) δ : -2157.65 ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pt}$	C 42.55	H 2.68	N 16.54
Gefunden	C 42.54	H 2.86	N 16.38

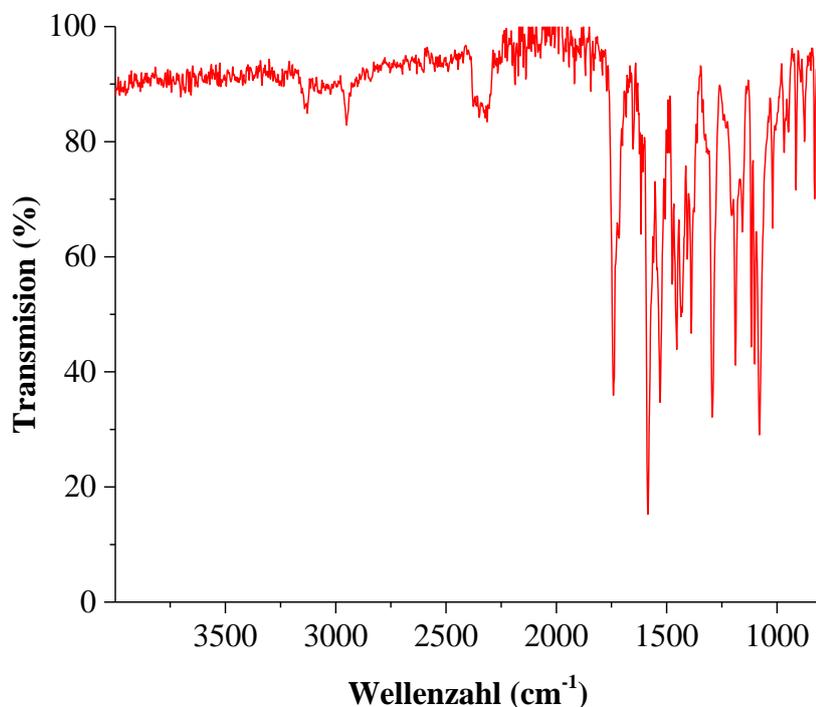
Massenspektrometrie (APCI+, THF, m/z):

Berechnet: $[\text{M}+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 678.1172.

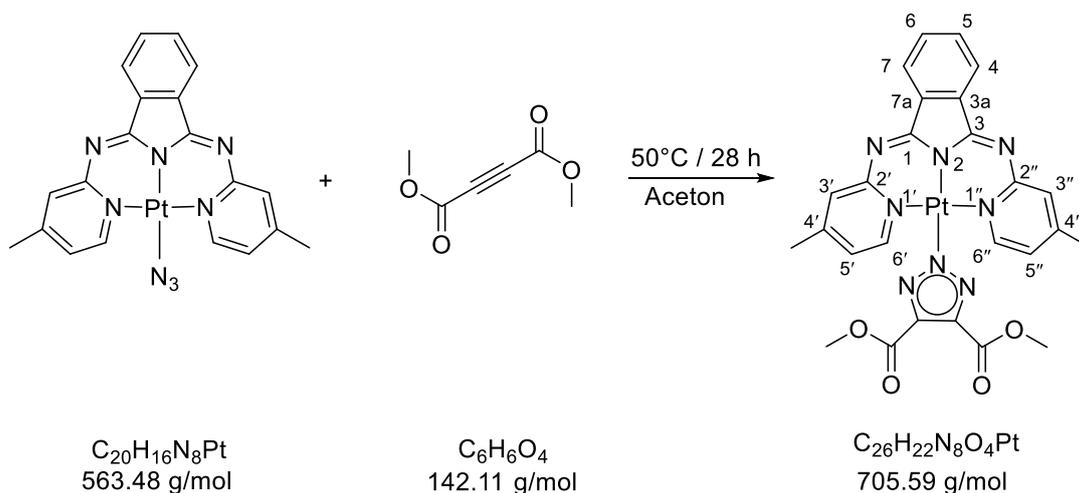
Gefunden: $[\text{M}+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 678.1162.

Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3139 (w), 2945 (w), 1735 (m), 1578 (m), 1523 (m), 1449 (m), 1292 (m), 1181 (m), 812 (w).



5.2.7.2 Synthese von $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^2)]$

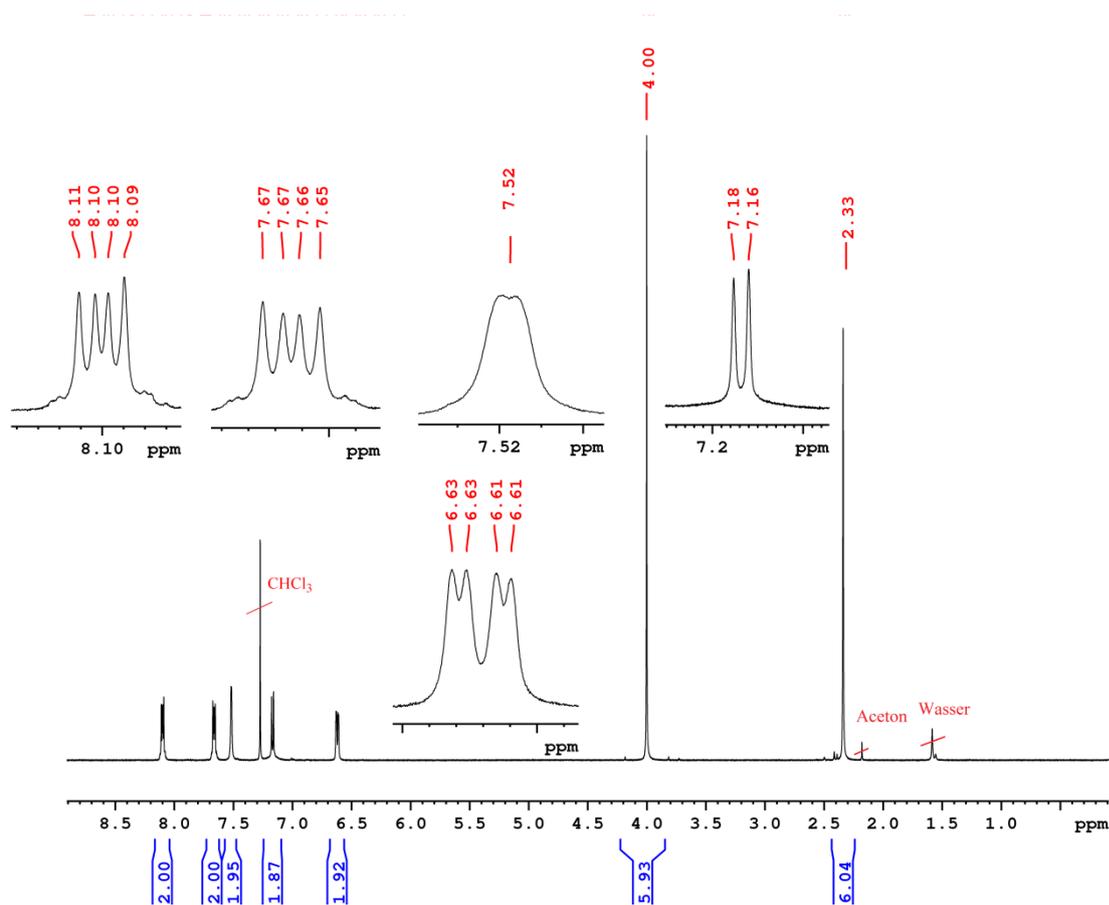


Unter Stickstoff wurde 1,3-Bis(4-methyl-2-pyridylimino)isoindolinplatin(II)azid-Komplex (0.06 g, 0.11 mmol) in Aceton (40 mL) vorgelegt und mit Dimethylacetylendicarboxylat (0.06 mL, 76.73 mg, 0.54 mmol) versetzt. Nach 28 h Rühren bei 50 °C wurde der ausgefallene orange Niederschlag abzentrifugiert und mit Ethylacetat (10 mL) und *n*-Hexan (20 mL)

gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in Chloroform (100 mL) gelöst und die Lösung über Celite filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt und der Rückstand und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als oranges Pulver erhalten.

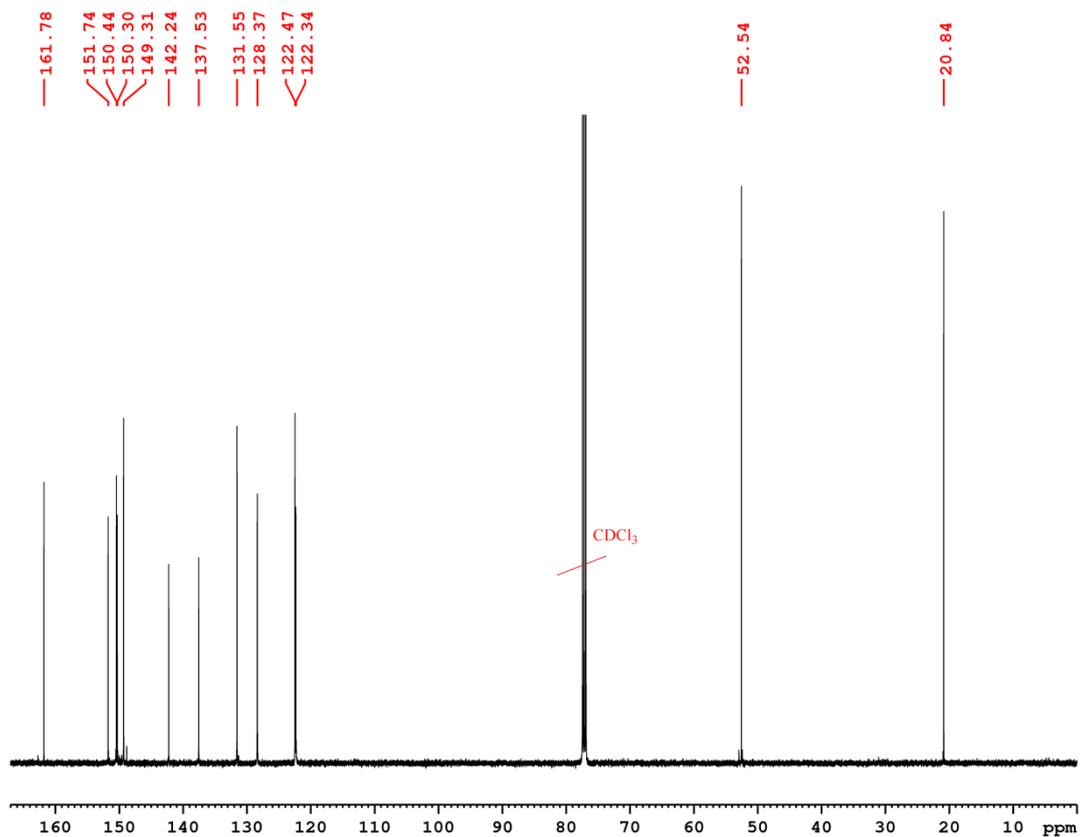
Ausbeute: 0.05 g (70%)

^1H NMR (400.40 MHz, CDCl_3) δ : 8.10 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.66 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.52 (s, 2H, H3'/H3''-Pyridin), 7.16 (d, 2H, $^3J_{\text{H6'/H6''-H5'/H5''}} = 6.6$ Hz, H6'/H6''-Pyridin), 6.62 (dd, 2H, $^3J_{\text{H5'/H5''-H6'/H6''}} = 6.6$ Hz, $^4J_{\text{H5'/H5''-H3'/H3''}} = 2.2$ Hz, H5'/H5''-Pyridin), 4.00 (s, 6H, COOCH_3), 2.33 (s, 6H, CH_3) ppm.

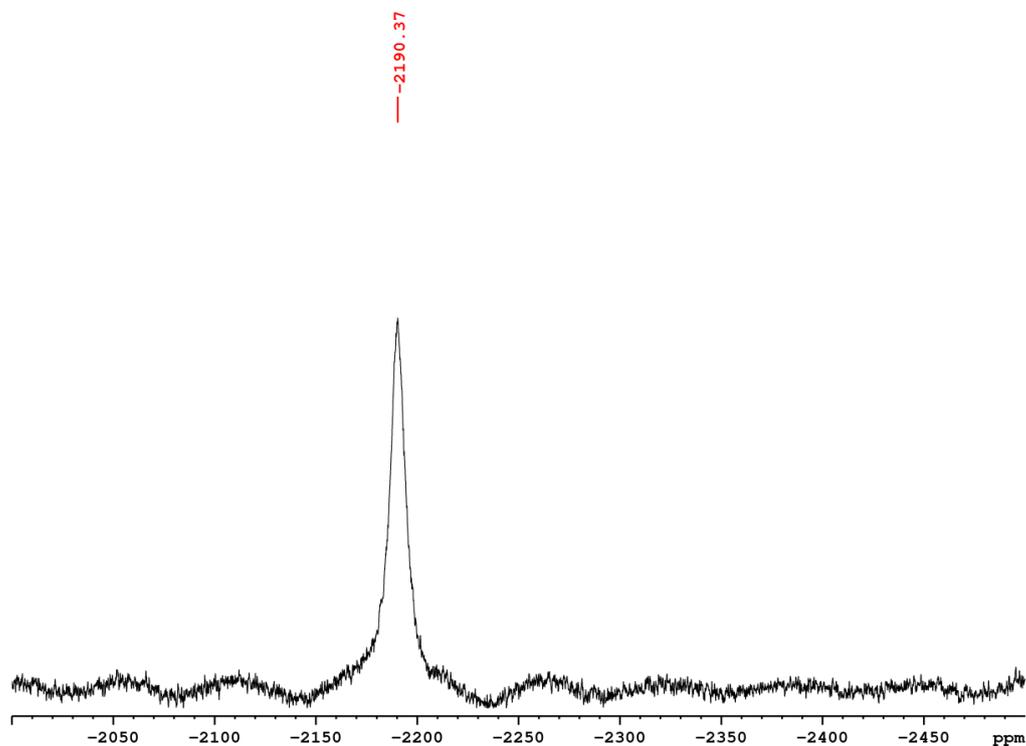


Experimenteller Teil

^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 161.78 (C2'/C2''-Pyridin), 151.74 (CO), 150.44 (C1/C3-Isoindol), 150.30 (C6'/C6''-Pyridin), 149.31 (N_3C_2), 142.24 (C4'/C4''-Pyridin), 137.53 (C5/C6-Isoindol), 131.55 (C4/C7-Isoindol), 128.37 (C3'/C3''-Pyridin), 122.47 (C3a/C7a-Isoindol), 122.34 (C5'/C5''-Pyridin), 52.54 (COOCH_3), 20.84 (CH_3) ppm.



^{195}Pt NMR (107.51 MHz, CDCl_3) δ : -2190.37 ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pt}$	C 44.26	H 3.14	N 15.88
Gefunden	C 44.27	H 3.27	N 15.63

Massenspektrometrie (ESI+, CH_3OH , m/z):

Berechnet:

$[\text{M}+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 706.1485.

$[\text{M-Triazolot}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 521.1048.

$[\text{M}+\text{Na}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 728.1304.

$[(2\text{M-Triazolot})+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 1226.2517.

Gefunden:

$[\text{M}+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 705.1448, 706.1472, 707.1480.

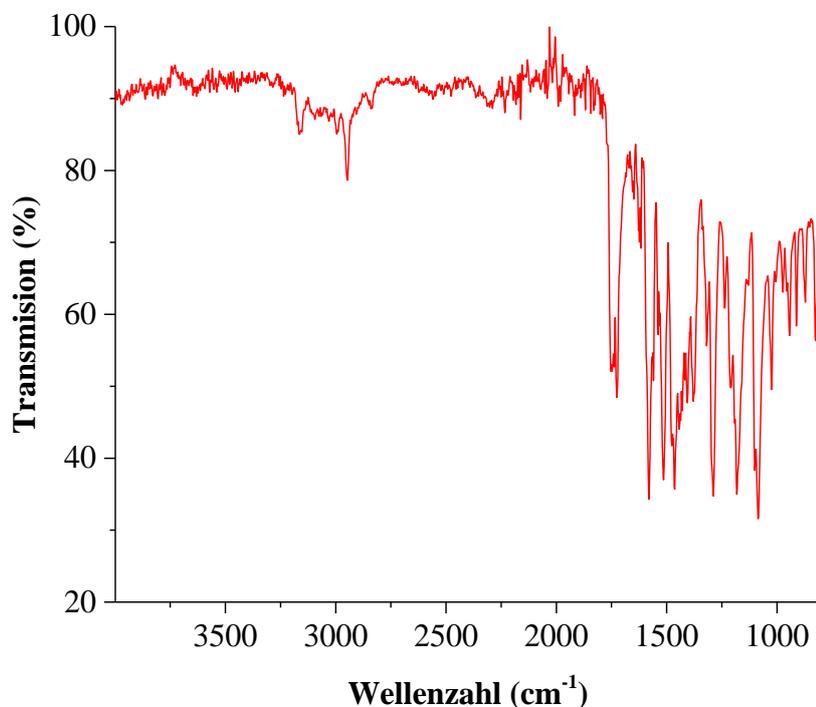
$[\text{M-Triazolot}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 521.1041.

$[\text{M}+\text{Na}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 728.1290.

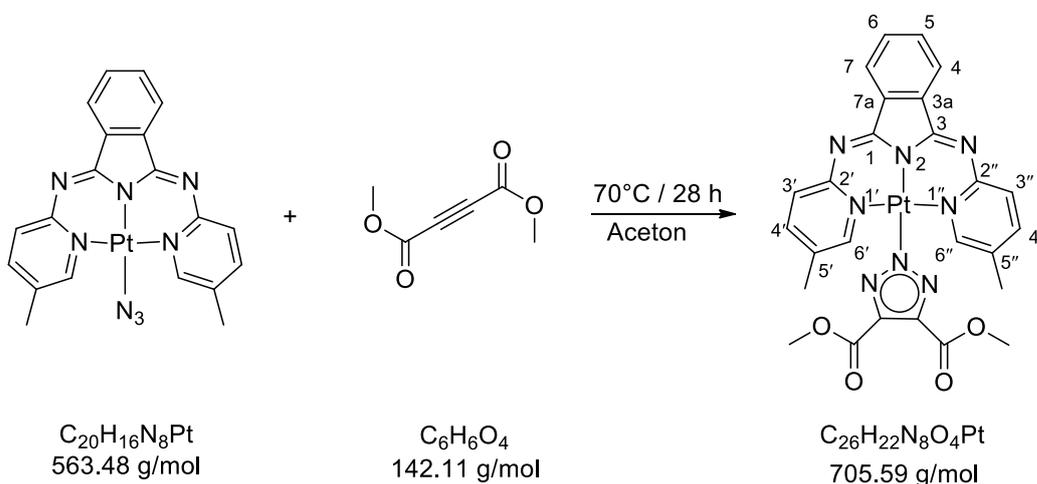
$[(2\text{M-Triazolot})+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 1226.2434.

Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3160 (w), 2951 (w), 1751 (m), 1578 (m), 1511 (m), 1449 (m), 1467 (m), 1288 (m), 1176 (m), 925 (w).



5.2.7.3 Synthese von $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{COOCH}_3, \text{COOCH}_3})(\text{L}^3)]$

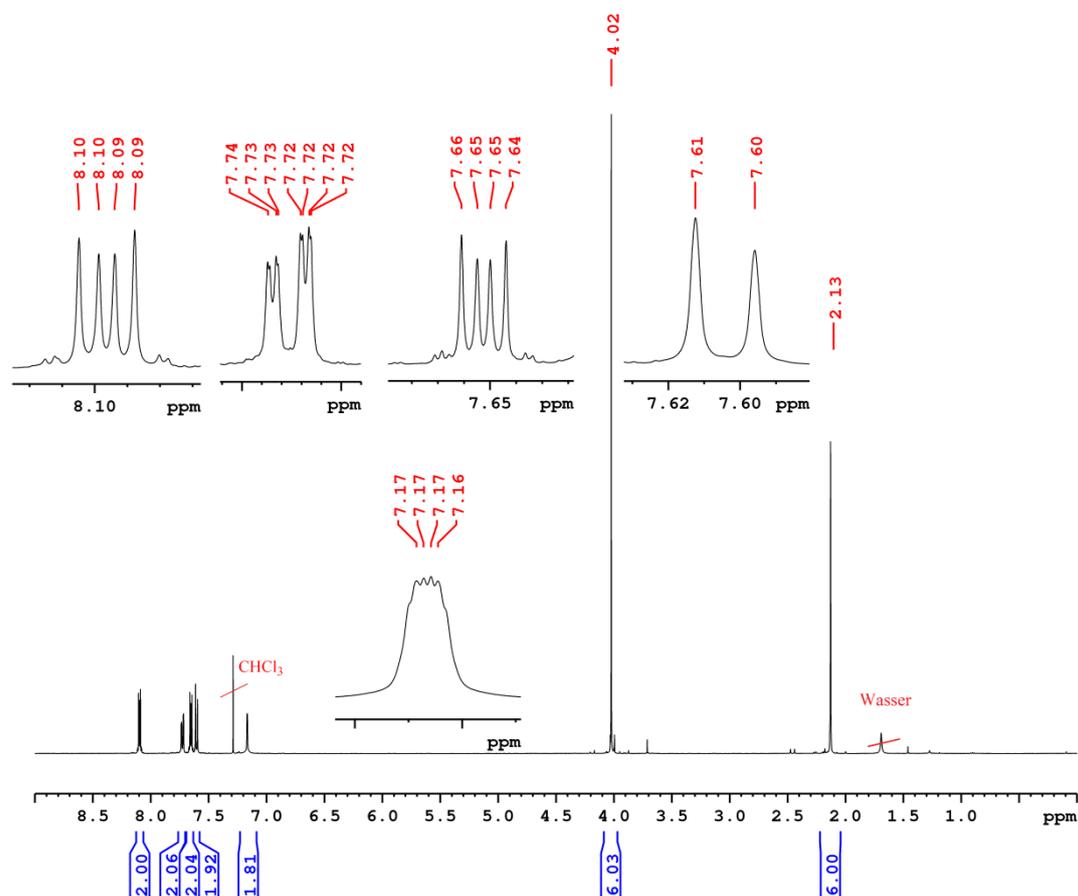


1,3-Bis(5-methyl-2-pyridylimino)isoindolinplatin(II)azid-Komplex (0.05 g, 0.09 mmol) wurde in Aceton (30 mL) suspendiert. Dann wurde Dimethylacetylendicarboxylat (0.06 mL, 71.06 mg, 0.50 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 28 h auf 70 °C erhitzt. Der entstandene orange Niederschlag wurde abzentrifugiert und mit Ethylacetat (15 mL) und *n*-Hexan (20 mL) gewaschen. Anschließend wurde Produkt in Chloroform (150 mL) gelöst und

die Lösung durch Celite filtriert. Dann wurde das Filtrat im Vakuum vom Lösemittel befreit, das erhaltene Produkt unter Vakuum getrocknet und ein oranger Feststoff isoliert.

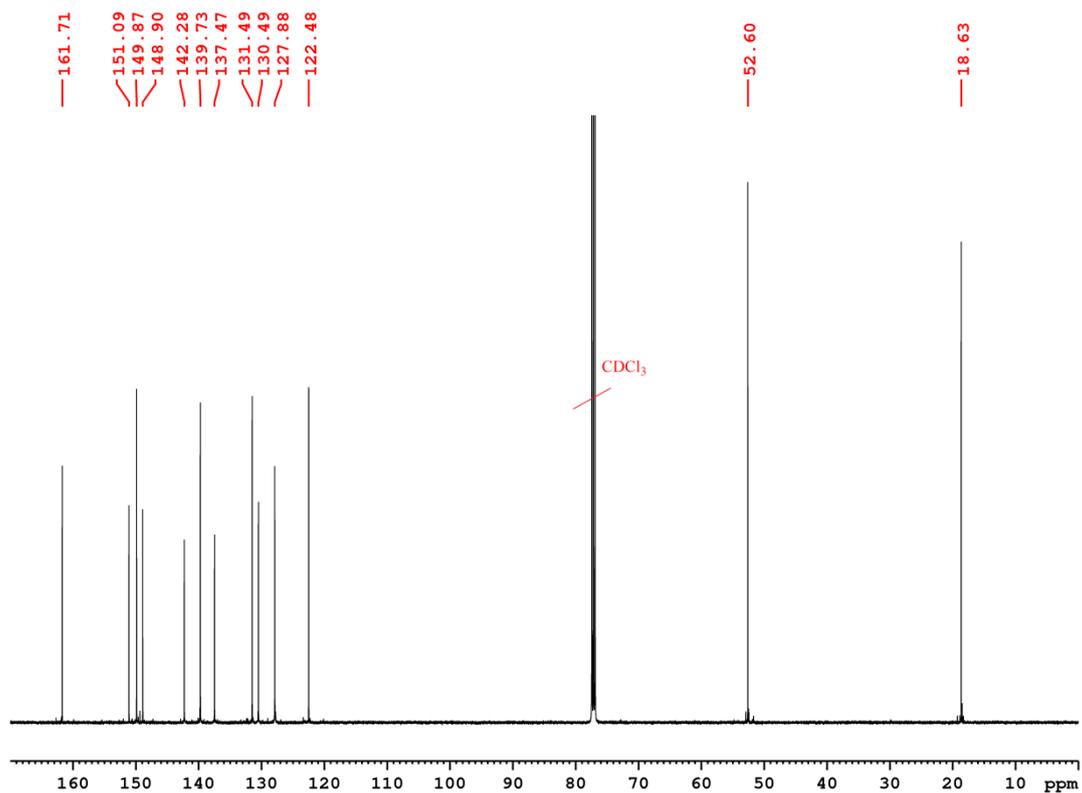
Ausbeute: 0.04 g (76%)

$^1\text{H NMR}$ (400.40 MHz, CDCl_3) δ : 8.09 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.72 (dd, 2H, $^3J_{\text{H4'/H4''-H3'/H3''}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{H4'/H4''-H6'/6''}} = 2.1$ Hz, H4'/H4''-Pyridin), 7.65 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.60 (d, 2H, $^3J_{\text{H3'/H3''-H4'/H4''}} = 8.3$ Hz, H3'/H3''-Pyridin), 7.17 (m, 2H, H6'/H6''-Pyridin), 4.02 (s, 6H, COOCH_3), 2.13 (s, 6H, CH_3) ppm.

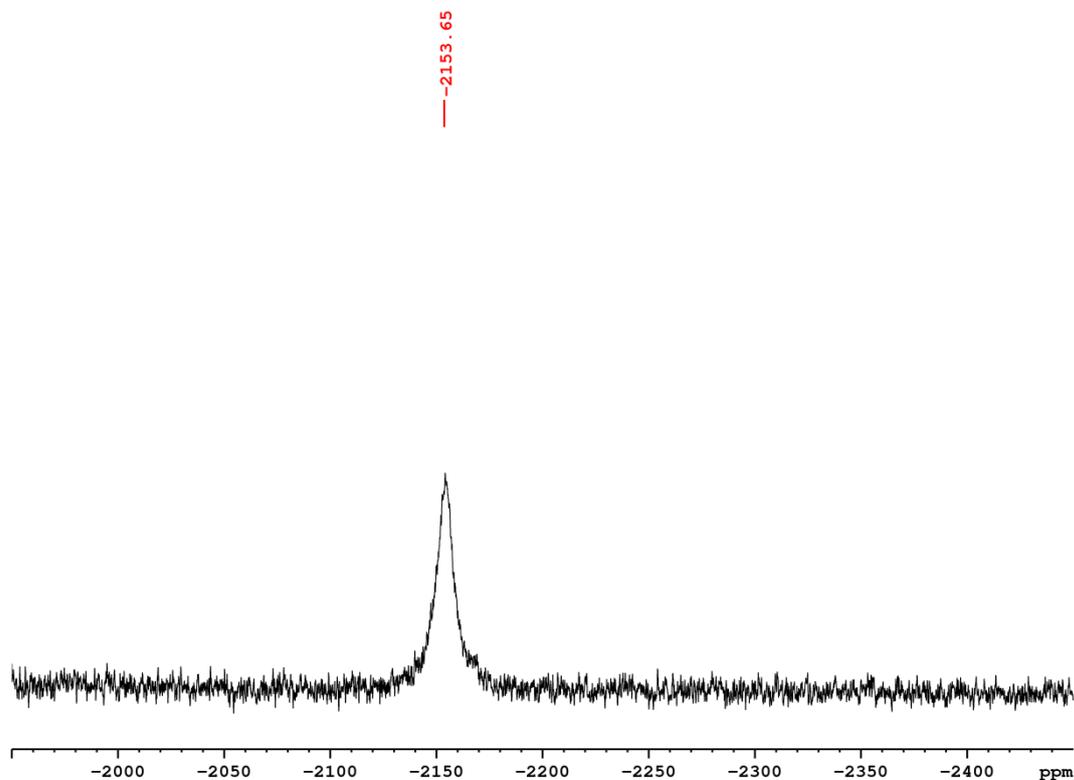


Experimenteller Teil

^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 161.71 ($\text{C}2'/\text{C}2''$ -Pyridin), 151.09 (CO), 149.87 ($\text{C}1/\text{C}3$ -Isoindol), 148.90 ($\text{C}6'/\text{C}6''$ -Pyridin), 142.28 (N_3C_2), 139.73 ($\text{C}4'/\text{C}4''$ -Pyridin), 137.47 ($\text{C}5/\text{C}6$ -Isoindol), 131.49 ($\text{C}4/\text{C}7$ -Isoindol), 130.49 ($\text{C}3'/\text{C}3''$ -Pyridin), 127.88 ($\text{C}3\text{a}/\text{C}7\text{a}$ -Isoindol), 122.48 ($\text{C}5'/\text{C}5''$ -Pyridin), 52.60 (COOCH_3), 18.63 (CH_3) ppm.



^{195}Pt NMR (107.51 MHz, CDCl_3) δ : -2153.65 ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pt}$	C 44.26	H 3.14	N 15.88
Gefunden	C 43.67	H 3.29	N 16.04

Massenspektrometrie (ESI⁺, CH_3OH , m/z):

Berechnet:

$[\text{M}+\text{Na}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 728.1304.

$[\text{M}+\text{L}^3+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 1033.2968.

328.1557 $[\text{L}^3+\text{H}]^+$.

Gefunden:

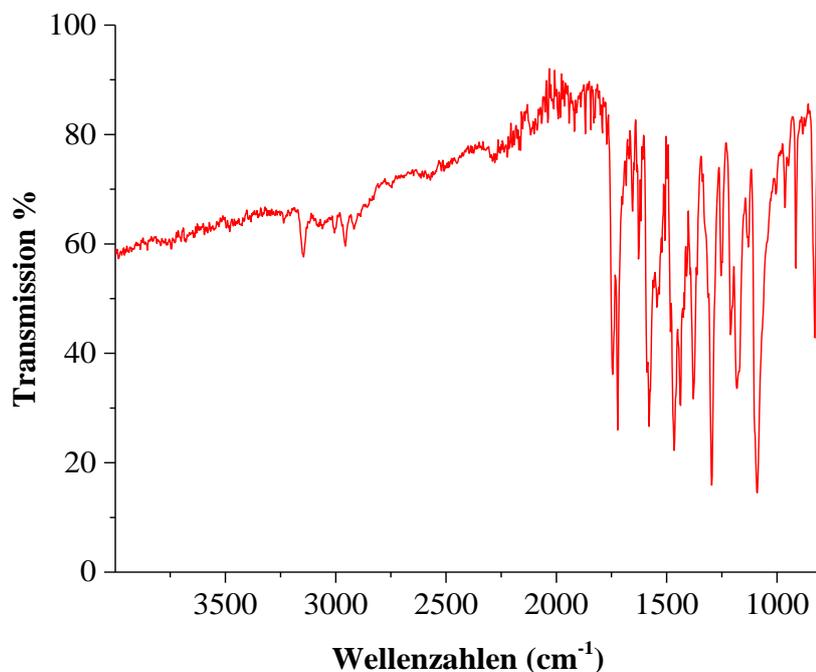
$[\text{M}+\text{Na}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomeren: 728.1294.

$[\text{M}+\text{L}^3+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomeren: 1033.2985.

328.1550 $[\text{L}^3+\text{H}]^+$.

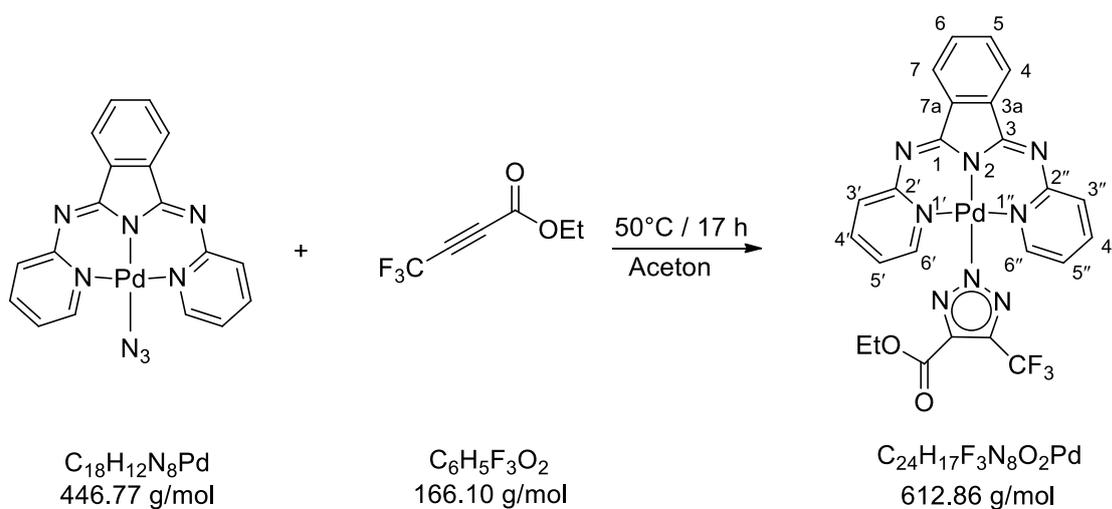
Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3151 (w), 2956 (w), 1743 (m), 1576 (m), 1464 (m), 1374 (m), 1290 (m), 1178 (m), 1088 (m), 830 (w).



5.2.8 iClick-Reaktionen der Palladium(II)azid-Komplexe mit $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$

5.2.8.1 Synthese von $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^1)]$

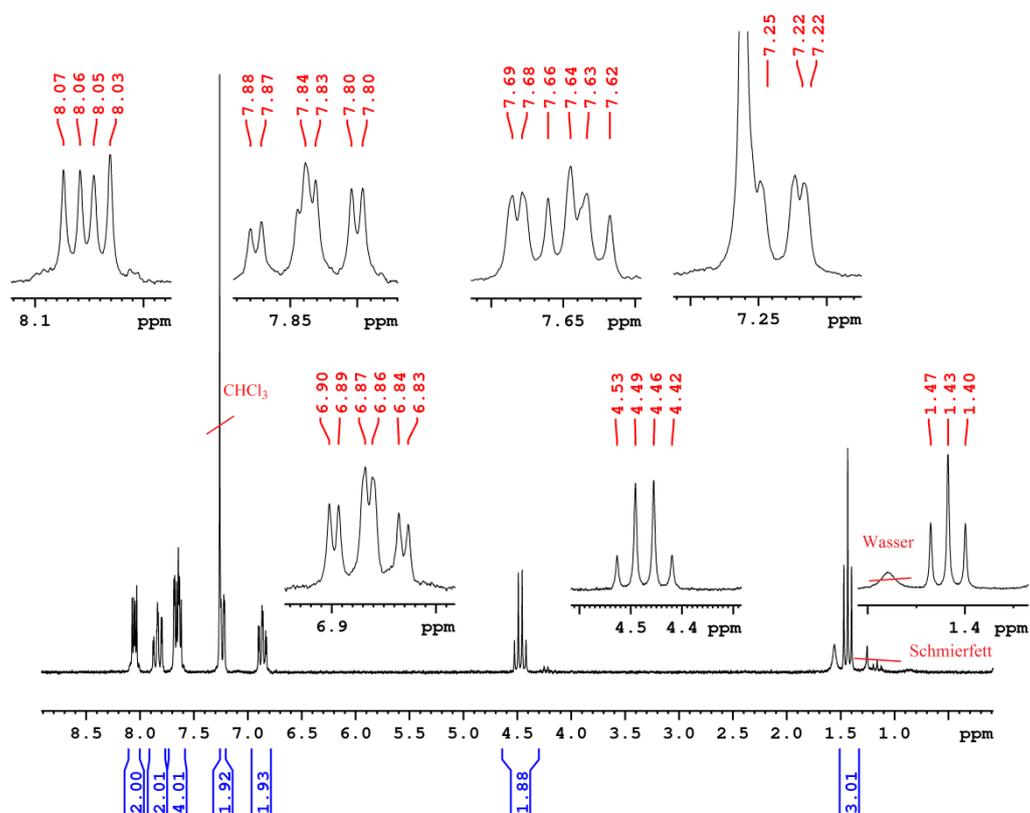


1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)azid-Komplex (0.03 g, 0.07 mmol) und 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester (0.04 mL, 56.47 mg, 0.34 mmol) wurden unter

Stickstoff in Aceton (30 mL) suspendiert und die Reaktionsmischung 17 h bei 50 °C gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit *n*-Hexan (20 mL) und *n*-Pentan (20 mL) gewaschen, im Vakuum getrocknet und das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

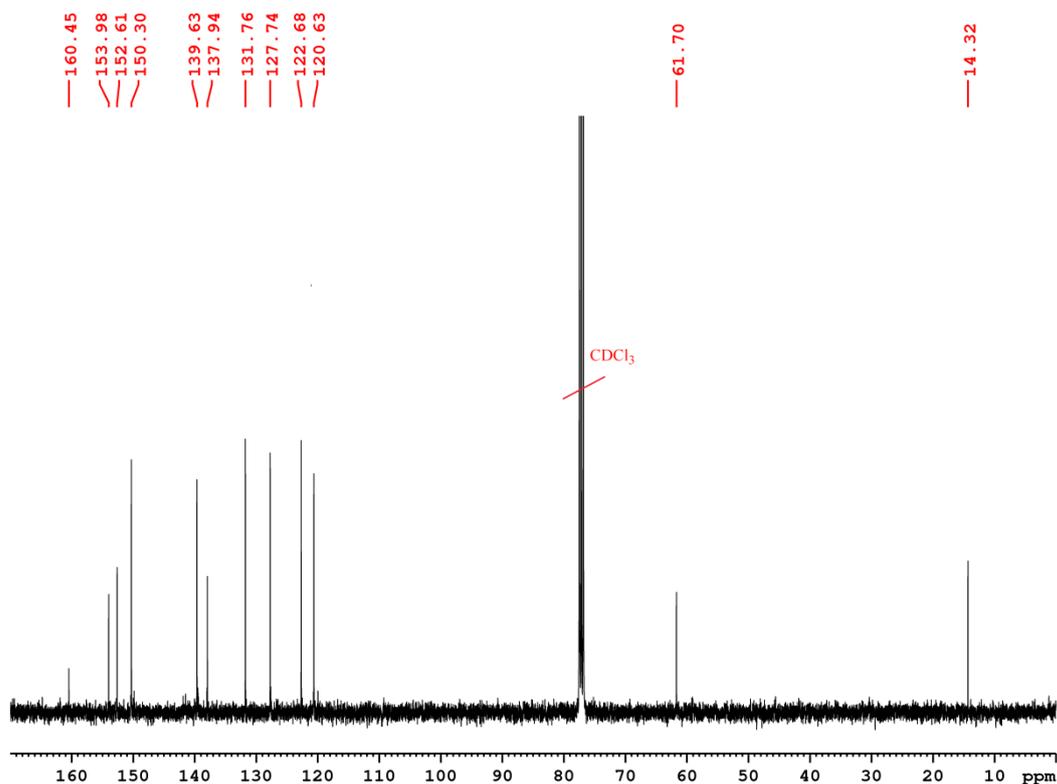
Ausbeute: 0.02 g (51%)

¹H NMR (400.40 MHz, CDCl₃) δ: 8.05 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.83 (ddd, 2H, ³J_{H4'/4''-H3'/H3''} = 8.3 Hz, ³J_{H4'/4''-H5'/H5''} = 6.9 Hz, ⁴J_{H4'/4''-H6'/H6''} = 1.5 Hz, H4'/H4''-Pyridin), 7.66 (dd, 2H, ³J_{H3'/3''-H4'/H4''} = 8.5 Hz, ⁴J_{H3'/3''-H5'/H5''} = 1.8 Hz, H3'/H3''-Pyridin), 7.63 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.23 (dd, 2H, ³J_{H6'/6''-H5'/H5''} = 6.5 Hz, ⁴J_{H6'/6''-H4'/H4''} = 1.4 Hz, H6'/H6''-Pyridin), 6.86 (dt, 2H, ³J_{H5'/5''-H6'/H6''}, H4'/4'' = 6.7 Hz, ⁴J_{H5'/5''-H3'/H3''} = 1.6 Hz, H5'/H5''-Pyridin), 4.47 (q, 2H, ³J_{CH2-CH3} = 7.2 Hz, COOCH₂CH₃), 1.43 (t, 3H, ³J_{CH3-CH2} = 7.2 Hz, COOCH₂CH₃) ppm.

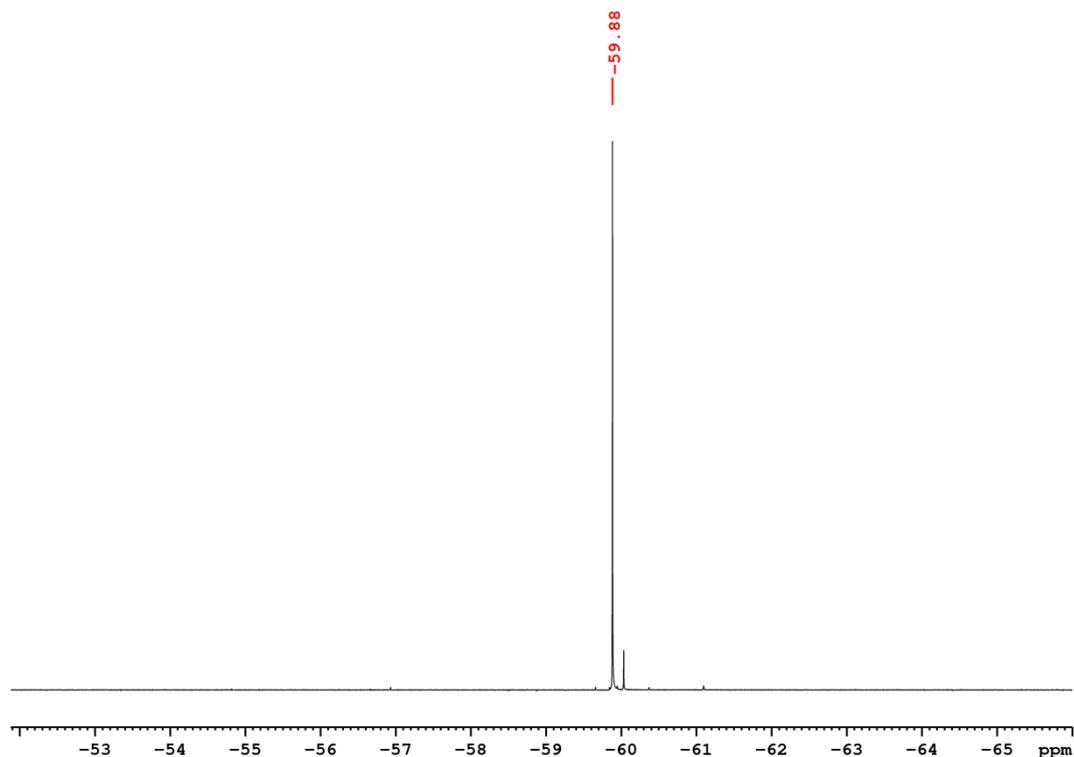


Experimenteller Teil

^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 160.45 (C2'/C2''-Pyridin), 153.98 (CO), 152.61 (C1/C3-Isoindol), 150.30 (C6'/C6''-Pyridin), 139.63 (C4'/C4''-Pyridin), 137.94 (C5/C6-Isoindol), 131.76 (C4/C7-Isoindol), 127.74 (C3'/C3''-Pyridin), 122.68 (C3a/C7a-Isoindol), 120.63 (C5'/C5''-Pyridin), 61.70 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 14.32 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.



^{19}F NMR (376.75 MHz, CDCl_3) δ : -59.88 (CF_3) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_8\text{O}_2\text{Pd}$	C 47.04	H 2.80	N 18.28
Gefunden	C 46.80	H 2.80	N 17.87

Massenspektrometrie (APCI+, CH_3OH , m/z):

Berechnet:

$[\text{M}+\text{H}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 613.0543.

$[(\text{M-Triazolot})]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 404.0122.

300.1244 $[\text{L}^1+\text{H}]^+$.

Gefunden:

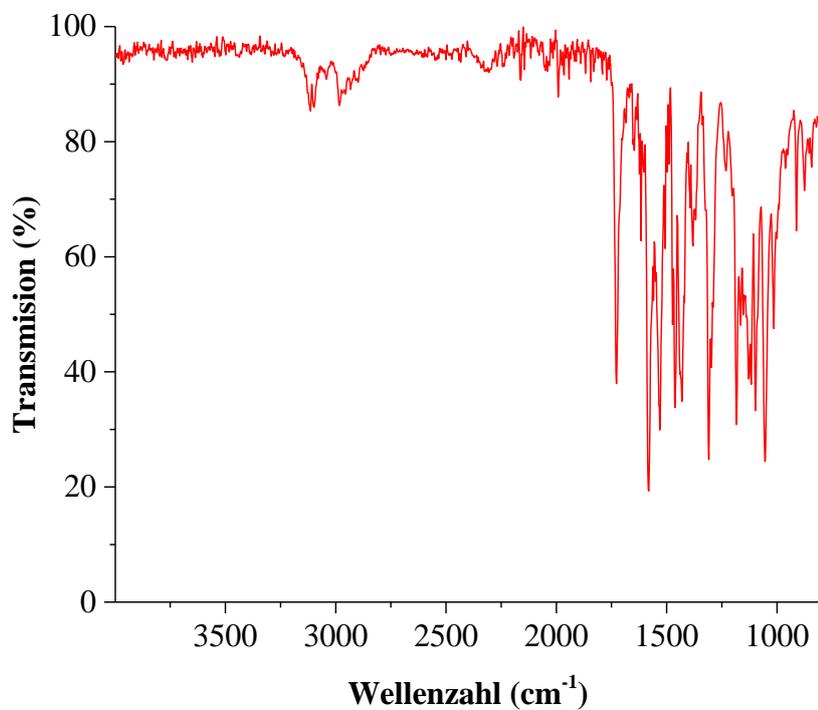
$[\text{M}+\text{H}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 613.0526.

$[(\text{M-Triazolot})]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 404.0115.

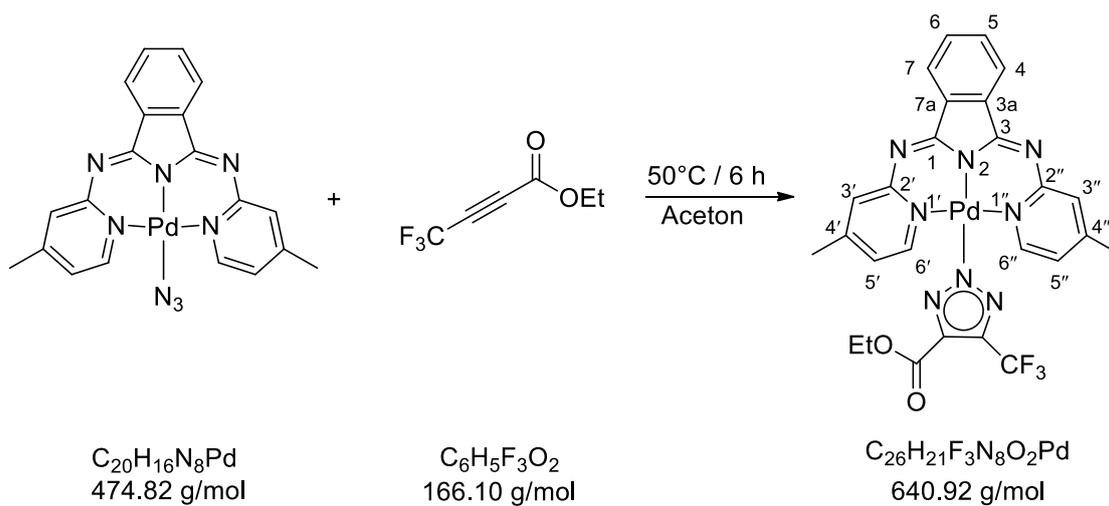
300.1240 $[\text{L}^1+\text{H}]^+$.

Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3105 (w), 2980 (w), 1721 (m), 1576 (m), 1530 (m), 1465 (m), 1306 (m), 1181 (m), 1056 (m), 872 (w).



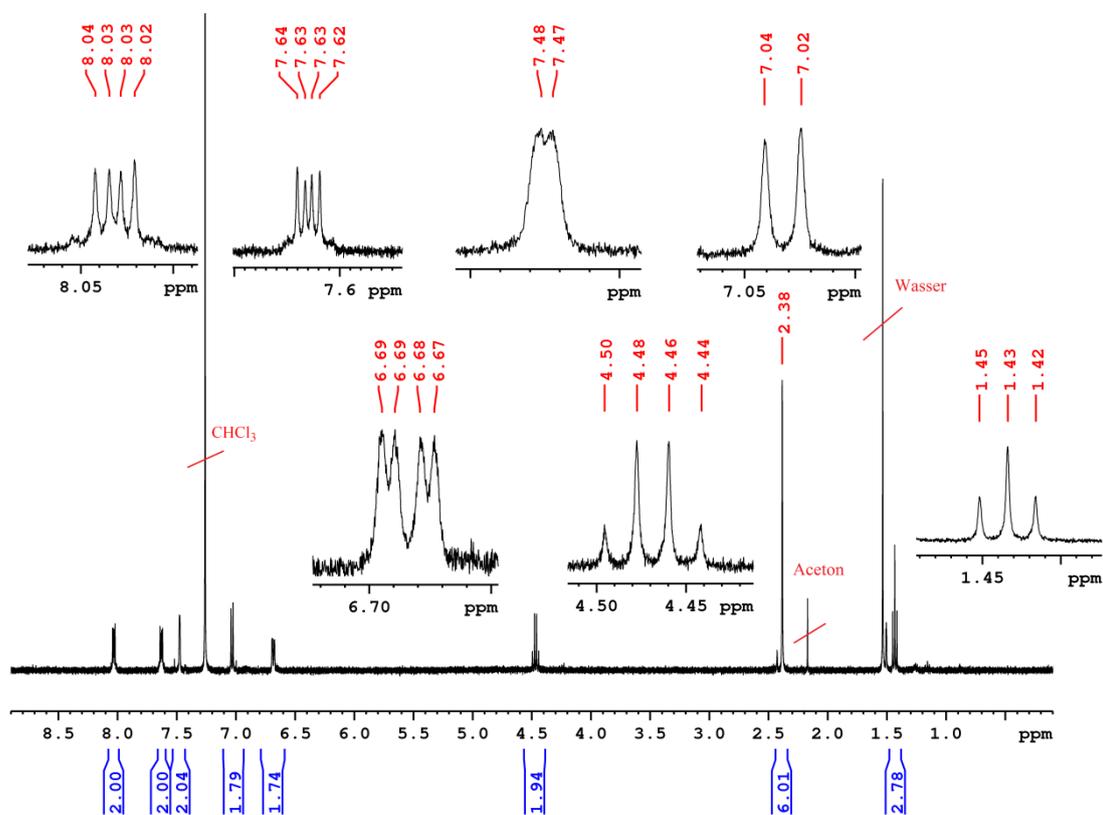
5.2.8.2 Synthese von $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^2)]$



Unter Stickstoff wurde 1,3-Bis(4-methyl-2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)azid-Komplex (0.03 g, 0.06 mmol) in Aceton (30 mL) suspendiert und 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester (0.04 mL, 56.47 mg, 0.34 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde 6 h bei 50 °C gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit *n*-Hexan (20 mL) und *n*-Pentan (20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

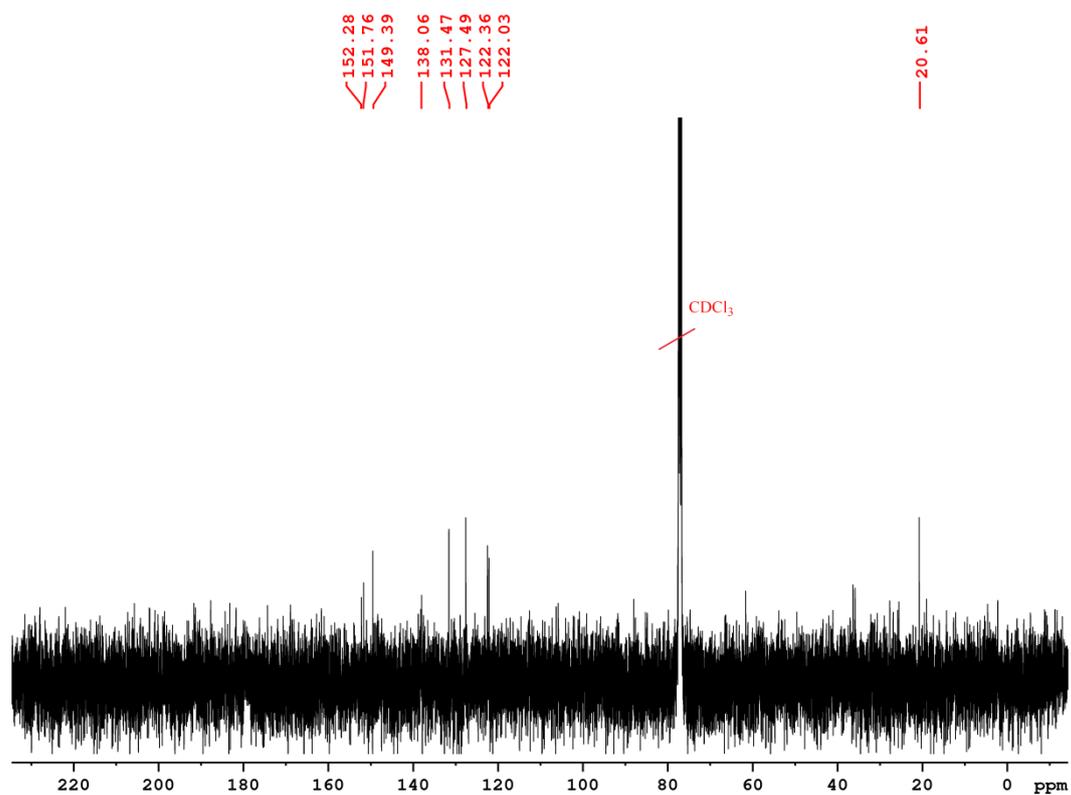
Ausbeute: 0.02 g (50%)

$^1\text{H NMR}$ (400.40 MHz, CDCl_3) δ : 8.03 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.63 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.47 (d, 2H, $^4J_{\text{H}3'/3''\text{-H}5'/\text{H}5''} = 1.8$ Hz, H3'/H3''-Pyridin), 7.03 (d, 2H, $^3J_{\text{H}6'/6''\text{-H}5'/\text{H}5''} = 6.7$ Hz, H6'/H6''-Pyridin), 6.68 (dd, 2H, $^3J_{\text{H}5'/5''\text{-H}6'/\text{H}6''} = 6.4$ Hz, $^4J_{\text{H}5'/5''\text{-H}3'/\text{H}3''} = 2.0$ Hz, H5'/H5''-Pyridin), 4.47 (q, 2H, $^3J_{\text{CH}_2\text{-CH}_3} = 7.2$ Hz, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 2.38 (s, 6H, CH_3), 1.43 (t, 3H, $^3J_{\text{CH}_3\text{-CH}_2} = 7.2$ Hz, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.

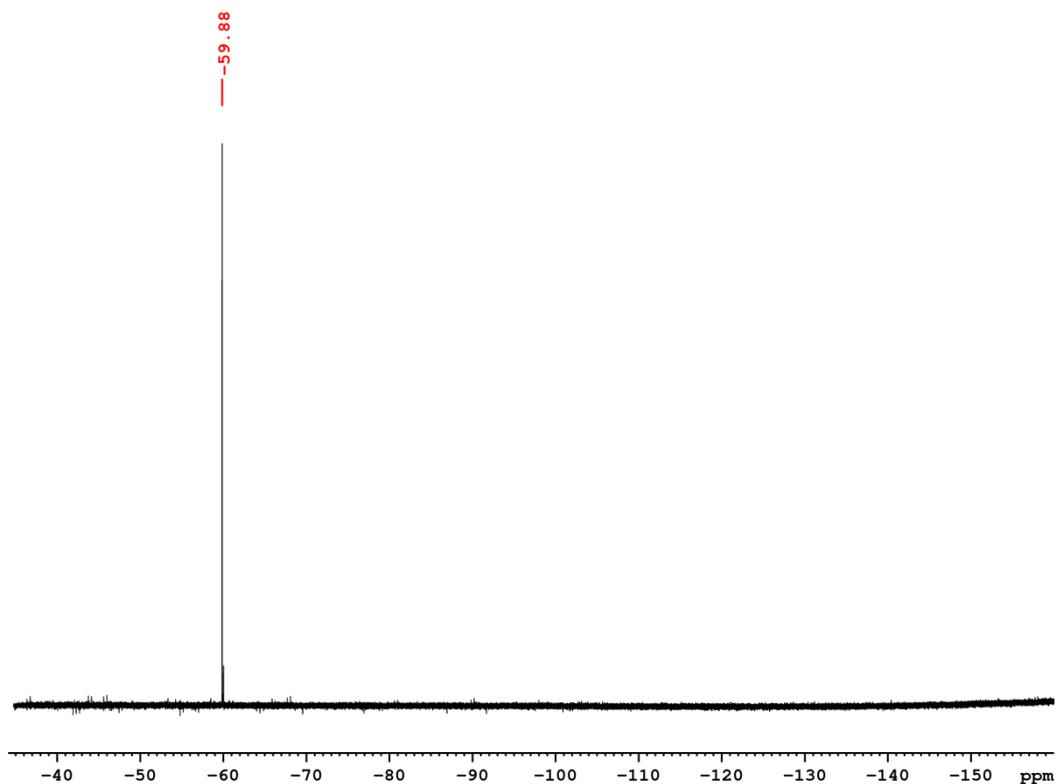


Experimenteller Teil

^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 152.28 (C1/C3-Isoindol), 151.76 (C6'/C6''-Pyridin), 149.54 (N_3C_2), 138.06 (C4'/C4''-Pyridin), 131.47 (C4/C7-Isoindol), 127.49 (C3'/C3''-Pyridin), 122.36 (C3a/C7a-Isoindol), 122.03 (C5'/C5''-Pyridin), 20.61 (CH_3) ppm.



^{19}F NMR (376.75 MHz, CDCl_3) δ : -59.88 (CF_3) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_8\text{O}_2\text{Pd}$	C 48.72	H 3.30	N 17.48
Gefunden für	C 48.86	H 3.24	N 17.00

Massenspektrometrie (ESI+, CH_3OH , m/z):

Berechnet:

$[\text{M}+\text{Na}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 663.0660.

$[(2\text{M-Triazolot})+\text{H}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 1074.1214.

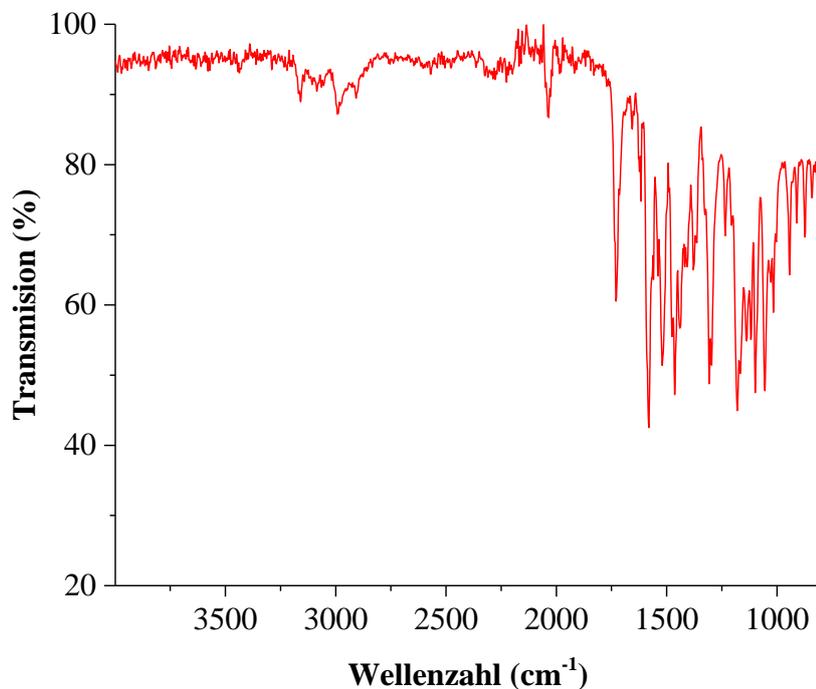
Gefunden:

$[\text{M}+\text{Na}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 663.0667.

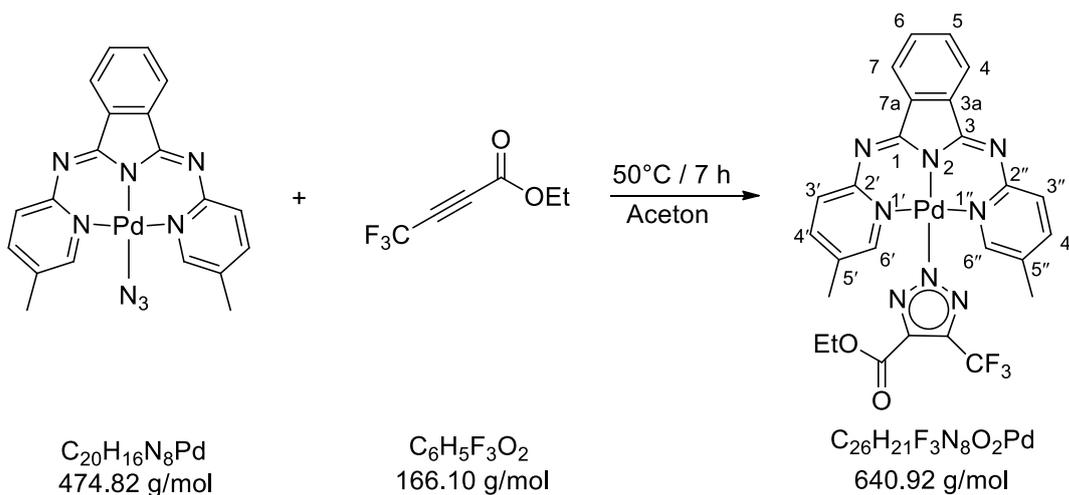
$[(2\text{M-Triazolot})+\text{H}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 1074.1206.

Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3168 (w), 2992 (w), 1737(m), 1577 (m), 1457 (m), 1298 (m), 1178 (m), 1050 (m), 946 (w).



5.2.8.3 Synthese von $[\text{Pd}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^3)]$

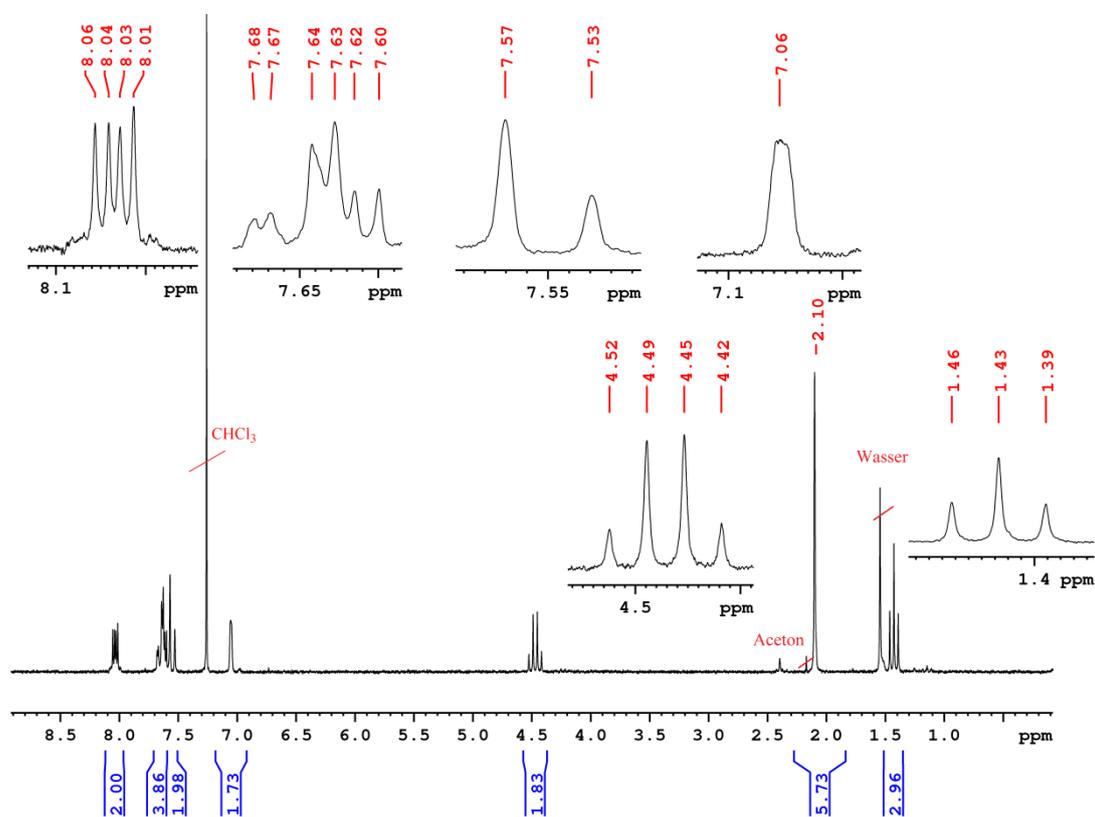


1,3-Bis(5-methyl-2-pyridylimino)isoindolinplatin(II)azid-Komplex (0.03 g, 0.06 mmol) wurde in Aceton (30 mL) vorgelegt und mit 4,4,4-Trifluorbut-2-insäureethylester (0.07 mL, 89.69 mg, 0.54 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Stickstoff 7 h bei 50 °C gerührt. Nach Abzentrifugieren des entstandenen gelben Niederschlags wurde dieser mit *n*-

Hexan (20 mL) und *n*-Pentan (20 mL) gewaschen. Anschließend wurde der gelbe Feststoff im Vakuum getrocknet.

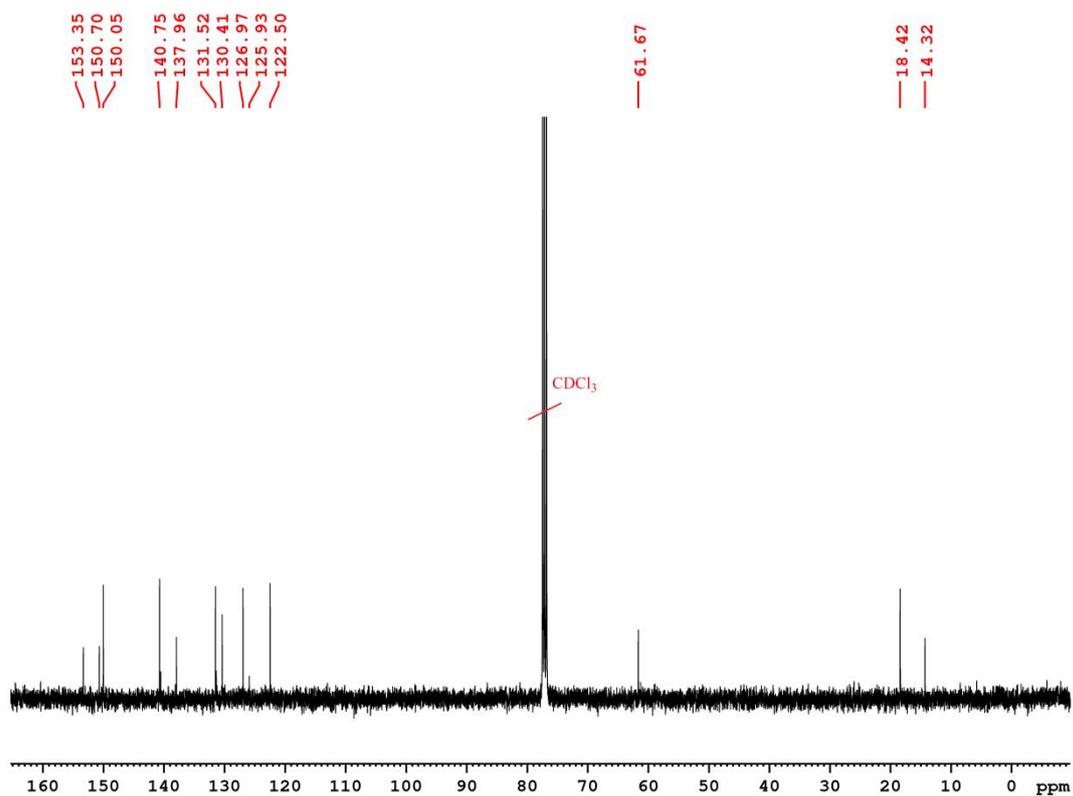
Ausbeute: 0.02 g (59%)

^1H NMR (200.93 MHz, CDCl_3) δ : 8.04 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.63 (m, 4H, Signalüberlagerung von H4'/H4''-Pyridin und H5/H6-Isoindol), 7.55 (d, 2H, $^3J_{\text{H3'/3''-H4'/H4''}} = 8.0$ Hz, H3'/H3''-Pyridin), 7.06 (s, 2H, $^3J_{\text{H6'/6''-H4'/H4''}} = 1.6$ Hz, H6'/H6''-Pyridin), 4.47 (q, 2H, $^3J_{\text{CH}_2\text{-CH}_3} = 7.1$ Hz, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 2.10 (s, 6H, CH_3) 1.43 (t, 2H, $^3J_{\text{CH}_3\text{-CH}_2} = 7.1$ Hz, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.

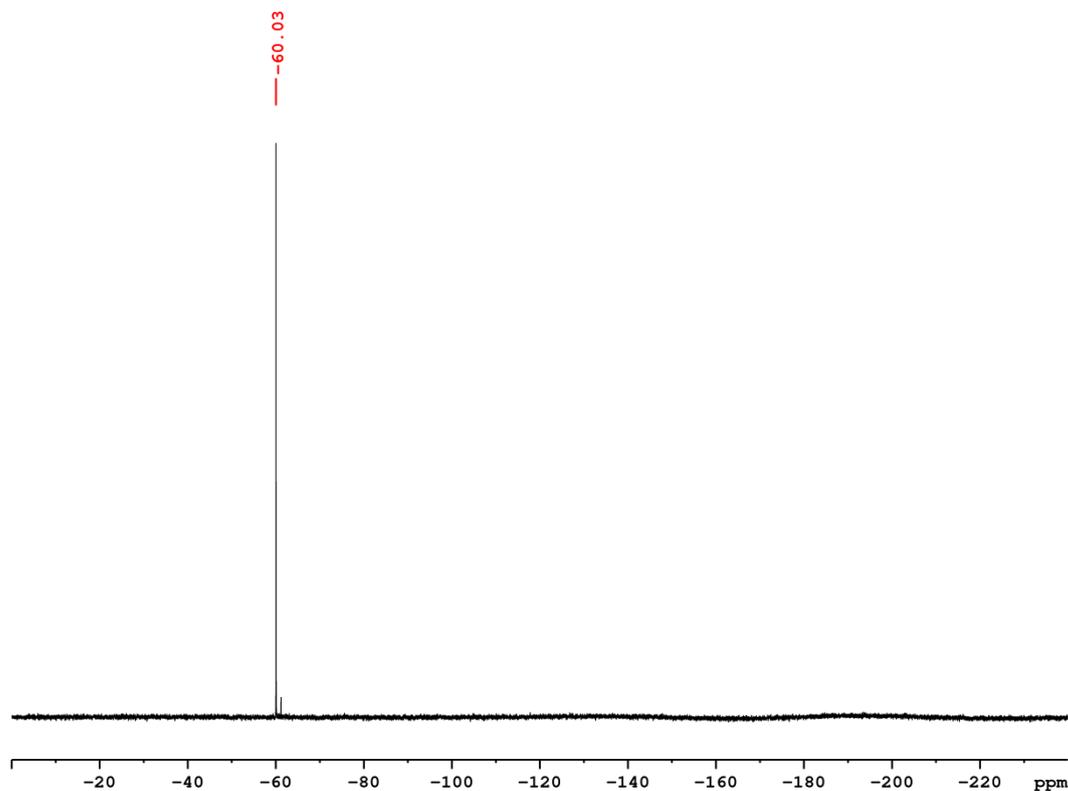


Experimenteller Teil

^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 153.35 (CO), 150.70 (C1/C3-Isoindol), 150.05 (C6'/C6''-Pyridin), 140.75 (N₃C₂), 137.96 (C4'/C4''-Pyridin), 131.52 (C5/C6-Isoindol), 130.41 (C4/C7-Isoindol), 126.97 (C3'/C3''-Pyridin), 125.93 (C3a/C7a-Isoindol), 122.50 (C5'/C5''-Pyridin), 61.67 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 18.42 (CH_3), 14.32 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.



^{19}F NMR (188.11 MHz, CDCl_3) δ : -60.03 (CF_3) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_8\text{O}_2\text{Pd}$	C 48.72	H 3.30	N 17.48
Gefunden	C 48.71	H 3.30	N 17.08

Massenspektrometrie (ESI+, CH_3OH , m/z):

Berechnet:

$[\text{M}+\text{Na}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 663.0660.

$[\text{M}+\text{H}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 641.0847.

$[(2\text{M-Triazolot})+\text{H}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 1074.1214.

Gefunden:

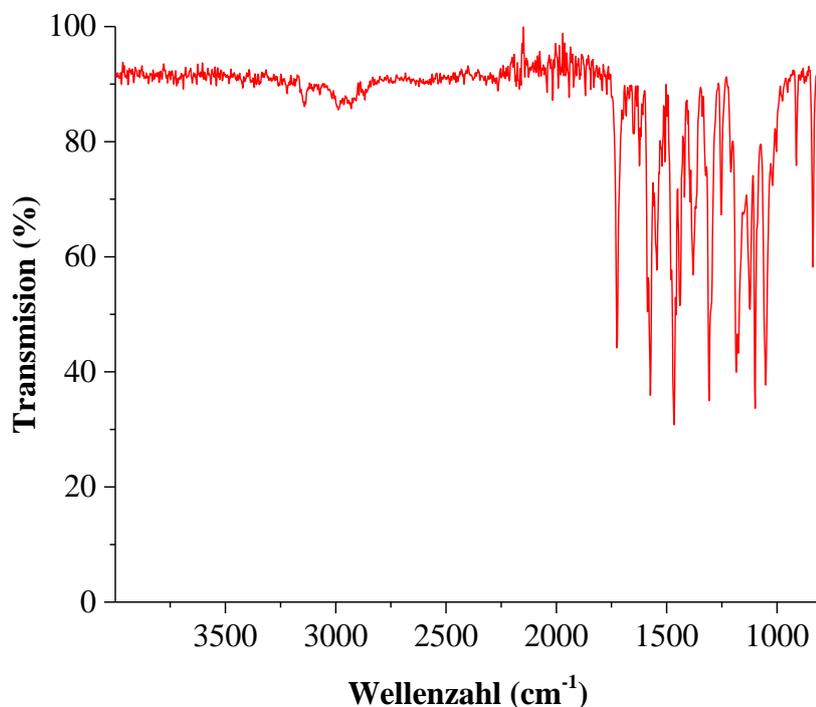
$[\text{M}+\text{Na}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 663.0657.

$[\text{M}+\text{H}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 641.0844.

$[(2\text{M-Triazolot})+\text{H}]^+$ für ^{106}Pd -Isotopomer: 1074.1202.

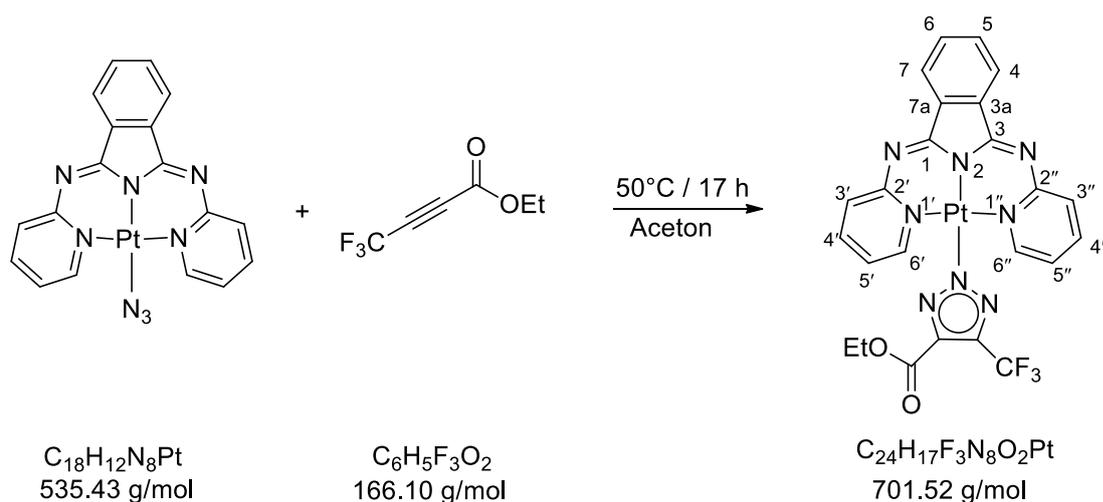
Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3134 (w), 2983 (w), 1724 (m), 1573 (m), 1457 (m), 1464 (m), 1305 (m), 1104 (m), 843 (w).



5.2.9 iClick-Reaktionen der Platin(II)azid-Komplexe mit $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$

5.2.9.1 Synthese von $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^1)]$

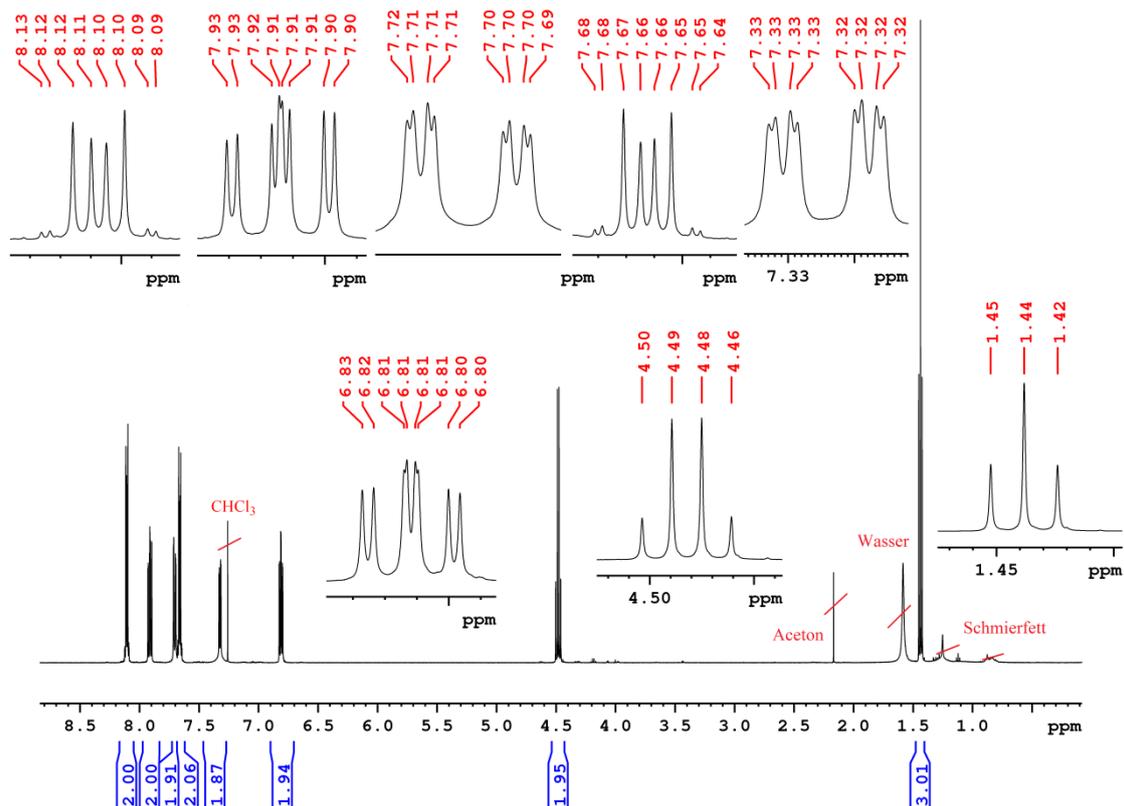


1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolinplatin(II)azid-Komplex (0.03 g, 0.06 mmol) und 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester (0.04 mL, 46.50 mg, 0.28 mmol) wurden unter Stickstoff in Aceton (30 mL) gelöst und 17 h bei 50 °C gerührt. Der entstandene gelbe

Niederschlag wurde abzentrifugiert und mit *n*-Hexan (20 mL) und *n*-Pentan (20 mL) gewaschen. Der resultierende gelbe Feststoff wurde dann im Vakuum getrocknet.

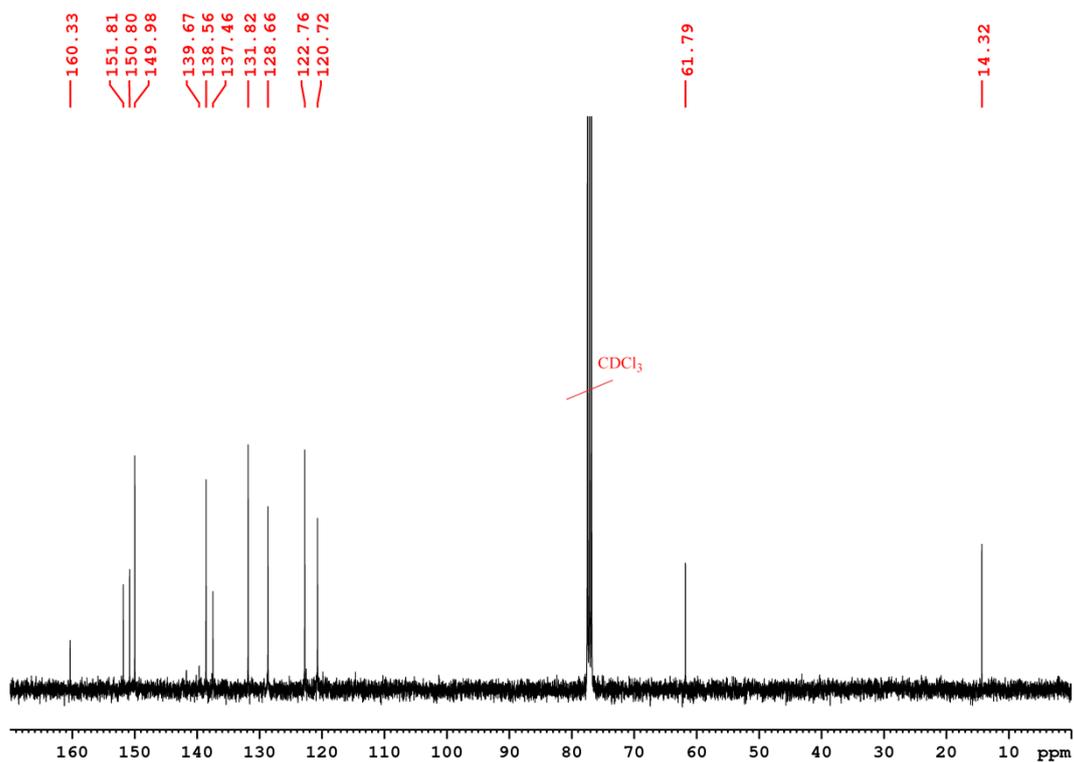
Ausbeute: 0.03 g (71%)

$^1\text{H NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3) δ : 8.11 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.91 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H4}'/4''\text{-H3}'/\text{H3}''} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{H4}'/4''\text{-H5}'/\text{H5}''} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{H4}'/4''\text{-H6}'/\text{H6}''} = 1.6$ Hz, H4'/H4''-Pyridin), 7.70 (dd, 2H, $^3J_{\text{H3}'/3''\text{-H4}'/\text{H4}''} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H3}'/3''\text{-H5}'/\text{H5}''} = 1.8$ Hz, H3'/H3''-Pyridin), 7.66 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.32 (dd, 2H, $^3J_{\text{H6}'/6''\text{-H5}'/\text{H5}''} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{H6}'/6''\text{-H4}'/\text{H4}''} = 1.6$ Hz, H6'/H6''-Pyridin), 6.81 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H5}'/5''\text{-H4}'/\text{H4}''} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{H5}'/5''\text{-H6}'/\text{H6}''} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{H5}'/5''\text{-H3}'/\text{H3}''} = 1.7$ Hz, H5'/H5''-Pyridin), 4.48 (q, 2H, $^3J_{\text{CH}_2\text{-CH}_3} = 7.2$ Hz, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 1.44 (t, 2H, $^3J_{\text{CH}_3\text{-CH}_2} = 7.2$ Hz, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.

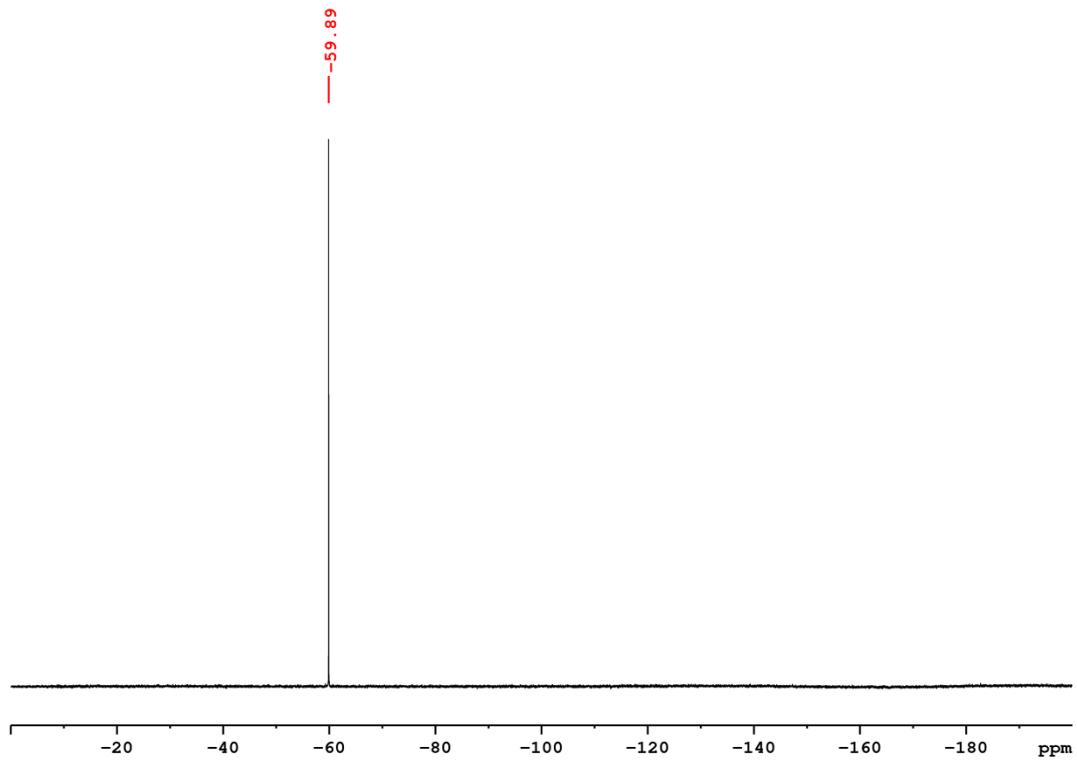


Experimenteller Teil

^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 160.33 (C2'/C2''-Pyridin), 151.81 (CO), 150.80 (C1/C3-Isoindol), 149.98 (C6'/C6''-Pyridin), 139.67 (N_3C_2), 138.56 (C4'/C4''-Pyridin), 137.46 (C5/C6-Isoindol), 131.82 (C4/C7-Isoindol), 128.66 (C3'/C3''-Pyridin), 122.76 (C3a/C7a-Isoindol), 120.72 (C5'/C5''-Pyridin), 61.79 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 14.32 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.

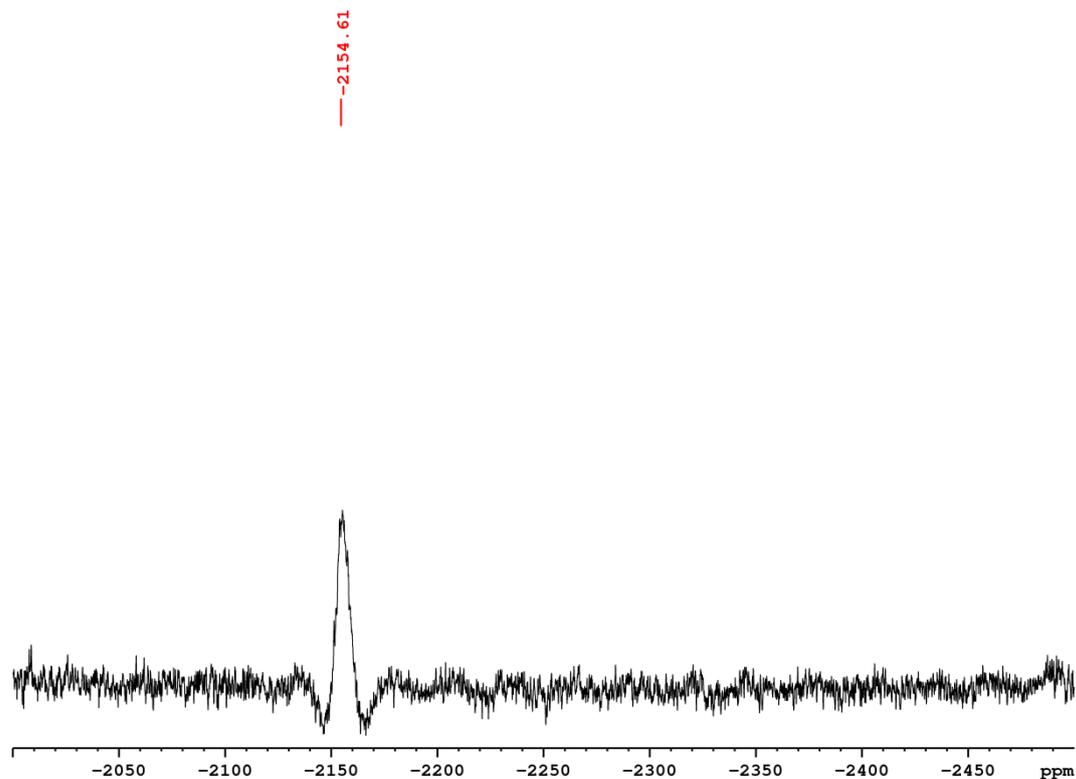


^{19}F NMR (376.75 MHz, CDCl_3) δ : -59.89 (CF_3) ppm.



Experimenteller Teil

^{195}Pt NMR (107.51 MHz, CDCl_3) δ : -2155.29 ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_8\text{O}_2\text{Pt}$	C 41.09	H 2.44	N 15.97
Gefunden	C 40.93	H 2.57	N 15.71

Massenspektrometrie (ESI+, CH_3OH , m/z):

Berechnet:

$[2\text{M}+\text{Na}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 1425.2031.

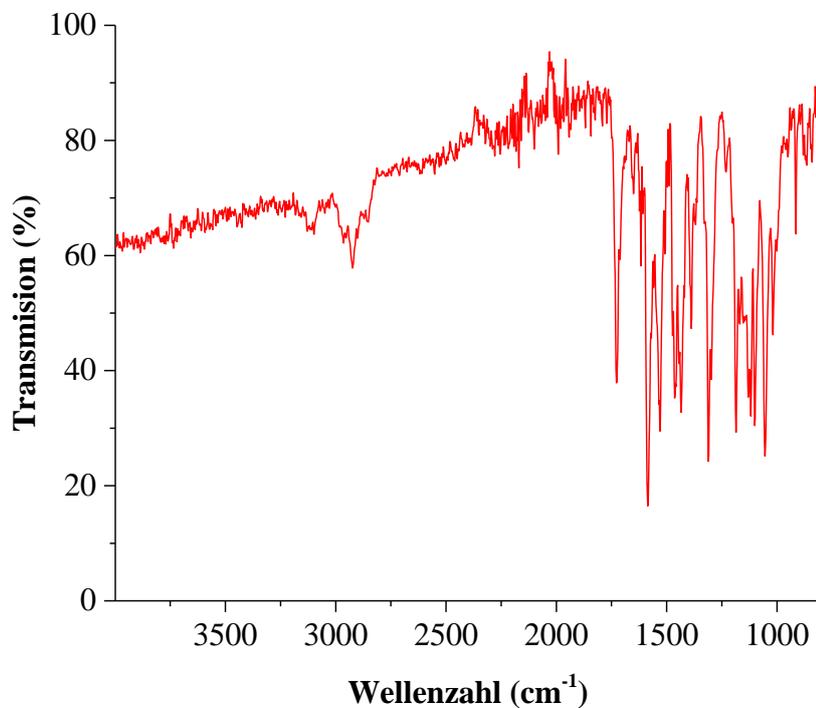
$[\text{M}+\text{Na}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 724.0967.

Gefunden:

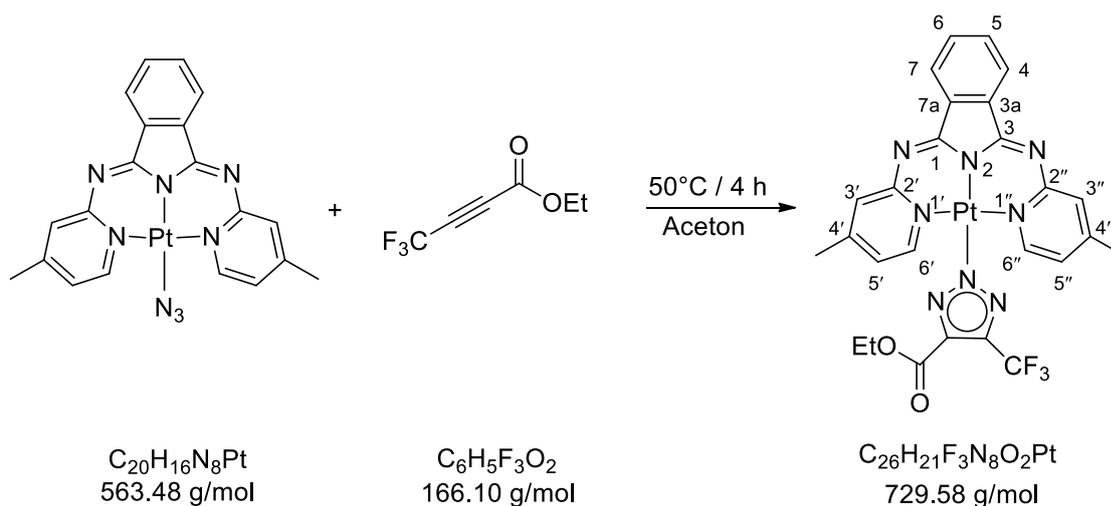
$[2\text{M}+\text{Na}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 425.2021.

$[\text{M}+\text{Na}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 724.0957.

IR (ATR, cm^{-1}): 3129 (w), 2927 (w), 1731 (m), 1584 (m), 1460 (m), 1464 (m), 1312 (m), 1179 (m), 915 (w).



5.2.9.2 Synthese von $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^2)]$

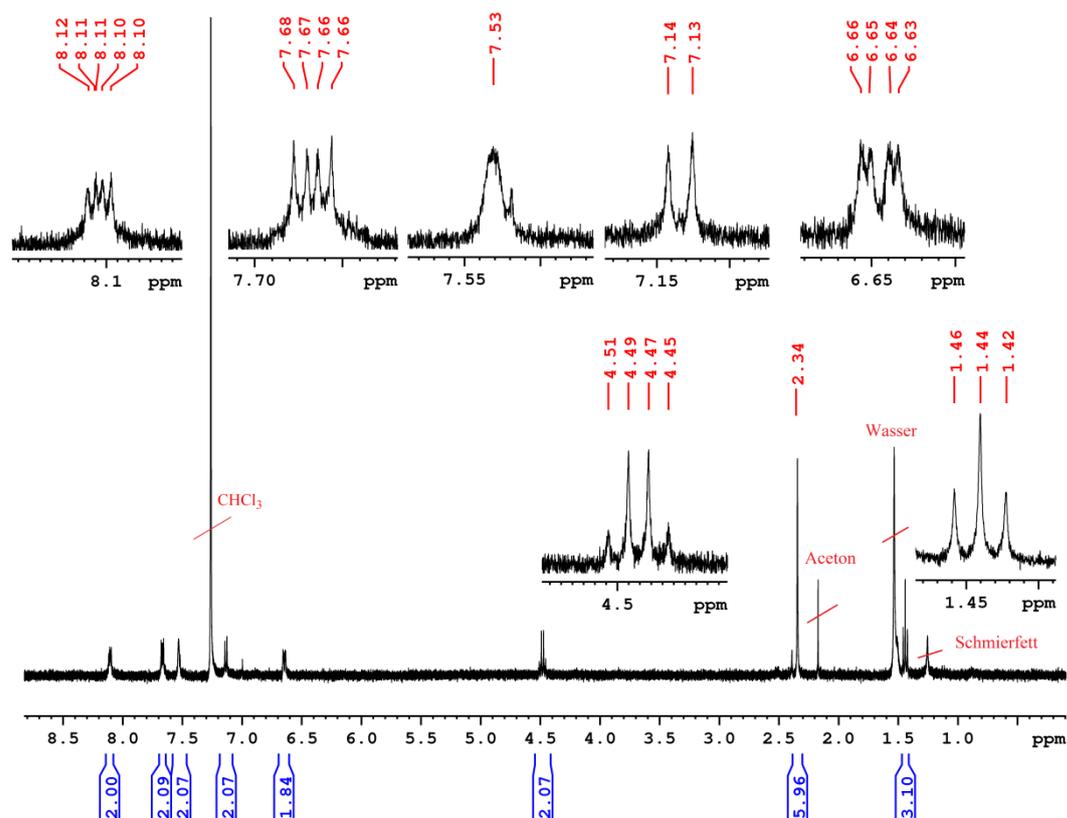


Experimenteller Teil

1,3-Bis(4-methyl-2-pyridylimino)isoindolinplatin(II)azid-Komplex (0.01 g, 0.07 mmol) wurde in Aceton (30 mL) suspendiert und 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester (0.02 mL, 21.59 mg, 0.13 mmol) zugegeben. Nach 4 h Rühren unter Stickstoff bei 50 °C wurde der ausgefallene gelbe Niederschlag abzentrifugiert, mit *n*-Hexan (20 mL) und *n*-Pentan (20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

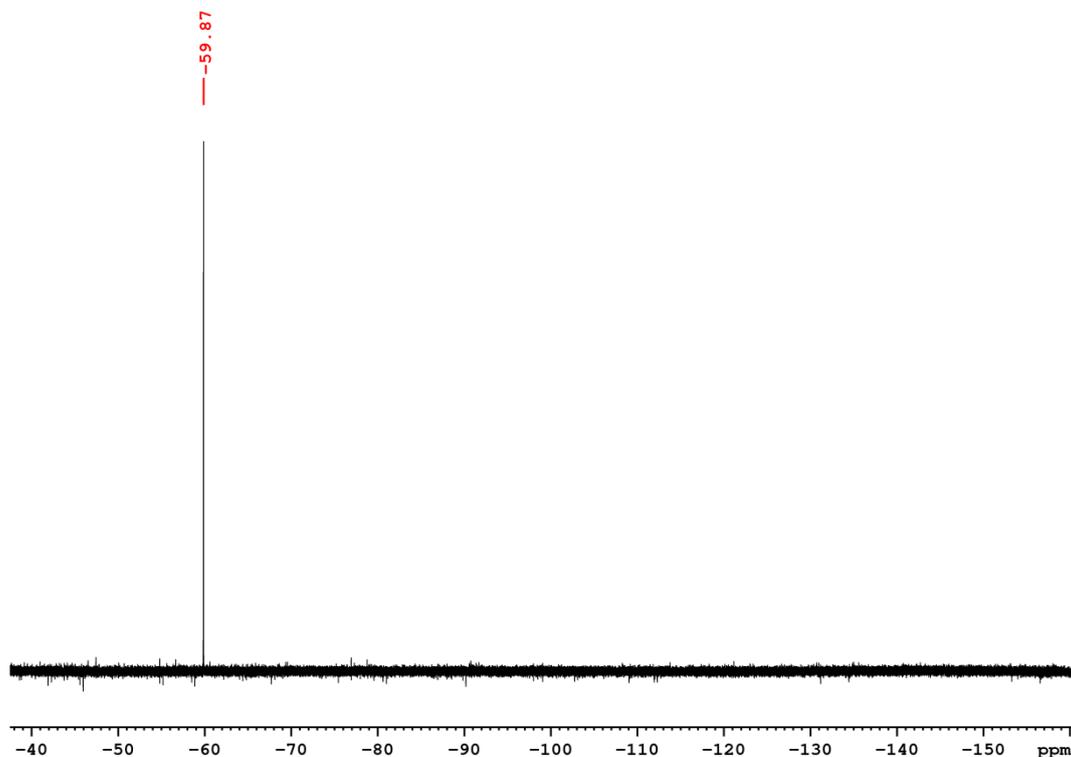
Ausbeute: 0.01 g (68%)

¹H NMR (400.40 MHz, CDCl₃) δ: 8.11 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.67 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.53 (s, 2H, H3'/H3"-Pyridin), 7.13 (d, 2H, ³J_{H6'/6"-H5'/H5"} = 6.7 Hz, H6'/H6"-Pyridin), 6.64 (dd, 2H, ³J_{H5'/5"-H6'/H6"} = 6.9 Hz, ⁴J_{H5'/5"-H3'/H3"} = 1.9 Hz, H5'/H5"-Pyridin), 4.48 (q, 2H, ³J_{CH₂-CH₃} = 7.2 Hz, COOCH₂CH₃), 2.34 (s, 6H, CH₃), 1.44 (t, 2H, ³J_{CH₃-CH₂} = 7.2 Hz, COOCH₂CH₃) ppm.



Auf Grund der schlechten Löslichkeit des Produktes in gängigen Lösemitteln konnte kein ¹³C/¹⁹⁵Pt NMR-Spektrum aufgenommen werden.

^{19}F NMR (376.75 MHz, CDCl_3) δ : -59.87 (CF_3) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_8\text{O}_2\text{Pt}$:	C 42.80	H 2.90	N 15.36
Gefunden	C 43.09	H 2.94	N 15.13

Massenspektrometrie (ESI+, CH_3OH , m/z):

Berechnet:

$[(2\text{M-Triazolot})+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 1250.2416.

$[\text{M-Triazolot}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 521.1048.

$[\text{M}+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 730.1462.

$[\text{M}+\text{Na}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 752.1274.

Gefunden:

$[(2\text{M-Triazolot})+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 1250.2492.

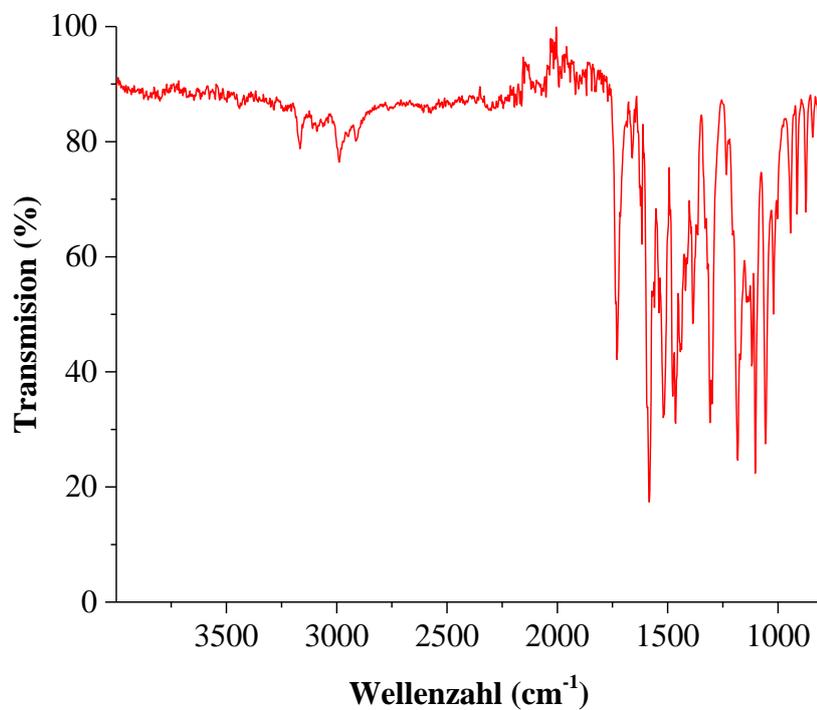
$[\text{M-Triazolot}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 521.1045.

$[\text{M}+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 730.1454.

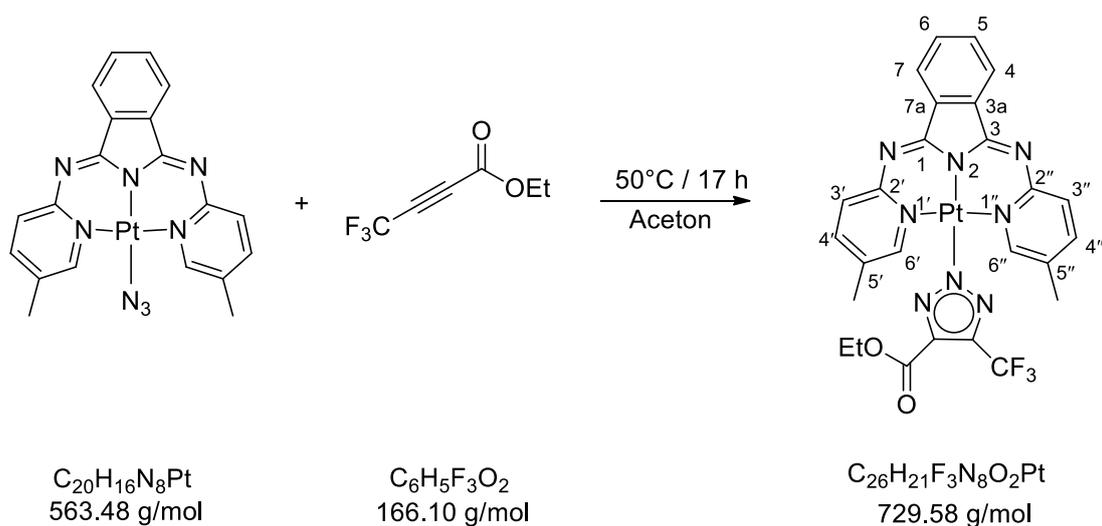
$[\text{M}+\text{Na}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 752.1281.

Experimenteller Teil

IR (ATR, cm^{-1}): 3165 (w), 2985 (w), 1729 (m), 1582 (m), 1467 (m), 1312 (m), 1180 (m), 1107 (m), 877 (w).



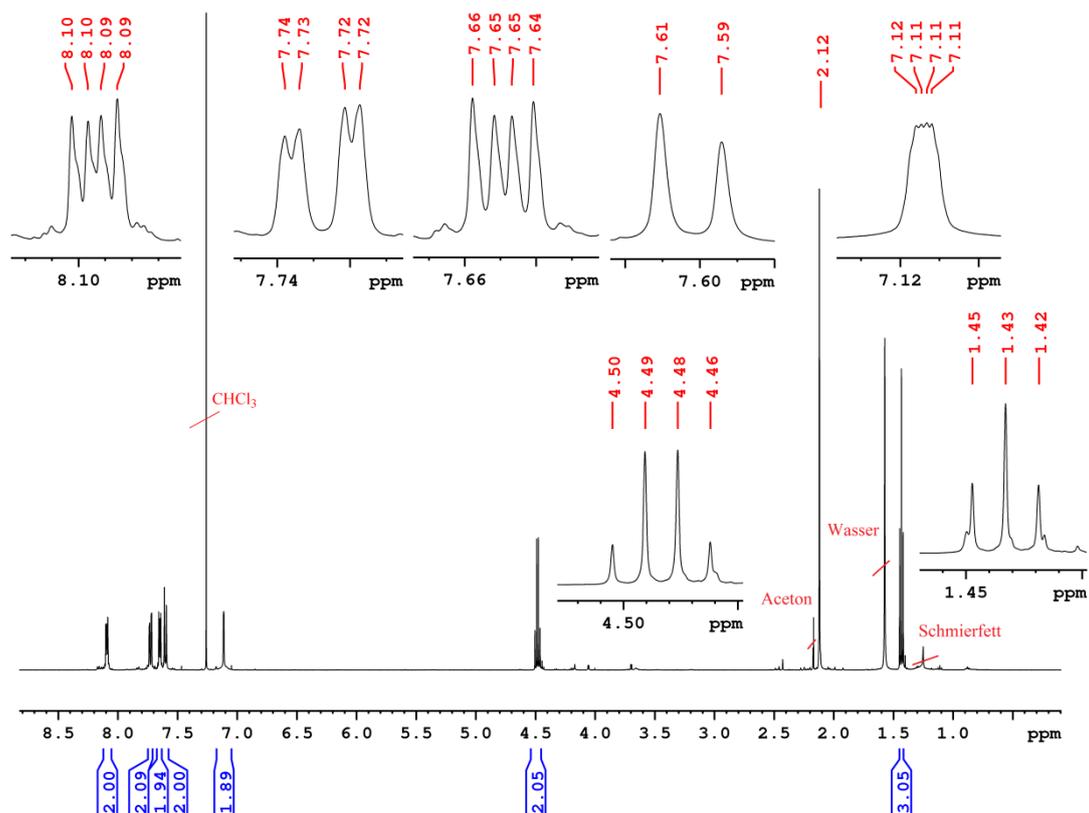
5.2.9.3 Synthese von $[\text{Pt}(\text{triazolat}^{\text{CF}_3, \text{COOEt}})(\text{L}^3)]$



Unter Stickstoff wurde 1,3-Bis(5-methyl-2-pyridylimino)isoindolinpalladium(II)azid-Komplex (0.03 g, 0.05 mmol) in Aceton (30 mL) suspendiert und 4,4,4-Trifluorobut-2-insäureethylester (0.04 mL, 44.85 mg, 0.27 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde 17 h bei 50 °C gerührt. Der entstandene orange Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit *n*-Hexan (20 mL) und Aceton (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

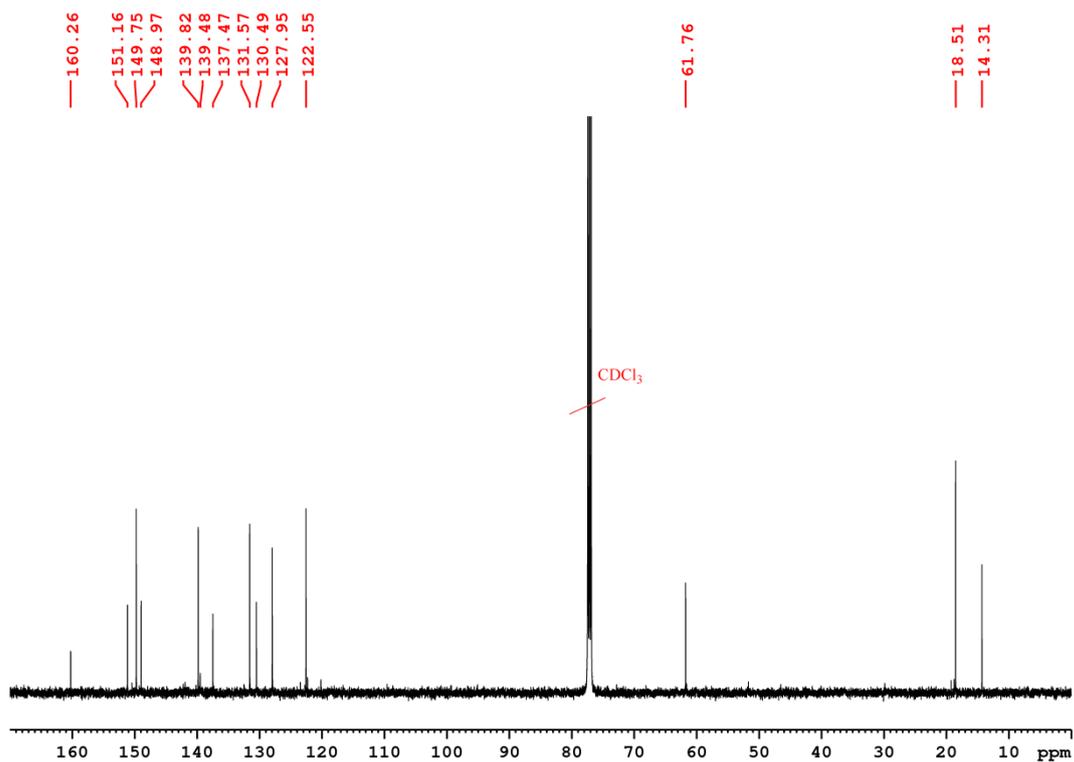
Ausbeute: 0.02 g (61%)

¹H NMR (500.13 MHz, CDCl₃) δ: 8.09 (m, 2H, H4/H7-Isoindol), 7.72 (dd, 2H, ³J_{H4'/4''-H3'/H3''} = 7.8 Hz, ⁴J_{H4'/4''-H6'/H6''} = 2.3 Hz, H4'/H4''-Pyridin), 7.65 (m, 2H, H5/H6-Isoindol), 7.59 (d, 2H, ³J_{H3'/3''-H4'/H4''} = 8.0 Hz, H3'/H3''-Pyridin), 7.11 (m, 2H, H6'/H6''-Pyridin), 4.48 (q, 2H, ³J_{CH₂-CH₃} = 7.1 Hz, COOCH₂CH₃), 2.12 (s, 6H, CH₃), 1.43 (t, 2H, ³J_{CH₃-CH₂} = 7.1 Hz, COOCH₂CH₃) ppm.

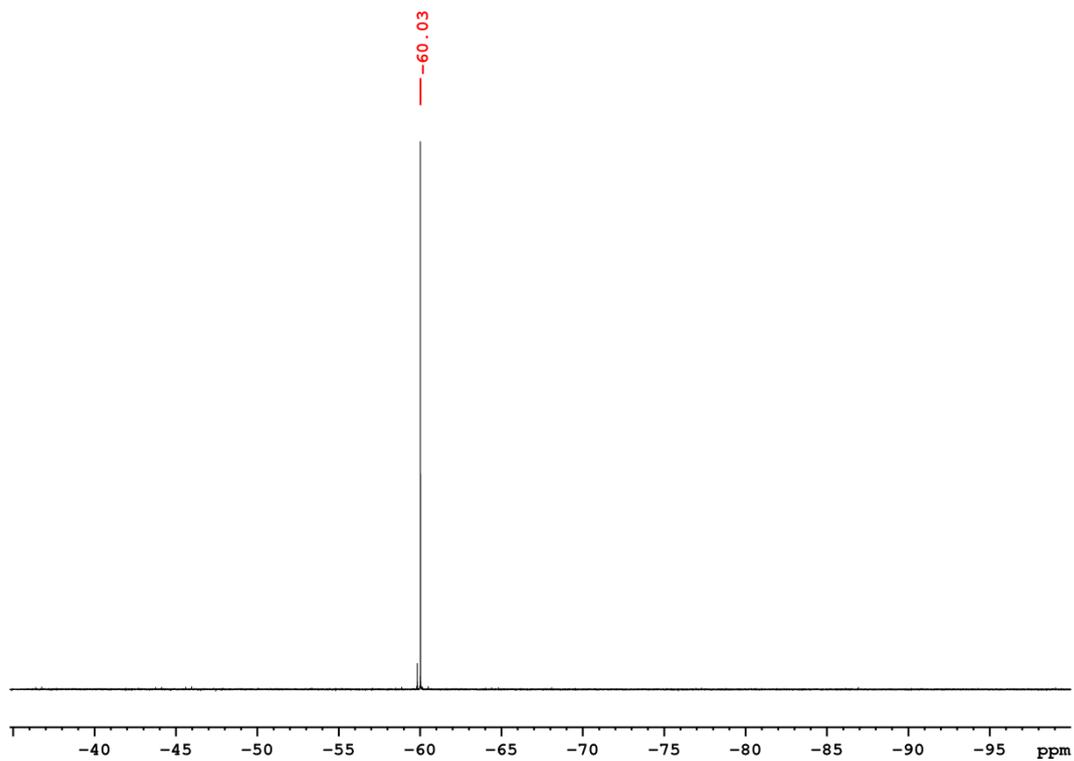


Experimenteller Teil

^{13}C NMR (125.76 MHz, CDCl_3) δ : 160.26 (C2'/C2''-Pyridin), 151.16 (CO), 149.75 (C1/C3-Isoindol), 148.97(C6'/C6''-Pyridin), 139.82 (N_3C_2), 139.48 (C4'/C4''-Pyridin), 137.47 (C5/C6-Isoindol), 131.57 (C4/C7-Isoindol), 130.49 (C3'/C3''-Pyridin), 127.95 (C3a/C7a-Isoindol), 122.55 (C5'/C5''-Pyridin), 61.76 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 18.51 (CH_3), 14.31 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.

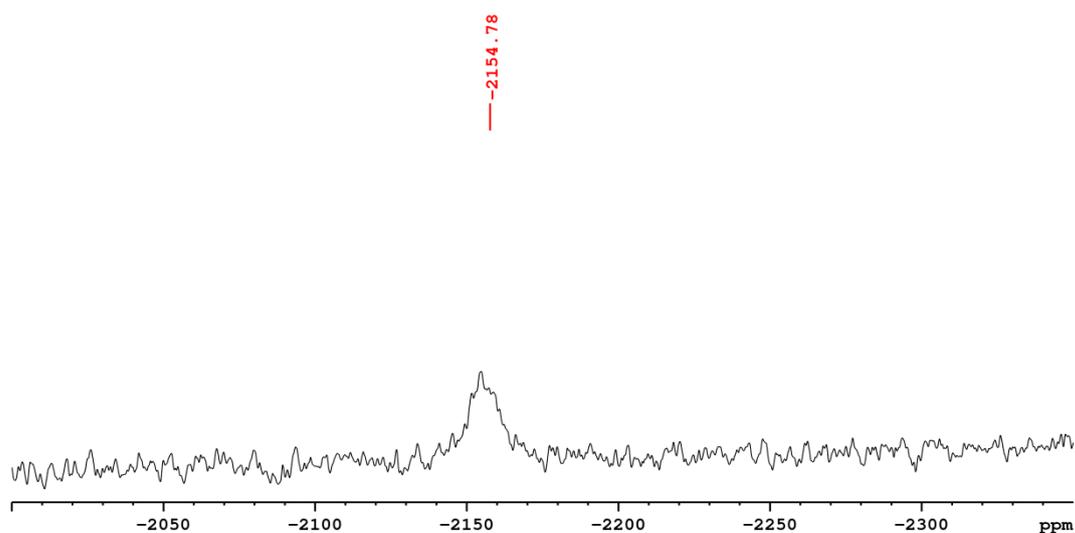


^{19}F NMR (376.75 MHz, CDCl_3) δ : -60.03 (CF_3) ppm.



Experimenteller Teil

^{195}Pt NMR (107.51 MHz, CDCl_3) δ : -2154.66 ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_8\text{O}_2\text{Pt}$	C 42.80	H 2.90	N 15.36
Gefunden für	C 43.08	H 3.02	N 15.04

Massenspektrometrie (ESI+, CH_3OH , m/z):

Berechnet:

$[(2\text{M-Triazolot})+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 1250.2416.

$[\text{M}+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 730.1462.

$[\text{M}+\text{Na}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 752.1274.

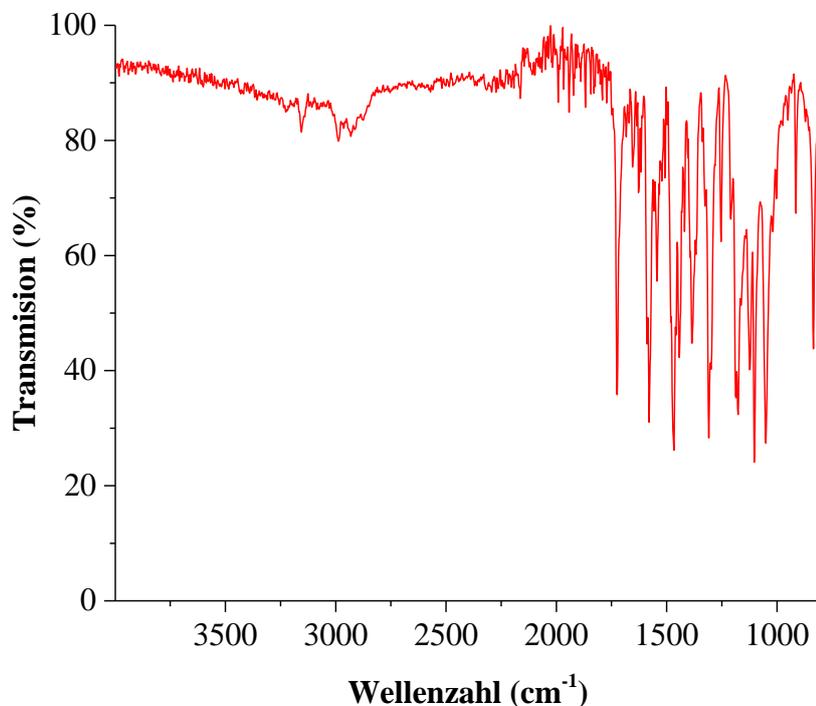
Gefunden:

$[(2\text{M-Triazolot})+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 1250.2413.

$[\text{M}+\text{H}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 730.1449.

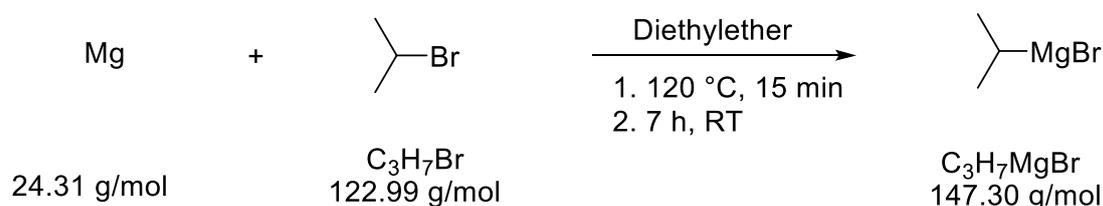
$[\text{M}+\text{Na}]^+$ für ^{195}Pt -Isotopomer: 752.1267.

IR (ATR, cm^{-1}): 3152 (w), 2992 (w), 1730 (m), 1577 (m), 1468 (m), 1306 (m), 1175 (m), 1044 (m), 840 (w).



5.2.10 Weitere Synthesen

5.2.10.1 Synthese von Isopropylmagnesiumbromid^[97]

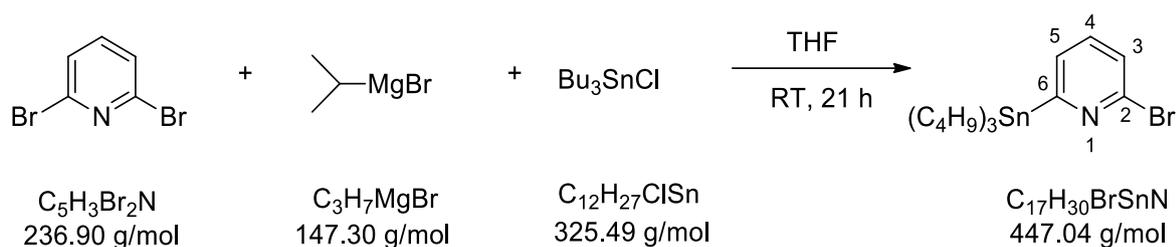


In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Trockenrohr und Tropftrichter wurden unter Stickstoff Magnesiumspäne (2.67 g, 110 mmol) mit einigem Körnchen Iod ohne Lösemittel über Nacht gerührt. Diese wurden dann mit wasserfreiem Diethylether gerade bedeckt. Anschließend wurde 2% der Gesamtmenge an Isopropylbromid (9.39 mL, 12.29 g, 100 mmol) unverdünnt ohne Rühren zugegeben und an der Eintropfstelle vorsichtig lokal mit Fön erhitzt. Nach Anspringen der Reaktion wurde der Rest an Isopropylbromid in Diethylether

Experimenteller Teil

(25 mL) tropfenweise unter Rühren zugegeben, sodass die Reaktion stets unter Kontrolle blieb und keine Blasen gebildet wurden. Anschließend wurde die Reaktionslösung 15 min auf 120 °C erhitzt und dann 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Isopropylmagnesiumbromid mit Hilfe einer Spritze von unbehandelten Magnesiumspänen abgetrennt und mit Diethylether (15 mL) verdünnt. Anschließend wurde die Lösung mit 0.5 M Oxalsäure titriert und die Konzentration zu 2.5 M bestimmt.

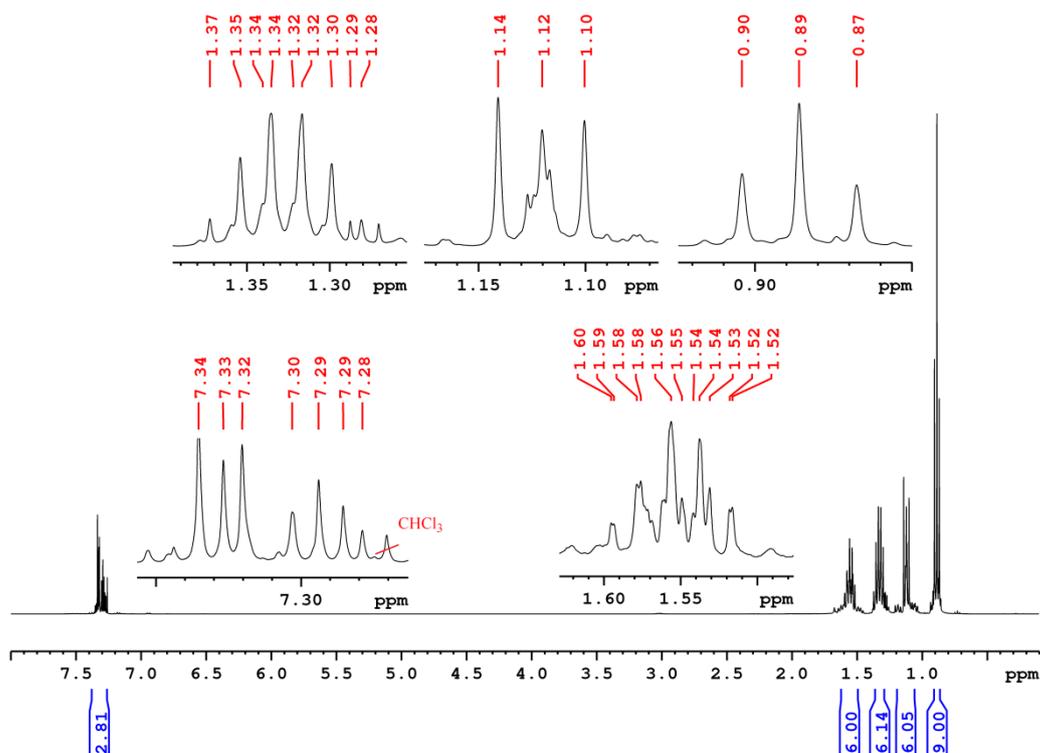
5.2.10.2 Synthese von 2-Bromo-6-(tri-*n*-butylstannyl)pyridin^[84-85]



Unter Stickstoff wurde frisch umkristallisiertes 2,6-Dibromopyridin (1.0 g, 4.22 mmol) in Tetrahydrofuran (10 mL) vorgelegt. Dann wurde zu der hellgelben Lösung 2.5 M Isopropylmagnesiumbromid (8.44 mmol, 3.40 mL) tropfenweise innerhalb von 10 min zugegeben. Nach 2.5 h Rühren bei Raumtemperatur wurde Tributylzinnchlorid (1.37 g, 4.22 mmol) auf einmal zugegeben. Die klare braune Lösung wurde dann 21 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde über eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation und ein gelbes Öl isoliert.

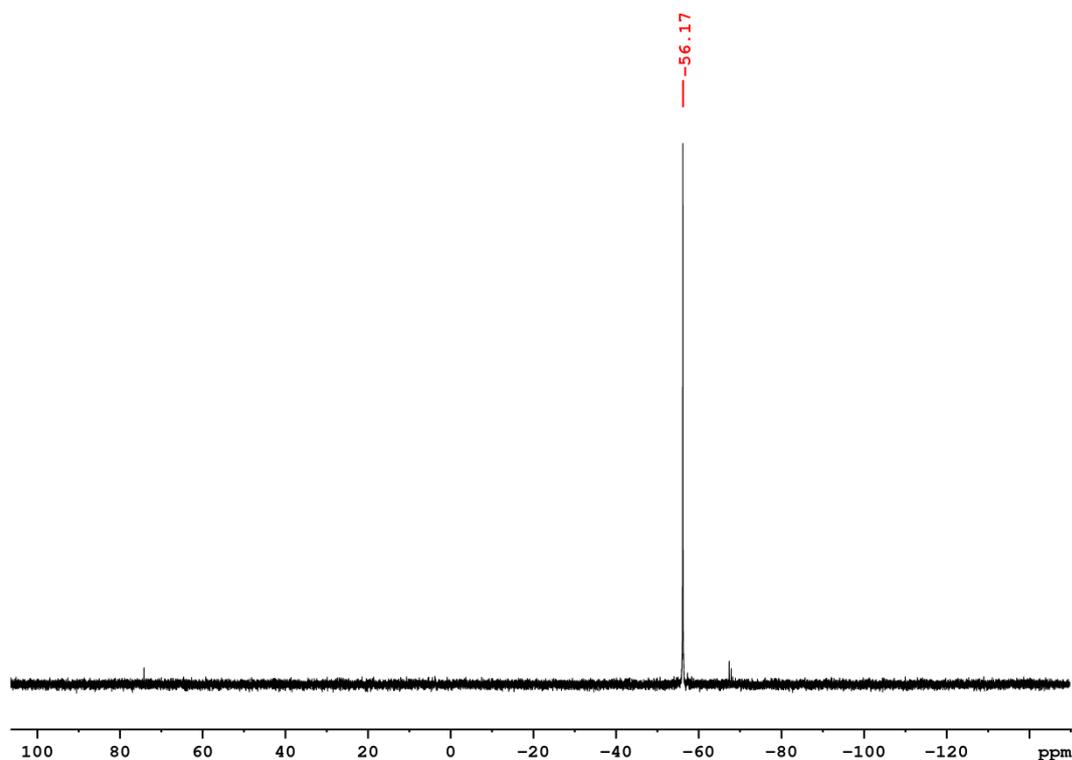
Ausbeute: 1.14 g (61%)

^1H NMR (500.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.34-7.27 (m, 3H, H3,H4, H5), 1.60-1.52 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.37-1.28 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.14-1.10 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.89 (t, 9H, $^3J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

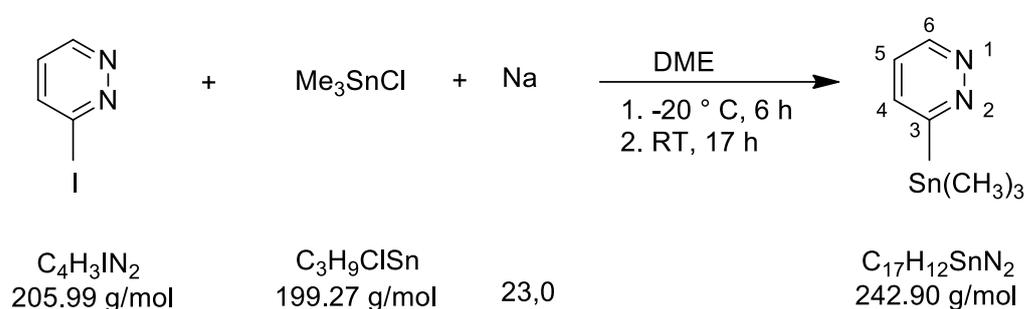


Experimenteller Teil

^{119}Sn NMR (149.31 MHz, CDCl_3) δ : -56.17 ppm.



5.2.10.3 Synthese von 3-(Trimethylstannyl)pyridazin^[82]

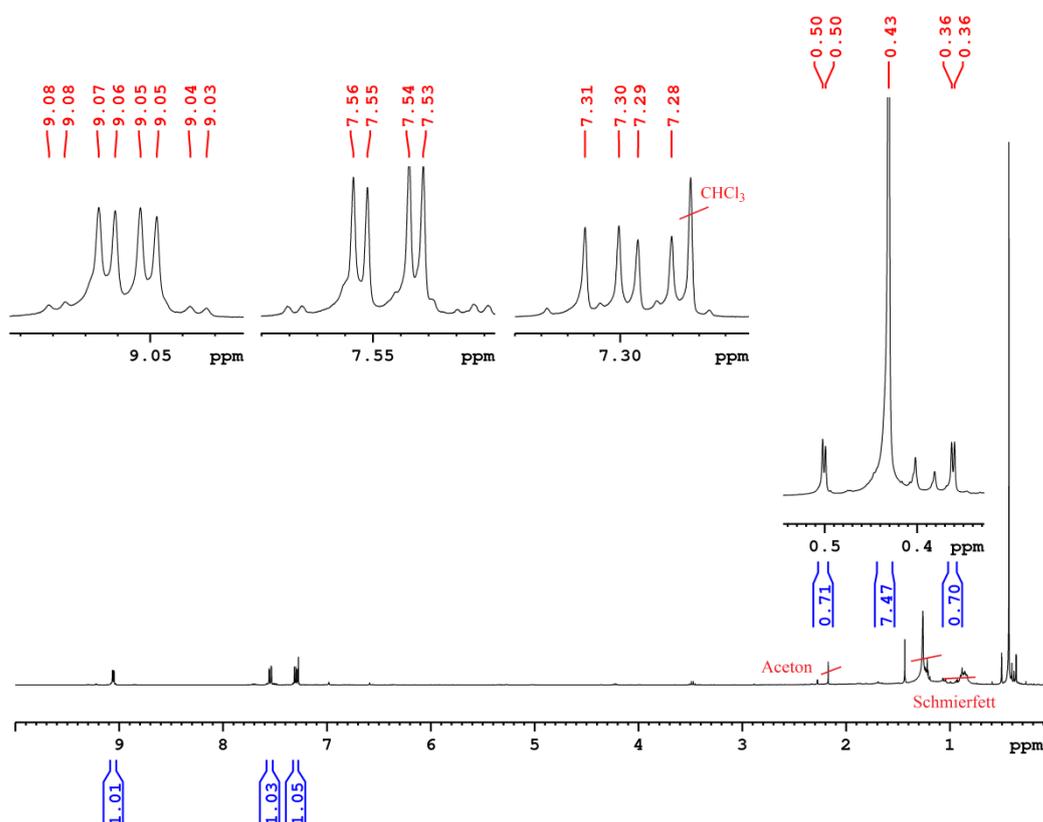


Zu einer Suspension von frisch geschnittenem Natrium (0.22 g, 9.44 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (40 mL) wurde eine Lösung von Trimethylzinnchlorid (0.63 g, 3.15 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (10 ml) tropfenweise innerhalb von 15 min zugegeben, während die Temperatur unter $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Eis/Salzbad unterhalb von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten

wurde. Die Mischung wurde dann 6 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde mit Hilfe einer Spritze die Reaktionslösung von unbehandeltem Natrium abgetrennt und eine Lösung von 3-Iodopyradizin (0.50 g, 2.43 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (10 mL) zugegeben. Die Reaktion wurde 17 h weiter gerührt, während sie auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand wurde getrocknet und mit Diethylether (3 x 300) extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels wurde das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Das Produkt wurde als dunkelbraunes Ölerhalten.

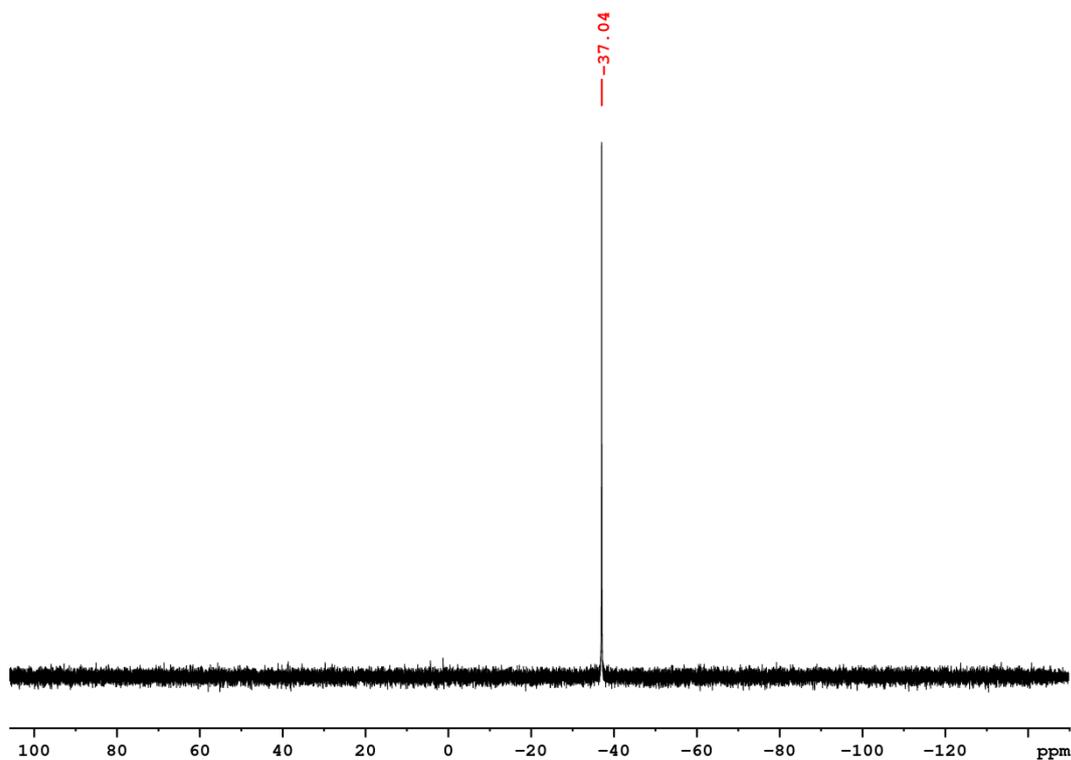
Ausbeute: 0.39 g (66%)

$^1\text{H NMR}$ (400.40 MHz, CDCl_3) δ : 9.05 (dd, 1H, $^3J_{\text{H6-H5}} = 5.1$ Hz, $^4J_{\text{H6-H4}} = 2.0$ Hz, H6), 7.54 (dd, 1H, $^3J_{\text{H4-H5}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{H4-H6}} = 2.0$ Hz, H4), 7.29 (dd, 1H, $^3J_{\text{H5-H4}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{H5-H6}} = 5.1$ Hz, H5), 0.43 (s, 9H, CH_3) ppm.

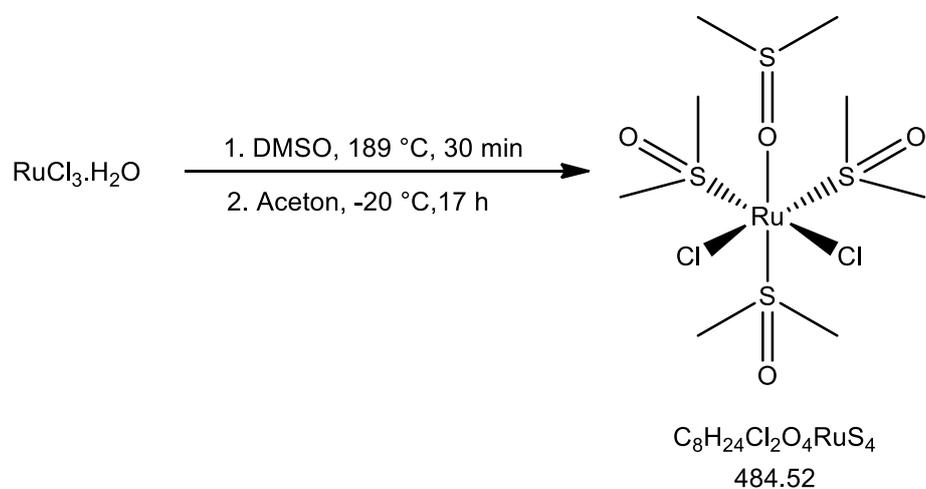


Experimenteller Teil

^{119}Sn NMR (149.31 MHz, CDCl_3) δ : -37.04 ppm.



5.2.10.4 Synthese von Dichlorotetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II)^[98]

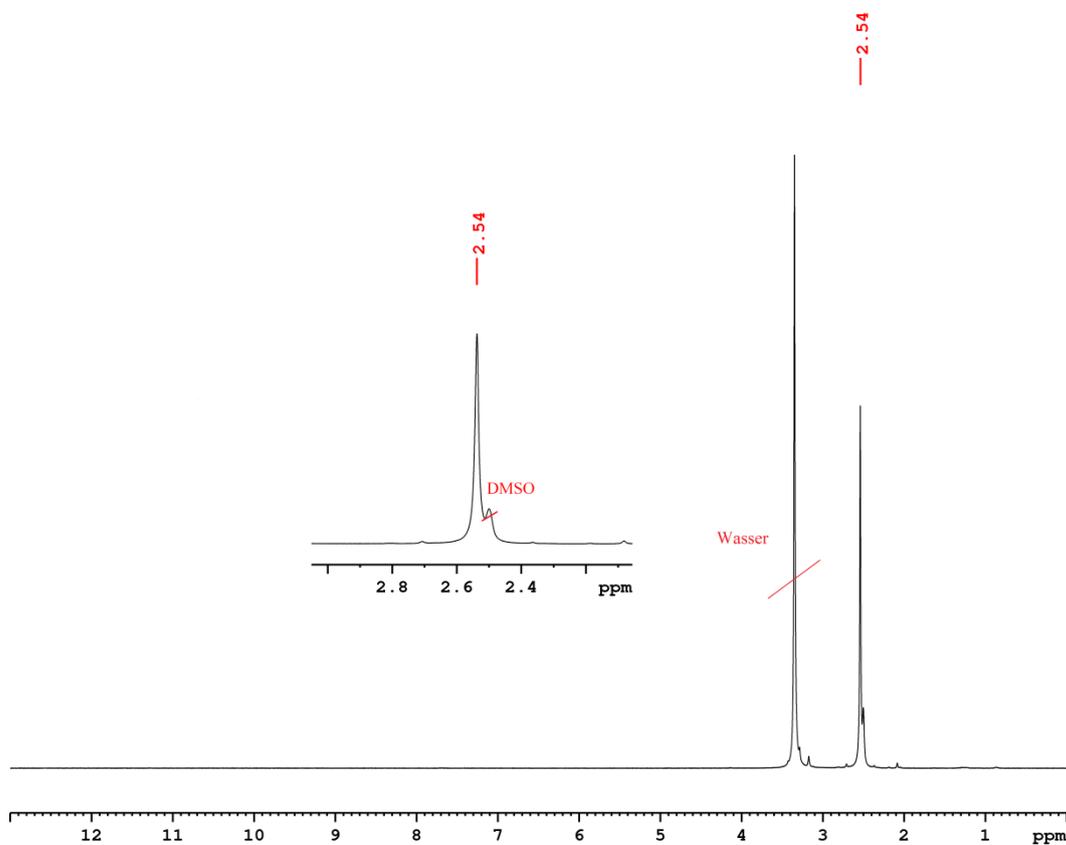


Rutheniumtrichlorid-Hydrat (1.00 g) wurde in Dimethylsulfoxid (16 mL) vorgelegt und durch mehrmaliges Evakuieren und Belüften entgast. Anschließend wurde die Lösung 30 min auf

190 °C erhitzt und dann wieder auf Raumtemperatur gebracht. Danach wurde Aceton (60 mL) zugegeben und die Lösung 17 h bei -22 °C gelagert. Die ausgefallenen hellgrünen Kristalle wurden abfiltriert und mit Aceton (20 mL) und Diethylether (60 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

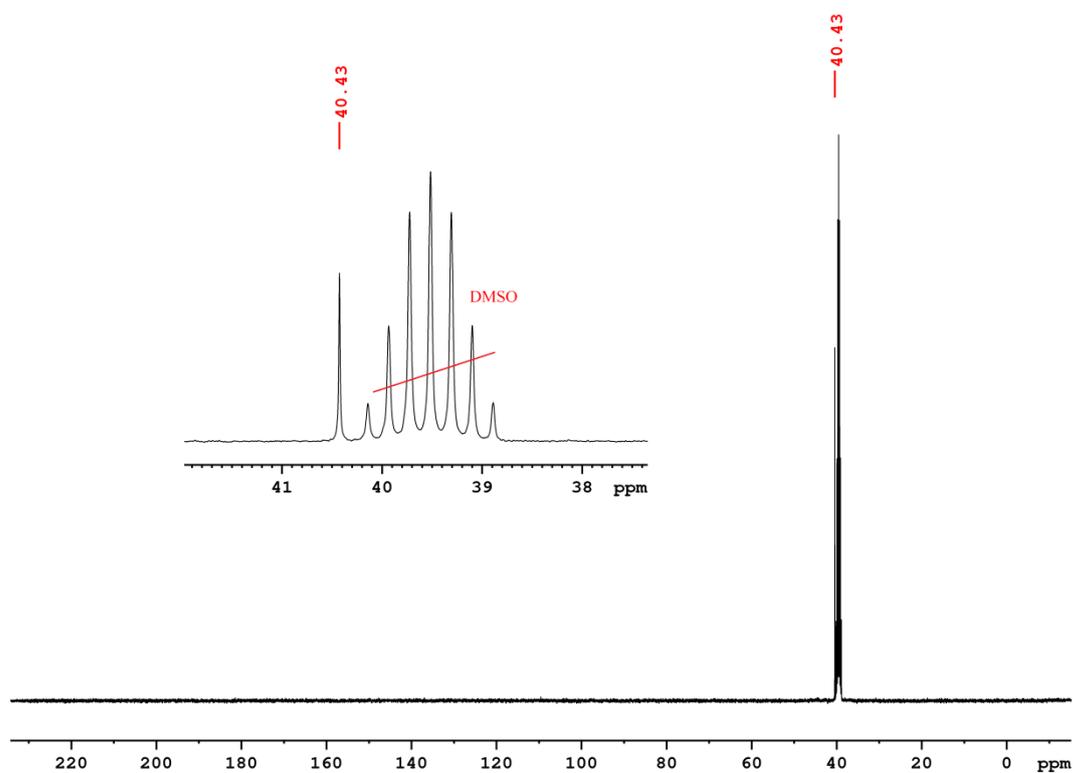
Ausbeute: 1.03 g

$^1\text{H NMR}$ (400.40 MHz, CDCl_3) δ : 2.54 (s, 24H, CH_3) ppm.



Experimenteller Teil

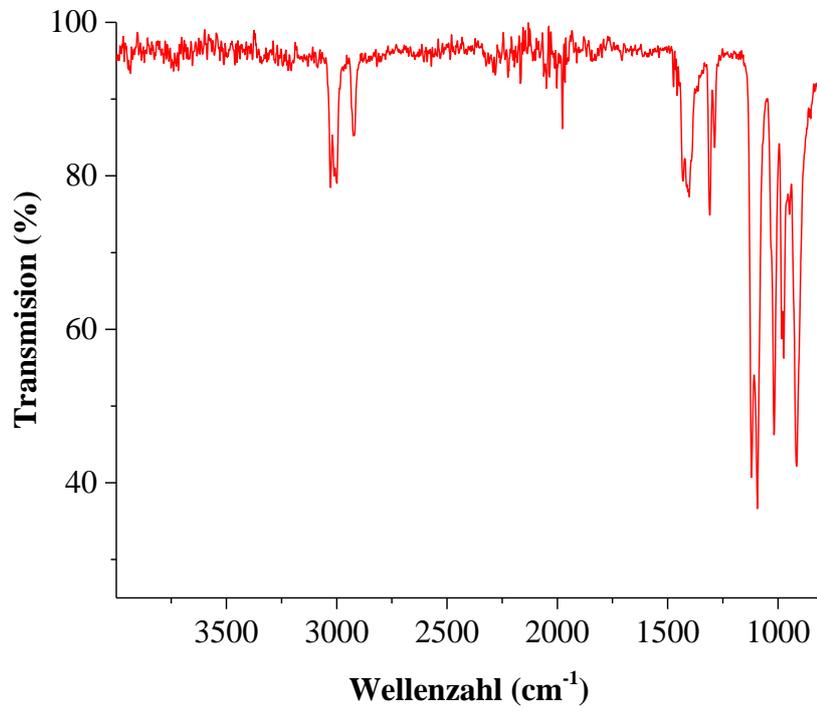
^{13}C NMR (100.68 MHz, CDCl_3) δ : 40.43 (CH_3) ppm.



Elementaranalyse (%):

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{RuS}_4$	C 19.83	H 4.99	S 26.47
Gefunden für	C 20.43	H 5.16	S 27.19

IR (ATR, cm^{-1}): 3025 (w), 2919 (w), 1397 (m), 1309 (m), 1123 (m), 1010 (m), 913 (w).



6 Literaturverzeichnis

- [1] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- [2] H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Drug Discovery Today*, **2003**, *8*, 1128.
- [3] J. E. Moses, A. D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1249.
- [4] P. Thirumurugan, D. Matosiuk, K. Jozwiak, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 4905.
- [5] J. A. Prescher, C. R. Bertozzi, *Nat. Chem. Biol.* **2005**, *1*, 13.
- [6] C. R. Bertozzi, E. M. Sletten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6974.
- [7] R. K. V. Lim, Q. Lin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1589.
- [8] M. Grammel, H. C. Hang, *Nat. Chem. Biol.* **2013**, *9*, 475.
- [9] K. Lang, J. W. Chin, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4764.
- [10] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188.
- [11] C. P. Ramil, Q. Lin, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11007.
- [12] N. K. Devaraj, R. Weissleder, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 816.
- [13] R. A. Evans, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 384.
- [14] 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, Inc., New York*, **2002**.
- [15] R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357.
- [16] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604.
- [17] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 633.
- [18] R. A. Firestone, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2285.
- [19] R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 403.
- [20] K. V. Gothelf, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863.
- [21] G. L'Abbe, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 345.
- [22] F. Amblard, J. H. Cho, R. F. Schinazi, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4207.
- [23] R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **1974**, *40*, 569.
- [24] R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2494.
- [25] M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952.
- [26] E. Evangelio, N. P. Rath, L. M. Mirica, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8010.
- [27] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 210.

- [28] F. Wolbers, P. ter Braak, S. Le Gac, R. Luttge, H. Andersson, I. Vermes, A. van den Berg, *Electrophoresis* **2006**, *27*, 5073.
- [29] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596.
- [30] V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2210.
- [31] B. T. Worrell, J. A. Malik, V. V. Fokin, *Science* **2013**, *340*, 457.
- [32] N. J. Agard, J. A. Prescher, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15046.
- [33] H. Meier, H. Petersen, H. Kolshorn, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2398.
- [34] R. B. Turner, A. D. Jarrett, P. Goebel, B. J. Mallon, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 790.
- [35] J. M. Baskin, C. R. Bertozzi, *QSAR Comb. Sci.* **2007**, *26*, 1211.
- [36] K. J. Shea, J. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4846.
- [37] E. M. Sletten, C. R. Bertozzi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6974.
- [38] E. M. Sletten, C. R. Bertozzi, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 666.
- [39] T. Plass, S. Milles, C. Koehler, C. Schultz, E. A. Lemke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3878.
- [40] A. B. Neef, C. Schultz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1498.
- [41] J. M. Baskin, J. A. Prescher, S. T. Laughlin, N. J. Agard, P. V. Chang, I. A. Miller, A. Lo, J. A. Codelli, C. R. Bertozzi, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 16793.
- [42] X. Ning, R. P. Temming, J. Dommerholt, J. Guo, D. B. Ania, M. F. Debets, M. A. Wolfert, G.-J. Boons, F. L. van Delft, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3065.
- [43] M. L. Blackman, M. Royzen, J. M. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13518.
- [44] E. Saxon, C. R. Bertozzi, *Science* **2000**, *287*, 2007.
- [45] A. Dantas de Araujo, J. M. Palomo, J. Cramer, O. Seitz, K. Alexandrov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 296.
- [46] D. L. Boger, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 781.
- [47] F. Thalhammer, U. Wallfaher, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6851.
- [48] D. Hunter, D. G. Nielson, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 2709.
- [49] J. W. Wijnen, S. Zavarise, J. B. F. N. Engberts, M. Charton, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2001.
- [50] L. Waag-Hiersch, J. Mößeler, U. Schatzschneider, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3024.
- [51] H. Pfeiffer, A. Rojas, J. Niesel, U. Schatzschneider, *Dalton Trans.* **2009**, 4292.
- [52] H. Pfeiffer, T. Sowik, U. Schatzschneider, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *734*, 17.
- [53] S. Pai, K. Radacki, U. Schatzschneider, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2886.

Literaturverzeichnis

- [54] T. J. Del Castillo, S. Sarkar, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8140.
- [55] Y.-L. L. F.-C. Liu, P.-S. Yang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Organometallics* **2010**, 29, 4282.
- [56] T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1122.
- [57] S. D. Köster, H. Alborzina, S. Can, I. Kitanovic, S. Wolfl, R. Rubbiani, I. Ott, P. Riesterer, A. Prokop, K. Merz, N. Metzler-Notle, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2062.
- [58] A. R. Powers, X. Yang, T. J. Del Castillo, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 14963.
- [59] H.-W. Frühauf, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 523.
- [60] W. P. Fehlhammer, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 1599.
- [61] T. J. Robilotto, D. S. Alt, H. A. von Recum, T. G. Gray, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8083.
- [62] D. Köster, H. Alborzina, S. Can, I. Kitanovic, S. Wölfl, R. Rubbiani, I. Ott, P. Riesterer, A. Prokop, K. Merz, N. Metzler-Nolte, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2062.
- [63] G. Gasser, *Inorganic Chemical Biology: Principles, Techniques and Applications*, Wiley, Chichester **2014**.
- [64] L. Henry, C. Schneider, B. Muetzel, P. V. Simpson, C. Nagel, K. Fuckeab, U. Schatzschneider, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15692.
- [65] P. Schmid, M. Maier, H. Pfeiffer, A. Belz, L. Henry, A. Friedrich, F. Schönfeld, K. Edkins, U. Schatzschneider, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 13386.
- [66] C.-W. Chang, G.-H. Lee, *Organometallics* **2003**, 22, 3107.
- [67] L. Busetto, F. Marchetti, S. Zacchini, V. Z. Inorg, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 1204.
- [68] K. S. Singh, K. A. Kreisel, G. P. A. Yap, M. R. Kollipara, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3509.
- [69] N. J. Farrer, J. A. Woods, L. Salassa, Y. Zhao, K. S. Robinson, G. Clarkson, F. S. MacKay, P. J. Sadler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 8905.
- [70] Y. Zhao, N. J. Farrer, H. Li, J. S. Butler, R. J. McQuitty, A. Habtemariam, F. Wang, P. J. Sadler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 13633.
- [71] J. S. Butler, J. A. Woods, N. J. Farrer, M. E. Newton, P. J. Sadler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 16508.
- [72] N. J. Farrer, G. Sharma, R. Sayers, E. Shaili, P. J. Sadler, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 10553.
- [73] I. M. Wekesa, D. Jaganyi, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 2549.

- [74] W. O. Siegl, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1872.
- [75] P. Hommes, C. Fischer, C. Lindner, H. Zipse, H.-U. Reissig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7647.
- [76] J. Dash, H. Reissig, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6811.
- [77] M. E. F. Braibante, H. S. Braibante, L. Missio, A. Andricopulo, *Synthesis*, **1994**, 898.
- [78] Y. Gao, Q. Zhang, J. Xu, *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 909.
- [79] N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, U. Heider, A. Kucheryna, S. von Ahsen, W. Habel, P. Sartori, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2003**, *124*, 21.
- [80] M. Isobe, S. Kondo, N. Nagasawa, T. Goto, *Chem. Lett.* **1977**, 679.
- [81] A. Seggio, F. Chevallier, M. Vaultier, F. Mongin, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6602.
- [82] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1027.
- [83] G. S. Hanan, U. S. Schbert, D. Volkmer, E. Riviere, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Can. J. Chem.* **1977**, *75*, 169.
- [84] Y. A. Getmanenko, R. J. Twieg, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 830.
- [85] G. Zoppellaro, A. Ivanova, V. Enkelmann, A. Geies, *Polyhedron* **2003**, *22*, 2099.
- [86] D. Cai, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2537.
- [87] S. De, S. Pramanik, S. Michael, *Synthesis* **2012**, *44*, 2959.
- [88] Y. Peng, W.-D. Z. Li, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6703.
- [89] A. L. Casado, P. Espinet, *Organometallics* **2003**, *22*, 1305.
- [90] N. Feizy, Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2014**.
- [91] J. Wiedermann, K. Mereiterb, K. Kirchnera, *J. Mol. Cat.* **2006**, *257*, 67.
- [92] D. Drew, J. R. Doyle, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 346.
- [93] M. V. Baker, D. H. Brown, P. V. Simpson, B. W. Skelton, A. H. White, C. C. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5845.
- [94] M. Bröring, C. Kleeberg, E. C. Tejero, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3208.
- [95] B. L. Dietrich, J. Egbert, A. M. Morris, M. Wicholas, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6476.
- [96] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie, 3. Ausg.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [97] *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie, (Wire-O-Bindung)*, Verlag Lehmann, Berlin, **2006**.
- [98] I. P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 204.

7 Anhang

Tabelle 7.1: Kristallographische Daten von [Pd(triazolat^{COOCH₃,COOCH₃)(L¹)].}

[Pd(triazolat ^{COOCH₃,COOCH₃)(L¹)]}	
Empirische Formel	C ₂₄ H ₁₈ N ₈ O ₄ Pd
Molare Masse [g/mol]	588.86
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge Mo-K α [Å]	0.71073
Kristallgröße [mm]	0.089 × 0.138 × 0.716
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklinen, P 2 ₁ /c
a [Å]	14.020(11)
b [Å]	5.2850(16)
c [Å]	29.837(18)
α [°]	90
β [°]	99.49(3)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2180(2)
Z	4
Dichte [g/cm ³]	1.794
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.905
F (000)	1184
θ Bereich Datensammlung [°]	1.847-26.017
Index Bereich (h/k/l)	-17/-6/-32
gesammelte Reflexionen	18055
<i>unique</i> Reflexionen	4306
beobachtete Reflexionen [$F_0 > 4\sigma F_0$]	3719
Absorptionskorrektur	0.6325-0.7457, multi-scan
Goodness-of-fit auf F ² (GOF)	1.046
R Indizes [$F_0 > 4\sigma F_0$]	R ₁ = 0.0256, wR ₂ = 0.0541
R Indizes (gesamte Daten)	R ₁ = 0.0330, wR ₂ = 0.0567
Minimum /Maximum Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	-0.493/0.509
Identifikationsnummer	AF052_a

Tabelle 7.2: Kristallographische Daten von [Pt(triazolat^{COOCH₃,COOCH₃})(L¹)].

[Pt(triazolat ^{COOCH₃,COOCH₃})(L ¹)]	
Empirische Formel	C ₂₄ H ₁₈ N ₈ O ₄ Pt
Molare Masse [g/mol]	677.55
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge Mo-K α [Å]	0.71073
Kristallgröße [mm]	0.046 × 0.146 × 0.43
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklinen, P 2 ₁ /c
a [Å]	14.158(11)
b [Å]	5.259(3)
c [Å]	29.839(18)
α [°]	90
β [°]	98.77(4)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2196(3)
Z	4
Dichte [g/cm ³]	2.050
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6.444
F (000)	1312
θ Bereich Datensammlung [°]	1.847-26.020
Index Bereich (<i>h/k/l</i>)	-17/-6/-36
gesammelte Reflexionen	26625
<i>unique</i> Reflexionen	4343
beobachtete Reflexionen [$F_o > 4\sigma F_o$]	4065
Absorptionskorrektur	0.4881-0.7465 multi-scan
Goodness-of-fit auf F ² (GOF)	1.118
finale R Indizes [$F_o > 4\sigma F_o$]	R ₁ = 0.0207, wR ₂ = 0.0469
R Indizes (gesamte Daten)	R ₁ = 0.0231, wR ₂ = 0.0479
Minimum /Maximum Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.063/ -1.881
Identifikationsnummer	AF054_a

SELBSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation

iClick-Reaktionen an Palladium(II)azid- und Platin(II)azid-Komplexen mit tridentaten N,N,N-Chelatliganden und elektronenarmen Alkinen

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
(Nilab Feizy)