

# **Koordinatives Verhalten des atropisomeren 4,4'-Biquinazolin- Liganden mit verschiedenen Übergangsmetallen**

## **Inauguraldissertation**

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Basel

von

Lumni Ademi

aus Tetova, Mazedonien

Basel, 2007

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag  
von:

Prof. Dr. Edwin C. Constable

Prof. Dr. Andreas Pfaltz

Prof. Dr. Hans-Peter Hauri

Dekan

Diese Dissertation widme ich meiner wertvollen und wunderbaren Frau Mirsade  
für Ihre unbeschreibliche Unterstützung und Liebe zu mir,  
unseren süßen Sohn Florent, der ständig für Freude in unserer Familie sorgt  
und meinen wertvollen lieben Eltern Nevzat & Kafile,  
die mich während meines Studiums mit Geduld begleitet  
und mir alle Möglichkeiten eröffnet haben.

### **Meiner Frau Mirsade**

Ich danke dir für alles,  
Für alles was du für mich tust,  
was du für mich getan hast,  
und für das, was du für mich tun wirst!

Ich danke dir dafür,  
Das du mir hilfst wenn ich Hilfe brauche,  
das du mir geholfen hast wenn ich die Hilfe brauchte,  
das du mir helfen wirst wenn ich die Hilfen brauchen werde!

Ich danke dir dafür,  
Das ich mit dir über alles reden kann,  
das ich mit dir reden konnte,  
das ich mit dir über alles werde reden können!

Ich danke dir dafür,  
Das du für mich da bist wenn ich dich brauche,  
das du für mich da warst wenn ich dich brauchte,  
das du für mich da sein wirst wenn ich dich brauchen werde!

## Danksagung

Ich bedanke mich sehr herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Edwin C. Constable und bei Prof. Dr. Catherina E. Housecroft für die freundliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis, für ihre große Geduld, ihr einmaliges Denken, ihre Ermunterungen und ihre Geduld, mir zu helfen, jedes Problem zu lösen, sowie für die grosse Unterstützung bei der Anfertigung meiner Dissertation während den letzten vier Jahren. Zudem danke ich auch den Mitgliedern meines Prüfungskomitees sehr, Prof. Dr. Edwin Constable, Prof. Dr. Catherine Housecroft und Prof. Dr. Andreas Pfaltz.

Für ihre unschätzbar grosse Hilfe bei der Interpretation der NMR-Spektren gilt mein spezieller Dank Dr. Daniel Heussinger und Dr. Klaus Kulike.

Markus Neuburger und Dr. Silvia Schaffner habe ich zu danken für ihre grosszügige Hilfe bei der Messung der Kristallstrukturen.

Dank für die Hilfe und Freundschaft von allen meinen Kollegen: Lukas, Hanes, Biljana, Stefan, Conor, Beatrice, Markus, Amar, Barbara, Deborah, Sebastien, Ellie, Valerie C, William, Kate, Ema, Dan, Valerie J, Kevin, Michael, Jonathon, Egbert, Permin, Mark, Tao, Sarah, Ayten, Azad, Hein, Paulina, Elaine, Chris und Annette.

Besonders dankbar bin ich meiner wertvollen Familie und meinen Freunden für ihre Liebe, Sorgfalt und Unterstützung.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Universität von Basel und dem „*Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*“.



## Überblick

Diese These behandelt die atropisomeren Eigenschaften, bzw. den atropisomeren Einfluss des 4,4'-Biquinazolin-Liganden auf Komplexe mit verschiedenen Metallzentren.

**Kapitel 1** soll eine kurze Einführung in die Stereochemie geben, behandelt werden insbesondere Chiralität, Enantio- und Diastereoisomerie und die Atropoisomerie.

**Kapitel 2** bespricht die Synthese, Charakterisierung und stereoisomeren Eigenschaften von 4,4'-Biquinazolin.

**Kapitel 3** beschreibt die Synthese und Charakterisierung von mononuklearen Ruthenium(II) Komplexen und den atropisomeren Einfluss von 4,4'-Biquinazolin.

**Kapitel 4** beschreibt die Synthese und Charakterisierung von mononuklearen Rhodium(III) und Iridium(III) Komplexen und den atropisomeren Einfluss von 4,4'-Biquinazolin.

**Kapitel 5** beschreibt die Synthese und Charakterisierung von mononuklearen Palladium(II) und Platin(II) Komplexen und den atropisomeren Einfluss von 4,4'-Biquinazolin.

**Kapitel 6** beschreibt die Synthese und Charakterisierung von mononuklearen Kupfer(I), Kupfer(II) und Silber(I) Komplexen und den atropisomeren Einfluss von 4,4'-Biquinazolin.

**Kapitel 7** bespricht das koordinative Verhalten von H<sub>2</sub>O auf den 4,4'-Biquinazolin-Ligand und den [Ru(bipy)<sub>2</sub>biq][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>-Komplex.

## Zusammenfassung

Kapitel eins soll eine kurze Einführung in die Stereochemie geben, behandelt werden insbesondere Chiralität, Enantio- und Diastereoisomerie und die Atropisomerie.

Kapitel zwei bespricht die Synthese und stereoisomeren Eigenschaften von 4,4'-Biquinazolin. Der Ligand wurde mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, COSY-, HMQC-, HMBC-, NOESY-NMR Spektroskopie, Massenspektroskopie, Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie, Absorptionsspektroskopie und Kristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert.

Kapitel drei beschreibt die Synthese und stereoisomeren Eigenschaften von mononuklearen Ruthenium(II) Komplexen, die durch den atropisomeren Einfluss von koordiniertem 4,4'-Biquinazolin bedingt sind. Die Komplexe wurden mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, COSY-, HMQC-, HMBC-, NOESY-NMR Spektroskopie, Massenspektroskopie, Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie und Absorptionsspektroskopie vollständig charakterisiert. Von den hergestellten Ru(II) Komplexen konnten nur von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{biq}][\text{PF}_6]_2$  Kristalle erhalten und röntgenkristallographisch charakterisiert werden.

Kapitel vier beschreibt die Synthese und stereoisomeren Eigenschaften von mononuklearen Rhodium(III)- und Iridium(III) Komplexen, die durch den atropisomeren Einfluss von koordiniertem 4,4'-Biquinazolin bedingt sind. Die Komplexe wurden mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, COSY-, HMQC-, HMBC-, NOESY-NMR Spektroskopie, Massenspektroskopie, Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie und Absorptionsspektroskopie vollständig charakterisiert. Von den hergestellten Rhodium(III)- und Iridium(III) Komplexen konnten nur von  $[\text{Ir}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$  Kristalle erhalten und röntgenkristallographisch charakterisiert werden.

Kapitel fünf beschreibt die Synthese von mononuklearen Palladium(II)- und Platin(II) Komplexen mit dem atropisomeren 4,4'-Biquinazolin-Ligand. Fast alle Palladium(II)- und Platin(II) Komplexe, ausser  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$  und *trans*- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$ , waren so schwerlöslich, dass sie nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnten. Die Komplexe wurden (entsprechend den jeweiligen Messmöglichkeiten) mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, COSY-, HMQC-, HMBC-, NOESY-NMR Spektroskopie, Massenspektroskopie, Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie

und Absorptionsspektroskopie charakterisiert. Von den hergestellten Palladium(II)- und Platin(II) Komplexen konnten nur von *trans*-[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] Kristalle erhalten und röntgenkristallographisch charakterisiert werden.

Kapitel sechs beschreibt die Synthese von mononuklearen Kupfer(I), Kupfer(II) und Silber(I) Komplexen mit dem atropisomeren 4,4'-Biquinazolin-Ligand. Fast alle Kupfer(I), Kupfer(II) und Silber(I) Komplexe, ausser [Cu(biq)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], waren so schwerlöslich, dass sie nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnten. Die Komplexe wurden (entsprechend den jeweiligen Messmöglichkeiten) mittels <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, COSY-, HMQC-, HMBC-, NOESY-NMR Spektroskopie, Massenspektroskopie, Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie und Absorptionsspektroskopie charakterisiert. Von den hergestellten Kupfer(I), Kupfer(II) und Silber(I) Komplexen konnten keine Kristalle erhalten werden.

Kapitel sieben bespricht das koordinative Verhalten von H<sub>2</sub>O auf den 4,4'-Biquinazolin-Liganden und den [Ru(bipy)<sub>2</sub>biq][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>-Komplex. Durch die aufgenommenen <sup>1</sup>H NMR Spektren konnte bewiesen werden, dass Wasser mit dem 4,4'-Biquinazolin-Liganden eine koordinative Bindung eingeht, während dem dies in der koordinierten Form als [Ru(bipy)<sub>2</sub>biq][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>-Komplex nicht der Fall war.

## Inhalt

Titel	1
Widmung	3
Danksagung	4
Überblick	5
Zusammenfassung	6
Inhalt	8
Abbreviations	13
General experimental	16
<b>Kapitel 1</b> Einleitung	17
1.1 Die Entdeckung der stereochemischen koordinativen Verbindungen und ihre gegenwärtige Rolle in der Chemie	17
1.2 Komplex – Isomeren einkerniger Koordinationsverbindungen	22
1.3 Konstitutionsisomerie in Koordinationsverbindungen	22
1.3.1 Ionisations-, Hydrat- und Koordinationsisomerie	23
1.4 Stereoisomerie in Koordinationsverbindungen	25
1.4.1 Chiralität in Koordinationsverbindungen	26
1.5 Chiralitätssymbole	30
1.6 Stereochemie nicht-planarer Chelatringe in Chelatkomplexen	32
1.7 Referenzen	36
<b>Kapitel 2</b> Synthese von atropisomerem 4,4'-Biquinazolin	38
2.1 Synthese von 4,4'-Biquinazolin	38
2.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierung von atropisomerem 4,4'-Biquinazolin	40
2.3 Massenspektroskopische Charakterisierung von 4,4'-Biquinazolin	47
2.4 Elementanalytische Charakterisierung von 4,4'-Biquinazolin	48
2.5 Infrarotspektroskopische Charakterisierung von 4,4'-Biquinazolin	48
2.6 Absorptionsspektroskopische Charakterisierung von 4,4'-Biquinazolin	49
2.7 Kristallstrukturanalyse von 4,4'-Biquinazolin	50
2.8 Referenzen	51

<b>Kapitel 3</b> Synthese von Ruthenium(II) Komplexen mit atropisomerem 4,4'-Biquinazolin	52
3.1 Synthese der Ru(II) Komplexe	53
3.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierung der chiralen Ru(II) Komplexe	56
3.2.1 NMR-Spektroskopische Charakterisierung des chiralen Komplexes [Ru(bipy) <sub>2</sub> biq][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	56
3.2.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierung des chiralen Komplexes [Ru(biq) <sub>2</sub> bipy][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	70
3.2.3 NMR-Spektroskopische Charakterisierung des chiralen Komplexes [Ru(biq) <sub>3</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	88
3.2.4 NMR-Spektroskopische Charakterisierung des chiralen Komplexes [Ru(biq) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	105
3.3 Massenspektroskopische Charakterisierung der Ru(II) Komplexe	117
3.4 Elementanalytische Charakterisierung der Ru(II) Komplexe	120
3.5 Infrarotspektroskopische Charakterisierung der Ru(II) Komplexe	121
3.6 Elektrochemischen Eigenschaften der Ru(II) Komplexe	123
3.7 Absorptionsspektroskopische Charakterisierung der Ru(II) Komplexe	126
3.8 Kristallstrukturanalyse von [Ru(bipy) <sub>2</sub> biq][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	128
3.9 Referenzen	130
<b>Kapitel 4</b> Synthese von Rhodium(III) und Iridium(III) Komplexen mit atropisomerem 4,4'-Biquinazolin	131
4.1 Synthese der Rh(III) und Ir(III) Komplexe	132
4.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierung der chiralen Rh(III) und Ir(III) Komplexe	134
4.2.1 NMR-Spektroskopische Charakterisierung des chiralen Komplexes [Rh(bipy) <sub>2</sub> biq][PF <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	134
4.2.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierung des chiralen Komplexes [Rh(biq) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	152
4.2.3 NMR-Spektroskopische Charakterisierung des chiralen Komplexes [Ir(biq) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	161
4.3 Massenspektroskopische Charakterisierung der Rh(III) und Ir(III) Komplexe	179
4.4 Elementanalytische Charakterisierung der Rh(III) und Ir(III) Komplexe	182

4.5	Infrarotspektroskopische Charakterisierung der Rh(III) und Ir(III) Komplexe	183
4.6	Elektrochemischen Eigenschaften der Rh(III) und Ir(III) Komplexe	185
4.7	Absorptionsspektroskopische Charakterisierung der Rh(III) und Ir(III) Komplexe	187
4.8	Kristallstrukturanalyse von <i>cis</i> -[Ir(biq) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	189
4.9	Referenzen	191

## **Kapitel 5** Synthese von Palladium(II) und Platin(II) Komplexen mit

	atropisomerem 4,4'-Biquinazolin	192
5.1	Synthese der Palladium(II) und Platin(II) Komplexe	193
5.2	NMR-Spektroskopische Charakterisierung der Pd(II) und Pt(II) Komplexe	197
5.2.1	NMR-Spektroskopische Charakterisierung von <i>trans</i> -[Pd(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] und das <sup>1</sup> H NMR Spektrum von [Pt(biq)Cl <sub>2</sub> ]	197
5.2.2	NMR-Spektroskopische Charakterisierung von [Pt(biq)Br <sub>2</sub> ]	199
5.3	Massenspektroskopische Charakterisierung der Pd(II) und Pt(II) Komplexe	204
5.4	Elementanalytische Charakterisierung der Pd(II) und Pt(II) Komplexe	207
5.5	Infrarotspektroskopische Charakterisierung der Pd(II) und Pt(II) Komplexe	208
5.6	Absorptionsspektroskopische Charakterisierung der Pd(II) und Pt(II) Komplexe	210
5.7	Kristallstrukturanalyse von <i>trans</i> -[Pd(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	212
5.8	Referenzen	213

## **Kapitel 6** Synthese von Silber(I), Kupfer(I) und Kupfer(II) Komplexen mit

	atropisomerem 4,4'-Biquinazolin	215
6.1	Synthese der Silber(I), Kupfer(I) und Kupfer(II) Komplexe	216
6.2	NMR-Spektroskopische Charakterisierung von [Cu(biq) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	217
6.3	Massenspektroskopische Charakterisierung der Ag(I), Cu(I) und Cu(II) Komplexe	225
6.4	Elementanalytische Charakterisierung der Ag(I), Cu(I) und Cu(II) Komplexe	227
6.5	Infrarotspektroskopische Charakterisierung der Ag(I), Cu(I) und Cu(II) Komplexe	228
6.6	Absorptionsspektroskopische Charakterisierung der Cu(I), Cu(II) und Ag(I) Komplexe	230
6.7	Referenzen	231

<b>Kapitel 7</b> Das koordinative Verhalten von H <sub>2</sub> O auf den 4,4'-Biquinazolin-Liganden und den [Ru(bipy) <sub>2</sub> biq][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> -Komplex	232
7.1 Das koordinative Verhalten von H <sub>2</sub> O auf den freien 4,4'-Biquinazolin-Ligand	233
7.2 Das koordinative Verhalten von H <sub>2</sub> O auf koordiniertes 4,4'-Biquinazolin bzw. auf [Ru(bipy) <sub>2</sub> biq][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	236
7.3 Referenzen	241
<b>Chapter 8</b> Experimental Part	244
8.1 The following compounds, which were prepared by literature methods, are known but these spectroscopic data have not previously been published	244
8.1.1 5-Methylquinazoline-4-ol	244
8.1.2 4-Chloro-5-methylquinazoline	244
8.1.3 5-Methylquinazoline	244
8.1.4 <i>cis</i> -[Ru(bipy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	244
8.1.5 <i>trans</i> -[Ru(DMSO) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]	245
8.1.6 <i>cis</i> -[Ir(bipy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	245
8.2 The following compounds were prepared by literature methods and their spectroscopic data matched those in the literature	244
8.2.1 [Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	244
8.2.2 <i>trans</i> -[Pt(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	244
8.2.3 [Pt(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ] [BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	244
8.2.4 <i>trans</i> -[Pd(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	244
8.2.5 [Pd(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	244
8.2.6 <i>cis</i> -[Rh(bipy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	244
8.3 Organic synthesis	247
8.3.1 Synthesis of 4,4'-Biquinazolin	247
8.4 Inorganic Synthesis	248
8.4.1 Synthesis of [Ru(bipy) <sub>2</sub> biq][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	248
8.4.2 Synthesis of [Ru(biq) <sub>2</sub> bipy][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	250

8.4.3	Synthesis of $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$	253
8.4.4	Synthesis of <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$	255
8.4.5	Synthesis of $[\text{Rh}(\text{bipy})_2\text{Biq}][\text{PF}_6]_3$	257
8.4.6	Synthesis of <i>cis</i> - $[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$	259
8.4.7	Synthesis of <i>cis</i> - $[\text{Ir}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$	261
8.4.8	Synthesis of $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$	263
8.4.9	Synthesis of $[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$	264
8.4.10	Synthesis of $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$	265
8.4.11	Synthesis of $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Cl}_2]$	266
8.4.12	Synthesis of <i>trans</i> - $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$	267
8.4.13	Synthesis of $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Cl}_2]$	268
8.4.14	Synthesis of $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Br}_2]$	269
8.4.15	Synthesis of $[\text{Ag}(\text{biq})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	270
8.5	References	271
	<b>Anhang</b>	272
	<b>Curriculum Vitae</b>	295



## Abbreviations

### 1. General

<i>biq</i>	4,4'-Biquinazolin
<i>Bipy</i>	2,2'-Bipyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformam
DMSO	Dimethylsulfoxid
TLC	Thin layer chromatography
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
sat.	Saturated

### 2. Experimental methods

#### *Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy*

<sup>1</sup> H NMR	Proton nuclear magnetic resonance
<sup>13</sup> C NMR	Carbon nuclear magnetic resonance
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
COSY	Correlated spectroscopy
NOESY	Nuclear Overhauser effect spectroscopy
HMQC	Heteronuclear multiple quantum correlation
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation
EXSY	Chemical exchange difference spectroscopy
ROESY	Rotating frame nuclear Overhauser effect spectroscopy
δ	Chemical shift in ppm
<i>J</i>	Coupling constant in Hz
S	Singlet
d	Doublet
t	Triplet
dd	Doublet of doublets
ddd	Doublet of doublets of doublets
dt	Doublet of triplets
td	Triplet of doublets

m	Multiplet
br	Broad
RT	roomtemperatur

#### *Mass Spectrometry (MS)*

MS	Mass Spectrometry
ES/MS	Electrospray Mass Spectrometry
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionizaiton
FAB	Fast - atom bombardment
M	Parent Ion
$m/z$	Mass to Charge Ratio

#### *Ultra-violet Visible (UV/VIS) Spectroscopy*

LC	Ligand centred
MLCT	Metal-to-ligand charge transfer
$\lambda_{max}$	Wavelength at which maximum absorption occurs in nm
$\epsilon_{max}$	Extinction coefficient in M-1cm-1
sh	Shoulder

#### *Infrared (IR) Spectroscopy*

w	Weak
m	Medium
s	Strong
br	Broad

#### *Cyclic voltammetry*

$t\text{Bu}_4\text{N}$	Tetrabutylammonium
Fc	Ferrocene
Fc+	Ferrocinium ion
vs.	Versus

*Elemental analysis*

Calc.

Calculated

## General experimental

### *NMR spectroscopy*

$^1\text{H}$  NMR spectra were recorded on Bruker AM 250 MHz, AV 400 MHz, Bruker DRX-500 MHz and Bruker Avance 600 MHz spectrometers.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded at 125 MHz on Bruker DRX-500 MHz spectrometer and 100 MHz on AV 400 MHz spectrometer.

### *Mass spectrometry*

Fast-atom bombardment (FAB) and electron impact (EI) mass spectra were recorded on Kratos MS-50, Kratos MS-890, VG 70-250 or Kratos MS 902 spectrometers. For FAB spectra, 3 nitrobenzyl alcohol was used as supporting matrix. Electrospray ionisation (ESI) mass spectra were recorded on Micromass LCT or LCQ spectrometers. Time of flight (MALDI) spectra was recorded using a PerSeptive Biosystems Voyager-RP Biospectrometry Workstation. The matrix used was dihydroxybenzoic acid, with C60 as the internal reference.

### *Ultra-violet visible spectroscopy*

Ultra-violet visible (UV/VIS) spectra were recorded on a Shimadzu UV-3101PC UV/VIS/NIR spectrophotometer and a Varian 5000 UV-VIS-NIR spectrophotometer.

### *Infrared Spectroscopy*

Infrared spectra were recorded on a Shimadzu FTIR-8300 Fourier transform infrared spectrophotometer and a Shimadzu FTIR-8400S Fourier transform infrared spectrophotometer.

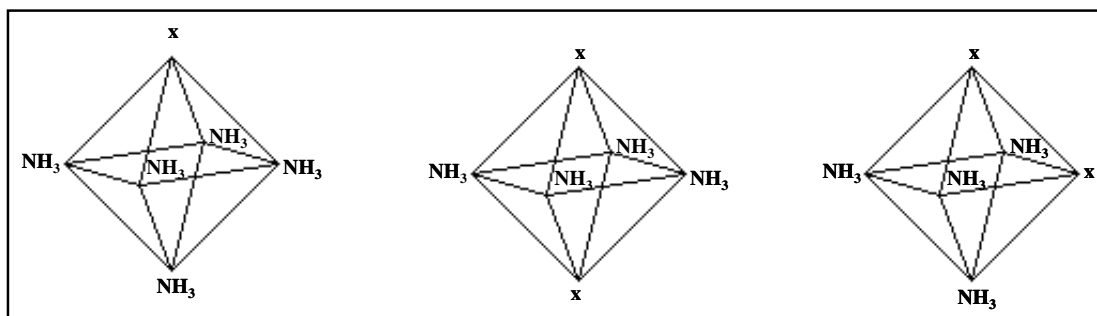
### *Cyclic voltammetry*

Electrochemical measurements were performed with an Eco Chemie Autolab PGSTAT 20 system using glassy carbon working and platinum auxiliary electrodes with silver as reference using purified acetonitrile as solvent and 0.1M  $[\text{tBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  as supporting electrolyte; ferrocene was added at the end of each experiment as an internal reference.

## Kapitel 1 Einleitung

### 1.1 Die Entdeckung der stereochemischen koordinativen Verbindungen und ihre gegenwärtige Rolle in der Chemie

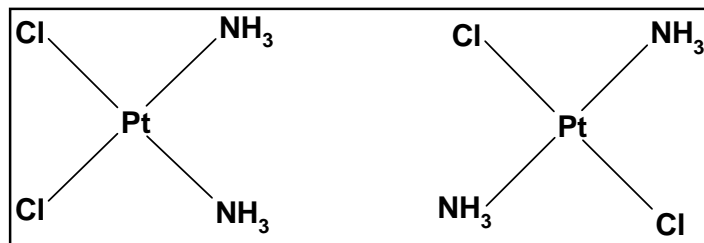
Die Koordinationstheorie, die von Alfred Werner in einer bahnbrechenden Publikation im Jahr 1893 entworfen wurde,<sup>1</sup> basiert weitgehend auf stereochemischen Argumenten. 19 Jahre zuvor fand die erste Verallgemeinerung von stereochemischen Konzepten in der Chemie statt, nachdem Le Bel und van't Hoff strukturelle Ideen in die organische Chemie eingeführt hatten.<sup>2</sup> Werner verwendete einige Grundfakten, von denen er die oktaedrische Koordinationsgeometrie von vielen Metallen und die Nummer von Isomeren in mehreren Komplexen von Chrom (III), Kobalt(III), Platin(IV), und Platin(II) herleitete. Die **Abbildung 1.1** ist eine Reproduktion von der ersten Repräsentation eines Oktaeders in der chemischen Literatur.<sup>1</sup> Die Formeln für die sogenannten Verbindungen von hoher Ordnung basieren auf der Valenztheorie von S. M. Jørgensen (jedem Element wurde eine feste Valenznummer zugeordnet, welches die Nummer der Bindungen darstellen sollte, welche das Atom mit anderen Atomen gleicher oder anderer Elemente eingehen kann) und enthalten keine reale stereochemische Information.<sup>3,4</sup> Werner jedoch realisierte, dass eine oktaedrische Geometrie von Metallkomplexen die jeweils zwei Isomere von  $[M(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^{n+}$  und  $[M(\text{NH}_3)_3\text{X}_3]^{n+}$  erklären würde (**Abbildung 1.1**). Man sollte sich hier vor Augen führen, dass all dies vor der Entdeckung irgendwelcher inneren Struktur von Atomen geschah.



**Abbildung 1.1** Die Darstellung der ersten Zeichnungen eines Oktaeders in der chemischen Literatur, aus Alfred Werners fundamentaler Veröffentlichung in der Koordinationstheorie.<sup>1</sup>

Die Wichtigkeit, welche Werner der Stereochemie beimisst, wird von der Tatsache verdeutlicht, dass sein erstes Buch aus dem Jahr 1904, ganz der Stereochemie gewidmet ist,<sup>5</sup>

obwohl es hauptsächlich von nichtmetallischen Elementen handelt. Werners verallgemeinernde Art des Denkens wird durch den Fakt klar dargelegt, dass er in seiner ersten Publikation neben dem Oktaeder ebenfalls die quadratische-planare Geometrie erwähnt (**Abbildung 1.2**). Die Idee der quadratischen Geometrie wurde von der Beobachtung gestärkt, dass bei Verbindungen der Form  $(Ma_2X_2)$  in bestimmten Fällen in zwei Isomere Formen auftreten.

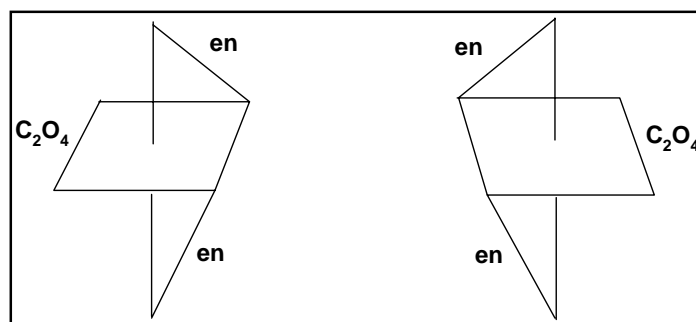


**Abbildung 1.2** Die Darstellung der ersten Zeichnungen von quadratische-planaren Komplexen in der chemischen Literatur, aus Alfred Werners fundamentaler Veröffentlichung in der Koordinationstheorie.<sup>1</sup>

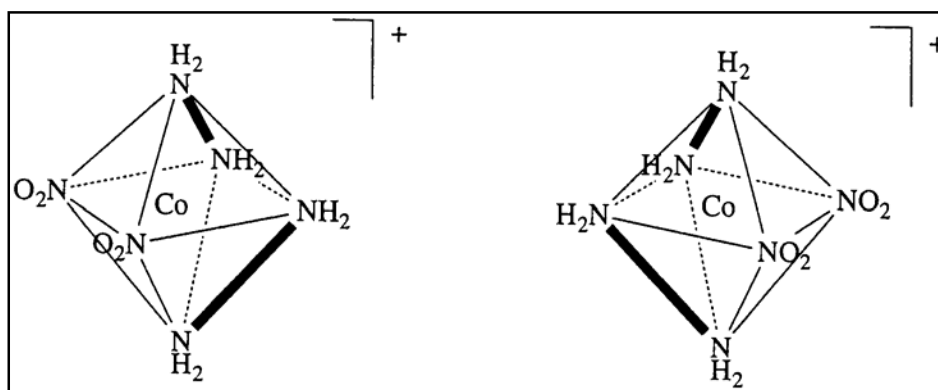
Ein interessanter Punkt ist, dass Werner die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie mit einer Verbindung vorstellte, welche ungefähr 80 Jahren später als ein führendes Anti-Krebs Medikament Geschichte schrieb.<sup>6</sup> In seinen nachfolgenden Publikationen arbeitete Werner die Grundideen der Koordinationstheorie detaillierter aus und wandte sie in mehreren konkreten Fällen an. Die erste Erwähnung der theoretischen Möglichkeit einer chiralen Koordinationsspezies wurde von Werner im Jahre 1899 publiziert.<sup>7</sup> Er nannte diesen Typ von Isomerie „Spiegelbildisometrie“ (**Abbildung 1.3**). Obwohl Lord Kelvin den Begriff „Chiralität“<sup>8</sup> schon einige Jahre früher eingeführt hatte, hat Werner diese Bezeichnung nicht benutzt, nur wenig später aber kam sie in der Chemie in Gebrauch.

Wie Bernal und Kauffman hervorgehoben haben,<sup>9</sup> hatte Werner in seinem Labor chirale Komplexverbindungen hergestellt und dabei übersehen, dass sie sich spontan nach der Kristallisation in die enantiomerenreinen Formen trennen lassen. So geschehen zum Beispiel bei  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$  (**Abbildung 1.4**), welches von Edith Humphrey in ihrer Doktorarbeit unter der Anleitung von Werner im Jahre 1900 hergestellt wurde. Eine Originalprobe dieses  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$  und ein Zirkular-Dichroismus Spektrum einer Lösung dieses Kristalls kann im Ausstellungsraum der Royal Society of Chemistry in Burlington House gesehen

werden, wohin es im Jahr 1991 als Geschenk der Swiss Committee of Chemistry zum 150 jährigen Bestehen des Vereins gebracht wurde.



**Abbildung 1.3** Die erste Darstellung von enantiomeren Komplexen mit oktaedrischer Koordination.<sup>4</sup>



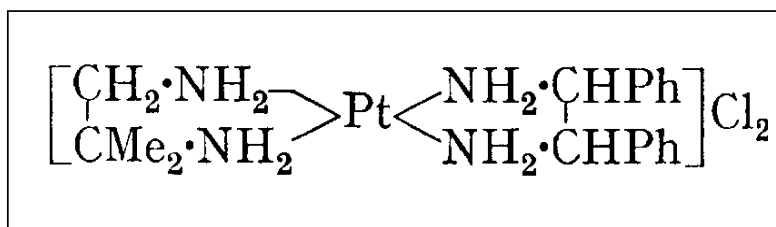
**Abbildung 1.4** Die beiden Enantiomere des chiralen Komplexes  $cis-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ .

Russische Wissenschaftler waren unter den ersten, welche die Theorie von Werner anwandten. Kurnakov stellte eine allgemeine Reaktion vor, um bei Pt(II) das *cis* von dem *trans* Isomer zu unterscheiden.<sup>10,11</sup> Chugaev hatte bereits im Jahre 1907 die Koordination von einem asymmetrischen Ligand beschrieben.<sup>12</sup> Im Jahr 1925 synthetisierte er die drei Isomere von  $[Pt(NH_3)(NH_2OH)(py)(NO_2)]^+$ ,<sup>13</sup> lieferte zusätzlichen Beweis für eine quadratische-planare Konformation von Pt(II) und stellte die *trans*-Einflussreihe von dem oben erwähnten Komplex her.

Der Vater der Koordinationschemie in den USA, John C. Bailar, Jr, interessierte sich sehr früh in seiner Karriere für die stereochemische Problematik. Bailar und Auten beobachteten die Inversion der Konfiguration in Kobaltkomplexen.<sup>14</sup> Bailars Beschäftigung mit

stereochemischen Themen in der Koordinationschemie dauerte mehr als 50 Jahre. Während dieser Periode publizierte er, zusammen mit einigen Arbeitskollegen, mehr als 50 Publikationen zu stereochemischen Problemen in der Koordinationschemie.<sup>15</sup>

Ein weiterer eleganter Beweis der quadratisch-planaren Koordination von Pt(II) Komplexen war Mills und Quibell gelungen, indem sie die Kristallstruktur von *meso*-stilbenediaminoisobutylenediaminoplatin(II) Salz bestimmten (**Abbildung 1.5**).<sup>16</sup> Die erste und vermutlich einzige Metallanalogie zu einem „asymmetrische“ Kohlenstoffatom, bei dem alle Liganden verschieden sind, ist der oktaedrische Metallkomplex [Pt(Cl)(Br)(I)(NH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)(py)] und wurde von Essen und Gel'man synthetisiert.<sup>17,18</sup> Fünf von fünfzehn möglichen Diastereomeren wurden erhalten.



**Abbildung 1.5** *meso*-stilbenediaminoisobutylenediaminoplatin(II) Salz.<sup>16</sup>

Die absoluten Konfigurationen der beiden Enantiomere von [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> wurde durch die berühmten Experimente von Bijvoet<sup>19</sup> und Saito<sup>20</sup> diskutiert. Die erste Konformationsanalyse von Koordinationsverbindungen war Corey und Bailar im Jahr 1959 gelungen.<sup>21</sup> Trigonale prismatische Koordinationsspezies wurden von Eisenberg und Ibers 1965 entdeckt.<sup>22</sup> Die Makrozyklische Koordinationschemie begann mit der Entdeckung von Cyclam als Ligand<sup>23</sup> und entwickelte sich in der Koordinationschemie der Alkalimetalle mit der Entwicklung von Kronenetherliganden weiter.<sup>24</sup> Käfigartige Liganden wurden für Alkalimetalle von Lehn,<sup>25</sup> Boston und Rose,<sup>26</sup> und später spezifisch für Übergangsmetallen von Sargeson<sup>27,28</sup> entwickelt.

In der Formulierung und in der früheren Geschichte der Koordinationschemie wurden von Werner vor allem stereochemische Überlegungen angestellt um auf die Koordinationsgeometrie zu schliessen. Später wurden vermehrt quantitative Eigenschaften wie thermodynamische Kenngrößen, eine grosse Auswahl von spektroskopischen Eigenschaften, die elektronische Struktur, katalytische Aktivitäten, kinetisches Verhalten, etc. von zentralem Interesse. Die Stereochemie der Koordinationsverbindungen wurde als



hinreichend erforscht und ausreichend verstanden angesehen. Chemiker der organischen Chemie, welche hauptsächlich mit der Koordinationszahl vier für Kohlenstoff zu tun haben, haben bei der stereochemischen Beschreibung von Molekülen eine hohe Stufe der Perfektion erreicht. Das Thema wurde in klassischen Lehrbüchern behandelt,<sup>29-31</sup> zu welchen kürzlich eine monumentale neue Ausgabe hinzugefügt wurde.<sup>32</sup> Jedoch existiert ein Unterschied zwischen organischer und anorganischer Stereochemie, da Kohlenstoff das einzige Element im Periodensystem ist, welches eine grössere Anzahl inerter Moleküle mit tetraedrischer Koordination binden kann. Dagegen haben mehrfach substituierte inerte Metallkomplexe entweder eine quadratische-planare oder eine oktaedrische Koordinationssphäre.

Ein Feld, in welchem die Stereochemie von Molekülen eine verwirrende Vielfalt aufweist, ist die organometallische Chemie. Die Fähigkeit von metallischen Elementen, Mehrzentrenbindungen zu bilden, entweder in  $\pi$ -Komplexen wie in Metallocenen, oder in Clusterverbindungen, eröffnet in ihren strukturellen Eigenschaften neue Dimensionen. Selbst wenn stereochemische Konzepte durch gewisse chemische Bereiche nicht beschränkt sein sollten, ist es schwierig, die grosse Klasse der organometallischen Verbindungen in eine allgemeine Diskussion der Stereochemie der Koordinationsverbindungen einzufügen.

Kürzlich ist ein erneutes Interesse an der Stereochemie von Koordinationsverbindungen aufgetreten und viele wichtige neue Resultate sind in diesem Bereich erhalten worden. Mehrere Entwicklungen haben zu diesem neuen Interesse beigetragen, hier seien nur die wichtigsten erwähnt: Enantioselektive Katalyse,<sup>33,34</sup> bioorganische Chemie,<sup>35,36</sup> und Supramolekulare Chemie.<sup>37</sup> Das gewachsene Interesse in diesen Bereichen, kombiniert mit den heute verfügbaren höchst aussagekräftigen experimentellen Methoden, speziell die Röntgenkristallstruktur-analyse und die NMR Spektroskopie, werden ohne Zweifel die Stereochemie der Koordinationsverbindungen in die Klasse der beherrschenden Themen in der Wissenschaft des 21. Jahrhunderts stellen.

### **1.2 Komplex – Isomeren einkerniger Koordinationsverbindungen**

In der Molekülchemie definiert man Isomere als Verbindungen, die zwar die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung besitzen (gleiche Summenformel) und die gleiche Molekülmasse, aber durch chemische oder physikalische Analysemethoden unterscheidbar

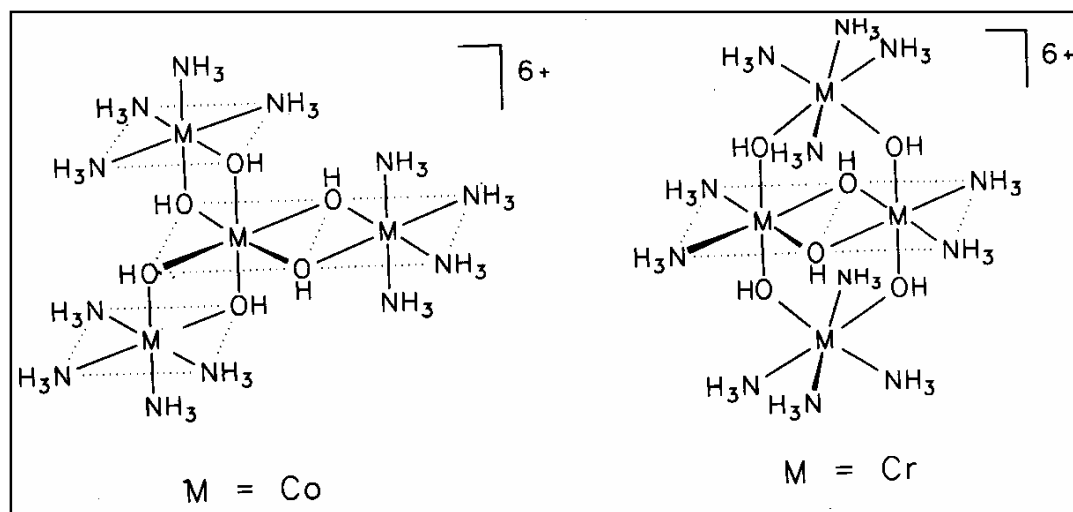
## Kapitel 1

sind. Isomere lassen sich generell in zwei Klassen einteilen: Struktur- oder Konstitutionsisomere und Stereo- oder Konfigurationsisomere.

Konstitutionsisomere sind durch unterschiedliche Konnektivitäten zwischen den Atomen im Molekülverband gekennzeichnet. Stereoisomere sind Moleküle mit der gleichen Konstitution, aber unterschiedlicher räumlicher Anordnung der Atome.<sup>38</sup>

### 1.3 Konstitutionsisomerie in Koordinationsverbindungen

Konstitutionsisomere von Koordinationsverbindungen unterscheiden sich oft erheblich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, weshalb im möglichen Gleichgewicht zwischen ihnen häufig nur eine Spezies nachweisbar ist. Diese Situation ist wohl der Grund dafür, dass z. B. von den beiden bisher bekannten Konstitutionsisomeren der Komplexe  $[M_4(OH)_6(NH_3)_{12}]^{6+}$  ( $M = Cr, Co$ ) für beide Metalle jeweils nur eines charakterisiert werden konnte (**Abbildung 1.6**).



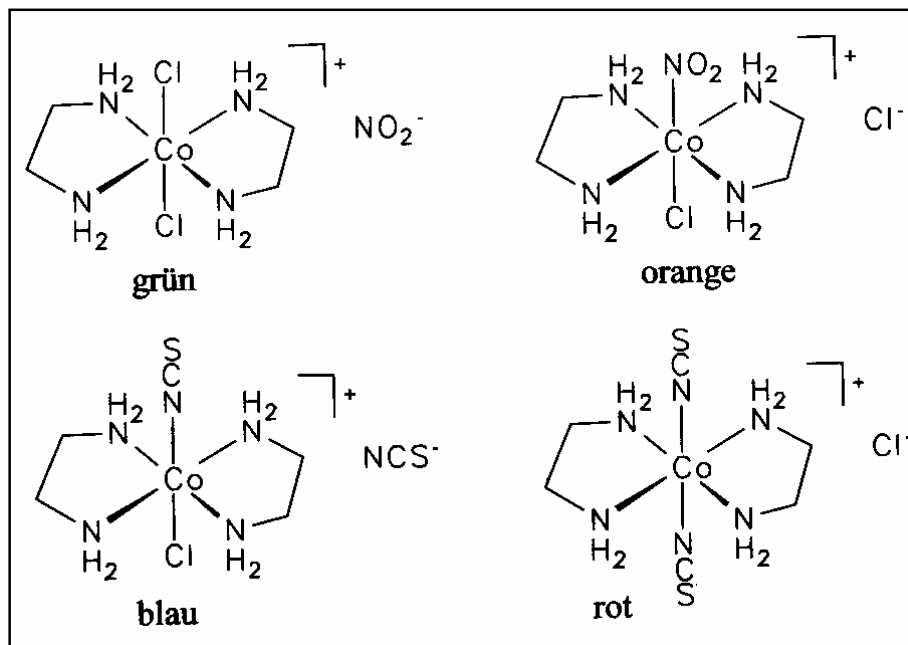
**Abbildung 1.6** Konstitutionsisomere der Formel  $[M_4(OH)_6(NH_3)_{12}]^{6+}$  ( $M = Cr, Co$ ).

#### 1.3.1 Ionisations-, Hydrat- und Koordinationsisomerie

Hierbei bezieht sich der Isomerenbegriff jeweils auf die Verbindungen, nicht jedoch auf die Koordinationseinheiten, die sich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden.

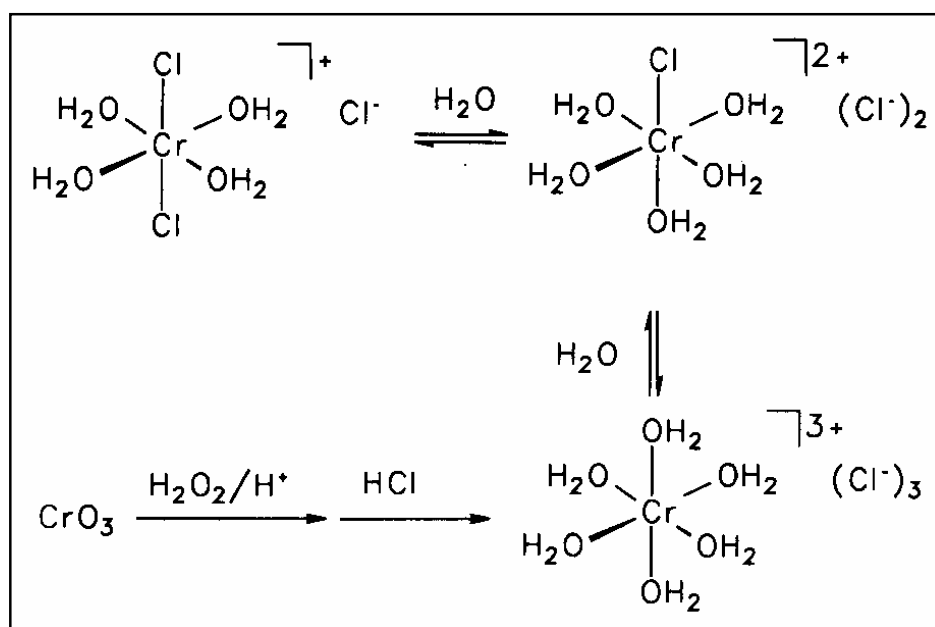
Ionisations- und Hydratisomerie beschreiben isomere Formen, in denen ein Ligand entweder in der inneren oder äusseren Koordinationssphäre eines Komplexes lokalisiert ist. Ionisationsisomerie kennzeichnet diese Situation für einen anionischen Liganden, der in der äusseren Koordinationssphäre als Gegenion fungiert, während Hydratisomerie die analoge Situation für den Neutralliganden  $\text{H}_2\text{O}$  charakterisiert (als Metall-gebundener Ligand oder Kristallwasser im Festkörper).

Für beide Typen der Konstitutionsisomerie gibt es zahlreiche Beispiele, wobei der „Austausch“ eines Liganden zwischen der inneren und äusseren Komplexsphäre häufig mit spektakulären Farbänderungen verknüpft ist. So ist z.B. der Komplex *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2][\text{NO}_2^-]$  grün, während die ionisationsisomere Verbindung *trans*- $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{en})_2]\text{Cl}$  orange ist; *trans*- $[\text{CoCl}(\text{NCS})(\text{en})_2][\text{NCS}^-]$  ist blau, *trans*- $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{en})_2]\text{Cl}$  hingegen tiefrot (**Abbildung 1.7**).



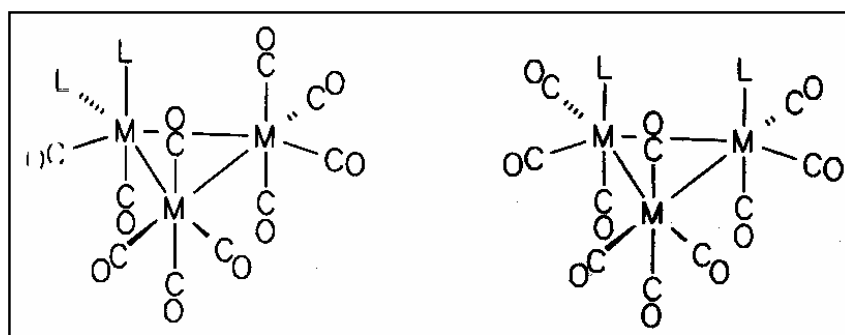
**Abbildung 1.7** Beispiele für Ionisationsisomere.

Die klassischen Beispiele für Hydratisomerie bieten die Aquakomplexe von Chrom(III)chlorid:  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (tiefgrün),  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (hellgrün) und  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cl}_3]$  (violett) (**Abbildung 1.8**).



**Abbildung 1.8** Hydratisomerie am Beispiel des Chrom(III)chlorid-Hydrats.

Voraussetzung für das Vorliegen von Koordinationsisomerie ist das Vorhandensein mindestens zweier Metallzentren, an die mindestens zwei unterschiedliche Ligandtypen gebunden sind. Beispiele aus der klassischen Komplexchemie Alfred Werners sind Isomerenpaare  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ / $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$  und  $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{ox})_3]$ / $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{ox})][\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{en})]$ . Eine modernere Variante bieten die isomeren Formen substituerter Carbonyl-clusterkomplexe (**Abbildung 1.9**).

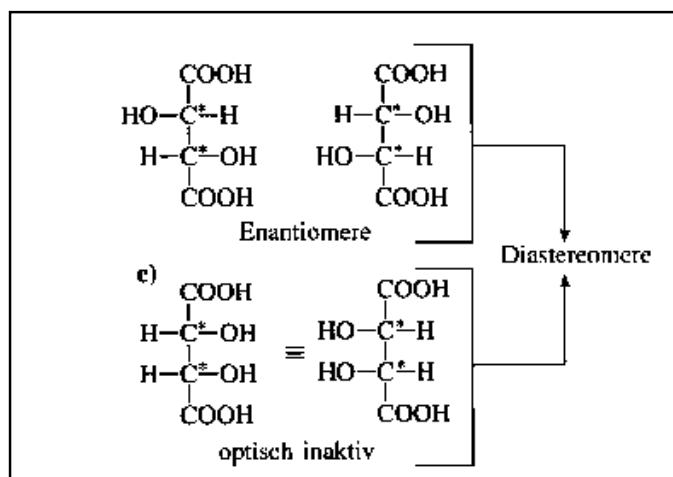


**Abbildung 1.9** Koordinationsisomerie in einem dreikernigen Cluster-komplex ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ;  $\text{L} = \text{PR}_3$ ).

## 1.4 Stereoisomerie in Koordinationsverbindungen

Stereoisomere lassen sich in zwei Klassen einteilen; Enantiomere und Diastereomere. Eine andere Art von Stereoisomerie ist auch die Atropisomerie.

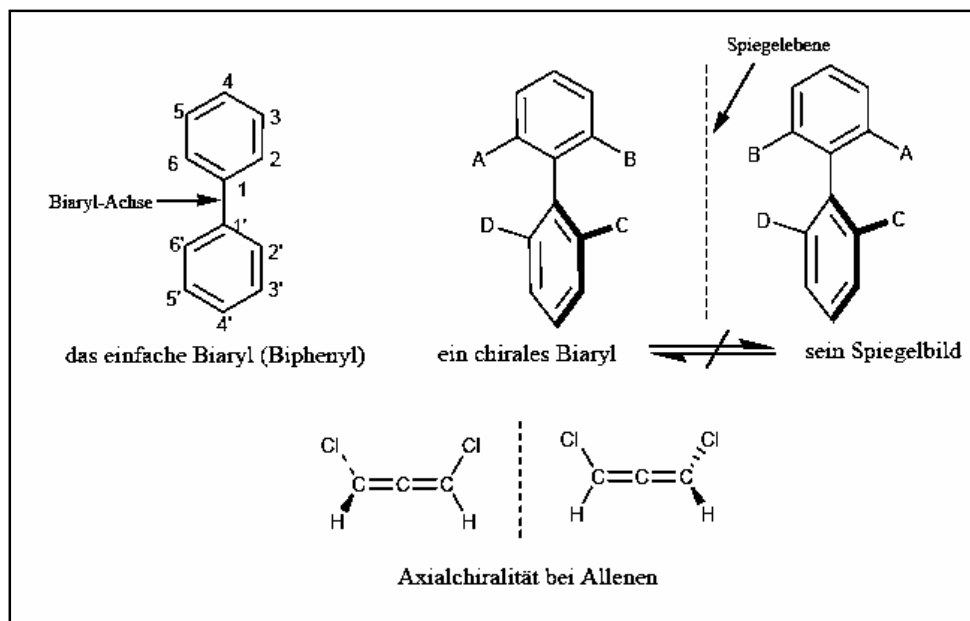
Ein Enantiomer gehört zu einem Paar von Molekülen, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten. Es ist selbst nicht deckungsgleich mit seinem eigenen Spiegelbild. Ein solches Molekül bezeichnet man auch als chiral.<sup>38</sup> Stereoisomere, die nicht Enantiomere sind, heißen Diastereomere. Während sich Enantiomere in den meisten ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften gleichen, ist dies bei Diastereomeren in der Regel nicht der Fall, weshalb sie auch als verschiedene chemische Verbindungen in Erscheinung treten. Ein bekanntes Beispiel für das Auftreten von Enantiomerenpaaren, bzw. Diastereomerenpaaren ist Weinsäure (**Abbildung 1.10**). Auch die *cis* / *trans* Verbindungen, wie  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , sind Diastereomere (**Abbildung 1.2**)



**Abbildung 1.10** Stereoisomere der Weinsäure.

Die Atropisomerie ist also ein besonderer Fall der axialen Chiralität, bei der Chiralität durch sterische Hinderung hervorgerufen wird. Zwei Rotamere, die durch sterische Hinderung nicht in einander überführt werden können, sind ein Beispiel für Atropisomerie. Ein bekanntes Beispiel sind hierfür die ortho-substituierten Biphenyl-Derivate bei denen die Drehbarkeit um die Einfachbindung durch Substituenten in ortho-Position stark gehindert ist. Aus Gründen der Anschaulichkeit sind die Enantiomere hier nicht wie Spiegelbilder zueinander

ausgerichtet, obwohl sie sich natürlich trotzdem wie Bild und Spiegelbild verhalten. Diese Art von Stereoisomerie wird als Atropisomerie bezeichnet (**Abbildung 1.11**).<sup>39</sup>

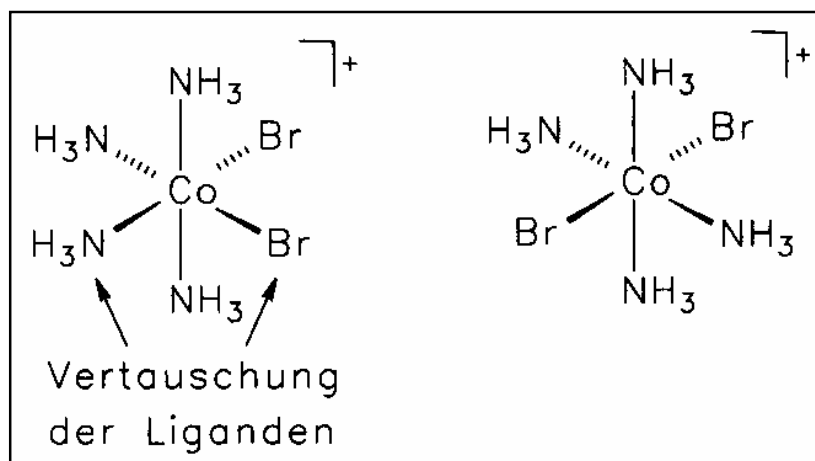


**Abbildung 1.11** Atropisomerie des ortho-substituierten Biphenyl.

### 1.4.1 Chiralität in Koordinationsverbindungen

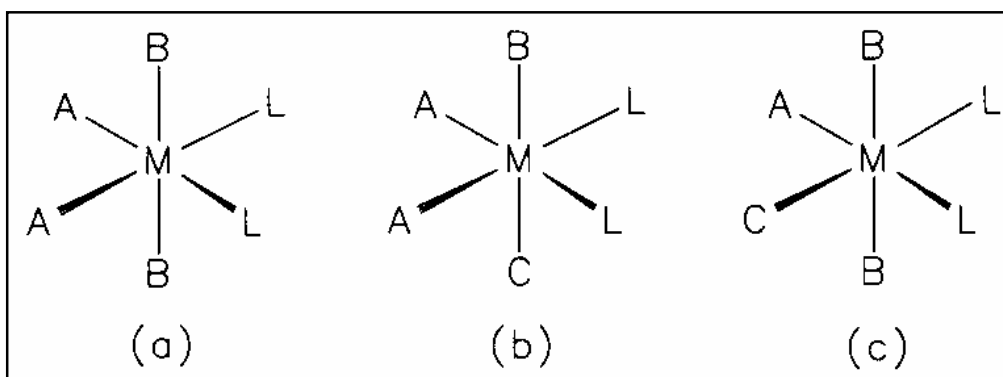
Die modernen stereochemischen Konzepte der Koordinationschemie bauen auf den in der organischen Chemie etablierten auf. Dies ist verständlich, sobald man sich vergegenwärtigt, dass funktionalisierte Kohlenstoffe einen unmittelbaren Bezug zu Mehrkernkomplexen haben. Die Vorstellung zum Begriff der Chiralität waren lange Zeit mit dem „asymmetrischen Kohlenstoffatom“ verknüpft, doch hat eine detaillierte Analyse über die Beziehung zwischen lokaler Chiralität und Stereoisomerie gezeigt, dass dies zu Widersprüchen führen kann. Stattdessen hat sich das Konzept des stereogenen Zentrums, das allgemeiner gefasst ist als das asymmetrische C-Atom, als Ausweg aus dem Dilemma erwiesen.

Man bezeichnet ein Atom in einer Verbindung als stereogenes Zentrum, wenn der Austausch zweier Liganden zu einem Stereoisomer führt. Wenn das so erhaltene Stereoisomer das andere eines Paares von Enantiomeren ist, spricht man von einem chiralen Zentrum. Beispiele für stereogene aber nicht chirale Zentren in Komplexen bieten die beiden Cobalt-Komplexe cis- und trans-[CoBr<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (**Abbildung 1.12**), die durch Austausch von Br<sup>-</sup> und NH<sub>3</sub> ineinander überführbar sind.



**Abbildung 1.12** Beispiele für achirale stereogene Zentren. Der Austausch eines  $\text{Br}^-$  und eines  $\text{NH}_3$ -Liganden überführt die Stereoisomere ineinander.

Die lokale Beschreibung der Stereochemie von Komplexen erlaubt eine Klassifizierung von Liganden in Komplexen mit bestimmten Koordinationsmustern. In **Abbildung 1.13** sind drei stereochemisch unterschiedliche Koordinationssphären in oktaedrisch konfigurierten Komplexen dargestellt. Dabei seien die Liganden L als freie Moleküle identisch, d.h. homomorph.



**Abbildung 1.13** Komplexe mit stereochemisch unterschiedlichen Koordinationssphären.

Im Fall (a) sind die Liganden L homotop, d.h. durch eine Drehoperation ineinander überführbar. Substitution des einen oder anderen Liganden L in (a) führt zu identischen Molekülen. In Komplex (b) sind beide Liganden L enantiotop, d.h. durch eine Spiegelung oder Drehspiegelung ineinander überführbar. Die Substitution eines der beiden Liganden L führt jeweils zu einem Enantiomer eines Enantiomerenpaares. Die Liganden L in (c) sind

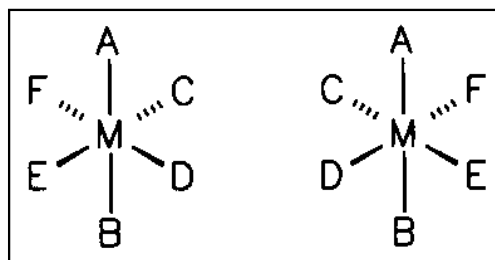
## Kapitel 1

---

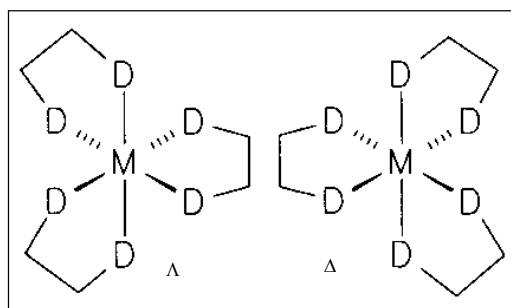
diastereotop, d.h. durch keine Symmetrieoperation des Moleküls ineinander überführbar. Ihre Substitution führt zu einem Diastereomerenpaar. Die Liganden L in (b) und (c) bezeichnet man auch als heterotop. Das Konzept der Homo- und Heterotopie von Liganden lässt sich auch für die beiden Seiten einer quadratisch-planaren Koordinationseinheit verallgemeinern, wenn man diese in ein Oktaeder einbeschreibt, in dem zwei gegenüberliegende Positionen (die Normalen der Ebenen, in der die Liganden liegen) mit „Phantomliganden“ besetzt sind. In diesem Fall können die beiden Seiten entweder homotop oder enantiotop sein.

Bei der Analyse der Chiralität in organischen Verbindungen werden Elemente der Chiralität identifiziert: chirale Zentren, chirale Achsen und chirale Ebenen. Die Identifizierung dieser chiralen Elemente folgt zumeist einer mehr oder weniger willkürlichen Zerlegung eines Moleküls in einzelne Segmente. Bei (einkernigen) Koordinationsverbindungen bietet sich ebenfalls eine Segmentierung an, und zwar ein Zentralatom und Liganden. Die Chiralität eines Komplexes kann dann sowohl durch die Konfiguration des Metallatoms als auch die strukturellen Charakteristika der Liganden bedingt sein. Wie vielfältig die Ursachen für Chiralität in Komplexen sein können, soll an einigen Beispielen erläutert werden:

1) Chiralität aufgrund der Koordination eines Satzes voneinander verschiedener Liganden:

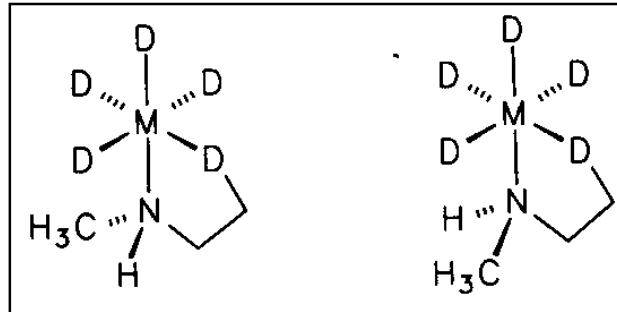


2) Chiralität aufgrund der Bildung helikaler Strukturen in Chelat-Komplexen:

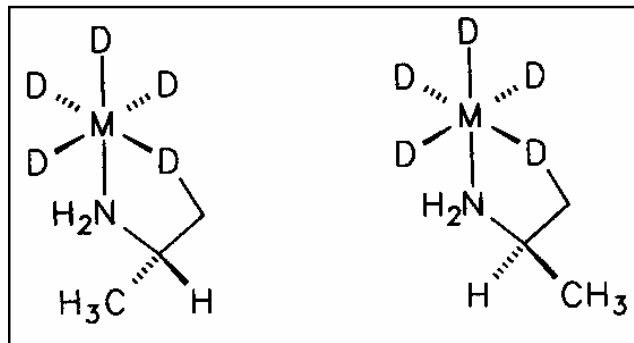




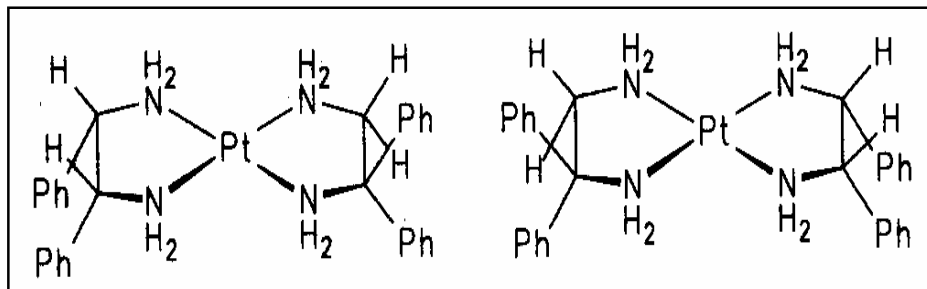
3) Chiralität durch die Erzeugung stereogener Zentren an Liganddonoratomen bei der Koordination an das Zentralmetallatom. Das „klassische“ Beispiel sind unsymmetrisch substituierte sekundäre Amine, deren rasche Inversion in freier Form durch Koordination an das Metallatom blockiert wird:



4) Chiralität durch Koordination chiraler Liganden:



5) Chiralität durch Koordination zweier Liganden, deren Symmetrieelemente inkompatibel sind. Der Ligand selbst ist achiral.

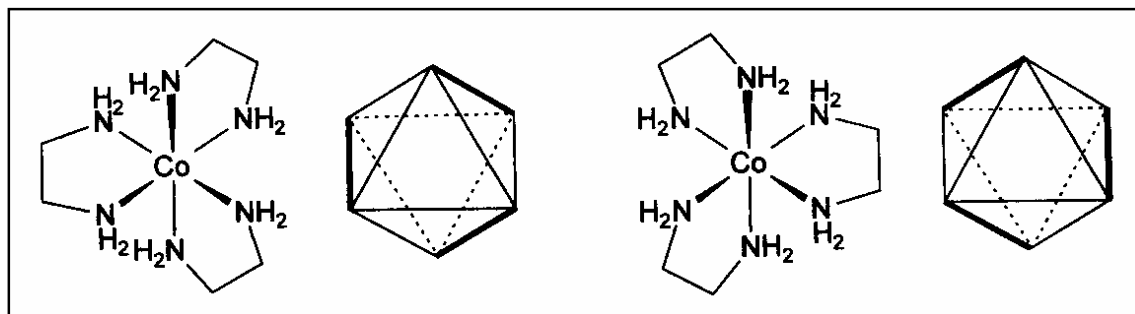


### 1.5. Chiralitätssymbole

Die stereochemische Nomenklatur für Koordinationsverbindungen lehnt sich eng an die R/S-Nomenklatur für das tetraedrisch koordinierte „asymmetrische“ Kohlenstoffatom in der organischen Chemie an. Die ausgezeichnete Achse eines oktaedrischen Komplexes ist die das Ligandenatom höchster Priorität enthaltende Achse. Blickrichtung ist von dem Liganden mit der Prioritätszahl 1 in Richtung des dazu *trans*-ständigen Liganden, und betrachtet werden die äquatorialen Liganden. Wenn der Gang von der höheren zur niedrigeren Priorität der Liganden im Uhrzeigersinn erfolgt, liegt C-Chiralität vor; erfolgt sie entgegen dem Uhrzeigersinn, wird das Chiralitätssymbol A verwendet.

Ausser den auf der Prioritätenfolge basierenden Chiralitätssymbolen gibt es für oktaedrische Komplexe eine weitere Konvention, die vor allem bei Vorliegen mehrzähliger Liganden verwendet wird. Für oktaedrisch konfigurierte chirale Koordinationseinheiten mit zwei oder zweizähligen Liganden werden Chiralitätssymbole verwendet, die sich auf die helikale Anordnung zweier „windschiefer Geraden“ beziehen („skew-line-convention“).

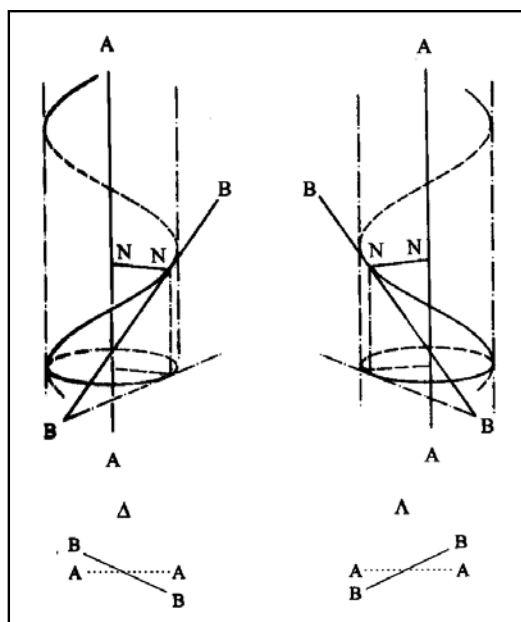
Bevor auf die Grundprinzipien dieser Konvention näher eingegangen wird, wenden wir uns dem einfachen Fall eines Komplexes mit drei zweizähligen Liganden zu, wie z. B.  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ . Blickt man entlang der dreizähligen Achse dieses Komplexes, so erkennt man die helikale Struktur. Für den Fall der rechtshändigen Schraube spricht man vom  $\Delta$ -Isomer, sein Enantiomer ist dann das linkshändig helikale  $\Lambda$ -Isomer (**Abbildung 1.14**).



**Abbildung 1.14** Die beiden Enantiomere von  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ .

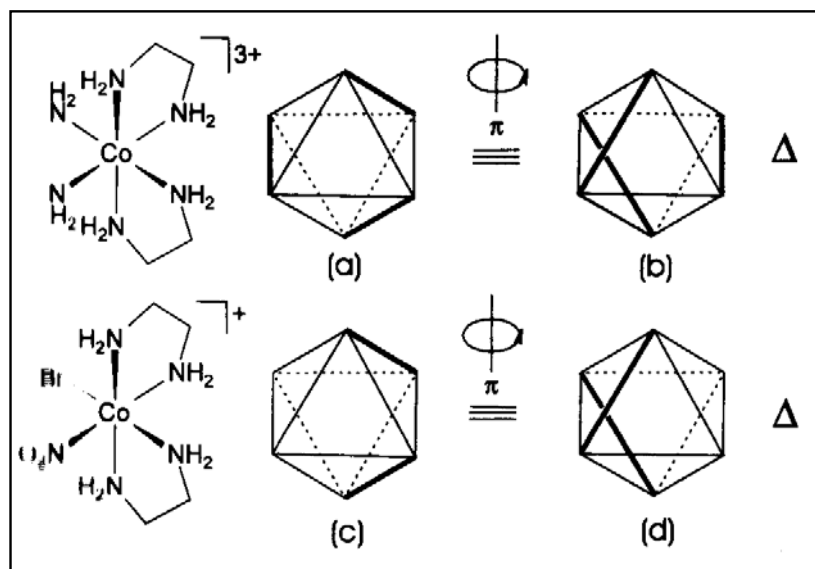
Diese Beschreibung der Chiralität von oktaedrischen Chelatkomplexen mit drei zweizähligen Liganden lässt sich folgendermassen verallgemeinern: Zwei windschiefe Geraden, die nicht orthogonal zueinander sind, besitzen eine und nur eine gemeinsame Senkrechte. Sie

definieren ein helikales System, wie man leicht anhand der geometrischen Konstruktion in **Abbildung 1.15** erkennt.



**Abbildung 1.15** Zwei nicht zueinander rechtwinklige Geraden (AA, BB) definieren eine Helix. Dabei sei AA die Achse eines Zylinders, dessen Radius durch die den beiden windschiefen Geraden gemeinsame Normale NN bestimmt ist. Die Gerade BB ist eine Tangente am Zylinder im Schnittpunkt mit NN, die auf dem Zylinder eine Helix definiert; im Fall (links) eine rechtsgängige Helix, im Fall (rechts) eine linksgängige Helix. Betrachtet man die beiden Geraden AA und BB in der Anordnung unter den Zylinder, wobei AA unterhalb von BB liegt, so wird die Definition der beiden Helices auf das Wesentliche reduziert.

Das Prinzip der Helikalität zweier windschiefer Geraden lässt sich leicht auf das bereits besprochene Beispiel  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  anwenden, wenn man wie in **Abbildung 1.14** die Ligandenatome der Chelatliganden jeweils durch eine Gerade verbindet (die durch die fett gezeichneten Kanten des Oktaeders gekennzeichnet sind). Orientiert man das Oktaeder wie in **Abbildung 1.16** gezeigt um, ergibt sich genau die in **Abbildung 1.15** unten links gezeigte Anordnung der Geraden. Wie man sieht, führen beide Betrachtungsweisen, die in **Abbildung 1.14** und die in **Abbildung 1.16**, zu dem gleichen Chiralitätssymbol.



**Abbildung 1.16** Aus beiden Orientierungen (a) und (b) erhält man das gleiche Chiralitätssymbol. Die Analogie zwischen der Anordnung (b) des Tris(chelat)-Komplexes und der Anordnung (d) des Bis(chelat)-Komplexes ergibt die Verallgemeinerung der Nomenklatur auch für Komplexe des Typs  $[M(AA)_2(B)_2]$  und  $[M(AA)_2(B)(C)]$ .

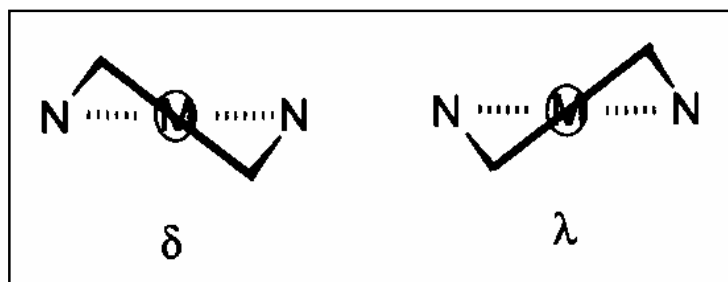
Die hier erläuterten Fälle von Chiralität in Koordinationsverbindungen, die Chelatliganden enthalten, wurden bereits von Alfred Werner in einer 1899 erschienenen Veröffentlichung anhand der Koordinationseinheit  $[M(en)_2(C_2O_4)]$  diskutiert,<sup>40</sup> und ein Komplex dieses Typs wurde auch erstmals von V. L. King durch Racematspaltung enantiomerenrein dargestellt.

Die Symbolik zur Beschreibung der helikalen Chiralität lässt sich nicht nur wie oben geschehen bei der Bezeichnung chiraler Konfigurationen verwenden, sondern auch auf chirale Konformationen in nicht-planaren Chelatringen verallgemeinern.

### 1.6 Stereochemie nicht-planarer Chelatringe in Chelatkomplexen

Bei der Diskussion der helikalen Chiralität von Chelatkomplexen im vorigen Abschnitt wurden die möglichen Konformationen der Chelatringe zunächst nicht berücksichtigt. Daher gelten die dabei gewonnenen Aussagen unabhängig von der genaueren Struktur der Liganden. Obwohl einige wichtige zweizählige Liganden mehr oder weniger exakt planare Chelatringe bei der Koordination an ein Metallzentrum bilden (2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin, Acetylacetonat, u. a.), ist dies bei den meisten Chelatliganden nicht der Fall. Das klassische

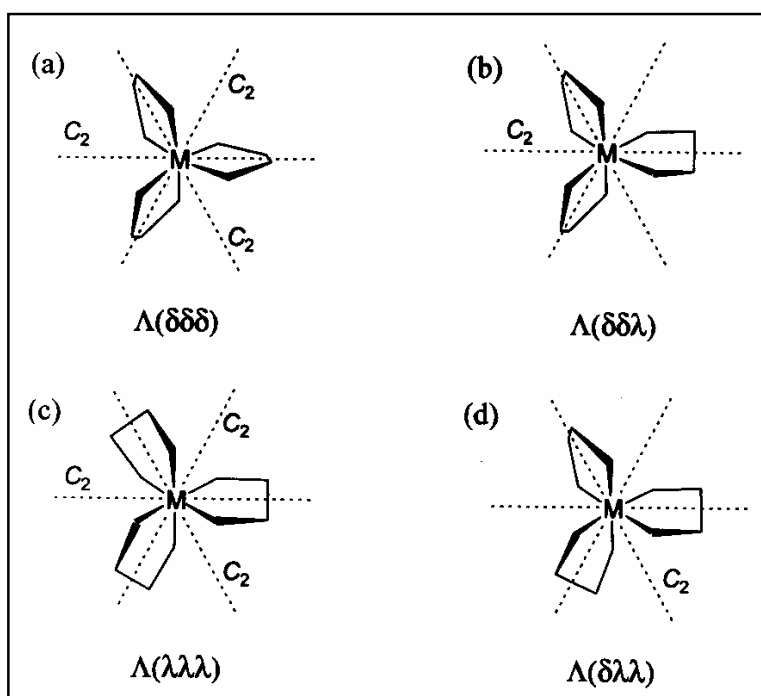
Beispiel ist das bereits mehrfach erwähnte Ethan-1,2-diamin (en), das bei Koordination an ein Metallatom einen gewellten, helikal-chiralen Chelatring ausbildet (**Abbildung 1.17**).



**Abbildung 1.17** Die beiden chiralen Konformationen des *en*-Liganden an einem Metallzentrum. Die  $\lambda/\delta$ -Nomenklatur beruht auch hier auf der in **Abbildung 1.15** erläuterten Regel der windschiefen Geraden: Die Gerade AA (**Abb. 1.15**) wird durch die beiden Ligandenatome, die Gerade BB durch die dazu benachbarten C-Atome definiert.

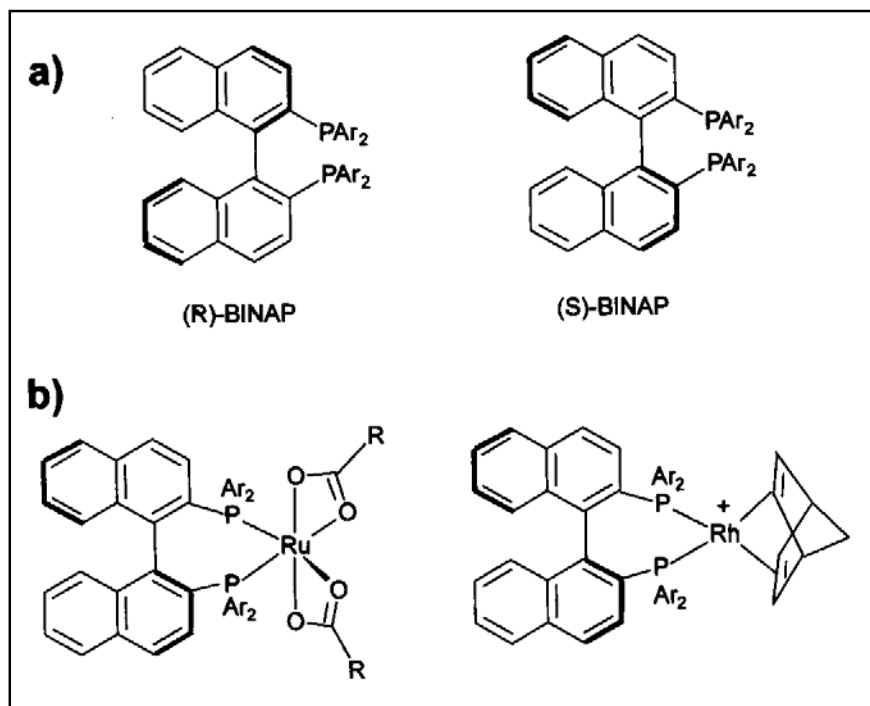
Berücksichtigt man die in **Abbildung 1.17** gezeigten Ringkonformationen, so ergeben sich z. B. für quadratisch-planare und tetraedisch konfigurierte Komplexe des Typs  $[M(en)_2]$  jeweils drei Stereoisomere (Konformere): Das racemische Paar  $\delta\delta/\lambda\lambda$  mit molekularer  $C_2$ -Symmetrie und die achirale  $\delta\lambda$ -Form ( $C_s$ ). Da die Energiebarriere für die Umwandlung der einzelnen Formen und die Energiedifferenz zwischen den Konformeren sehr gering ist, können diese Stereoisomeren nicht als solche isoliert werden.

Von grösserer Bedeutung als die vierfach koordinierten Komplexe sind die oktaedrischen Verbindungen des Typs  $[M(en)_3]$ . Wie gezeigt wurde, besitzen diese bereits ohne Berücksichtigung der Ligandkonformationen helikale Chiralität ( $\Delta/\Lambda$ ). Berücksichtigt man die nicht planaren Ringkonformationen in diesen Komplexen, so gibt es für die Koordinationseinheit die folgenden Konformere, die jeweils als  $\Delta/\Lambda$ -Enantiomerenpaare auftreten:  $\Delta(\delta\delta\delta)/\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$ ,  $\Delta(\delta\delta\lambda)/\Lambda(\lambda\lambda\delta)$ ,  $\Delta(\delta\lambda\lambda)/\Lambda(\lambda\delta\delta)$ ,  $\Delta(\lambda\lambda\lambda)/\Lambda(\delta\delta\delta)$ . Die Koordinationseinheiten mit Chelatringen gleicher Konformation sind  $D_3$ -symmetrisch, während diejenigen mit unterschiedlichen Ligandkonformationen  $C_2$ -Symmetrie besitzen. Dies wird besonders deutlich, wenn man die in **Abbildung 1.18** gezeigten Molekülsichten wählt. Im Fall (a) in **Abbildung 1.18** liegen die C-C-Bindungen der Chelatringe fast parallel zur Molekülachse, in (c) sind sie gegenüber der  $C_3$ -Achse geneigt (ca.  $30^\circ$ ). In den gemischten Fällen (b) und (d) findet man beide Orientierungen vor.



**Abbildung 1.18** Projektion der  $\Lambda(\delta\delta\delta)$ -,  $\Lambda(\lambda\delta\delta)$ -,  $\Lambda(\lambda\lambda\delta)$ -,  $\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$ -Konformere von  $[M(en)_3]$  entlang der dreizähligen Molekülachsen.

Die rasche Umwandlung der Ringkonformere ineinander macht ihre Isolierung in der Regel unmöglich. Sorgt man allerdings dafür, dass die Ligandkonformationen durch starke sterische Wechselwirkungen einzelner Gruppen innerhalb des Ligandgerüsts stereochemisch fixiert sind, dass also die Nicht-Planarität des Chelatringes gewissermaßen „starr“ ist, so lässt sich die helikale Chiralität des Liganden zur Synthese enantiomerenreiner chiraler Komplexe ausnutzen. Das für die praktische Anwendung wichtigste Beispiel hierfür bieten die tropisomeren zweizähligen Phosphanliganden (S)- und (R)-BINAP, deren Rhodium- und Rutheniumkomplexe wichtige chirale Hydrierkatalysatoren sind (**Abbildung 1.19**).



**Abbildung 1.19** (a) (S)- und (R)-BINAP [2,2'-Bis(diarylphosphano)-1,1'-binaphthyl]. (b) Zwei Beispiele für chirale Komplexe, die für verschiedene katalytische Transformationen Anwendung gefunden haben. Bei ihrer Benennung hat sich die Anwendung der organisch-chemischen Nomenklatur der Liganden und nicht die Ringnomenklatur der Koordinationschemie durchgesetzt.

Bei der Diskussion der Stereoisomerie des 4,4'-Biquinazolin wurde statt der  $\lambda/\delta$ -Nomenklatur eine neue Bezeichnung verwendet, nämlich die **P (Plus) / M (Minus)**-Nomenklatur. In **Abbildung 1.20** ist der räumliche Aufbau von 4,4'-Biquinazolin dargestellt. Um uns danach die Nomenklatur für chirale Komplexliganden zu erleichtern, wurde der räumliche Aufbau des Liganden im ersten Fall als „**P**“ (die untere Hälfte des Moleküls ist aufsteigend orientiert, von links nach rechts gesehen) und im zweiten Fall als „**M**“ (die untere Hälfte des Moleküls ist absteigend orientiert, von links nach rechts gesehen) bezeichnet. Die beiden Moleküle verhalten sich als Enantiomerenpaar (P / M).

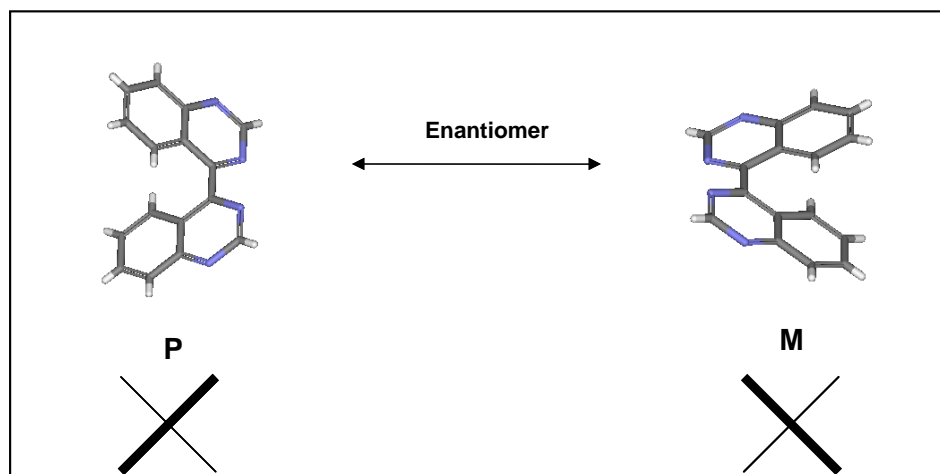


Abbildung 1.20 Der räumliche Aufbau von 4,4'-Biquinazolin.

### 1.7 Referenzen

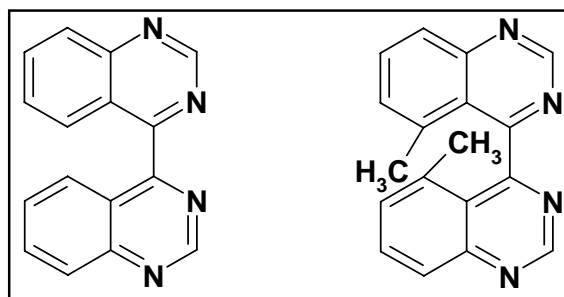
- <sup>1</sup> A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, **3**, 1893, 267.
- <sup>2</sup> [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/12/oc/vlu\\_organik/einleitung/struktur\\_isomerie.vlu/Page/vsc/de/ch/12/oc/einleitung/struktur/struktur.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/12/oc/vlu_organik/einleitung/struktur_isomerie.vlu/Page/vsc/de/ch/12/oc/einleitung/struktur/struktur.vscml.html)
- <sup>3</sup> S. M. Jörgensen, *J. Prakt. Chem.*, **23**, 1881, 229.
- <sup>4</sup> S. M. Jörgensen, *J. Prakt. Chem.*, **30**, 1884, 2.
- <sup>5</sup> A. Werner, *Lehrbuch der Stereochemie*, Verlag von G. Fischer, Jena, 1904, 317.
- <sup>6</sup> B. Rosenberg, L. VanCamp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature*, **222**, 1969, 385.
- <sup>7</sup> A. Werner, A. Wilmos, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **21**, 1899, 145.
- <sup>8</sup> L. Kelvin, *Baltimore Lectures*, Cambridge University Press, Cambridge, 1904.
- <sup>9</sup> I. Bernal, G. B. Kauffman, *Struct. Chem.*, **4**, 1993, 131.
- <sup>10</sup> G. B. Kauffman, A. Beck, *J. Chem. Educ.*, **39**, 1962, 44.
- <sup>11</sup> N. S. Kurnakov, *J. Russ. Phys. Chem. [2]*, **50**, 1893, 481.
- <sup>12</sup> L. Chugaev, *J. Prakt. Chem. [2]*, **76**, 1907, 88.
- <sup>13</sup> I. I. Chernyaev, *Izv. Inst. Izuch. Plat. Drugikh Blagorodn. Metal*, **4**, 1926, 243.
- <sup>14</sup> J. C. Bailar, R. W. Auten, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1934, 774.
- <sup>15</sup> J. C. Bailar, *Coord. Chem. Rev.*, **100**, 1990, 1.
- <sup>16</sup> W. H. Mills, T. H. H. Quibell, *J. Chem. Soc.*, 1935, 839.
- <sup>17</sup> L. N. Essen, A. D. Gel'man, *Zh. Neorg. Khim.*, **1**, 1956, 2475.
- <sup>18</sup> L. N. Essen, F. A. Zakharova, A. D. Gel'man, *Zh. Neorg. Khim.*, **3**, 1958, 2654.
- <sup>19</sup> J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. F. Van Bommel, A. J. Van Bommel, *Nature*, **168**, 1951, 271.
- <sup>20</sup> Y. Saito, K. Nakatsu, M. Shiro, H. Kuroya, *Acta Crystallogr.*, **8**, 1955, 729.
- <sup>21</sup> E. J. Corey, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1959, 2620.
- <sup>22</sup> R. Eisenberg, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1965, 3776.
- <sup>23</sup> N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, 1960, 4409.
- <sup>24</sup> C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1967, 7017.
- <sup>25</sup> J. M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 1988, 89.
- <sup>26</sup> D. R. Boston, N. J. Rose, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1968, 6859.
- <sup>27</sup> A. M. Sargeson, *Chem. Br.*, **15**, 1979, 23.
- <sup>28</sup> A. M. Sargeson, *Chem. Aust.*, **58**, 1991, 176.
- <sup>29</sup> E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, 1st edn, McGraw-Hill, New York,



- 1962.
- <sup>30</sup> P. A. Potapov, *Stereochemistry*, Mir, Moscow, 1979.
- <sup>31</sup> B. Testa, in *Principles of Organic Stereochemistry, Studies in Organic Chemistry*, Vol. 6, P. G. Gassman (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1979.
- <sup>32</sup> E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, Wiley-Interscience, New York 1994.
- <sup>33</sup> H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Complexes Ligands – References*, Vol. II, VCH, Weinheim, 1993.
- <sup>34</sup> H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Complexes Ligands – Products and Catalysts*, Vol. I, VCH, Weinheim, 1993.
- <sup>35</sup> J. J. R. Frausto da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements – The Inorganic Chemistry of Life*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- <sup>36</sup> W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. An Introduction and Guide*, Wiley, Chichester, 1994.
- <sup>37</sup> V. Balzani, L. De Cola (Eds), *Supramolecular Chemistry*, NATO ASI Series, Kluwer, Dordrecht, 1992.
- <sup>38</sup> I. Ugi, J. Dugundji, R. Kopp, D. Marquarding, *Perspectives in the Theoretical Stereochemistry*, Springer, Berlin 1984.
- <sup>39</sup> J. Falbe, M. Regitz, *Wörterbuch der Chemie*, Deutscher Taschenbuch Verlag, 1995.
- <sup>40</sup> A. Werner, A. Wilmos, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **21**, 1899, 145.

### Kapitel 2 Synthese von atropisomerem 4,4'-Biquinazolin

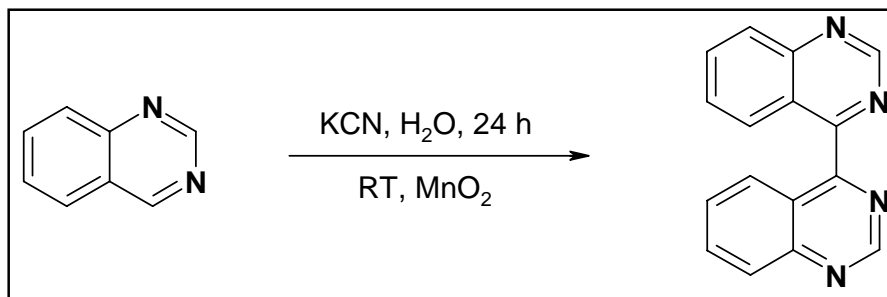
In diesem Kapitel soll die Synthese, die atropisomeren Eigenschaften und die vollständige Charakterisierung des 4,4'-Biquinazolin-Liganden behandelt werden. Die Verbindung ist sehr gut löslich in Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) und auch stabil. In diesem Kapitel werden auch die erfolglosen Versuche, 5,5'-Dimethyl-4,4'-Biquinazolin zu synthetisieren, abgehandelt. Die in diesem Kapitel besprochenen Verbindungen sind in **Abbildung 2.1** dargestellt.



**Abbildung 2.1** Die Strukturformeln von 4,4'-Biquinazolin und 5,5'-Dimethyl-4,4'-Biquinazolin, welche in diesem Kapitel besprochen werden.

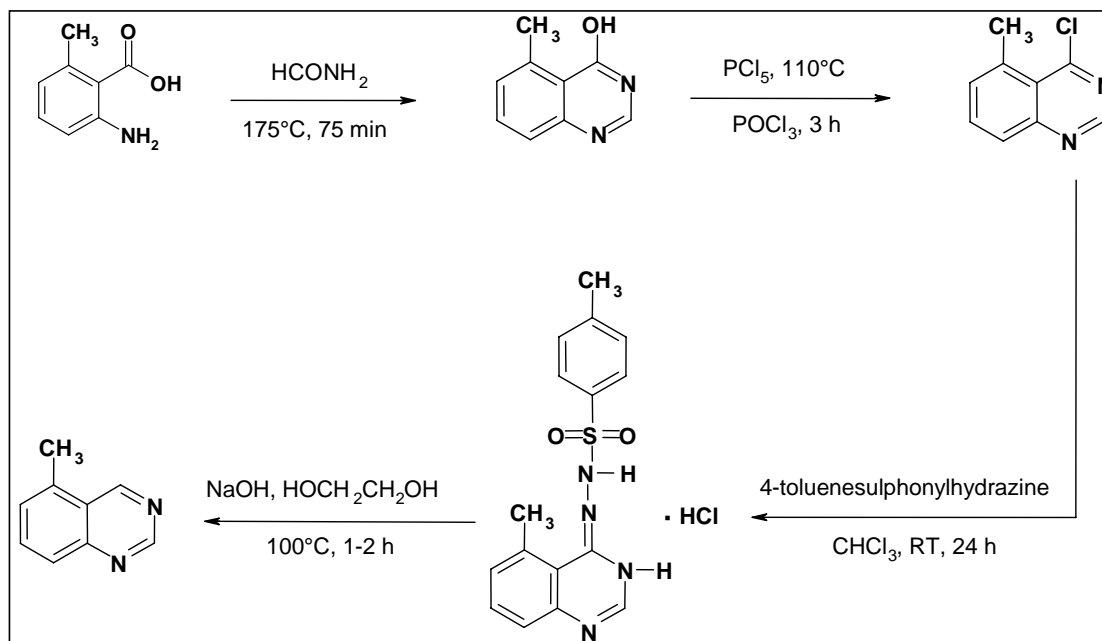
#### 2.1 Synthese von 4,4'-Biquinazolin

Das atropisomere 4,4'-Biquinazolin (biq) wurde mit guter Ausbeute bei der Reaktion von Quinazolin mit wässrigem KCN, gefolgt von einer intermediären Oxidation mit  $\text{MnO}_2$ , erhalten. Die nachfolgenden chemischen Analysen haben ergeben, dass es sich tatsächlich um Biquinazolin handelt und zwar um das 4,4'-Isomer, wie in **Abbildung 2.2** zu sehen ist.<sup>1</sup> Die Umkristallisation in Toluol ergab einen weissen nadelförmigen Kristall.



**Abbildung 2.2** Synthese von 4,4'-Biquinazolin.

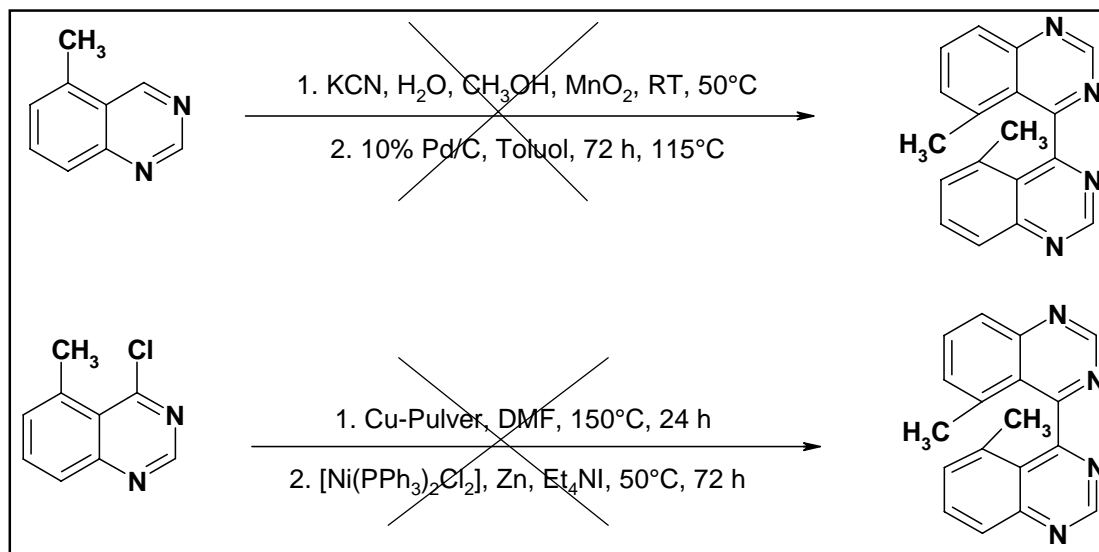
Dagegen waren die Versuche, 5,5'-Dimethyl-4,4'-Biquinazolin herzustellen, erfolglos. Es gelang einzig, das Zwischenprodukt 5-Methylquinazolin synthetisieren. Als Ausgangstoff wurde 2-Amino-6-methylbenzoesäure verwendet, welches nach der Umsetzung mit Formamid unter Rückfluss als Produkt 5-Methyl-4-hydroxyquinazolin ergab.<sup>2</sup> Dies wurde mit  $\text{PCl}_5$  versetzt und ergab nach 3 h in  $\text{POCl}_3$  unter Rückfluss als Produkt 4-Chloro-5-methylquinazolin.<sup>2</sup> Dann folgte die Umsetzung mit 4-Toluen-Sulphonylhydrazine in  $\text{CHCl}_3$  während 24 h bei RT, was zuerst zu 5-methylquino(-4(3H)-one-4-Toluensulphonylhydrazonehydrochlorid führte, welches dann durch basische Zersetzung 5-Methylquinazolin ergab.<sup>2</sup> In **Abbildung 2.3** ist die Synthese von 5-Methylquinazolin gezeigt. Dass es sich dabei wirklich um die gezeigte Verbindung handelt, wurde durch Messungen von  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, MALDI-MS, IR und des Schmelzpunktes bestätigt.



**Abbildung 2.3** Synthese von 5-Methylquinazolin.

Grosse Schwierigkeiten bereiteten nun die Versuche, die neue Verbindung 5,5'-Dimethyl-4,4'-Biquinazolin zu synthetisieren. Trotz mehrerer Versuche hat die gewünschte Reaktion nicht stattgefunden. In **Abbildung 2.4** sind 4 Schrittversuche gezeigt, mit welchen versucht wurde, 5,5'-Dimethyl-4,4'-Biquinazolin zu synthetisieren. Im ersten Schritt wurde versucht, zuerst mit wässrigem  $\text{KCN}$ , dann auch in Methanol, bei Raumtemperatur und bei  $50^\circ\text{C}$ , eine Homokopplung von 5-Methylquinazolin zu 5,5'-Dimethyl-4,4'-Biquinazolin zu erwirken.<sup>1</sup> Der zweite Schritt erfolgte durch 10 %  $\text{Pd/C}$  und 5-Methylquinazolin in Toluol, unter

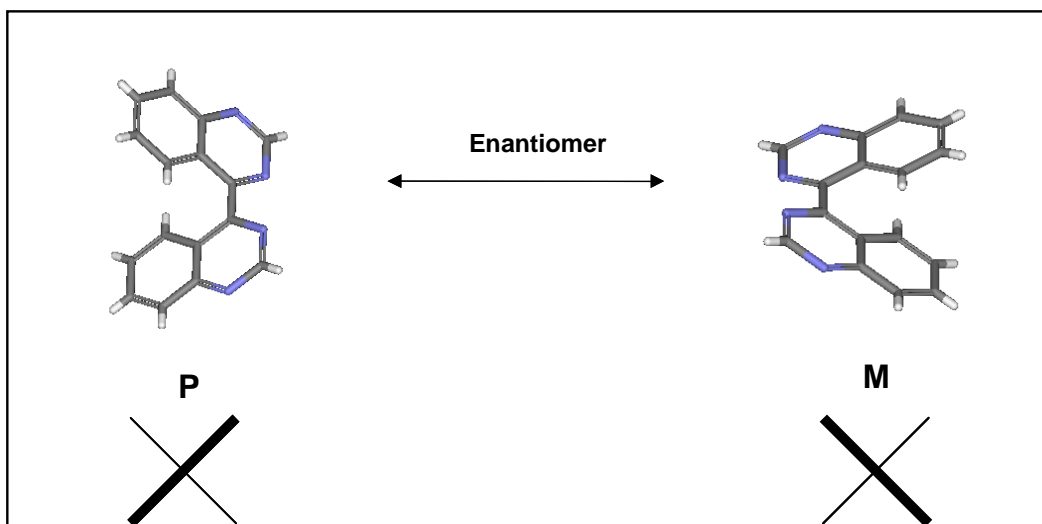
Rückfluss für 1-3 Tagen.<sup>3</sup> Im dritten Schritt wurde erfolglos versucht, durch 4-Chloro-5-methylquinazolin und Kupfer-Pulver in DMF unter Rückfluss für 24 h eine Reaktion, bekannt als Ullman Reaktion, zu bewirken.<sup>4</sup> Im vierten Schritt wurde, auch erfolglos, versucht aus 4-Chloro-5-methylquinazolin mit  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  und Zn Pulver, in Tetraethylamoniumiodid ( $\text{Et}_4\text{NI}$ ) bei 50 °C für 72 h, das gewünschte Produkt 5,5'-Dimethyl-4,4'-biquinazolin durch eine Homokopplung zu synthetisieren.<sup>4,5,6,7,8</sup>



**Abbildung 2.4** Einige erfolglose Versuche 5,5'-Dimethyl-4,4'-Biquinazolin zu synthetisieren.

### 2.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierung von atropisomerem 4,4'-Biquinazolin

Der 4,4'-Biquinazolin-Ligand wurde vollständig charakterisiert und zwar mittels  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY, HMQC und HMBC Spektroskopie. Die NMR Spektren von 4,4'-Biquinazolin wurden bei Raumtemperatur in Chloroform gemessen. Das 4,4'-Biquinazolin hat ein Chiralitätselement, da es wegen seinen atropisomeren Eigenschaften zwei verschiedene Enantiomere gibt. Das heisst, dass die Verbindung wegen der sterischen Hinderung zwischen dem  $\text{H}^5$  und dem  $\text{H}^{5'}$  zwei verschiedene räumliche Strukturen einnehmen kann. In **Abbildung 2.5** ist der räumliche Aufbau des Liganden zu sehen. Wie in **Kapitel 1** erwähnt wurde, wurde die Konformation des Liganden im ersten Fall als „P“ (die untere Hälfte des Moleküls ist aufsteigend orientiert, von links nach rechts gesehen) und im zweiten Fall als „M“ (die untere Hälfte des Moleküls ist absteigend orientiert, von links nach rechts gesehen) bezeichnet. Die beiden Moleküle verhalten sich als Enantiomerenpaar (P / M).



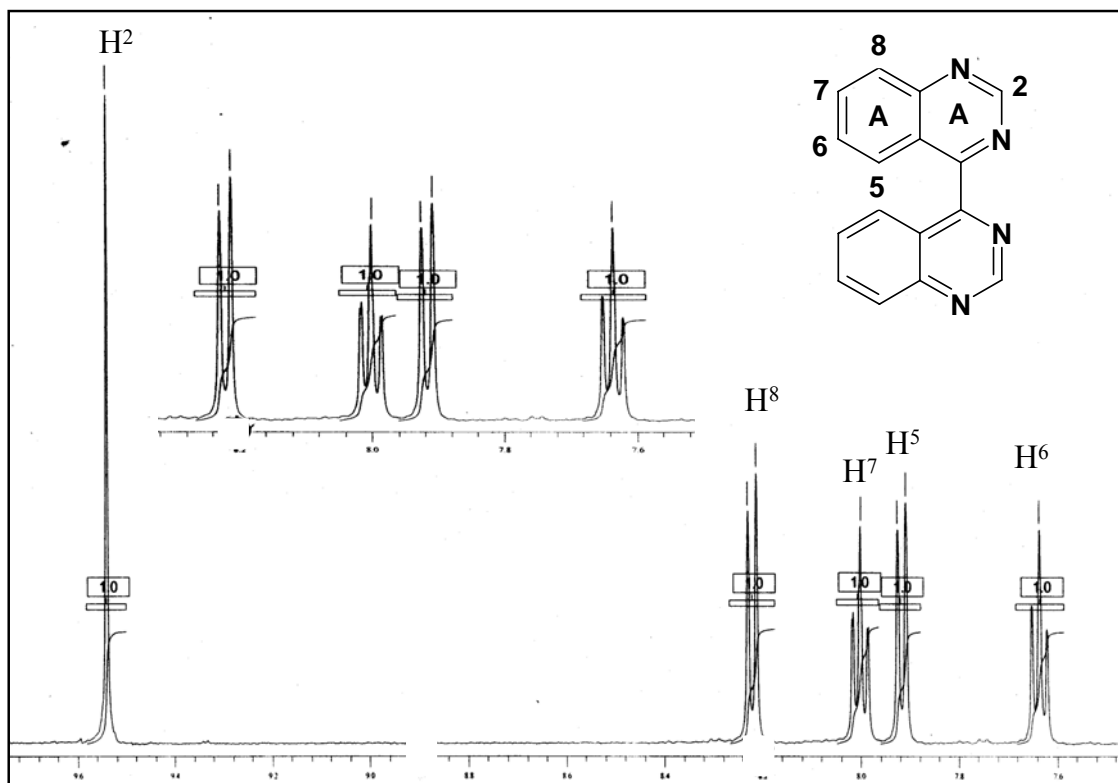
**Abbildung 2.5** Der räumliche Aufbau von 4,4'-Biquinazolin.

Weil Enantiomere und äquivalente Moleküle dieselbe chemische Verschiebungen aufweisen, erwartet man im Falle von 4,4'-Biquinazolin ein Singulett, zwei Dubletts und zwei Tripletts im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum. In **Abbildung 2.6** sieht man das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum vom 4,4'-Biquinazolin bei Raumtemperatur (bzw. die integrierte Form) wobei alle fünf Protonen sehr deutlich nachgewiesen werden konnten. Das Erscheinen eines Singuletts, welches dem  $\text{H}^{\text{A}2}$  Proton zugeordnet wird, erlaubt den Rückschluss, dass der Ligand symmetrisch ist und dass es sich tatsächlich um das 4,4'-Isomer handelt.

Die chemischen Verschiebungen aus dem  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (500 MHz) von 4,4'-Biquinazolin, die bei Raumtemperatur in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen wurden, sind in **Tabelle 2.1** wiedergegeben. Mittels  $^{13}\text{C}$ , COSY, HMQC, HMBC und NOSY Spektren konnten fast alle Resonanzen einzelnen Wasserstoffatomen zugeordnet werden.

Verbindung	$\delta/\text{ppm}$ – chemische Verschiebungen
4,4'-Biquinazolin	9.54 (s, 2H, $\text{H}^{\text{A}2}$ ), 8.22 (d, 2H, $J$ 8.51 Hz, $\text{H}^{\text{A}8}$ ), 8.00 (t, 2H, $J$ 7.09 Hz, $\text{H}^{\text{A}7}$ ), 7.92 (d, 2H, $J$ 8.51 Hz, $\text{H}^{\text{A}5}$ ), 7.63 (t, 2H, $J$ 7.40 Hz, $\text{H}^{\text{A}6}$ ).

**Tabelle 2.1**  $^1\text{H}$  NMR chemische Verschiebungen von 4,4'-Biquinazolin.

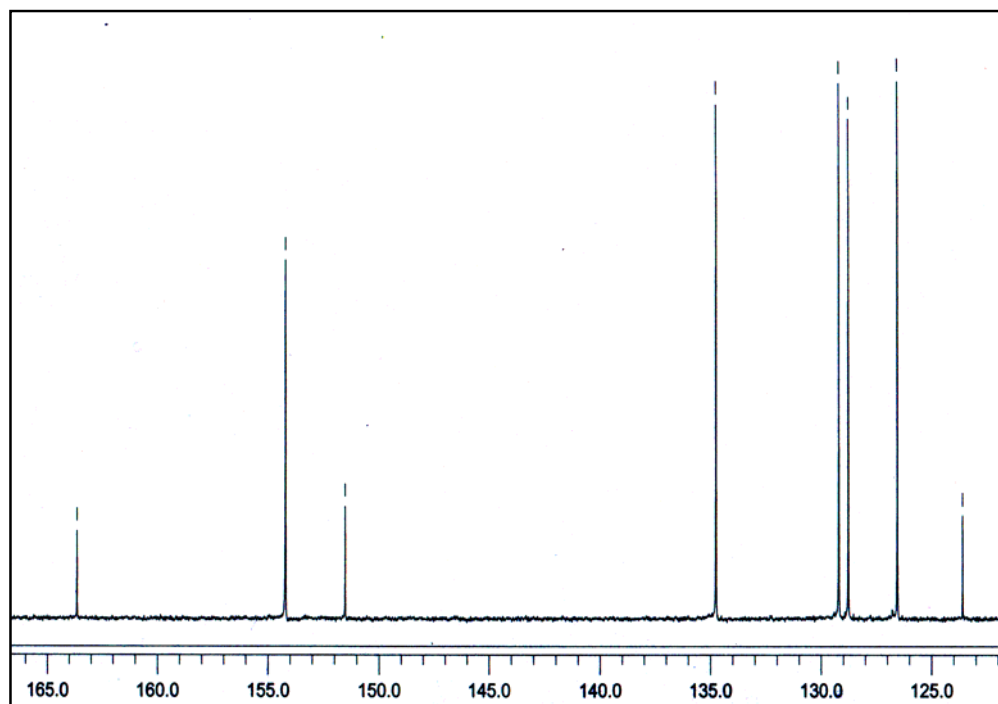


**Abbildung 2.6**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (500 MHz) von 4,4'-Biquinazolin, in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur.

Im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (500 MHz), das bei Raumtemperatur in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen wurde, konnte man alle erwarteten 8 Signale beobachten. In **Abbildung 2.7** ist das  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum gezeigt und die chemischen Verschiebungen und Zuordnung der Signale von  $^{13}\text{C}$  Atomkernen sind in **Tabelle 2.2** zusammengefasst.

Verbindung	$\delta/\text{ppm}$ – chemische Verschiebungen
4,4'-Biquinazolin	163.70 ( $\text{C}^{\text{A}4}$ ), 154.20 ( $\text{C}^{\text{A}2}$ ), 151.52 ( $\text{C}^{\text{A}8\text{a}}$ ), 134.80 ( $\text{C}^{\text{A}7}$ ), 129.20 ( $\text{C}^{\text{A}8}$ ), 128.80 ( $\text{C}^{\text{A}6}$ ), 126.60 ( $\text{C}^{\text{A}5}$ ), 123.60 ( $\text{C}^{\text{A}4\text{a}}$ ).

**Tabelle 2.2**  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebungen von 4,4'-Biquinazolin.

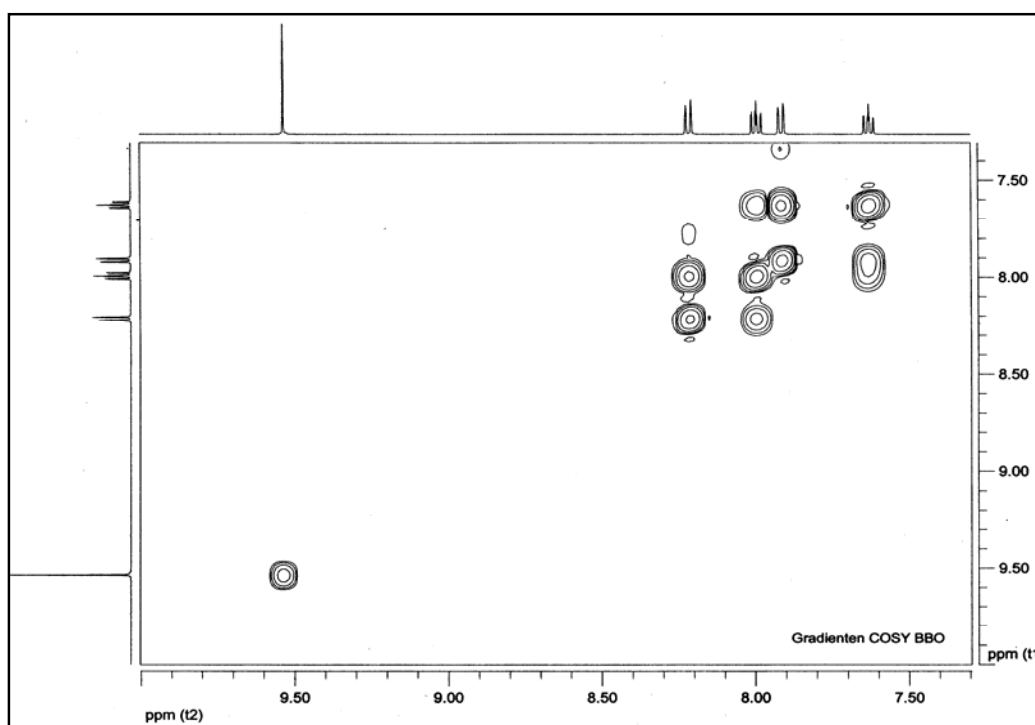


**Abbildung 2.7**  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz) chemische Verschiebungen von 4,4'-Biquinazolin, in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur.

Mit Hilfe des 2D-COSY Spektrums (**Abbildung 2.8**, bei Raumtemperatur) von 4,4'-Biquinazolin konnte man die Kopplungen der Protonen und die Zuordnung einzelner Signale erhalten. Im COSY Spektrum sind die Kopplungen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins ersichtlich und zwar diejenigen von 7.92 ( $\text{H}^{\text{A}5}$ ) zu 7.63 ( $\text{H}^{\text{A}6}$ ), von 7.63 ( $\text{H}^{\text{A}6}$ ) zu 8.00 ( $\text{H}^{\text{A}7}$ ) und von 8.00 ( $\text{H}^{\text{A}7}$ ) zu 8.22 ( $\text{H}^{\text{A}8}$ ). In **Tabelle 2.3** sind Kopplungen aller  $^1\text{H}$ -Protonen gegeben, die innerhalb des koordinierten 4,4'-Biquinazolins stattfinden.

Verbindung	$^1\text{H}$ NMR Kopplungen ( ppm )
4,4'-Biquinazolin – die Hälfte des Ringes (wegen der Symmetrie)	9.54 ( $\text{H}^{\text{A}2}$ ) - Singulett 7.92 ( $\text{H}^{\text{A}5}$ ) ↔ 7.63 ( $\text{H}^{\text{A}6}$ ) ↔ 8.00 ( $\text{H}^{\text{A}7}$ ) ↔ 8.22 ( $\text{H}^{\text{A}8}$ )

**Tabelle 2.3** COSY Tabelle von 4,4'-Biquinazolin.



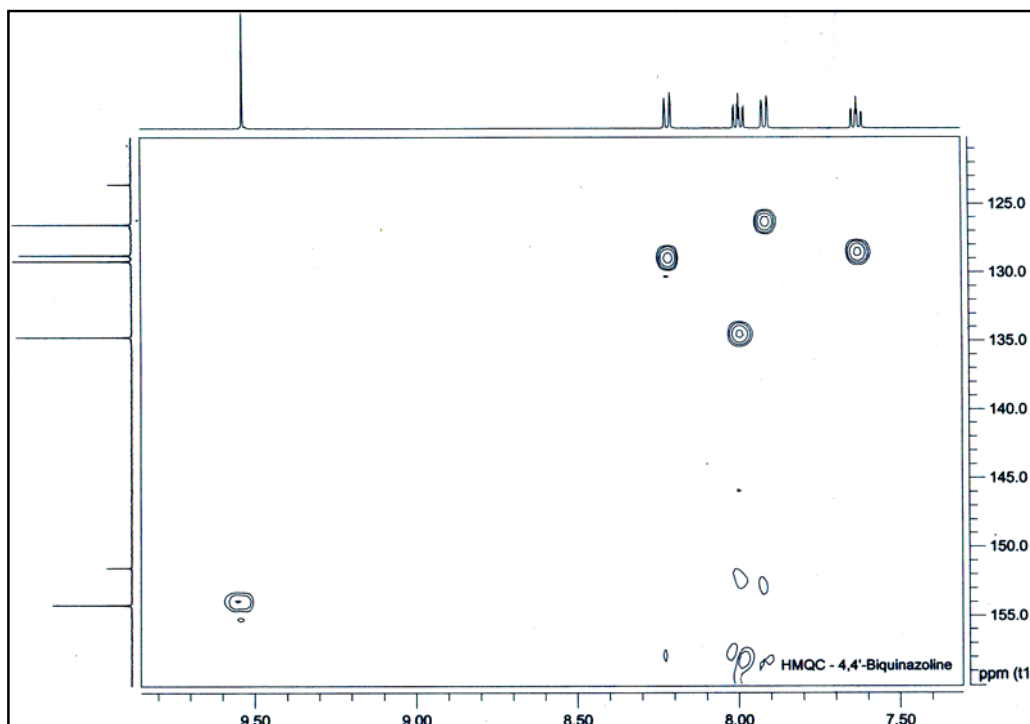
**Abbildung 2.8** 2D-COSY Spektrum (500 MHz) von 4,4'-Biquinazolin, bei RT,  $\text{CDCl}_3$ .

Das HMQC-Spektrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Raumtemperatur) zeigt die direkten Kopplungen innerhalb der Ringe zwischen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Atomkernen. Das Spektrum ist in **Abbildung 2.9** zu sehen. Die direkten Kopplungen zwischen Protonen und  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffkernen sind ausgewertet und in **Tabelle 2.4** gegeben.

Atom	Chemischen Verschiebungen (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
$\text{H}^{\text{A}2}$	9.54 $\leftrightarrow$ 154.20
$\text{H}^{\text{A}5}$	7.92 $\leftrightarrow$ 126.60
$\text{H}^{\text{A}6}$	7.63 $\leftrightarrow$ 128.80
$\text{H}^{\text{A}7}$	8.00 $\leftrightarrow$ 134.80
$\text{H}^{\text{A}8}$	8.22 $\leftrightarrow$ 129.20

**Tabelle 2.4** HMQC Daten von 4,4'-Biquinazolin.



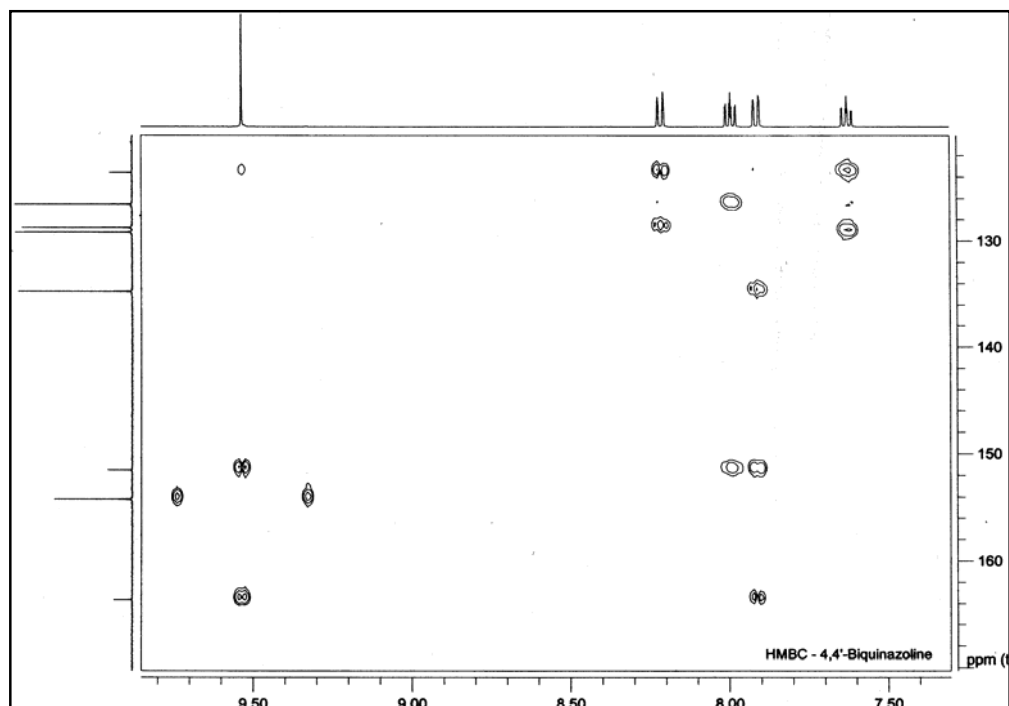


**Abbildung 2.9** HMQC Spektrum (500 MHz) von 4,4'-Biquinazolin, bei RT,  $\text{CDCl}_3$ .

Das HMBC Spektrum (500 MHz), das in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur aufgenommen wurde, zeigt grössere Kopplungskonstanten über drei Bindungen als über zwei Bindungen, was für Heteroaromaten charakteristisch ist.<sup>9</sup> Das Spektrum ist in **Abbildung 2.10** zu sehen. Die Kopplungen über drei Bindungen, zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkernen, sind ausgewertet und in **Tabelle 2.5** aufgezeigt.

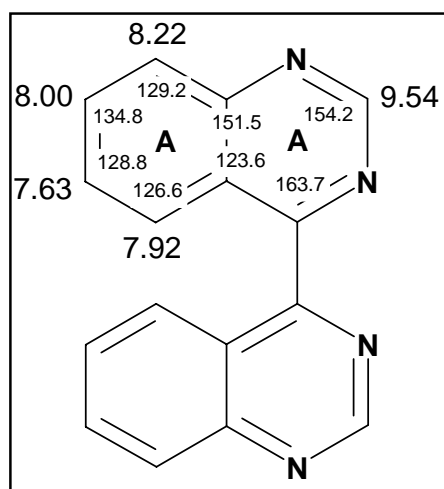
Atom	Chemischen Verschiebungen (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
$\text{H}^{\text{A}2}$	9.54 $\leftrightarrow$ 163.70
	$\leftrightarrow$ 151.52
$\text{H}^{\text{A}5}$	7.92 $\leftrightarrow$ 134.80
	$\leftrightarrow$ 151.52
$\text{H}^{\text{A}6}$	7.63 $\leftrightarrow$ 123.60
	$\leftrightarrow$ 129.20
$\text{H}^{\text{A}7}$	8.00 $\leftrightarrow$ 126.60
	$\leftrightarrow$ 151.52
$\text{H}^{\text{A}8}$	8.22 $\leftrightarrow$ 123.60
	$\leftrightarrow$ 128.80

**Tabelle 2.5** HMBC Daten von 4,4'-Biquinazolin.



**Abbildung 2.10** HMBC Spektrum (500 MHz) von 4,4'-Biquinazolin, RT,  $\text{CDCl}_3$ .

Basierend auf diesen Daten aus den NMR Spektren, konnten alle Atomkernen in den Ringen zugeordnet werden. Die **Abbildung 2.11** zeigt wie die einzelnen Atomkerne von 4,4'-Biquinazolin den NMR Verschiebungen aus dem  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR zugeordnet werden, NMR bei Raumtemperatur.

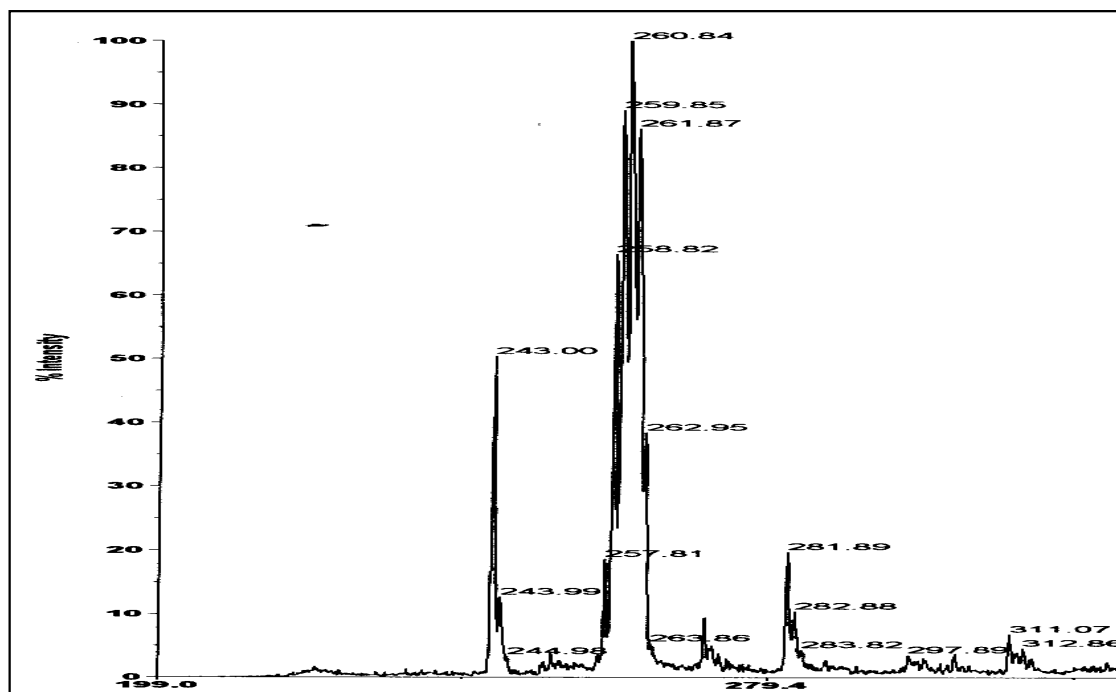


**Abbildung 2.11** Zuordnung von NMR Verschiebungen von 4,4'-Biquinazolin.

### 2.3 Massenspektroskopische Charakterisierung von 4,4'-Biquinazolin

Die Massenspektrometrie gilt als wichtige Analysenmethode in der organischen und anorganischen Chemie. Mit kleinsten Substanzmengen kann die relative Molekülmasse und sogar die Elementarzusammensetzung einer Verbindung bestimmt werden. Darüber hinaus können wichtige Aussagen über die Struktur gewonnen werden, indem das Fragmentierungsmuster (d.h. die Molekülfragmente, die beim Zerfall des Untersuchungsmaterials durch den Elektronenbeschuss entstehen) analysiert wird. Hier wurde Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization (MALDI) verwendet, um die Verbindung 4,4'-Biquinazolin zu charakterisieren. Durch diese Messung konnte das Molekülion dieser Verbindung massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

In der **Abbildung 2.12** ist das MALDI Massenspektrum von 4,4'-Biquinazolin zu sehen. Der für jedes Signal aufgezeichnete Wert ist das Verhältnis von Masse zu Ladung ( $m/z$ ). Hier erkennt man die Masse von protoniertem 4,4'-Biquinazolin. Die entsprechenden Signale liegen bei  $m/z = 260$  ( $[M+H]^+$  100%) und  $m/z = 281$  ( $[M+Na]^+$  20%), ( $M = 4,4'$ -Biquinazolin).



**Abbildung 2.12** MALDI Massenspektrum von 4,4'-Biquinazolin.

### 2.4 Elementanalytische Charakterisierung von 4,4'-Biquinazolin

Die Elementaranalyse ist eine Methode zur Bestimmung der in organischen und anorganischen Verbindungen enthaltenen Elemente. In den meisten organischen Stoffen sind dies neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor und Halogene, während in den anorganischen Stoffen alle übrigen Elemente gefunden werden. Unterschieden wird zwischen der blossen Bestimmung der Bestandteile (qualitativer Elementaranalyse) und der Bestimmung des prozentualen Gehalts der gefundenen Elemente (quantitative Elementaranalyse). Bei einer reinen Verbindung kann man aus dem prozentualen Gehalt der Elemente (bei bekannter Molekülmasse) ihre Summenformel bestimmen.<sup>10</sup>

Diese Methode wurde auch für die Charakterisierung, beziehungsweise für die Bestimmung des prozentualen Gehalts von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in 4,4'-Biquinazolin verwendet. Die Umkristallisation in Toluol ergab einen sehr reinen weissen Kristall und die berechneten Werte stimmten mit den gemessenen Werten überein. In **Tabellen 2.6** sind die Daten der Elementaranalyse gegeben.

Atom	Berechnet (%)	Gefunden (%)
C	74.4	74.4
H	3.9	3.9
N	21.7	21.6

**Tabelle 2.6** Elementaranalyse von 4,4'-Biquinazolin.

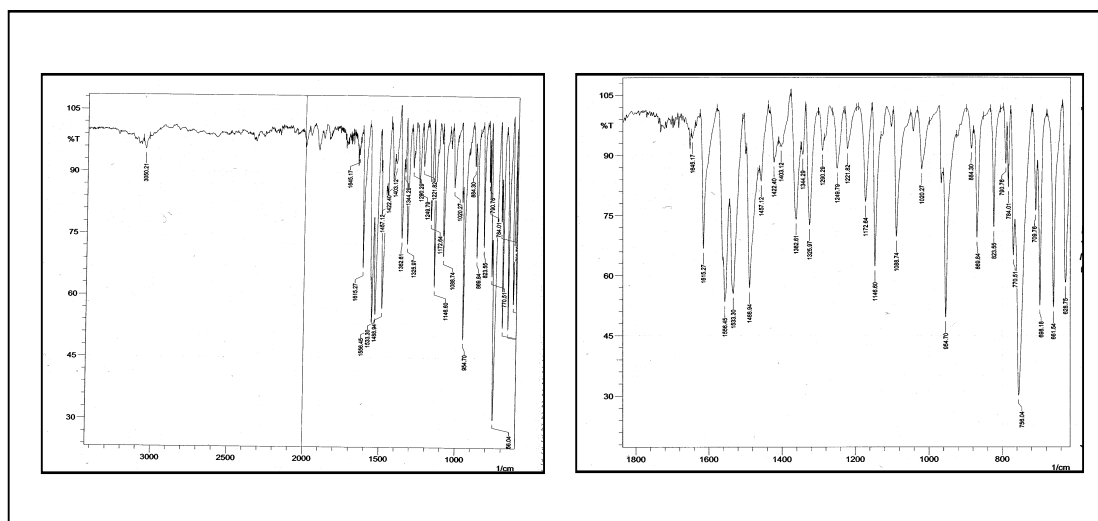
### 2.5 Infrarotspektroskopische Charakterisierung von 4,4'-Biquinazolin

Molekülschwingungen und Molekülrotationen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Bei der Infrarotspektroskopie handelt es sich um ein physikalisches Analyseverfahren, welches infrarotes Licht zur quantitativen Bestimmung von bekannten Substanzen oder zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen verwendet.<sup>9</sup> Eine solche Messung wurde auch bei 4,4'-Biquinazolin durchgeführt. Aromatische Verbindungen zeigen in mehreren Bereichen charakteristische Absorptionen, an denen sie eindeutig erkannt werden können. Diese Signale

finden sich auch bei 4,4'-Biquinazolin. Zwischen  $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  sind alle Aryl-H Valenzschwingungen zu erkennen. Zwischen  $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  treten die C=C und C=N Valenzschwingungen auf. Diese zwei oder drei Banden stellen eine wertvolle Möglichkeit zu Identifizierung einer Verbindung dar. Auch Heteroaromaten zeigen diese Absorptionen. Zwischen  $900 - 680 \text{ cm}^{-1}$  kann man C-H Deformationsschwingungen erkennen. In **Tabelle 2.7** sind alle Schwingungen und in **Abbildung 2.13** alle Infrarotspektren für 4,4'-Biquinazolin gegeben.

Molekül	Alle Schwingungen ( IR, fest, $\text{cm}^{-1}$ )
4,4'-Biquinazolin	3050 w, 1645 w, 1615 m, 1556 m, 1533 m, 1488 m, 1457 w, 1422 w, 1403 w, 1362 w, 1344 w, 1325 w, 1290 w, 1249 w, 1221 w, 1172 w, 1146 m, 1088 m, 1020 w, 954 m, 884 w, 869 w, 823 w, 790 w, 784 w, 770 m, 756 s, 709 w, 698 m, 661 m, 628 m.

**Tabelle 2.7** Alle Schwingungen von 4,4'-Biquinazolin.



**Abbildung 2.13** Infrarotspektren von 4,4'-Biquinazolin.

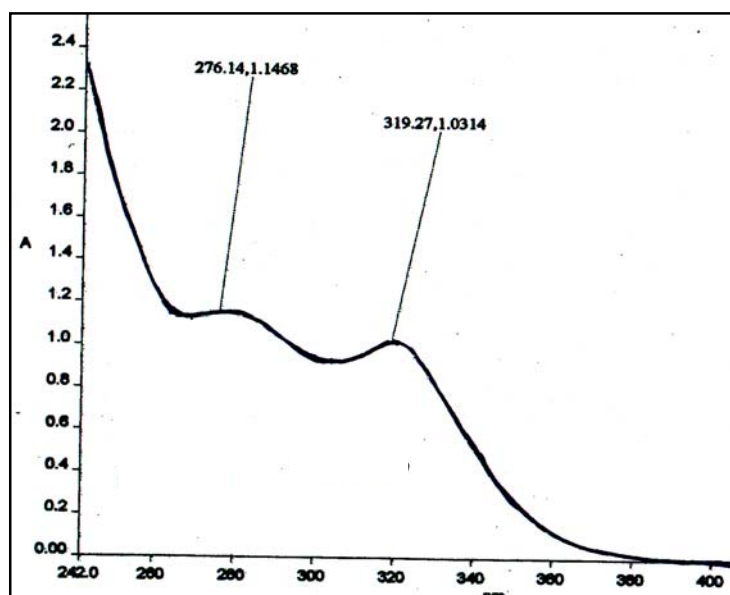
## 2.6 Absorptionsspektroskopische Charakterisierung von 4,4'-Biquinazolin

Absorptionsdaten und das Absorptionsspektrum von 4,4'-Biquinazolin sind in **Tabelle 2.8** und in **Abbildungen 2.14** gegeben. Die Verbindung ist durch einen Übergang im UV Bereich des Spektrums charakterisiert. Das Absorptionsspektrum wurde in Chloroform,  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,

aufgenommen. Die Hochenergieübergänge sind ligandzentriert (LC). Sie erscheinen zwischen 276 – 319 nm und werden dem  $\pi - \pi^*$  Übergang des konjugierten  $\pi$  - Systems und dem  $n - \pi^*$  Übergang des 4,4'-Biquinazolins zugeordnet.

4,4'-Biquinazolin ( $2.5 \cdot 10^{-5}$ M)	$\lambda$ -Wellenlänge (nm)	$\epsilon$ -Exktinktionskoeffizient
$\pi - \pi^*$	319.00	41240
$n - \pi^*$	276.00	45880

**Tabelle 2.8** Absorptionsdaten von 4,4'-Biquinazolin.

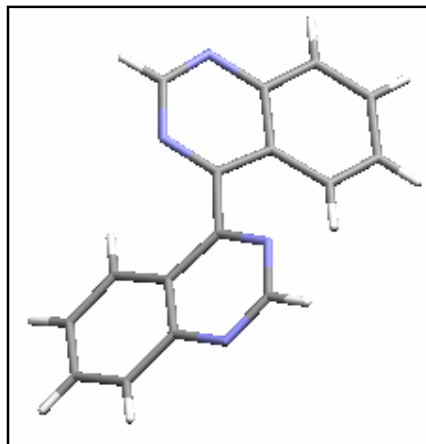


**Abbildung 2.14** Absorptionsspektrum von 4,4'-Biquinazolin.

### 2.7 Kristallstrukturanalyse von 4,4'-Biquinazolin

Die Umkristallisation in Toluol ergab einen weissen Kristall und die Kristallstrukturanalyse ergab, dass der ausgewählte Kristall nur ein Enantiomer (P) von den beiden vorgeschlagenen Enantiomeren (P/M) enthielt. Die spontane Auftrennung der P und M Enantiomere hat nach der Kristallisation stattgefunden. Die Geometrie von 4,4'-Biquinazolin erlaubt keine planare  $\alpha$ -Diimine Einheit mit einem N1-C8-C8A-N1A Torsionswinkel von  $129.43^\circ$ , da die Wechselwirkungen zwischen den  $H^{A5}$  und  $H^{A5'}$  Protonen reduziert werden müssen. Weil das Molekül um die Bindung C4-C4' frei drehen kann, führt dies (wegen der Abstoßung) zu einer Verlängerung des Abstandes zwischen den  $H^{A5}$  und  $H^{A5'}$  Protonen auf  $4.667 \text{ \AA}$  während

der Abstand zwischen den  $H^{A2}$  und  $H^{A5'}$  Protonen mit 3.778 Å wie erwartet kleiner ist als bei den beiden oben erwähnten Protonen. In **Abbildung 2.15** ist eine Mercury 1.1 Darstellung von 4,4'-Biquinazolin gezeigt und die kristallographischen Daten sind in **Anhang 1** gegeben.



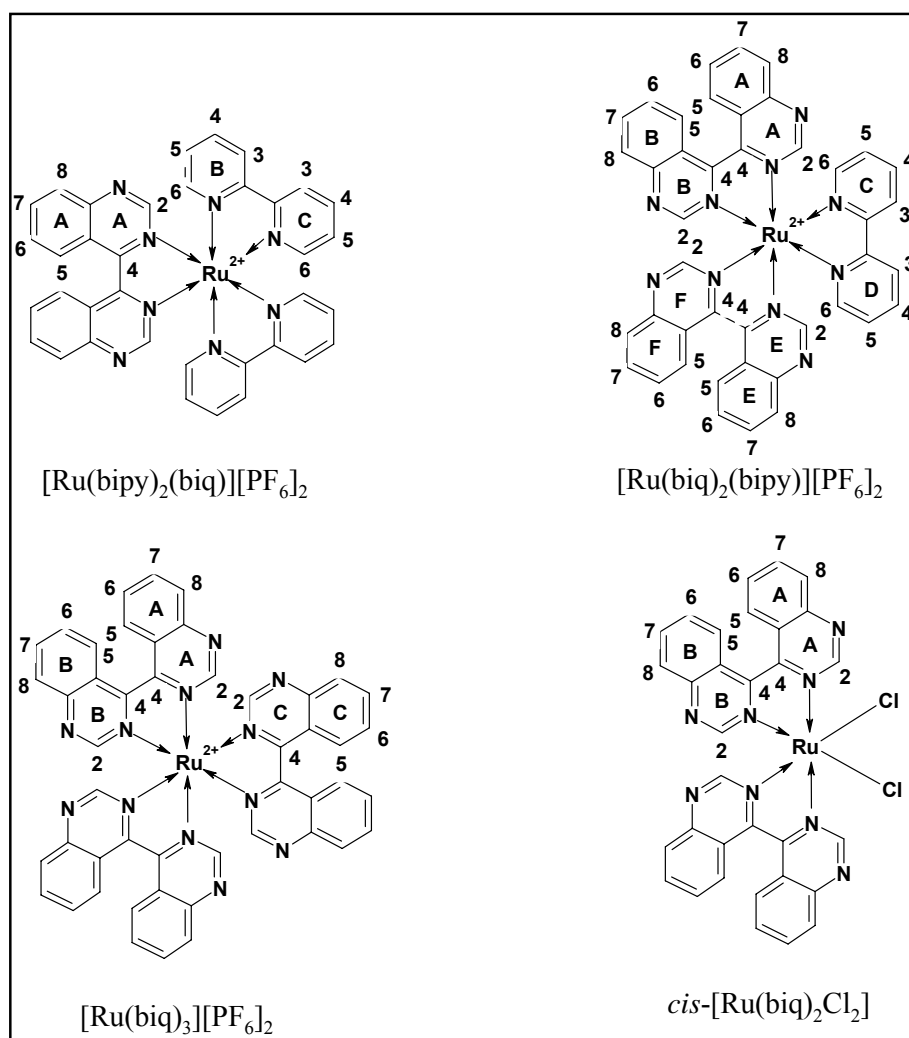
**Abbildung 2.15** Eine Mercury 1.1 Darstellung von 4,4'-Biquinazolin.

## 2.8 Referenzen

- <sup>1</sup> W. L. F. Armarego, R. E. Willete, *J. Chem. Soc.*, 1965, 1258.
- <sup>2</sup> J. A. Barth, *Journal f. prakt. Chemie*, **327**, 1985, 865.
- <sup>3</sup> J. Polin, E. Schmohel, V. Balzani, *Synthesis*, **3**, 1998, 321.
- <sup>4</sup> J. Hassan, M. Sevignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, **102**, 2002, 1359.
- <sup>5</sup> M. Nanasawa, T. Tomoda, M. Hirai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A*, **344**, 2000, 163.
- <sup>6</sup> M. Tiecco, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **95**, 1986, 1009.
- <sup>7</sup> M. Iyoda, H. Otsuka, K. Sato, N. Nisato, M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **63**, 1990, 80.
- <sup>8</sup> M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci, *Synthesis*, 1984, 736
- <sup>9</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektr. Method. in Organ. Chem.*, Thieme Verlag, **6**, 2002.
- <sup>10</sup> J. Liebig, *Anleitung zur Analyse organischer Körper*, Vieweg Verlag, 1837.

Kapitel 3 Synthese von Ruthenium(II) Komplexen mit atropisomerem 4,4'-Biquinazolin

Dieses Kapitel behandelt die Synthese und Charakterisierung von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$  und  $\text{cis}-[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$  sowie den atropisomeren Einfluss von 4,4'-Biquinazolin auf diese Komplexe. Tausende solche homoleptische<sup>1-9</sup> und heteroleptische Ru(II) Komplexe sind bis jetzt bekannt.<sup>10-18</sup> Die Komplexe, die in diesem Kapitel studiert werden, sind in **Abbildung 3.1** dargestellt.



**Abbildung 3.1** Die Komplexe, die in diesem Kapitel behandelt werden.

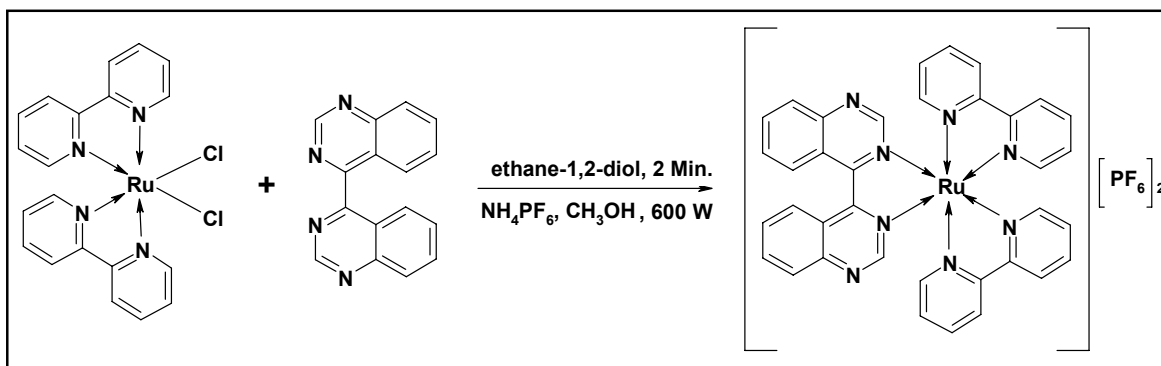
Durch NMR Spektren wurde das Auftreten von Enantiomeren- bzw. Diastereomerenpaare dieser Komplexe (durch den atropisomeren Einfluss von 4,4'-Biquinazolin verursacht) bestätigt und alle Protonen in den heteroaromatischen Ringen der Ru(II) Komplexe konnten



zugeordnet werden. Bei der Herstellung der oben erwähnten Komplexe wurden zwei verschiedene Synthesemethoden verwendet, die sogenannte Mikrowellenmethode und die Rückfluss-Methode. Bei der Synthese dieser Komplexe stellte sich die Mikrowellenmethode als sehr erfolgreich und vorteilhaft heraus, nur bei der Herstellung von *cis*-[Ru(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] waren beide Synthesemethoden gleich erfolgreich.

### 3.1 Synthese der Ru(II) Komplexe

Um den [Ru(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> Komplex zu synthetisieren, wurde die Mikrowellenreaktion mit jeweils einem Äquivalent 4,4'-Biquinazolin und [Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>19</sup> zwei Minuten lang in ethane-1,2-diol bei 600 W durchgeführt. Durch Methanolzugabe und Fällung mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> konnte ein grünes Pulver isoliert werden. Diese Reaktion verlief in der Mikrowelle so sauber, dass zur Reinigung eine Umkristallisation in Acetonitril / Diethylether ausreichte. Die Ausbeute des Komplexes lag bei 98.5 % (**Abbildung 3.2**).

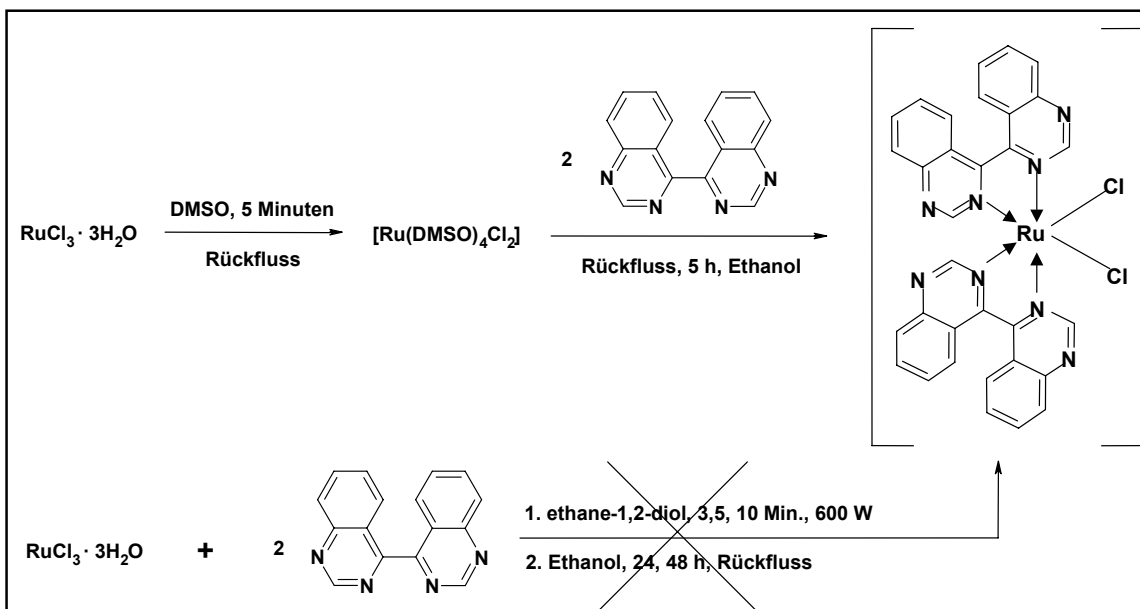


**Abbildung 3.2** Synthese von [Ru(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.

Die Herstellung von [Ru(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] verlief schrittweise. Zuerst wurde [Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>20</sup> durch fünfminütigen Rückfluss von RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O in dimethyl sulfoxide synthetisiert. Nachdem die Hälfte des Lösungsmittels verdampft wurde, konnte man durch Zugabe von Aceton den sauberen, gelben Niederschlag mit 72 % Ausbeute extrahieren. Dann wurden zwei Äquivalente 4,4'-Biquinazolin mit einem Äquivalent [Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] fünf Stunden in Ethanol unter Rückfluss gekocht. Der erhaltene grüne Niederschlag aus [Ru(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] ergab eine Ausbeute von 47.4 % und wurde durch Säulenchromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH, 98:2 %) gereinigt. Es wurde auch versucht [Ru(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] direkt aus zwei Äquivalenten 4,4'-Biquinazolin und einem Äquivalent RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O zu synthetisieren. Zuerst wurde die

### Kapitel 3

Mikrowellenreaktion (bei 600 W in ethane-1,2-diol) für drei, fünf und zehn Minuten durchgeführt und dann in Ethanol unter Rückfluss für 24 h (bzw. 48 h) gekocht. In keinem der Experimente konnte das Produkt isoliert werden. Es gab nur ein braunes, schwerlösliches Nebenprodukt, dessen Analyse allerdings nicht gelang (**Abbildung 3.3**).



**Abbildung 3.3** Synthese von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ .

Auch die Herstellung von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$  verlief schrittweise. Zuerst wurde  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$  durch die oben beschriebene Methode (Reaktion von  $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$  und mit zwei Äquivalenten 4,4'-Biquinazolin, fünf Stunden in Ethanol unter Rückfluss) hergestellt. Der erhaltene Komplex  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$  wurde dann mit einem Äquivalent 2,2'-Bipyridin in ethane-1,2-diol umgesetzt. Drei Minuten in der Mikrowelle (bei 600 W) reichten für eine erfolgreiche Reaktion. Durch Wasserzugabe und Fällung mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  konnte ein dunkles, grünes Pulver isoliert werden. Wie sich herausstellte handelte es sich dabei um eine Mischung von den vier verschiedenen Komplexen  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$  und *cis*- $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ . Das bedeutete, dass während des Heizens in der Mikrowelle ein Liganden-Austausch stattgefunden hatte. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , MeCN - gesättigte wässrige  $\text{KNO}_3$  -  $\text{H}_2\text{O}$ , 13: 1 : 0.5) gereinigt, was schliesslich zu einem dunklen blauen Pulver mit 12 % Ausbeute führte (**Abbildung 3.4**).

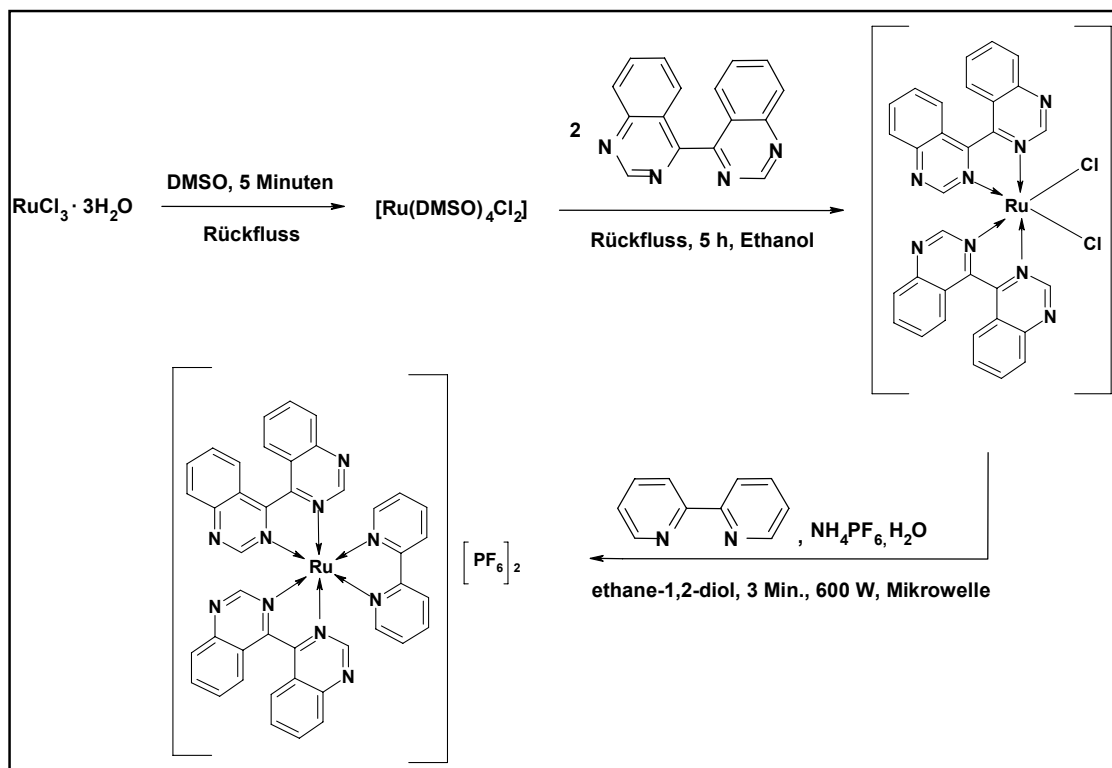


Abbildung 3.4 Synthese von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{bipy}][\text{PF}_6]_2$ .

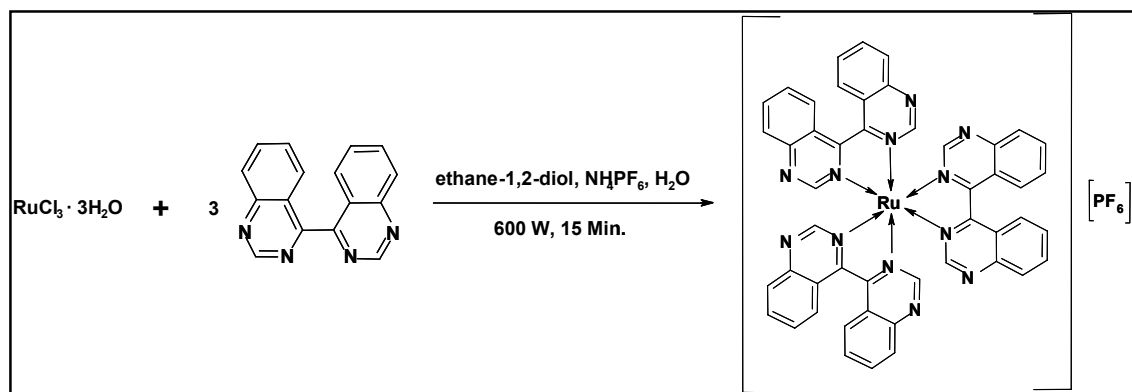


Abbildung 3.5 Synthese von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ .

Bei der Herstellung von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$  wurden drei Äquivalente 4,4'-Biquinazolin mit  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt. Nach fünfzehn Minuten Mikrowellenreaktion, in ethane-1,2-diol, bei 600 W, fand die gewünschte Reaktion statt. Durch Wasserzugabe und Fällung mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  konnte auch hier zuerst ein dunkles, grünes Pulver isoliert werden, das auf eine Mischung von zwei Komplexen,  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$  und *cis*- $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ , hinwies. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , MeCN - gesättigte wässrige  $\text{KNO}_3$  -  $\text{H}_2\text{O}$ , 7 : 1 : 0.5)

gereinigt, was schliesslich zu einem blau-violetten Pulver mit 27 % Ausbeute führte (**Abbildung 3.5**).

### 3.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierung der chiralen Ru(II) Komplexe

Alle vier Ru(II) Komplexe wurden vollständig charakterisiert und die Zuordnung der Signale erfolgte mittels  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY, HMQC und HMBC Spektroskopie. Bei diesen chiralen Komplexen konnten alle Spinsysteme der Enantiomerenpaare bzw. der Diastereomerenpaare, bestimmt werden. Aber die aufgenommenen NOESY Spektrum lieferten nicht genügend Information, um Aussagen über den räumlichen Aufbau von Hauptdiastereomer und Nebendiastereomer zu treffen. Die NMR Spektren der Ru(II) Komplexe wurden bei hoher und bei tiefer Temperatur gemessen, um das Auftreten von Enantiomerenpaare bzw. Diastereomerenpaare, (durch den atropisomeren Einfluss des 4,4'-Biquinazolins verursacht) zu beweisen.

#### 3.2.1 NMR-Spektroskopische Charakterisierung des chiralen Komplexes $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$

Im ersten und zweiten Kapitel wurde die Stereoisomerie, bzw. die Atropisomerie von 4,4'-Biquinazolin beschrieben. Dabei wurde auch erwähnt, dass die Verbindung wegen der sterischen Hinderung (Atropisomerie) zwischen  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^{5'}$  zwei verschiedene dreidimensionale Strukturen haben können. In **Abbildung 3.6** ist der räumliche Aufbau des Liganden zu sehen. Wie bereits im Kapitel eins und zwei erläutert wurde, wurde die Konformation des Liganden im ersten Fall als „P“ (die untere Hälfte des Moleküls ist aufsteigend orientiert, von links nach rechts gesehen) und im zweiten Fall als „M“ (die untere Hälfte des Moleküls ist absteigend orientiert, von links nach rechts gesehen) bezeichnet. Die beiden Moleküle verhalten sich als Enantiomerenpaar (P / M).

Die NMR Spektren von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$  wurden in Acetonitril aufgenommen. Weil das koordinierte 4,4'-Biquinazolin (biq) eine kleine Bewegung um die  $\text{C}^4$ - $\text{C}^{4'}$  Bindung ausübte, zeigte das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum bei Raumtemperatur ein kompliziertes Spektrum, wie im **Abbildung 3.7** zu sehen ist. Das Spektrum ist breit und die Linienbreite des Triplett-Signals bei 7.84 ppm ist 10 Hz.

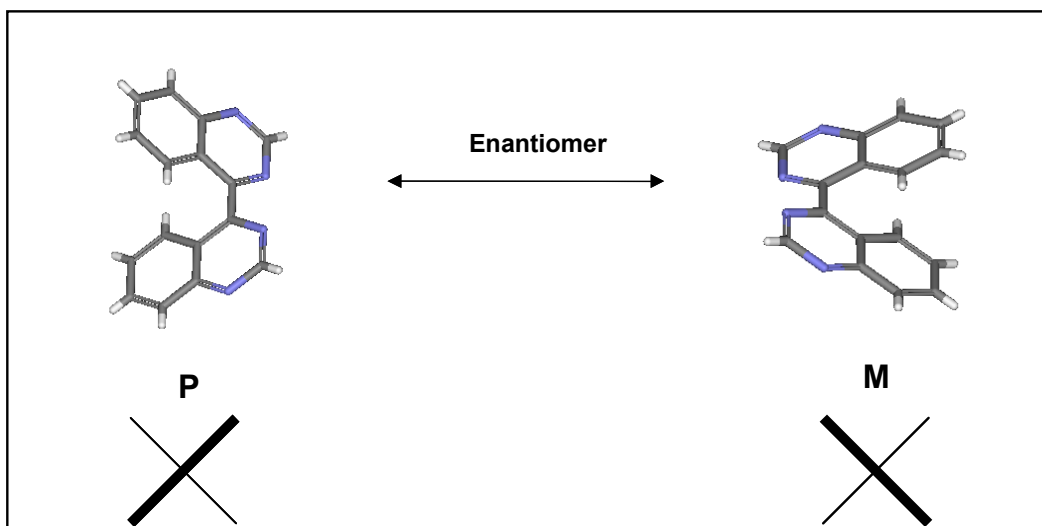


Abbildung 3.6 Der räumliche Aufbau von 4,4'-Biquinazolin.

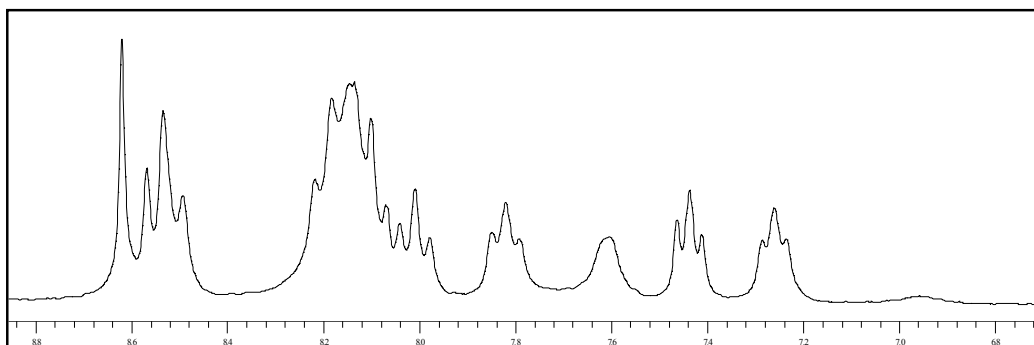
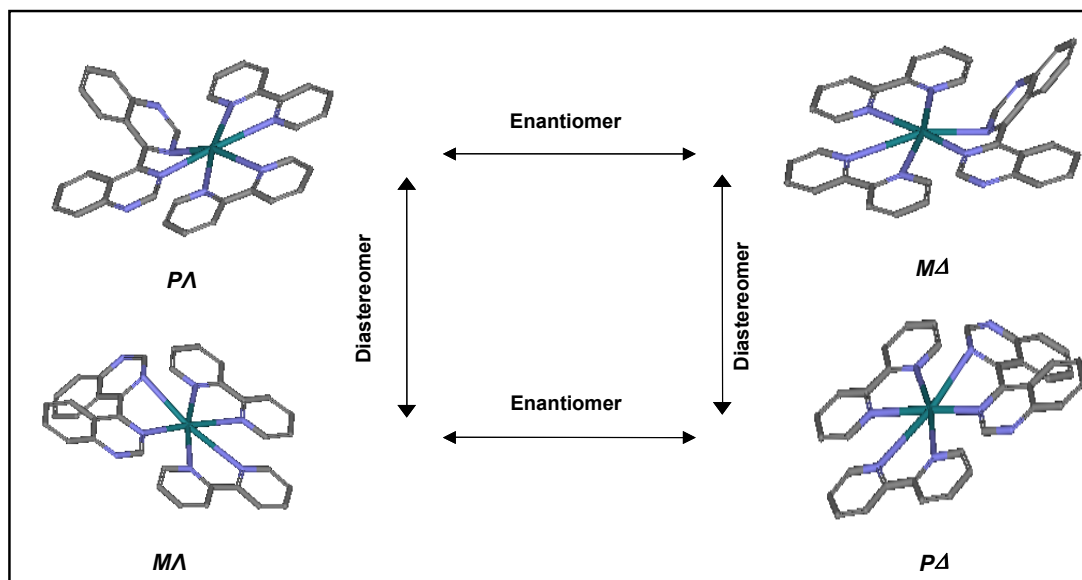


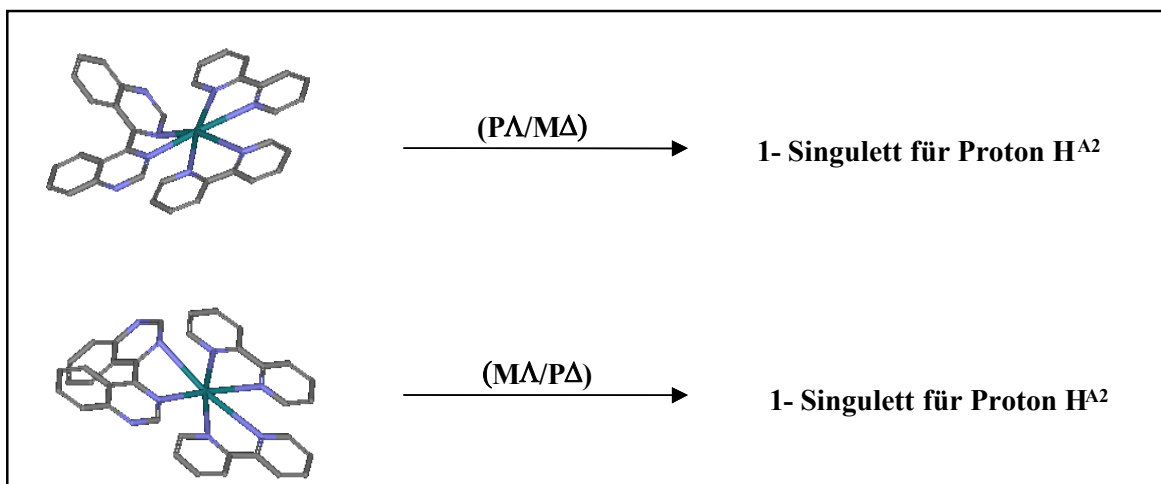
Abbildung 3.7  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (600 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , RT.

Der Komplex besitzt zwei Chiralitätselemente. Bei dem ersten handelt es sich um  $\Lambda/\Delta$  Chiralität am stereogenen Zentrum Ruthenium, die durch die helikale Struktur des Komplexes erzeugt wird, währenddem das zweite Element durch den atropisomeren Ligand bedingt ist. Somit ergeben sich vier mögliche Diastereomere, welche als zwei Enantiomerenpaare,  $(P\Lambda/M\Delta)$  und  $(M\Lambda/P\Delta)$ , von verschiedener thermodynamischer Stabilität in unterschiedlichen Verhältnissen auftreten (Abbildung 3.8).



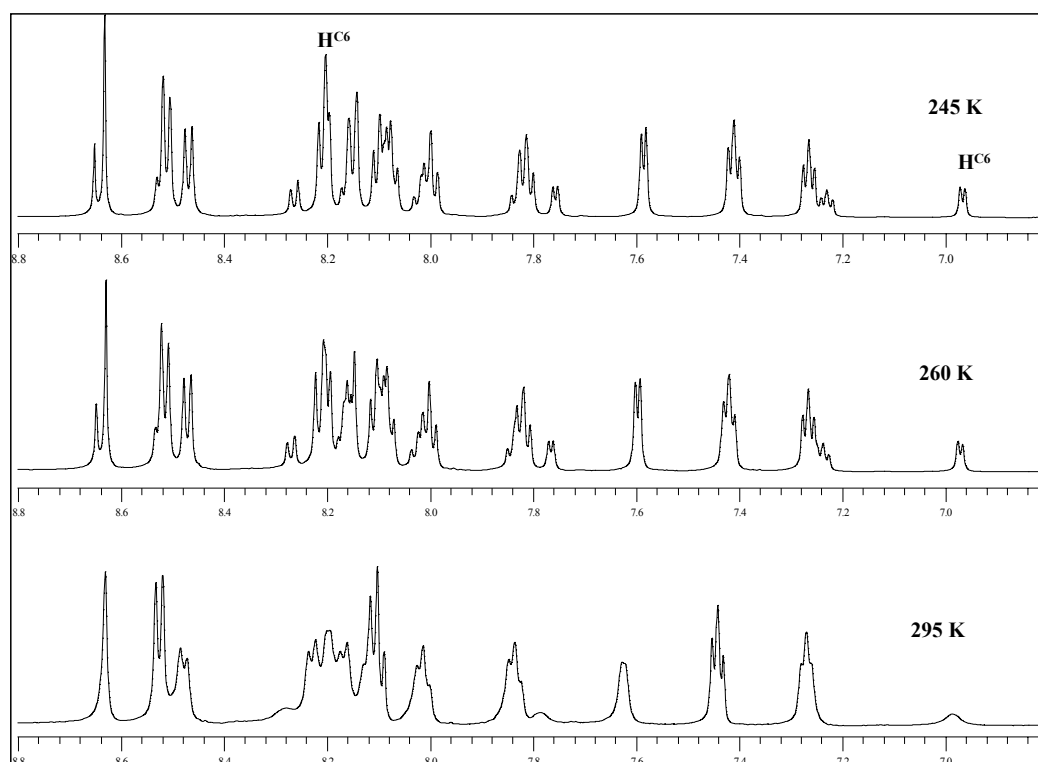
**Abbildung 3.8** Darstellung von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ , welches als zwei Enantiomerenpaare, ( $\text{PA}/\text{M}\Delta$ ) und ( $\text{MA}/\text{P}\Delta$ ), auftreten kann.

Weil Enantiomere und äquivalente Moleküle die gleichen chemischen Verschiebungen aufweisen (während Diastereomere unterschiedliche chemische Verschiebungen zeigen) erwartet man im NMR Spektrum nur die Signale der Diastereomere zu sehen; sofern alle Diastereomere vorhanden sind. Wenn man nur die  $\text{H}^2$  Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins betrachtet, welche im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum als Singulett auftreten sollten, und dabei die Einflüsse von Enantiomere, Diastereomere und äquivalenten Molekülen auf die chemische Verschiebung berücksichtigt, dann kann man erwarten, dass im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum für alle Enantiomeren- bzw. Diastereomerenpaare nur zwei Singulett für die  $\text{H}^2$  Protonen zu sehen sind. Die **Abbildung 3.9** zeigt, dass für die Enantiomerenpaare ( $\text{PA}/\text{M}\Delta$ ) und ( $\text{MA}/\text{P}\Delta$ ) je eine Singulett für die  $\text{H}^2$  Protonen erwartet wird.



**Abbildung 3.9** Die Singulett für die H<sup>2</sup> Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins.

In **Abbildung 3.10** ist das <sup>1</sup>H NMR Spektrum von [Ru(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> für verschiedene tiefere Temperaturen dargestellt. Man erkennt, dass das Spektrum bei Raumtemperatur wegen der Bewegung der Ringe um die C<sup>4</sup>-C<sup>4'</sup> Bindung des koordinierten 4,4'-Biquinazolins nicht so deutlich war und man sieht anstelle der erwarteten zwei Singulett nur ein Singulett für die H<sup>2</sup> Protonen. Das heisst, dass entweder nur eines der beiden möglichen Diastereomerenpaare gebildet wurde (PA/ MA oder MΔ/PΔ) oder dass die beide Diastereomerenpaare im Gleichgewicht vorliegen. Deshalb wurde bis 245 K abgekühlt, um die Rotation der Ringe des koordinierten Liganden um die C<sup>4</sup>-C<sup>4'</sup> Bindung zu verlangsamen oder zu stoppen und somit den Nachweis aller Diastereomere zu ermöglichen. Offensichtlich ist dies gelungen: Man erkennt deutlich, dass sich das Singulett bei 8.64 ppm (bei Raumtemperatur) bei 245 K in zwei Singulett aufspaltet, nämlich bei 8.64 und 8.66 ppm, was auch erwartet wurde. Das Spektrum bei 245 K war so scharf, dass man auch die Signale der beiden Diastereomerenpaare (PA/MΔ) und (MA/PΔ), die im Verhältnis 2.5:1 standen, dem Hauptdiastereomerenpaar und dem Nebendiastereomerenpaar zuordnen konnte.



**Abbildung 3.10**  $^1\text{H}$  NMR Spektren (600 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ , in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , bei verschiedenen tieferen Temperaturen.

Die chemischen Verschiebungen aus dem  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (600 MHz) der beiden Diastereomere sind in **Tabelle 3.1** wiedergegeben. Es wurde versucht, sämtliche Protonen in den Ringen zuzuordnen, wie in der Tabelle ersichtlich ist. Dazu wurden auch  $^{13}\text{C}$ , COSY, HMQC und HMBC Spektren verwendet. Aus dem  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (**Abbildung 3.10**), das bei 245 K aufgenommen wurde ist ersichtlich, dass die  $\text{H}^{\text{C}6}$  Protonen des koordinierten 2,2'-Bipyridin Ringes in den beiden Diastereomeren sehr unterschiedliche chemische Verschiebungen haben. Das  $\text{H}^{\text{C}6}$  Proton des ersten Diastereomers findet sich im Tieffeld bei 6.97 ppm währenddem das  $\text{H}^{\text{C}6}$  Proton des zweiten Diastereomers ins Hochfeld nach 8.20 ppm verschoben ist. Diese Unterschiede in der chemischen Verschiebung können durch den Anisotropieeffekt erklärt werden; alle Signale für Protonen, die ober- oder unterhalb der Ringebene liegen sind hochfeldverschoben. Tatsächlich sieht man, wenn man in **Abbildung 3.8** die dreidimensionale Struktur der Enantiomerenpaare betrachtet, dass für das erste Enantiomerenpaar ( $\text{P}\Lambda/\text{M}\Delta$ ) das  $\text{H}^{\text{C}6}$  Proton des koordinierten 2,2'-Bipyridin Liganden oberhalb der Ringebene des 4,4'-Biquinazolin Rings liegt, was auch die Hochfeldverschiebung des  $\text{H}^{\text{C}6}$  Protons des koordinierten 2,2'-Bipyridins bei 6.97 ppm erklärt. Dies ist aber beim zweiten Enantiomerenpaar ( $\text{M}\Lambda/\text{P}\Delta$ ) nicht der Fall, denn das  $\text{H}^{\text{C}6}$

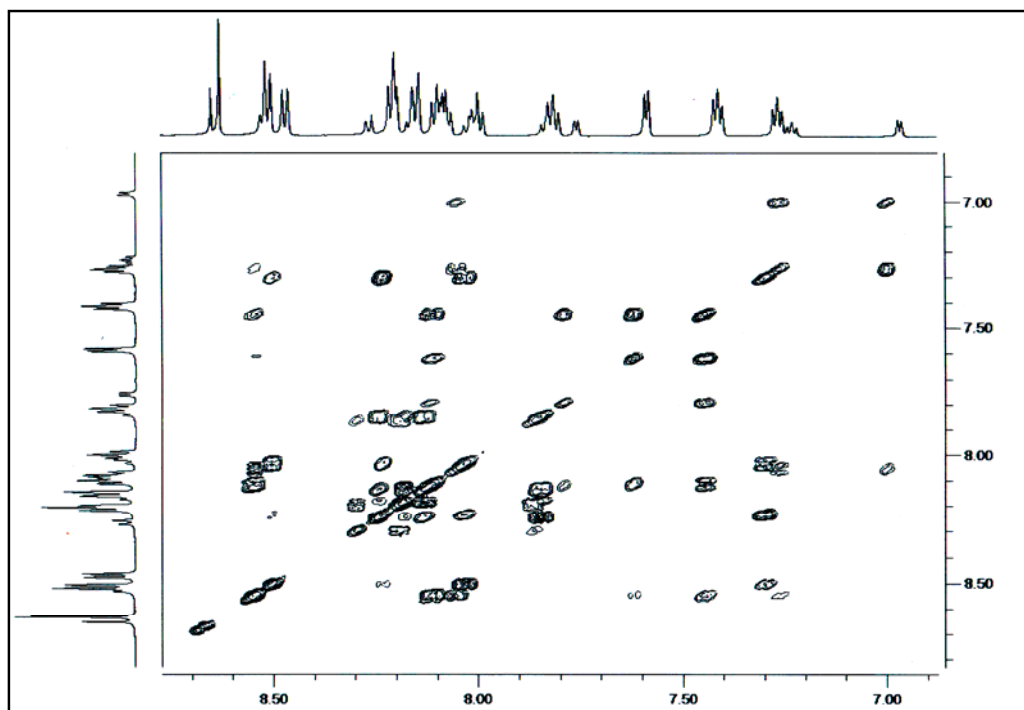


Proton des koordinierten 2,2'-Bipyridins liegt nicht oberhalb der Ringebene des 4,4'-Biquinazolin Rings, was die Tieffeldverschiebung des H<sup>C6</sup> Protons des koordinierten 2,2'-Bipyridin Liganden bei 8.20 ppm erklärt.

[Ru(bipy) <sub>2</sub> (biq)][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	δ/ppm – chemische Verschiebungen
<b>Hauptenantiomerenpaar</b>	8.64 (s, 2H, H <sup>A2</sup> ), 8.51 (m, 2H, H <sup>B3</sup> ), 8.47 (d, <i>J</i> 7.8 Hz, 2H, H <sup>C3</sup> ), 8.21 (m, 2H, H <sup>A5</sup> ), 8.20 (m, 2H, H <sup>C6</sup> ), 8.15 (m, 2H, H <sup>A8</sup> ), 8.10 (m, 2H, H <sup>A7</sup> ), 8.08 (m, 2H, H <sup>B4</sup> ), 8.00 (m, 2H, H <sup>C4</sup> ), 7.82 (m, 2H, H <sup>A6</sup> ), 7.59 (d, <i>J</i> 5.6 Hz, 2H, H <sup>B6</sup> ), 7.41 (m, 2H, H <sup>B5</sup> ), 7.27 (t, <i>J</i> 6.4 Hz, 2H, H <sup>C5</sup> ).
<b>Nebenantiomerenpaar</b>	8.66 (s, 2H, H <sup>A2</sup> ), 8.53 (m, 2H, H <sup>B3</sup> ), 8.50 (m, 2H, H <sup>C3</sup> ), 8.27 (d, <i>J</i> 8.4 Hz, 2H, H <sup>A8</sup> ), 8.15 (m, 2H, H <sup>A5</sup> ), 8.15 (m, 2H, H <sup>A7</sup> ), 8.10 (m, 2H, H <sup>B4</sup> ), 8.02 (m, 2H, H <sup>C4</sup> ), 7.84 (m, 2H, H <sup>A6</sup> ), 7.76 (d, <i>J</i> 5.0 Hz, 2H, H <sup>B6</sup> ), 7.40 (m, 2H, H <sup>B5</sup> ), 7.23 (t, <i>J</i> 6.7 Hz, 2H, H <sup>C5</sup> ); 6.97 (d, <i>J</i> 5.6 Hz, 2H, H <sup>C6</sup> ).

**Tabelle 3.1** <sup>1</sup>H NMR chemische Verschiebungen von [Ru(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 245 K.

Das 2D-COSY Spektrum, gezeigt in **Abbildung 3.11**, von [Ru(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> bei 245 K, ermittelte die Kopplung von Protonen innerhalb der Ringe und dadurch liessen sich die Protonen der beiden Diastereomerenpaare eindeutig zuordnen. Im COSY Spektrum sind die Kopplungen des koordinierten 4,4'-Biquinazolis für das Hauptdiastereomer ersichtlich und zwar von 8.21 (H<sup>A5</sup>) zu 7.82 (H<sup>A6</sup>), von 7.82 (H<sup>A6</sup>) zu 8.10 (H<sup>A7</sup>), von 8.10 (H<sup>A7</sup>) zu 8.15 (H<sup>A8</sup>) und so weiter. In **Tabelle 3.2** sind die Kopplungen für alle <sup>1</sup>H Kerne der beiden Diastereomerenpaare gegeben, welche innerhalb des koordinierten 4,4'-Biquinazolins und des 2,2'-Bipyridins stattfinden.

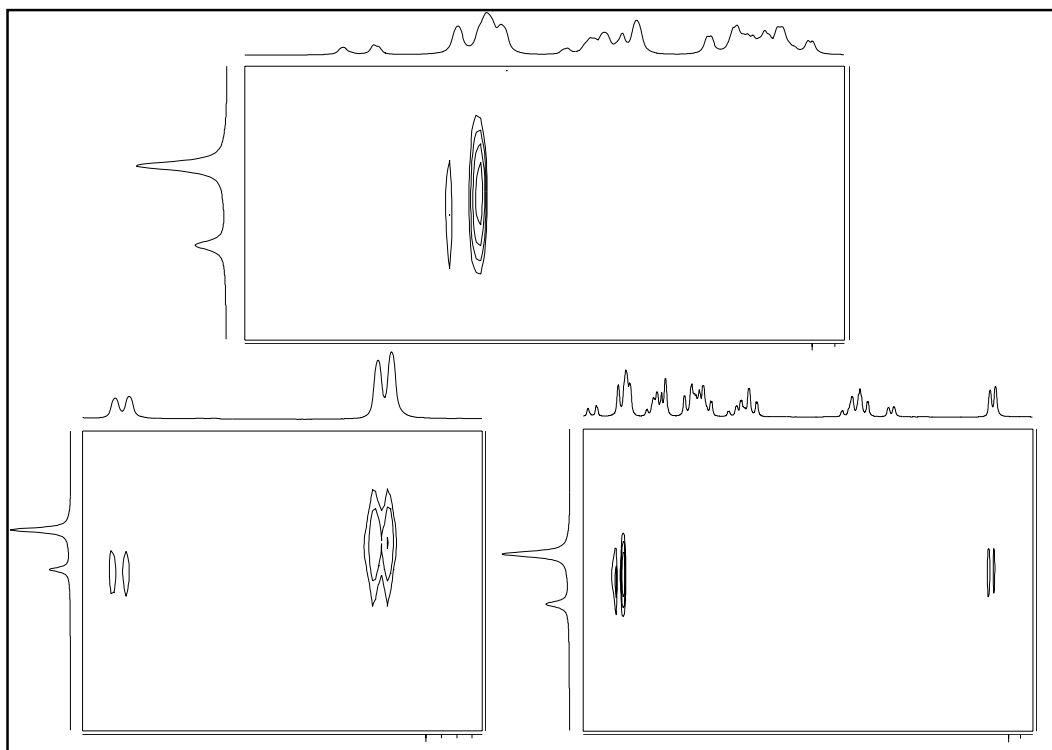
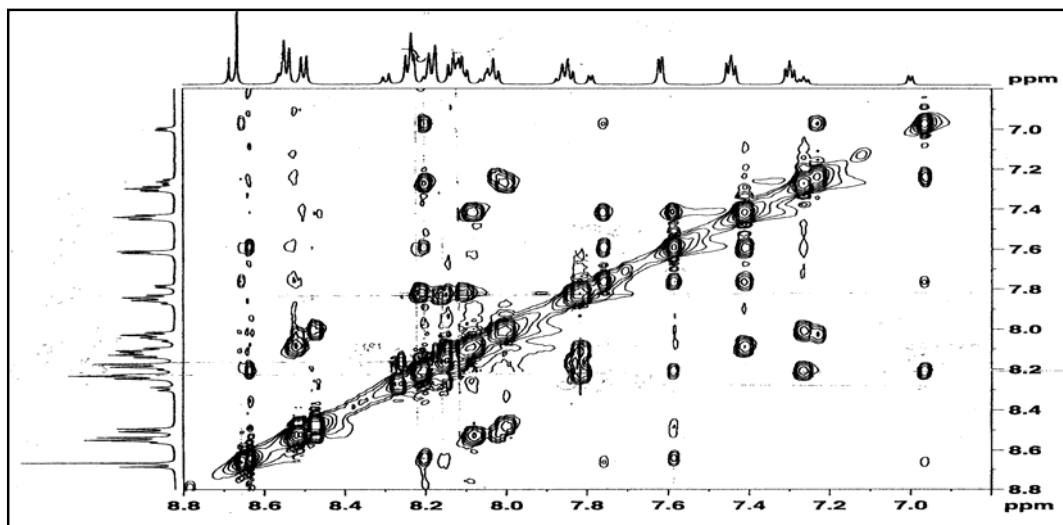

 Abbildung 3.11 2D-COSY Spektrum (600 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ , 245 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ 

$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$	Hauptdiastereomer - $^1\text{H}$ NMR Kopplungen (ppm)
<b>4,4'-Biquinazolin</b> – die Hälfte des Ringes (wegen der Symmetrie)	8.64 ( $\text{H}^{\text{A}2}$ ) - Singulett 8.21 ( $\text{H}^{\text{A}5}$ ) $\leftrightarrow$ 7.82 ( $\text{H}^{\text{A}6}$ ) $\leftrightarrow$ 8.10 ( $\text{H}^{\text{A}7}$ ) $\leftrightarrow$ 8.15 ( $\text{H}^{\text{A}8}$ )
<b>2,2'-Bipyridin</b> - Erster Ring - Zweiter Ring	8.51 ( $\text{H}^{\text{B}3}$ ) $\leftrightarrow$ 8.08 ( $\text{H}^{\text{B}4}$ ) $\leftrightarrow$ 7.41 ( $\text{H}^{\text{B}5}$ ) $\leftrightarrow$ 7.59 ( $\text{H}^{\text{B}6}$ ) 8.47 ( $\text{H}^{\text{C}3}$ ) $\leftrightarrow$ 8.00 ( $\text{H}^{\text{C}4}$ ) $\leftrightarrow$ 7.27 ( $\text{H}^{\text{C}5}$ ) $\leftrightarrow$ 8.20 ( $\text{H}^{\text{C}6}$ )
	Nebendiastereomer - $^1\text{H}$ NMR Kopplungen (ppm)
<b>4,4'-Biquinazolin</b> – die Hälfte des Ringes (wegen der Symmetrie)	8.66 ( $\text{H}^{\text{A}2}$ ) - Singulett 8.15 ( $\text{H}^{\text{A}5}$ ) $\leftrightarrow$ 7.84 ( $\text{H}^{\text{A}6}$ ) $\leftrightarrow$ 8.15 ( $\text{H}^{\text{A}7}$ ) $\leftrightarrow$ 8.27 ( $\text{H}^{\text{A}8}$ )
<b>2,2'-Bipyridin</b> - Erster Ring - Zweiter Ring	8.53 ( $\text{H}^{\text{B}3}$ ) $\leftrightarrow$ 8.10 ( $\text{H}^{\text{B}4}$ ) $\leftrightarrow$ 7.40 ( $\text{H}^{\text{B}5}$ ) $\leftrightarrow$ 7.76 ( $\text{H}^{\text{B}6}$ ) 8.50 ( $\text{H}^{\text{C}3}$ ) $\leftrightarrow$ 8.02 ( $\text{H}^{\text{C}4}$ ) $\leftrightarrow$ 7.23 ( $\text{H}^{\text{C}5}$ ) $\leftrightarrow$ 6.97 ( $\text{H}^{\text{C}6}$ )

 Tabelle 3.2 COSY Tabelle von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ , 245 K.

Ein ROSSY Spektrum, siehe **Abbildung 3.12**, gab hier weitere hilfreiche Information. Ein räumlicher Cross - Peak von  $\text{H}^{\text{A}2}$  (8.64 ppm) mit  $\text{H}^{\text{B}6}$  (7.59 ppm) und  $\text{H}^{\text{C}6}$  (8.20 ppm) für das

Hauptdiastereomer und von  $H^{A2}$  (8.66 ppm) mit  $H^{B6}$  (7.76 ppm) und  $H^{C6}$  (6.97 ppm) für das Nebendiastereomer machte es sehr einfach, zwischen den Protonen von 4,4'-Biquinazolin und denjenigen von 2,2'-Bipyridin der beiden Diastereomeren zu unterscheiden.

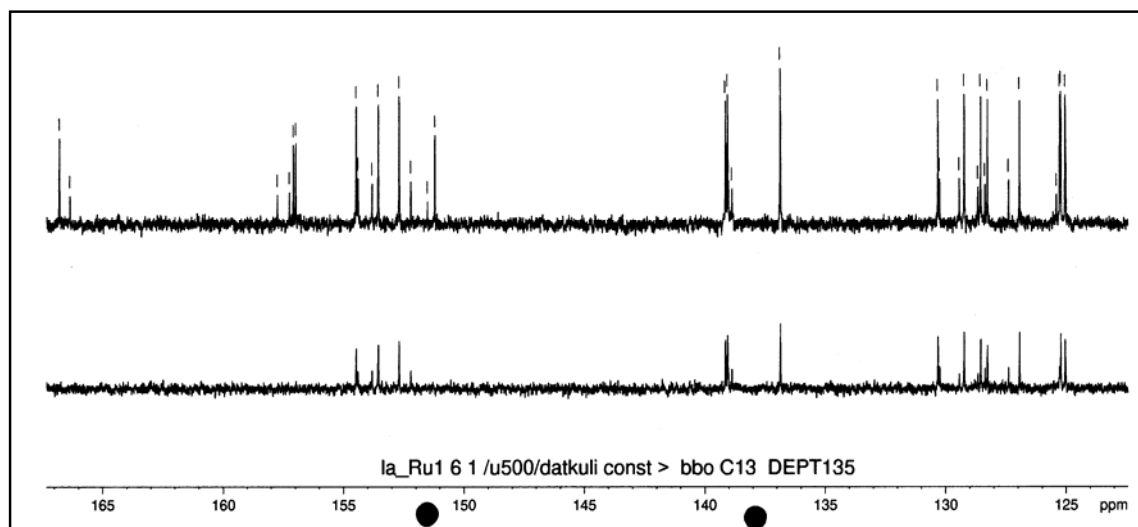


**Abbildung 3.12** ROESY Spektren (600 MHz) von  $[Ru(bipy)_2(biq)][PF_6]_2$  in  $CD_3CN$ , 245 K.

Im  $^{13}C$  NMR Spektrum, das bei 245 K, in  $CD_3CN$ , aufgenommen wurde, werden für beide Diastereomerenpaare je achtzehn bzw. sechsunddreissig Signale erwartet. Es wurden aber nur

### Kapitel 3

dreiunddreissig Signale beobachtet, da die fehlenden drei Signale mit anderen Signalen zusammengefallen waren. Zusätzliche Informationen für quarternäre Kohlenstoffe wurden von einem DEPT Spektrum erhalten, welches in **Abbildung 3.13** gezeigt ist. Die chemischen Verschiebungen und die Zuordnung von  $^{13}\text{C}$  Atomkernen sind in **Tabelle 3.3** zusammengefasst.



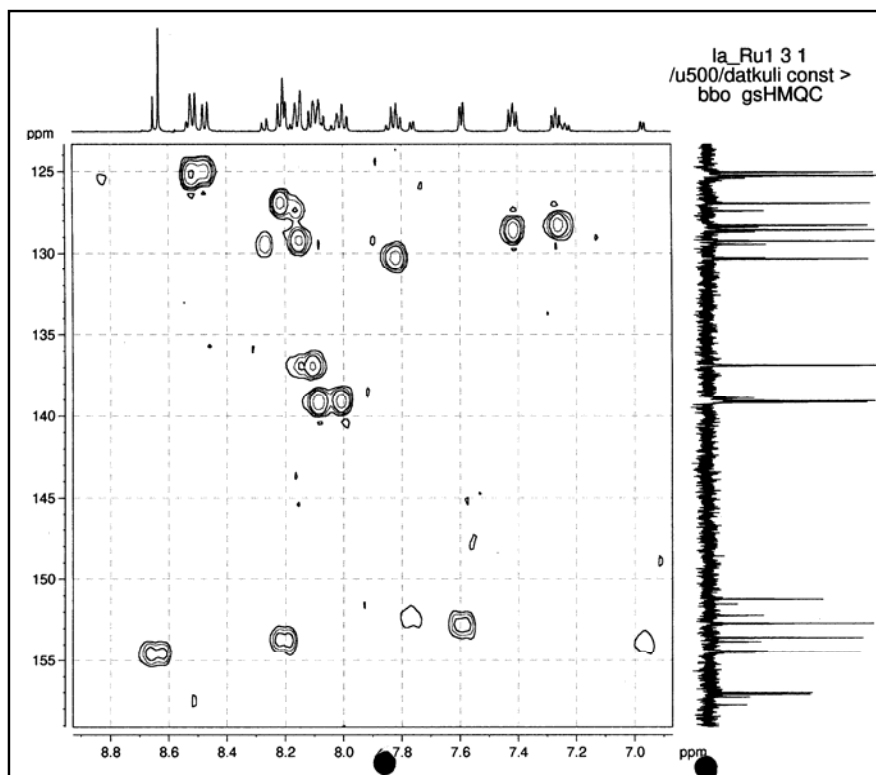
**Abbildung 3.13**  $^{13}\text{C}$  NMR und DEPT Spektrum (125 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 245 K.

$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$	$\delta/\text{ppm}$ – chemische Verschiebungen
<b>Hauptenantimerenpaar</b>	166.80 ( $\text{C}^{\text{A}4}$ ), 157.10 ( $\text{C}^{\text{B}2}$ ), 157.00 ( $\text{C}^{\text{C}2}$ ), 154.50 ( $\text{C}^{\text{A}2}$ ), 153.60 ( $\text{C}^{\text{C}6}$ ), 152.70 ( $\text{C}^{\text{B}6}$ ), 151.20 ( $\text{C}^{\text{A}8\text{a}}$ ), 139.20 ( $\text{C}^{\text{B}4}$ ), 139.10 ( $\text{C}^{\text{C}4}$ ), 136.90 ( $\text{C}^{\text{A}7}$ ), 130.30 ( $\text{C}^{\text{A}6}$ ), 129.20 ( $\text{C}^{\text{A}8}$ ), 128.60 ( $\text{C}^{\text{B}5}$ ), 128.30 ( $\text{C}^{\text{C}5}$ ), 127.00 ( $\text{C}^{\text{A}5}$ ), 125.30 ( $\text{C}^{\text{A}4\text{a}}$ ), 125.29 ( $\text{C}^{\text{B}3}$ ), 125.10 ( $\text{C}^{\text{C}3}$ ).
<b>Nebenantimerenpaar</b>	166.40 ( $\text{C}^{\text{A}4}$ ), 157.80 ( $\text{C}^{\text{C}2}$ ), 157.20 ( $\text{C}^{\text{B}2}$ ), 154.41 ( $\text{C}^{\text{A}2}$ ), 153.80 ( $\text{C}^{\text{C}6}$ ), 152.20 ( $\text{C}^{\text{B}6}$ ), 151.50 ( $\text{C}^{\text{A}8\text{a}}$ ), 139.00 ( $\text{C}^{\text{B}4}$ ), 138.80 ( $\text{C}^{\text{C}4}$ ), 136.91 ( $\text{C}^{\text{A}7}$ ), 130.30 ( $\text{C}^{\text{A}6}$ ), 129.40 ( $\text{C}^{\text{A}8}$ ), 128.20 ( $\text{C}^{\text{B}5}$ ), 128.00 ( $\text{C}^{\text{C}5}$ ), 127.40 ( $\text{C}^{\text{A}5}$ ), 125.40 ( $\text{C}^{\text{A}4\text{a}}$ ), 125.30 ( $\text{C}^{\text{B}3}$ ), 125.00 ( $\text{C}^{\text{C}3}$ ).

**Tabelle 3.3**  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebungen von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ , 245 K.

Ein HMQC Spektrum (500 MHz), das in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei 245 K, aufgenommen wurde, zeigt die direkten Kopplungen innerhalb der Ringe zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkernen. Das Spektrum

ist in **Abbildung 3.14** zu sehen. Die direkten Kopplungen zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkernen sind in der **Tabelle 3.4** ausgewertet.



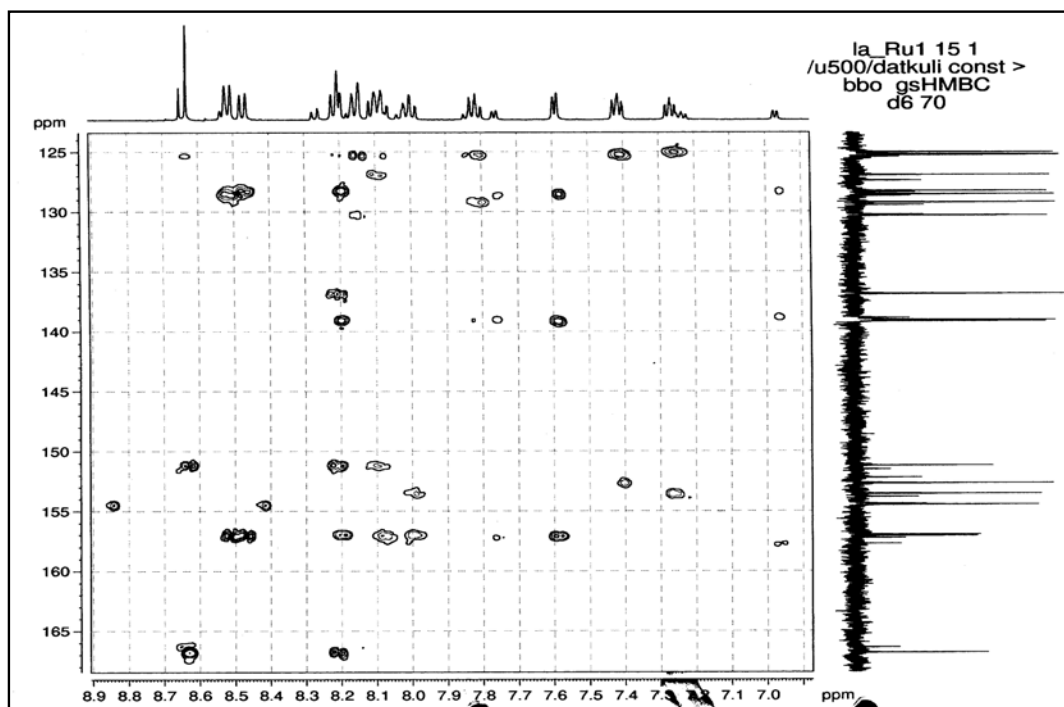
**Abbildung 3.14** HMQC Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 245 K.

Atom	Hauptdiastereomer (ppm)	Nebendiastereomer (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
$\text{H}^{\text{A}2}$	8.64 $\leftrightarrow$ 154.50	8.66 $\leftrightarrow$ 154.41
$\text{H}^{\text{A}5}$	8.21 $\leftrightarrow$ 127.00	8.15 $\leftrightarrow$ 127.40
$\text{H}^{\text{A}6}$	7.82 $\leftrightarrow$ 130.30	7.84 $\leftrightarrow$ 130.30
$\text{H}^{\text{A}7}$	8.10 $\leftrightarrow$ 136.90	8.15 $\leftrightarrow$ 136.91
$\text{H}^{\text{A}8}$	8.15 $\leftrightarrow$ 129.20	8.27 $\leftrightarrow$ 129.40
$\text{H}^{\text{B}3}$	8.51 $\leftrightarrow$ 125.29	8.53 $\leftrightarrow$ 125.30
$\text{H}^{\text{B}4}$	8.08 $\leftrightarrow$ 139.20	8.10 $\leftrightarrow$ 139.00
$\text{H}^{\text{B}5}$	7.41 $\leftrightarrow$ 128.60	7.40 $\leftrightarrow$ 128.20
$\text{H}^{\text{B}6}$	7.59 $\leftrightarrow$ 152.70	7.76 $\leftrightarrow$ 152.20
$\text{H}^{\text{C}3}$	8.47 $\leftrightarrow$ 125.10	8.50 $\leftrightarrow$ 125.00
$\text{H}^{\text{C}4}$	8.00 $\leftrightarrow$ 139.10	8.02 $\leftrightarrow$ 138.80
$\text{H}^{\text{C}5}$	7.27 $\leftrightarrow$ 128.30	7.23 $\leftrightarrow$ 128.00
$\text{H}^{\text{C}6}$	8.20 $\leftrightarrow$ 153.60	6.97 $\leftrightarrow$ 153.80

**Tabelle 3.4** HMQC Tabelle von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ , bei 245 K.

## Kapitel 3

Das HMBC Spektrum (500 MHz), das in CD<sub>3</sub>CN bei 245 K, aufgenommen wurde, zeigt grössere Kopplungskonstanten über drei Bindungen als über zwei Bindungen, was für Heteroaromaten charakteristisch ist. Das Spektrum ist in **Abbildung 3.15** zu sehen. Diese Kopplungen zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C Atomkernen über drei Bindungen sind in **Tabelle 3.5** ausgewertet.

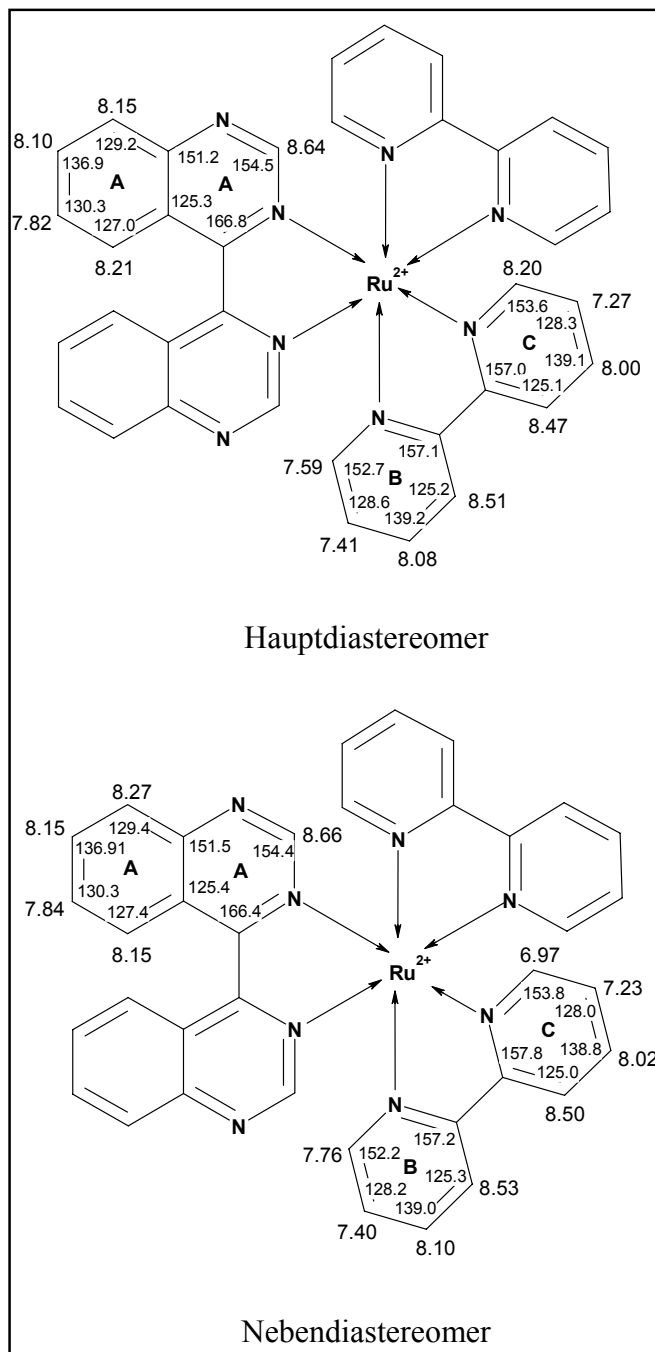


**Abbildung 3.15** HMBC Spektrum (500 MHz) von [Ru(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, CD<sub>3</sub>CN, 245 K.

Atom	Hauptdiastereomer (ppm) <sup>1</sup> H ↔ <sup>13</sup> C	Nebendiastereomer (ppm) <sup>1</sup> H ↔ <sup>13</sup> C
H <sup>A2</sup>	8.64 ↔ 151.20	8.66 ↔ 166.40
H <sup>A5</sup>	8.21 ↔ 166.80	8.15 ↔ 166.40
H <sup>A5</sup>	8.21 ↔ 151.20	
H <sup>A6</sup>	7.82 ↔ 125.30	
H <sup>A7</sup>	8.10 ↔ 151.20	
H <sup>A8</sup>	8.15 ↔ 125.30	
H <sup>B6</sup>	7.59 ↔ 157.10	7.76 ↔ 157.20
H <sup>C5</sup>	7.27 ↔ 125.10	
H <sup>C6</sup>	8.20 ↔ 157.00	6.97 ↔ 157.80

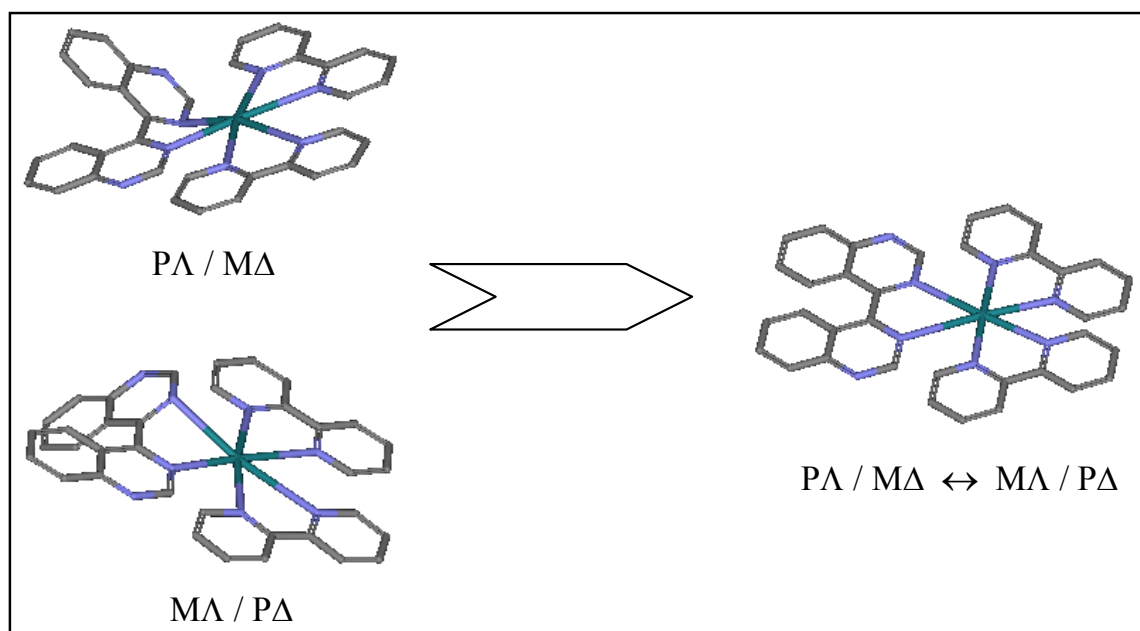
**Tabelle 3.5** HMBC Tabelle vom [Ru(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.

Basierend auf sämtlichen gemessenen NMR Spektren, konnten alle Protonen in den Ringen ihren jeweiligen Diastereomeren zugeordnet werden. **Abbildung 3.16** zeigt die Zuordnung von Protonen für das Hauptdiastereomer und das Nebendiastereomer.



**Abbildung 3.16** Zuordnung von NMR Verschiebungen für das Hauptdiastereomer und das Nebendiastereomer, in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , bei 245 K.

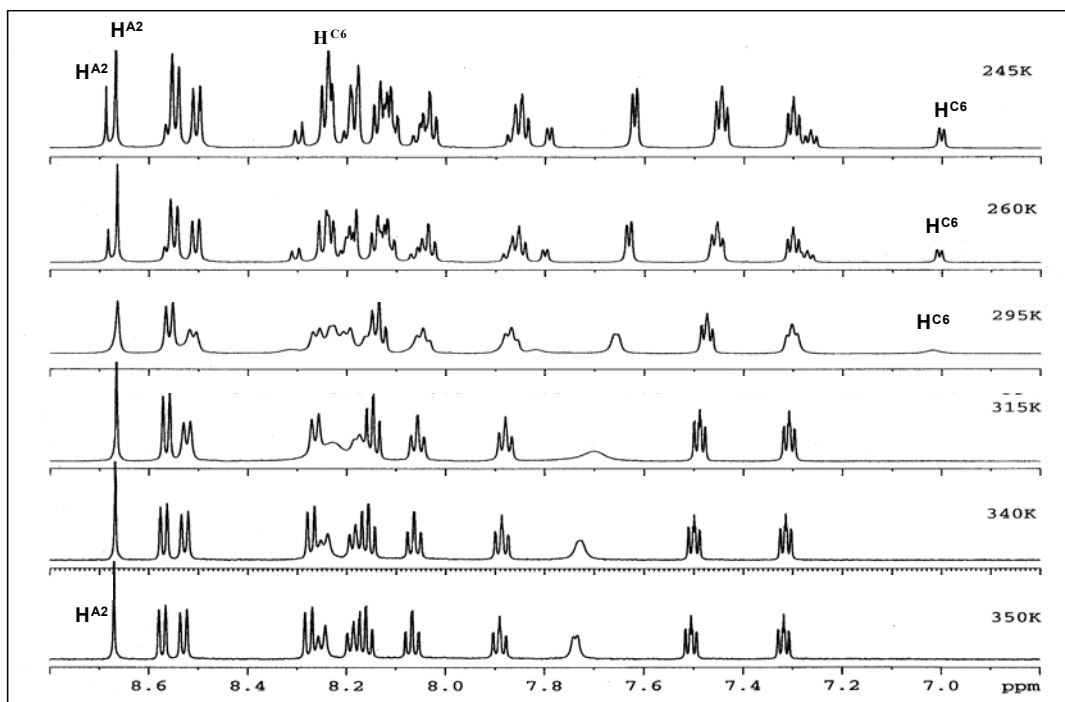
Wenn man den Komplex  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ , der bei 245 K charakterisiert wurde, bei höherer Temperatur untersucht, dann kann die sterische Hinderung zwischen den  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^{5'}$  Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins überwunden werden und man erwartet eine schnelle Umwandlung des einen Diastereoisomers in das andere Diastereoisomer ( $\text{P}\Lambda/\text{M}\Delta \leftrightarrow \text{M}\Lambda/\text{P}\Delta$ ) oder einen schnellen Protonenaustausch zwischen den Diastereomeren. Diese Umwandlung (oder Austausch) findet so schnell statt, dass im Spektrum nur ein mittleres Signal für alle Diastereomere erwartet wird. **Abbildung 3.17**.



**Abbildung 3.17** Umwandlung der beiden Diastereomere zu einem durchschnittlichen Zustand bei Temperaturenerhöhung.

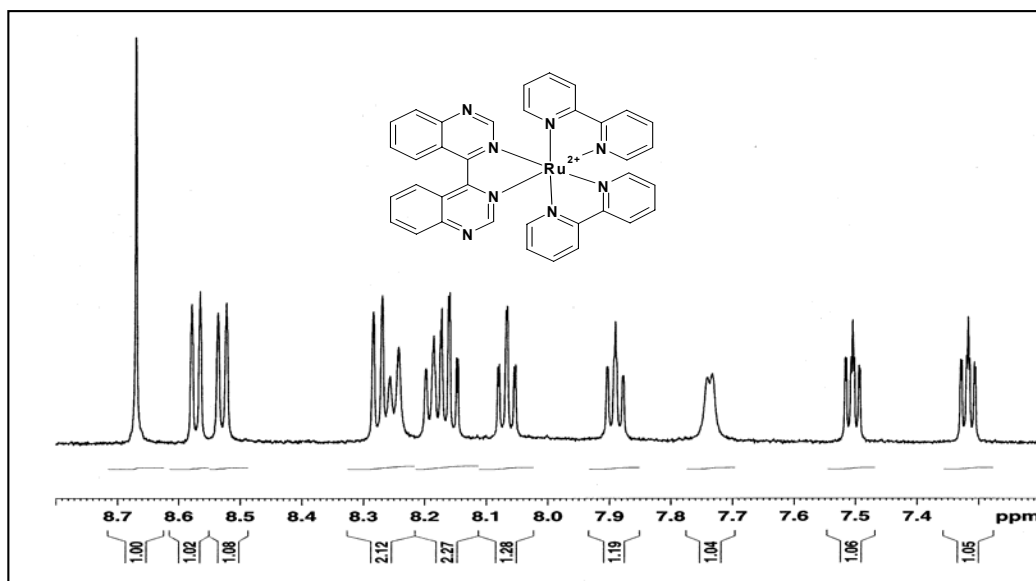
In **Abbildung 3.18** sind die  $^1\text{H}$  NMR Spektren von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$  bei verschiedenen Temperaturen (von 245 K bis 350 K) dargestellt. Wie erwartet sieht man wegen der schnellen Umwandlung oder Protonenaustausch von einem Diastereoisomer in das andere Diastereoisomer ( $\text{P}\Lambda/\text{M}\Delta \leftrightarrow \text{M}\Lambda/\text{P}\Delta$ ) bei 350 K nur einziges Singulett für die  $\text{H}^2$  Protonen, während bei 245 K eine Umwandlung nicht möglich ist und somit auch zwei Singulett für die  $\text{H}^2$  Protonen zu sehen sind. Bei der höheren Temperatur (schnellere Umwandlung oder Protonenaustausch) würde man 13 Signale erwarten, aber es werden nur 12 beobachtet, weil das fehlende  $\text{H}^{\text{C}6}$ -Proton vom koordinierten 2,2'-Bipyridin, das bei 245 K sehr deutlich zu sehen ist, bei 350 K in Koaleszenz verschwindet.





**Abbildung 3.18**  $^1\text{H}$  NMR Spektren (500 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , bei verschiedenen Temperaturen.

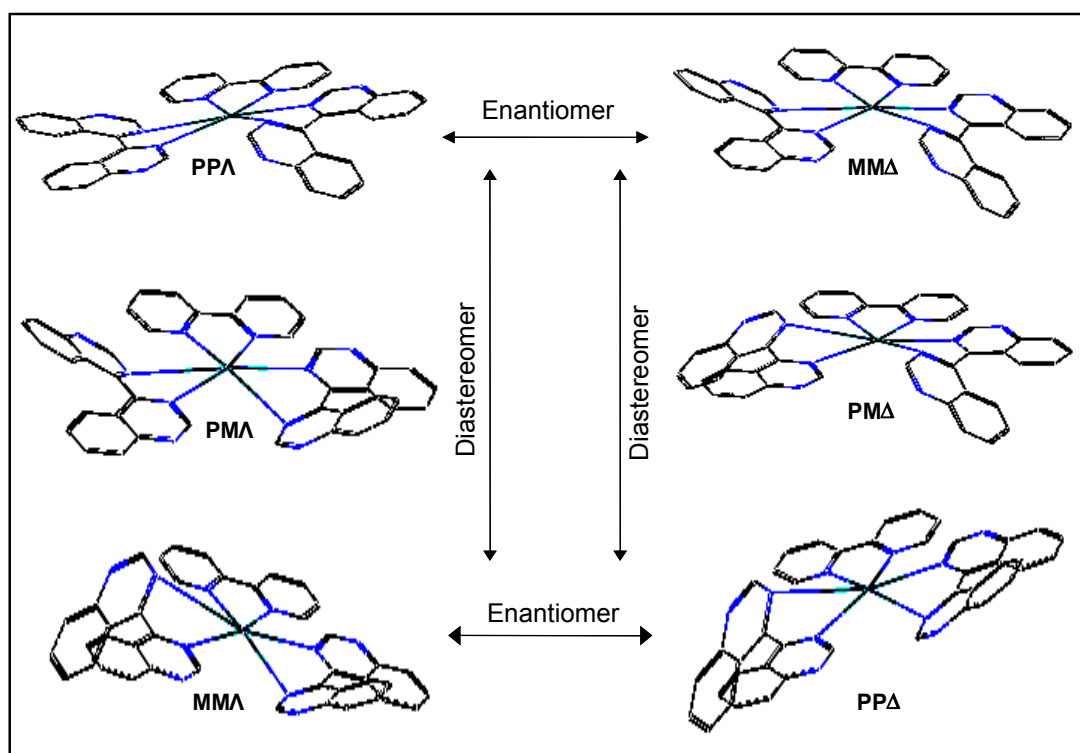
In **Abbildung 3.19** ist die integrierte Form des  $^1\text{H}$  NMR Spektrums von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ , in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , bei 350 K, dargestellt. Die Integration zeigt 12 Protonen. Das fehlende 13. Proton ist dabei, wie oben erwähnt wurde, in Koaleszenz.



**Abbildung 3.19**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (600 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 350 K.

### 3.2.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierung des chiralen Komplexes $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$

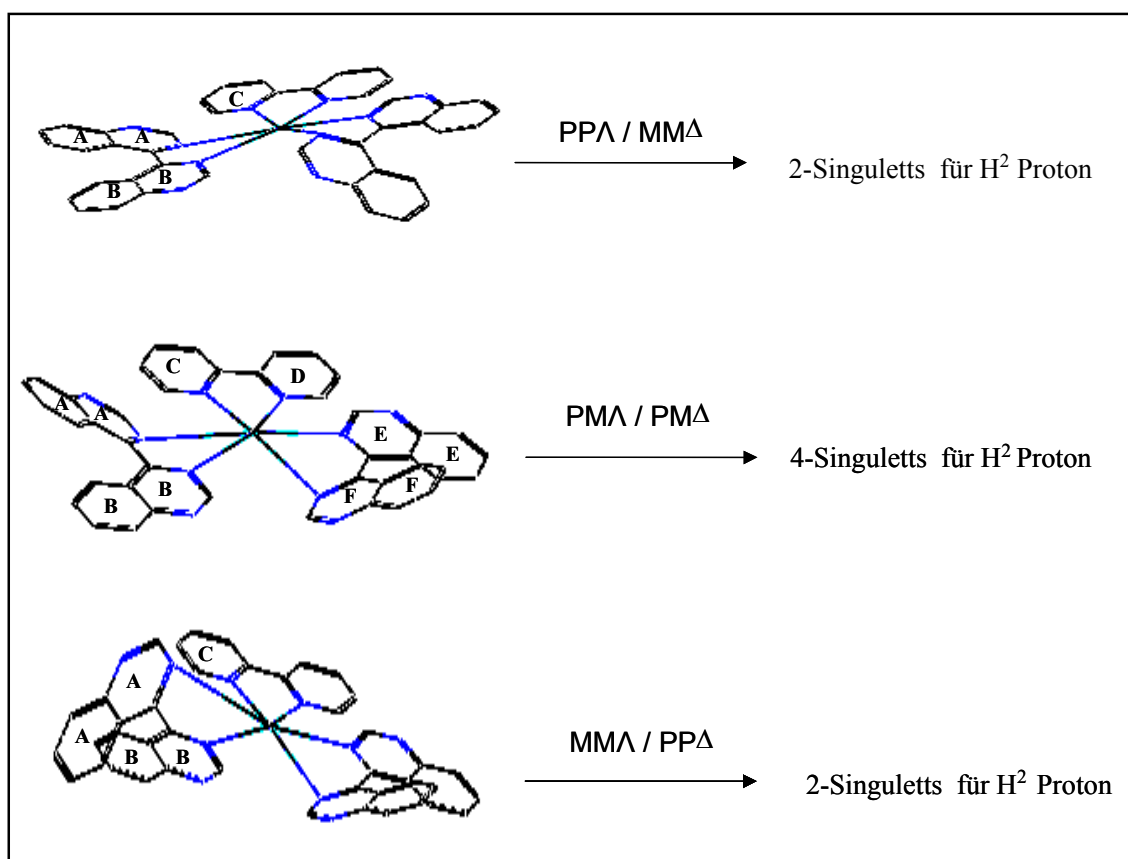
Der Komplex  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$  besitzt zwei Chiralitätselemente. Bei dem ersten handelt es sich um  $\Lambda/\Delta$  Chiralität am stereogenen Zentrum Ruthenium, die durch die helikale Struktur des Komplexes erzeugt wird, währenddem das zweite Element durch den atropisomeren Ligand bedingt ist. Somit ergeben sich sechs mögliche Diastereomere, welche als drei Enantiomerenpaare,  $(\text{PP}\Lambda/\text{MM}\Delta)$ ,  $(\text{PMA}/\text{PMA}\Delta)$ ,  $(\text{MMA}/\text{PP}\Delta)$ , von verschiedener thermodynamischer Stabilität in unterschiedlichen Verhältnissen auftreten (**Abbildung 3.20**).



**Abbildung 3.20** Darstellung von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ , welches als drei Enantiomerenpaare,  $(\text{PP}\Lambda/\text{MM}\Delta)$ ,  $(\text{PMA}/\text{PMA}\Delta)$ ,  $(\text{MMA}/\text{PP}\Delta)$ , auftreten kann.

Wenn man nur die  $\text{H}^2$  Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins betrachtet und wenn die Lösung alle Enantiomerenpaare enthält, dann erwartet man insgesamt acht Singulets für die  $\text{H}^2$  Protonen. Dies ist in der **Abbildung 3.21** sehr anschaulich erklärt. Das erste Enantiomerenpaar hat eine  $\text{PP}\Lambda/\text{MM}\Delta$  räumliche Struktur. Da die beiden enantiomeren Komplexe äquivalent sind, erwartet man zwei Singulets für die  $\text{H}^2$  Protonen. Das zweite Enantiomerenpaar hat eine  $\text{PMA}/\text{PMA}\Delta$  Struktur. Ein Ring ist in „P“-Konformation und der

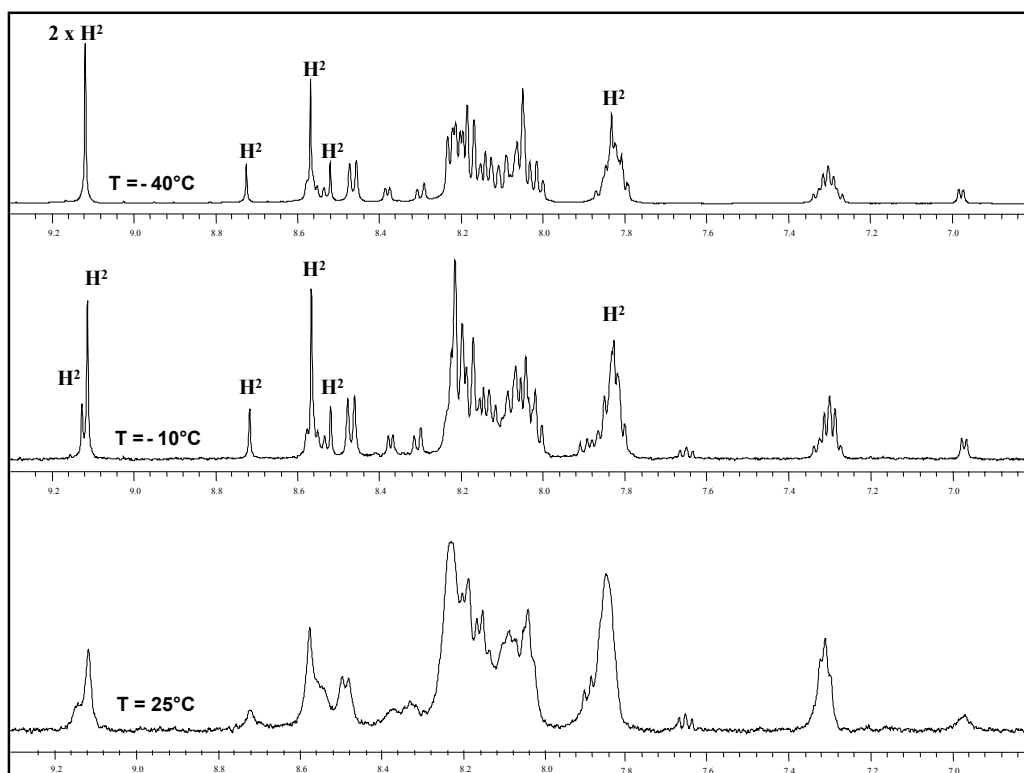
andere in „M“-Konformation. Das bedeutet, dass die Komplexe in diesem Fall nicht mehr äquivalent sind und die  $H^2$  Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins unterschiedliche chemische Umgebungen haben. Deshalb erwartet man in diesem Fall vier Singulets für die  $H^2$  Protonen. Das dritte Enantiomerenpaar hat eine MMA/PPA Struktur. Da auch hier die beiden enantiomeren Formen äquivalent sind, erwartet man zwei Singulets für die  $H^2$  Protonen. Somit erwartet man insgesamt acht Singulets für die  $H^2$  Protonen, wenn alle diese Enantiomerenpaare in der Lösung vorhanden sind.



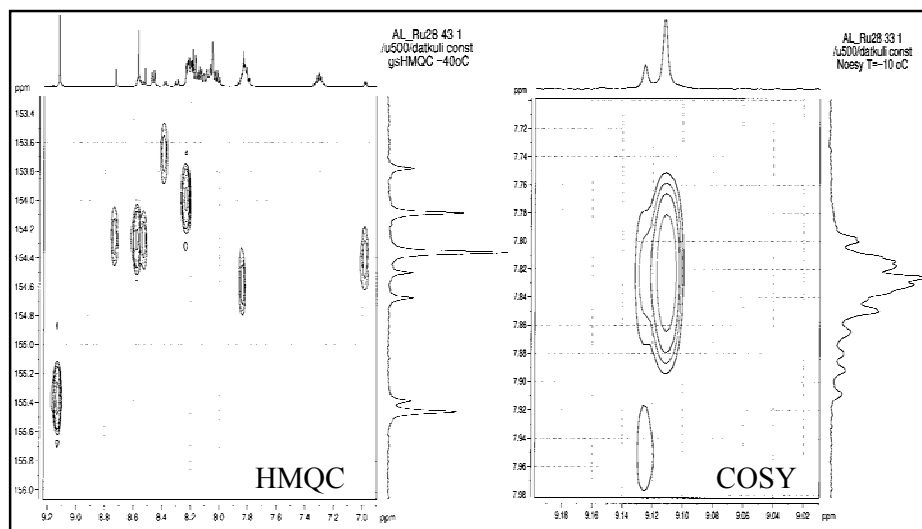
**Abbildung 3.21** Die erwarteten acht Singulets von  $H^2$  Protonen für alle drei Enantiomerenpaare.

Um alle Singulets ( $H^2$ -Protonen) beobachten zu können und die Bewegung des koordinierten 4,4'-Biquinazolins um die  $C^4$ - $C^4$  Bindung zu verlangsamen oder zu stoppen, muss das NMR Spektrum bei tiefer Temperatur aufgenommen werden. In **Abbildung 3.22** sind die  $^1H$  NMR Spektren von  $[Ru(biq)_2(bipy)][PF_6]_2$ , in  $CD_3CN$ , bei unterschiedlich tiefen Temperaturen gezeigt. Bei tiefer Temperatur konnte man nur sechs statt der erwarteten acht Singulets für  $H^2$  Protonen beobachtet. Das bedeutet, dass die Lösung entweder die Enantiomerenpaare

(PP $\Delta$ /MM $\Delta$ , PMA/PM $\Delta$  = 6 Singulets für die H<sup>2</sup> Protonen) oder die Enantiomerenpaare (MMA/PP $\Delta$ , PMA/PM $\Delta$  = 6 Singulets für die H<sup>2</sup> Protonen) enthält. Folglich muss eines dieser Enantiomerenpaare energetisch günstiger sein als das andere. Im <sup>1</sup>H NMR Spektrum dagegen, das bei -40°C aufgenommen wurde, sind nur fünf Singulets für die H<sup>2</sup> Protonen zu sehen, denn zwei Singulets scheinen bei 9.11 ppm die gleiche chemische Verschiebung zu haben. Dies lässt sich mittels des <sup>1</sup>H NMR Spektrums beweisen, das bei -10°C gemessen wurde. Dort lässt sich erkennen, dass die beiden Singulets bei 9.11 und bei 9.12 ppm in dem Spektrum bei -40°C als einziges Singulett auftreten. Somit ist klar, dass wir eine Überlappung zweier Singulets bei -40°C sehen. Ein anderer Beweis ist das HMQC Spektrum in **Abbildung 3.23**, das in CD<sub>3</sub>CN bei -40°C gemessen wurde. Dort kann man erkennen, dass die überlappenden zwei Singulets mit den zwei Kohlenstoffsignalen koppeln. Auch das NOSY Spektrum (aufgenommen bei -10°C), auch in **Abbildung 3.23**, das die räumliche Kopplung von Protonen darstellt, zeigt, wie eines der sechs Singulets zwischen 7.80 und 7.84 ppm versteckt worden ist.



**Abbildung 3.22** <sup>1</sup>H NMR Spektren (500 MHz) von [Ru(biq)<sub>2</sub>(bipy)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, in CD<sub>3</sub>CN, bei verschiedenen tieferen Temperaturen.



**Abbildung 3.23** HMQC ( $-40^{\circ}\text{C}$ ) und NOSC ( $-10^{\circ}\text{C}$ ) Spektrum (500 MHz) in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Es ist wichtig zu erwähnen, dass im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum bei  $-10^{\circ}\text{C}$  sechs Singulets mit den Verhältnisintensitäten 1:3:1:3:1:1 erschienen sind. Die beiden Singulets ( $\text{H}^2$ ) mit grösseren Intensitäten (3:3) gehören zu dem Enantiomerenpaar (PPA/MMA $\Delta$  oder MMA/PPA $\Delta$ ), bei welchen die chemische Umgebung der  $\text{H}^2$  Protonen gleich ist. Die andere Singulets mit Verhältnissen 1:1:1:1 gehören zu dem zweiten Enantiomerenpaar (PMA/PM $\Delta$ ), bei welchen die chemische Umgebung der  $\text{H}^2$  Protonen unterschiedlich ist. Weil das erste Enantiomerenpaar insgesamt eine Intensität von sechs (3:3) hat und das zweiten Enantiomerenpaar nur eine Intensität von vier (1:1:1:1), kann man schlussfolgern, dass das erste Enantiomerenpaar das Hauptenantiomerenpaar ist, und das zweite Enantiomerenpaar das Nebenenantiomerenpaar ist. Die beiden Enantiomerenpaare liegen also im Verhältnis 60:40 vor.

Die chemischen Verschiebungen aus dem  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (500 MHz) der beiden Diastereomerenpaare bei 233 K sind in **Tabelle 3.6** wiedergegeben. Es wurde versucht, sämtliche Protonen in den Ringen zuzuordnen, wie in der Tabelle ersichtlich ist. Dazu wurden auch  $^{13}\text{C}$ , COSY, HMQC und HMBC Spektren verwendet.

[Ru(biq) <sub>2</sub> (bipy)][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	δ/ppm – chemische Verschiebungen
<b>Hauptenantiomerenpaar</b>	9.12 (s, 2H, H <sup>B2</sup> ), 8.57 (s, 2H, H <sup>A2</sup> ), 8.46 (d, 2H, <i>J</i> 8.19 Hz, H <sup>C3</sup> ), 8.23 (m, 2H, H <sup>C6</sup> ), 8.21 (m, 2H, H <sup>A5</sup> ), 8.20 (m, H, H <sup>B5</sup> ), 8.015 (m, 2H, H <sup>C4</sup> ), 7.8 (m, 2H, H <sup>A6</sup> ), 7.8 (m, 2H, H <sup>B6</sup> ). And H <sup>A7</sup> , H <sup>A8</sup> , H <sup>B7</sup> and H <sup>B8</sup> sind überlappt.
<b>Nebenantiomerenpaar</b>	9.11 (m, H, H <sup>A2</sup> ), 8.72 (s, H, H <sup>B2</sup> ), 8.57 (m, H, H <sup>D3</sup> ), 8.54 (m, H, H <sup>C3</sup> ), 8.52 (s, H, H <sup>F2</sup> ), 8.38 (d, H, <i>J</i> 5.359 Hz, H <sup>C6</sup> ), 8.23 (m, H, H <sup>E5</sup> ), 8.16 (m, H, H <sup>B5</sup> ), 8.10 (m, H, H <sup>A5</sup> ), 8.07 (m, H, H <sup>D4</sup> ), 8.06 (m, H, H <sup>C4</sup> ), 8.05 (m, H, H <sup>F5</sup> ), 7.83 (m, H, H <sup>A6</sup> ), 7.82 (s, H, H <sup>E2</sup> ), 7.80 (m, 3H, H <sup>B6</sup> , H <sup>E6</sup> , H <sup>F6</sup> ) 7.32 (m, H, H <sup>C5</sup> ), 7.28 (m, H, H <sup>D5</sup> ), 6.98 (d, H, <i>J</i> 5.36 Hz, H <sup>D6</sup> ). And H <sup>E7</sup> , H <sup>E8</sup> , H <sup>F7</sup> and H <sup>F8</sup> sind überlappt.

**Tabelle 3.6** <sup>1</sup>H NMR chemische Verschiebungen von [Ru(biq)<sub>2</sub>(bipy)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 233 K.

Das 2D-COSY Spektrum, in **Abbildung 3.24**, von [Ru(biq)<sub>2</sub>(bipy)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> bei 233 K, ermittelte die Kopplung von Protonen innerhalb der Ringe und dadurch liessen sich die Protonen der beiden Diastereomerenpaare eindeutig zuordnen. Im COSY Spektrum sind die Kopplungen des koordinierten 4,4'-Biquinazolis für das Hauptdiastereomer ersichtlich und zwar von 8.20 (H<sup>B5</sup>) zu 7.78 (H<sup>B6</sup>) und von 8.21 (H<sup>A5</sup>) zu 7.8 (H<sup>A6</sup>). Die Protonen (H<sup>B7</sup>, H<sup>B8</sup>) und (H<sup>A7</sup>, H<sup>A8</sup>) überlappen in diesem Spektrum. In **Tabelle 3.7** sind die Kopplungen für alle <sup>1</sup>H Kerne der beiden Diastereomerenpaare gegeben, welche innerhalb des koordinierten 4,4'-Biquinazolins und des 2,2'-Bipyridins stattfinden.

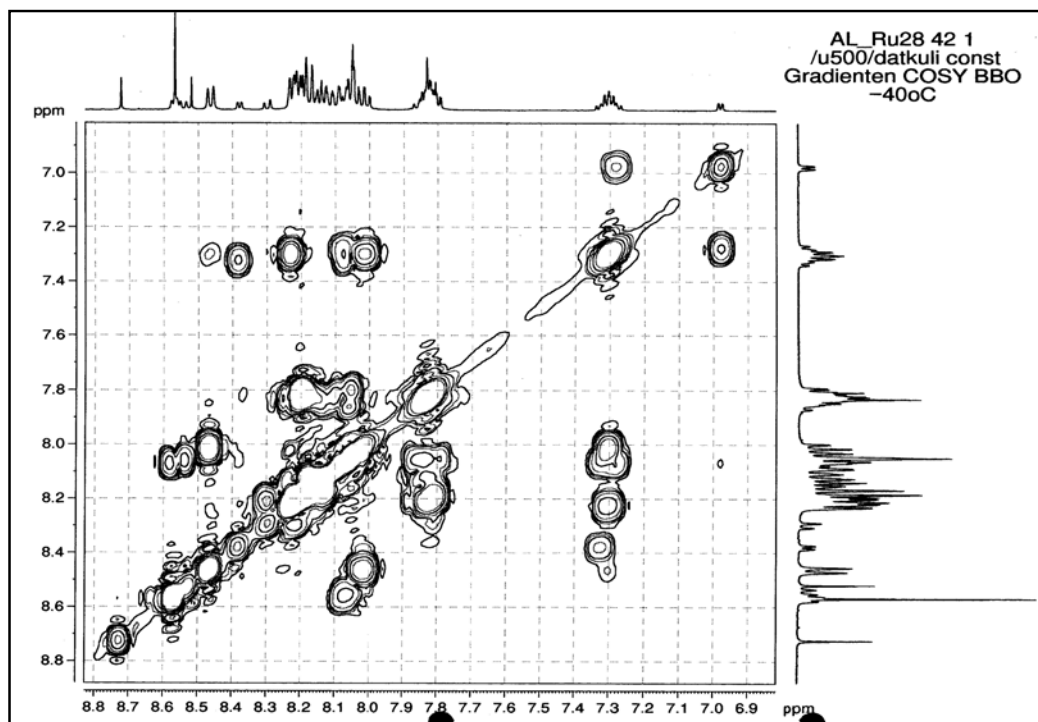


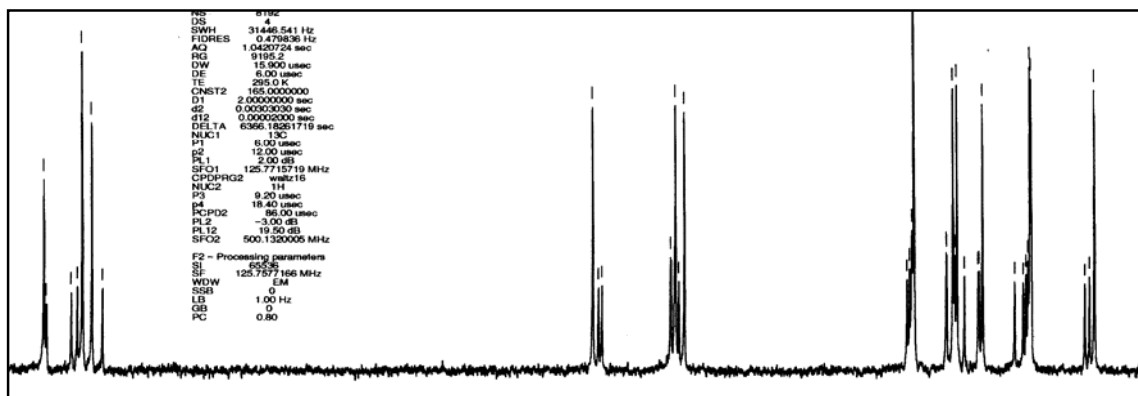
Abbildung 3.24 2D-COSY Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ , 233 K.

$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$	Hauptdiastereomere - $^1\text{H}$ NMR Kopplungen (ppm)
<b>4,4'-Biquinazolin</b> – der ganze Ring	9.12 ( $\text{H}^{\text{B}2}$ ) - Singulett 8.20 ( $\text{H}^{\text{B}5}$ ) $\leftrightarrow$ 7.8 ( $\text{H}^{\text{B}6}$ ) $\leftrightarrow$ ? ( $\text{H}^{\text{B}7}$ , $\text{H}^{\text{B}8}$ ) - überlappen 8.57 ( $\text{H}^{\text{A}2}$ ) - Singulett 8.21 ( $\text{H}^{\text{A}5}$ ) $\leftrightarrow$ 7.8 ( $\text{H}^{\text{A}6}$ ) $\leftrightarrow$ ? ( $\text{H}^{\text{A}7}$ , $\text{H}^{\text{A}8}$ ) - überlappen
<b>2,2'-Bipyridin</b> - die Hälfte des Ringes C (wegen der Symmetrie)	8.23 ( $\text{H}^{\text{C}6}$ ) $\leftrightarrow$ 7.30 ( $\text{H}^{\text{C}5}$ ) $\leftrightarrow$ 8.015 ( $\text{H}^{\text{C}4}$ ) $\leftrightarrow$ 8.46 ( $\text{H}^{\text{C}3}$ )
	Nebendiastereomere - $^1\text{H}$ NMR Kopplungen (ppm)
<b>4,4'-Biquinazolin</b> Der erste ganze Ring	9.11 ( $\text{H}^{\text{A}2}$ ) - Singulett 8.10 ( $\text{H}^{\text{A}5}$ ) $\leftrightarrow$ 7.83 ( $\text{H}^{\text{A}6}$ ) $\leftrightarrow$ ? ( $\text{H}^{\text{A}7}$ , $\text{H}^{\text{A}8}$ ) - überlappen 8.72 ( $\text{H}^{\text{B}2}$ ) - Singulett 8.16 ( $\text{H}^{\text{B}5}$ ) $\leftrightarrow$ 7.80 ( $\text{H}^{\text{B}6}$ ) $\leftrightarrow$ ? ( $\text{H}^{\text{B}7}$ , $\text{H}^{\text{B}8}$ ) - überlappen
Der zweite ganzer Ring	7.83 ( $\text{H}^{\text{E}2}$ ) - Singulett 8.23 ( $\text{H}^{\text{E}5}$ ) $\leftrightarrow$ 7.8 ( $\text{H}^{\text{E}6}$ ) $\leftrightarrow$ ? ( $\text{H}^{\text{E}7}$ , $\text{H}^{\text{E}8}$ ) - überlappen

	8.52 (H <sup>F2</sup> ) - Singulett 8.05 (H <sup>F5</sup> ) ↔ 7.8 (H <sup>F6</sup> ) ↔ ? (H <sup>F7</sup> , H <sup>F8</sup> ) - überlappen
<b>2,2'-Bipyridin</b> – der ganze Ring	8.54 (H <sup>C3</sup> ) ↔ 8.06 (H <sup>C4</sup> ) ↔ 7.32 (H <sup>C5</sup> ) ↔ 8.38 (H <sup>C6</sup> ) 8.57 (H <sup>D3</sup> ) ↔ 8.07 (H <sup>D4</sup> ) ↔ 7.28 (H <sup>D5</sup> ) ↔ 6.98 (H <sup>D6</sup> )

**Tabelle 3.7** COSY Tabelle von [Ru(biq)<sub>2</sub>(bipy)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 233 K.

Im <sup>13</sup>C NMR Spektrum, das bei 233 K in CD<sub>3</sub>CN aufgenommen wurde, werden für die beiden Diastereomerenpaare 63 Signale erwartet. Es wurden aber nur 46 Signale beobachtet, da die fehlenden 17 Signale mit anderen Signalen zusammengefallen waren. In **Abbildung 3.25** ist das <sup>13</sup>C NMR Spektrum gezeigt, die chemischen Verschiebungen und die Zuordnung von <sup>13</sup>C Atomkernen sind in **Tabelle 3.8** zusammengefasst.


**Abbildung 3.25** <sup>13</sup>C NMR Spektrum (125 MHz), von [Ru(biq)<sub>2</sub>(bipy)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, CD<sub>3</sub>CN, 233 K

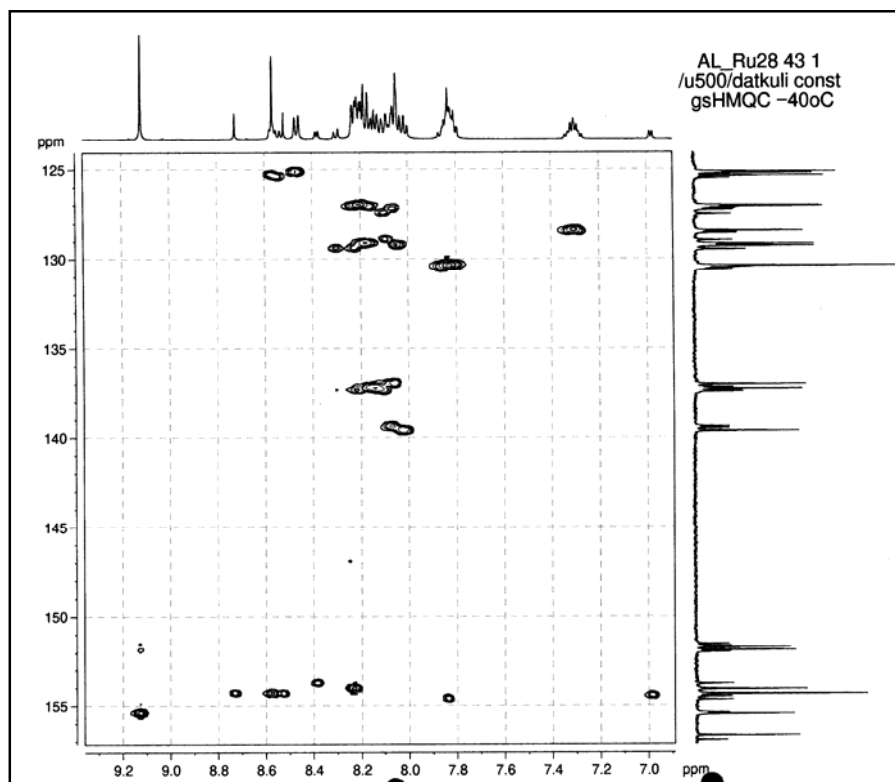
[Ru(biq) <sub>2</sub> (bipy)][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	δ/ppm – chemische Verschiebungen
<b>Hauptenantimerenpaar</b>	166.68 (C <sup>A4</sup> ), 166.13 (C <sup>B4</sup> ), 156.7 (C <sup>C2</sup> ), 155.46 (C <sup>B2</sup> ), 154.36 (C <sup>A2</sup> ), 154.09 (C <sup>C6</sup> ), 151.87 (C <sup>B8b</sup> ), 151.72 (C <sup>A8a</sup> ), 139.65 (C <sup>C4</sup> ), 137.0 (2x) (C <sup>A7</sup> , C <sup>B7</sup> ), 130.4 (2x) (C <sup>A6</sup> , C <sup>B6</sup> ), 129.0 (2x) (C <sup>A8</sup> , C <sup>B8</sup> ), 128.43 (C <sup>C5</sup> ), 127.07 (C <sup>B5</sup> ), 127.03 (C <sup>A5</sup> ), 125.36 (C <sup>A4a</sup> ), 125.21 (C <sup>C3</sup> ), 125.14 (C <sup>B4b</sup> ).
<b>Nebenantimerenpaar</b>	167.30 (C <sup>E4</sup> ), 166.67 (C <sup>B4</sup> ), 166.24 (C <sup>F4</sup> ), 165.68 (C <sup>A4</sup> ), 157.53 (C <sup>D2</sup> ), 156.9 (C <sup>C2</sup> ), 155.39 (C <sup>A2</sup> ), 154.68 (C <sup>E2</sup> ), 154.36 (2x) (C <sup>B2</sup> , C <sup>F2</sup> ), 153.78 (C <sup>C6</sup> ), 151.99 (C <sup>F8f</sup> ), 151.95 (C <sup>A8a</sup> ), 151.66 (C <sup>B8b</sup> ), 151.55 (C <sup>E8e</sup> ), 139.5 (C <sup>C4</sup> ), 139.40 (C <sup>D4</sup> ), 137.0 (4x) (C <sup>A7</sup> , C <sup>B7</sup> ,



	$C^{E7}, C^{F7}$ , 130.0 (4x) ( $C^{A6}, C^{B6}, C^{E6}, C^{F6}$ ), 129.0 (4x) ( $C^{A8}, C^{B8}, C^{E8}, C^{F8}$ ), 128.53 (2x) ( $C^{C5}, C^{D5}$ ), 127.50 ( $C^{A5}$ ), 127.26 ( $C^{F5}$ ), 127.0 (2x) ( $C^{B5}, C^{E5}$ ), 125.49 ( $C^{C3}$ ), 125.36 ( $C^{D3}$ ), 125.20 (2x) ( $C^{E4e}, C^{B4b}$ ), 125.10 (2x) ( $C^{A4a}, C^{F4f}$ ), 124.50 ( $C^{D6}$ ).
--	--

**Tabelle 3.8**  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebungen von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ .

Das HMQC Spektrum (500 MHz), das in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei 233 K aufgenommen wurde, zeigt die direkten Kopplungen innerhalb der Ringe zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkerne. Das Spektrum ist in **Abbildung 3.26** dargestellt. Die direkten Kopplungen zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkernen sind in **Tabelle 3.9** ausgewertet.



**Abbildung 3.26** HMQC Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 233 K.

Atom	Hauptdiastereomer (ppm)	Nebendiastereomer (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
H <sup>C6</sup>	8.23 ↔ 154.09	8.38 ↔ 153.78
H <sup>C5</sup>	7.30 ↔ 128.43	7.32 ↔ 128.53
H <sup>C4</sup>	8.01 ↔ 125.21	8.06 ↔ 139.50
H <sup>C3</sup>	8.46 ↔ 155.46	8.54 ↔ 125.49
H <sup>B2</sup>	9.12 ↔ 127.03	8.72 ↔ 154.36
H <sup>B5</sup>	8.20 ↔ 125.29	8.16 ↔ 127.00
H <sup>B6</sup>	7.80 ↔ 130.00	7.80 ↔ 130.00
H <sup>B7</sup>	? ↔ 137.00	? ↔ 137.00
H <sup>B8</sup>	? ↔ 129.00	? ↔ 129.00
H <sup>A2</sup>	8.57 ↔ 154.36	9.11 ↔ 155.39
H <sup>A5</sup>	8.21 ↔ 127.07	8.10 ↔ 127.50
H <sup>A6</sup>	7.80 ↔ 130.40	7.83 ↔ 130.00
H <sup>A7</sup>	? ↔ 137.00	? ↔ 137.00
H <sup>A8</sup>	? ↔ 129.00	? ↔ 129.00
H <sup>D6</sup>		6.98 ↔ 154.50
H <sup>D5</sup>		7.28 ↔ 128.53
H <sup>D4</sup>		8.07 ↔ 139.40
H <sup>D3</sup>		8.57 ↔ 125.36
H <sup>E2</sup>		7.82 ↔ 154.68
H <sup>E5</sup>		8.23 ↔ 127.00
H <sup>E6</sup>		7.80 ↔ 130.00
H <sup>E7</sup>		? ↔ 137.00
H <sup>E8</sup>		? ↔ 129.00
H <sup>F2</sup>		8.52 ↔ 154.36
H <sup>F5</sup>		8.05 ↔ 127.26
H <sup>F6</sup>		7.80 ↔ 130.00
H <sup>F7</sup>		? ↔ 137.00
H <sup>F8</sup>		? ↔ 129.00

**Tabelle 3.9** HMQC Daten von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ , 233 K.

Das HMBC Spektrum (500 MHz), das in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei 233 K, aufgenommen wurde, zeigt grössere Kopplungskonstanten über drei Bindungen als über zwei Bindungen, was für Heteroaromaten charakteristisch ist. Das Spektrum ist in **Abbildung 3.27** zu sehen. Diese Kopplungen über drei Bindungen zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkernen sind in **Tabelle 3.10** ausgewertet.

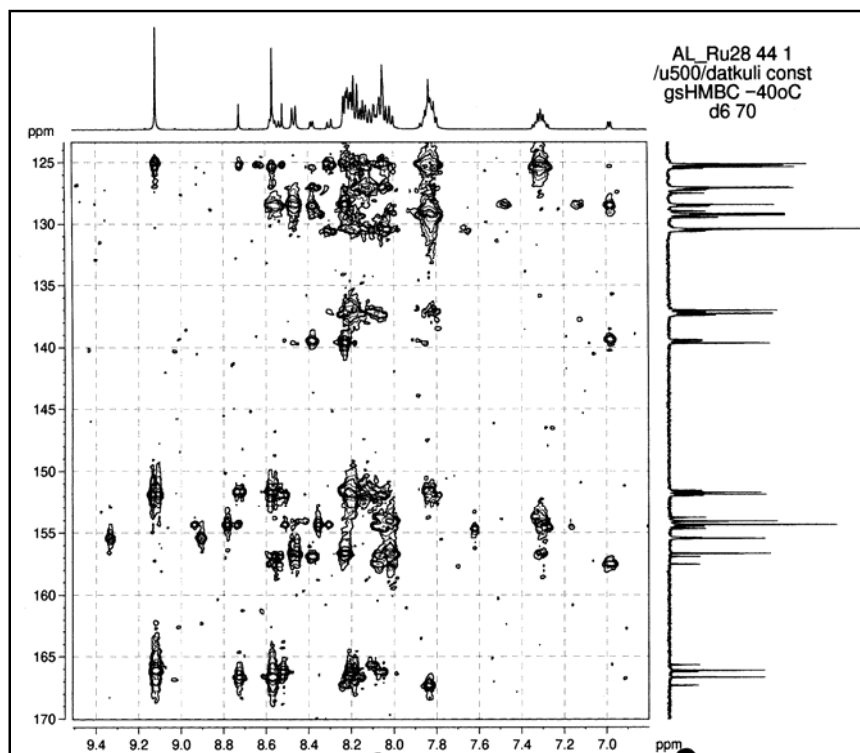
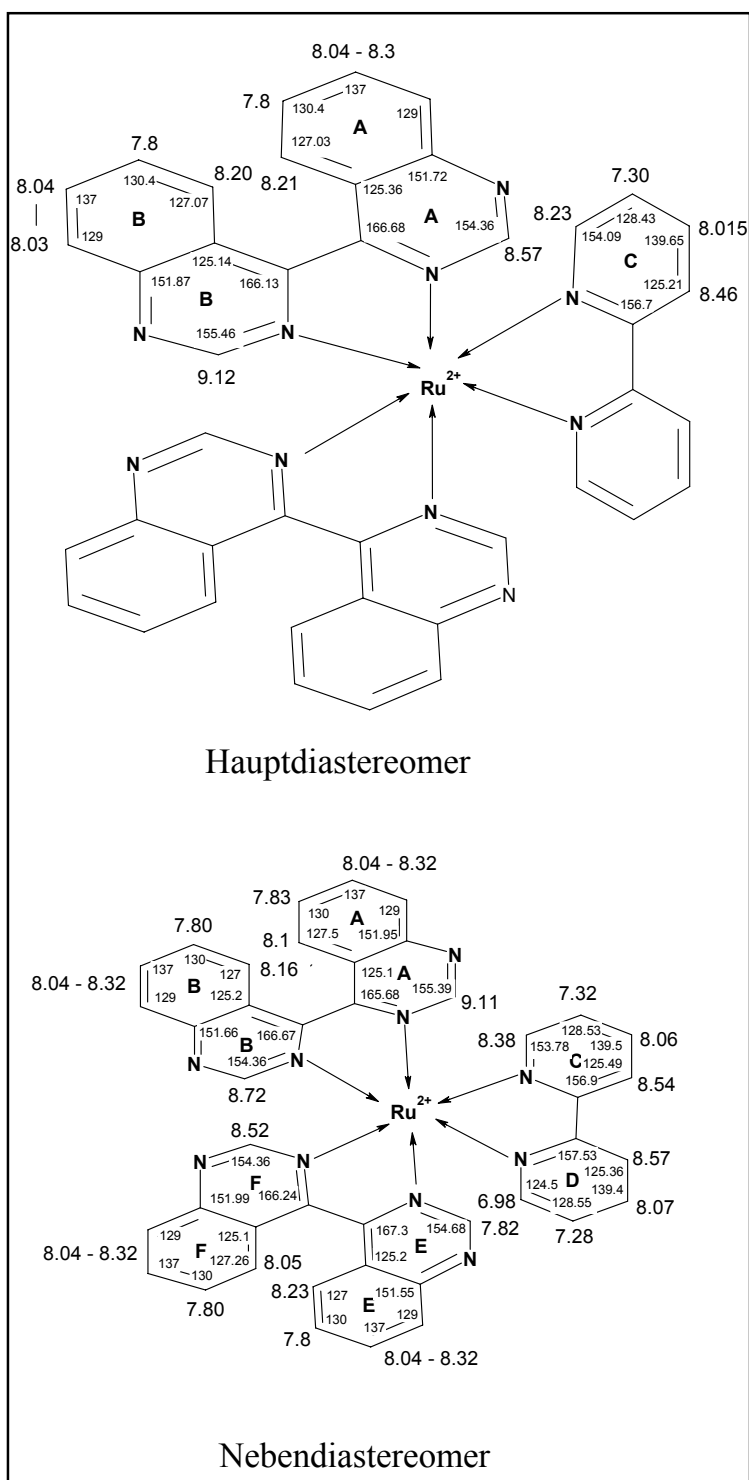


Abbildung 3.27 HMBC Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 233 K.

Atom	Hauptdiastereomer (ppm)	Nebendiastereomer (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
$\text{H}^{\text{C6}}$	8.23 $\leftrightarrow$ 156.70	8.38 $\leftrightarrow$ 156.90
		$\leftrightarrow$ 139.50
$\text{H}^{\text{B2}}$	9.12 $\leftrightarrow$ 151.87	8.72 $\leftrightarrow$ 151.66
	$\leftrightarrow$ 166.13	$\leftrightarrow$ 166.67
	$\leftrightarrow$ 125.14	
$\text{H}^{\text{B5}}$	8.20 $\leftrightarrow$ 166.13	
$\text{H}^{\text{A2}}$	8.57 $\leftrightarrow$ 166.68	9.11 $\leftrightarrow$ 151.95
	$\leftrightarrow$ 151.72	$\leftrightarrow$ 165.68
	$\leftrightarrow$ 125.36	
$\text{H}^{\text{A5}}$	8.20 $\leftrightarrow$ 166.68	8.10 $\leftrightarrow$ 165.68
$\text{H}^{\text{D6}}$		6.98 $\leftrightarrow$ 157.53
		$\leftrightarrow$ 139.40
$\text{H}^{\text{F2}}$		8.52 $\leftrightarrow$ 151.55
		$\leftrightarrow$ 151.99
$\text{H}^{\text{F5}}$		8.05 $\leftrightarrow$ 166.24

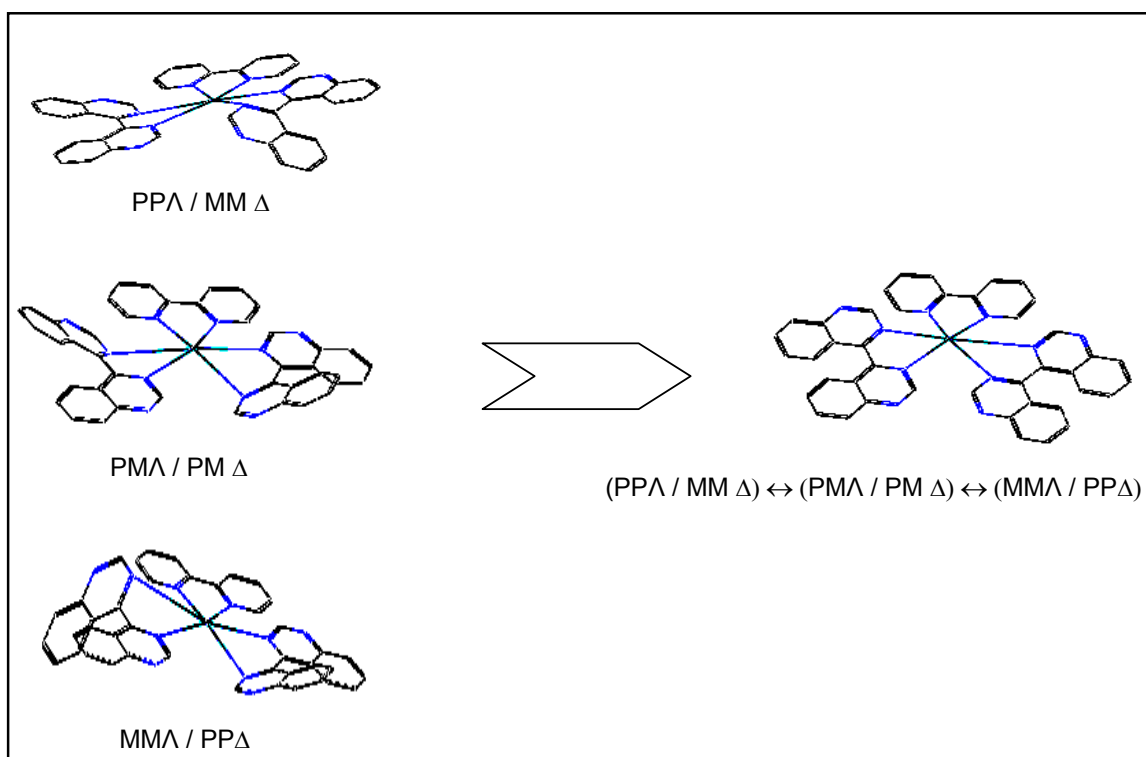
Tabelle 3.10 HMBC Daten von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ , 233 K.

Basierend auf sämtlichen gemessenen NMR Spektren, konnten alle Protonen in den Ringen ihren jeweiligen Diastereomeren zugeordnet werden. **Abbildung 3.28** zeigt die Zuordnung von Protonen für das Hauptdiastereomer und das Nebendiastereomer.



**Abbildung 3.28** Zuordnung von NMR Verschiebungen für das Hauptdiastereomer und das Nebendiastereomer, in CD<sub>3</sub>CN, bei 233 K.

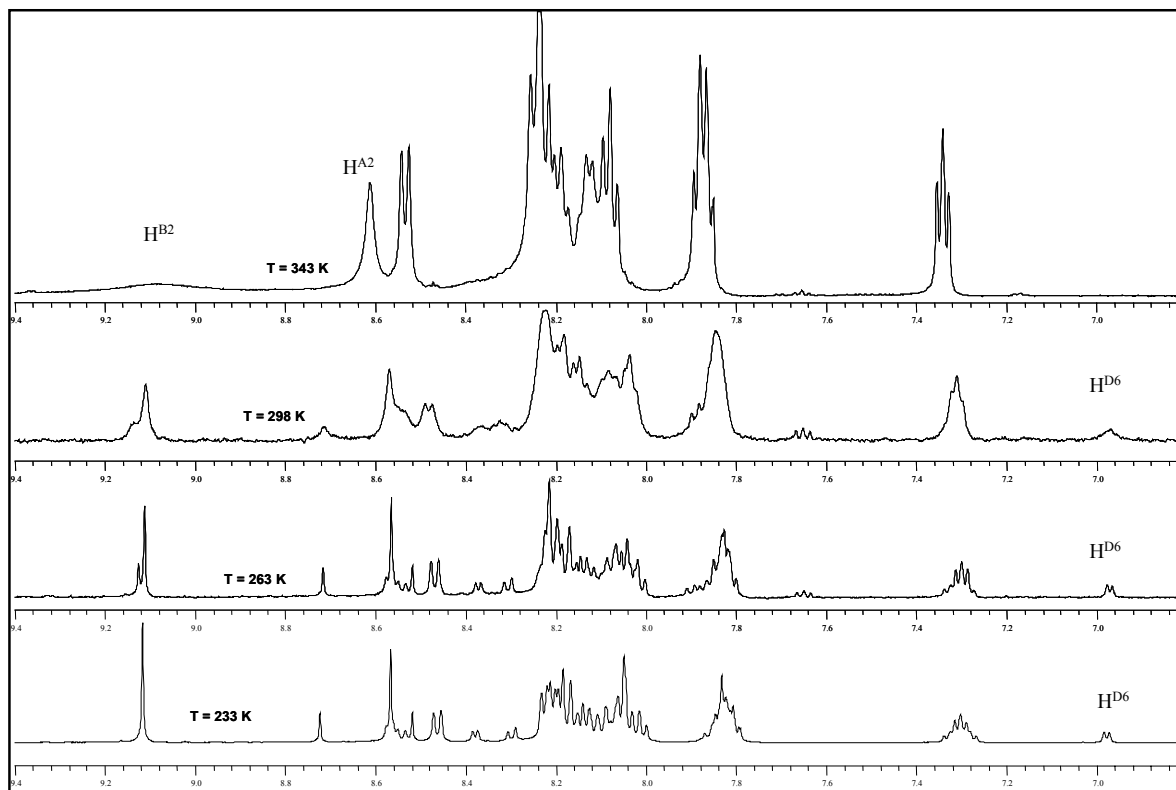
Wenn man den Komplex  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ , der bei 245 K charakterisiert wurde, bei höherer Temperatur untersucht, dann kann die sterische Hinderung zwischen den  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^{5'}$  Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins überwunden werden und man erwartet eine schnelle Umwandlung des einen Diastereoisomers in eines der anderen Diastereoisomere ( $\text{PP}\Delta/\text{MM}\Delta \leftrightarrow \text{PM}\Delta/\text{PM}\Delta \leftrightarrow \text{MM}\Delta/\text{PP}\Delta$ ) oder einen schnellen Protonenaustausch zwischen den Diastereomeren. Diese Umwandlung (oder Austausch) findet so schnell statt, dass im Spektrum nur ein mittleres Signal für alle Diastereomere erwartet wird. (**Abbildung 3.29**).



**Abbildung 3.29** Umwandlung der drei Diastereomere zu einem durchschnittlichen Zustand bei Temperaturenerhöhung.

Somit erwartet man im hohen Temperaturbereich vierzehn Signale, bzw. zwei Singulets für die  $\text{H}^2$  Protonen. In **Abbildung 3.30** sind die  $^1\text{H}$  NMR Spektren von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ , bei verschiedenen Temperaturen (von 233 K bis 343 K) aufgezeigt. Wie erwartet sieht man wegen der schnellen Umwandlung oder Protonenaustausch von einem Diastereoisomer in das andere Diastereoisomer ( $\text{PP}\Delta/\text{MM}\Delta \leftrightarrow \text{PM}\Delta/\text{PM}\Delta \leftrightarrow \text{MM}\Delta/\text{PP}\Delta$ ) bei 343 K nur zwei Singulets für die  $\text{H}^2$  Protonen (ein scharfes Singulett bei 8.60 ppm und ein breites Singulett bei 9.08 ppm), während bei 233 K sechs Signale zu sehen sind. Bei der höheren Temperatur (schnellere Umwandlung oder Protonenaustausch) würde man 14 Signale erwarten, aber es

werden nur 13 beobachtet, weil das fehlende H<sup>6</sup>-Proton vom koordinierten 2,2'-Bipyridin, das bei 233 K sehr deutlich zu sehen ist, bei 343 K in Koaleszenz verschwindet. Dasselbe Phänomen beobachtet man, wie bereits erwähnt, auch bei [Ru(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.



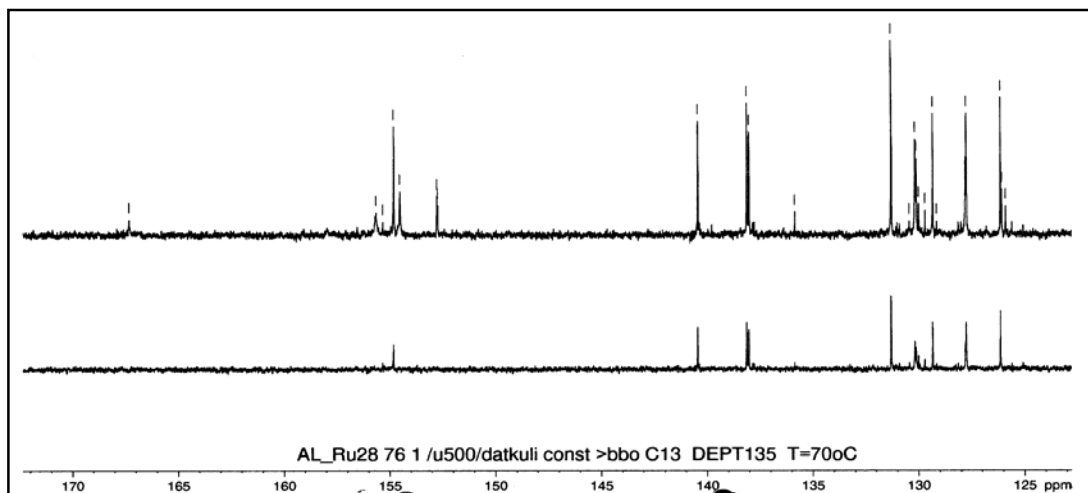
**Abbildung 3.30** <sup>1</sup>H NMR Spektren (500 MHz) von [Ru(biq)<sub>2</sub>(bipy)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, CD<sub>3</sub>CN, bei verschiedenen Temperaturen.

Die chemischen Verschiebungen aus dem <sup>1</sup>H NMR Spektrum (500 MHz) der beiden Diastereomerenpaare bei 243 K sind in **Tabelle 3.11** wiedergegeben. Es wurde versucht, sämtliche Protonen in den Ringen zuzuordnen, wie in der Tabelle ersichtlich ist. Dazu wurden auch <sup>13</sup>C, COSY, HMQC und HMBC Spektren verwendet.

$[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$	$\delta/\text{ppm}$ – chemische Verschiebungen
Alle Diastereomere Paare	9.08 (s-br, 2H, $\text{H}^{\text{B}2}$ ), 8.61 (s, 2H, $\text{H}^{\text{A}2}$ ), 8.53 (d, 2H, $J$ 8.197 Hz, $\text{H}^{\text{C}3}$ ), 8.25 (m, 2H, $\text{H}^{\text{B}5}$ ), 8.24 (m, 2H, $\text{H}^{\text{A}8}$ oder $\text{H}^{\text{B}8}$ ), 8.22 (m, 2H, $\text{H}^{\text{A}5}$ ), 8.19 (m, 2H, $\text{H}^{\text{A}7}$ ), 8.13 (m, 2H, $\text{H}^{\text{B}7}$ ), 8.12 (m, 2H, $\text{H}^{\text{B}8}$ oder $\text{H}^{\text{A}8}$ ), 8.08 (m, 2H, $\text{H}^{\text{C}4}$ ), 7.88 (m, 2H, $\text{H}^{\text{A}6}$ ), 7.87 (m, 2H, $\text{H}^{\text{B}6}$ ), 7.34 (t, 2H, $J$ 6.3, $\text{H}^{\text{C}5}$ ), ? ( $\text{H}^{\text{C}6}$ )-war in Koaleszenz.

**Tabelle 3.11**  $^1\text{H}$  NMR chemische Verschiebungen von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{bipy}][\text{PF}_6]_2$ , 343 K.

Im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum, das bei 343 K, in  $\text{CD}_3\text{CN}$  aufgenommen wurde, werden für alle Diastereomere Paare einundzwanzig Signale erwartet. Es wurden aber nur neunzehn Signale beobachtet, da ein fehlendes Signal mit anderen Signalen zusammengefallen war und ein weiteres nicht aufgelöst werden konnte. Zusätzliche Informationen für quarternäre Kohlenstoffe wurden von einem DEPT Spektrum erhalten, welches in **Abbildung 3.31** gezeigt ist. Die chemischen Verschiebungen und die Zuordnung von  $^{13}\text{C}$  Atomkernen sind in **Tabelle 3.12** zusammengefasst.



**Abbildung 3.31**  $^{13}\text{C}$  NMR (500MHz) chemische Verschiebungen von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , bei 343 K.

[Ru(biq) <sub>2</sub> (bipy)][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	δ/ppm – chemische Verschiebungen
Alle Diastereomere Paare	167.4 (C <sup>A4</sup> ), 158.0 (C <sup>C2</sup> ), 155.7 (C <sup>B2</sup> ), 154.8 (C <sup>A2</sup> ), 154.6 (C <sup>C2</sup> ), 152.81 (C <sup>A8a</sup> ), 152.77 (C <sup>B8b</sup> ), 140.4 (C <sup>C4</sup> ), 138.15 (C <sup>A7</sup> ), 138.06 (C <sup>B7</sup> ), 131.3 (C <sup>A6</sup> ), 131.13 (C <sup>B6</sup> ), 130.14 (C <sup>B8</sup> ), 130.12 (C <sup>A8</sup> ), 129.4 (C <sup>C5</sup> ), 127.8 (2x) (C <sup>A5</sup> , C <sup>B5</sup> ), 126.2 (C <sup>C3</sup> ), 126.11 (C <sup>A4a</sup> ), 125.92 (C <sup>B4b</sup> ), ? (Das Signal für C <sup>B4</sup> war nicht aufgelöst).

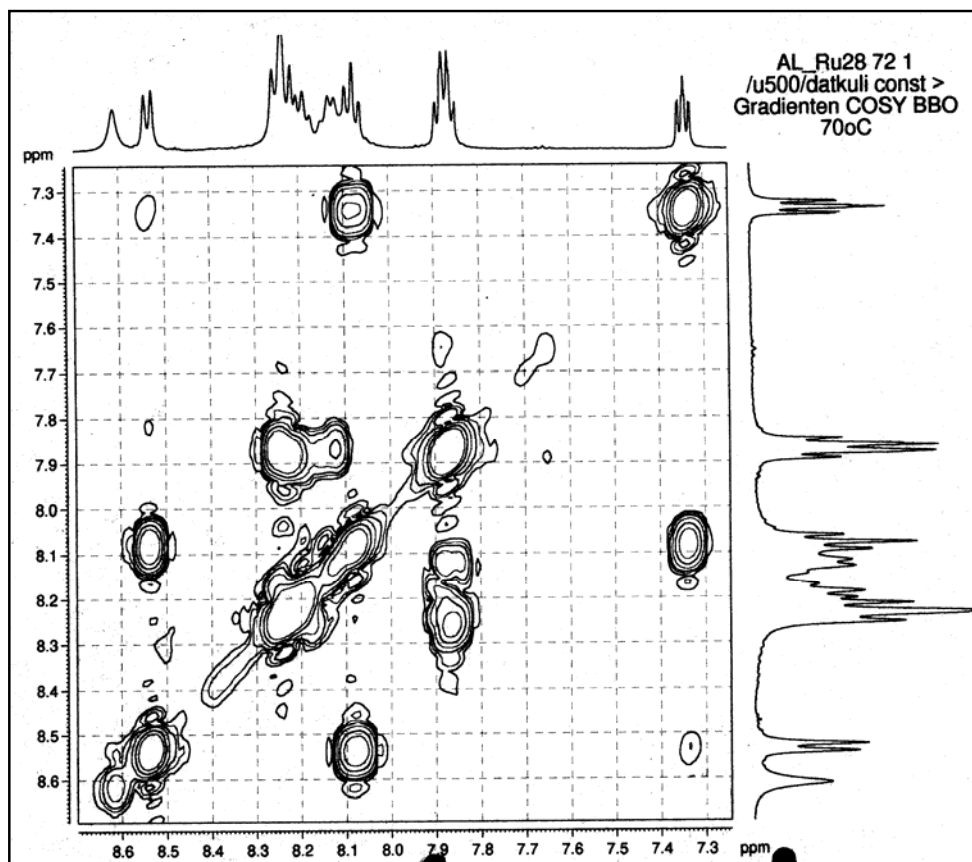
**Tabelle 3.12** <sup>13</sup>C NMR chemische Verschiebungen von [Ru(biq)<sub>2</sub>(bipy)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, bei 343 K.

Das 2D-COSY Spektrum, gezeigt in **Abbildung 3.32**, von [Ru(biq)<sub>2</sub>(bipy)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> bei 243 K, ermittelte die Kopplung von Protonen innerhalb der Ringe und dadurch liessen sich die Protonen der beiden Diastereomerenpaare eindeutig zuordnen. Im COSY Spektrum sind die Kopplungen des koordinierten 4,4'-Biquinazolis für das Hauptdiastereomer ersichtlich und zwar von 8.22 (H<sup>A5</sup>) zu 7.88 (H<sup>A6</sup>), von 7.88 (H<sup>A6</sup>) zu 8.19 (H<sup>A7</sup>), von 8.19 (H<sup>A7</sup>) zu 8.12 oder 8.24 (H<sup>A8</sup>), und so weiter. In **Tabelle 3.13** sind die Kopplungen für alle <sup>1</sup>H Kerne der beiden Diastereomerenpaare gegeben, welche innerhalb des koordinierten 4,4'-Biquinazolins und des 2,2'-Bipyridins stattfinden.

[Ru(biq) <sub>2</sub> (bipy)][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H NMR Kopplungen (ppm)
4,4'-Biquinazolin – der ganze Ring	8.61 HA2 - Singulett 8.22 (H <sup>A5</sup> ) ↔ 7.88 (H <sup>A6</sup> ) ↔ 8.19 (H <sup>A7</sup> ) ↔ 8.12 oder 8.24 (H <sup>A8</sup> ) 9.08 (H <sup>B2</sup> ) - Singulett 8.25 (H <sup>B5</sup> ) ↔ 7.87 (H <sup>B6</sup> ) ↔ 8.13 (H <sup>B7</sup> ) ↔ 8.24 oder 8.12 (H <sup>B8</sup> )
2,2'-Bipyridin - die Hälfte des Ringes C (wegen die Symmetrie)	8.53 (H <sup>C3</sup> ) ↔ 8.08 (H <sup>C4</sup> ) ↔ 7.34 (H <sup>C5</sup> ) ↔ ? (H <sup>C6</sup> ) – Koaleszenz.

**Tabelle 3.13** COSY Tabelle vom [Ru(biq)<sub>2</sub>(bipy)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 343 K, CD<sub>3</sub>CN.





**Abbildung 3.32** 2D-COSY Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ , 343 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Ein HMQC Spektrum (500 MHz), das in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei 343 K, aufgenommen wurde, zeigt die direkten Kopplungen innerhalb der Ringe zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkernen. Das Spektrum ist in **Abbildung 3.33** zu sehen. Die direkten Kopplungen zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkernen sind in der **Tabelle 3.14** ausgewertet.

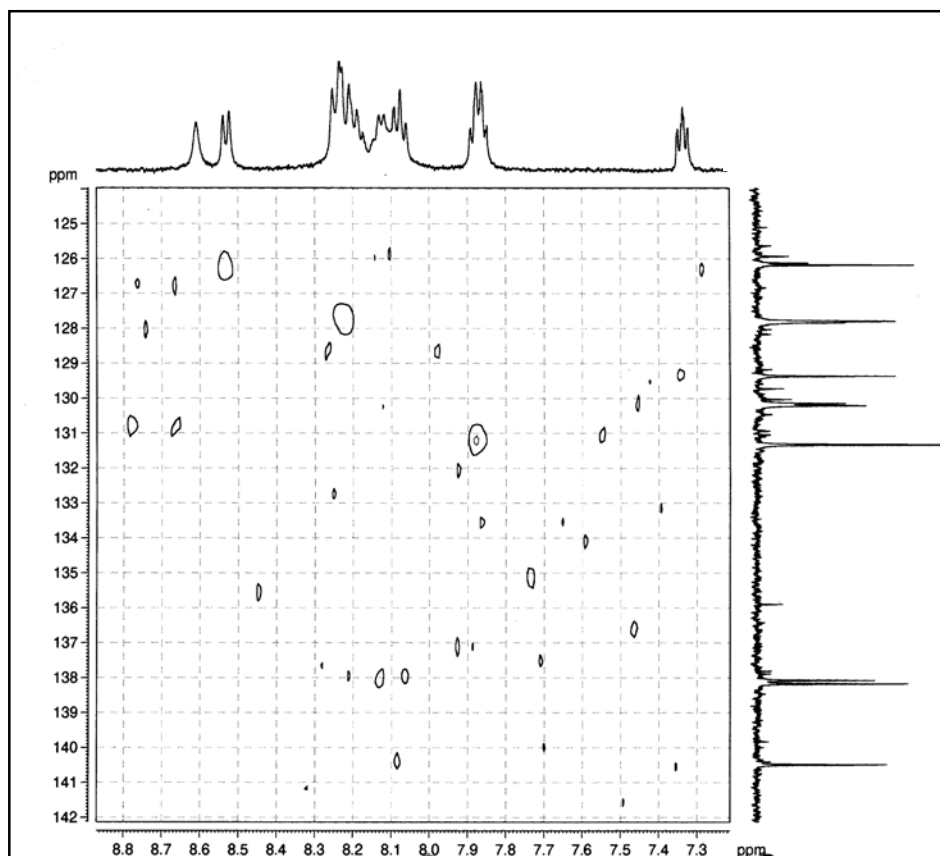
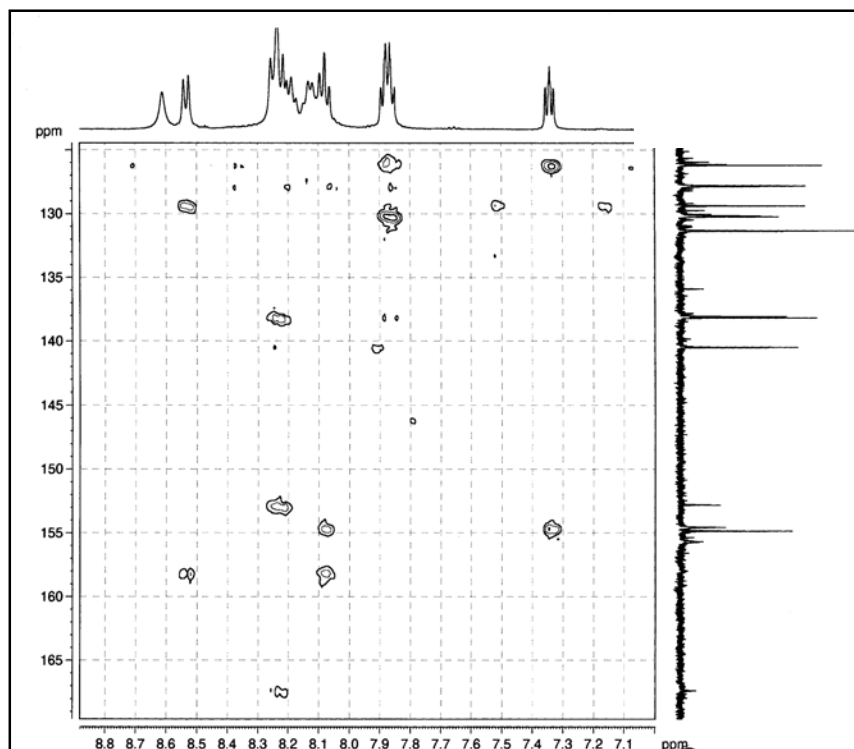


Abbildung 3.33 HMQC Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ , 343 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Atom	Alle Diastereomere (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
$\text{H}^{\text{C}6}$	Koaleszenz $\leftrightarrow$ 154.60
$\text{H}^{\text{C}5}$	7.34 $\leftrightarrow$ 129.40
$\text{H}^{\text{C}4}$	8.08 $\leftrightarrow$ 140.40
$\text{H}^{\text{C}3}$	8.53 $\leftrightarrow$ 126.20
$\text{H}^{\text{A}2}$	8.61 $\leftrightarrow$ 127.03
$\text{H}^{\text{A}5}$	8.20 $\leftrightarrow$ 154.80
$\text{H}^{\text{A}6}$	7.88 $\leftrightarrow$ 131.30
$\text{H}^{\text{A}7}$	8.19 $\leftrightarrow$ 138.15
$\text{H}^{\text{A}8}$	8.24 oder 8.12 $\leftrightarrow$ 130.14 oder 130.12
$\text{H}^{\text{B}2}$	9.08 $\leftrightarrow$ 155.70
$\text{H}^{\text{B}5}$	8.25 $\leftrightarrow$ 127.8
$\text{H}^{\text{B}6}$	7.80 $\leftrightarrow$ 130.40
$\text{H}^{\text{B}7}$	8.13 $\leftrightarrow$ 138.06
$\text{H}^{\text{B}8}$	8.24 oder 8.12 $\leftrightarrow$ 130.14 oder 130.12

Tabelle 3.14 HMQC Daten von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ , 343 K.

Das HMBC Spektrum (500 MHz), das in CD<sub>3</sub>CN bei 343 K, aufgenommen wurde, zeigt grössere Kopplungskonstanten über drei Bindungen als über zwei Bindungen, was für Heteroaromaten charakteristisch ist. Das Spektrum ist in **Abbildung 3.34** zu sehen. Diese Kopplungen zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C Atomkernen über drei Bindungen sind in **Tabelle 3.15** ausgewertet.

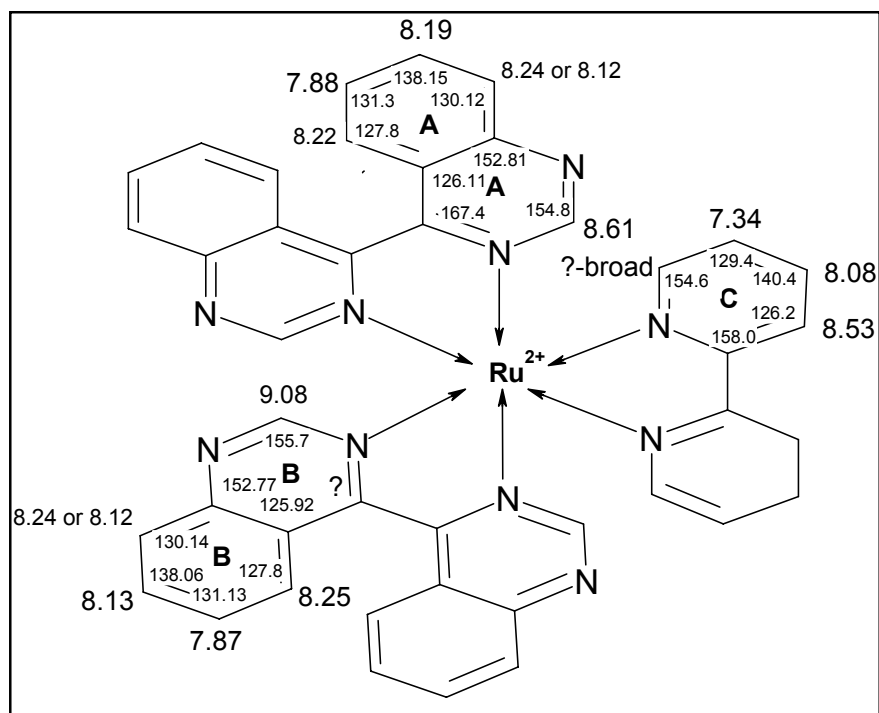


**Abbildung 3.34** HMBC Spektrum (500 MHz) von [Ru(biq)<sub>2</sub>(bipy)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 343 K, CD<sub>3</sub>CN.

Atom	Alle Diastereomere (ppm)
	<sup>1</sup> H ↔ <sup>13</sup> C
H <sup>C5</sup>	7.34 ↔ 154.60 ↔ 126.20
H <sup>C4</sup>	8.08 ↔ 154.60 ↔ 158.00
H <sup>C3</sup>	8.53 ↔ 129.40
H <sup>A5</sup>	8.22 ↔ 138.15
H <sup>A6</sup>	7.88 ↔ 130.14 oder 130.12
H <sup>B5</sup>	8.25 ↔ 167.40 ↔ 152.81

**Tabelle 3.15** HMBC Daten von [Ru(biq)<sub>2</sub>(bipy)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 343 K.

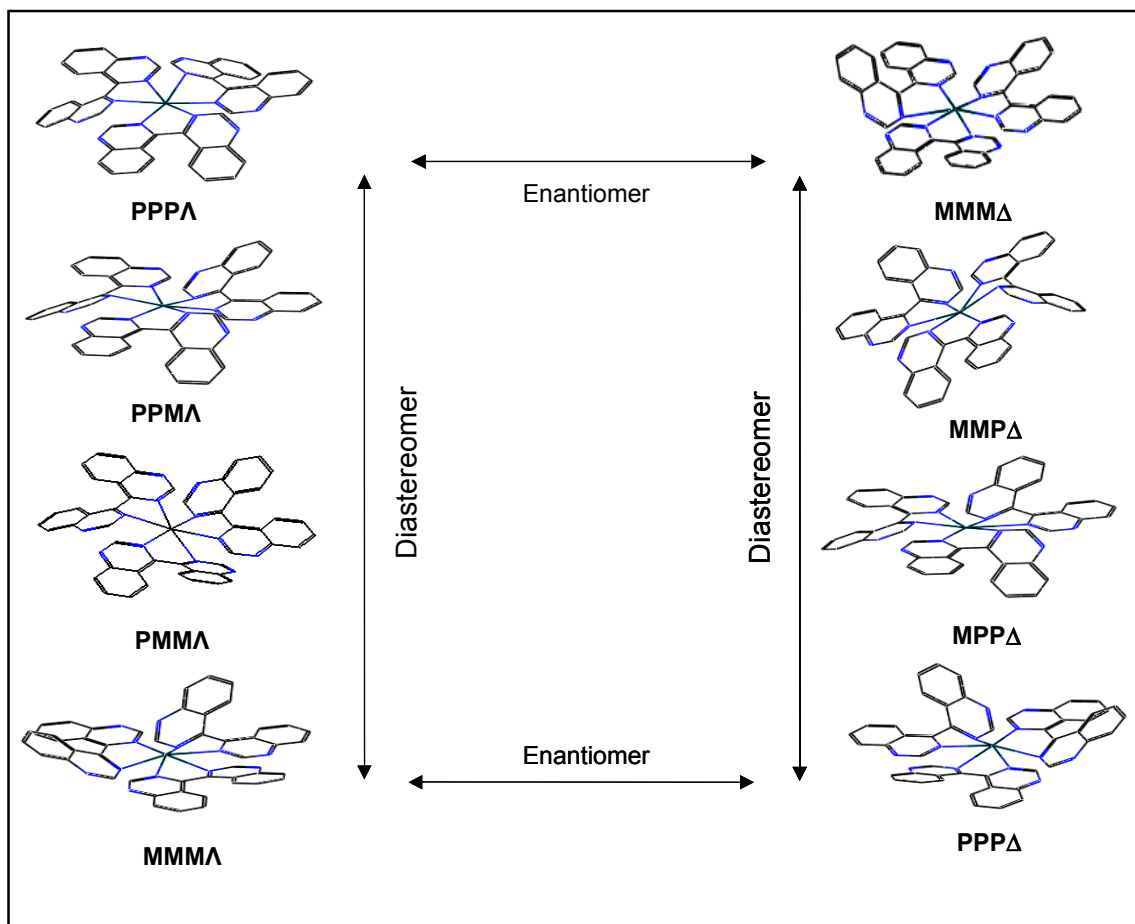
Basierend auf sämtlichen gemessenen NMR Spektren, konnten alle Protonen in den Ringen zugeordnet werden. **Abbildung 3.35** zeigt die Zuordnung von Protonen (hier bei hoher Temperatur (343 K) in einen durchschnittlichen Zustand umgewandelt).



**Abbildung 3.35** Zuordnung von NMR Verschiebungen von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ , 343 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

### 3.2.3 NMR-Spektroskopische Charakterisierung des chiralen Komplexes $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$

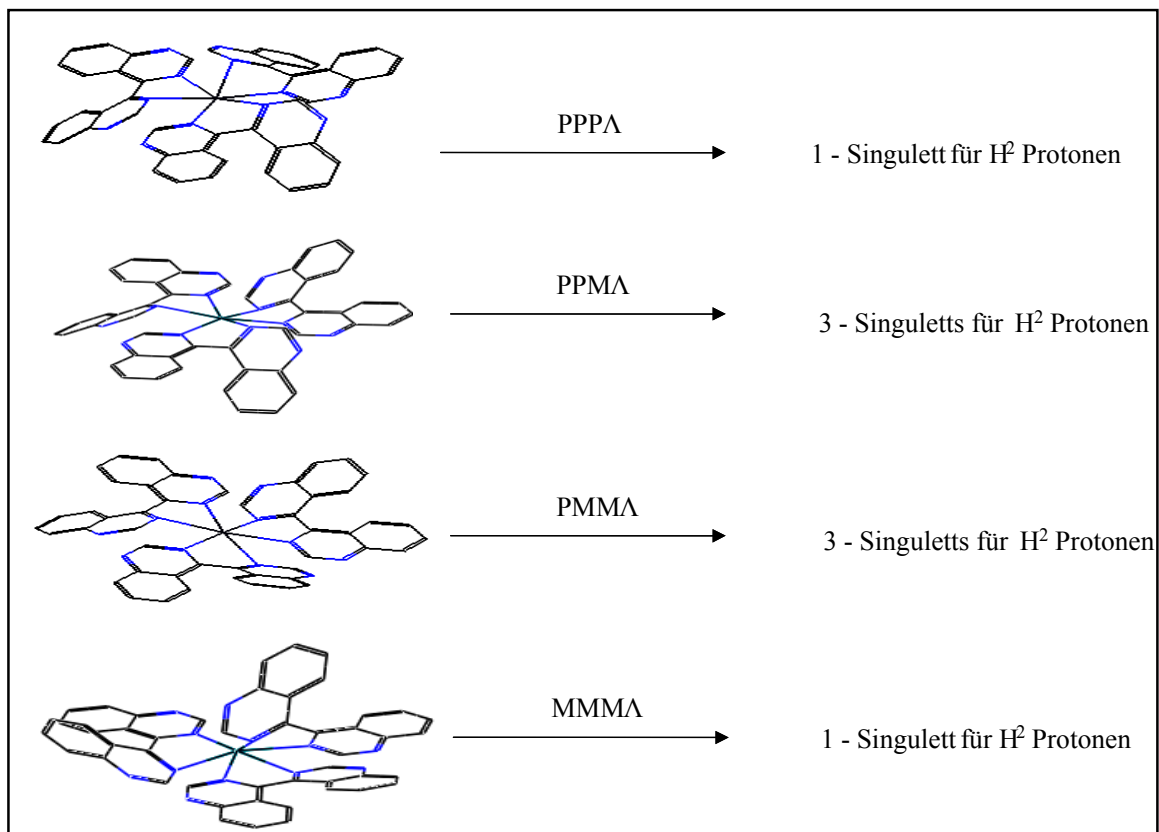
Der Komplex  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$  besitzt zwei Chiralitätselemente. Bei dem ersten handelt es sich um  $\Lambda/\Delta$  Chiralität am stereogenen Zentrum Ruthenium, die durch die helikale Struktur des Komplexes erzeugt wird, währenddem das zweite Element durch den atropisomeren Ligand bedingt ist. Somit ergeben sich acht mögliche Diastereomere, welche als vier Enantiomerenpaare, (PPPA/MMMA $\Delta$ ), (PPMA/MMP $\Delta$ ), (PMM $\Lambda$ /MPP $\Delta$ ), (MMMA/PPP $\Delta$ ), von verschiedener thermodynamischer Stabilität in unterschiedlichen Verhältnissen auftreten (**Abbildung 3.36**).



**Abbildung 3.36** Darstellung von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ , welches als vier Enantiomerenpaare,  $(\text{PPP}\Delta/\text{MMM}\Delta)$ ,  $(\text{PPMA}/\text{MMP}\Delta)$ ,  $(\text{PMMA}/\text{MPP}\Delta)$ ,  $(\text{MMM}\Delta/\text{PPP}\Delta)$ , auftreten kann.

Wenn man nur die  $\text{H}^2$  Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins betrachtet und wenn die Lösung alle Enantiomerenpaare enthält, dann erwartet man insgesamt acht Singulets für die  $\text{H}^2$  Protonen. Dies ist in der **Abbildung 3.21** sehr anschaulich erklärt. Das erste Enantiomerenpaar hat eine  $\text{PPP}\Delta/\text{MMM}\Delta$  räumliche Struktur. Da die beiden enantiomeren Komplexe äquivalent sind und weil die  $\text{H}^2$  Protonen die gleiche chemische Umgebung haben, erwartet man nur einen Singulett für die  $\text{H}^2$  Protonen. Das zweite Enantiomerenpaar hat eine  $\text{PPMA} / \text{MMP}\Delta$  Struktur. Ein Ring ist in „P“-Konformation und der andere in „M“-Konformation. Das bedeutet, dass die Komplexe in diesem Fall nicht mehr äquivalent sind und die  $\text{H}^2$  Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins unterschiedliche chemische Umgebungen haben. Deshalb erwartet man in diesem Fall drei Singulets für die  $\text{H}^2$  Protonen. Das dritte Enantiomerenpaar hat eine  $\text{PMMA} / \text{MPP}\Delta$  Struktur. Auch hier ist wieder ein Ring in „P“-Konformation und der andere in „M“-Konformation. Somit sind die Komplexe in

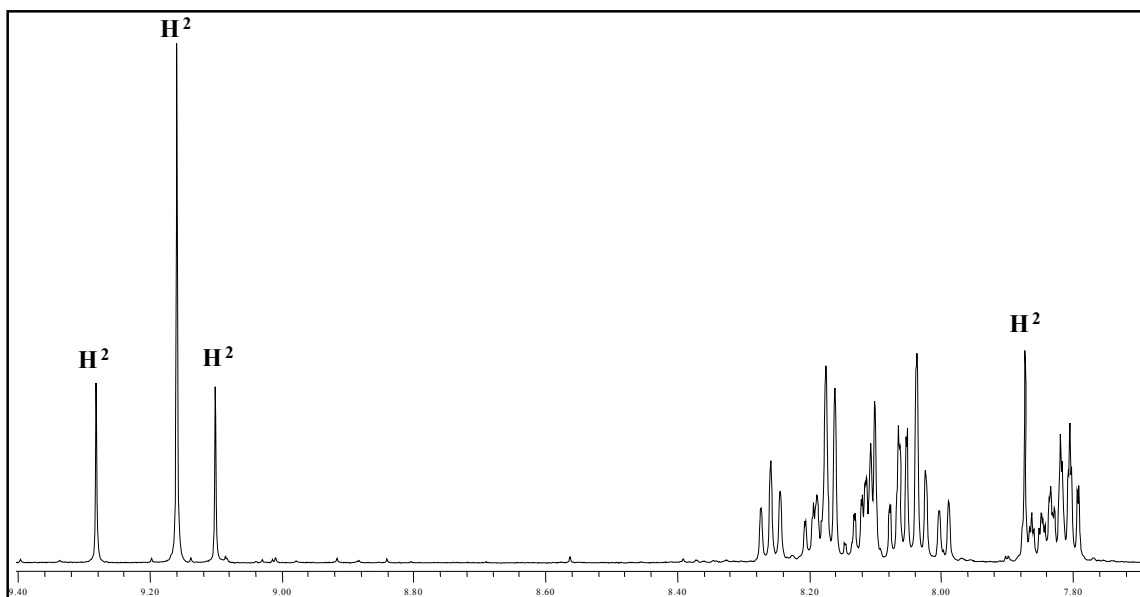
diesem Fall nicht äquivalent und man erwartet auch hier drei Singulett für die  $H^2$  Protonen. Das vierte Enantiomerenpaar hat eine  $MMMA / PPP\Delta$  räumliche Struktur. Da die beiden enantiomeren Komplexe äquivalent sind und weil die  $H^2$  Protonen die gleiche chemische Umgebung haben, erwartet man nur ein Singulett für die  $H^2$  Protonen. Somit erwartet man insgesamt acht Singulett für die  $H^2$  Protonen, wenn alle diese Enantiomerenpaare in der Lösung vorhanden sind.



**Abbildung 3.37** Die erwarteten acht Singulett von  $H^2$  Protonen für alle vier Enantiomerenpaare.

Um alle Singulett ( $H^2$ -Protonen) beobachten zu können und die Bewegung des koordinierten 4,4'-Biquinazolins um die  $C^4-C^4'$  Bindung zu verlangsamen oder zu stoppen, muss das NMR Spektrum bei tiefer Temperatur aufgenommen werden. In **Abbildung 3.38** ist das  $^1H$  NMR Spektrum von  $[Ru(biq)_3][PF_6]_2$ , in  $CD_3CN$  bei 250 K gezeigt. Bei dieser (tiefen) Temperatur konnte man nur vier statt der erwarteten acht Singulett für  $H^2$  Protonen beobachtet. Das bedeutet, dass die Lösung, entweder die Enantiomerenpaare (PPP $\Delta$  / MMMA $\Delta$ ) und (PPMA / MMPA $\Delta$ ), die vier Singulett für die  $H^2$  Protonen ergeben würden oder die Enantiomerenpaare

(PMM $\Delta$  / MPP $\Delta$ ) und (MMM $\Delta$  / PPP $\Delta$ ), die auch vier Singulets für die H<sup>2</sup> Protonen ergeben würden, enthält. Folglich müssen zwei dieser vier Enantiomerenpaare energetisch günstiger sein als die anderen zwei.



**Abbildung 3.38** <sup>1</sup>H NMR Spektrum (600 MHz) von [Ru(biq)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 250 K, CD<sub>3</sub>CN.

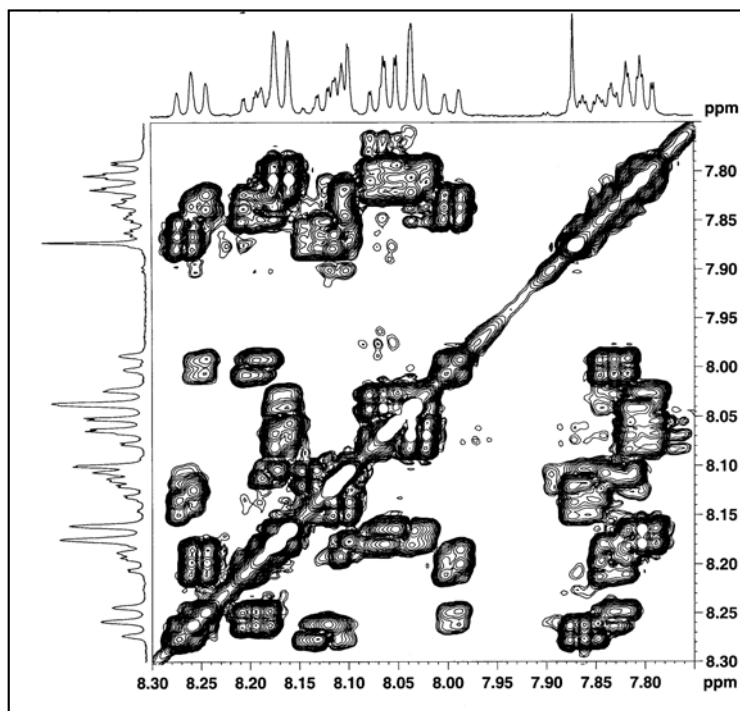
Es ist wichtig zu erwähnen, dass im <sup>1</sup>H NMR Spektrum bei 250 K vier Singulets mit den Verhältnisintensitäten 1:2:1:1 erschienen sind. Das Singulett mit grosser Intensität (zwei) gehört zu dem Enantiomerenpaar (PPP $\Delta$ /MMM $\Delta$  oder MMM $\Delta$ /PPP $\Delta$ ), bei welchen die chemische Umgebung der H<sup>2</sup> Protonen gleich ist. Die anderen Singulets mit Verhältnissen 1:1:1 gehören zu dem zweiten Enantiomerenpaar (PPM $\Delta$ /MMP $\Delta$  oder PMM $\Delta$ /MPP $\Delta$ ), bei welchen die chemische Umgebung der H<sup>2</sup> Protonen unterschiedlich ist. Daraus kann man schliessen, dass es sich beim zweiten Enantiomerenpaar um das Hauptenantiomerenpaar handelt (da es eine Intensität von drei (1:1:1) aufweist) und bei dem ersten Enantiomerenpaar um das Nebenantiomerenpaar (da es nur eine Intensität von zwei aufweist). Die beiden Enantiomerenpaare liegen also im Verhältnis 60:40 vor.

Die chemischen Verschiebungen aus dem <sup>1</sup>H NMR Spektrum (600 MHz) der beiden Diastereomerenpaare bei 250 K sind in **Tabelle 3.16** wiedergegeben. Es wurde versucht, sämtliche Protonen in den Ringen zuzuordnen, wie in der Tabelle ersichtlich ist. Dazu wurden auch <sup>13</sup>C, COSY, HMQC und HMBC Spektren verwendet.

[Ru(biq) <sub>3</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	δ/ppm – chemische Verschiebungen
<b>Hauptenantimerenpaar</b>	9.28 (s, 2H, H <sup>B2</sup> ), 9.10 (s, 2H, H <sup>A2</sup> ), 8.27 (m, 2H, H <sup>B5</sup> ), 8.25 (m, 2H, H <sup>A8</sup> ), 8.19 (m, 2H, H <sup>A7</sup> ), 8.17 (m, 2H, H <sup>C5</sup> ), 8.13 (m, 2H, H <sup>B7</sup> ), 8.11 (m, 2H, H <sup>B8</sup> ), 8.10 (m, 2H, H <sup>C7</sup> ), 8.10 (m, 2H, H <sup>C8</sup> ), 8.0 (m, 2H, H <sup>A5</sup> ), 7.87 (s, 2H, H <sup>C2</sup> ) 7.85 (m, 2H, H <sup>B6</sup> ), 7.84 (m, 2H, H <sup>A6</sup> ), 7.83 (m, 2H, H <sup>C6</sup> ).
<b>Nebenantimerenpaar</b>	9.16 (s, 6H, H <sup>A2</sup> ), 8.17 (m, 6H, H <sup>A5</sup> ), 8.07 (m, 6H, H <sup>A7</sup> ), 8.03 (m, 6H, H <sup>A8</sup> ), 7.81 (m, 6H, H <sup>A6</sup> ).

**Tabelle 3.16** <sup>1</sup>H NMR chemische Verschiebungen von [Ru(biq)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 250 K.

Das 2D-COSY Spektrum von [Ru(biq)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> bei 250 K, gezeigt in **Abbildung 3.39**, ermittelte die Kopplung von Protonen innerhalb der Ringe und dadurch liessen sich die Protonen der beiden Diastereomerenpaare eindeutig zuordnen. Im COSY Spektrum sind die Kopplungen des koordinierten 4,4'-Biquinazolis für das Hauptdiastereomer ersichtlich und zwar von 8.00 (H<sup>A5</sup>) zu 7.84 (H<sup>A6</sup>), von 7.84 (H<sup>A6</sup>) zu 8.19 (H<sup>A7</sup>), von 8.19 (H<sup>A7</sup>) zu 8.25 (H<sup>A8</sup>) und so weiter. In **Tabelle 3.17** sind die Kopplungen für alle <sup>1</sup>H Kerne gegeben, welche innerhalb des koordinierten 4,4'-Biquinazolins stattfinden.



**Abbildung 3.39** 2D-COSY Spektrum (600 MHz) von [Ru(biq)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 250 K, CD<sub>3</sub>CN.



[Ru(biq) <sub>3</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	Hauptdiastereomer - <sup>1</sup> H NMR Kopplungen (ppm)
4,4'-Biquinazolin – Der erste ganze Ring	9.10 (H <sup>A2</sup> ) - Singulett 8.00 (H <sup>A5</sup> ) ↔ 7.84 (H <sup>A6</sup> ) ↔ 8.19 (H <sup>A7</sup> ) ↔ 8.25 (H <sup>A8</sup> )
Der zweite ganze Ring	9.28 (H <sup>B2</sup> ) - Singulett 8.27 (H <sup>B5</sup> ) ↔ 7.85 (H <sup>B6</sup> ) ↔ 8.13 (H <sup>B7</sup> ) ↔ 8.11 (H <sup>B8</sup> )
Der dritte ganze Ring	7.87 (H <sup>C2</sup> ) - Singulett 8.17 (H <sup>C5</sup> ) ↔ 7.83 (H <sup>C6</sup> ) ↔ 8.10 (H <sup>C7</sup> ) ↔ 8.10 (H <sup>C8</sup> )
	Nebendiastereomer - <sup>1</sup> H NMR Kopplungen (ppm)
4,4'-Biquinazolin – Der ganze Ring	9.16 (H <sup>A2</sup> ) - Singulett 8.17 (H <sup>A5</sup> ) ↔ 7.81 (H <sup>A6</sup> ) ↔ 8.07 (H <sup>A7</sup> ) ↔ 8.03 (H <sup>A8</sup> )

**Tabelle 3.17** COSY Tabelle von [Ru(biq)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 250 K.

Im <sup>13</sup>C NMR Spektrum (150 MHz), das bei 250 K in CD<sub>3</sub>CN, aufgenommen wurde, werden für die beiden Diastereomerenpaare zweiunddreissig Signale erwartet und auch beobachtet. In **Abbildung 3.40** ist das <sup>13</sup>C NMR Spektrum dargestellt. Die chemischen Verschiebungen und die Zuordnung von <sup>13</sup>C Atomkernen sind in **Tabelle 3.18** zusammengefasst

Ein HMQC Spektrum (600 MHz), das in CD<sub>3</sub>CN bei 250 K, aufgenommen wurde, zeigt die direkten Kopplungen innerhalb der Ringe zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C Atomkernen. Das Spektrum ist in **Abbildung 3.41** zu sehen. Die direkten Kopplungen zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C Atomkernen sind in der **Tabelle 3.19** ausgewertet.

Das HMBC Spektrum (600 MHz), das in CD<sub>3</sub>CN bei 250 K, aufgenommen wurde, zeigt grössere Kopplungskonstanten über drei Bindungen als über zwei Bindungen, was für Heteroaromaten charakteristisch ist. Das Spektrum ist in **Abbildung 3.42** zu sehen. Diese Kopplungen zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C Atomkernen über drei Bindungen sind in **Tabelle 3.20** ausgewertet.

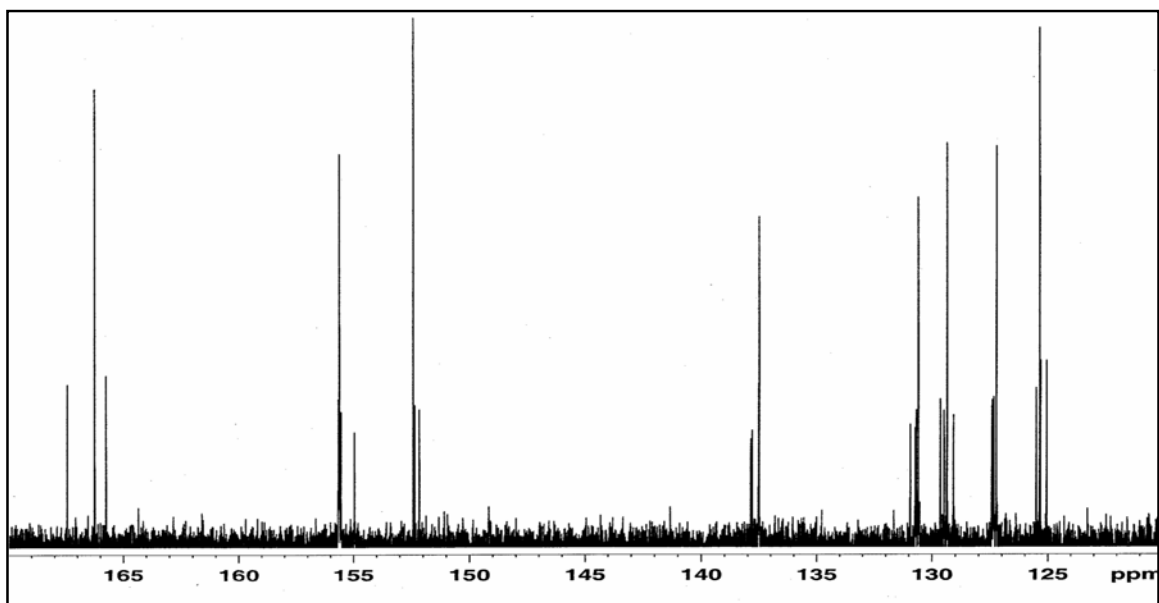


Abbildung 3.40  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (150 MHz), von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 250 K.

$[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$	$\delta/\text{ppm}$ – chemische Verschiebungen
<b>Hauptenantimerenpaar</b>	167.56 ( $\text{C}^4$ ), 166.36 ( $\text{C}^{\text{B}4}$ ), 165.85 ( $\text{C}^{\text{A}4}$ ), 155.78 ( $\text{C}^{\text{B}2}$ ), 155.66 ( $\text{C}^{\text{A}2}$ ), 155.08 ( $\text{C}^{\text{C}2}$ ), 152.52 ( $\text{C}^{\text{B}8\text{b}}$ ), 152.47 ( $\text{C}^{\text{A}8\text{a}}$ ), 152.28 ( $\text{C}^{\text{C}8\text{c}}$ ), 137.98 ( $\text{C}^{\text{B}7}$ ), 137.93 ( $\text{C}^{\text{A}7}$ ), 137.63 ( $\text{C}^{\text{C}7}$ ), 131.04 ( $\text{C}^{\text{A}6}$ ), 130.83 ( $\text{C}^{\text{C}6}$ ), 130.78 ( $\text{C}^{\text{B}6}$ ), 129.75 ( $\text{C}^{\text{A}8}$ ), 129.59 ( $\text{C}^{\text{C}8}$ ), 129.19 ( $\text{C}^{\text{B}8}$ ), 127.54 ( $\text{C}^{\text{A}5}$ ), 127.49 ( $\text{C}^{\text{C}5}$ ), 127.46 ( $\text{C}^{\text{B}5}$ ), 125.62 ( $\text{C}^{\text{B}4\text{b}}$ ), 125.44 ( $\text{C}^{\text{C}4\text{c}}$ ), 125.17 ( $\text{C}^{\text{A}4\text{a}}$ ).
<b>Nebenantimerenpaar</b>	166.35 ( $\text{C}^{\text{A}4}$ ), 155.74 ( $\text{C}^{\text{A}2}$ ), 152.54 ( $\text{C}^{\text{A}8\text{a}}$ ), 137.61 ( $\text{C}^{\text{A}7}$ ), 130.70 ( $\text{C}^{\text{A}6}$ ), 129.47 ( $\text{C}^{\text{A}8}$ ), 127.35 ( $\text{C}^{\text{A}5}$ ), 125.48 ( $\text{C}^{\text{A}4\text{a}}$ ).

Tabelle 3.18  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebungen von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ , 250 K.

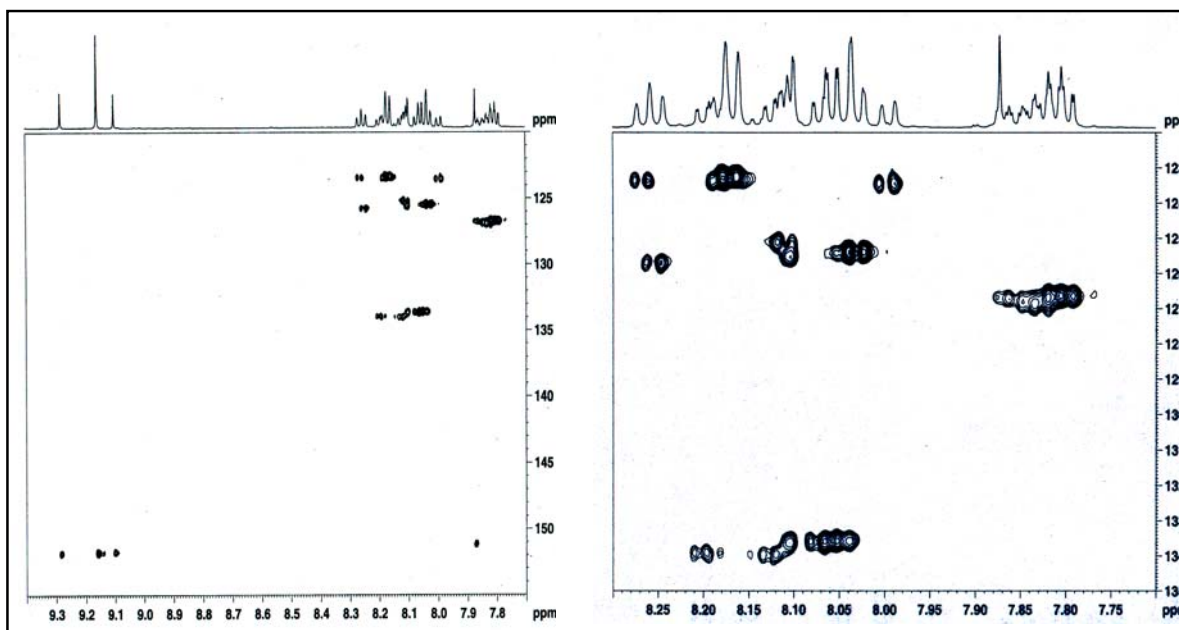
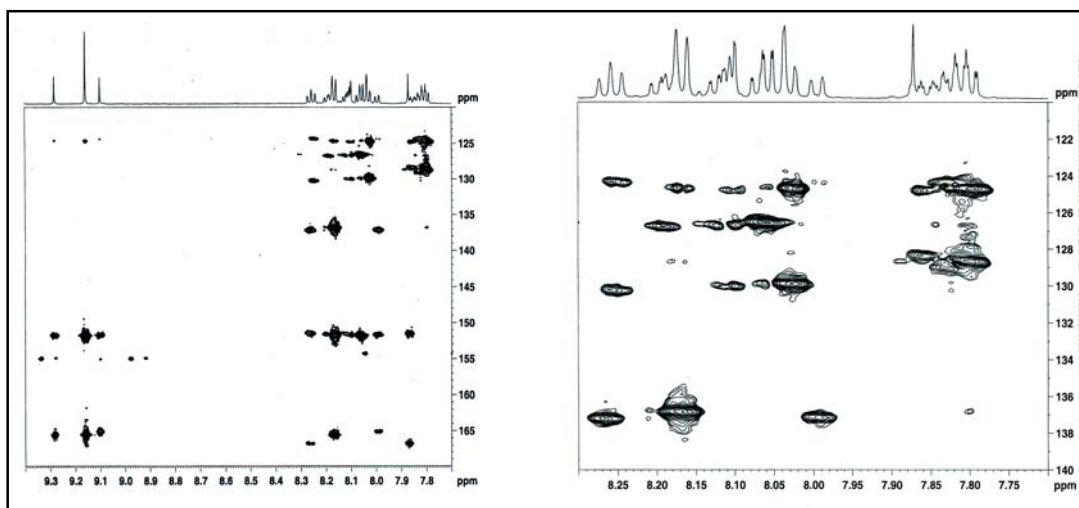


Abbildung 3.41 HMQC Spektrum (600 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 250 K.

Atom	Hauptdiastereomer (ppm)	Nebendiastereomer (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
$\text{H}^{\text{A}2}$	9.10 $\leftrightarrow$ 155.66	9.16 $\leftrightarrow$ 155.74
$\text{H}^{\text{A}5}$	8.00 $\leftrightarrow$ 127.54	8.17 $\leftrightarrow$ 127.49
$\text{H}^{\text{A}6}$	7.84 $\leftrightarrow$ 131.04	7.81 $\leftrightarrow$ 130.70
$\text{H}^{\text{A}7}$	8.19 $\leftrightarrow$ 137.93	8.07 $\leftrightarrow$ 137.61
$\text{H}^{\text{A}8}$	8.25 $\leftrightarrow$ 129.75	8.03 $\leftrightarrow$ 129.47
$\text{H}^{\text{B}2}$	9.28 $\leftrightarrow$ 155.78	
$\text{H}^{\text{B}5}$	8.27 $\leftrightarrow$ 127.46	
$\text{H}^{\text{B}6}$	7.85 $\leftrightarrow$ 130.78	
$\text{H}^{\text{B}7}$	8.13 $\leftrightarrow$ 137.98	
$\text{H}^{\text{B}8}$	8.11 $\leftrightarrow$ 129.19	
$\text{H}^{\text{C}2}$	7.87 $\leftrightarrow$ 155.08	
$\text{H}^{\text{C}5}$	8.17 $\leftrightarrow$ 127.35	
$\text{H}^{\text{C}6}$	7.83 $\leftrightarrow$ 130.83	
$\text{H}^{\text{C}7}$	8.10 $\leftrightarrow$ 137.63	
$\text{H}^{\text{C}8}$	8.10 $\leftrightarrow$ 129.59	

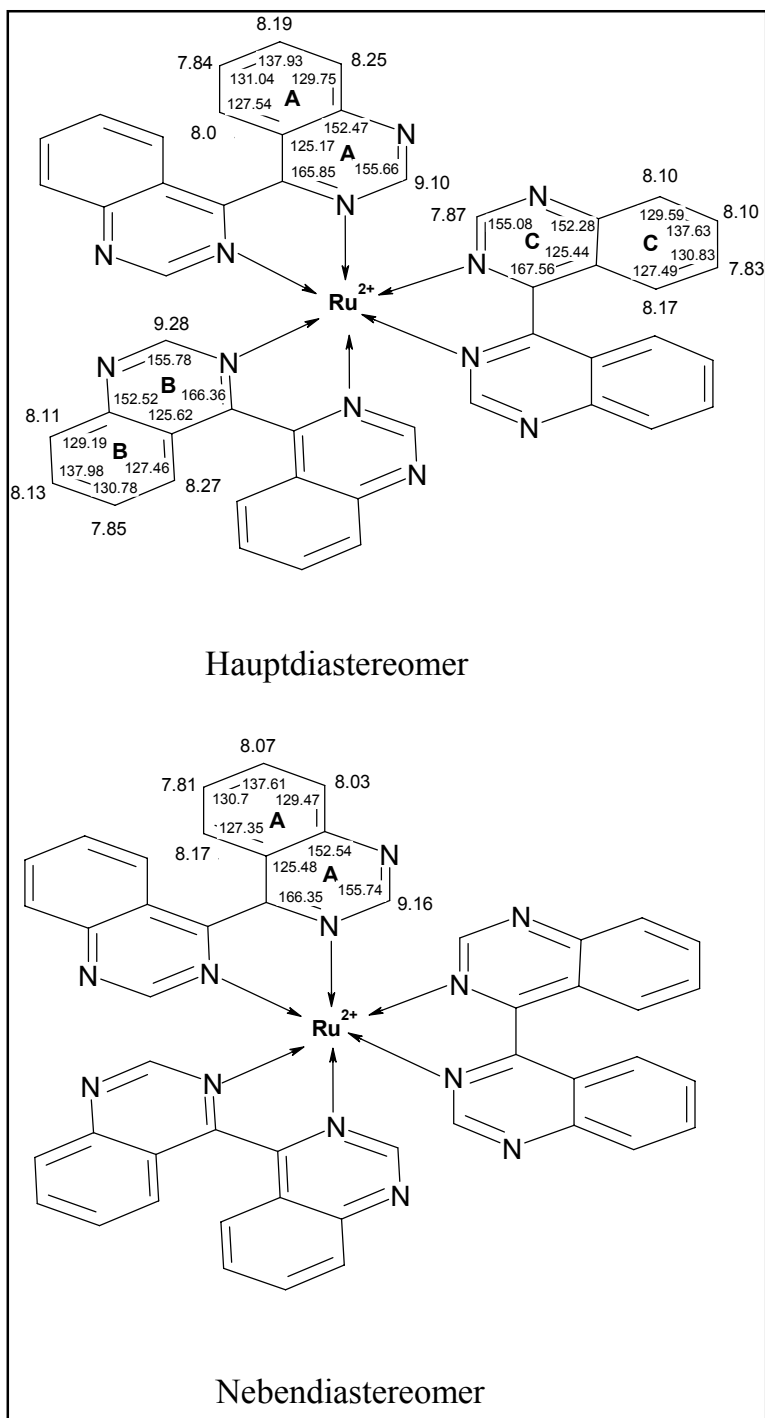
Tabelle 3.19 HMQC Daten von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ , 250 K.


 Abbildung 3.42 HMBC Spektrum (600 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 250 K.

Atom	Hauptdiastereomer (ppm)	Nebendiastereomer (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
$\text{H}^{\text{A}5}$	8.00 $\leftrightarrow$ 152.47	8.17 $\leftrightarrow$ 152.54
	$\leftrightarrow$ 137.93	$\leftrightarrow$ 137.61
$\text{H}^{\text{A}6}$	7.84 $\leftrightarrow$ 125.17	7.81 $\leftrightarrow$ 125.47
	$\leftrightarrow$ 129.75	$\leftrightarrow$ 129.47
$\text{H}^{\text{A}7}$	8.19 $\leftrightarrow$ 127.54	8.07 $\leftrightarrow$ 127.35
	$\leftrightarrow$ 152.47	$\leftrightarrow$ 152.54
$\text{H}^{\text{A}8}$	8.25 $\leftrightarrow$ 125.17	8.03 $\leftrightarrow$ 125.47
	$\leftrightarrow$ 131.04	$\leftrightarrow$ 130.70
$\text{H}^{\text{B}5}$	8.27 $\leftrightarrow$ 152.52	
	$\leftrightarrow$ 137.98	
$\text{H}^{\text{B}6}$	7.85 $\leftrightarrow$ 125.62	
	$\leftrightarrow$ 129.19	
$\text{H}^{\text{B}7}$	8.13 $\leftrightarrow$ 127.46	
	$\leftrightarrow$ 152.52	
$\text{H}^{\text{B}8}$	8.11 $\leftrightarrow$ 125.62	
	$\leftrightarrow$ 130.78	
$\text{H}^{\text{C}5}$	8.17 $\leftrightarrow$ 152.28	
	$\leftrightarrow$ 137.63	
$\text{H}^{\text{C}6}$	7.83 $\leftrightarrow$ 125.44	
	$\leftrightarrow$ 129.59	
$\text{H}^{\text{C}7}$	8.10 $\leftrightarrow$ 127.49	
	$\leftrightarrow$ 152.28	
$\text{H}^{\text{C}8}$	8.10 $\leftrightarrow$ 125.44	
	$\leftrightarrow$ 130.83	

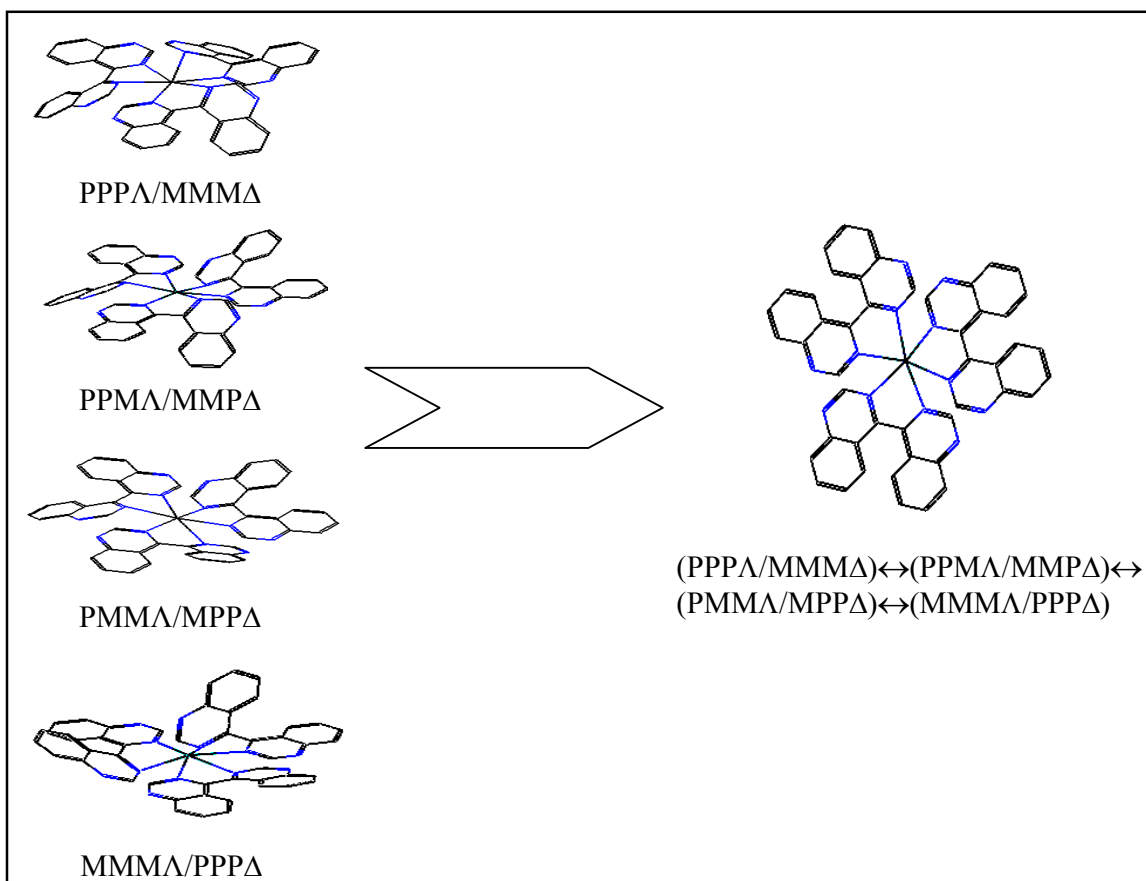
 Tabelle 3.20 HMBC Daten von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ , 250 K.

Basierend auf sämtlichen gemessenen NMR Spektren, konnten alle Protonen in den Ringen ihren jeweiligen Diastereomeren zugeordnet werden. **Abbildung 3.43** zeigt die Zuordnung von Protonen für das Hauptdiastereomer und das Nebendiastereomer.



**Abbildung 3.43** Zuordnung von NMR Verschiebungen für das Hauptdiastereomer und das Nebendiastereomer, 250 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

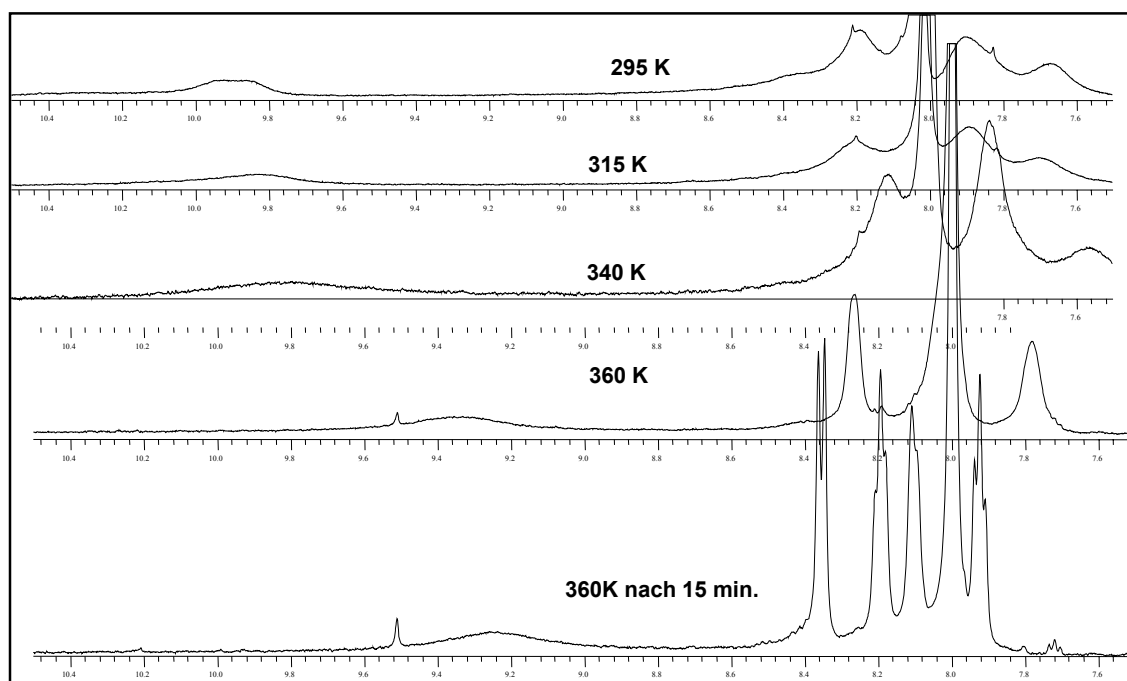
Wenn man den Komplex  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ , der bei 250 K charakterisiert wurde, bei höherer Temperatur untersucht, dann kann die sterische Hinderung zwischen den  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^{5'}$  Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins überwunden werden und man erwartet eine schnelle Umwandlung eines Diastereoisomers in ein anderes Diastereoisomer  $(\text{PPPA}/\text{MMM}\Delta) \leftrightarrow (\text{PPMA}/\text{MMP}\Delta) \leftrightarrow (\text{PMMA}/\text{MPP}\Delta) \leftrightarrow (\text{MMMM}/\text{PPPA})$  oder einen schnellen Protonenaustausch zwischen den Diastereomeren. Diese Umwandlung erfolgt so schnell, dass im Spektrum nur ein mittleres Signal für alle Diastereomere erwartet wird. **Abbildung 3.44**.



**Abbildung 3.44** Umwandlung der beiden Diastereomere zu einem durchschnittlichen Zustand bei Temperaturenerhöhung..

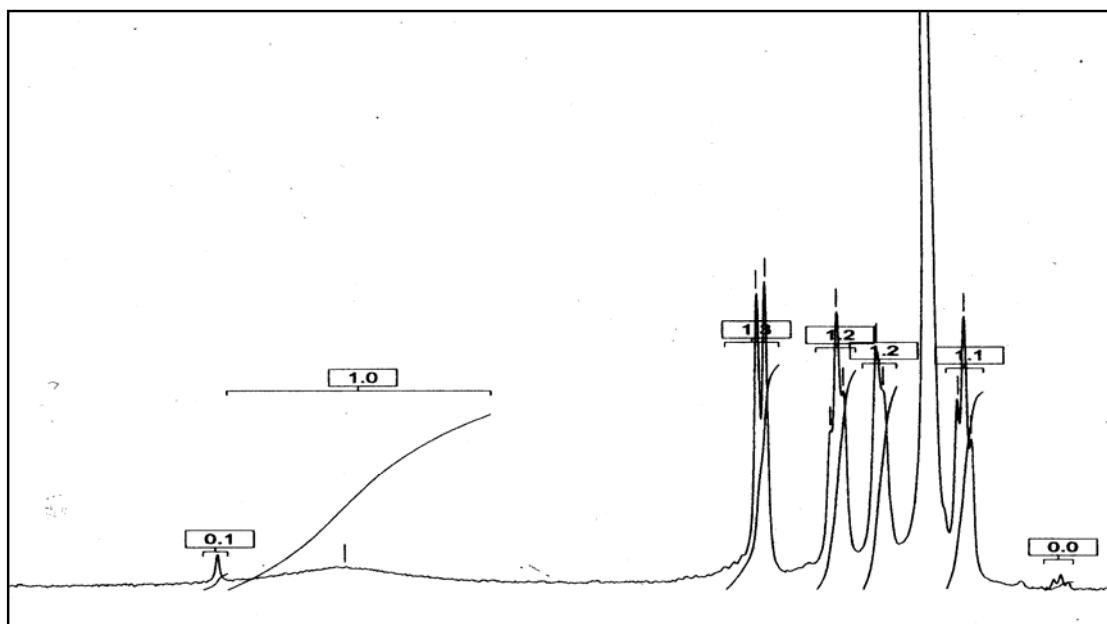
Somit werden im hohen Temperaturbereich insgesamt fünf Protonen erwartet (und nur ein Singulett für das  $\text{H}^2$  Proton). In **Abbildung 3.18** sind die  $^1\text{H}$  NMR Spektren von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$  bei verschiedenen Temperaturen (von 295 K bis 360 K) in DMF dargestellt. Diesmal wurde DMF als Lösungsmittel gewählt, denn in  $\text{CD}_3\text{CN}$  konnte das Gleichgewicht von Diastereomeren nicht erreicht werden und die Temperatur konnte nicht über 350 K erhöht

werden. Zuerst wurde bei 360 K in DMF ein unerwartetes Spektrum gemessen (siehe **Abbildung 3.45**). Erst nach fünfzehn Minuten konnte man das erwartete Spektrum und ganz kleine Mengen des freien Liganden sehen, was zu der Schlussfolgerung führte, dass das Gleichgewicht von Diastereomeren bei 360 K in DMF erst nach fünfzehn Minuten erreicht ist. Es wurde vermutet, dass die Kohlenmonoxidgruppe (CO) mit Ruthenium koordiniert. Aber als das Produkt aus der Lösung isoliert wurde und ein IR Spektrum aufgenommen wurde, konnte man keine Bindung zwischen Ru und CO feststellen, was sich normalerweise bei einer Bande bei  $2000\text{ cm}^{-1}$  beobachten liesse.



**Abbildung 3.45**  $^1\text{H}$  NMR Spektren (500 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ , DMF, bei verschiedenen höheren Temperaturen.

In **Abbildung 3.19** ist die integrierte Form des  $^1\text{H}$  NMR Spektrums von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ , in DMF, bei 360 K, dargestellt. Die Integration zeigt die erwarteten fünf Protonen, bzw. bei 9.24 ppm. ein breites Singulett für das  $\text{H}^2$  Proton.



**Abbildung 3.46**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ , DMF, 360 K.

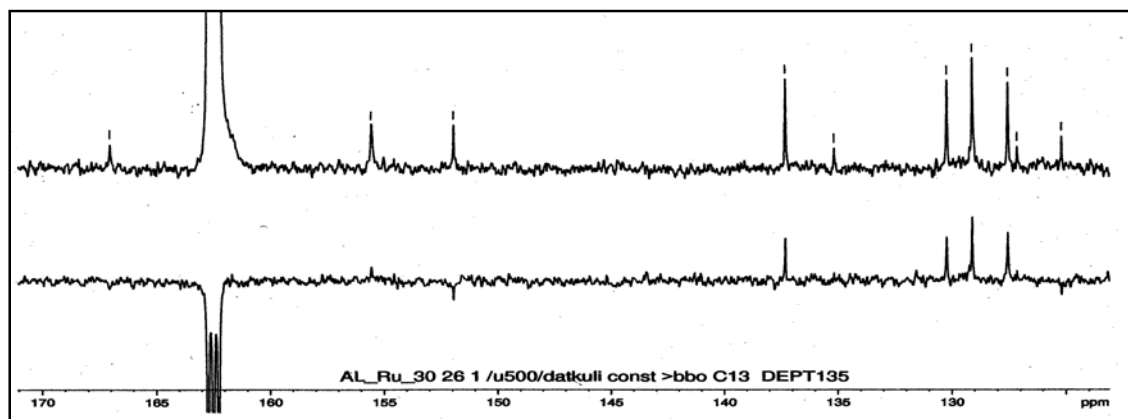
Die chemischen Verschiebungen aus dem  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (500 MHz) der beiden Diastereomerenpaare bei 360 K sind in **Tabelle 3.21** wiedergegeben. Es wurde versucht, sämtliche Protonen in den Ringen zuzuordnen, wie in der Tabelle ersichtlich ist. Dazu wurden auch  $^{13}\text{C}$ , COSY, HMQC und HMBC Spektren verwendet.

$[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$	$\delta/\text{ppm}$ – chemische Verschiebungen
Alle Diastereomerenpaare	9.24 (s, 6H, $\text{H}^{\text{A}2}$ ), 8.36 (d, 6H, $J$ 8.51 Hz, $\text{H}^{\text{A}5}$ ), 7.94 (t, 6H, $J$ 7.25 Hz, $\text{H}^{\text{A}6}$ ), 8.21 (t-br, 6H, $\text{H}^{\text{A}7}$ ), 8.11 (d-br, 6H, $\text{H}^{\text{A}8}$ ).

**Tabelle 3.21**  $^1\text{H}$  NMR chemische Verschiebungen von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ , 360 K.

Im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (500 MHz), das bei 360 K in DMF, aufgenommen wurde, wurden wie erwartet für alle Diastereomerenpaare acht Signale beobachtet. Zusätzliche Informationen für quarternäre Kohlenstoffe wurden von einem DEPT Spektrum erhalten, welches in **Abbildung 3.47** gezeigt ist. Die chemischen Verschiebungen und die Zuordnung von  $^{13}\text{C}$  Atomkernen sind in **Tabelle 3.22** zusammengefasst.





**Abbildung 3.47**  $^{13}\text{C}$  NMR (500MHz) chemische Verschiebungen von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ , DMF, 360 K.

$[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$	$\delta/\text{ppm}$ – chemische Verschiebungen
Alle Diastereomerenpaare	167.1 ( $\text{C}^{\text{A}4}$ ), 155.6 ( $\text{C}^{\text{A}2}$ ), 152.0 ( $\text{C}^{\text{A}8\text{a}}$ ), 137.3 ( $\text{C}^{\text{A}7}$ ), 130.2 ( $\text{C}^{\text{A}6}$ ), 129.1 ( $\text{C}^{\text{A}8}$ ), 127.6 ( $\text{C}^{\text{A}5}$ ), 125.2 ( $\text{C}^{\text{A}4\text{a}}$ ).

**Tabelle 3.22**  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebungen von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ , 360 K.

Das 2D-COSY Spektrum, gezeigt in **Abbildung 3.48**, von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$  bei 360 K, ermittelte die Kopplung von Protonen innerhalb der Ringe und dadurch liessen sich die Protonen der beiden Diastereomerenpaare eindeutig zuordnen. Im COSY Spektrum sind die Kopplungen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins für das Hauptdiastereomer ersichtlich und zwar von 8.36 ( $\text{H}^{\text{A}5}$ ) zu 7.94 ( $\text{H}^{\text{A}6}$ ), von 7.94 ( $\text{H}^{\text{A}6}$ ) zu 8.21 ( $\text{H}^{\text{A}7}$ ) und von 8.21 ( $\text{H}^{\text{A}7}$ ) zu 8.11 ( $\text{H}^{\text{A}8}$ ). In der **Tabelle 3.23** sind Kopplungen aller  $^1\text{H}$  Protonen gegeben, die innerhalb des koordinierten 4,4'-Biquinazolins stattfinden.

$[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$	$^1\text{H}$ NMR Kopplungen (ppm)
4,4'-Biquinazolin – der ganze Ring	9.24 ( $\text{H}^{\text{A}2}$ ) -Singulett 8.36 ( $\text{H}^{\text{A}5}$ ) $\leftrightarrow$ 7.94 ( $\text{H}^{\text{A}6}$ ) $\leftrightarrow$ 8.21 ( $\text{H}^{\text{A}7}$ ) $\leftrightarrow$ 8.11 ( $\text{H}^{\text{A}8}$ )

**Tabelle 3.23** COSY Tabelle vom  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ , 360 K.

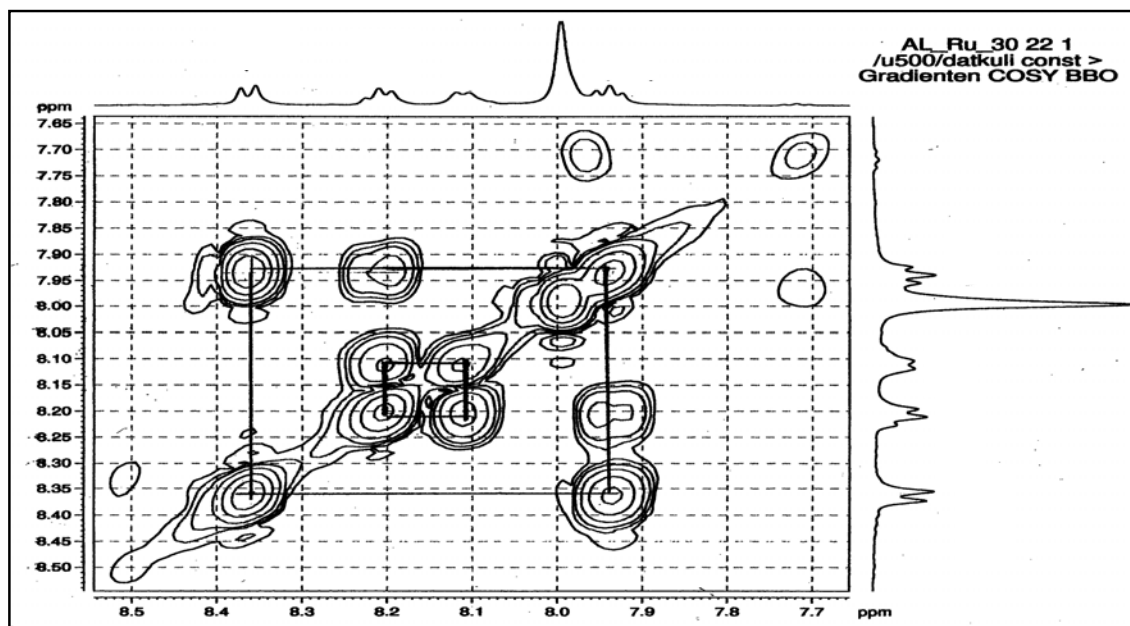


Abbildung 3.48 2D-COSY Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ , 360 K, DMF.

Ein HMQC Spektrum (500 MHz), das in DMF bei 360 K, aufgenommen wurde, zeigt die direkten Kopplungen innerhalb der Ringe zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkernen. Das Spektrum ist in **Abbildung 3.49** zu sehen. Die direkten Kopplungen zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkernen sind in der **Tabelle 3.24** ausgewertet.

Atom	Alle Diastereomere (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
$\text{H}^{\text{A}2}$	9.24 $\leftrightarrow$ 155.6
$\text{H}^{\text{A}5}$	8.36 $\leftrightarrow$ 127.6
$\text{H}^{\text{A}6}$	7.94 $\leftrightarrow$ 130.2
$\text{H}^{\text{A}7}$	8.21 $\leftrightarrow$ 137.3
$\text{H}^{\text{A}8}$	8.11 $\leftrightarrow$ 129.1

Tabelle 3.24 HMQC Daten vom  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ , 360 K.

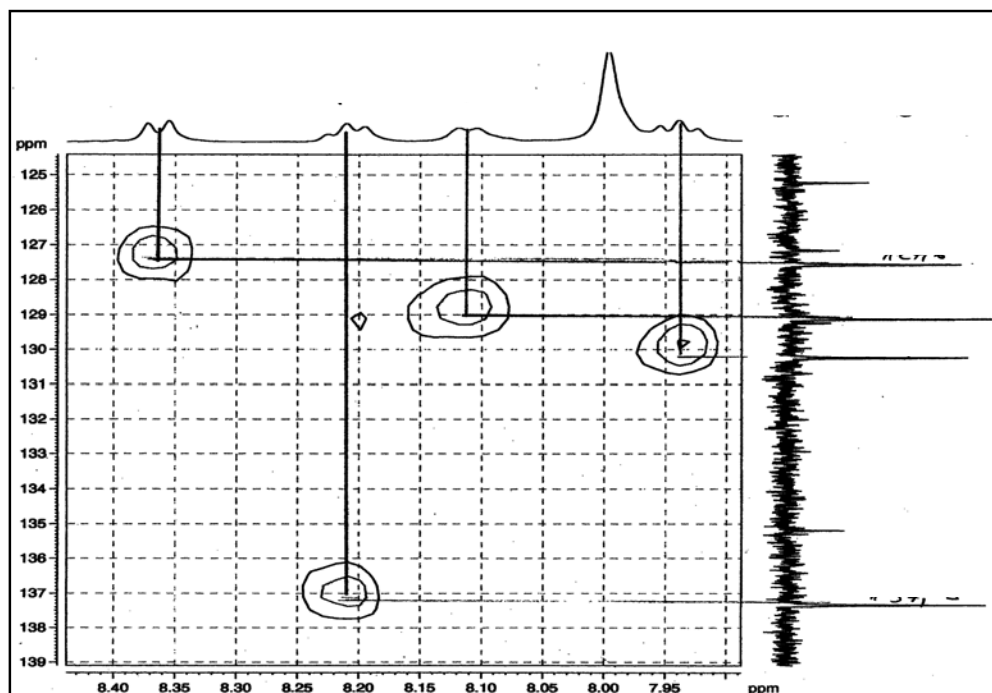
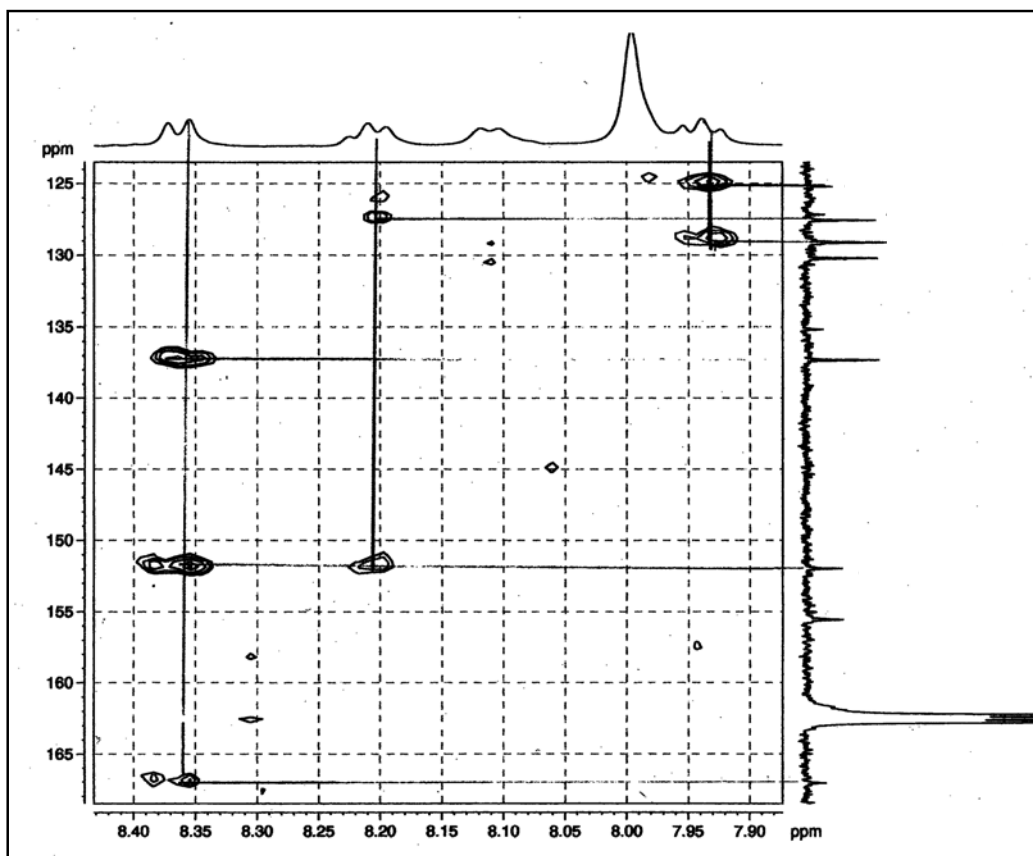


Abbildung 3.49 HMBC Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ , 360 K, DMF.

Das HMBC Spektrum (500 MHz), das in DMF bei 360 K, aufgenommen wurde, zeigt grössere Kopplungskonstanten über drei Bindungen als über zwei Bindungen, was für Heteroaromaten charakteristisch ist. Das Spektrum ist in **Abbildung 3.50** zu sehen. Diese Kopplungen zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkernen über drei Bindungen sind in **Tabelle 3.25** ausgewertet.

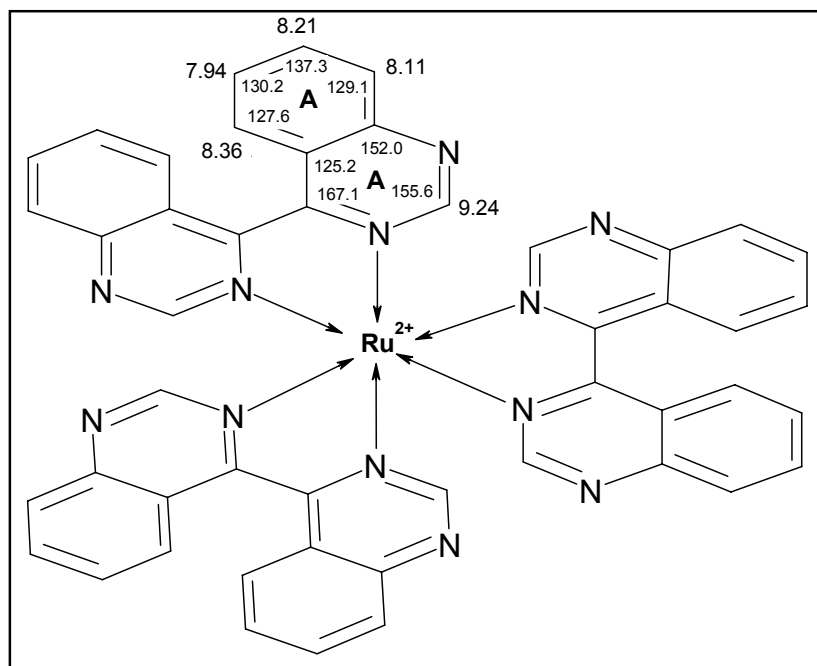
Atom	Alle Diastereomere (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
$\text{H}^{\text{A}5}$	8.36 $\leftrightarrow$ 152.0
	$\leftrightarrow$ 137.3
$\text{H}^{\text{A}6}$	7.94 $\leftrightarrow$ 125.2
	$\leftrightarrow$ 129.1
$\text{H}^{\text{A}7}$	8.21 $\leftrightarrow$ 127.6
	$\leftrightarrow$ 152.0

Tabelle 3.25 HMBC Daten von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ , 360 K.



**Abbildung 3.50** HMBC Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ , 360K, DMF.

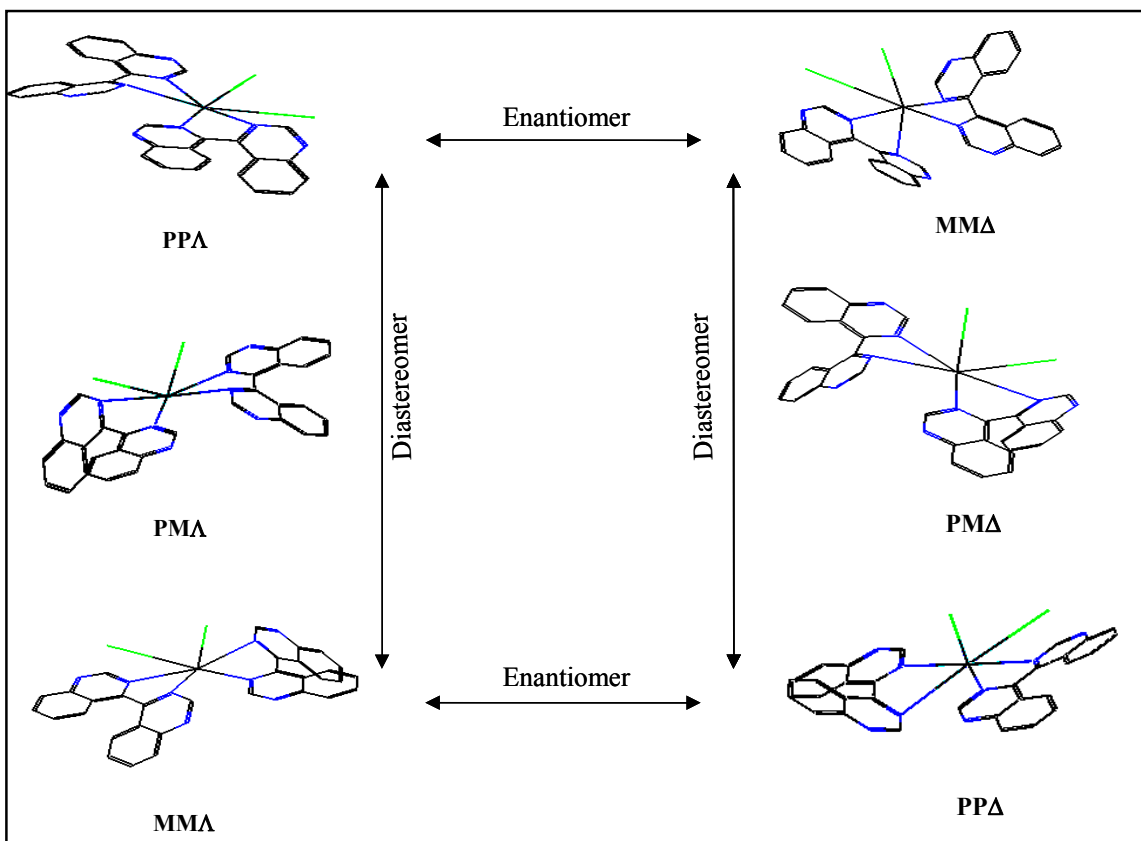
Basierend auf sämtlichen gemessenen NMR Spektren, konnten alle Protonen in den Ringen zugeordnet werden. **Abbildung 3.51** zeigt die Zuordnung von Protonen (hier bei hoher Temperatur (360 K) in einen durchschnittlichen Zustand umgewandelt).



**Abbildung 3.51** Zuordnung von NMR Verschiebungen von [Ru(biq)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 360 K.

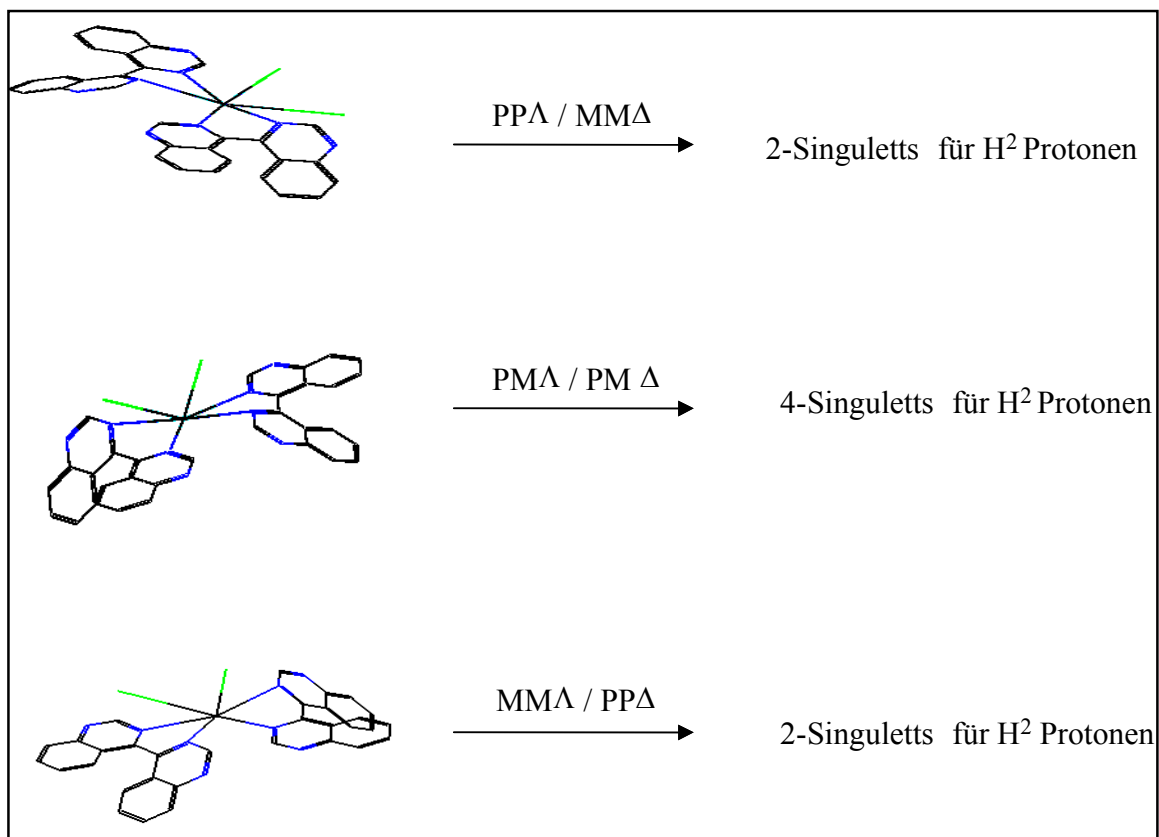
### 3.2.4 NMR-Spektroskopische Charakterisierung des chiralen Komplexes [Ru(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

Der Komplex [Ru(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] besitzt zwei Chiralitätselemente. Bei dem ersten handelt es sich um  $\Lambda/\Delta$  Chiralität am stereogenen Zentrum Ruthenium, die durch die helikale Struktur des Komplexes erzeugt wird, währenddem das zweite Element durch den atropisomeren Ligand bedingt ist. Somit ergeben sich sechs mögliche Diastereomere, welche als drei Enantiomerenpaare, (PP $\Lambda$ /MM $\Delta$ ), (PM $\Lambda$ /PM $\Delta$ ), (MM $\Lambda$ /PP $\Delta$ ), von verschiedener thermodynamischer Stabilität in unterschiedlichen Verhältnissen auftreten (**Abbildung 3.52**).



**Abbildung 3.52** Darstellung von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ , welches als drei Enantiomerenpaare,  $(\text{PP}\Delta/\text{MM}\Delta)$ ,  $(\text{PMA}/\text{PM}\Delta)$ ,  $(\text{MMA}/\text{PP}\Delta)$ , auftreten kann.

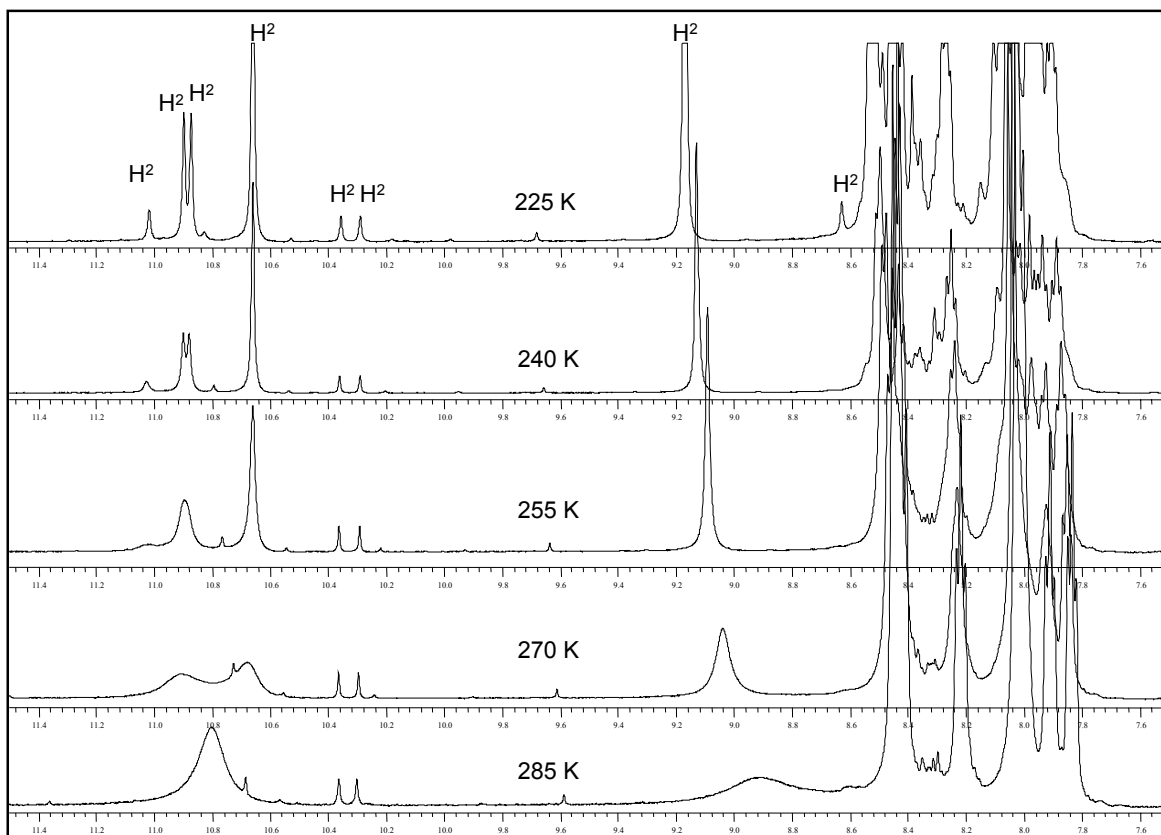
Wenn man nur die  $\text{H}^2$  Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins betrachtet und wenn die Lösung alle Enantiomerenpaare enthält, dann erwartet man insgesamt acht Singulets für die  $\text{H}^2$  Protonen, was in **Abbildung 3.53** anschaulich erklärt ist. Das erste Enantiomerenpaar hat eine  $\text{PP}\Delta/\text{MM}\Delta$  räumliche Struktur. Da die beiden enantiomeren Komplexe äquivalent sind, erwartet man zwei Singulets für die  $\text{H}^2$  Protonen. Das zweite Enantiomerenpaar hat eine  $\text{PMA}/\text{PM}\Delta$  Struktur. Ein Ring ist in „P“-Konformation und der andere in „M“-Konformation. Das bedeutet, dass die Komplexe in diesem Fall nicht mehr äquivalent sind und die  $\text{H}^2$  Protonen unterschiedliche chemische Umgebungen haben. Deshalb erwartet man in diesem Fall vier Singulets für die  $\text{H}^2$  Protonen. Das dritte Enantiomerenpaar hat eine  $\text{MMA}/\text{PP}\Delta$  räumliche Struktur. Da die beiden enantiomeren Komplexe äquivalent sind, erwartet man zwei Singulets für die  $\text{H}^2$  Protonen. Somit erwartet man insgesamt acht Singulets für die  $\text{H}^2$  Protonen, wenn alle diese Enantiomerenpaare in der Lösung vorhanden sind.



**Abbildung 3.53** Die erwarteten acht Singulett von  $H^2$  Protonen für alle drei Enantiomerenpaare.

Um alle Singulett ( $H^2$ -Protonen) beobachten zu können und die Bewegung des koordinierten 4,4'-Biquinazolins um die  $C^4$ - $C^{4'}$  Bindung zu verlangsamen oder zu stoppen, muss das NMR Spektrum bei tiefer Temperatur aufgenommen werden. In **Abbildung 3.38** sind die  $^1H$  NMR Spektren von  $[Ru(biq)_2Cl_2]$ , in DMF, bei verschiedenen Temperaturen (zwischen 285 K und 225 K) gezeigt. Bei tiefer Temperatur (225 K) konnten alle acht Singulett für  $H^2$  Protonen im Intensitätsverhältnisse (1:3:3:10:1:1:10:1) beobachtet werden. Das bedeutet, dass die zwei Singulett mit dem Intensitätsverhältnissen 10:10 entweder zu dem Enantiomerenpaar mit  $PP\Delta/MMA\Delta$  Struktur oder zu dem Paar mit  $MMA\Delta/PP\Delta$  Struktur gehören. Die anderen beiden Singulett mit Intensitätsverhältnissen 3:3 entweder zu dem Enantiomerenpaar mit  $MMA\Delta/PP\Delta$  Struktur oder zu dem Paar mit  $PP\Delta/MMA\Delta$  Struktur gehören, währenddem die vier Singulett mit Intensitätsverhältnissen 1:1:1:1 zu dem Enantiomerenpaar mit  $PM\Delta/PM\Delta$  Struktur gehören. Da die Lösung einerseits alle Enantiomerenpaare enthielt und andererseits die chemische Verschiebungen zu einer Überlappung der Signale führte, wurde darauf verzichtet, alle bei tiefen Temperaturen gemessenen Signale einzelnen Protonen in den Ringen

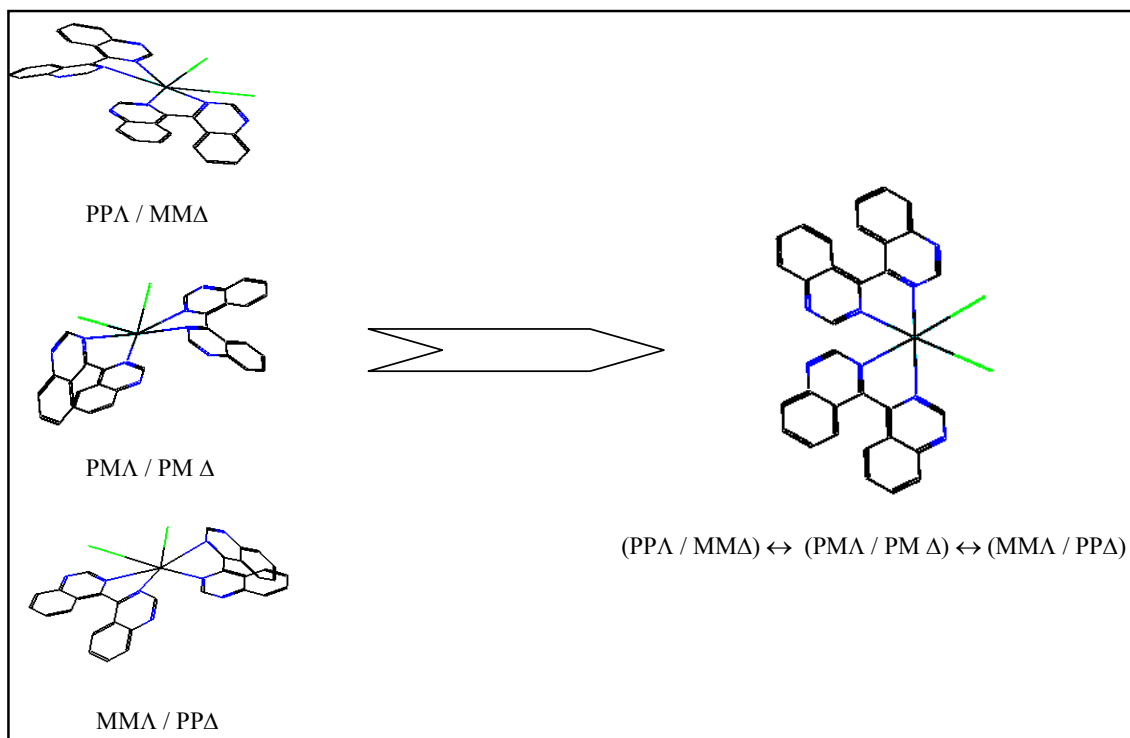
zuzuordnen. Jedoch erfolgt die Zuordnung der Protonen in den Ringen bei den Messungen bei hoher Temperatur.



**Abbildung 3.54**  $^1\text{H}$  NMR Spektren (600 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ , DMF, bei verschiedenen tieferen Temperaturen.

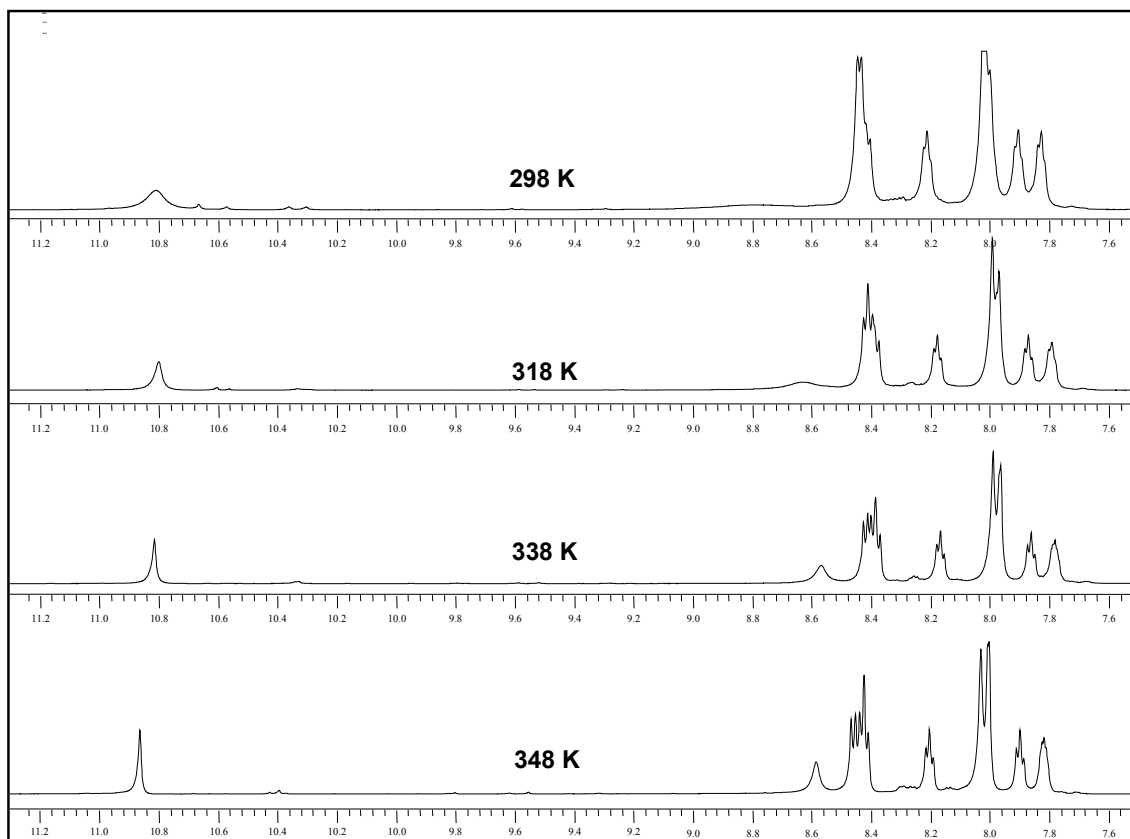
Wenn man den Komplex  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ , der bei 225 K charakterisiert wurde, bei höherer Temperatur untersucht, dann kann die sterische Hinderung zwischen den  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^{5'}$  Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins überwunden werden und man erwartet eine schnelle Umwandlung des einen Diastereoisomers in das andere Diastereoisomer ( $\text{PP}\Delta/\text{MM}\Delta$ )  $\leftrightarrow$  ( $\text{PM}\Delta/\text{PM}\Delta$ )  $\leftrightarrow$  ( $\text{MM}\Delta/\text{PP}\Delta$ ) oder einen schnellen Protonenaustausch zwischen den Diastereomeren. Diese Umwandlung (oder Austausch) findet so schnell statt, dass im Spektrum nur ein mittleres Signal für alle Diastereomere erwartet wird. **Abbildung 3.55**





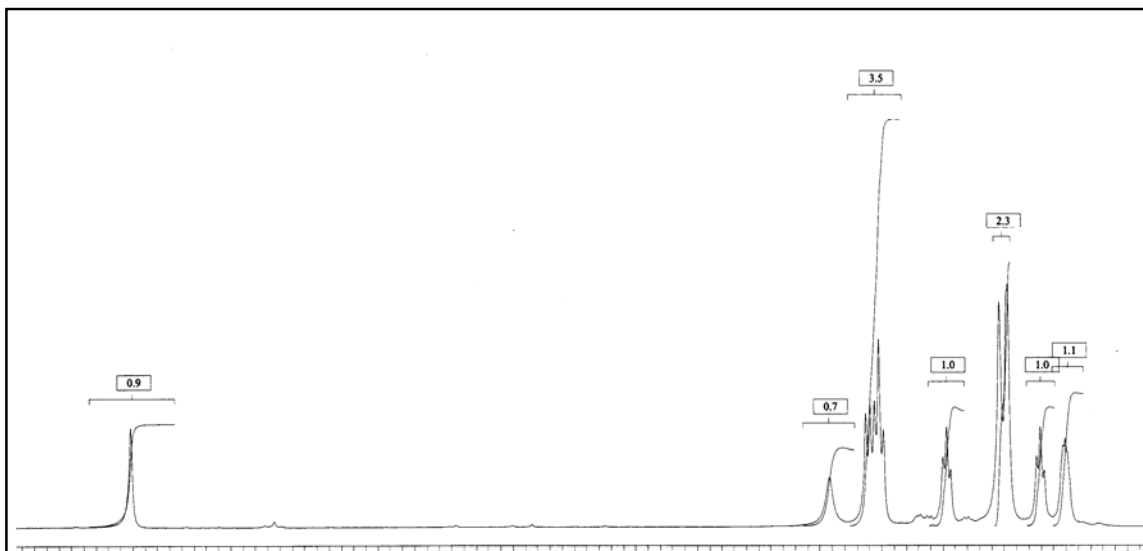
**Abbildung 3.55** Umwandlung der drei Diastereomere zu einem durchschnittlichen Zustand bei Temperaturenerhöhung.

Daher würde man bei hoher Temperatur insgesamt zehn Signale von Protonen erwarten, bzw. zwei Singulett für die  $H^2$  Protonen. In **Abbildung 3.59** sind die  $^1H$  NMR Spektren von  $[Ru(biq)_2Cl_2]$  bei verschiedenen Temperaturen (von 298 K bis 348 K) dargestellt. Wie erwartet sieht man wegen der schnellen Umwandlung oder Protonenaustausch von einem Diastereoisomer in ein anderes Diastereoisomer ( $PPA / MMA$ ) ↔ ( $PMA / PM\Delta$ ) ↔ ( $MMA / PPA$ ) bei 348 K zwei Singulett für die  $H^2$  Protonen. Eines erscheint bei 10.83 ppm und das andere bei 8.55 ppm, als breites Singulett.



**Abbildung 3.59**  $^1\text{H}$  NMR Spektren (600 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ , DMF, bei verschiedenen höheren Temperaturen.

In **Abbildung 3.60** ist die integrierte Form des  $^1\text{H}$  NMR Spektrums von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ , in DMF bei 348 K, dargestellt. Die Integration zeigt wie erwartet 10 Protonen, wobei zwei Singulets für die  $\text{H}^2$  Protonen zu sehen sind. Ausserdem erkennt man, dass die Singulets weit voneinander entfernt sind. Bei dem ersten Singulett (welches zu dem Chlor-Atom „cis“ steht) wird wegen der Entschirmung eine Tieffeldverschiebung beobachtet (Signal bei 10.83 ppm) währenddem das zweite Signal (welches zu dem Benzolring „cis“ steht) wegen der Abschirmung ins Hochfeld verschoben wird (bei 8.56 ppm).



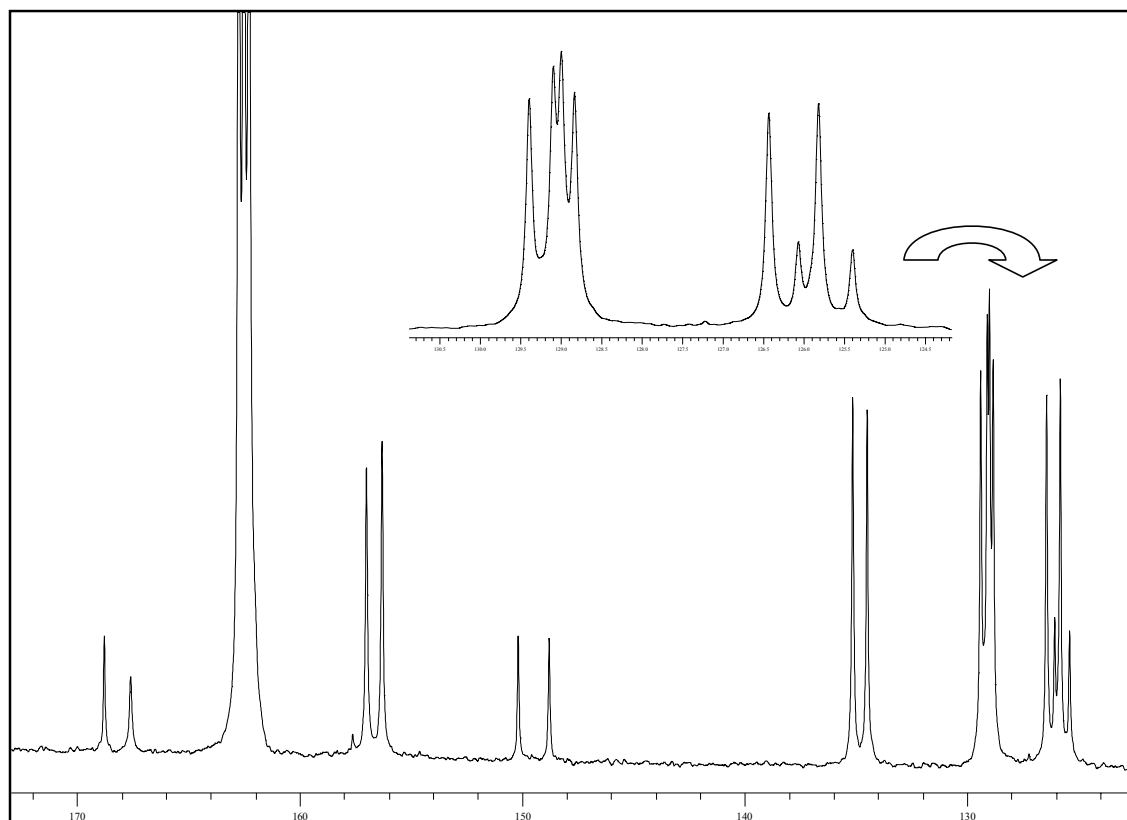
**Abbildung 3.60**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (600 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ , DMF, 348 K.

Die chemischen Verschiebungen aus dem  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (600 MHz) aller Diastereomerenpaare bei 348 K sind in **Tabelle 3.26** wiedergegeben. Es wurde versucht, sämtliche Protonen in den Ringen zuzuordnen, wie in der Tabelle ersichtlich ist. Dazu wurden auch  $^{13}\text{C}$ , COSY, HMQC und HMBC Spektren verwendet.

$[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$	$\delta/\text{ppm}$ – chemische Verschiebungen
Alle Diastereomerenpaare	10.83 (s, 2H, $\text{H}^{\text{A}2}$ ), 8.55 (s, 2H, $\text{H}^{\text{B}2}$ ), 8.43 (m, 2H, $\text{H}^{\text{B}5}$ ), 8.41 (m, 2H, $\text{H}^{\text{A}5}$ ), 8.39 (m, 2H, $\text{H}^{\text{A}8}$ ), 8.18 (t, 2H, $J$ 7.4 Hz, $\text{H}^{\text{A}7}$ ), 7.98 (m, 2H, $\text{H}^{\text{B}7}$ oder $\text{H}^{\text{B}8}$ ), 7.98 (m, 2H, $\text{H}^{\text{B}8}$ oder $\text{H}^{\text{B}7}$ ), 7.87 (t, 2H, $J$ 7.4 Hz, $\text{H}^{\text{A}6}$ ), 7.79 (m, 2H, $\text{H}^{\text{B}6}$ ).

**Tabelle 3.26**  $^1\text{H}$  NMR chemische Verschiebungen von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ , 348 K.

Im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum, das bei 348 K in DMF, aufgenommen wurde, werden wie erwartet sechzehn Signale beobachtet. In **Abbildung 3.61** ist das  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum dargestellt. Die chemischen Verschiebungen und die Zuordnung von  $^{13}\text{C}$  Atomkernen sind in **Tabelle 3.27** zusammengefasst.



**Abbildung 3.61**  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz) Spektrum von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ , DMF, 348 K.

$[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$	$\delta/\text{ppm}$ – chemische Verschiebungen
Alle Diastereomerenpaare	168.8 ( $\text{C}^{\text{B}4}$ ), 167.6 ( $\text{C}^{\text{A}4}$ ), 157.0 ( $\text{C}^{\text{A}2}$ ), 156.3 ( $\text{C}^{\text{B}2}$ ), 150.2 ( $\text{C}^{\text{A}8\text{a}}$ ), 148.8 ( $\text{C}^{\text{B}8\text{b}}$ ), 135.1 ( $\text{C}^{\text{A}7}$ ), 134.5 ( $\text{C}^{\text{B}7}$ ), 129.4 ( $\text{C}^{\text{A}8}$ ), 129.1 ( $\text{C}^{\text{B}6}$ ), 129.0 ( $\text{C}^{\text{B}8}$ ), 128.8 ( $\text{C}^{\text{A}6}$ ), 126.4 ( $\text{C}^{\text{A}5}$ ), 126.1 ( $\text{C}^{\text{B}4\text{b}}$ ), 125.8 ( $\text{C}^{\text{B}5}$ ), 125.4 ( $\text{C}^{\text{A}4\text{a}}$ ).

**Tabelle 3.27**  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebungen von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ , 348 K.

Das 2D-COSY Spektrum, gezeigt in **Abbildung 3.62**, von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$  bei 348 K, ermittelte die Kopplung von Protonen innerhalb der Ringe und dadurch liessen sich die Protonen des gemittelten Diastereomerenpaares eindeutig zuordnen. Im COSY Spektrum sind die Kopplungen des koordinierten 4,4'-Biquinazolis ersichtlich und zwar von 8.39 ( $\text{H}^{\text{A}8}$ ) zu 8.18 ( $\text{H}^{\text{A}7}$ ), von 8.18 ( $\text{H}^{\text{A}7}$ ) zu 7.87 ( $\text{H}^{\text{A}6}$ ), von 7.87 ( $\text{H}^{\text{A}6}$ ) zu 8.41 ( $\text{H}^{\text{A}5}$ ), und so weiter. In **Tabelle 3.28** sind die Kopplungen für alle  $^1\text{H}$  Kerne gegeben, welche innerhalb des koordinierten 4,4'-Biquinazolins stattfinden.

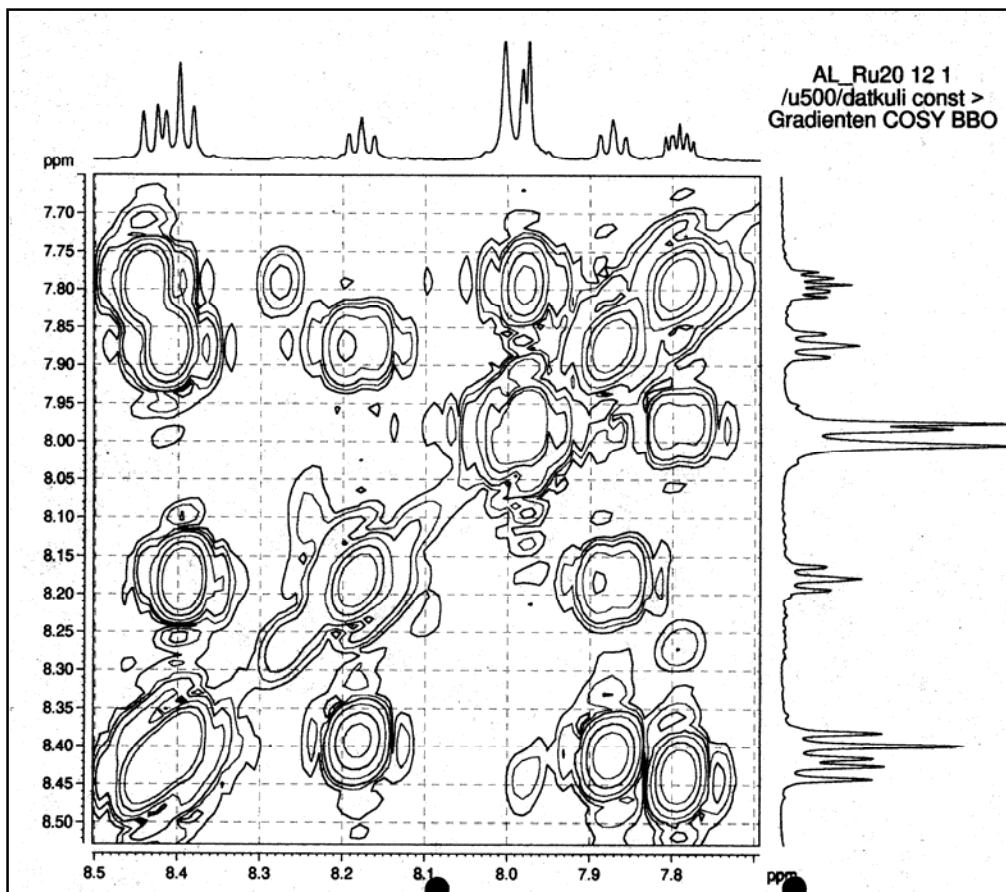


Abbildung 3.62 2D-COSY Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ , 348 K, DMF.

$[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$	$^1\text{H}$ NMR Kopplungen (ppm)
4,4'-Biquinazolin - der erste Ring	10.83 ( $\text{H}^{\text{A}2}$ ) - Singulett 8.39 ( $\text{H}^{\text{A}8}$ ) $\leftrightarrow$ 8.18 ( $\text{H}^{\text{A}7}$ ) $\leftrightarrow$ 7.87 ( $\text{H}^{\text{A}6}$ ) $\leftrightarrow$ 8.41 ( $\text{H}^{\text{A}5}$ )
- der zweite Ring	8.57 ( $\text{H}^{\text{B}2}$ ) - Singulett 8.43 ( $\text{H}^{\text{B}5}$ ) $\leftrightarrow$ 7.79 ( $\text{H}^{\text{B}6}$ ) $\leftrightarrow$ 7.98 ( $\text{H}^{\text{B}7}$ ) $\leftrightarrow$ 7.98 ( $\text{H}^{\text{B}8}$ )

Tabelle 3.28 COSY Tabelle von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ , 348 K.

Ein HMQC Spektrum (500 MHz), das in DMF bei 348 K, aufgenommen wurde, zeigt die direkten Kopplungen innerhalb der Ringe zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkernen. Das Spektrum ist in **Abbildung 3.63** zu sehen. Die direkten Kopplungen zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkernen sind in der **Tabelle 3.29** ausgewertet.

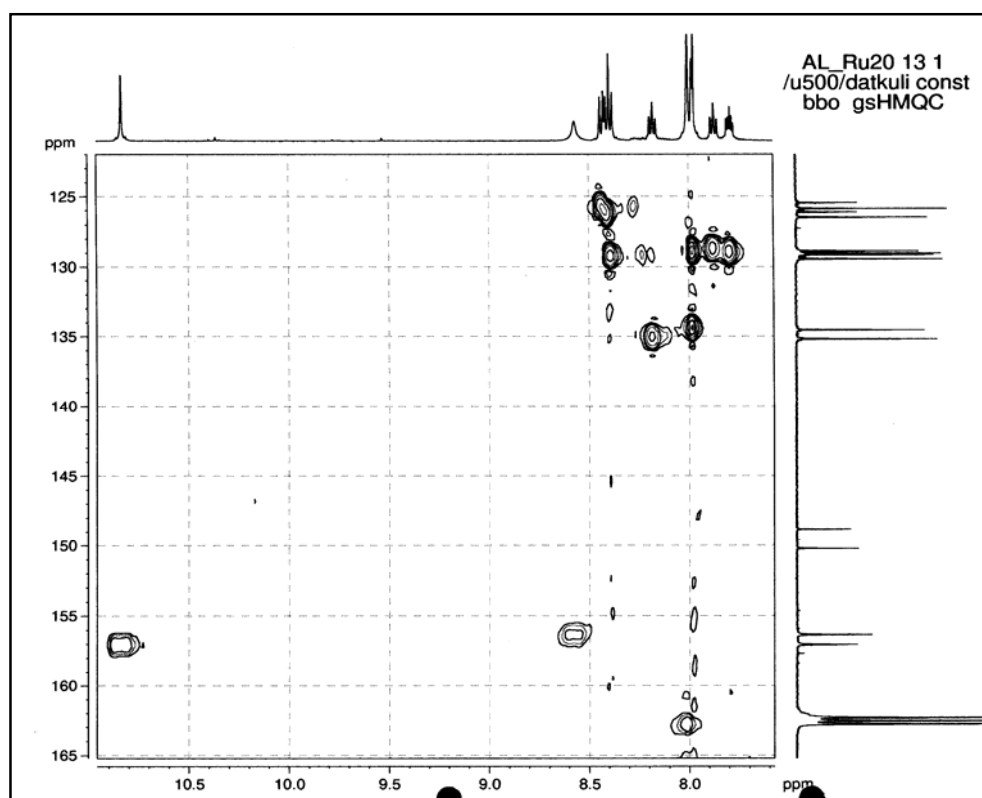
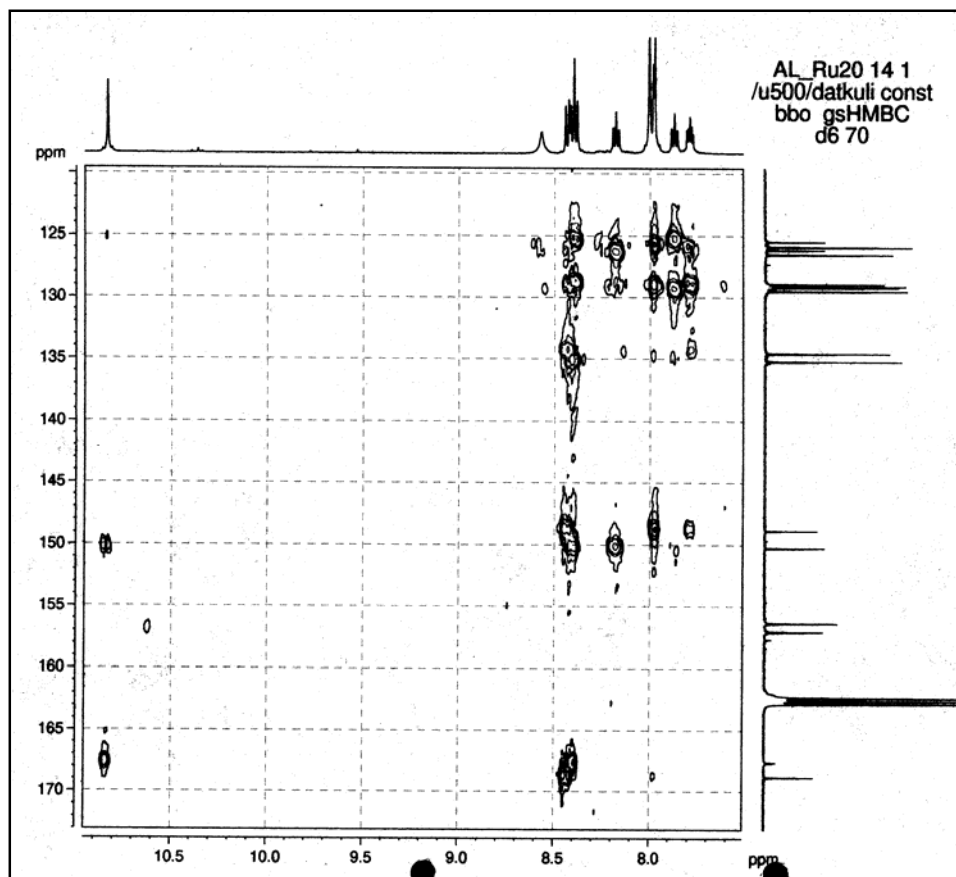


Abbildung 3.63 HMQC Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ , 348 K, DMF.

Atom	Alle Diastereomere (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
$\text{H}^{\text{A}2}$	10.83 $\leftrightarrow$ 157.0
$\text{H}^{\text{A}5}$	8.41 $\leftrightarrow$ 126.4
$\text{H}^{\text{A}6}$	7.87 $\leftrightarrow$ 128.8
$\text{H}^{\text{A}7}$	8.18 $\leftrightarrow$ 135.1
$\text{H}^{\text{A}8}$	8.39 $\leftrightarrow$ 129.4
$\text{H}^{\text{B}2}$	8.55 $\leftrightarrow$ 156.3
$\text{H}^{\text{B}5}$	8.43 $\leftrightarrow$ 125.8
$\text{H}^{\text{B}6}$	7.79 $\leftrightarrow$ 129.1
$\text{H}^{\text{B}7}$	7.98 $\leftrightarrow$ 134.5
$\text{H}^{\text{B}8}$	7.98 $\leftrightarrow$ 129.0

Tabelle 3.29 HMQC Daten von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ , 348 K.

Das HMBC Spektrum (500 MHz), das in DMF bei 348 K, aufgenommen wurde, zeigt grössere Kopplungskonstanten über drei Bindungen als über zwei Bindungen, was für Heteroaromaten charakteristisch ist. Das Spektrum ist in **Abbildung 3.64** zu sehen. Diese Kopplungen zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkernen über drei Bindungen sind in **Tabelle 3.30** ausgewertet.

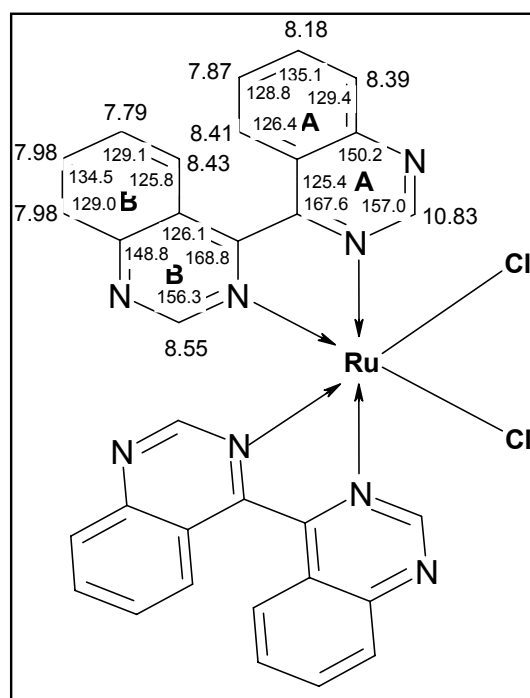


**Abbildung 3.64** HMBC Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ , bei 348 K, DMF.

Atom	Alle Diastereomere (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
$\text{H}^{\text{A}2}$	10.83 $\leftrightarrow$ 150.2
	$\leftrightarrow$ 167.6
$\text{H}^{\text{A}5}$	8.41 $\leftrightarrow$ 150.2
$\text{H}^{\text{A}6}$	7.87 $\leftrightarrow$ 125.4
$\text{H}^{\text{A}7}$	8.18 $\leftrightarrow$ 150.2
$\text{H}^{\text{B}2}$	8.55 $\leftrightarrow$ 168.8
	$\leftrightarrow$ 148.8
$\text{H}^{\text{B}5}$	8.43 $\leftrightarrow$ 148.8

**Tabelle 3.30** HMBC Daten von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ , 348 K.

Basierend auf sämtlichen gemessenen NMR Spektren, konnten alle Protonen in den Ringen zugeordnet werden. **Abbildung 3.65** zeigt die Zuordnung von Protonen (hier bei hoher Temperatur (348 K) in einen durchschnittlichen Zustand umgewandelt).



**Abbildung 3.65** Zuordnung von NMR Verschiebungen von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ , 348 K.



### 3.3 Massenspektroskopische Charakterisierung der Ru(II) Komplexe

Die Massenspektrometrie gilt als wichtige Analysenmethode in der organischen und anorganischen Chemie. Mit kleinsten Substanzmengen kann die relative Molekülmasse und sogar die Elementarzusammensetzung einer Verbindung bestimmt werden. Darüber hinaus können wichtige Aussagen über die Struktur gewonnen werden, indem das Fragmentierungsmuster (d.h. die Molekülfragmente, die beim Zerfall des Untersuchungsmaterials durch den Elektronenbeschuss entstehen) analysiert wird.<sup>21</sup> Hier wurden Elektrospray-Ionisation (ESI), Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation (MALDI), und Fast-Atom Bombardement (FAB) Massenspektrometrie verwendet, um  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$  und *cis*- $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$  zu charakterisieren. Durch diese Messung konnten die Molekülonen dieser Verbindungen massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

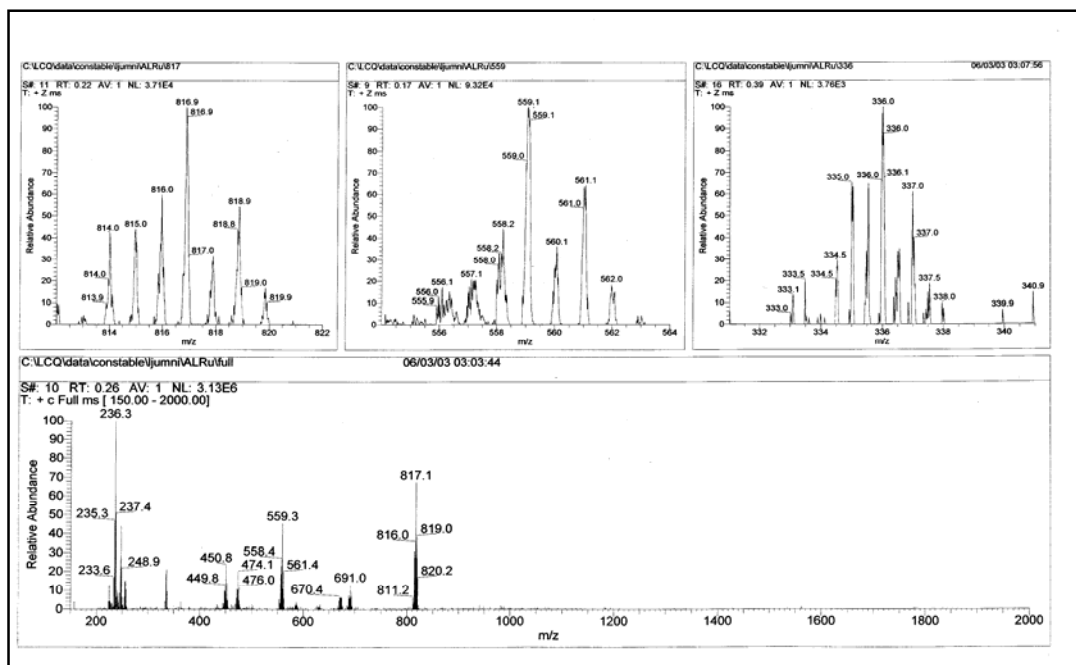
In **Abbildung 3.66** ist das Elektrospray-Ionisation (ESI) Massenspektrum von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$  dargestellt. Jedes Signal steht für einen bestimmten Wert des Verhältnisses von Masse zu Ladung ( $m/z$ ). In diesem Spektrum ist der schrittweise Verlust der  $\text{PF}_6$ -Gegenionen und die Abspaltung von 4,4'-Biquinazolin sehr gut zu erkennen. Die entsprechenden Signale liegen bei  $m/z = 336$   $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$  (25 %),  $m/z = 559$   $[\text{M}-\text{L}_1-\text{PF}_6]^+$  (50 %),  $m/z = 817$   $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$  (70 %), ( $\text{L}_1 = 4,4'$ -Biquinazolin).

Durch FAB Massenspektrometrie konnte man die Masse von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$  bestimmen. Auch hier konnte wie erwartet der schrittweise Verlust der  $\text{PF}_6$ -Gegenionen und die Abspaltung von 4,4'-Biquinazolin nachgewiesen werden. Die **Abbildung 3.68** zeigt die Signale bei  $m/z = 1021$   $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$  (10 %),  $m/z = 876$   $[\text{M}-2\text{PF}_6]^+$  (30 %),  $m/z = 618$   $[\text{M}-\text{L}-2\text{PF}_6]^+$  (40 %),  $m/z = 360$   $[\text{M}-2\text{L}-2\text{PF}_6]^+$  (50 %) ,  $m/z = 259$   $[\text{L}+\text{H}]^+$  (80 %), ( $\text{L} = 4,4'$ -Biquinazolin).

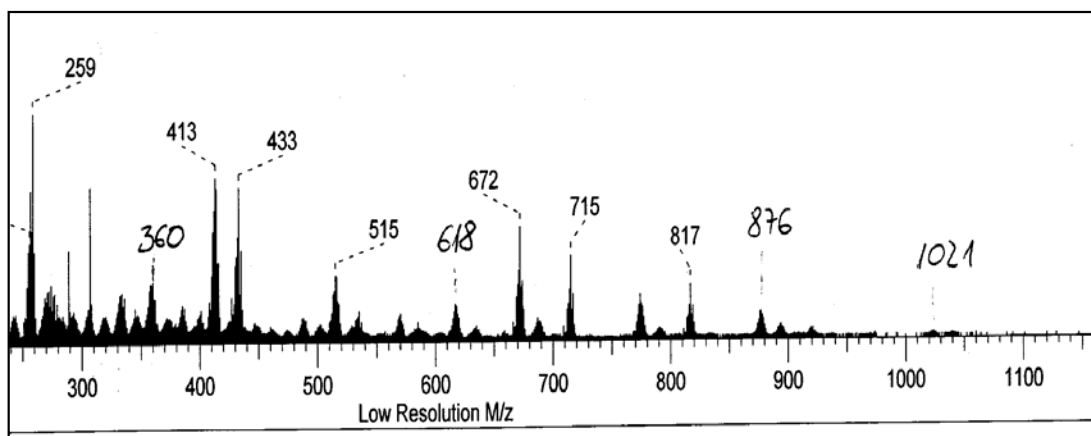
Für die Charakterisierung von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$  wurde das MALDI Massenspektrum verwendet. Das Massenspektrum in **Abbildung 3.67** zeigt Signale, die mit dem schrittweisen Verlust der  $\text{PF}_6$ -Gegenionen und der Abspaltung von 4,4'-Biquinazolin korrespondieren. Die entsprechenden Signale liegen bei  $m/z = 516$   $[\text{M}-\text{L}_1-2\text{PF}_6]^+$  (100 %),  $m/z = 774$   $[\text{M}-2\text{PF}_6]^+$  (30 %),  $m/z = 919$   $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$  (10 %), ( $\text{L}_1 = 4,4'$ -Biquinazolin).

## Kapitel 3

Für die Charakterisierung von  $cis$ -[Ru(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] wurde das MALDI-TOF Massenspektrum verwendet. Der Komplex enthält keine PF<sub>6</sub>-Gegenionen, aber der Komplex ist protonierbar, da der koordinierte Ligand noch freie, unkoordinierte Stickstoffe hat. Somit konnte das Molekülion bei  $m/z = 689$  [M+H]<sup>+</sup> mit 100 % relativer Intensität nachgewiesen werden, was in **Abbildung 3.69** dargestellt ist.



**Abbildung 3.66** Elektronenspray Ionisation Massenspektrum von [Ru(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.



**Abbildung 3.68** FAB Massenspektrum von [Ru(biq)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.



### 3.4 Elementanalytische Charakterisierung der Ru(II) Komplexe

Die Elementaranalyse ist eine Methode zur Bestimmung der in organischen und anorganischen Verbindungen enthaltenen Elemente. In den meisten organischen Stoffen sind dies neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor und Halogene, während in den anorganischen Stoffen alle übrigen Elemente gefunden werden. Unterschieden wird zwischen der blossen Bestimmung der Bestandteile (qualitativer Elementaranalyse) und der Bestimmung des prozentualen Gehalts der gefundenen Elemente (quantitative Elementaranalyse). Bei einer reinen Verbindung kann man aus dem prozentualen Gehalt der Elemente (bei bekannter Molekülmasse) ihre Summenformel bestimmen.

Diese Methode wurde auch für die Charakterisierung, beziehungsweise für die Bestimmung des prozentualen Gehalts von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in den Ru(II) Komplexen verwendet. Weil der koordinierte Ligand noch freie, unkoordinierte Stickstoffe hat, sind die Komplexe leicht protonierbar. Bei den Ru(II) Komplexen wurde in zwei Fällen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verwendet, um die Komplexe zu deprotonieren und in zwei anderen Fällen wurde  $\text{H}_2\text{O}$  nachgewiesen. Da wurden die protonierten Komplexe in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und eine Stunde mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  Zugabe gerührt. Dann erfolgte die Filtration, Umkristallisation mit Diethylether und das Produkt wurde im Hochvakuum für 48 h getrocknet (diese Methode wurde auch bei allen anderen Komplexen angewandt).

Bei der ersten Durchführung der Elementaranalyse von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$  und  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$  stimmten die gemessenen Werten nicht mit den berechneten überein, obwohl das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum auf sehr reine Proben hindeutete. So zeigten die ersten Berechnungen, dass die Komplexe noch 1.7 mol  $\text{HPF}_6$  beziehungsweise 2.3 mol  $\text{HPF}_6$  enthielten. Nach Deprotonierung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zeigte die Elementaranalyse eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$  bzw. mit 0.68 mol  $\text{HPF}_6$  pro  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ . In der Elementaranalyse von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$  und *cis*- $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$  zeigte sich, dass die Komplexe zumeist zwei Moleküle bzw. 3.5 Moleküle Kristallwasser enthielten. In **Tabellen 3.31 und 3.32** sind die Daten der Elementaranalyse gegeben.

Atom	Berechnet %	Gefunden %	Atom	Berechnet %	Gefunden %
C	44.96	44.58	C	43.30	43.37
H	2.72	2.66	H	2.45	2.48
N	11.65	11.43	N	12.02	12.04

**Tabelle 3.31** Elementaranalyse von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ , und  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2 \cdot 0.68 \text{HPF}_6$ .

Atom	Berechnet %	Gefunden %	Atom	Berechnet %	Gefunden %
C	47.97	47.92	C	51.14	51.15
H	2.85	3.00	H	3.62	3.15
N	13.98	14.17	N	14.90	14.55

**Tabelle 3.32** Elementaranalyse von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2] \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ .

### 3.5 Infrarotspektroskopische Charakterisierung der Ru(II) Komplexe

Molekülschwingungen und Molekülrotationen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Bei der Infrarotspektroskopie handelt es sich um ein physikalisches Analyseverfahren, welches infrarotes Licht zur quantitativen Bestimmung von bekannten Substanzen oder zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen verwendet.<sup>21</sup> Eine solche Messung wurde bei 4,4'-Biquinazolin und bei allen Ru(II) Komplexen durchgeführt. Aromatische Verbindungen zeigen in mehreren Bereichen charakteristische Absorptionen, an denen sie eindeutig erkannt werden können. Diese Signale finden sich in allen der vermessenen Ru(II) Komplexe. Zwischen  $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  sind alle Aryl-H Valenzschwingungen zu erkennen. Zwischen  $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  treten die C=C und C=N Valenzschwingungen auf. Diese zwei oder drei Banden stellen eine wertvolle Möglichkeit zu Identifizierung einer Verbindung dar. Auch Heteroaromaten zeigen diese Absorptionen. Zwischen  $900 - 680 \text{ cm}^{-1}$  kann man C-H Deformationsschwingungen erkennen. Im Bereich von  $833 - 825 \text{ cm}^{-1}$  erkennt man jeweils

die sehr ausgeprägten P-F-Schwingungen der Gegenionen. Ausserdem erkennt man über 3000  $\text{cm}^{-1}$  eine breite Bande, die auf Kristallwasser hinweist. Der diagnostische Wert der Banden bei 2000 – 1600 und unterhalb 900  $\text{cm}^{-1}$  wird oft dadurch gemindert, dass diese Banden nicht immer die einzigen und stärksten in diesen Regionen sind. So stören oberhalb von 1600  $\text{cm}^{-1}$  Carbonylgruppen und unterhalb von 900  $\text{cm}^{-1}$  Halogene, weshalb die Zuordnung mit Vorsicht behandelt werden sollte. In **Tabelle 3.33** sind alle Schwingungen und in **Abbildung 3.70** sind alle Infrarotspektren der Ru(II) Komplexe mit 4,4'-Biquinazolin als Ligand gegeben und es ist ersichtlich, dass ihre Schwingungen unterschiedliche Verschiebungen haben.

Molekül	Alle Schwingungen ( IR, fest, $\text{cm}^{-1}$ )
4,4'-Biquinazolin	3050 w, 1645 w, 1615 m, 1556 m, 1533 m, 1488 m, 1457 w, 1422 w, 1403 w, 1362 w, 1344 w, 1325 w, 1290 w, 1249 w, 1221 w, 1172 w, 1146 m, 1088 m, 1020 w, 954 m, 884 w, 869 w, 823 w, 790 w, 784 w, 770 m, 756 s, 709 w, 698 m, 661 m, 628 m.
[Ru(bipy) <sub>2</sub> (biq)][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	3093 w, 1604 w, 1558 w, 1450 w, 1419 m, 1365 w, 1242 w, 1172 w, 1103 w, 1041 w, 979 w, 879 w, 825 s, 756 s, 648 w, 594 m, 555 m.
[Ru(biq) <sub>2</sub> (bipy)][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	3656 w, 1812 w, 1566 w, 1357 s, 1242 w, 1103 m, 1049 s, 1002 s, 833 s, 763 w, 732 w, 671 w, 555 m.
[Ru(biq) <sub>3</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	3656 w, 1758 w, 1697 w, 1612 w, 1558 m, 1488 w, 1419 w, 1365 s, 1334 s, 1180 w, 1110 m, 1049 w, 825 s, 756 s, 678 w, 624 m, 555 s.
<i>cis</i> -[Ru(biq) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	3448 w, 3055 w, 1604 w, 1550 s, 1481 w, 1442 w, 1404 m, 1357 m, 1319 w, 1211 w, 1172 m, 1134 w, 1095 s, 1041 m, 1018 m, 972 w, 918 w, 879 m, 833 w, 756 w, 678 w, 648 w, 624 m, 594 m, 532 w.

**Tabelle 3.33** Infrarotspektroskopische Daten. Alle Schwingungen von 4,4'-Biquinazolin und der Ru(II) Komplexe sind dargestellt.

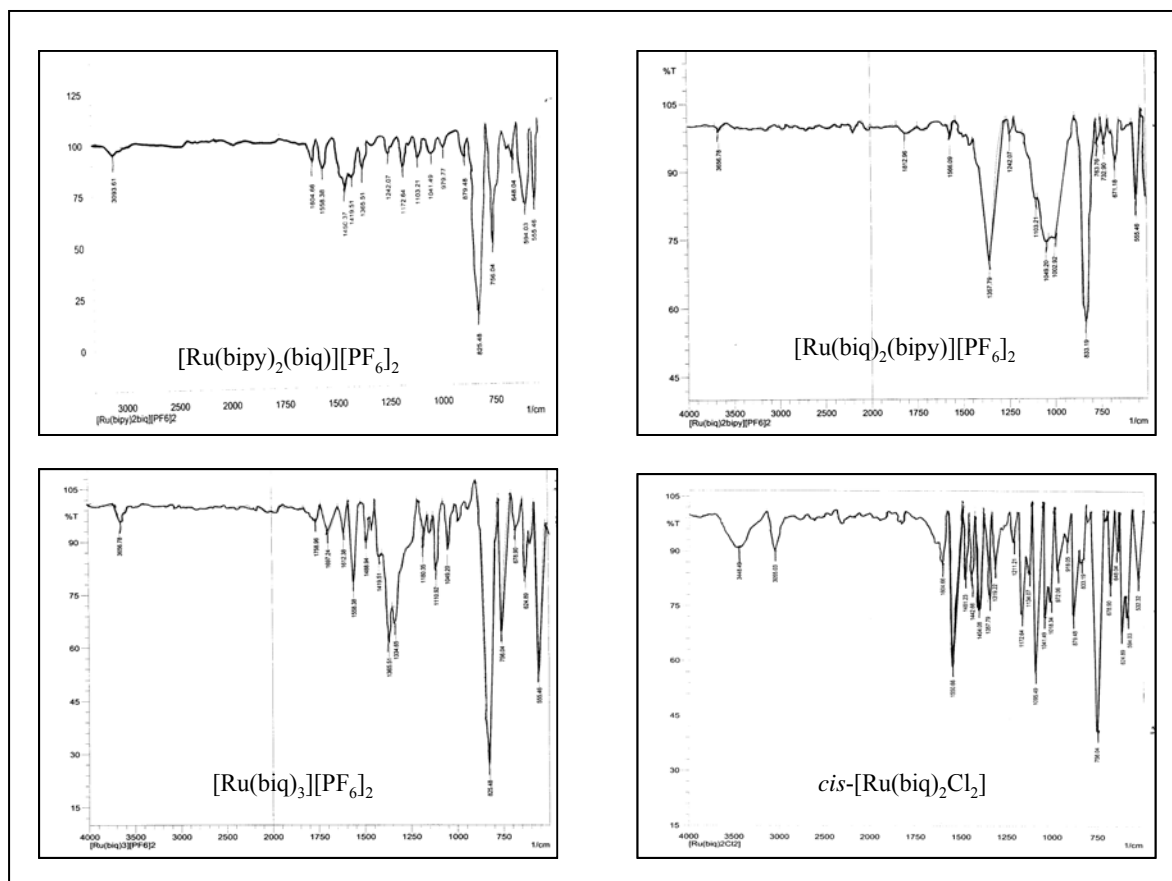


Abbildung 3.70 Infrarotspektren der Ru(II) Komplexe.

### 3.6 Elektrochemischen Eigenschaften der Ru(II) Komplexe

Die Zyklovoltammetrie oder zyklische Voltammetrie ist ein analytisches Verfahren, mit dem man rasch einen Überblick über verschiedene Elektrodenprozesse gewinnen kann. Dabei wird der Stromverlauf abhängig von der angelegten Spannung aufgezeichnet. Zu diesem Zweck wird an die Messelektrode in einer Lösung zuerst ein ansteigendes und anschließend ein abfallendes Potenzial angelegt (oder umgekehrt). Von diesem dreiecksförmigen Spannungsverlauf kommt der Name Dreieckspannungsmethode. Die Potentiale, bei denen der Verlauf wechselt, nennt man dementsprechend kathodisches beziehungsweise anodisches Umkehrpotenzial.<sup>23</sup>

In **Tabelle 3.34** sind die Elektrochemischen Redoxpotentiale und in den **Abbildungen 3.34-3.37** Zyklovoltammogramme von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$  und  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$  dargestellt. Aus den Zyklovoltammogrammen kann man

### Kapitel 3

schlussfolgern, dass alle oben erwähnten Ru(II) Komplexe elektrochemisch aktiv sind. Als Referenz wurde Ferrozen verwendet (entspricht also Null) und als Lösungsmittel CH<sub>3</sub>CN. Wir können innerhalb des positiven Bereichs des Potenzialfensters eine Oxidation bei allen Ru(II) Komplexen beobachten. Die Werte liegen bei +0.3 V für cis-[Ru(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], +1.03 V für [Ru(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, +1.16 V für [Ru(biq)<sub>2</sub>(bipy)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> und +1.59 V für [Ru(biq)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>. Das bedeutet, dass dem Komplex ein Elektron entnommen wird. Dieser Vorgang ist für alle Ru(II) Komplexe reversibel. Das bedeutet, dass diese Spezies keine chemischen Reaktionen eingeht, bevor sie auf dem Rückweg des Voltammogrammes wieder reduziert wird. Reversibilität zeichnet sich im Voltammogramm durch gleich grosse Signale für die Oxidation und Reduktion aus. Wenn man die elektronischen Eigenschaften des Ru(II) Komplexes analysiert, kann man schlussfolgern, dass die Entnahme des Elektrons aus Orbitalen erfolgt, welche starken Ru-Charakter haben. Also handelt es sich dabei um eine metallzentrierte Oxidation und die Oxidation entspricht der Reaktion Ru(II) zu Ru(III). Innerhalb des negativen Bereichs des Potentialfensters beobachtet man bei allen Ru(II) Komplexen idealerweise mehrere Signale, die der sukzessiven Reduktion der Komplexe entsprechen. Das heisst, dem Komplex werden Elektronen zugeführt. Im Gegensatz zur Oxidation ordnet man die Reduktion den Liganden zu. Die freien Orbitale, die zusätzliche Elektronen aufnehmen, haben starken Ligandencharakter. Man kann sagen, dass bei den Reduktionsprozessen des Komplexes die Liganden Elektronen aufnehmen.

Verbindung	Ox.	Red.					
[Ru(biq) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	+ 0.30	- 0.81	- 0.99	- 1.50	- 1.66		
[Ru(bipy) <sub>2</sub> (biq)][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	+ 1.03	- 0.76	- 1.25	- 2.00	- 2.29	- 2.86	
[Ru(biq) <sub>2</sub> (bipy)][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	+ 1.16	- 0.68	- 0.85	- 1.34	- 1.56	- 2.41	
[Ru(biq) <sub>3</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	+ 1.59	- 0.62	- 0.75	- 0.97	- 1.36	- 1.63	- 2.02

**Tabellen 3.34** Elektrochemische Redoxpotentiale von Ru(II) Komplexen, vs Fc/Fc<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>CN.



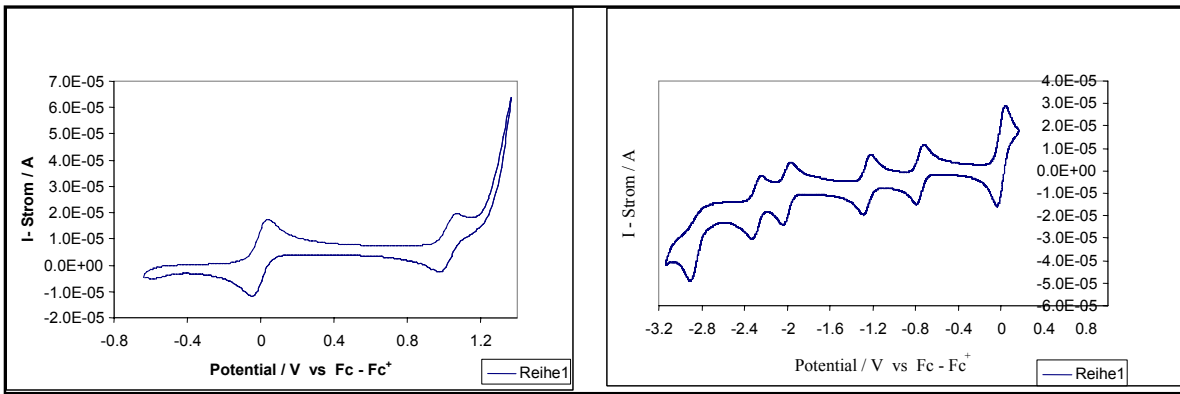


Abbildung 3.71 Redoxpotentiale von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

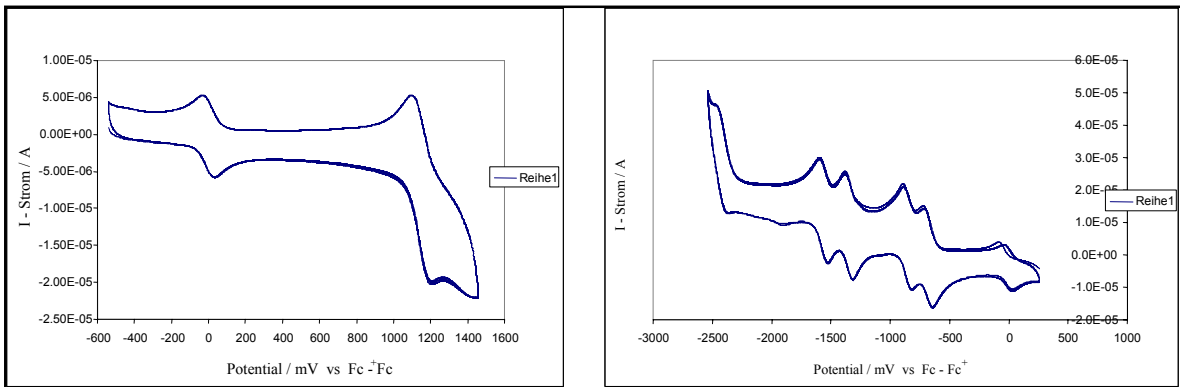


Abbildung 3.72 Redoxpotentiale von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

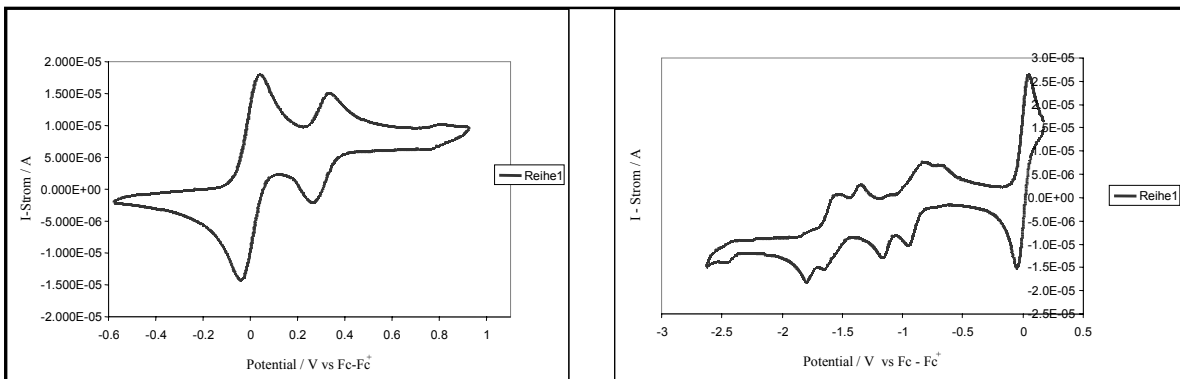


Abbildung 3.73 Redoxpotentiale von  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

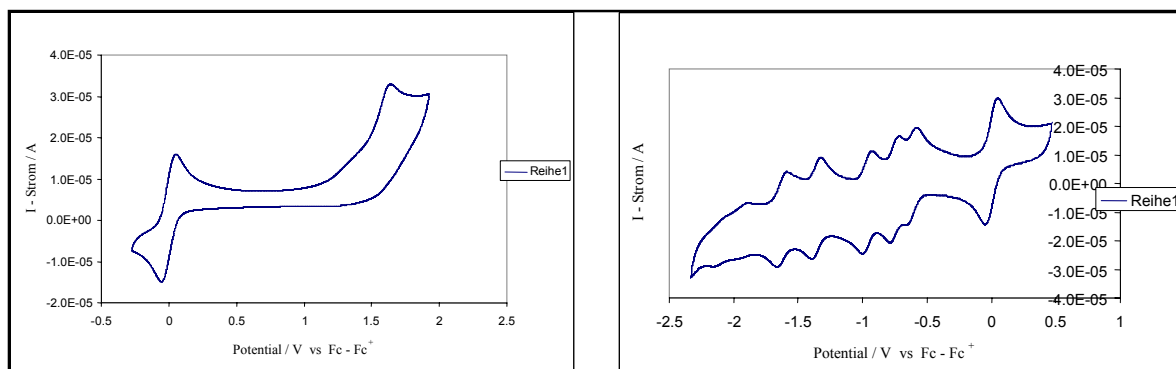


Abbildung 3.74 Redoxpotentiale von  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

### 3.7 Absorptionsspektroskopische Charakterisierung der Ru(II) Komplexe

Viele chemische Komplexe sind aufgrund der sogenannten Charge-Transfer-Absorption farbig. Diese Charge-Transfer-Absorption ist die Absorption eines Lichtquants definierter Wellenlänge aus dem elektromagnetischen Spektrum. Diese Energie wird dazu gebraucht, um Elektronen innerhalb der Komplexpartner zu verschieben. Nach der Orbital-Theorie besitzen die unterschiedlichen Orbitale auch unterschiedlichen Energien. Um ein Elektron von einem Energieniveau in ein anderes zu heben wird Energie benötigt.<sup>24</sup> Bei Übergangsmetall-Komplexe gibt es 4 Typen von Energieübergängen.<sup>25,26</sup>

*Metal Ligand Charge Transfer (MLCT)*: Ein Elektron aus einem d-Orbital des Metalls wird in ein leeres  $\pi^*$ -Orbital übertragen.

*Ligand Metal Charge Transfer (LMCT)*: Ein Elektron aus einem  $\pi$ -Orbital des Liganden wird in ein leeres d-Orbital des Metalls übertragen.

*Metal Centered (MC) = Metallzentrierte Übergänge*: Ein Elektron wird innerhalb der d-Orbitale des Metalls angeregt.

*Ligand Centered (LC) = Ligandenzentrierte Übergänge*: Ein Elektron wird von einem  $\pi$ -Orbital in ein  $\pi^*$ -Orbital des Liganden angehoben.

Absorptionsdaten und Absorptionsspektren für alle vier Ru(II) Komplexe sind in **Tabelle 3.35** und in **Abbildung 3.75** dargestellt. Charakteristisch sind zwei Übergänge im UV und schwächere Absorptionen im sichtbaren Bereich des Spektrums. Die Absorptionsspektren wurden in Acetonitril aufgenommen. Die Hochenergieübergänge sind ligandzentriert (LC). Sie erscheinen zwischen 210 – 391 nm bei allen Ru(II) Komplexe und werden dem  $\pi$ - $\pi^*$  Übergang des 4,4'-Biquinazolins und des 2,2'-Bipyridins und dem  $\pi$ - $\pi^*$  Übergang des

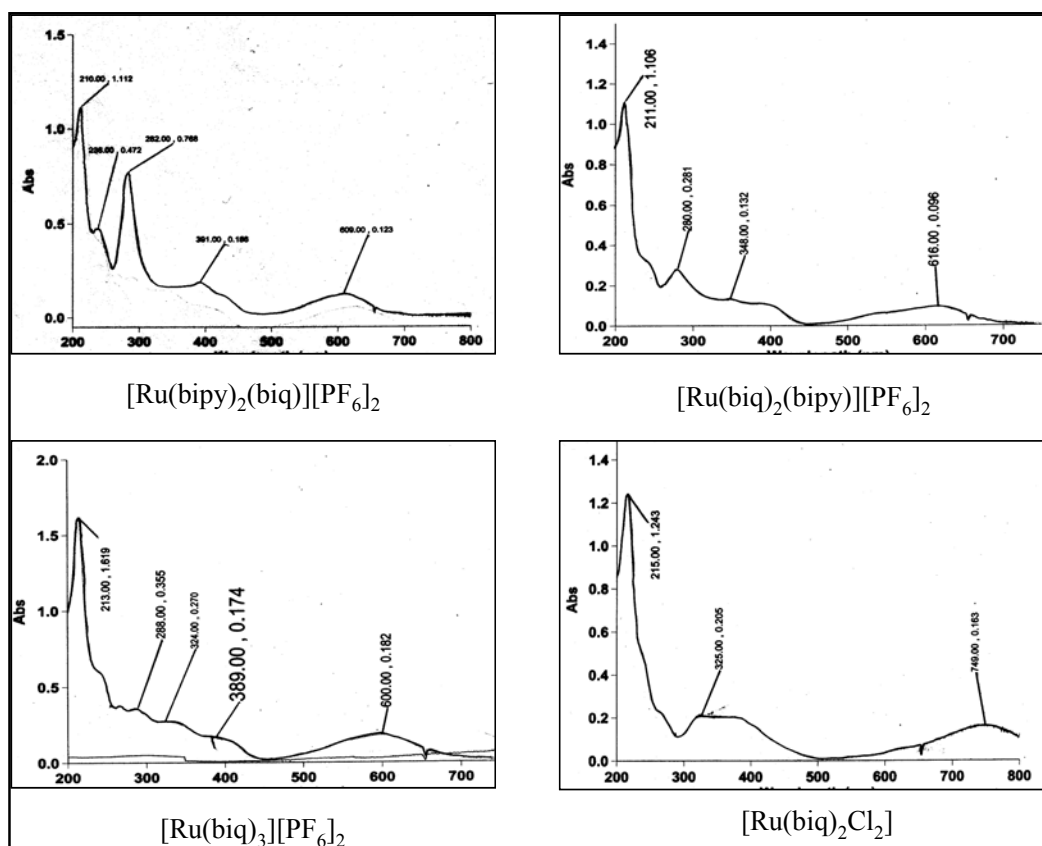
konjugierten  $\pi$ -Systems zugeordnet. Bei den Ru(II) Komplexe waren auch noch schwächere Energiebanden zu sehen, die den  $n - \pi^*$  Übergängen der nichtbindenden oder freien äusseren Elektronen des 4,4'-Biquinazolins zugeordnet wurden. Im sichtbaren Bereich wurden alle erlaubten MLCT Übergänge beobachtet, in welchen Elektronen aus den d-Orbitalen des Metalls in ungefüllte  $\pi^*$ -Orbitale des Liganden angehoben werden.  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$  – (grüne Komplementärfarbe),  $[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$  – (blaue Komplementärfarbe),  $[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$  – (blaue Komplementärfarbe) haben fast identische Absorptionsbanden, die zwischen 600 –616 nm liegen. Nur  $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{Cl}_2]$  - (grüne Komplementärfarbe) bildet hier eine Ausnahme, welcher wegen dem Einfluss der koordinierten Cl-Atomen bei 749 nm absorbiert. Alle diese Komplexe fluoreszieren nicht.

$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ ( $1.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ )	$\lambda$ -Wellenlänge (nm)	$\epsilon$ -Exktinktionskoeffizient
MLCT	609.00	12300
$\pi - \pi^*, n - \pi^*$	391.00	18600
	282.00	76800
	238.00	47200
	210.00	111200

$[\text{Ru}(\text{biq})_2(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ ( $1.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ )	$\lambda$ -Wellenlänge (nm)	$\epsilon$ -Exktinktionskoeffizient
MLCT	616.00	9600
$\pi - \pi^*, n - \pi^*$	348.00	13200
	280.00	28100
	240.50 (Sch.)	31400
	211.00	110600

$[\text{Ru}(\text{biq})_3][\text{PF}_6]_2$ ( $1.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ )	$\lambda$ -Wellenlänge (nm)	$\epsilon$ -Exktinktionskoeffizient
MLCT	600.00	18200
$\pi - \pi^*, n - \pi^*$	389.00	17400
	324.00	27000
	288.00	35500
	240.22 (Sch.)	61200
	213.00	161900

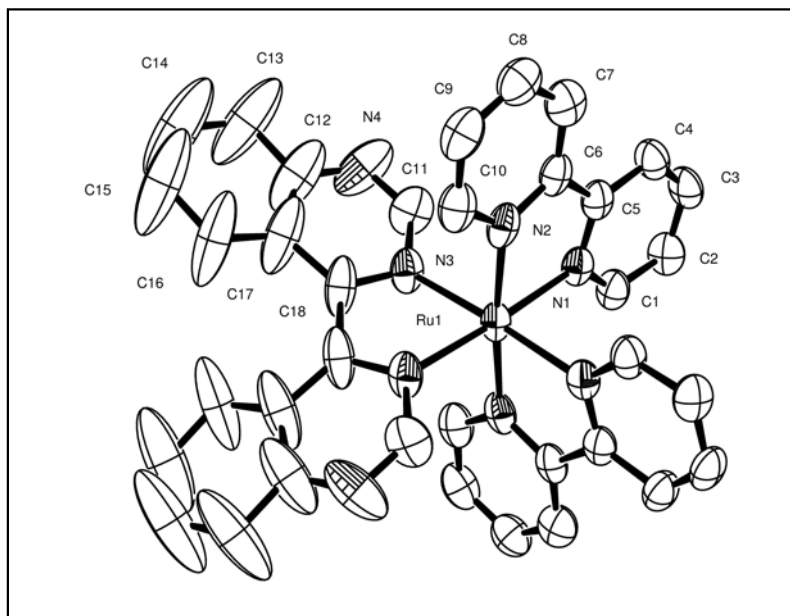
[Ru(biq) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (1.00 · 10 <sup>-5</sup> M)	λ -Wellenlänge (nm)	ε -Exktinktionskoeffizient
MLCT	749.00	16300
π - π <sup>*</sup> , n - π <sup>*</sup>	325.00	20500
	215.00	124300

 Tabelle 3.35 Absorptionsdaten von Ru(II) Komplexen, CH<sub>3</sub>CN.

 Abbildung 3.75 Absorptionsspektren von Ru(II) Komplexen in CH<sub>3</sub>CN.

### 3.8 Kristallstrukturanalyse von [Ru(bipy)<sub>2</sub>biq][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>

Das Kation mit der PA Struktur ergab einen Kristall mit der Stöchiometrie [Ru(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·5/3Cl<sub>1/3</sub>·2MeCN. Nichtmarkierte Atome waren durch symmetrischen Operator 46 (x+1, -y+1, +z+1/2) erzeugt und bestimmt. Die kristallographischen Daten sind in **Anhang 2** gegeben. Wasserstoffatome wurden der Anschaulichkeit wegen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Ru1-N1 2.052(4), Ru1-N2 2.049(5), N1-Ru1-N1A 84.1 (2), N1-Ru1-N2 79.12 (18), N1A-Ru1-N2 96.35 (18), N2-Ru1-N2A 174.0 (2),

N1-Ru1-N3 99.76 (16), N1A-Ru1-N3 176.13 (17), N2-Ru1-N3 84.53 (19), N2A-Ru1-N3 100.26 (19), N3-Ru1-N3A 76.4 (3). **Abbildung 3.76.**



**Abbildung 3.76** Eine ORTP Darstellung von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ .

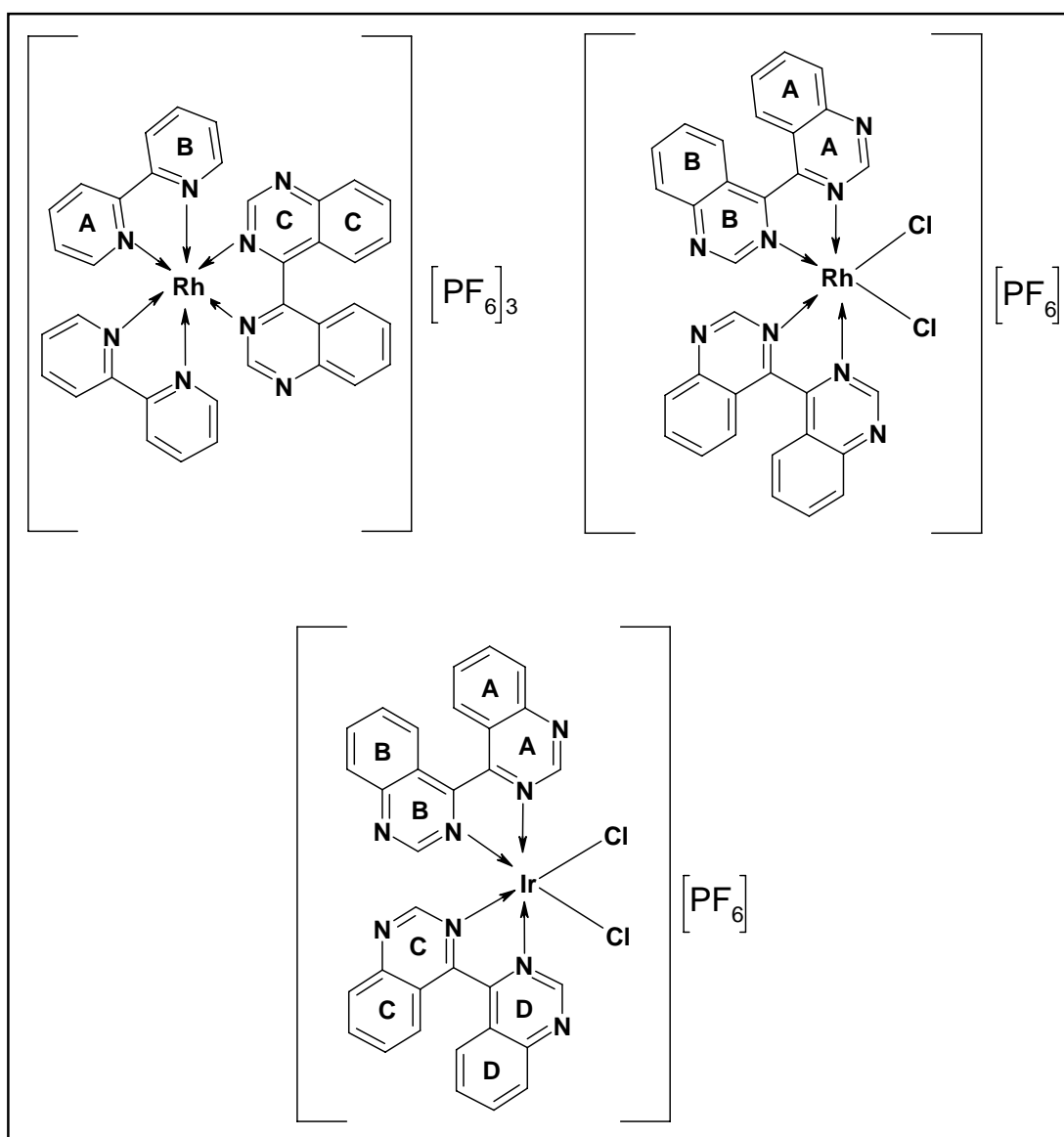
Der feste grüne Stoff, der aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei langsamer Diffusion aus Diethylether umkristallisiert wurde, ergab einen tiefvioletten dichronischen Kristall mit der Stöchiometrie  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{biq}][\text{PF}_6]_{5/3}\text{Cl}_{1/3}\cdot 2\text{MeCN}$ . Die Kristallstruktur enthüllte, dass der ausgewählte Kristall nur eines der beiden vorgeschlagenen Hauptenantiomere ( $\text{P}\Lambda/\text{M}\Delta$ ) enthält, nämlich das Enantiomer ( $\text{P}\Lambda$ ). Die spontane Auftrennung in  $\text{P}\Lambda$  und  $\text{M}\Delta$  Enantiomer hat nach Kristallisation stattgefunden. Es gibt kurze Abstände zwischen  $\text{H}^{\text{B}6}$  und  $\text{H}^{\text{A}2}$  (3.636 Å) sowie zwischen  $\text{H}^{\text{B}6}$  und  $\text{H}^{\text{C}6}$  (3.542 Å) als auch zwischen  $\text{H}^{\text{C}6}$  und  $\text{H}^{\text{A}2}$  (3.685 Å), was auch im NOESY-Spektrum gesehen werden kann. Die Bindungslängen innerhalb der Koordinationssphäre sind so erwartet worden. Die Ru-N Bindungen des Bipyridin Liganden sind aussergewöhnlich ähnlich zu denjenigen des Biquinazolin Liganden. 4,4'-Biquinazolin ist um die Bindung C18-C18A mit einem planaren Winkel von  $35.1^\circ$  gegen die mittlere Ebene des Ringes A verdreht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Wechselwirkungen zwischen dem  $\text{H}^5$  und dem symmetrischen  $\text{H}^{5'}$  minimiert werden (es wurde ein Abstand von 2.380 Å gemessen). Der heterozyklische Ring des 4,4'-Biquinazolins ist im Komplex etwas verdreht, was hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, dass das C18 Atom 0.337 Å ausserhalb der mittleren Ebene liegt, welche durch die 6 Ringatome gebildet wird. Für die anderen Ru(II) Komplexe konnten keine Kristalle isoliert werden.

### 3.9 Referenzen

- <sup>1</sup> U. M. Palanisamy, R. Venugopal, P. Mallayan, Th., Reji, G. U. Kulkarni, *Inorganica Chimica Acta*, **359**(14), 2006, 4601.
- <sup>2</sup> Zh. Ming, R. P. Gilles, R. Jacques, *Inorganic Chemistry*, **44**(23), 2005, 8317.
- <sup>3</sup> P. Katja, Th. Mukundan, *Macromolecules*, **36**(6), 2003, 1779.
- <sup>4</sup> K. Fujishima, A. Fukuoka, A. Yamagishi, S. Inagaki, Y. Fukushima, M. Ichikawa, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **166**(2), 2001, 211.
- <sup>5</sup> V. P. Kazakov, V. N. Yakovlev, G. Y. Maistrenko, A. D. Karavaev, A. I. Voloshin, *Russian Chemical Bulletin*, **48**(4), 1999, 801.
- <sup>6</sup> L. Jerome, T. Sonya, J. J. Jodry, *Chemical Communications*, **16**, 1998, (16), 1733.
- <sup>7</sup> H. Horst, R. Klaus, K. Helmut, V. Arnd, *Inorganica Chimica Acta*, **211**(1), 1993, 117.
- <sup>8</sup> U. C. Sarma, S. C. Sarker, B. C. Paul, R. K. Poddar, *Inorganica Chimica Acta*, **173**(2), 1990, 195.
- <sup>9</sup> A. Edmond, H. Abdulrazzak, C. J. Claude, S. J. Pierre, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry*, **6**, 1990, 1841.
- <sup>10</sup> A. Fahad, P. G. Pierre, *Journal of Combinatorial Chemistry*, **7**(6), 2005, 820.
- <sup>11</sup> C. Yutao, L. D. Nam, Z. Changgua, M. J. Hyo, K. B. Hyo, Z. Dechun, *Synthetic Metals*, **145**(2-3), 2004, 259.
- <sup>12</sup> W. Peng, Z. Guoyi, *Fenxi Ceshi Xuebao*, **18**(4), 1999, 29.
- <sup>13</sup> W. Peng, Z. Guo-Yi, *Chemical Research in Chinese Universities*, **15**(1), 1999, 79.
- <sup>14</sup> R. J. Todd, Pellegrini, A. Paul, A. Janice, J. C. Peter, K. F. Richard, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **11**, 1998, 1677.
- <sup>15</sup> K. Ralf, R. Nikolaus, *Zeitschrift für Naturforschung, B: Chemical Sciences*, **50**(7), 1995, 1115.
- <sup>16</sup> D. S. C. Black, G. B. Deacon, N. C. Thomas, *Inorganica Chimica Acta*, **65**(3), 1982, 75.
- <sup>17</sup> A. H. A. Tinnemans, K. Timmer, M. Reinten, J. G. Kraaijkamp, A. H. Alberts, J. G. M. Van der Linden, J. E. J. Schmitz, A. A. Saaman, *Inorganic Chemistry*, **20**(11), 1981, 3698.
- <sup>18</sup> G. A. Crosby, W. H. Elfring, *Journal of Physical Chemistry*, **80**(20), 1976, 2206.
- <sup>19</sup> J. D. Birchall, T. D. O'Donoghue, J. R. Wood, *Inorg. Chem. Acta*, 1979, **37**, 461.
- <sup>20</sup> I. P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 204.
- <sup>21</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektr. Method. in Organ. Chem.*, Thieme Verlag, **6**, 2002.
- <sup>22</sup> J. Liebig, *Anleitung zur Analyse organischer Körper*, Vieweg Verlag, 1837.
- <sup>23</sup> D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer Verlag, **4** Auflage, 1992, 606.
- <sup>24</sup> J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, **2** Auflage, 1995, 531.
- <sup>25</sup> R.J. Watts, *J. Chem. Ed.*, 1983, **60**, 834.
- <sup>26</sup> I. Poleschak, *Dissertation - Basel*, 2001, 36.

## Kapitel 4 Synthese von Rhodium(III)- und Iridium(III) Komplexen mit atropisomerem 4,4'-Biquinazolin

Dieses Kapitel behandelt die Synthese und Charakterisierung von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$ , *cis*- $[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$  und *cis*- $[\text{Ir}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$  sowie den atropisomeren Einfluss von 4,4'-Biquinazolin auf diese Komplexe. Zudem wurde versucht, eine Serie von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_n(\text{biq})_{3-n}]^{3+}$  und  $[\text{Ir}(\text{bipy})_n(\text{biq})_{3-n}]^{3+}$  Komplexen herzustellen. Sehr viele solcher homo- und heteroleptische Rh(III) <sup>1-10</sup> und Ir(III) <sup>11-17</sup> Komplexe sind bis jetzt bekannt. Die Komplexe, die in diesem Kapitel untersucht werden sollen, sind in **Abbildung 4.1** dargestellt.

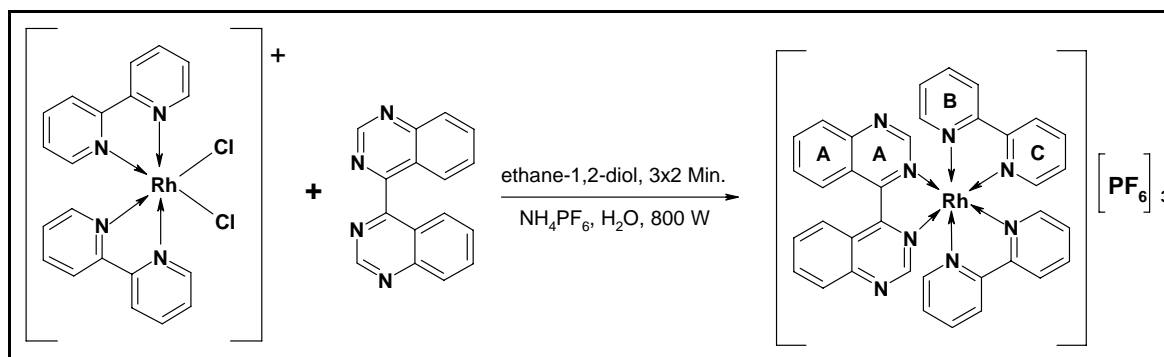


**Abbildung 4.1** Die Komplexe, die in diesem Kapitel diskutiert werden.

Durch NMR Spektren wurde das Auftreten von Enantiomeren- bzw. Diastereomerenpaare dieser Komplexe (durch den atropisomeren Einfluss von 4,4'-Biquinazolin verursacht) bestätigt und alle Protonen in den heteroaromatischen Ringen der Rh(III)- und Ir(III)-Komplexe konnten zugeordnet werden. Die  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$  und *cis*- $[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$  Komplexe sind protoniert, was auch deren Signale beeinflusst. Bei der Herstellung der oben erwähnten Komplexe wurden zwei verschiedene Synthesemethoden verwendet: Darstellung in der Mikrowelle und unter Rückfluss. Bei der Synthese dieser Komplexe stellte sich die Mikrowellenmethode als sehr erfolgreich und vorteilhaft heraus. Für die in geringen Ausbeuten synthetisierten Rh(III)- und Ir(III)-Komplexe wurden beide Synthesemethoden verwendet. In beiden Fällen wurde Ethan-1,2-diol, DMF und  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel verwendet und in einigen Fällen wurde auch  $\text{AgBF}_4$  verwendet, um die Rh-Cl bzw. Ir-Cl Bindung zu brechen.

### 4.1 Synthese von Rh(III)- und Ir(III)-Komplexe

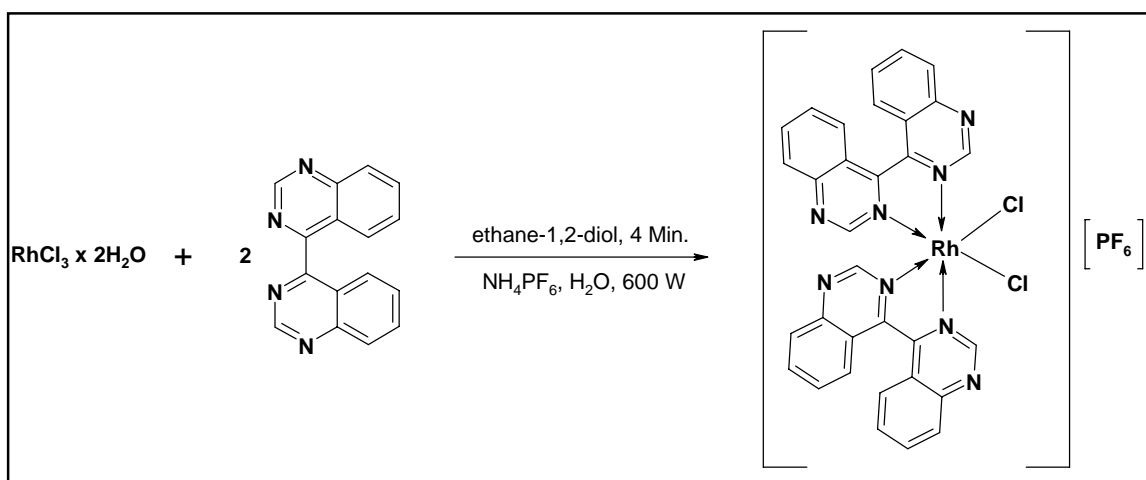
Um den  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$  Komplex zu synthetisieren, wurde die Mikrowellenreaktion mit jeweils einem Äquivalent 4,4'-Biquinazolin und  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$  3x2 Minuten lang in Ethan-1,2-diol bei 800 Watt durchgeführt. Durch Wasserzugabe und Fällung mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  konnte ein oranges Pulver isoliert werden. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , MeCN - gesättigte wässrige  $\text{KNO}_3$  -  $\text{H}_2\text{O}$ , 7 : 1 : 0.5) gereinigt, was zu einer 12%-igen Ausbeute führte. Der Komplex ist in  $\text{CH}_3\text{CN}$  und Aceton sehr gut löslich und mehr als einen Tag stabil (**Abbildung 4.2**).



**Abbildung 4.2** Synthese von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$ .



Bei der Herstellung von  $[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$  wurden zwei Äquivalente 4,4'-Biquinazolin mit einem Äquivalent  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt. Nach vier Minuten Mikrowellenreaktion, in Ethane-1,2-diol bei 600 Watt, konnte das Produkt erhalten werden. Durch Wasserzugabe und Fällung mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  konnte auch hier ein oranges Pulver isoliert werden. Das Rohprodukt wurde in Acetonitril gelöst, durch Celite tropfenweise filtriert und durch Zugabe von Diethylether umkristallisiert. Man erhielt eine 14%-ige Ausbeute. Das Produkt ist in Aceton und Acetonitril löslich und bei Raumtemperatur für zehn Stunden stabil, bei höherer Temperatur zersetzt sich das Produkt aber (**Abbildung 4.3**).



**Abbildung 4.3** Synthese von  $[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$ .

Bei der Herstellung von  $[\text{Ir}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$  wurden zwei Äquivalente 4,4'-Biquinazolin mit einem Äquivalent  $\text{IrCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt. Nach zwanzig Minuten Mikrowellenreaktion in Ethan-1,2-diol bei 500 W, konnte man ein Rohprodukt isolieren. Durch Wasserzugabe und Fällung mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  konnte auch hier zuerst ein grünes Pulver isoliert werden. Das Rohprodukt wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , MeCN - gesättigte wässrige  $\text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , 9 : 0.5 : 0.5) gereinigt, was zu einem dunkelbraunen Pulver mit 87% Ausbeute führte (**Abbildung 4.4**).

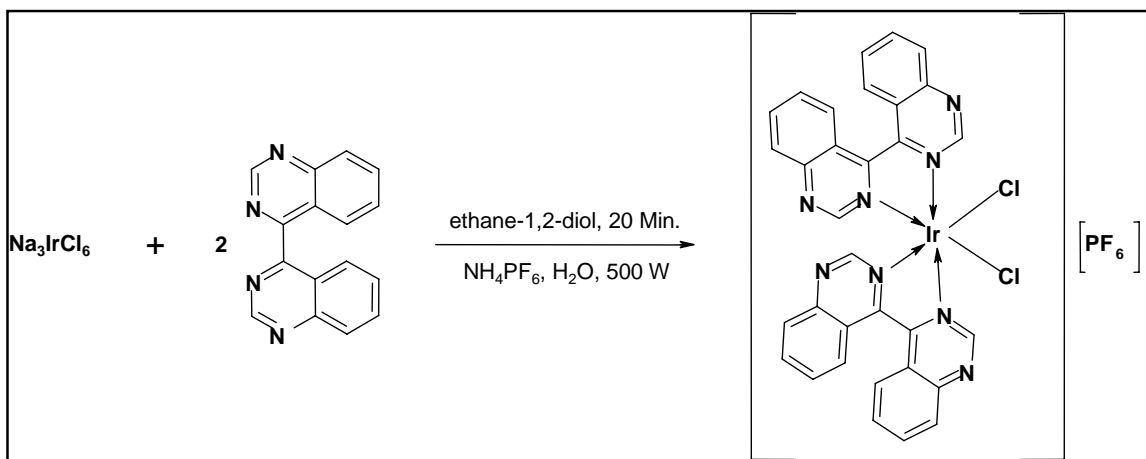


Abbildung 4.4 Synthese von  $[\text{Ir}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$ .

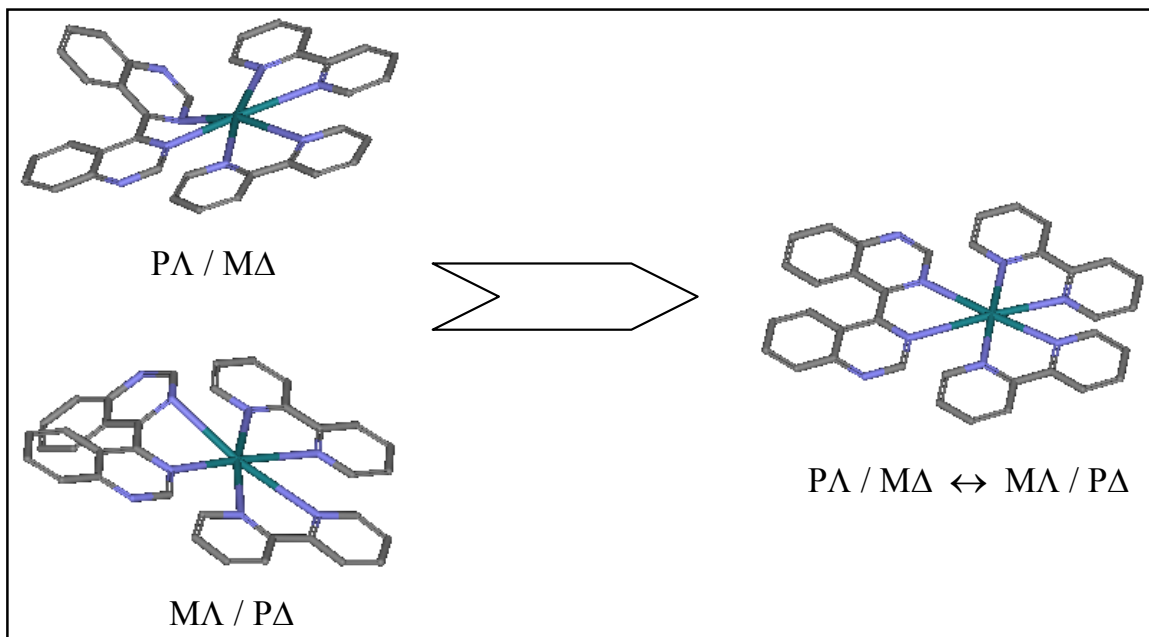
## 4.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierung der chiralen Rh(III)- und Ir(III)-Komplexe

Sowohl die Rh(III)-Komplexe als auch die Ir(III)-Komplexe wurden vollständig charakterisiert und die Zuordnung der Signale erfolgte mittels  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY, HMQC, HMBC und NOSY Spektroskopie. Bei diesen chiralen Komplexen konnten alle Spinsysteme der Enantiomerenpaare bzw. der Diastereomerenpaare bestimmt werden. Die NMR Spektren der Rh(III)- und Ir(III)-Komplexen wurden bei hoher und tiefer Temperatur aufgenommen, um das Auftreten von Enantiomerenpaare bzw. von Diastereomerenpaare (durch den atropisomeren Einfluss von 4,4'-Biquinazolin verursacht) zu beweisen.

### 4.2.1 NMR-Spektroskopische Charakterisierung des chiralen Komplexes $[\text{Rh}(\text{bipy})_2\text{biq}][\text{PF}_6]_3$

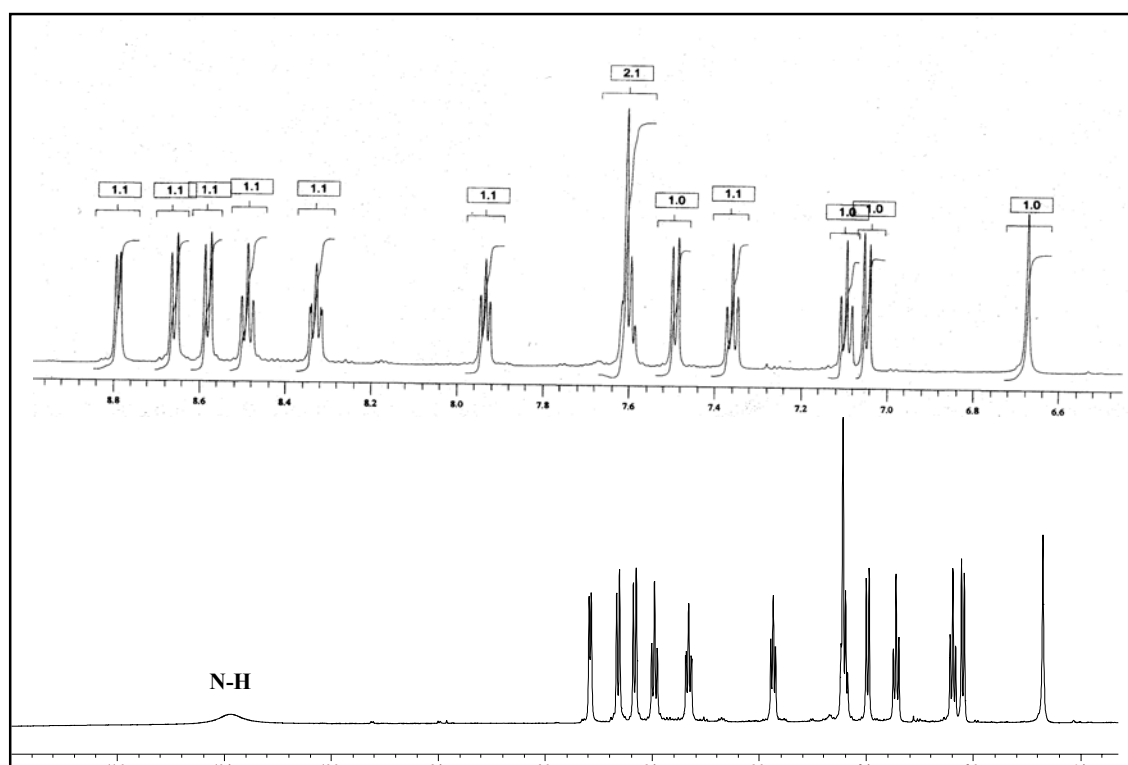
In Kapitel drei wurde gezeigt, dass  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$  bei 245 K die  $^1\text{H}$  NMR Signale beider Diastereomeren aufweist. Bei höherer Temperatur kann die sterische Hinderung zwischen den  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^{5'}$  Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins überwunden werden und man beobachtete eine schnelle Umwandlung (oder einen schnellen Protonenaustausch) von einem Diastereoisomer in das andere Diastereoisomer ( $\text{P}\Lambda/\text{M}\Delta \leftrightarrow \text{M}\Lambda/\text{P}\Delta$ ). Die Umwandlung (oder der Protonenaustausch) wird so schnell stattfinden, dass man ab einer bestimmten Temperatur ein mittleres Signal für alle Diastereomere erwartet. Für

$[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$  musste die Temperatur lediglich auf Raumtemperatur erhöht werden, um das Gleichgewicht zwischen den Diastereomeren zu beobachten (**Abbildung 4.5**).



**Abbildung 4.5** Umwandlung der beiden Diastereomere zu einem durchschnittlichen Zustand bei Raumtemperatur.

Bei Raumtemperatur erwartet man demnach insgesamt dreizehn Signale. **Abbildung 4.6** zeigt das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$  und seiner protonierten Form bei Raumtemperatur. Die Integration der einzelnen chemischen Verschiebungen stimmt mit unseren Erwartungen überein. Bei Ru(II)-Komplexen ist das Singulett der  $\text{H}^2$ -Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolin tieffeldverschoben, bei  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2\text{biq}][\text{PF}_6]_3$  findet man das  $\text{H}^2$  Proton hochfeldverschoben (6.67 ppm). Die Ladung von  $\text{Rh}^{3+}$  oder die Protonierung des Komplexes könnte einen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen haben. Der protonierte Komplex  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2\text{biq}][\text{PF}_6]_3$  hat ein Singulett bei 10.47 ppm, welches für protonierte Stickstoffatome charakteristisch ist. Die Elementaranalyse legte den Schluss nahe, dass der Komplex durch Wasser protoniert sein könnte. Dieses protonierte Stickstoffatom war sehr hilfreich bei der Zuordnung der Atome in den Ringen während der Messung des NOSTY-Spektrums.



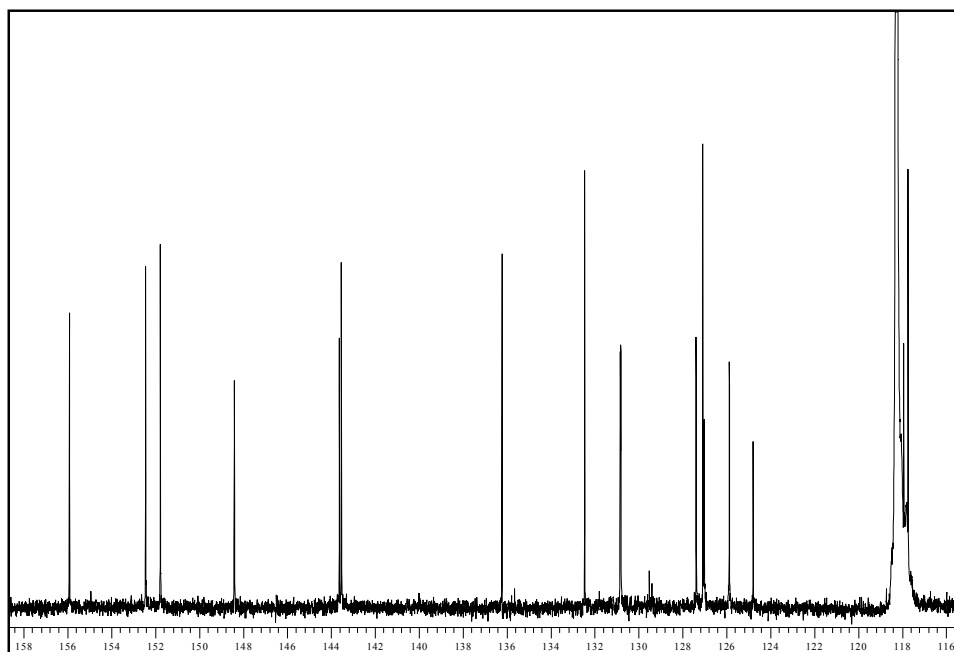
**Abbildung 4.6**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (600 MHz) von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und seiner protonierten Form in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei Raumtemperatur.

Die chemischen (600 MHz) Verschiebungen der Protonen aller Diastereomerenpaare, die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, sind in **Tabelle 4.1** wiedergegeben. Mittels  $^{13}\text{C}$ , COSY, HMQC, HMBC und NOSY Spektren konnten fast alle Resonanzen einzelnen Wasserstoffatomen zugeordnet werden.

$[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\delta/\text{ppm}$ – chemische Verschiebungen
alle Diastereoisomere	8.79 (d, 2H, $J$ 5.70 Hz, $\text{H}^{\text{B}6}$ ), 8.66 (d, 2H, $J$ 78.23 Hz, $\text{H}^{\text{B}3}$ ), 8.58 (d, 2H, $J$ 8.13 Hz, $\text{H}^{\text{A}3}$ ), 8.49 (td, 2H, $J$ 1.38, 7.90 Hz, $\text{H}^{\text{B}5}$ ), 8.33 (ddd, 2H, $J$ 2.07, 7.15, 8.21 Hz, $\text{H}^{\text{A}4}$ ), 7.93 (ddd, 2H, $J$ 1.35, 5.75, 7.23 Hz, $\text{H}^{\text{B}4}$ ), 7.61 (m, 2H, $\text{H}^{\text{A}6}$ ), 7.59 (m, 2H, $\text{H}^{\text{A}5}$ ), 7.49 (dd, 2H, $J$ 1.05, 8.12 Hz, $\text{H}^{\text{C}8}$ ), 7.36 (td, 2H, $J$ 1.26, 8.10 Hz, $\text{H}^{\text{C}6}$ ), 7.09 (td, 2H, $J$ 1.14, 8.42 Hz, $\text{H}^{\text{C}7}$ ), 7.04 (dd, 2H, $J$ 0.84, 8.10 Hz, $\text{H}^{\text{C}5}$ ), 6.67 (s, 2H, $\text{H}^{\text{C}2}$ ).

**Tabelle 4.1**  $^1\text{H}$  NMR chemische Verschiebungen von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2\text{biq}][\text{PF}_6]_3$ , RT.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , Raumtemperatur) erwartete man achtzehn Signale, beobachtet wurden jedoch lediglich siebzehn. Zwei Signale sind zusammengefallen. In **Abbildung 4.7** ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum gezeigt in **Tabelle 4.2** sind die chemischen Verschiebungen sowie die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Atomkernen zusammengefasst.



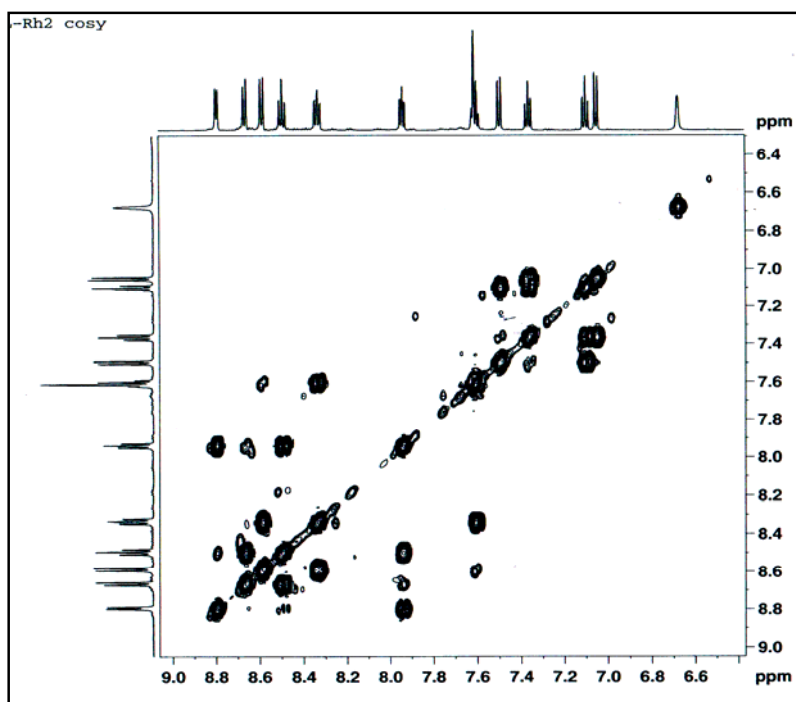
**Abbildung 4.7**  $^{13}\text{C}$  NMR (500MHz) chemische Verschiebungen von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , RT.

$[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$	$\delta/\text{ppm}$ – chemische Verschiebungen
Alle Diastereomerenpaare	155.92 (2x) ( $\text{C}^{\text{B}2}$ , $\text{C}^{\text{A}2}$ ), 152.45 ( $\text{C}^{\text{A}6}$ ), 151.78 ( $\text{C}^{\text{B}2}$ ), 148.40 ( $\text{C}^{\text{C}2}$ ), 143.62 ( $\text{C}^{\text{A}5}$ ), 143.53 ( $\text{C}^{\text{B}4}$ ), 136.22 ( $\text{C}^{\text{C}4\text{c}}$ ), 132.45 ( $\text{C}^{\text{C}6}$ ), 130.83 ( $\text{C}^{\text{B}5}$ ), 130.81 ( $\text{C}^{\text{A}4}$ ), 127.38 ( $\text{C}^{\text{A}3}$ ), 127.07 ( $\text{C}^{\text{C}7}$ ), 127.01 ( $\text{C}^{\text{B}3}$ ), 125.87 ( $\text{C}^{\text{C}8}$ ), 124.78 ( $\text{C}^{\text{C}8\text{c}}$ ), 117.93 ( $\text{C}^{\text{C}5}$ ), 117.73 ( $\text{C}^{\text{C}4}$ ).

**Tabelle 4.2**  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$ , RT.

Mit Hilfe des 2D-COSY Spektrums (**Abbildung 4.8**, bei Raumtemperatur) von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$  wurde die Kopplungen der Protonen und die Zuordnung einzelner Signale erhalten. Im COSY Spektrum sind die Kopplungen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins ersichtlich und zwar von 7.04 ( $\text{H}^{\text{C}8}$ ) zu 7.36 ( $\text{H}^{\text{C}7}$ ), von 7.36 ( $\text{H}^{\text{C}7}$ ) zu 7.09 ( $\text{H}^{\text{C}6}$ )

und von 7.09 (H<sup>C6</sup>) zu 7.49 (H<sup>C5</sup>). In **Tabelle 4.3** sind Kopplungen aller <sup>1</sup>H-Protonen gegeben, welche innerhalb des koordinierten 4,4'-Biquinazolins und des 2,2'-Bipyridins stattfinden.



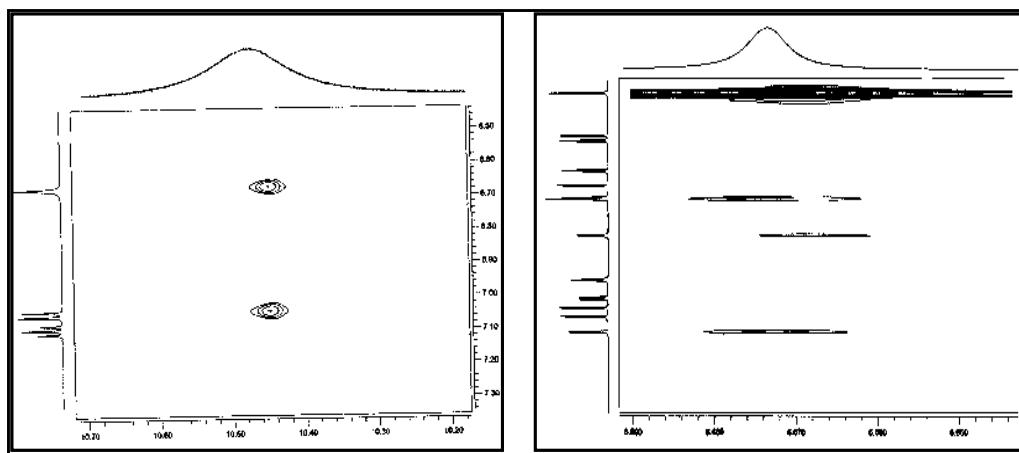
**Abbildung 4.8** 2D-COSY Spektrum (600 MHz) von [Rh(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, RT, CD<sub>3</sub>CN.

[Rh(bipy) <sub>2</sub> (biq)][PF <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	<sup>1</sup> H NMR Kopplungen (ppm)
4,4'-Biquinazolin – eine Hälfte des Liganden (wegen Symmetrie)	6.67 (H <sup>C2</sup> )-Singulett 7.04 (H <sup>C8</sup> ) ↔ 7.36 (H <sup>C7</sup> ) ↔ 7.09 (H <sup>C6</sup> ) ↔ 7.49 (H <sup>C5</sup> )
2,2'-Bipyridin – ein Ligand (wegen Symmetrie)	8.58 (H <sup>B3</sup> ) ↔ 8.33 (H <sup>B4</sup> ) ↔ 7.59 (H <sup>B5</sup> ) ↔ 7.61 (H <sup>B6</sup> ) 8.66 (H <sup>A3</sup> ) ↔ 8.49 (H <sup>A4</sup> ) ↔ 7.93 (H <sup>A5</sup> ) ↔ 8.79 (H <sup>A6</sup> )

**Tabelle 4.3** COSY Tabelle von [Rh(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, RT.

Das NOSC-Spektrum (600 MHz, CD<sub>3</sub>CN, Raumtemperatur) zeigt die Kopplungen im Raum (nicht über Bindungen) von Protonen. Das Spektrum ist in **Abbildung 4.9** zu sehen. Das Spektrum lieferte wichtige Hinweise für die Zuordnung von Protonen in den aromatischen Ringen. Im Biquinazolinring sieht man die Kopplung des H<sup>2</sup>-Protons zu dem protonierten

Stickstoff (6.67 ppm zu 10.47 ppm) und diejenige zwischen dem protonierten Stickstoff und dem H<sup>8</sup> Proton (10.47 ppm zu 7.04 ppm), sowie eine räumliche Kopplung zwischen dem H<sup>2</sup> des Biquinazolins zum H<sup>5</sup> des Bipyridins (6.67 ppm und 7.93 ppm).

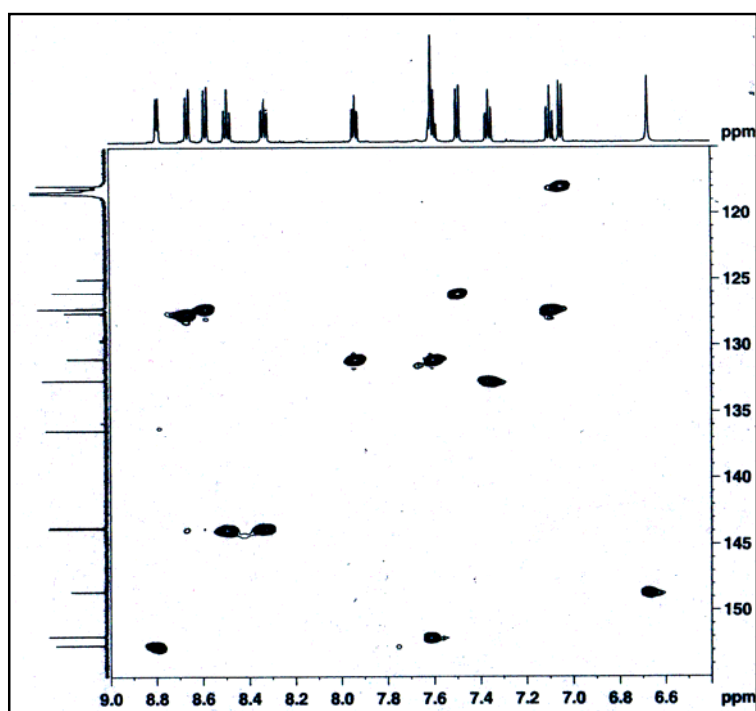


**Abbildung 4.9** NOESY Spektrum (600 MHz) von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , RT,  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Das HMQC-Spektrum (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , Raumtemperatur) zeigt die direkten Kopplungen innerhalb der Ringe zwischen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Atomkernen. Das Spektrum ist in **Abbildung 4.10** dargestellt. Die direkten Kopplungen zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C Atomkernen sind in **Tabelle 4.4** ausgewertet.

Atom	alle Diastereomere (ppm)
	<sup>1</sup> H ↔ <sup>13</sup> C
H <sup>C2</sup>	6.67 ↔ 148.4
H <sup>C8</sup>	7.04 ↔ 117.9
H <sup>C7</sup>	7.36 ↔ 132.5
H <sup>C6</sup>	7.09 ↔ 127.3
H <sup>C5</sup>	7.49 ↔ 125.9
H <sup>B3</sup>	8.58 ↔ 127.0
H <sup>B4</sup>	8.33 ↔ 143.5
H <sup>B5</sup>	7.59 ↔ 130.8
H <sup>B6</sup>	7.61 ↔ 151.8
H <sup>A3</sup>	8.66 ↔ 127.1
H <sup>A4</sup>	8.49 ↔ 143.6
H <sup>A5</sup>	7.93 ↔ 130.8
H <sup>A6</sup>	8.79 ↔ 152.4

**Tabelle 4.4** HMQC Daten von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , RT.



**Abbildung 4.10** HMQC-Spektrum (600 MHz) von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , RT,  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Das HMBC-Spektrum (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , Raumtemperatur) zeigt Kopplungskonstanten über drei und mehr Bindungen zwischen Protonen und  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffkernen. Es ist auch wichtig zu erwähnen, dass das koordinierte 2,2'-Bipyridin sechs Cross-Peaks aufweist (155.92 ppm zu 8.79, 8.66, 8.58, 8.49, 8.33 und 7.61 ppm). Basierend auf der Zuordnung aller Protonen in den Ringen kann man schlussfolgern, dass das Signal bei 155.92 ppm zu den quarternären Kohlenstoffen  $\text{C}^{\text{A}2}-\text{C}^{\text{B}2}$  gehört. Das Spektrum ist in **Abbildung 4.11** zu sehen. Diese Kopplungen über drei und mehr Bindungen zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  sind in **Tabelle 4.5** ausgewertet.



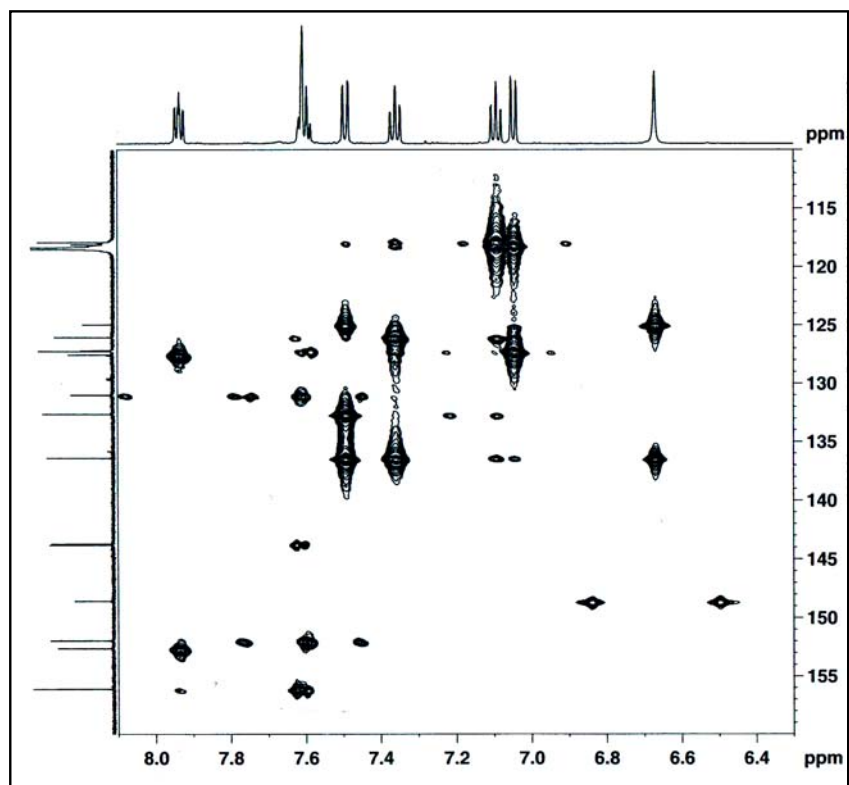
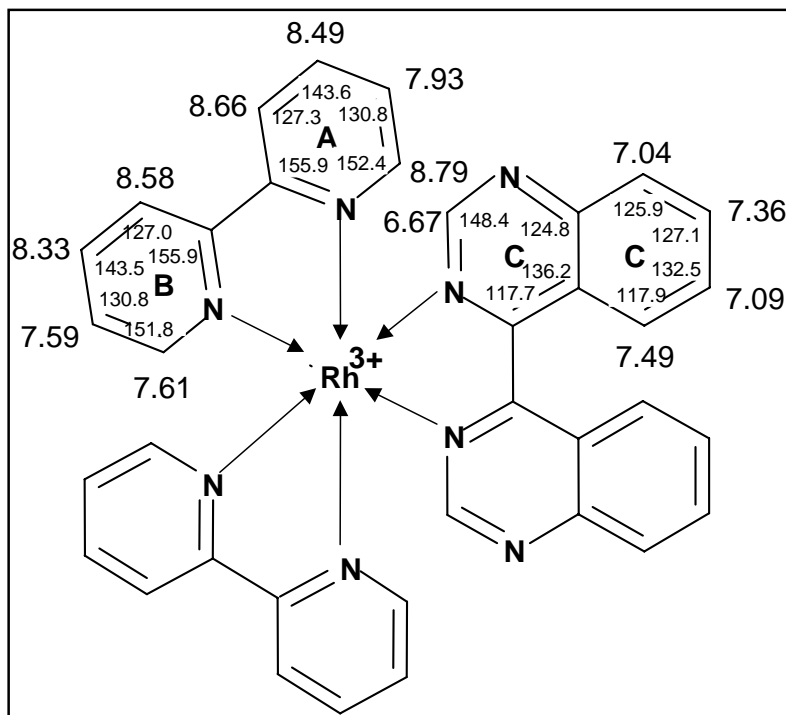


Abbildung 4.11 HMBC Spektrum (600 MHz) von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , RT,  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Atom	Alle Diastereomere (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
$\text{H}^{\text{C}2}$	6.67 $\leftrightarrow$ 124.78 $\leftrightarrow$ 136.22
$\text{H}^{\text{C}8}$	7.09 $\leftrightarrow$ 127.01 $\leftrightarrow$ 117.93
$\text{H}^{\text{C}7}$	7.36 $\leftrightarrow$ 125.87 $\leftrightarrow$ 136.22
$\text{H}^{\text{C}6}$	7.10 $\leftrightarrow$ 117.93 $\leftrightarrow$ 117.73
$\text{H}^{\text{A}6}$	8.79 $\leftrightarrow$ 155.92
$\text{H}^{\text{A}3}$	8.66 $\leftrightarrow$ 155.92
$\text{H}^{\text{A}4}$	8.49 $\leftrightarrow$ 155.92
$\text{H}^{\text{B}3}$	8.58 $\leftrightarrow$ 155.92
$\text{H}^{\text{B}4}$	8.33 $\leftrightarrow$ 155.92
$\text{H}^{\text{B}6}$	7.61 $\leftrightarrow$ 155.92

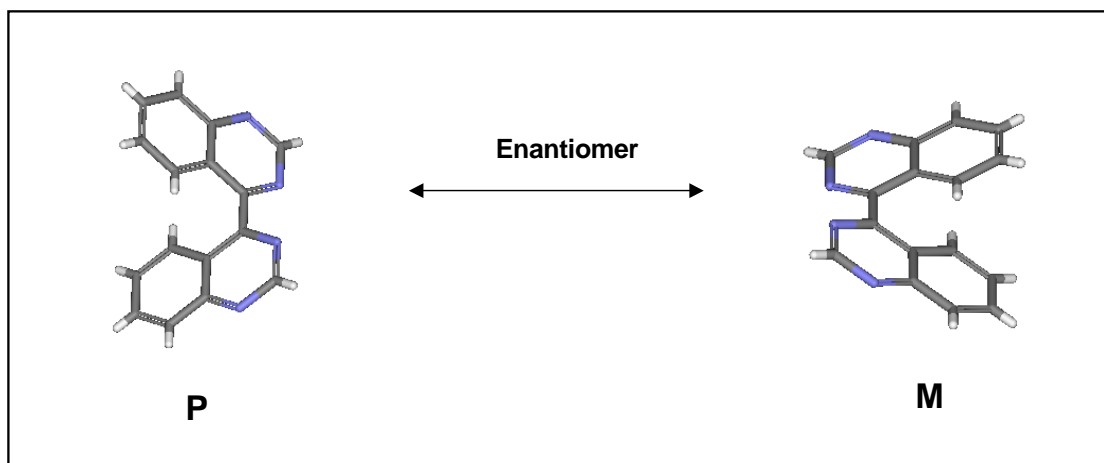
Tabelle 4.5 HMBC Daten von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , RT.

Nach sorgfältiger Auswertung aller gemessener NMR Spektren konnten alle Protonen in den Ringen zugeordnet werden. Die **Abbildung 4.12** zeigt die Zuordnung von Protonen und  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffatomen, bei Raumtemperatur.



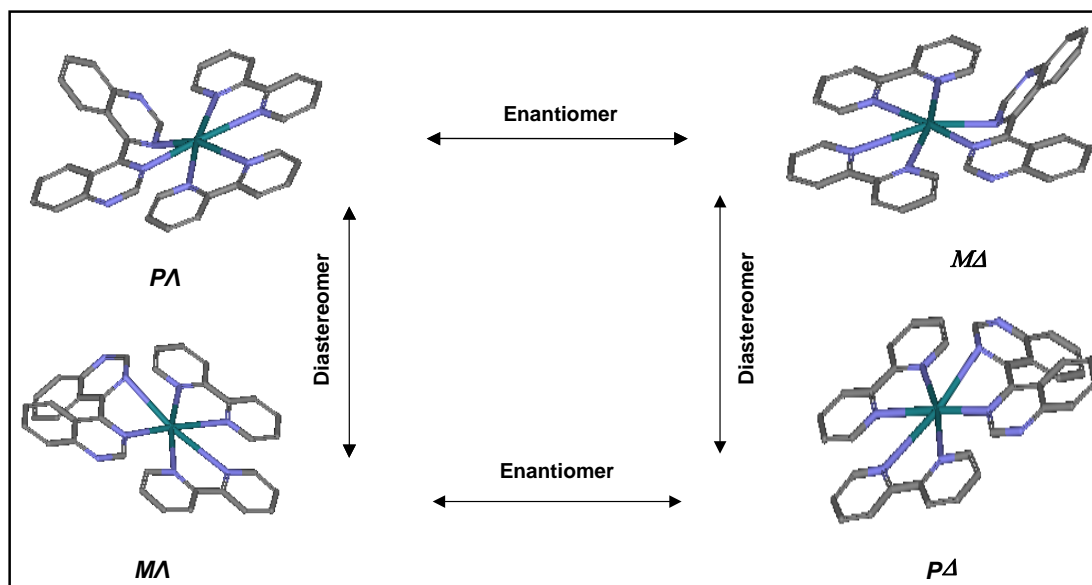
**Abbildung 4.12** Zuordnung von NMR Verschiebungen aller Diastereomeren,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , RT.

Im zweiten und dritten Kapitel wurde die Stereoisomerie, bzw. die Atropisomerie von 4,4'-Biquinazolin beschrieben. Dort wurde erläutert, dass es wegen der gehinderten Rotation ( $\text{H}^5$  und  $\text{H}^{5'}$  verhindern eine freie Rotation) um die C-C-Bindung, die die Quinazolineteile verbindet, zur Atropisomerie kommt. Der Ligand kann zwei räumliche Bauweisen haben. In der **Abbildung 4.13** ist der räumliche Aufbau des Liganden zu sehen. Wie im Kapitel eins, zwei und drei erwähnt wurde, wurde die Konformation des Liganden im ersten Fall als „P“ (die untere Hälfte des Moleküls ist aufsteigend orientiert, von links nach rechts gesehen) und im zweiten Fall als „M“ (die untere Hälfte des Moleküls ist absteigend orientiert, von links nach rechts gesehen) bezeichnet. Die beiden Moleküle verhalten sich als Enantiomerenpaar (P / M).



**Abbildung 4.13** Der räumliche Aufbau von 4,4'-Biquinazolin.

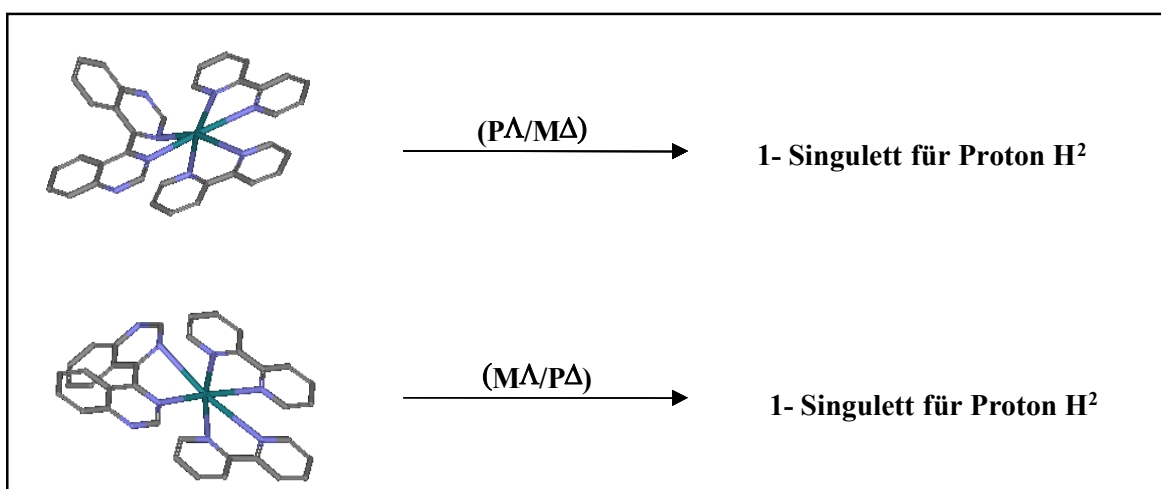
Der Komplex  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$  besitzt zwei Chiralitätselemente. Bei dem ersten handelt es sich um  $\Lambda/\Delta$  Chiralität, die durch die helikale Struktur des Komplexes erzeugt wird, währenddem das zweite Element durch den atropisomeren Ligand bedingt ist. Somit ergeben sich vier mögliche Diastereomere von verschiedener thermodynamischer Stabilität, welche in unterschiedlichen Verhältnissen auftreten (**Abbildung 4.14**).



**Abbildung 4.14** Darstellung von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$ , der in vier diastereoisomeren Formen (PA/MΔ/MA/PΔ) existieren kann.

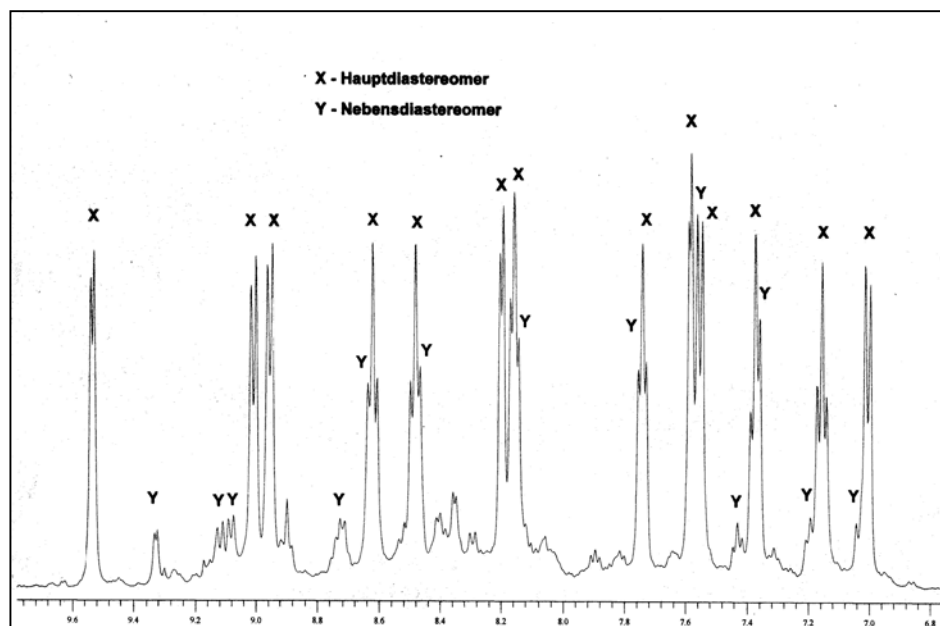
## Kapitel 4

Enantiomere sind unter achiralen Bedingungen nicht unterscheidbar und weisen die gleichen chemischen Verschiebungen im NMR-Spektrum auf. Im Gegensatz dazu zeigen Diastereomere unterschiedliche chemische Verschiebungen. Folglich wird man nur die Diastereoisomere im NMR-Spektrum unterscheiden können. Für die  $H^2$ -Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins erwartet man zwei Singulets im  $^1H$ -NMR-Spektrum, welche von den Diastereoisomeren herrühren. Die **Abbildung 4.15** zeigt, dass man für die Enantiomerenpaare ( $P\Lambda/M\Delta$ ) und ( $M\Lambda/P\Delta$ ) je ein Singulett für das  $H^2$  Proton erwartet.



**Abbildung 4.15** Die erwarteten Singulets der  $H^2$  Protonen.

In **Abbildung 4.16** ist das  $^1H$  NMR Spektrum von  $[Rh(bipy)_2(biq)][PF_6]_3$ , bei 203 K in Aceton, gezeigt. Mit  $CD_3CN$  kann man bei so tiefer Temperatur nicht mehr messen (der Gefrierpunkt ist zu hoch). In Aceton beobachtet man das Auftreten der Diastereomerenpaare bei 203 K. Die Singulets der  $H^2$  Protonen, welche bei Raumtemperatur in  $CD_3CN$  bei 6.67 ppm zu sehen sind, haben sich jetzt aufgespalten – bei tiefer Temperatur in Aceton ist eines nach 7.59 ppm verschoben und wird dem Hauptdiastereomer zugeordnet. Das zweite Singulett, das  $H^2$  Proton des Nebendiastereomers liegt zwischen 7.40 und 7.35 ppm, wobei im COSY zu sehen ist, dass die Singulets keine Kopplungen eingehen. Die beiden Diastereomerenpaare ( $P\Lambda/M\Delta$ ) und ( $M\Lambda/P\Delta$ ), welche im Verhältnis 4:1 auftreten, werden als Hauptdiastereomer und Nebendiastereomer bezeichnet. Es ist wichtig zu erwähnen, dass man durch einen EXSY-Spektrum, welches in Aceton bei 203 K gemessen wurde, herausfinden konnte, welche Protonen sich untereinander austauschen und das zweite Isomer gefunden wurde.



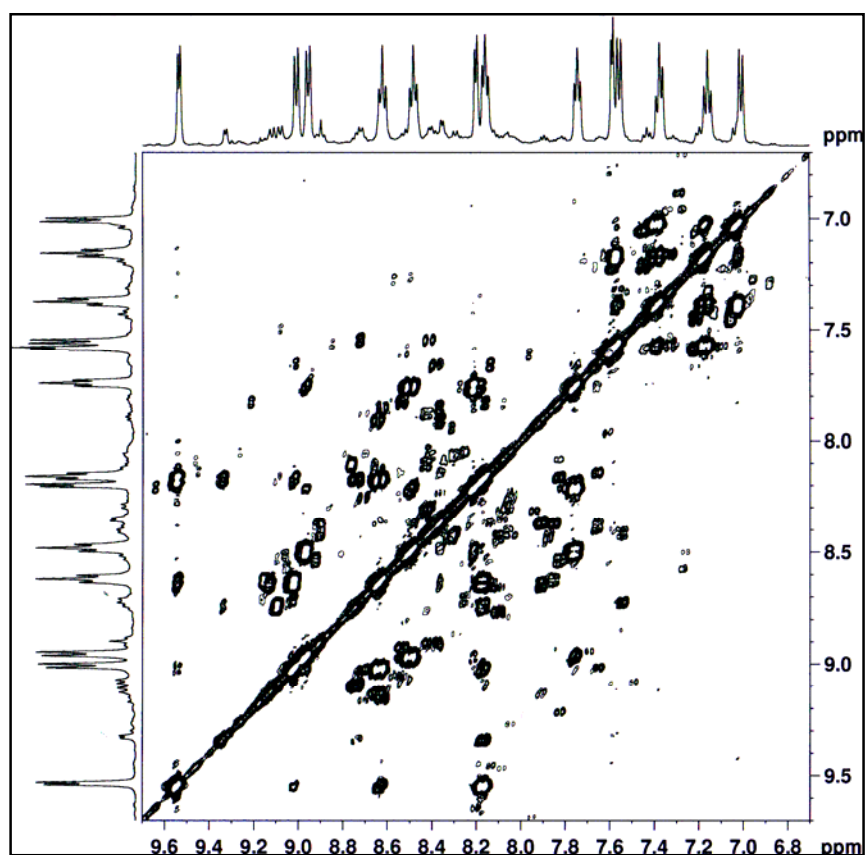
**Abbildung 4.16**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (500 MHz) von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$ , Aceton, 203 K.

Die chemischen Verschiebungen aus dem  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (500 MHz) der beiden Diastereomerenpaare bei 203 K in Aceton aufgenommen, sind in **Tabelle 4.6** gegeben. Es wurde versucht, sämtliche Protonen zuzuordnen, wie in der Tabelle ersichtlich ist. Dazu wurden auch  $^{13}\text{C}$ , COSY, HMQC und HMBC Spektren verwendet.

$[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$	$\delta/\text{ppm}$ – chemische Verschiebungen
<b>Hauptenantimerenpaar</b>	9.53 (d, 2H, $J$ 5.19 Hz, $\text{H}^{\text{B}3}$ ), 9.0 (d, 2H, $J$ 8.30 Hz, $\text{H}^{\text{B}6}$ ), 8.95 (d, 2H, $J$ 8.30 Hz, $\text{H}^{\text{A}3}$ ), 8.61 (t, 2H, $J$ 7.78 Hz, $\text{H}^{\text{B}5}$ ), 8.49 (t, 2H, $J$ 7.78 Hz, $\text{H}^{\text{A}4}$ ), 8.19 (d, 2H, $J$ 5.19 Hz, $\text{H}^{\text{A}6}$ ), 8.15 (t, 2H, $J$ 6.74 Hz, $\text{H}^{\text{B}4}$ ), 7.74(t, 2H, $J$ 6.23, $\text{H}^{\text{A}5}$ ), 7.59 (m (t,s), 2H, $\text{H}^{\text{C}2}$ ), 7.56 (m, 2H, $\text{H}^{\text{C}7}$ ), 7.37 (d, 2H, $J$ 7.27 Hz, $\text{H}^{\text{C}8}$ ), 7.14 (t, 2H, $J$ 7.78 Hz, $\text{H}^{\text{C}6}$ ), 7.0 (d, 2H, $J$ 8.30 Hz, $\text{H}^{\text{C}5}$ ).
<b>Nebenantimerenpaar</b>	9.32 (d, 2H, $J$ 5.19 Hz, $\text{H}^{\text{B}3}$ ), 9.12 (d, 2H, $J$ 8.30 Hz, $\text{H}^{\text{A}3}$ ), 9.08 (d, 2H, $J$ 8.30 Hz, $\text{H}^{\text{B}6}$ ), 8.72 (m, 2H, $\text{H}^{\text{B}5}$ ), 8.65-8.58 (versteckt, $\text{H}^{\text{A}6}$ ), 8.50-8.45 (versteckt, $\text{H}^{\text{A}4}$ ), 8.18-8.12 (versteckt, $\text{H}^{\text{B}4}$ ), 7.77-7.70 (versteckt, $\text{H}^{\text{A}5}$ ), 7.43 (m, $\text{H}^{\text{C}8}$ ), 7.40-7.35 (s- versteckt, $\text{H}^{\text{C}2}$ ), 7.20 (m, $\text{H}^{\text{D}7}$ ), 7.04 (m, $\text{H}^{\text{C}5}$ ), 7.60-7.53 (versteckt, $\text{H}^{\text{C}6}$ ).

**Tabelle 4.6**  $^1\text{H}$  NMR chemische Verschiebungen von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$ , 203 K.

Mittels des 2D-COSY-Spektrums (siehe **Abbildung 4.17**) von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$  bei 203 K wurden die Kopplungen der Protonen innerhalb der Ringe ermittelt und man konnte alle Protonen beider Diastereomerenpaare eindeutig zuordnen. In **Tabelle 4.7** sind die Kopplungen aller  $^1\text{H}$ -Kerne gegeben, die innerhalb des koordinierten 4,4'-Biquinazolins und des 2,2'-Bipyridins stattfinden.



**Abbildung 4.17** 2D-COSY-Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$ , 203 K, Aceton.

$[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$	Hauptdiastereomer - $^1\text{H}$ NMR Kopplungen (ppm)
4,4'-Biquinazolin – die Hälfte des Ringes (wegen Symmetrie)	7.59 ( $\text{H}^{\text{C}2}$ ) - Singulett 7.0 ( $\text{H}^{\text{C}5}$ ) $\leftrightarrow$ 7.14 ( $\text{H}^{\text{C}6}$ ) $\leftrightarrow$ 7.56 ( $\text{H}^{\text{C}7}$ ) $\leftrightarrow$ 7.37 ( $\text{H}^{\text{C}8}$ )
2,2'-Bipyridin - Erster Ring - Zweiter Ring	8.95 ( $\text{H}^{\text{A}3}$ ) $\leftrightarrow$ 8.49 ( $\text{H}^{\text{A}4}$ ) $\leftrightarrow$ 7.74 ( $\text{H}^{\text{A}5}$ ) $\leftrightarrow$ 8.19 ( $\text{H}^{\text{A}6}$ ) 9.53 ( $\text{H}^{\text{B}3}$ ) $\leftrightarrow$ 8.15 ( $\text{H}^{\text{B}4}$ ) $\leftrightarrow$ 8.61 ( $\text{H}^{\text{B}5}$ ) $\leftrightarrow$ 9.0 ( $\text{H}^{\text{B}6}$ )

	Nebendiastereomer - $^1\text{H}$ NMR Kopplungen (ppm)
4,4'-Biquinazolin – die Hälfte des Ringes (wegen Symmetrie)	7.40-7.35 ( $\text{H}^{\text{C}2}$ ) - Singulett 7.04 ( $\text{H}^{\text{C}5}$ ) $\leftrightarrow$ 7.60-7.53 ( $\text{H}^{\text{C}6}$ ) $\leftrightarrow$ 7.20 ( $\text{H}^{\text{C}7}$ ) $\leftrightarrow$ 7.43 ( $\text{H}^{\text{C}8}$ )
2,2'-Bipyridin - Erster Ring - Zweiter Ring	9.12 ( $\text{H}^{\text{A}3}$ ) $\leftrightarrow$ 8.50-8.45 ( $\text{H}^{\text{A}4}$ ) $\leftrightarrow$ 7.77-7.70 ( $\text{H}^{\text{A}5}$ ) $\leftrightarrow$ 8.65-8.58 ( $\text{H}^{\text{A}6}$ ) 9.32 ( $\text{H}^{\text{B}3}$ ) $\leftrightarrow$ 8.18-8.12 ( $\text{H}^{\text{B}4}$ ) $\leftrightarrow$ 8.72 ( $\text{H}^{\text{B}5}$ ) $\leftrightarrow$ 9.08 ( $\text{H}^{\text{B}6}$ )

**Tabelle 4.7** COSY Tabelle von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$ , 203 K.

Die  $^{13}\text{C}$  Kerne beider Diastereomerenpaare wurden durch HMQC- und HMBC-Spektren bestimmt, denn die Löslichkeit von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$  war zu gering, um die Protonen des Nebendiastereomers zu sehen. Basierend auf den oben erwähnten Spektren konnten alle Protonen beobachtet werden, zwei Signale fallen zusammen. Einzelheiten sind in **Tabelle 4.8** zusammengefasst.

$[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$	$\delta/\text{ppm}$ – chemische Verschiebungen
<b>Hauptdiastereomer</b>	156.5 ( $\text{C}^{\text{A}2}$ ), 153.0 ( $\text{C}^{\text{B}3}$ ), 152.5 ( $\text{C}^{\text{A}6}$ ), 149.5 ( $\text{C}^{\text{C}2}$ ), 144.0 ( $\text{C}^{\text{B}5}$ ), 143.5 ( $\text{C}^{\text{A}4}$ ), 137.0 ( $\text{C}^{\text{C}8\text{c}}$ ), 132.5 ( $\text{C}^{\text{C}8}$ ), 131.5 ( $\text{C}^{\text{B}4}$ ), 131.0 ( $\text{C}^{\text{A}5}$ ), 130.5 ( $\text{C}^{\text{B}2}$ ), 127.5 ( $\text{C}^{\text{B}6}$ ), 127.0 ( $\text{C}^{\text{C}6}$ ), 126.7 ( $\text{C}^{\text{C}4\text{c}}$ ), 126.5 ( $\text{C}^{\text{A}3}$ ), 126.0 ( $\text{C}^{\text{C}7}$ ), 125.5 ( $\text{C}^{\text{C}4}$ ), 117.5 ( $\text{C}^{\text{C}5}$ ).
<b>Nebendiastereomer</b>	156.5 ( $\text{C}^{\text{A}2}$ ), 153.0 ( $\text{C}^{\text{B}3}$ ), 145.0 ( $\text{C}^{\text{A}6}$ ), 144.5 ( $\text{C}^{\text{B}5}$ ), 144.0 ( $\text{C}^{\text{A}4}$ ), 137.0 ( $\text{C}^{\text{C}8\text{c}}$ ), 132.5 ( $\text{C}^{\text{C}8}$ ), 132.2 ( $\text{C}^{\text{C}2}$ ), 131.5 (2x) ( $\text{C}^{\text{B}2}$ , $\text{C}^{\text{B}4}$ ), 131.0 ( $\text{C}^{\text{A}5}$ ), 128.0 ( $\text{C}^{\text{A}3}$ ), 127.5 ( $\text{C}^{\text{B}6}$ ), 127.0 ( $\text{C}^{\text{C}7}$ ), 126.0 (2x) ( $\text{C}^{\text{C}6}$ , $\text{C}^{\text{C}4\text{c}}$ ), 124.0 ( $\text{C}^{\text{C}4}$ ), 117.5 ( $\text{C}^{\text{C}5}$ ).

**Tabelle 4.8**  $^{13}\text{C}$ -NMR chemische Verschiebungen von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$ , 203 K.

Das HMQC Spektrum (500 MHz, Aceton, 203 K) zeigt die direkten Kopplungen innerhalb der Ringe zwischen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Atomkernen. Das Spektrum ist in **Abbildung 4.18** zu sehen. Die direkten Kopplungen zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -Kernen sind in **Tabelle 4.9** ausgewertet.

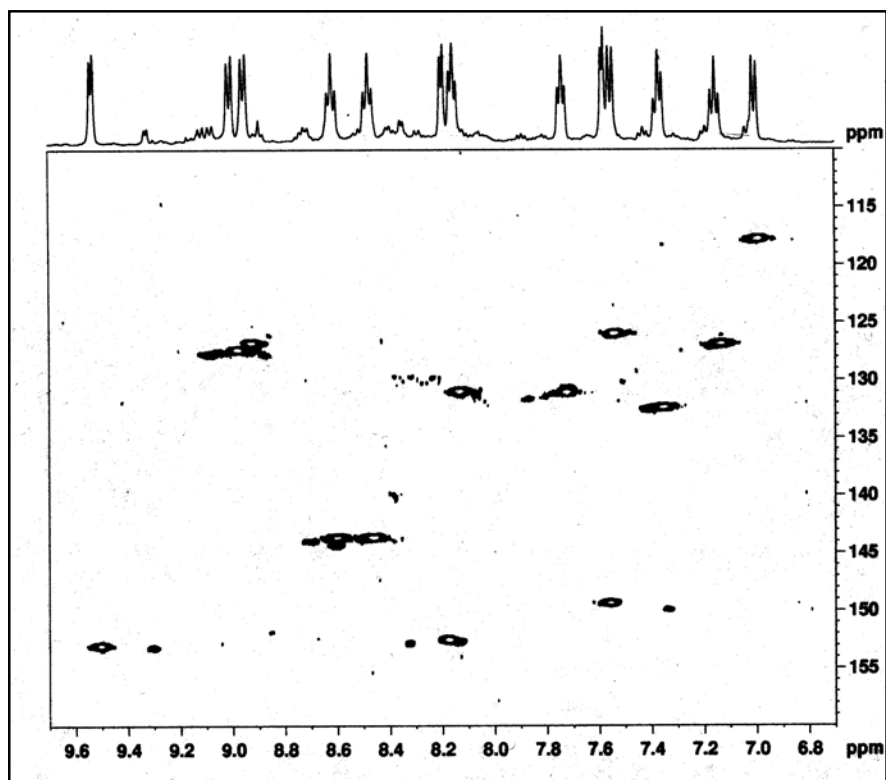


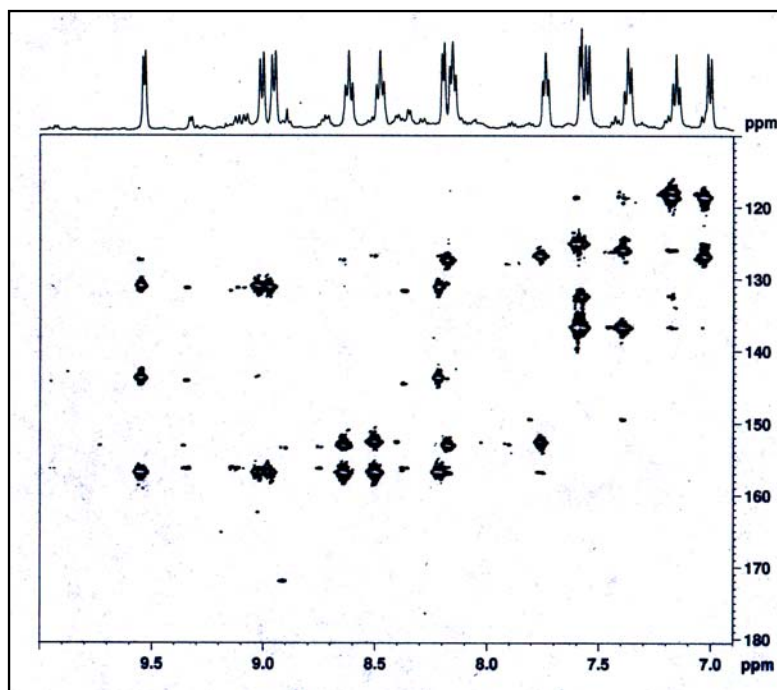
Abbildung 4.18 HMQC-Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$ , Aceton, 203 K.

Atom	Hauptdiastereomer	Nebendiastereomer
	(ppm)	(ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
$\text{H}^{\text{C}2}$	7.59 $\leftrightarrow$ 149.5	7.40-7.35 $\leftrightarrow$ 132.2
$\text{H}^{\text{C}5}$	7.00 $\leftrightarrow$ 117.5	7.04 $\leftrightarrow$ 117.5
$\text{H}^{\text{C}6}$	7.14 $\leftrightarrow$ 127.0	7.60-7.53 $\leftrightarrow$ 126.0
$\text{H}^{\text{C}7}$	7.56 $\leftrightarrow$ 126.0	7.20 $\leftrightarrow$ 127.0
$\text{H}^{\text{C}8}$	7.37 $\leftrightarrow$ 132.5	7.43 $\leftrightarrow$ 132.5
$\text{H}^{\text{A}3}$	8.95 $\leftrightarrow$ 126.5	9.12 $\leftrightarrow$ 128.0
$\text{H}^{\text{A}4}$	8.49 $\leftrightarrow$ 143.5	8.50-8.45 $\leftrightarrow$ 144.0
$\text{H}^{\text{A}5}$	7.74 $\leftrightarrow$ 131.0	7.77-7.70 $\leftrightarrow$ 131.0
$\text{H}^{\text{A}6}$	8.19 $\leftrightarrow$ 152.5	8.65-8.58 $\leftrightarrow$ 145.0
$\text{H}^{\text{B}3}$	9.53 $\leftrightarrow$ 153.0	9.32 $\leftrightarrow$ 153.0
$\text{H}^{\text{B}4}$	8.15 $\leftrightarrow$ 131.5	8.18-8.12 $\leftrightarrow$ 131.5
$\text{H}^{\text{B}5}$	8.61 $\leftrightarrow$ 144.0	8.72 $\leftrightarrow$ 144.5
$\text{H}^{\text{B}6}$	9.0 $\leftrightarrow$ 127.5	9.08 $\leftrightarrow$ 127.5

Tabelle 4.9 HMQC Tabelle von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$ , 203 K.



Das HMBC Spektrum (500 MHz), das in Aceton bei 203 K, aufgenommen wurde, zeigt grössere Kopplungskonstanten über drei Bindungen als über zwei Bindungen, was für Heteroaromaten charakteristisch ist.<sup>18</sup> Das Spektrum ist in **Abbildung 4.19** zu sehen. Diese Kopplungen zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkernen über drei Bindungen sind in **Tabelle 4.10** ausgewertet.

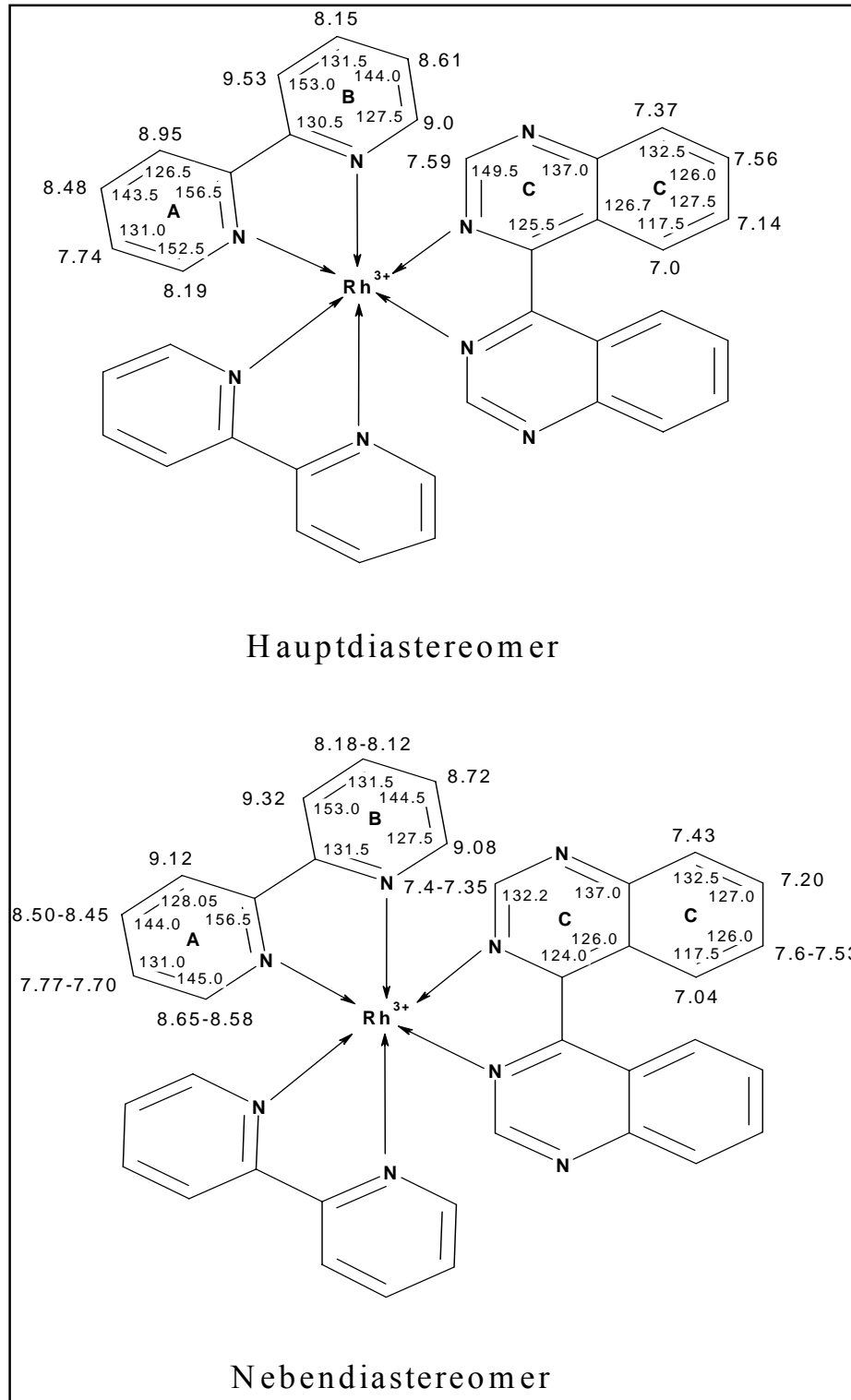


**Abbildung 4.19** HMBC Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$ , Aceton, 203 K.

Atom	Hauptdiastereomer (ppm)	Nebendiastereomer (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
$\text{H}^{\text{C}2}$	7.59 $\leftrightarrow$ 137.0	7.40-7.35 $\leftrightarrow$ 132.2
$\text{H}^{\text{C}5}$	7.00 $\leftrightarrow$ 126.0	7.04 $\leftrightarrow$ 117.5
$\text{H}^{\text{C}6}$	7.14 $\leftrightarrow$ 126.5	7.60-7.53 $\leftrightarrow$ 126.0
$\text{H}^{\text{C}7}$	7.56 $\leftrightarrow$ 137.0	7.20 $\leftrightarrow$ 127.0
$\text{H}^{\text{C}8}$	7.37 $\leftrightarrow$ 127.0	7.43 $\leftrightarrow$ 132.5
$\text{H}^{\text{A}3}$	8.95 $\leftrightarrow$ 130.5	9.12 $\leftrightarrow$ 128.0
$\text{H}^{\text{A}4}$	8.49 $\leftrightarrow$ 156.5	8.50-8.45 $\leftrightarrow$ 144.0
	$\leftrightarrow$ 152.5	
$\text{H}^{\text{A}5}$	7.74 $\leftrightarrow$ 126.5	7.77-7.70 $\leftrightarrow$ 131.0
$\text{H}^{\text{A}6}$	8.19 $\leftrightarrow$ 156.5	8.65-8.58 $\leftrightarrow$ 145.0
	$\leftrightarrow$ 143.5	
$\text{H}^{\text{B}3}$	9.53 $\leftrightarrow$ 156.5	9.32 $\leftrightarrow$ 153.0
	$\leftrightarrow$ 144.0	
$\text{H}^{\text{B}4}$	8.15 $\leftrightarrow$ 127.5	8.18-8.12 $\leftrightarrow$ 131.5
$\text{H}^{\text{B}5}$	8.61 $\leftrightarrow$ 153.0	8.72 $\leftrightarrow$ 144.5
$\text{H}^{\text{B}6}$	9.0 $\leftrightarrow$ 130.5	9.08 $\leftrightarrow$ 127.5

**Tabelle 4.10** HMBC Tabelle von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2\text{biq}][\text{PF}_6]_3$ , 203 K.

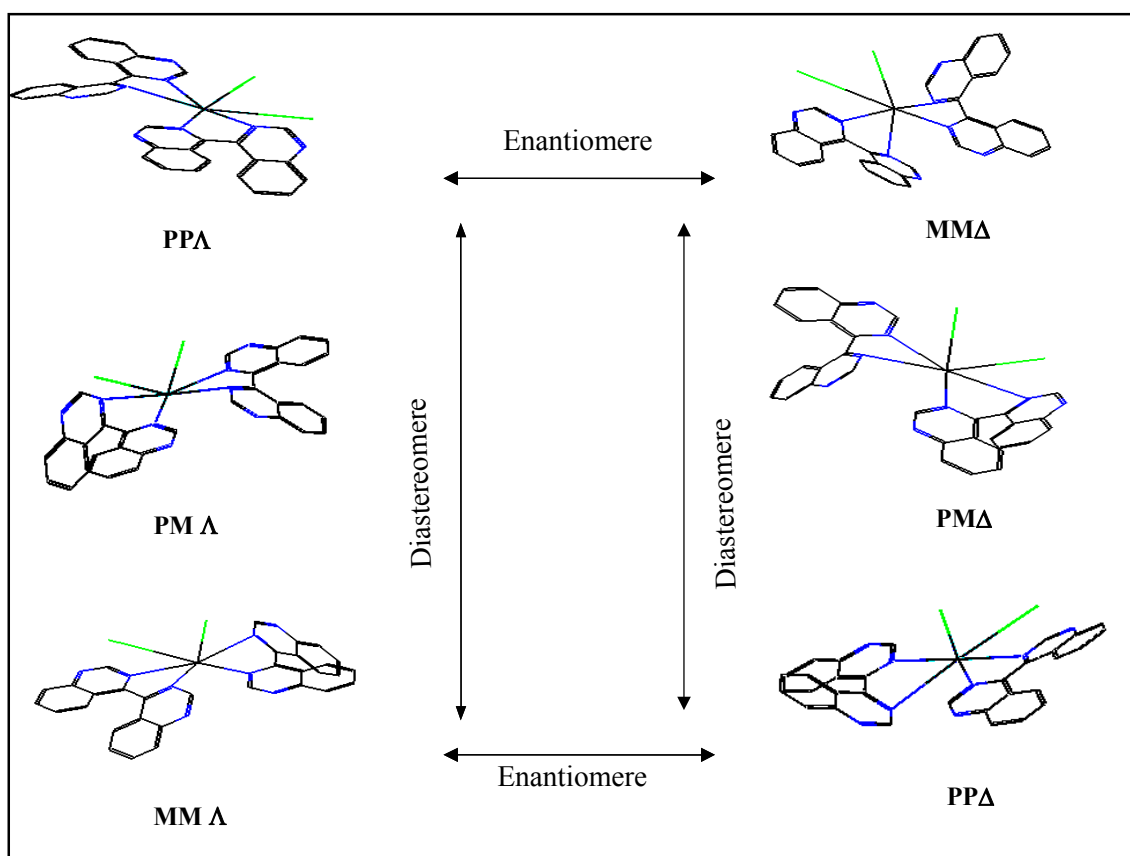
Basierend auf sämtlichen gemessenen NMR Spektren, konnten alle Protonen in den Ringen ihren jeweiligen Diastereomeren zugeordnet werden. **Abbildung 4.20** zeigt die Zuordnung von Protonen für das Hauptdiastereomer und das Nebendiastereomer.



**Abbildung 4.20** Zuordnung von Protonen des Haupt- und Nebendiastereomers, Aceton, 203 K.

### 4.2.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierung des chiralen Komplexes *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]

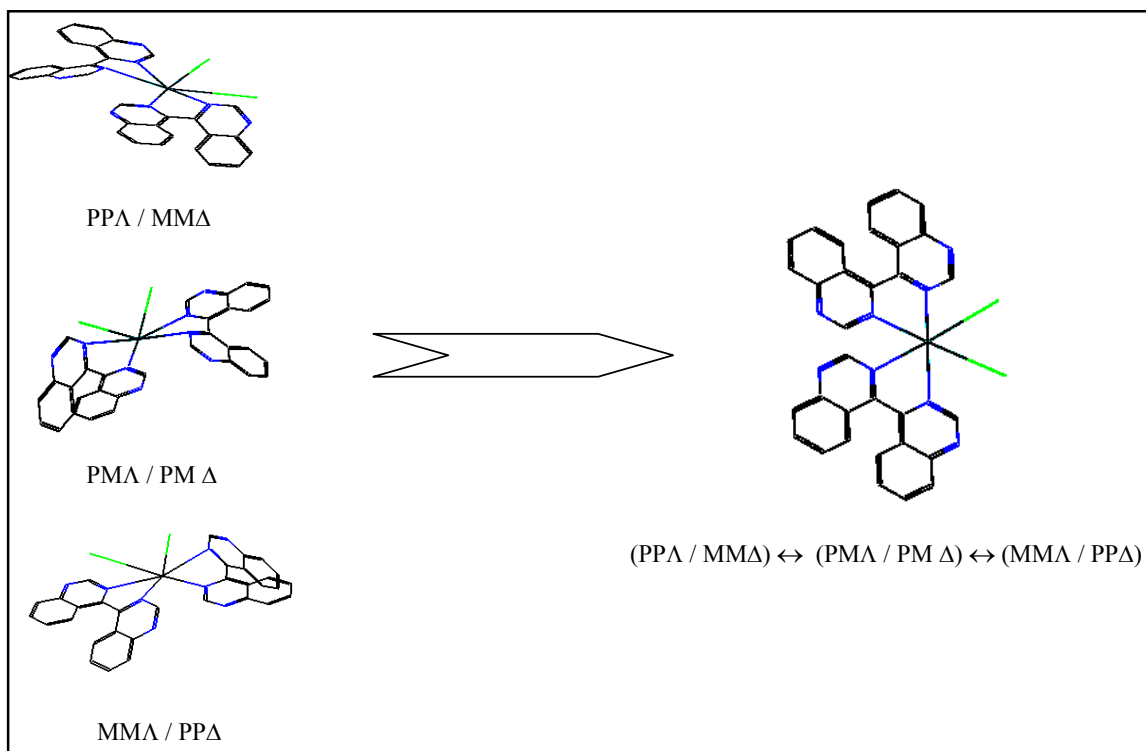
Der Komplex *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] besitzt zwei Chiralitätselemente. Bei dem ersten handelt es sich um  $\Lambda/\Delta$  Chiralität am stereogenen Zentrum Rhodium die durch die helikale Struktur des Komplexes erzeugt wird, währenddem das zweite Element durch den atropisomeren Ligand bedingt ist. Somit ergeben sich sechs mögliche Diastereomere, welche als drei Enantiomerenpaare, (PP $\Lambda$ /MM $\Delta$ ), (PM $\Lambda$ /PM $\Delta$ ), (MM $\Lambda$ /PP $\Delta$ ), von verschiedener thermodynamischer Stabilität in unterschiedlichen Verhältnissen auftreten (**Abbildung 4.21**).



**Abbildung 4.21** Darstellung von *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], welches als drei Enantiomerenpaare, (PP $\Lambda$ /MM $\Delta$ ), (PM $\Lambda$ /PM $\Delta$ ), (MM $\Lambda$ /PP $\Delta$ ), existieren kann.

Wie im Kapitel drei beschrieben, wurden bei allen Ru(II) Komplexen die Temperatur erhöht, um die sterischen Hinderung zwischen den H<sup>5</sup> und H<sup>5'</sup> Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins zu überwinden, was eine schnelle Umwandlung von einem Diastereomer in ein anderes Diastereomer (PP $\Lambda$ /MM $\Delta$ ) $\leftrightarrow$ (PM $\Lambda$ /PM $\Delta$ ) $\leftrightarrow$ (MM $\Lambda$ /PP $\Delta$ ) zur Folge hatte. Die

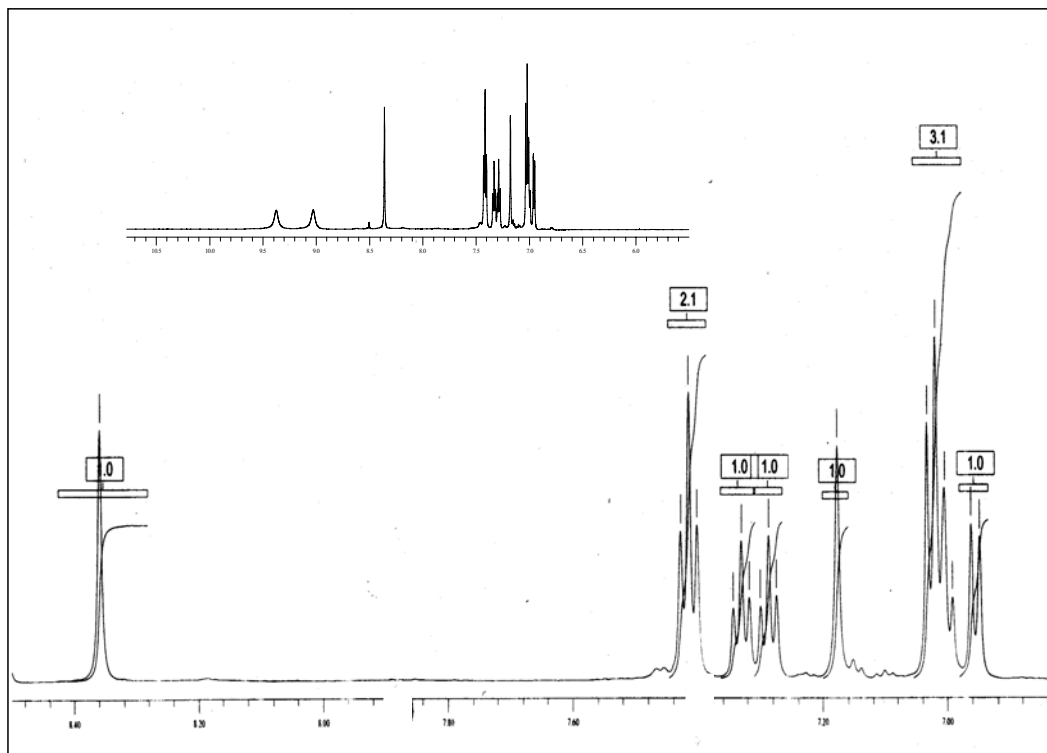
Umwandlung fand so schnell statt, dass am Ende nur ein mittleres Signal für alle Diastereomere gefunden wurde (**Abbildung 4.22**). Aber, sowohl bei  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$  als auch bei  $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$  musste die Temperatur nicht erhöht werden, denn das Gleichgewicht zwischen den Diastereomeren wurde bereits bei Raumtemperatur erreicht.



**Abbildung 4.22** Umwandlung der beiden Diastereomere zu einem durchschnittlichen Zustand bei Raumtemperatur.

In **Abbildung 4.23** ist das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von  $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$ , in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei Raumtemperatur mit integrierten Intensitätssignalen gegeben. Im Spektrum werden wie erwartet zehn Protonen, bzw. zwei Singulets für die  $\text{H}^2$  Protonen beobachtet. Es ist ersichtlich, dass die Singulets weit von einander verschoben sind. Bei dem ersten Singulett (welches zu dem Proton gehört, das zu dem Chlor-Atom „cis“ steht) wird wegen der Entschirmung eine Tieffeldverschiebung beobachtet (Signal bei 8.36 ppm) währenddem das zweite Signal (welches zu dem Proton gehört, das zu dem Benzolring „cis“ steht) wegen der Abschirmung ins Hochfeld verschoben wird (bei 7.18 ppm). Die Signale bei 9.37 und 9.02 ppm zeigen, dass der Komplex protoniert ist, was auch die chemischen Verschiebungen der  $\text{H}^2$  Protonen, die als Singulets im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum auftreten, beeinflusst. Das Singulett bei

7.18 tritt z. B. bei *cis*-[Ru(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] bei 8.55 ppm auf. Die Elementaranalyse legte auch hier den Schluss nahe, dass der Komplex durch H<sub>2</sub>O protoniert sein könnte.



**Abbildung 4.23** <sup>1</sup>H NMR Spektrum (600 MHz) von *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] · 2H<sub>2</sub>O, CD<sub>3</sub>CN, bei Raumtemperatur.

Die chemischen Verschiebungen aus dem <sup>1</sup>H NMR Spektrum (600 MHz) aller Diastereomerenpaare bei Raumtemperatur sind in **Tabelle 4.11** wiedergegeben. Mittels <sup>13</sup>C, COSY, HMQC, HMBC und NOSY Spektren konnten fast alle Resonanzen einzelnen Wasserstoffatomen zugeordnet werden.

<i>cis</i> -[Rh(biq) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O	δ/ppm – chemische Verschiebungen
Alle Diastereomerenpaare	8.36 (s, 2H, H <sup>A2</sup> ), 7.41 (dd, 4H, <i>J</i> 7.68 Hz, H <sup>A8</sup> , H <sup>B5</sup> ), 7.33 (t, 2H, <i>J</i> 7.68 Hz, H <sup>B7</sup> ), 7.29 (t, 2H, <i>J</i> 7.68 Hz, H <sup>A6</sup> ), 7.18 (s, 2H, H <sup>B2</sup> ), 7.01 (ttt, 6H, H <sup>A7</sup> , H <sup>B6</sup> , H <sup>B8</sup> ), 6.95 (d, 2H, <i>J</i> 8.19 Hz, H <sup>A5</sup> ).

**Tabelle 4.11** <sup>1</sup>H NMR chemischen Verschiebungen von *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] · 2H<sub>2</sub>O, RT.

Die  $^{13}\text{C}$  Kerne von  $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$  wurden durch HMQC- und HMBC-Spektren bestimmt, denn die Löslichkeit von  $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$  war zu gering, um die  $^{13}\text{C}$  Atomkernen zu detektieren. Basiert auf den oben erwähnten Spektren konnten alle  $^{13}\text{C}$  Atomkerne bestimmt werden, fünf Signale fallen zusammen. Einzelheiten sind in **Tabelle 4.12** zusammengefasst.

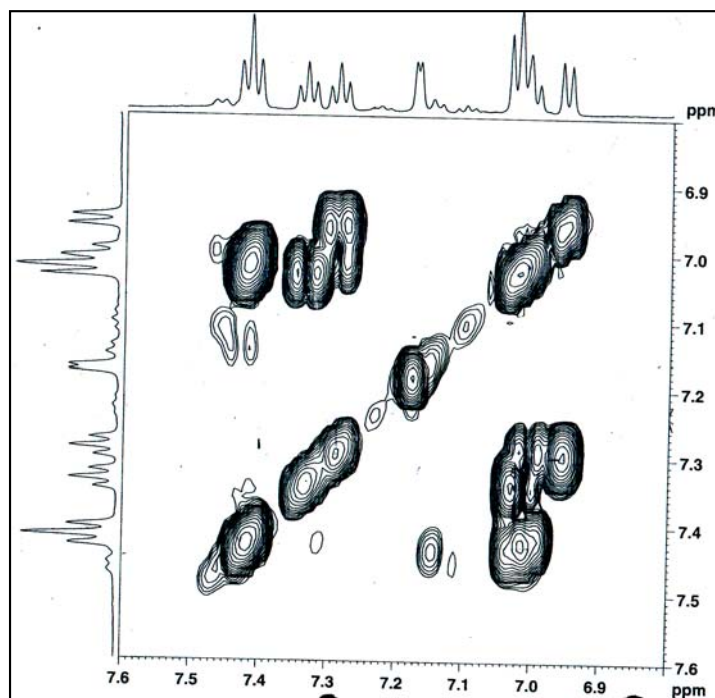
$\text{cis-}[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\delta/\text{ppm}$ – chemische Verschiebungen
Alle Diastereomerenpaare	149.5 ( $\text{C}^{\text{A}2}$ ), 147.0 ( $\text{C}^{\text{B}2}$ ), 137.2 ( $\text{C}^{\text{A}4}$ ), 137.0 ( $\text{C}^{\text{B}8\text{b}}$ ), 136.0 ( $\text{C}^{\text{A}4\text{a}}$ ), 132.5 ( $\text{C}^{\text{B}7}$ ), 132.2 ( $\text{C}^{\text{A}6}$ ), 127.0 (3x) ( $\text{C}^{\text{A}4\text{a}}$ , $\text{C}^{\text{B}6}$ , $\text{C}^{\text{B}8}$ ), 126.3 ( $\text{C}^{\text{A}8}$ ), 126.2 ( $\text{C}^{\text{B}5}$ ), 126.0 ( $\text{C}^{\text{B}4}$ ), 118.0 (2x) ( $\text{C}^{\text{A}7}$ , $\text{C}^{\text{B}4\text{b}}$ ), 117.8 ( $\text{C}^{\text{A}5}$ ).

**Tabelle 4.12**  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen von  $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , RT.

Mit Hilfe des 2D-COSY Spektrums (**Abbildung 4.24**, bei Raumtemperatur) von  $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$  konnte man die Kopplungen der Protonen und die Zuordnung einzelner Signale erhalten. In **Tabelle 4.13** sind Kopplungen aller  $^1\text{H}$  Atomkerne gegeben, die innerhalb des koordinierten 4,4'-Biquinazolins stattfinden.

$\text{cis-}[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$^1\text{H}$ NMR Kopplungen ( ppm )
4,4'-Biquinazolin - das erste Ring	8.36 ( $\text{H}^{\text{A}2}$ ) - Singulett 6.95 ( $\text{H}^{\text{A}5}$ ) $\leftrightarrow$ 7.29 ( $\text{H}^{\text{A}6}$ ) $\leftrightarrow$ 7.03 ( $\text{H}^{\text{A}7}$ ) $\leftrightarrow$ 7.42 ( $\text{H}^{\text{A}8}$ )
- das zweite Ring	7.18 ( $\text{H}^{\text{B}2}$ ) - Singulett 6.99 ( $\text{H}^{\text{B}8}$ ) $\leftrightarrow$ 7.33 ( $\text{H}^{\text{B}7}$ ) $\leftrightarrow$ 7.02 ( $\text{H}^{\text{B}6}$ ) $\leftrightarrow$ 7.40 ( $\text{H}^{\text{B}5}$ )

**Tabelle 4.13** COSY Tabelle von  $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , RT.



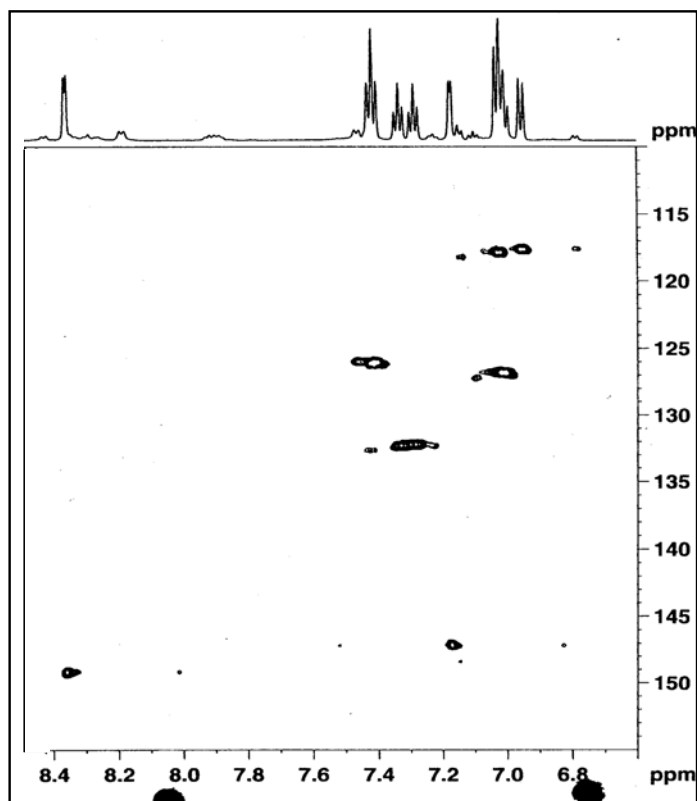
**Abbildung 4.24** 2D-COSY Spektrum (600 MHz) von *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] · 2H<sub>2</sub>O, CD<sub>3</sub>CN, RT.

Das HMQC Spektrum (600 MHz), das in CD<sub>3</sub>CN bei Raumtemperatur aufgenommen wurde, zeigt die direkten Kopplung innerhalb den Ringen zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C Atomkernen. Das Spektrum ist in **Abbildung 4.25** zu sehen. Die direkten Kopplungen zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C Atomkernen sind in **Tabelle 4.14** ausgewertet.

Atom	Alle Diastereomere (ppm)
	<sup>1</sup> H ↔ <sup>13</sup> C
H <sup>A2</sup>	8.36 ↔ 149.5
H <sup>A5</sup>	6.95 ↔ 117.8
H <sup>A6</sup>	7.29 ↔ 132.2
H <sup>A7</sup>	7.03 ↔ 118.0
H <sup>A8</sup>	7.42 ↔ 126.2
H <sup>B2</sup>	7.18 ↔ 147.0
H <sup>B5</sup>	7.40 ↔ 126.3
H <sup>B6</sup>	7.02 ↔ 127.0
H <sup>B7</sup>	7.33 ↔ 132.5
H <sup>B8</sup>	6.99 ↔ 127.0

**Tabelle 4.14** HMQC Tabelle von *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] · 2H<sub>2</sub>O, RT.





**Abbildung 4.25** HMQC Spektrum (600 MHz) von *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] · 2H<sub>2</sub>O, CD<sub>3</sub>CN, RT.

Das HMBC Spektrum (500 MHz), das in CD<sub>3</sub>CN bei Raumtemperatur, aufgenommen wurde, zeigt grössere Kopplungskonstanten über drei Bindungen als über zwei Bindungen, was für Heteroaromaten charakteristisch ist. Das Spektrum ist in **Abbildung 4.26** zu sehen. Diese Kopplungen zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C Atomkernen über drei Bindungen sind in **Tabelle 4.15** ausgewertet.

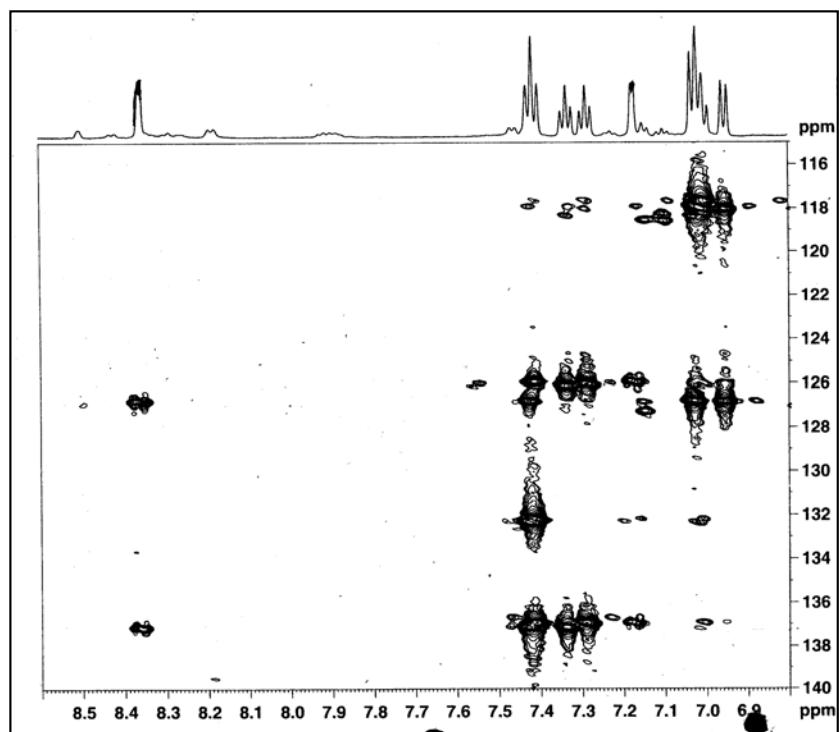
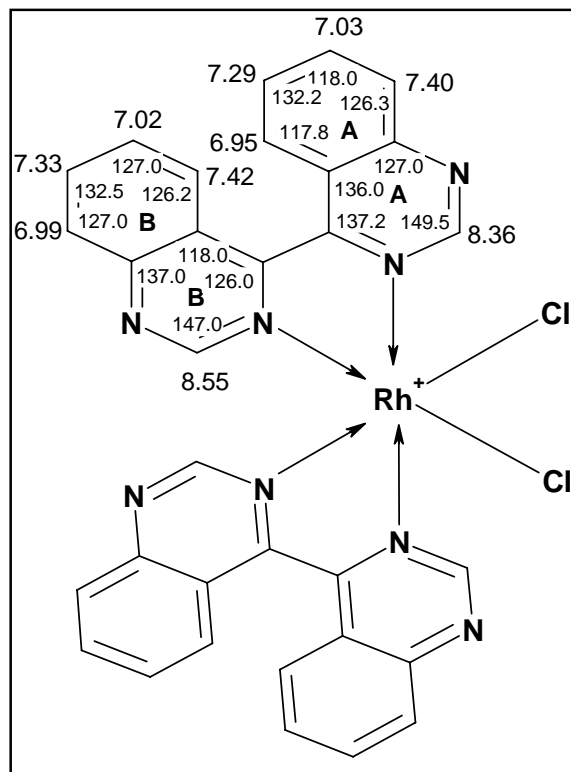


Abbildung 4.26 HMBC Spektrum (600 MHz) *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] · 2H<sub>2</sub>O, CD<sub>3</sub>CN, RT.

Atom	Alle Diastereomere (ppm)
	<sup>1</sup> H ↔ <sup>13</sup> C
H <sup>A2</sup>	8.36 ↔ 127.0
	↔ 137.2
H <sup>A6</sup>	7.29 ↔ 126.3
	↔ 136.0
H <sup>A7</sup>	7.03 ↔ 117.8
	↔ 127.0
H <sup>A8</sup>	7.42 ↔ 132.5
	↔ 137.0
H <sup>B2</sup>	7.18 ↔ 126.0
	↔ 137.0
H <sup>B5</sup>	7.40 ↔ 137.0
H <sup>B6</sup>	7.02 ↔ 118.0
	↔ 127.0
H <sup>B7</sup>	7.33 ↔ 126.2
	↔ 137.0
H <sup>B8</sup>	6.99 ↔ 118.0
	↔ 127.0

Tabelle 4.15 HMBC Daten von *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] · 2H<sub>2</sub>O, RT.

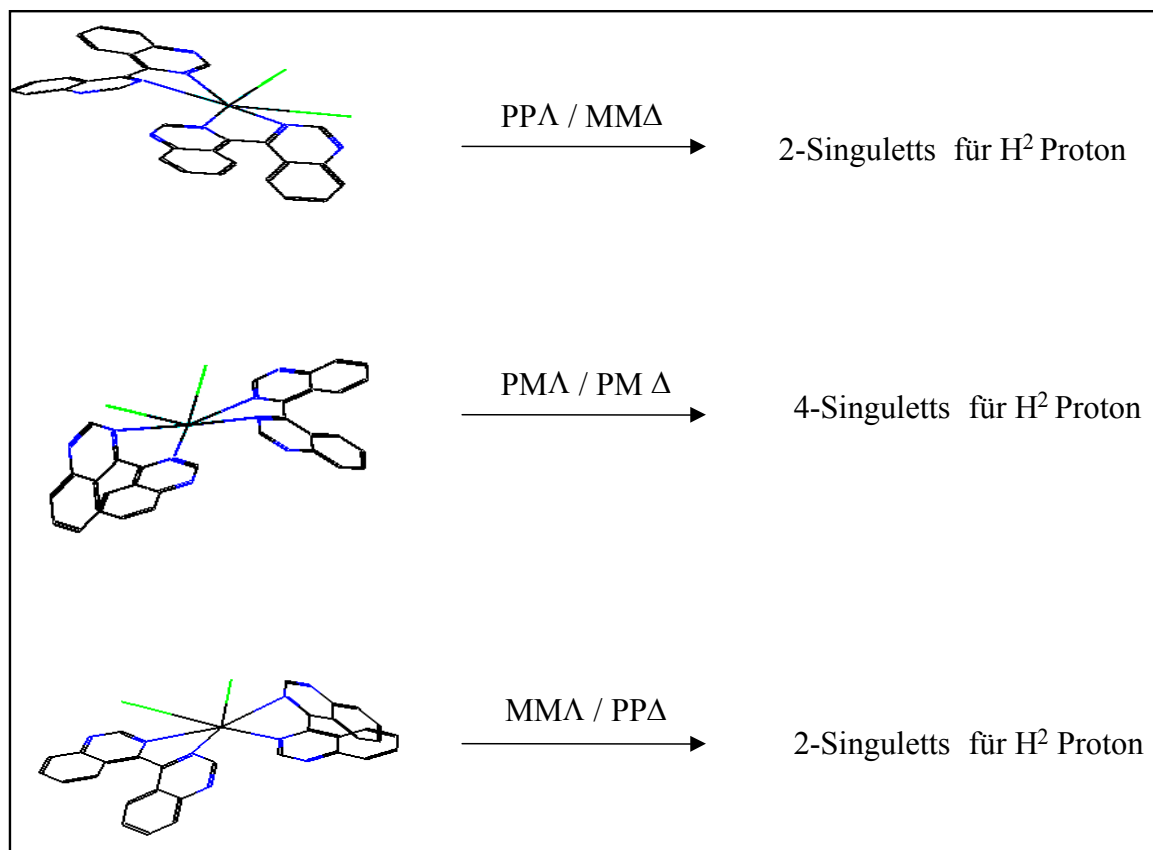
Basierend auf sämtlichen gemessenen NMR Spektren, konnten alle Protonen in den Ringen zugeordnet werden. Die **Abbildung 4.27** zeigt die Zuordnung von Protonen (hier bei Raumtemperatur in einen durchschnittlichen Zustand umgewandelt).



**Abbildung 4.27** Zuordnung von NMR Verschiebungen, bei Raumtemperatur.

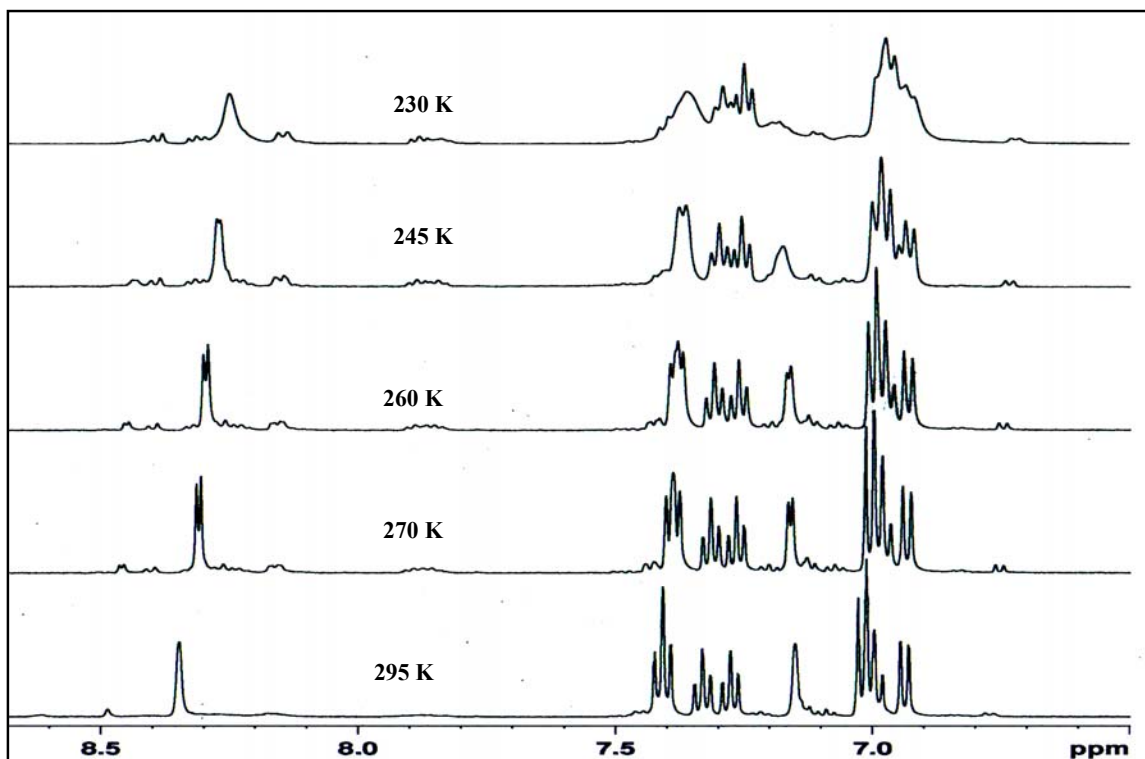
Wenn man nur die  $H^2$  Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins betrachtet und wenn die Lösung alle Enantiomerenpaare enthält, dann erwartet man insgesamt acht Singulets für die  $H^2$  Protonen. Dies ist in der **Abbildung 4.28** sehr anschaulich erklärt. Das erste Enantiomerenpaar hat eine PPA/MMA räumliche Struktur. Da die beiden enantiomeren Komplexe äquivalent sind, erwartet man zwei Singulets für die  $H^2$  Protonen. Das zweite Enantiomerenpaar hat eine PMA/PM $\Delta$  Struktur. Ein Ring ist in „P“-Konformation und der andere in „M“-Konformation. Das bedeutet, dass die Komplexe in diesem Fall nicht mehr äquivalent sind und die  $H^2$  Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins unterschiedliche chemische Umgebungen haben. Deshalb erwartet man in diesem Fall vier Singulets für die  $H^2$  Protonen. Das dritte Enantiomerenpaar hat eine MMA/PP $\Delta$  Struktur. Da auch hier die beiden enantiomeren Formen äquivalent sind, erwartet man zwei Singulets für die  $H^2$

Protonen. Somit erwartet man insgesamt acht Singulett für die  $H^2$  Protonen, wenn alle diese Enantiomerenpaare in der Lösung vorhanden sind.



**Abbildung 4.28** Die erwarteten acht Singulett von  $H^2$  Protonen für alle drei Enantiomerenpaare.

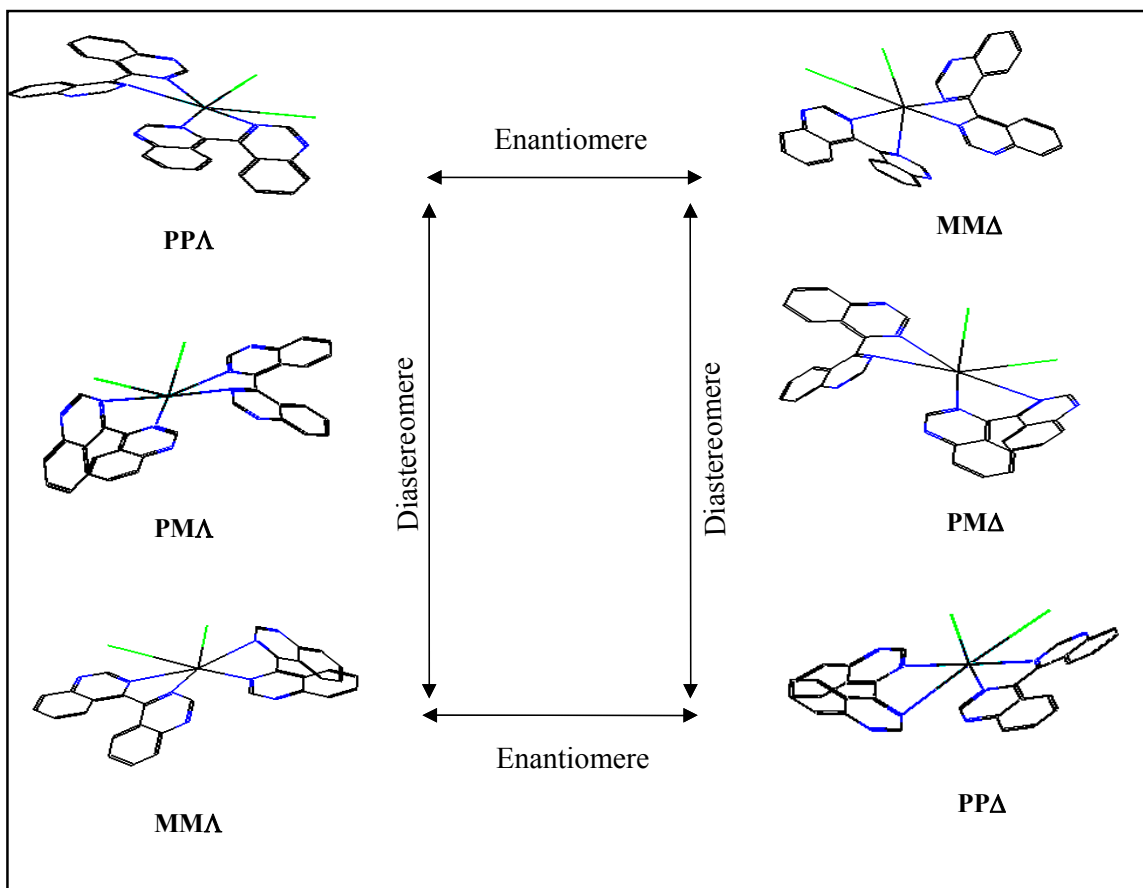
Wie bereits erwähnt, muss die Temperatur erniedrigt werden um die Bewegung des koordinierten 4,4'-Biquinazolins um die  $C^4-C^{4'}$  Bindung zu verlangsamen oder zu stoppen und somit das Auftreten aller Enantiomerenpaare zu bestätigen. In **Abbildung 4.29** sind die  $^1H$  NMR Spektren von *cis*- $[Rh(biq)_2Cl_2][PF_6]$ , in DMF bei verschiedenen tieferen Temperaturen (zwischen 295 und 230 K) gezeigt. Trotz der hier erreichten tiefen Temperaturen bei 230 K konnte keine Aufspaltung der Signale beobachtet werden, was bedeutet, dass sich der Komplex selbst bei diesen Temperaturen immer noch oberhalb der Koaleszenztemperatur befindet.



**Abbildung 4.29**  $^1\text{H}$  NMR Spektren (600 MHz) von  $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$ , DMF, bei verschiedenen tieferen Temperaturen.

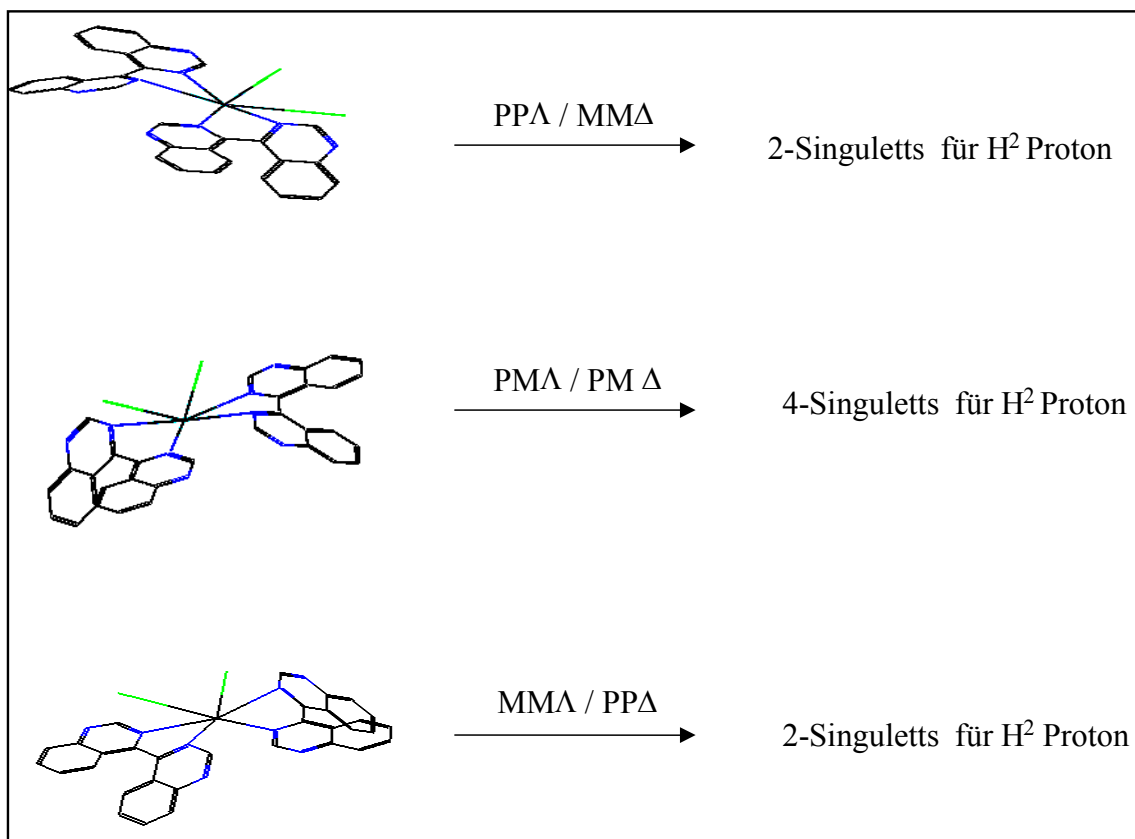
#### 4.2.3 NMR-Spektroskopische Charakterisierung des chiralen Komplexes $\text{cis-}[\text{Ir}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$

Der Komplex  $\text{cis-}[\text{Ir}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$  besitzt zwei Chiralitätselemente. Bei dem ersten handelt es sich um  $\Lambda/\Delta$  Chiralität am stereogenen Zentrum Iridium, die durch die helikale Struktur des Komplexes erzeugt wird, währenddem das zweite Element durch den atropisomeren Ligand bedingt ist. Somit ergeben sich sechs mögliche Diastereomere, welche als drei Enantiomerenpaare,  $(\text{PP}\Lambda/\text{MM}\Delta)$ ,  $(\text{PMA}/\text{PMA}\Delta)$ ,  $(\text{MMA}\Lambda/\text{PP}\Delta)$ , von verschiedener thermodynamischer Stabilität in unterschiedlichen Verhältnissen auftreten (**Abbildung 4.30**).



**Abbildung 4.30** Darstellung von  $cis\text{-}[\text{Ir}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$ , welches als drei Enantiomerenpaare, (PPA/MMA), (PMA/PMΔ), (MMA/PPA), auftreten kann.

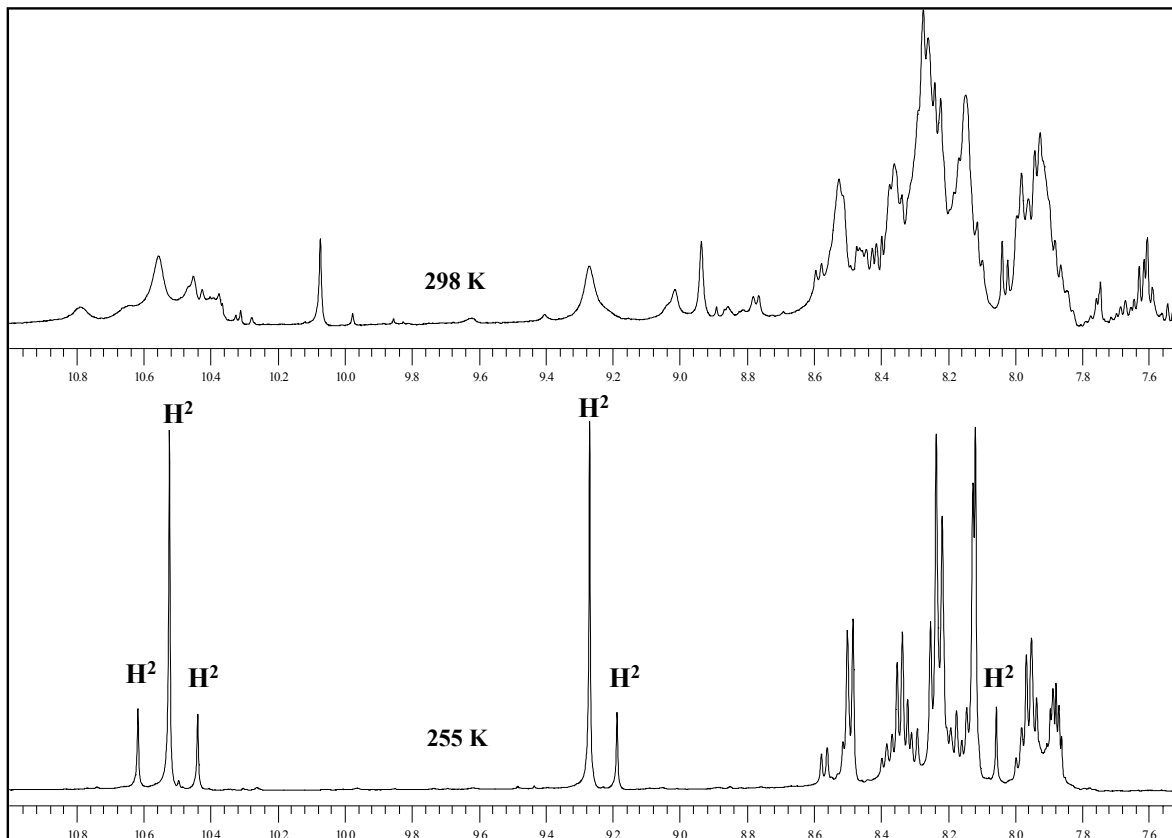
Wenn man nur die  $\text{H}^2$  Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins betrachtet und wenn die Lösung alle Enantiomerenpaare enthält, dann erwartet man insgesamt acht Singulett für die  $\text{H}^2$  Protonen, was in **Abbildung 4.31** anschaulich erklärt ist. Das erste Enantiomerenpaar hat eine PPA/MMA räumliche Struktur. Da die beiden enantiomeren Komplexe äquivalent sind, erwartet man zwei Singulett für die  $\text{H}^2$  Protonen. Das zweite Enantiomerenpaar hat eine PMA/PMΔ Struktur. Ein Ring ist in „P“-Konformation und der andere in „M“-Konformation. Das bedeutet, dass die Komplexe in diesem Fall nicht mehr äquivalent sind und die  $\text{H}^2$  Protonen unterschiedliche chemische Umgebungen haben. Deshalb erwartet man in diesem Fall vier Singulett für die  $\text{H}^2$  Protonen. Das dritte Enantiomerenpaar hat eine MMA/PPA räumliche Struktur. Da die beiden enantiomeren Komplexe äquivalent sind, erwartet man zwei Singulett für die  $\text{H}^2$  Protonen. Somit erwartet man insgesamt acht Singulett für die  $\text{H}^2$  Protonen, wenn alle diese Enantiomerenpaare in der Lösung vorhanden sind.



**Abbildung 4.31** Die erwarteten acht Singulett für  $H^2$  Protonen für alle drei Enantiomerenpaare.

Um alle Singulett ( $H^2$ -Protonen) beobachten zu können und die Bewegung des koordinierten 4,4'-Biquinazolins um die  $C^4$ - $C^4'$  Bindung zu verlangsamen oder zu stoppen, muss das NMR Spektrum bei tiefer Temperatur aufgenommen werden. In **Abbildung 4.32** sind die  $^1H$  NMR Spektren von *cis*- $[Ir(biq)_2Cl_2][PF_6]$ , in  $CD_3CN$  bei Raumtemperatur und bei tieferen Temperaturen (bei 298 K und bei 255 K) gezeigt. Von den erwarteten acht Singulett konnten, bei tieferer Temperatur (255 K) nur sechs Singulett von  $H^2$  Protonen beobachtet werden, und zwar im Intensitätsverhältnisse 1:3:1:3:1:1. Das bedeutet, dass die Lösung entweder die Enantiomerenpaare ( $PP\Delta / MM\Delta$ ) ( $PM\Delta / PM\Delta$ ), die zusammen sechs Singulett für die  $H^2$  Protonen ergeben oder die Enantiomerenpaare ( $PM\Delta / PM\Delta$ ), ( $MM\Delta / PP\Delta$ ), die auch sechs Singulett für die  $H^2$  Protonen ergeben, enthält. Das bedeutet, dass zwei dieser drei Enantiomerenpaare energetisch günstiger sind als das andere. Somit gehören die zwei Singulett mit Intensitätsverhältnissen 3:3 zu dem Enantiomerenpaar, das entweder eine  $PP\Delta/MM\Delta$  oder  $MM\Delta/PP\Delta$  Struktur hat. Die anderen vier Singulett mit Intensitätsverhältnissen 1:1:1:1 gehören zu dem Enantiomerenpaar mit der  $PM\Delta/PM\Delta$

Struktur. Hauptdiastereomer ist mit Intensität sechs (3:3) das Enantiomerenpaar mit PMA/PMA Struktur während das andere Paar mit Intensität vier (1:1:1:1) das Nebendiastereomer ist; die beiden Diastereomeren stehen im Verhältnis 3 : 2.



**Abbildung 4.32**  $^1\text{H}$  NMR Spektren (500 MHz) von *cis*- $[\text{Ir}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , bei 298 bzw. 255 K.

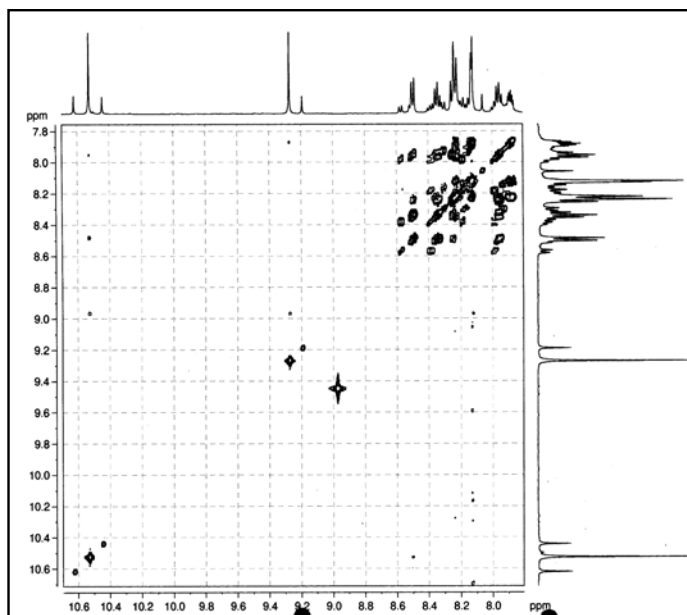
Die  $^1\text{H}$  chemischen (500 MHz) Verschiebungen beider Diastereomeren, die bei 255 K, in Acetonitril, aufgenommen wurden, sind in **Tabelle 4.16** wiedergegeben. Mittels  $^{13}\text{C}$ , COSY, HMQC, HMBC und NOSY Spektren konnten fast alle Resonanzen einzelnen Wasserstoffatomen zugeordnet werden.



<i>cis</i> -[Ir(biq) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	$\delta$ /ppm – chemische Verschiebungen
<b>Hauptenantimerenpaar</b>	10.52 (s, 2H, H <sup>A2</sup> ), 9.27 (s, 2H, H <sup>B2</sup> ), 8.49 (d, <i>J</i> 8.51 Hz, 2H, H <sup>A8</sup> ), 8.35 (t, <i>J</i> 7.88 Hz, 2H, H <sup>A7</sup> ), 8.24 (dd, <i>J</i> 8.51 Hz, 2H, H <sup>A5</sup> ), 8.23 (dd, <i>J</i> 8.51 Hz, 2H, H <sup>B5</sup> ), 8.13 (m, 2H, H <sup>B7</sup> or B <sup>8</sup> ), 8.13 (m, 2H, H <sup>B8</sup> oder B <sup>7</sup> ), 7.96 (t, <i>J</i> 7.56, 2H, H <sup>A6</sup> ), 7.88 (m, 2H, H <sup>B6</sup> ).
<b>Nebenantimerenpaar</b>	10.62 (s, H, H <sup>A2</sup> ), 10.44 (s, H, H <sup>D2</sup> ), 9.19 (s, H, H <sup>C2</sup> ), 8.57 (d, <i>J</i> 8.51 Hz, H, H <sup>A8</sup> ), 8.51 (m, H, H <sup>D8</sup> ), 8.38 (m, H, H <sup>A7</sup> ), 8.35 (m, H, H <sup>D7</sup> ), 8.30 (m, H, H <sup>B5</sup> ), 8.22 (m, H, H <sup>C7</sup> ), 8.19 (m, H, H <sup>C5</sup> ), 8.18 (m, H, H <sup>A5</sup> ), 8.06 (s, H, H <sup>B2</sup> ), 7.98 (m, H, H <sup>A6</sup> ), 7.97 (m, H, H <sup>D6</sup> ), 7.93 (m, H, H <sup>B6</sup> ), 8.5 – 7.8 (m, H, H <sup>B8</sup> ), 8.22 (m, H, H <sup>D5</sup> ), 8.16 (m, H, H <sup>B7</sup> ), 8.5 – 7.8 (m, 2H, H <sup>C6</sup> , H <sup>C8</sup> ).

**Tabelle 4.16** <sup>1</sup>H NMR chemischen Verschiebungen von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], 255 K.

Mit Hilfe des 2D-COSY Spektrums (**Abbildung 4.33**, bei 255 K) von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] konnte man die Kopplungen der Protonen und die Zuordnung einzelner Signale erhalten. In **Tabelle 4.17** sind die Kopplungen für alle <sup>1</sup>H Kerne gegeben, welche innerhalb des koordinierten 4,4'-Biquinazolins stattfinden. Für einige Signale, welche als Multipllett erschienen, war die chemische Verschiebung nur schwierig zu bestimmen.



**Abbildung 4.33** 2D-COSY Spektrum (500 MHz) von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], 255 K, CD<sub>3</sub>CN.

<i>cis</i> -[Ir(biq) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	Hauptdiastereomer - <sup>1</sup> H NMR Kopplungen (ppm)
<b>4,4'-Biquinazolin</b> - nur der erste ganze Ring (wegen der Symmetrie)	10.52 (H <sup>A2</sup> ) 8.24 (H <sup>A5</sup> ) ↔ 7.96 (H <sup>A6</sup> ) ↔ 8.35 (H <sup>A7</sup> ) ↔ 8.49 (H <sup>A8</sup> ) 9.27 (H <sup>B2</sup> ) 8.23 (H <sup>B5</sup> ) ↔ 7.88 (H <sup>B6</sup> ) ↔ 8.13 (H <sup>B7</sup> ) ↔ 8.13 (H <sup>B8</sup> )
	Nebendiastereomer - <sup>1</sup> H NMR Kopplungen (ppm)
<b>4,4'-Biquinazolin</b> - Der erste ganze Ring  - Der zweite ganze Ring	10.62 (H <sup>A2</sup> ) 8.18 (H <sup>A5</sup> ) ↔ 7.98 (H <sup>A6</sup> ) ↔ 8.38 (H <sup>A7</sup> ) ↔ 8.57 (H <sup>A8</sup> ) 8.06 (H <sup>B2</sup> ) 8.30 (H <sup>B5</sup> ) ↔ 7.93 (H <sup>B6</sup> ) ↔ 8.16 (H <sup>B7</sup> ) ↔ ? (H <sup>B8</sup> ) 9.19 (H <sup>C2</sup> ) 8.19 (H <sup>C5</sup> ) ↔ ? (H <sup>C6</sup> ) ↔ 8.22 (H <sup>C7</sup> ) ↔ ? (H <sup>C8</sup> ) 10.44 (H <sup>D2</sup> ) 8.22 (H <sup>D5</sup> ) ↔ 7.97 (H <sup>D6</sup> ) ↔ 8.35 (H <sup>D7</sup> ) ↔ 8.51 (H <sup>D8</sup> )

**Tabelle 4.17** COSY Tabelle von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>].

Im <sup>13</sup>C NMR Spektrum (500 MHz), das bei 255 K in CD<sub>3</sub>CN aufgenommen wurde, werden für beiden Diastereomerenpaare achtundvierzig Signale erwartet. Es wurden jedoch nur zweiunddreissig Signale beobachtet, da sechs Signale mit anderen Signalen zusammengefallen waren und die restlichen zehn Signale nicht aufgelöst werden konnten. Zusätzliche Informationen für quarternäre Kohlenstoffe wurden von einem DEPT Spektrum erhalten, welches in **Abbildung 4.34** gezeigt ist. Die chemischen Verschiebungen und die Zuordnung von <sup>13</sup>C Atomkernen sind in **Tabelle 4.18** zusammengefasst.

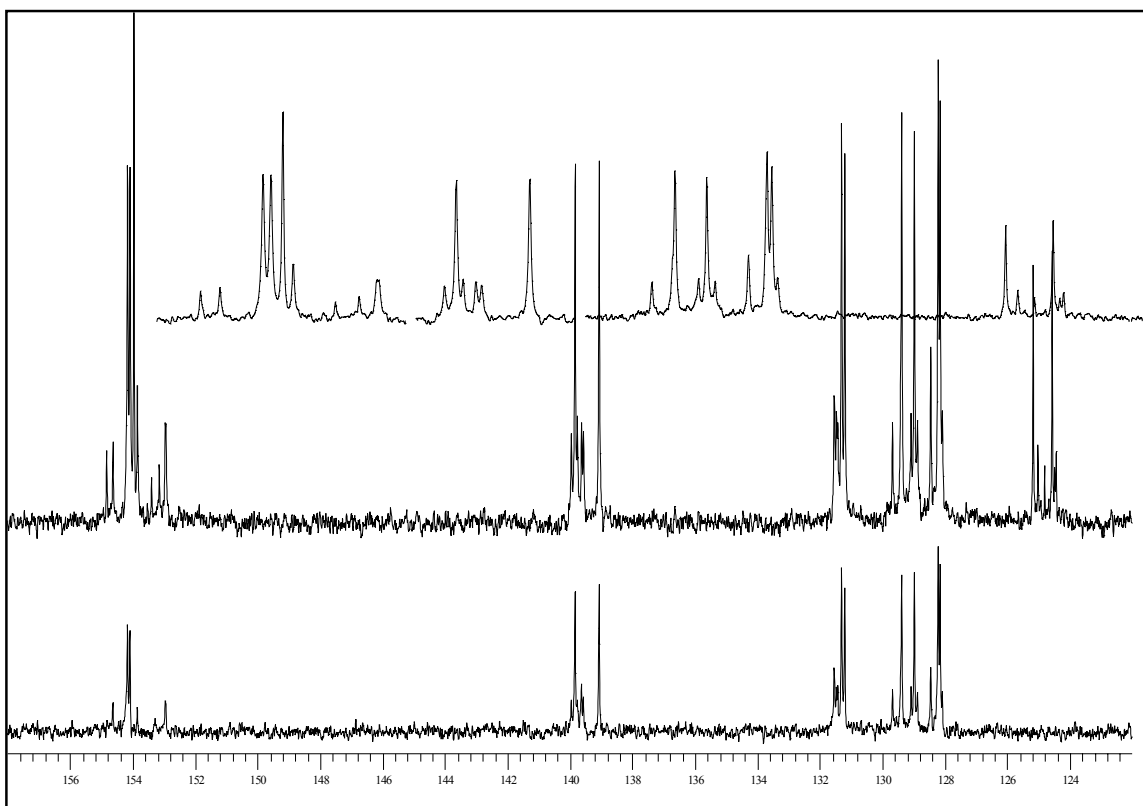


Abbildung 4.34  $^{13}\text{C}$  NMR und DEPT Spektrum von *cis*-[Ir(biq) $_2$ Cl $_2$ ][PF $_6$ ], CD $_3$ CN, 255 K.

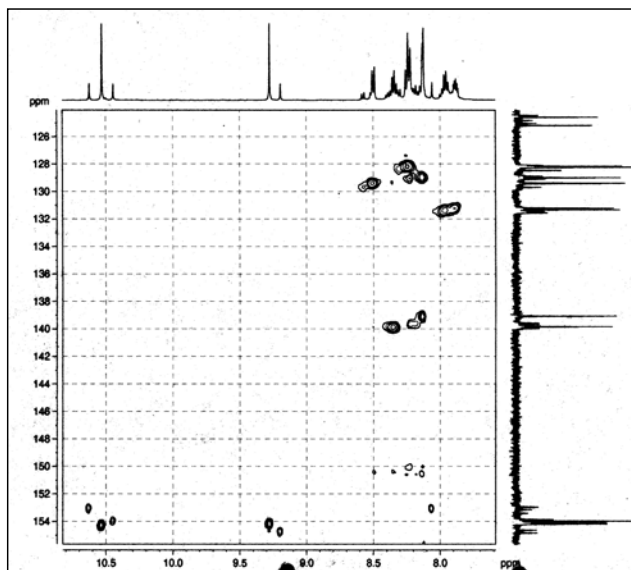
<i>cis</i> -[Ir(biq) $_2$ Cl $_2$ ][PF $_6$ ]	$\delta/\text{ppm}$ – chemische Verschiebungen
<b>Hauptenantiomerenpaar</b>	168.1 (C $^{A4}$ ), 165.5 (C $^{B4}$ ), 154.17 (C $^{A2}$ ), 154.09 (C $^{B2}$ ), 153.96 (2x) (C $^{A8a}$ , C $^{B8b}$ ), 139.84 (C $^{A7}$ ), 139.07 (C $^{B7}$ ), 131.31 (C $^{A6}$ ), 131.21 (C $^{B6}$ ), 129.39 (C $^{A8}$ ), 128.98 (C $^{B8}$ ), 128.22 (C $^{A5}$ ), 128.15 (C $^{B5}$ ), 125.18 (C $^{B4b}$ ), 124.57 (C $^{A4a}$ ).
<b>Nebenenantiomerenpaar</b>	167.8 (C $^{D4}$ ), 166.8 (2x) (C $^{A4}$ , C $^{B4}$ ), 154.84 (C $^{A8a}$ ), 154.63 (C $^{C2}$ ), 153.85 (C $^{D2}$ ), 153.4 (C $^{B8b}$ ), 153.15 (C $^{C8c}$ ), 152.9 (2x) (C $^{A2}$ , C $^{B2}$ ), 139.96 (C $^{D7}$ ), 139.8 (C $^{A7}$ ), 139.6 (2x) (C $^{B7}$ , C $^{C7}$ ), 131.5 (2x) (C $^{A6}$ , C $^{C6}$ ), 131.4 (2x) (C $^{B6}$ , C $^{D6}$ ), 129.68 (C $^{A8}$ ), 129.42 (C $^{D8}$ ), 129.3 (C $^{A5}$ ), 128.45 (C $^{B5}$ ), nicht aufgelöst (C $^{A4a}$ , C $^{B4b}$ , C $^{B8}$ , C $^{C4}$ , C $^{C4c}$ , C $^{C5}$ , C $^{C8}$ , C $^{D4d}$ , C $^{D5}$ , C $^{D8d}$ ).

Tabelle 4.18  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebungen von *cis*-[Ir(biq) $_2$ Cl $_2$ ][PF $_6$ ], 255 K.

Das HMQC Spektrum (500 MHz), das in Acetonitril bei 255 K, aufgenommen wurde, zeigt die direkten Kopplungen innerhalb den Ringen zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkernen. Das Spektrum ist in **Abbildung 4.35** gezeigt. Die direkten Kopplungen zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkernen sind in **Tabelle 4.19** ausgewertet.

Atom	Hauptdiastereomer (ppm)	Nebendiastereomer (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
$\text{H}^{\text{A}2}$	10.52 $\leftrightarrow$ 154	10.62 $\leftrightarrow$ 152.90
$\text{H}^{\text{A}5}$	8.24 $\leftrightarrow$ 128.22	8.18 $\leftrightarrow$ 129.30
$\text{H}^{\text{A}6}$	7.96 $\leftrightarrow$ 131.31	7.98 $\leftrightarrow$ 131.50
$\text{H}^{\text{A}7}$	8.35 $\leftrightarrow$ 139.84	8.38 $\leftrightarrow$ 139.80
$\text{H}^{\text{A}8}$	8.49 $\leftrightarrow$ 129.39	8.57 $\leftrightarrow$ 129.68
$\text{H}^{\text{B}2}$	9.27 $\leftrightarrow$ 154.09	8.06 $\leftrightarrow$ 152.90
$\text{H}^{\text{B}5}$	8.23 $\leftrightarrow$ 128.15	8.30 $\leftrightarrow$ 128.45
$\text{H}^{\text{B}6}$	7.88 $\leftrightarrow$ 131.21	7.93 $\leftrightarrow$ 131.40
$\text{H}^{\text{B}7}$	8.13 $\leftrightarrow$ 139.07	8.16 $\leftrightarrow$ 139.60
$\text{H}^{\text{B}8}$	8.13 $\leftrightarrow$ 128.98	? $\leftrightarrow$ ?
$\text{H}^{\text{C}2}$		9.19 $\leftrightarrow$ 154.63
$\text{H}^{\text{C}5}$		8.19 $\leftrightarrow$ ?
$\text{H}^{\text{C}6}$		? $\leftrightarrow$ 131.50
$\text{H}^{\text{C}7}$		8.22 $\leftrightarrow$ 139.60
$\text{H}^{\text{C}8}$		? $\leftrightarrow$ ?
$\text{H}^{\text{D}2}$		10.44 $\leftrightarrow$ 153.85
$\text{H}^{\text{D}5}$		8.22 $\leftrightarrow$ ?
$\text{H}^{\text{D}6}$		7.97 $\leftrightarrow$ 131.40
$\text{H}^{\text{D}7}$		8.35 $\leftrightarrow$ 139.96
$\text{H}^{\text{D}8}$		8.51 $\leftrightarrow$ 129.42

**Tabelle 4.19** HMQC Tabelle von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], 255 K.

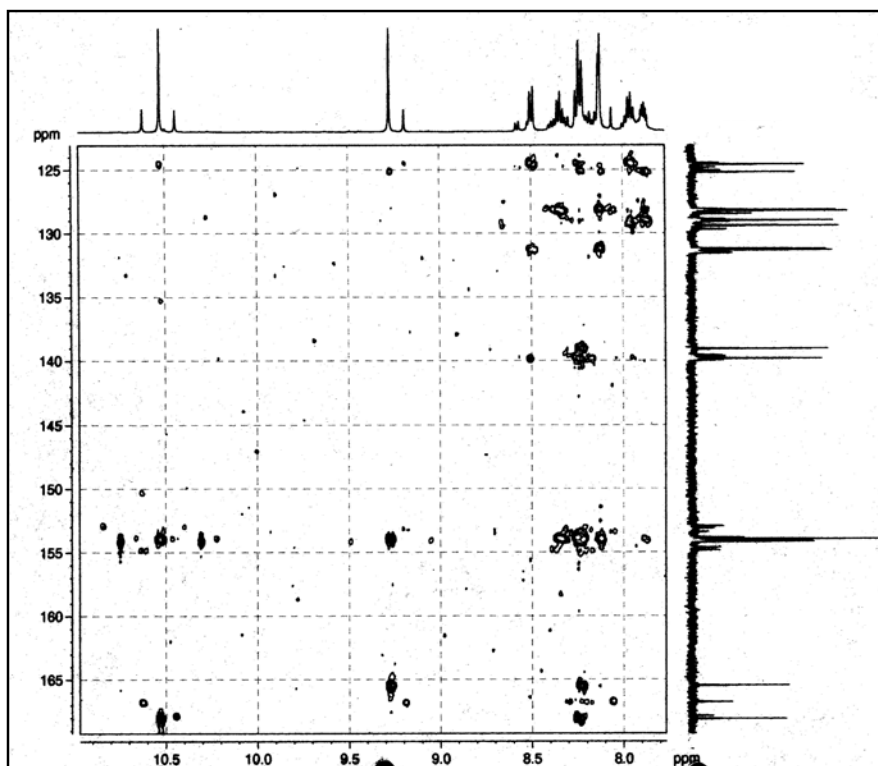


**Abbildung 4.35** HMBC Spektrum (500 MHz) von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], CD<sub>3</sub>CN, 255 K.

Das HMBC Spektrum (500 MHz), das in CD<sub>3</sub>CN, bei 255 K, aufgenommen wurde, zeigt grössere Kopplungskonstanten über drei Bindungen als über zwei Bindungen, was für Heteroaromaten charakteristisch ist. Das Spektrum ist in **Abbildung 4.36** zu sehen. Diese Kopplungen über drei Bindungen, zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C Atomkernen sind in **Tabelle 4.20** ausgewertet.

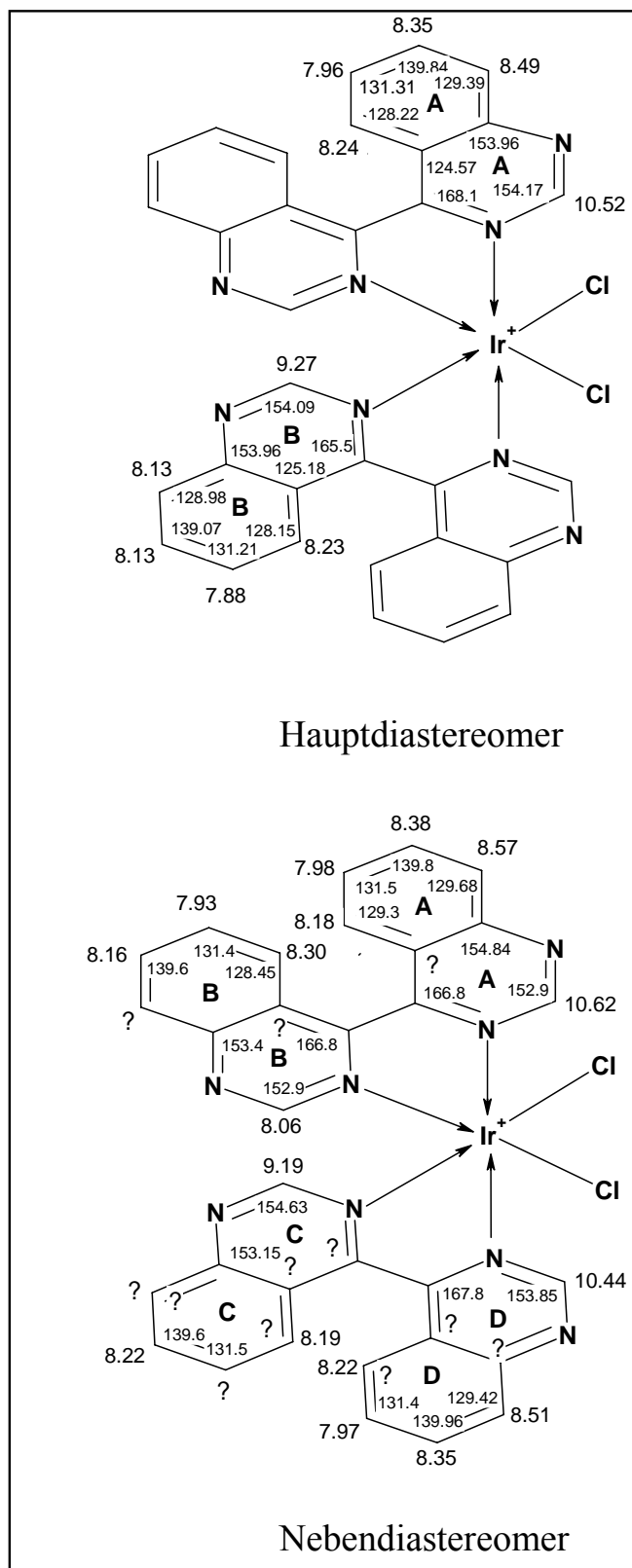
Atom	Hauptdiastereomer	Nebendiastereomer
	(ppm)	(ppm)
	<sup>1</sup> H ↔ <sup>13</sup> C	<sup>1</sup> H ↔ <sup>13</sup> C
H <sup>A2</sup>	10.52 ↔ 153.96	10.62 ↔ 154.84
	↔ 168.10	↔ 166.80
H <sup>A5</sup>	8.24 ↔ 153.96	8.18 ↔ 154.84
		↔ 166.80
H <sup>A7</sup>	8.35 ↔ 153.96	
H <sup>A8</sup>		8.57 ↔ 154.84
H <sup>B2</sup>	9.27 ↔ 165.50	8.06 ↔ 153.40
	↔ 153.96	↔ 166.80
H <sup>B5</sup>	8.23 ↔ 165.50	8.30 ↔ 166.80
H <sup>B8</sup>	8.13 ↔ 125.18	
H <sup>C2</sup>		9.19 ↔ 153.15
H <sup>D2</sup>		10.44 ↔ 167.80

**Tabelle 4.20** HMBC Tabelle von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], 255 K.



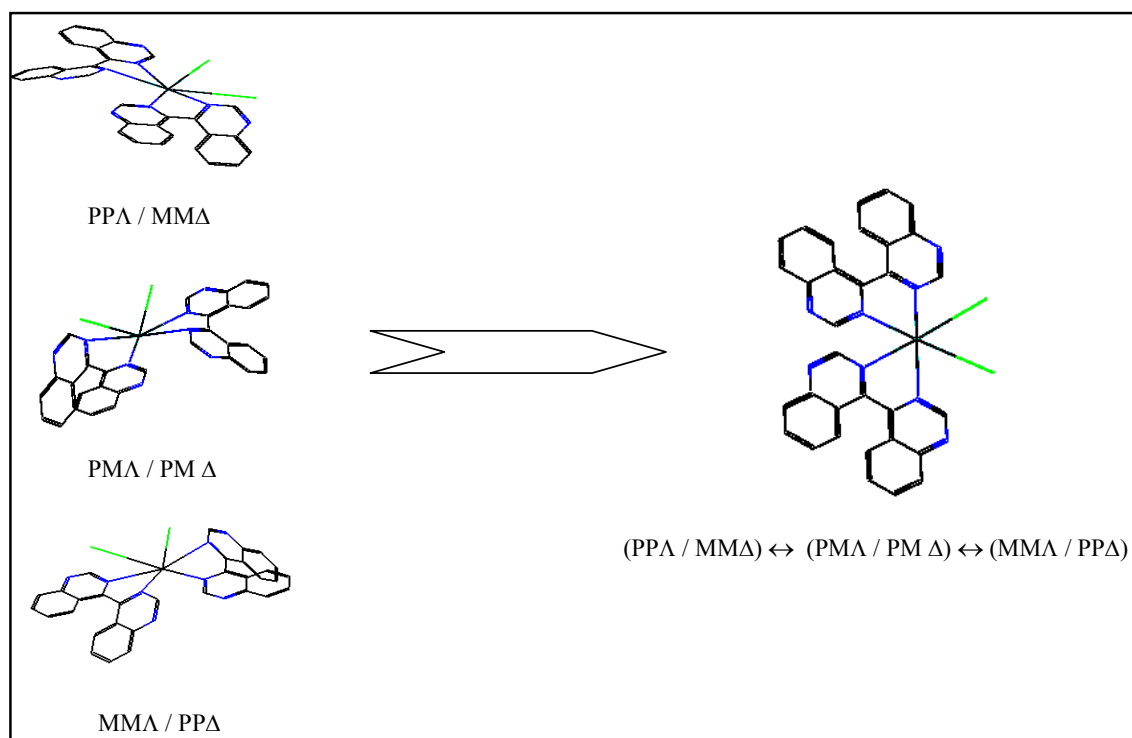
**Abbildung 4.36** HMBC Spektrum (500 MHz) von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], 255 K, CD<sub>3</sub>CN.

Basierend auf sämtlichen gemessenen NMR Spektren, konnten alle Protonen in den Ringen ihren jeweiligen Diastereomeren zugeordnet werden. **Abbildung 4.37** zeigt die Zuordnung von Protonen für das Hauptdiastereomer und das Nebendiastereomer.



**Abbildung 4.37** Zuordnung von NMR Verschiebungen für das Hauptdiastereomer und das Nebendiastereomer, CH<sub>3</sub>CN, 255 K.

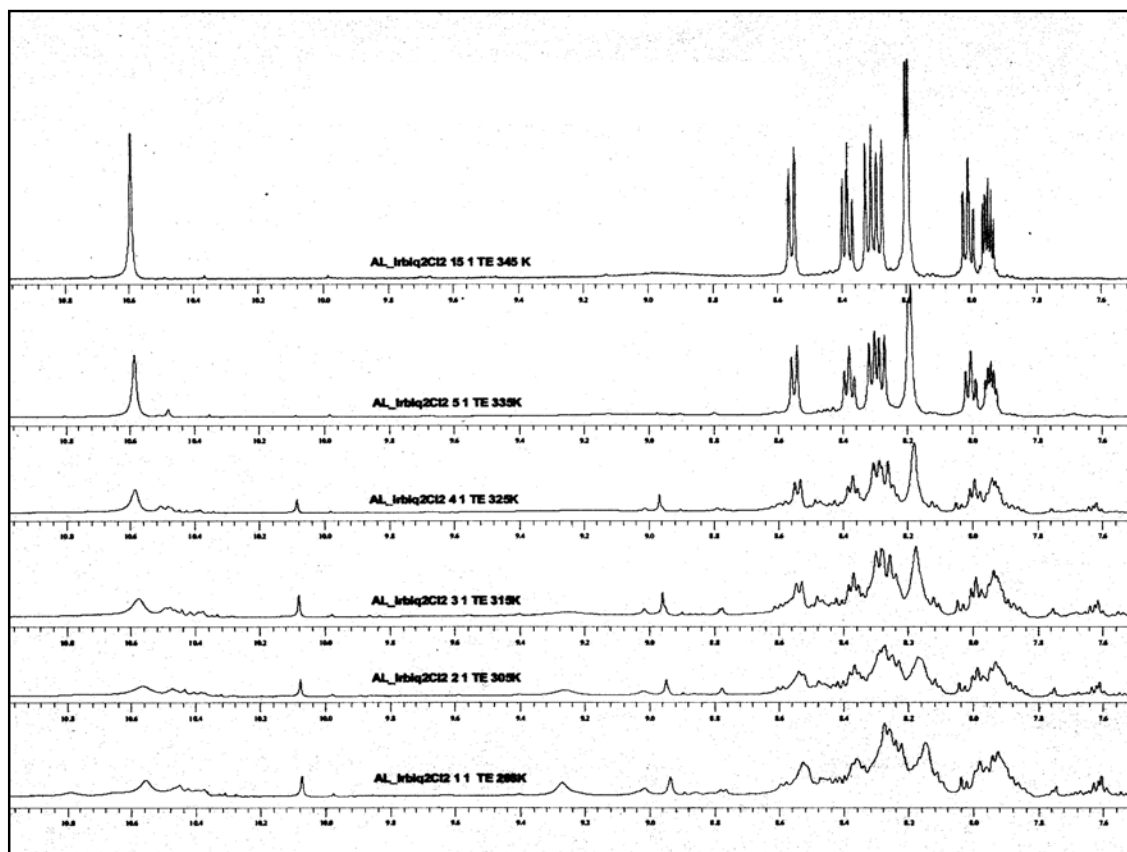
Wenn man den Komplex, der bei 255 K charakterisiert wurde, bei höherer Temperatur untersucht, dann kann die sterische Hinderung zwischen den  $H^5$  und  $H^{5'}$  Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins überwunden werden und man erwartet eine schnelle Umwandlung des einen Diastereoisomers in das andere Diastereoisomer ( $PP\Delta/MM\Delta$ ) $\leftrightarrow$ ( $PM\Delta/PM\Delta$ ) $\leftrightarrow$  ( $MMA/PP\Delta$ ) oder einen schnellen Protonenaustausch zwischen den Diastereomeren. Diese Umwandlung (oder Austausch) findet so schnell statt, dass im Spektrum nur ein mittleres Signal für alle Diastereomere erwartet wird (**Abbildung 4.38**).



**Abbildung 4.38** Umwandlung der beiden Diastereomere zu einem durchschnittlichen Zustand bei Temperaturenerhöhung.

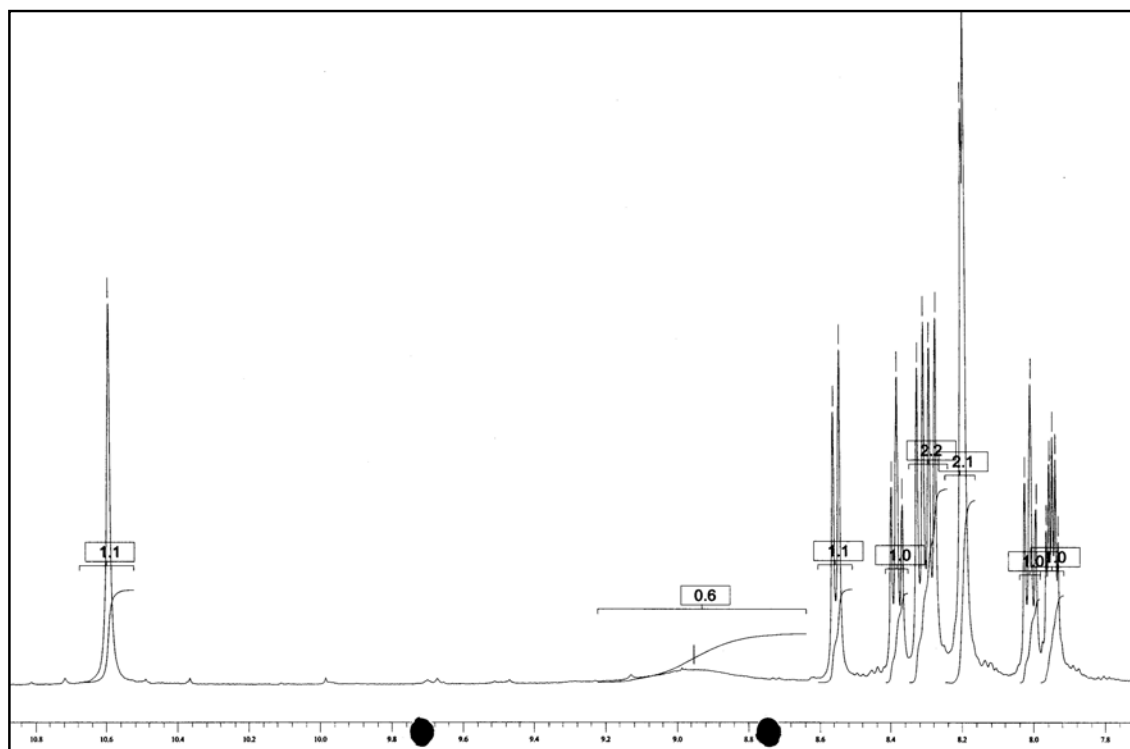
In **Abbildung 4.39** sind die  $^1H$  NMR Spektren von  $cis-[Ir(biq)_2Cl_2][PF_6]$  bei verschiedenen Temperaturen (von 298 K bis 345 K) dargestellt. Wie erwartet sieht man wegen der schnellen Umwandlung oder Protonenaustausch von einem Diastereoisomer in das andere Diastereoisomer ( $PP\Delta/MM\Delta$ ) $\leftrightarrow$ ( $PM\Delta/PM\Delta$ ) $\leftrightarrow$ ( $MMA/PP\Delta$ ) bei 345 K zwei Singulett für die  $H^2$  Protonen. Das eine erscheint als breites Singulett bei 8.95 ppm und das andere als scharfes Singulett bei 10.59 ppm.





**Abbildung 4.39**  $^1\text{H}$  NMR Spektren (500 MHz) von  $\text{cis-}[\text{Ir}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , bei verschiedenen höheren Temperaturen.

In **Abbildung 4.40** ist die integrierte Form des  $^1\text{H}$  NMR Spektrums von  $\text{cis-}[\text{Ir}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$ , in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , bei 345 K, dargestellt. Wie erwartet sieht man zehn Protonen bzw. zwei Singulets für die  $\text{H}^2$  Protonen und die Verschiebung der beiden Singulets ist auch gut ersichtlich. Bei dem ersten Singulett (welches zu dem Proton gehört, das zu dem Chlor-Atom „cis“ steht) wird wegen der Entschirmung eine Tieffeldverschiebung beobachtet (Signal bei 10.59 ppm) währenddem das zweite Signal (welches zu dem Proton gehört, das zu dem Benzolring „cis“ steht) wegen der Abschirmung ins Hochfeld verschoben wird (bei 8.95 ppm).



**Abbildung 4.40**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (500 MHz) von *cis*-[Ir(biq) $_2$ Cl $_2$ ][PF $_6$ ], CD $_3$ CN, 345 K.

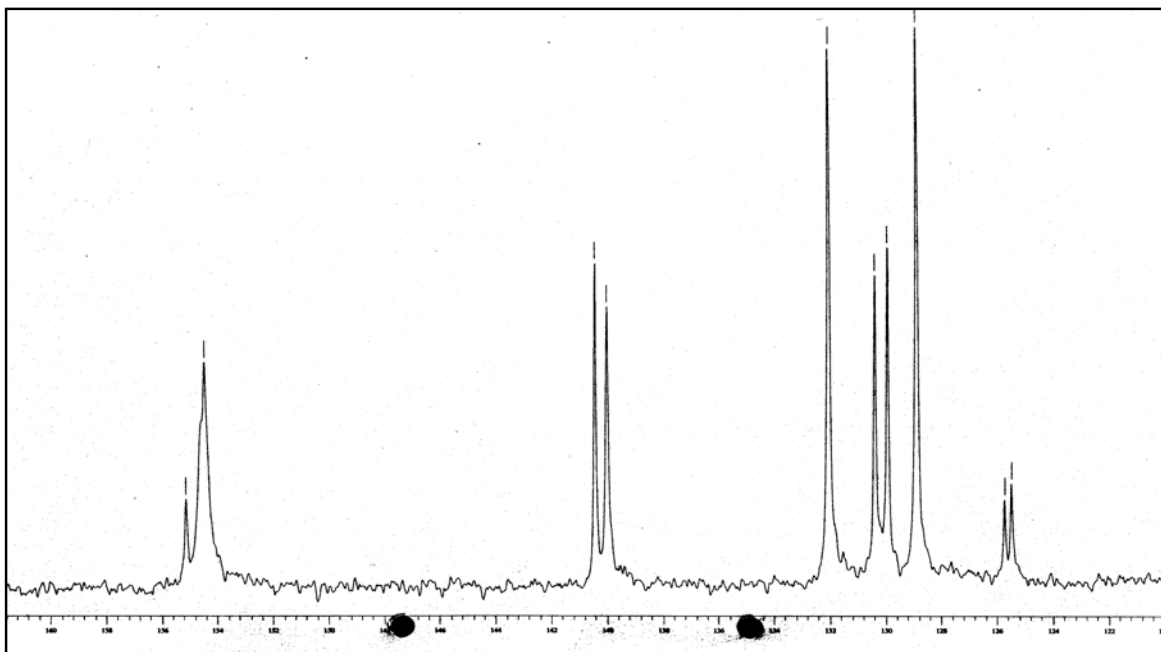
Die chemischen Verschiebungen aus dem  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (500 MHz) aller Diastereomenpaare, bei 345 K aufgenommen, sind in **Tabelle 4.21** wiedergegeben. Mittels  $^{13}\text{C}$ , COSY, HMQC, HMBC und NOSY Spektren konnten fast alle Resonanzen einzelnen Wasserstoffatomen zugeordnet werden.

<i>cis</i> -[Ir(biq) $_2$ Cl $_2$ ][PF $_6$ ]	$\delta/\text{ppm}$ – chemische Verschiebungen
Alle Diastereomerenpaare	10.59 (s, 2H, H $^{A2}$ ), 8.95 (s-br, 2H, H $^{B2}$ ), 8.55 (d, 2H, $J$ 8.51 Hz, H $^{A8}$ ), 8.38 (t, 2H, $J$ 7.56 Hz, H $^{A7}$ ), 8.31 (d, 2H, $J$ 8.82 Hz, H $^{B5}$ ), 8.28 (d, 2H, $J$ 8.82 Hz, H $^{A5}$ ), 8.20 (m, 2H, H $^{B8}$ ), 8.19 (m, 2H, H $^{B7}$ ), 8.01 (t, 2H, $J$ 7.56 Hz, H $^{A6}$ ), 7.94 (m, 2H, H $^{B6}$ ).

**Tabelle 4.21**  $^1\text{H}$  NMR chemische Verschiebungen von *cis*-[Ir(biq) $_2$ Cl $_2$ ][PF $_6$ ], 345 K

Im gemessenen  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (siehe **Abbildung 4.41**), das bei 345 K in CD $_3$ CN aufgenommen wurde, werden sechzehn Signale erwartet. Es wurden aber nur zwölf Signale beobachtet, da zwei Signale zusammenfielen und vier nicht aufgelöst werden konnten. Die

chemischen Verschiebungen und die Zuordnung von  $^{13}\text{C}$  Atomkernen sind im **Tabelle 4.22** zusammengefasst.



**Abbildung 4.41**  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz) chemische Verschiebungen von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], CD<sub>3</sub>CN, 345 K.

[Ir(biq) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	$\delta/\text{ppm}$ – chemische Verschiebungen
Alle Diastereomerenpaare	155.1 (C <sup>A8a</sup> ), 154.4 (C <sup>A2</sup> ), 140.4 (C <sup>A7</sup> ), 139.9 (C <sup>B7</sup> ), 132.0 (2x) (C <sup>A6</sup> , C <sup>B6</sup> ), 130.3 (C <sup>A8</sup> ), 129.9 (C <sup>B8</sup> ), 128.8 (2x) (C <sup>A5</sup> ), 125.7 (C <sup>B4b</sup> ), 125.4 (C <sup>A4a</sup> ), nicht aufgelöst (C <sup>A4</sup> , C <sup>B2</sup> , C <sup>B4</sup> , C <sup>B8b</sup> ).

**Tabelle 4.22**  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebungen von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], 345 K.

Mit Hilfe des 2D-COSY Spektrums (**Abbildung 4.42**, bei 345 K) von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] konnte man die Kopplungen der Protonen und die Zuordnung einzelner Signale erhalten. In der **Tabelle 4.23** sind die Kopplungen aller  $^1\text{H}$ -Protonen gegeben, die innerhalb des koordinierten 4,4'-Biquinazolins stattfinden.

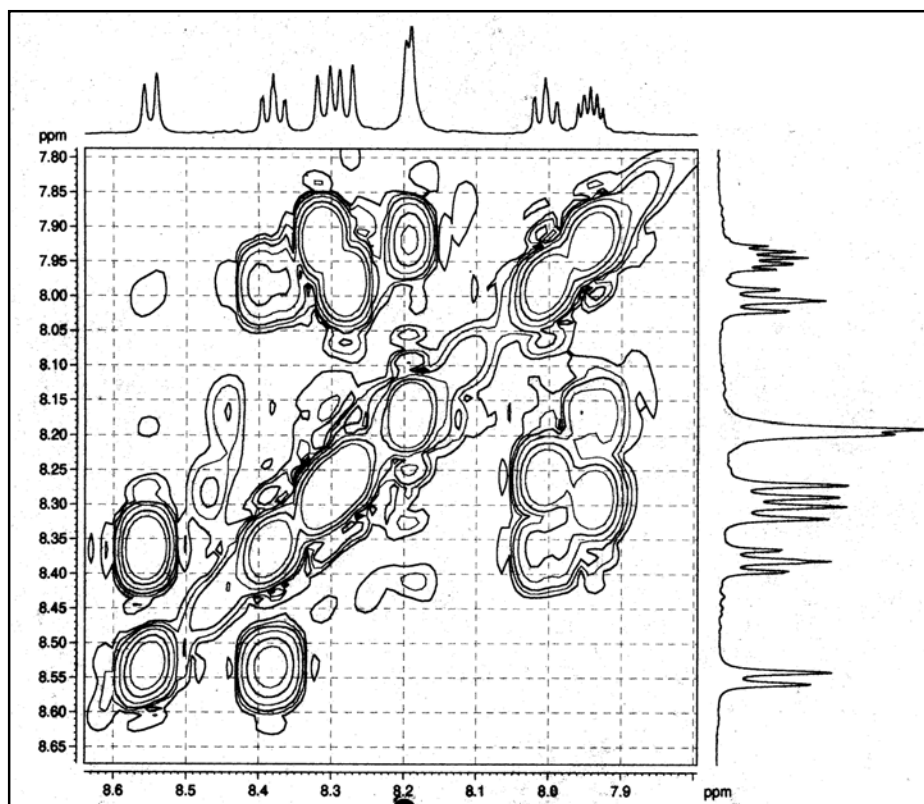


Abbildung 4.42 2D-COSY Spektrum (500 MHz) von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], 345 K, CD<sub>3</sub>CN.

[Ir(biq) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	<sup>1</sup> H NMR Kopplungen (ppm)
4,4'-Biquinazolin - der erste Ring	10.59 (H <sup>A2</sup> ) – Singulett 8.28 (H <sup>A5</sup> ) ↔ 8.01 (H <sup>A6</sup> ) ↔ 8.38 (H <sup>A7</sup> ) ↔ 8.55 (H <sup>A8</sup> )
- der zweite Ring	8.95 (H <sup>B2</sup> ) - Singulett 8.31 (H <sup>B5</sup> ) ↔ 7.94 (H <sup>B6</sup> ) ↔ 8.19 (H <sup>B7</sup> ) ↔ 8.20 (H <sup>B8</sup> )

Tabelle 4.23 COSY Tabelle von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], 345 K.

Das HMQC Spektrum (500 MHz), das in CD<sub>3</sub>CN bei 345 K, aufgenommen wurde, zeigt die direkten Kopplungen innerhalb den Ringen zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C Atomkernen. Das Spektrum ist in **Abbildung 4.43** zu sehen. Die direkten Kopplungen zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C Atomkernen sind in **Tabelle 4.24** ausgewertet.

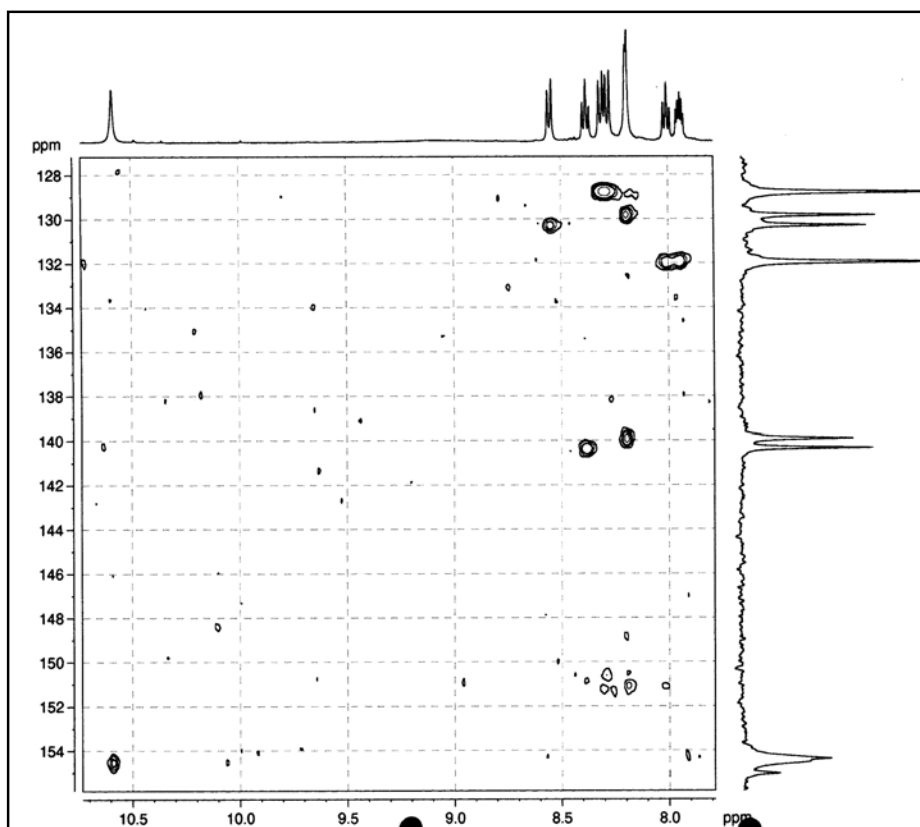


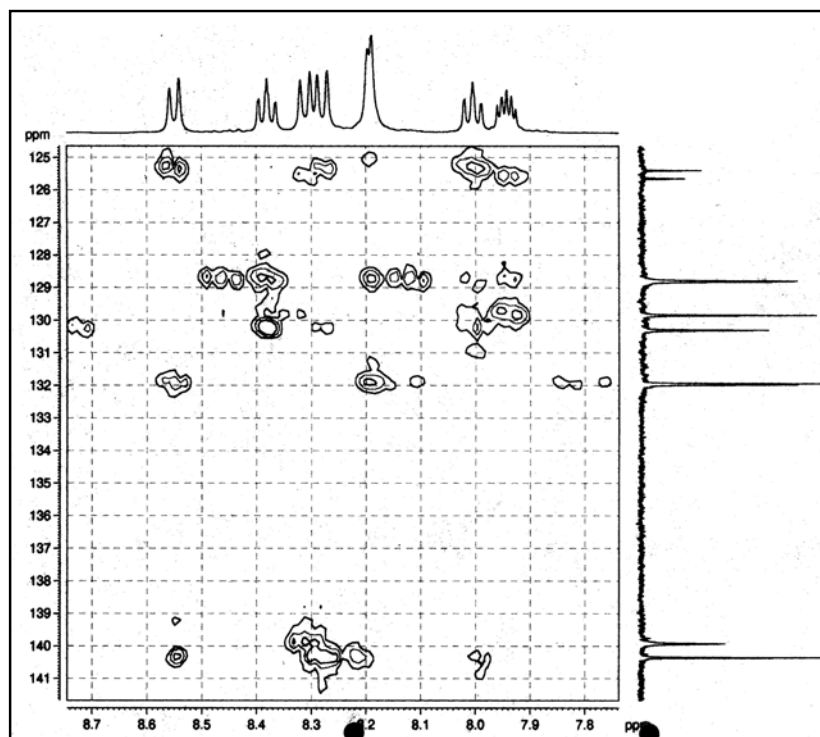
Abbildung 4.43 HMBC Spektrum (500 MHz) von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], 345 K, CD<sub>3</sub>CN.

Atom	Alle Diastereomeren (ppm) <sup>1</sup> H ↔ <sup>13</sup> C
H <sup>A2</sup>	10.59 ↔ 154.4
H <sup>A5</sup>	8.28 ↔ 128.8
H <sup>A6</sup>	8.01 ↔ 132.0
H <sup>A7</sup>	8.38 ↔ 140.4
H <sup>A8</sup>	8.55 ↔ 130.3
H <sup>B2</sup>	8.95 ↔ ?
H <sup>B5</sup>	8.31 ↔ 128.8
H <sup>B6</sup>	7.94 ↔ 132.0
H <sup>B7</sup>	8.19 ↔ 139.9
H <sup>B8</sup>	8.20 ↔ 129.9

Tabelle 4.24 HMBC Tabelle von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], 345 K.

Das HMBC Spektrum (500 MHz), das in CD<sub>3</sub>CN bei 345 K, aufgenommen wurde, zeigt grössere Kopplungskonstanten über drei Bindungen als über zwei Bindungen, was für Heteroaromaten charakteristisch ist. Das Spektrum ist in **Abbildung 4.44** zu sehen. Diese

Kopplungen zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atomkernen über drei Bindungen sind in **Tabelle 4.25** ausgewertet.

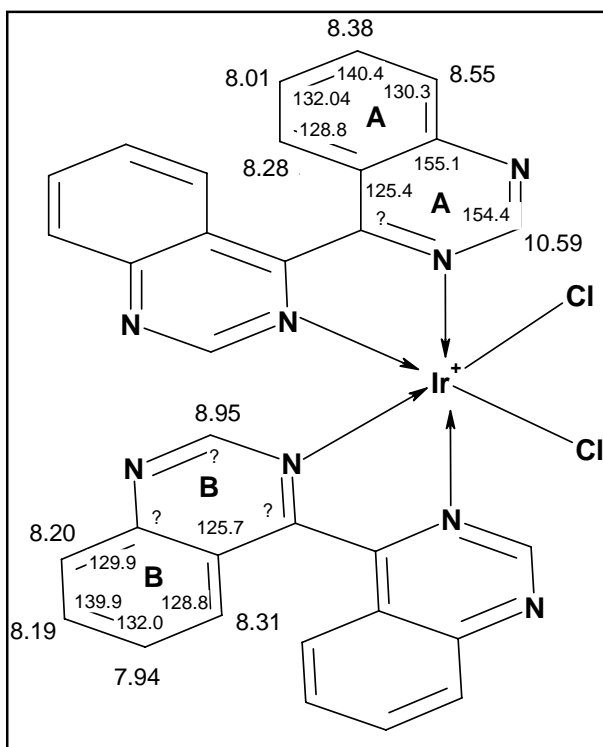


**Abbildung 4.44** HMBC Spektrum (500 MHz) von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], 345 K, CD<sub>3</sub>CN.

Atom	Alle Diastereomere (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
H <sup>A5</sup>	8.28 ↔ 155.1
	↔ 140.4
H <sup>A6</sup>	8.01 ↔ 125.4
	↔ 130.3
H <sup>A7</sup>	8.38 ↔ 155.1
	↔ 128.8
H <sup>A8</sup>	8.55 ↔ 125.4
	↔ 132.0
H <sup>B5</sup>	8.31 ↔ 139.9
H <sup>B6</sup>	7.94 ↔ 125.7
	↔ 129.9
H <sup>B7</sup>	8.19 ↔ 128.8
H <sup>B8</sup>	8.20 ↔ 132.0

**Tabelle 4.25** HMBC Tabelle von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], 345 K.

Basierend auf sämtlichen gemessenen NMR Spektren, konnten alle Protonen in den Ringen zugeordnet werden. **Abbildung 4.45** zeigt die Zuordnung von Protonen (hier bei hoher Temperatur (345 K) in einen durchschnittlichen Zustand umgewandelt).

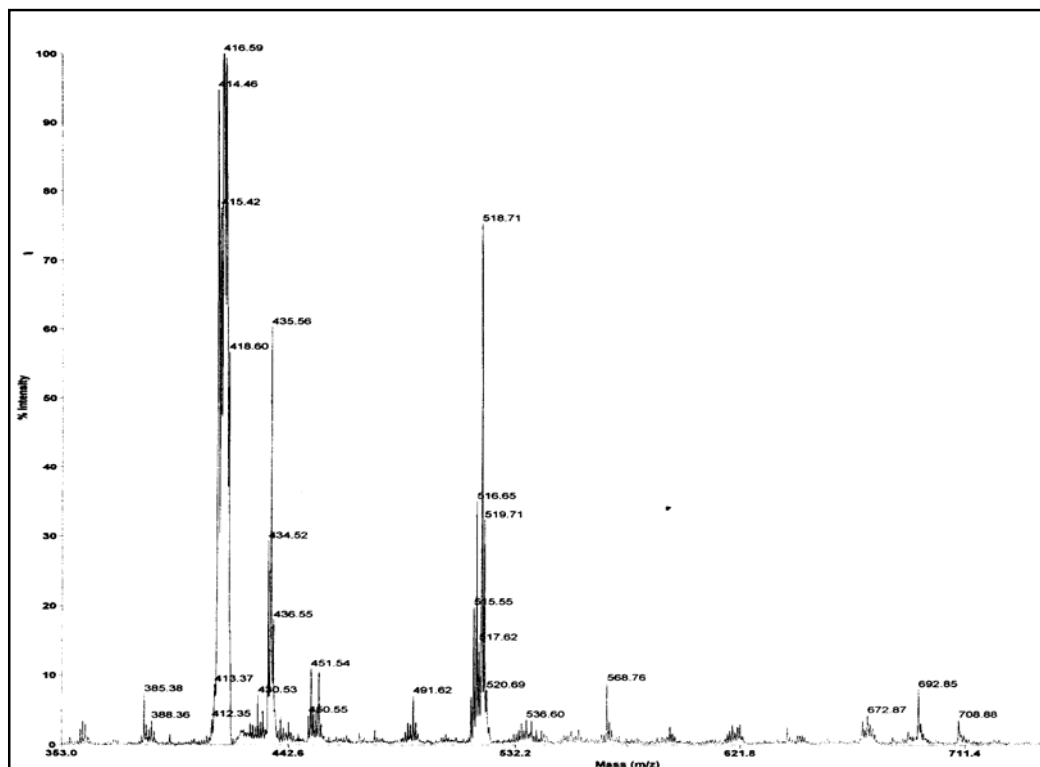


**Abbildung 4.45** Zuordnung von NMR Verschiebungen von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], 345 K, CD<sub>3</sub>CN.

### 4.3 Massenspektroskopische Charakterisierung der Rh(III) und Ir(III) Komplexe

Die Massenspektrometrie gilt als wichtige Analysenmethode in der organischen und anorganischen Chemie. Mit kleinsten Substanzmengen kann die relative Molekülmasse und sogar die Elementarzusammensetzung einer Verbindung bestimmt werden. Darüber hinaus können wichtige Aussagen über die Struktur gewonnen werden, indem das Fragmentierungsmuster (d.h. die Molekülfragmente, die beim Zerfall des Untersuchungsmaterials durch den Elektronenbeschuss entstehen) analysiert wird.<sup>18</sup> Hier wurde Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation (MALDI) verwendet, um [Rh(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], und *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] zu charakterisieren. Durch diese Messung konnten die Molekülionen dieser Verbindungen massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

In **Abbildung 4.46** ist das MALDI Massenspektrum von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$  dargestellt. Jedes Signal steht für einen bestimmten Wert des Verhältnisses von Masse zu Ladung ( $m/z$ ). In diesem Spektrum ist der schrittweise Verlust der  $\text{PF}_6$ -Gegenionen und die Abspaltung von 4,4'-Biquinazolin sehr gut zu erkennen. Die entsprechenden Signale liegen bei  $m/z = 673$  ( $[\text{M}-3\text{PF}_6]^+$  10%),  $m/z = 518$  ( $[\text{M}-\text{L}2-3\text{PF}_6+\text{H}]^+$  80%),  $m/z = 416$  ( $[\text{M}-\text{L}1-3\text{PF}_6+\text{H}]^+$  100%), ( $\text{L}1 = 4,4'$ -Biquinazolin,  $\text{L}2 = 2,2'$ -Bipyridin).



**Abbildung 4.46** MALDI Massenspektrum von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$ .

Für die Charakterisierung von *cis*- $[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$  wurde das MALDI Massenspektrum verwendet. Das Massenspektrum in **Abbildung 4.47** zeigt Signale, die mit dem schrittweisen Verlust der  $\text{PF}_6$ -Gegenionen und der Abspaltung von 4,4'-Biquinazolin korrespondieren. Die entsprechenden Signale liegen bei  $m/z = 694$  ( $[\text{M}-\text{Cl}-\text{PF}_6+\text{K}]^+$  30%),  $m/z = 622$  ( $[\text{M}-2\text{Cl}-\text{PF}_6+3\text{H}]^+$  100%),  $m/z = 364$  ( $[\text{M}-\text{L}-2\text{Cl}-\text{PF}_6+3\text{H}]^+$  85%),  $m/z = 261$  ( $[\text{L}+3\text{H}]^+$ , ( $\text{L} = 4,4'$ -Biquinazolin).



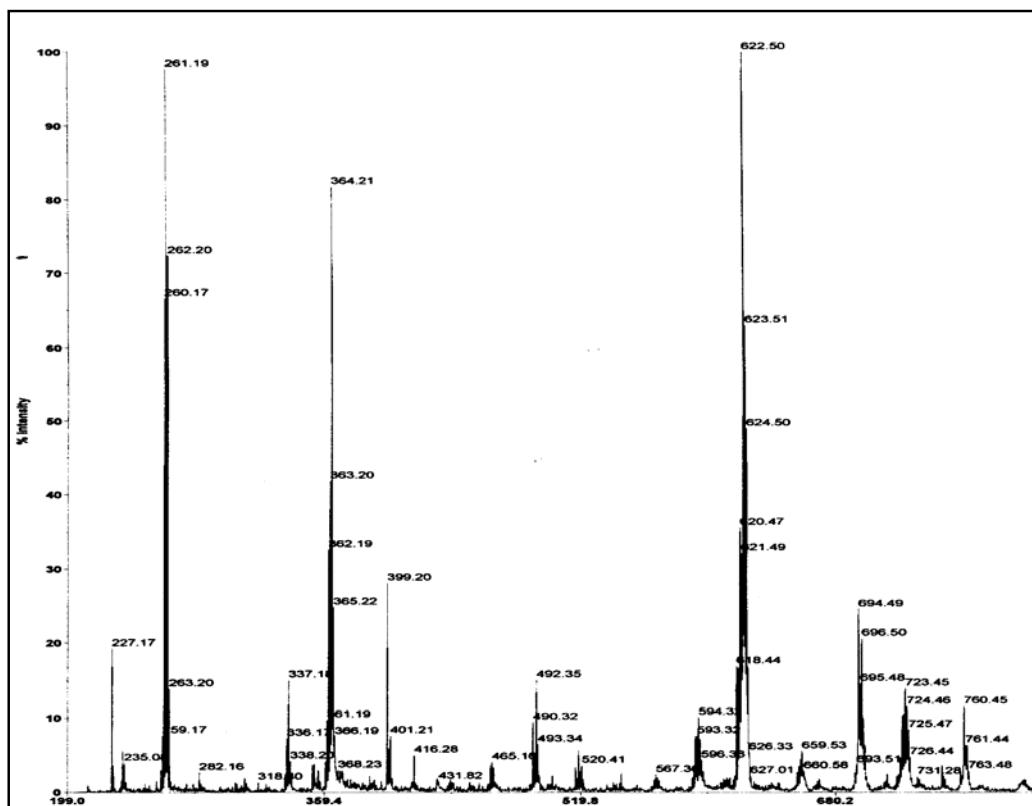


Abbildung 4.47 MALDI Massenspektrum von *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>].

Durch MALDI Massenspektrometrie konnte auch die Masse von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] festgestellt werden. Wie erwartet konnte auch hier der schrittweise Verlust die PF<sub>6</sub>-Gegenionen und die Abspaltung von 4,4'-Biquinazolin nachgewiesen werden. Die **Abbildung 4.48** zeigt Signale, die bei  $m/z = 780$  [M-PF<sub>6</sub>+H]<sup>+</sup>,  $m/z = 744$  [M-Cl-PF<sub>6</sub>],  $m/z = 709$  [M-2Cl-PF<sub>6</sub>],  $m/z = 522$  [M-L-PF<sub>6</sub>+H],  $m/z = 486$  [M-L-Cl-PF<sub>6</sub>],  $m/z = 260$  [L+2H], (L = 4,4'-Biquinazolin) liegen.

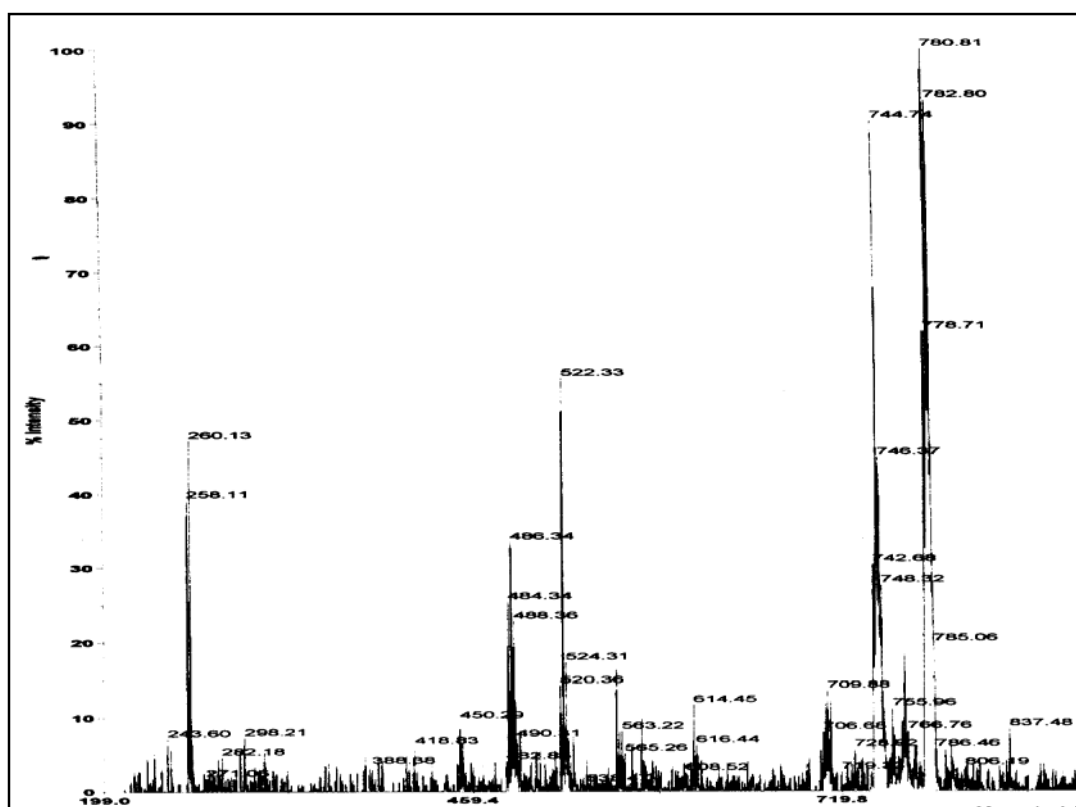


Abbildung 4.48 MALDI Massenspektrum von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>].

#### 4.4 Elementanalytische Charakterisierung der Rh(III) und Ir(III) Komplexe

Die Elementaranalyse ist eine Methode zur Bestimmung der in organischen und anorganischen Verbindungen enthaltenen Elemente. In den meisten organischen Stoffen sind dies neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor und Halogene, während in den anorganischen Stoffen alle übrigen Elemente gefunden werden. Unterschieden wird zwischen der blossen Bestimmung der Bestandteile (qualitativer Elementaranalyse) und der Bestimmung des prozentualen Gehalts der gefundenen Elemente (quantitative Elementaranalyse). Bei einer reinen Verbindung kann man aus dem prozentualen Gehalt der Elemente (bei bekannter Molekülmasse) ihre Summenformel bestimmen.<sup>19</sup>

Diese Methode wurde auch für die Charakterisierung, beziehungsweise für die Bestimmung des prozentualen Gehalts von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in den Rh(III) und Ir(III) Komplexe verwendet. Weil die koordinierten Liganden noch freie, unkoordinierte Stickstoffe haben, sind die Komplexe leicht protonierbar. Die Verwendung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zur

Deprotonierung der Rh(III) Komplexe führte zu deren Zersetzung. Das Trocknen der Produkte wurde im Hochvakuum erreicht.

Bei der Elementaranalyse der Rh(III) Komplexe konnte Wasser nachgewiesen werden, die Elementaranalyse zeigte eine gute Übereinstimmung mit berechneten Werten von 3 mol H<sub>2</sub>O pro [Rh(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub> und 2 mol H<sub>2</sub>O pro *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]. Für den *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] stimmten die berechneten Werte mit den gemessenen Werten überein. In den **Tabellen 4.26 und 4.27** sind die Daten der Elementaranalyse gegeben.

Atom	Berechnet %	Gefunden %	Atom	Berechnet %	Gefunden %
C	37.19	37.18	C	44.11	44.11
H	2.77	2.78	H	2.78	3.14
N	9.64	9.77	N	12.86	12.86

**Tabelle 4.26** Elementaranalyse von [Rh(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O und *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] · 2H<sub>2</sub>O.

Atom	Berechnet %	Gefunden %
C	41.57	41.76
H	2.18	2.61
N	12.12	12.16

**Tabelle 4.27** Elementaranalyse von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>].

#### 4.5 Infrarotspektroskopische Charakterisierung der Rh(III) und Ir(III) Komplexe

Molekülschwingungen und Molekülrotationen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Bei der Infrarotspektroskopie handelt es sich um ein physikalisches Analyseverfahren, welches infrarotes Licht zur quantitativen Bestimmung von bekannten Substanzen oder zur

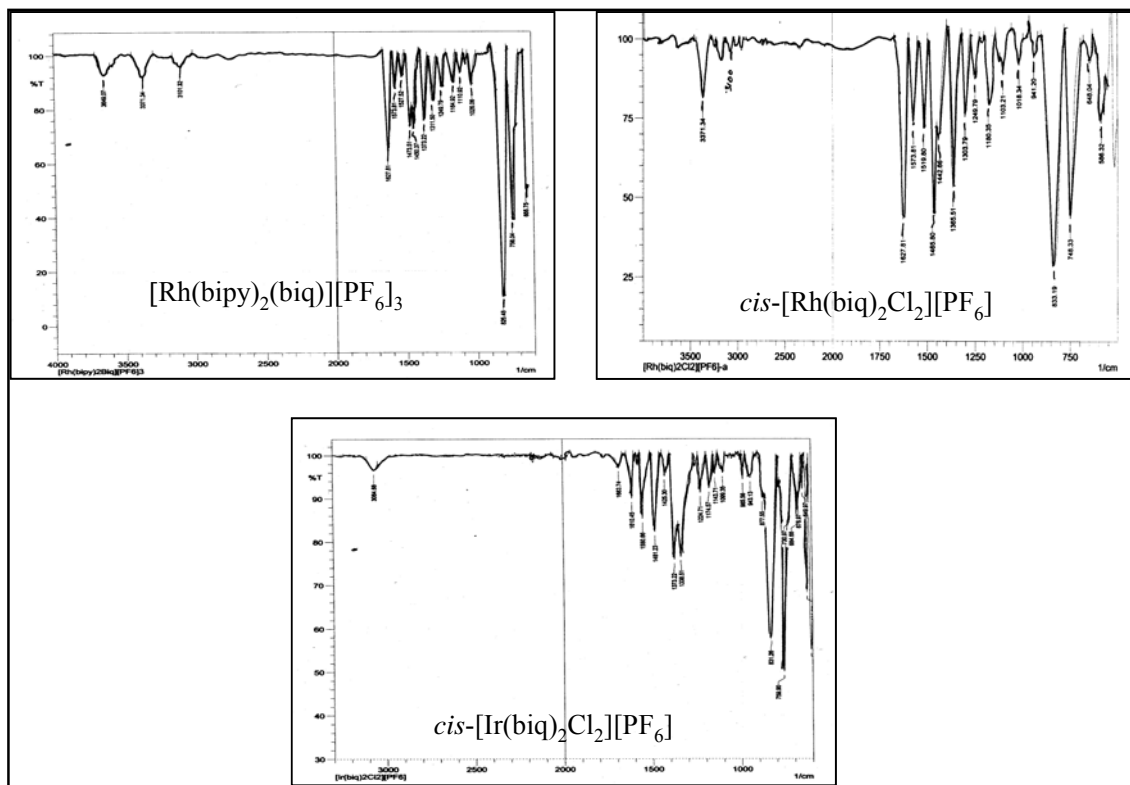
## Kapitel 4

Strukturaufklärung unbekannter Substanzen verwendet.<sup>18</sup> Eine solche Messung wurde bei 4,4'-Biquinazolin und bei allen Rh(III) und Ir(III) Komplexen durchgeführt. Aromatische Verbindungen zeigen in mehreren Bereichen charakteristische Absorptionen, an denen sie eindeutig erkannt werden können. Diese Signale finden sich in allen der vermessenen Rh(III) und Ir(III) Komplexe. Zwischen 3100 – 3000  $\text{cm}^{-1}$  sind alle Aryl-H Valenzschwingungen zu erkennen. Zwischen 1600 – 1500  $\text{cm}^{-1}$  treten die C=C und C=N Valenzschwingungen auf. Diese zwei oder drei Banden stellen eine wertvolle Möglichkeit zu Identifizierung einer Verbindung dar. Auch Heteroaromaten zeigen diese Absorptionen. Zwischen 900 – 680  $\text{cm}^{-1}$  kann man C-H Deformationsschwingungen erkennen. Im Bereich von 833 – 825  $\text{cm}^{-1}$  erkennt man jeweils die sehr ausgeprägten P-F-Schwingungen der Gegenionen. Ausserdem erkennt man über 3000  $\text{cm}^{-1}$  eine breite Bande, die auf Kristallwasser hinweist. Der diagnostische Wert der Banden bei 2000 – 1600 und unterhalb 900  $\text{cm}^{-1}$  wird oft dadurch gemindert, dass diese Banden nicht immer die einzigen und stärksten in diesen Regionen sind. So stören oberhalb von 1600  $\text{cm}^{-1}$  Carbonylgruppen und unterhalb von 900  $\text{cm}^{-1}$  Halogene, weshalb die Zuordnung mit Vorsicht behandelt werden sollte.

Molekül	Alle Schwingungen ( IR, fest, $\text{cm}^{-1}$ )
<b>4,4'-Biquinazolin</b>	3050 w, 1645 w, 1615 m, 1556 m, 1533 m, 1488 m, 1457 w, 1422 w, 1403 w, 1362 w, 1344 w, 1325 w, 1290 w, 1249 w, 1221 w, 1172 w, 1146 m, 1088 m, 1020 w, 954 m, 884 w, 869 w, 823 w, 790 w, 784 w, 770 m, 756 s, 709 w, 698 m, 661 m, 628 m.
<b>[Rh(bipy)<sub>2</sub>biq][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub></b>	3649 w, 3371 w, 3101 w, 1627 m, 1573 w, 1527 w, 1473 m, 1450 m, 1373 m, 1311 w, 1249 w, 1164 w, 1110 w, 1026 w, 825 s, 756 s, 655 s.
<b>cis-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]</b>	3371 m, 3100 w, 1627 s, 1573 m, 1519 m, 1465 s, 1442 m, 1365 s, 1303 m, 1249 w, 1180 m, 1103 w, 1018 w, 941 w, 833 s, 748 s, 648 w, 586 m.
<b>cis-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]</b>	3064 b, 1683 w, 1610 w, 1550 m, 1481 m, 1425 w, 1373 m, 1338 m, 1224 w, 1174 w, 1143 w, 1099 w, 985 w, 943 w, 877 w, 831 s, 759 s, 684 m, 676 w, 649 w, 628 s, 607 s.

**Tabelle 4.28** Infrarotspektroskopische Daten. Alle Schwingungen für 4,4'-Biquinazolin und der Rh(III) und Ir(III) Komplexe sind dargestellt.

In **Tabelle 4.28** sind alle Schwingungen und in **Abbildung 4.49** alle Infrarotspektren für die Rh(III) und Ir(III) Komplexe mit 4,4'-Biquinazolin gegeben und es ist ersichtlich, dass ihre Schwingungen unterschiedliche Verschiebungen haben.



**Abbildung 4.49** Infrarotspektren der Rh(III) und Ir(III) Komplexe.

#### 4.6 Elektrochemischen Eigenschaften von Rh(III) und Ir(III) Komplexe

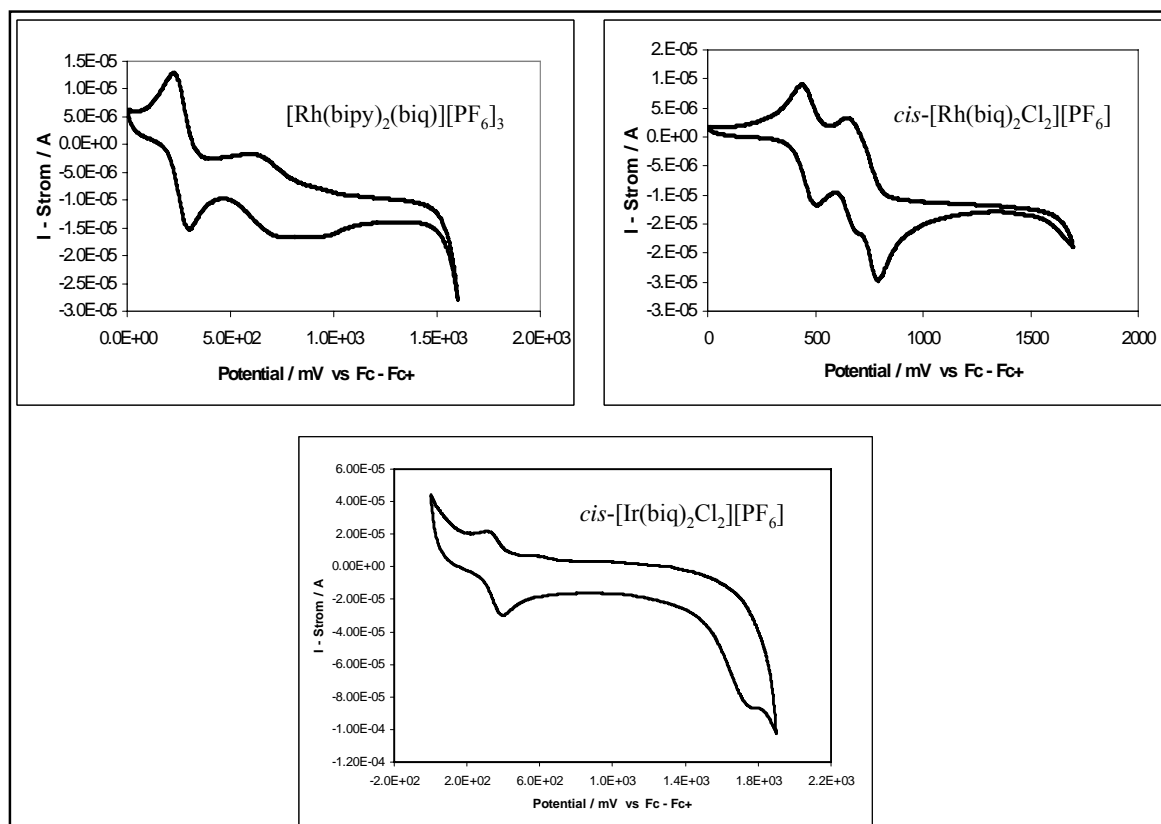
Die Zyklovoltammetrie oder zyklische Voltammetrie ist ein analytisches Verfahren, mit dem man rasch einen Überblick über verschiedene Elektrodenprozesse gewinnen kann. Dabei wird der Stromverlauf abhängig von der angelegten Spannung aufgezeichnet. Zu diesem Zweck wird an die Messelektrode in einer Lösung ein ansteigendes und anschließend ein abfallendes Potenzial angelegt (oder umgekehrt). Von diesem dreiecksförmigen Spannungsverlauf kommt der Name Dreieckspannungsmethode. Die Potenziale, bei denen der Verlauf wechselt, nennt man dementsprechend kathodisches beziehungsweise anodisches Umkehrpotenzial.<sup>20</sup>

In **Tabelle 4.29** sind die Elektrochemischen Redoxpotentiale und in **Abbildung 4.50** sind die Zyklovoltammogramme der Komplexe  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$ ,  $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$  und

*cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] gegeben. Aus den Zyklovoltamogrammen kann man schlussfolgern, dass alle oben erwähnten Rh(III) und Ir(III) Komplexe elektrochemisch aktiv sind. Als Referenz wurde Ferrocen verwendet (entspricht also Null). Wir können innerhalb des positiven Bereichs des Potenzialfensters eine Oxidation bei allen Rh(III) und Ir(III) Komplexen beobachten. Die Werte liegen bei +0.41 V für [Rh(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, +0.25 V für *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] und +1.40 V für *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]. Das bedeutet, dass dem Komplex ein Elektron entnommen wird. Dieser Vorgang ist für alle Rh(III) Komplexe reversibel, bei dem Ir(III) Komplex aber nicht. Reversibilität zeichnet sich im Voltammogramm durch gleich grosse Signale für die Oxidation und Reduktion aus. Wenn man die elektronischen Eigenschaften des Rh(III) und Ir(III) Komplexe analysiert, kann man schlussfolgern, dass die Entnahme des Elektrons aus Orbitalen erfolgt, welche starken Metall-Charakter haben. Also handelt es sich dabei um eine metallzentrierte Oxidation und die Oxidation entspricht der Reaktion Rh(III) zu Rh(IV) für [Rh(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, Rh(I) zu Rh(II) für *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] und Ir(I) zu Ir(II) für *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]. Innerhalb des negativen Bereichs des Potentialfensters konnten bei Rhodium und Iridium Komplexen keine Reduktion beobachtet werden, denn die Komplexe waren in Acetonitrile und Aceton instabil.

Stoff	Ox.	Red.		
[Rh(bipy) <sub>2</sub> (biq)][PF <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	+ 0.41	-	-	-
<i>cis</i> -[Rh(biq) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	+ 0.25	-	-	-
<i>cis</i> -[Ir(biq) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	+ 1.40	-	-	-

**Tabellen 4.29** Elektrochemischen Oxidationspotentiale von Rh(III) und Ir(III) Komplexen, vs Fc/Fc<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>CN.



**Abbildung 4.50** Zyklovoltamogramme von  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_3$ ,  $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$  und  $\text{cis-}[\text{Ir}(\text{biq})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

#### 4.7 Absorptionsspektroskopische Charakterisierung der Rh(III) und Ir(III) Komplexe

Viele chemische Komplexe sind aufgrund der sogenannten Charge-Transfer-Absorption farbig. Diese Charge-Transfer-Absorption ist die Absorption eines Lichtquants definierter Wellenlänge aus dem elektromagnetischen Spektrum. Diese Energie wird dazu gebraucht, um Elektronen innerhalb der Komplexpartner hin und her zu verschieben. Nach der Orbital-Theorie besitzen die unterschiedlichen Orbitale auch unterschiedlichen Energien. Um ein Elektron von einem Energieniveau in ein anderes zu heben wird Energie benötigt.<sup>21</sup> Bei Übergangsmetall-Komplexe gibt es 4 Typen von Energieübergängen.<sup>22,23</sup>

*Metal Ligand Charge Transfer (MLCT):* Ein Elektron aus einem d-Orbital des Metalls wird in ein leeres  $\pi^*$ -Orbital übertragen.

*Ligand Metal Charge Transfer (LMCT):* Ein Elektron aus einem  $\pi$ -Orbital des Liganden wird in ein leeres d-Orbital des Metalls übertragen.

## Kapitel 4

*Metal Centered (MC) = Metallzentrierte Übergänge:* Ein Elektron wird innerhalb der d-Orbitale des Metalls angeregt.

*Ligand Centered (LC) = Ligandenzentrierte Übergänge:* Ein Elektron wird von einem  $\pi$ -Orbital in ein  $\pi^*$ -Orbital des Liganden angehoben.

Absorptionsdaten und Absorptionsspektren für Rh(III) und Ir(III) Komplexe sind in **Tabelle 4.30** und in **Abbildung 4.51** gegeben. Charakteristisch sind zwei Übergänge im UV und schwächere Absorptionen im sichtbaren Bereich des Spektrums. Die Absorptionsspektren wurden in Acetonitril aufgenommen. Die Hochenergieübergänge sind ligandenzentriert (LC). Sie erscheinen zwischen 214–314 nm bei Rh(III) und Ir(III) Komplexe und werden dem  $\pi$ - $\pi^*$  Übergang des 4,4'-Biquinazolins und des 2,2'-Bipyridins und dem  $\pi$ - $\pi^*$  Übergang des konjugierten  $\pi$ -Systems zugeordnet. Bei den Rh(III) und Ir(III) Komplexen waren auch noch schwächere Energiebanden zu sehen, die den  $n$  -  $\pi^*$  Übergängen der nichtbindenden oder freien äusseren Elektronen des 4,4'-Biquinazolins zugeordnet wurden. Im sichtbaren Bereich wurden alle erlaubten MLCT Übergänge beobachtet, in welchen Elektronen aus den d-Orbitalen des Metalls in ungefüllte  $\pi^*$ -Orbitalen des Liganden angehoben werden. [Rh(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub> – (orange Komplementärfarbe), *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] – (orange Komplementärfarbe) und *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] – (braune Komplementärfarbe) haben fast identische Absorptionsbanden, die zwischen 400 – 431 nm liegen. Alle Rh(III) Komplexe sind nicht fluoreszierend, nur beim Ir(III) Komplex wurde eine Emission bei 694 nm beobachtet (angeregt bei 400 nm).

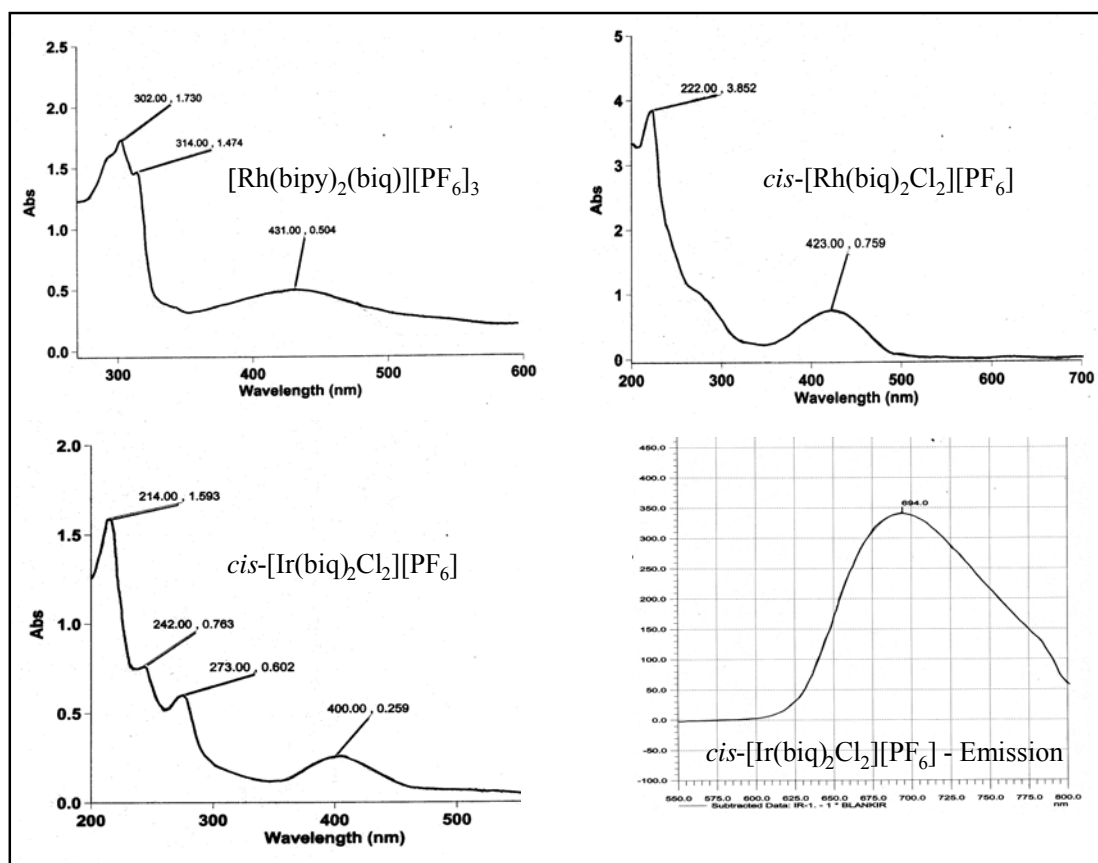
[Rh(bipy) <sub>2</sub> (biq)][PF <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> (2.00 · 10 <sup>-5</sup> M)	Wellenlänge $\lambda$ , (nm)	$\epsilon$ -Exktinktionskoeffizient
MLCT	431.00	25200
$\pi$ - $\pi^*$ , n - $\pi^*$	314.00	73700
	302.00	86500

<i>cis</i> -[Rh(biq) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] (5.00 x 10 <sup>-5</sup> M)	Wellenlänge $\lambda$ , (nm)	$\epsilon$ -Exktinktionskoeffizient
MLCT	423.00	15180
$\pi$ - $\pi^*$ , n - $\pi^*$	273.59 (Sch)	21140
	222.00	77040



<i>cis</i> -[Ir(biq) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] (1.00 x 10 <sup>-5</sup> M)	Wellenlänge λ, (nm)	ε - Exktinktionskoeffizient
MLCT	400.00	25900
π - π* , n - π*	273.00	60200
	242.00	76300
	214.00	159300

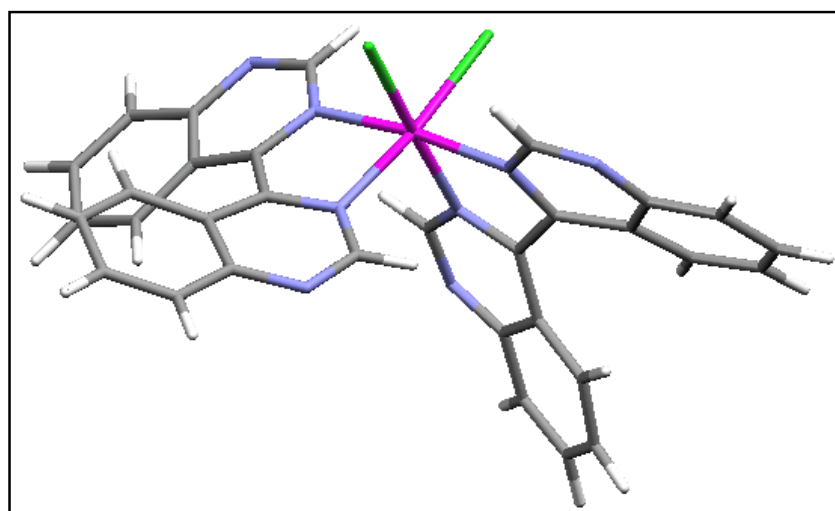
Tabelle 4.30 Absorptionsdaten von Rh(III) und Ir(III) Komplexen.

Abbildung 4.51 Absorptionsspektren von Rh(III) und Ir(III) Komplexen, sowie das Emissionsspektrum des Ir(III) Komplexes ( $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$ ).

#### 4.8 Kristallstrukturanalyse von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]

Der feste braune Stoff, der aus CH<sub>3</sub>CN bei langsamer Diffusion aus Diethylether umkristallisiert wurde, ergab einen tiefvioletten dichronischen Kristall mit der Stöchiometrie [Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]·MeCN. Die Kristallstruktur enthüllte, dass der ausgewählte Kristall nur eines der beiden vorgeschlagenen Hauptenantiomere (PMA/PMΔ) enthält, nämlich das

Enantiomer (PMA) und eine „*cis*“ Konfiguration einnimmt. Die kristallographischen Daten sind in **Anhang 3** gegeben. Wasserstoffatome wurden der Anschaulichkeit wegen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Ir1-N1 2.045(4), Ir1-N4 2.053(5), Ir1-N5 2.049(4), Ir1-N8 2.047(4), N1-Ir1-N4 78.76(17), N5-Ir1-N8 79.21(16), N4-Ir1-Cl2 88.34(12), N1-Ir1-Cl2(84.84(12). N5-Ir1-Cl1 88.93(11).



**Abbildung 4.52** Eine Mercury 1.1 Darstellung von *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>].

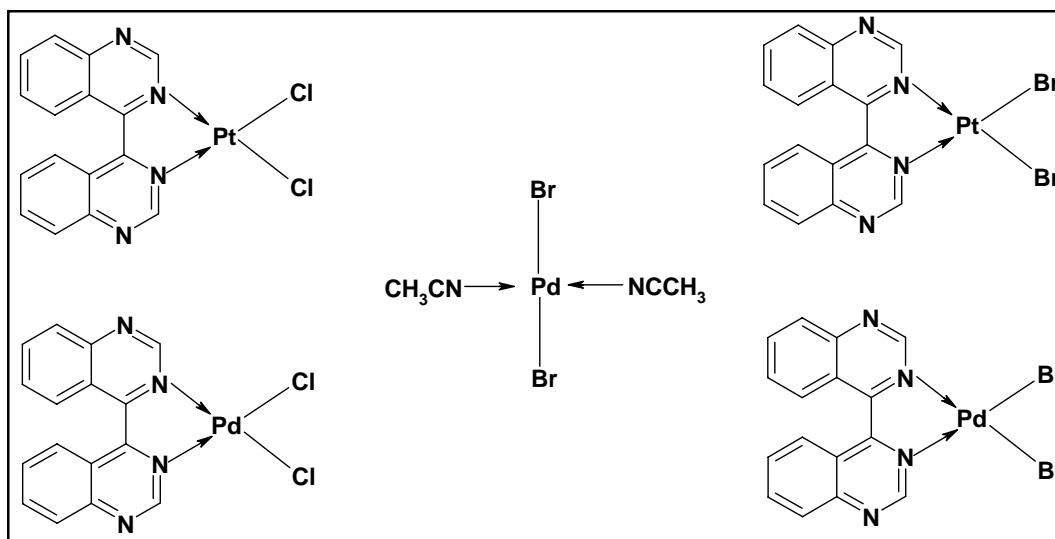
Die spontane Auftrennung in PMA und PM $\Delta$  Enantiomer hat nach der Kristallisation stattgefunden. Es gibt kurze Abstände zwischen H<sup>A2</sup> und C11 (2.720 Å), H<sup>D2</sup> und C12 (2.718 Å), H<sup>B2</sup> und C12 (3.901 Å), H<sup>C2</sup> und C11 (3.833 Å), H<sup>A2</sup> und H<sup>C2</sup> (3.133 Å), H<sup>B2</sup> und H<sup>C2</sup> (2.981 Å), was auch im NOESY-Spektrum gesehen werden kann. Die Abstände Ir-N mit 2.045 (Å), 2.047 (Å), 2.049 (Å) und 2.053 (Å) sind innerhalb der Standardabweichungen als identisch zu betrachten. Aber die Winkel N-Ir-N innerhalb eines Ligandenmoleküls sind mit knapp 80° recht weit von einem regelmässigen Oktaederwinkel von 90° entfernt, weshalb die oktaedrische Anordnung auch verzerrt ist. Die Geometrie der beiden 4,4'-Biquinazoline erlaubt keine planare  $\alpha$ -Diimine Einheit, mit einem N5-C24-C25-N8 Torsionswinkel von 21.47° und einem N4-C9-C8-N1 Torsionswinkel von 25.78°. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Wechselwirkungen zwischen H<sup>A5</sup> und H<sup>B5</sup> (Abstand: 2.419 Å) und zwischen H<sup>C2</sup> und H<sup>D2</sup> (Abstand: 2.412 Å) minimiert werden.

## 4.9 Referenzen

- <sup>1</sup> R. J. Watts, J.V. Houten, *Journal of the American Chemical Society*, **100**, 1978, 1718.
- <sup>2</sup> G. Kew, K. Hanck, K. DeArmond, *Journal of Physical Chemistry*, **79**, 1975, 1828.
- <sup>3</sup> G. A. Crosby, W. H. Elfring, *Journal of Physical Chemistry*, **80**, 1976, 2206.
- <sup>4</sup> U. Maeder, A. V. Zelewsky, H. S. Evans, *Helvetica Chimica Acta*, **75**, 1992, 1320.
- <sup>5</sup> D. Sandrini, M. Maestri, V. Balzani, U. Maeder, A. V. Zelewsky, *Inorganic Chemistry*, **27**, 1988, 2640.
- <sup>6</sup> H. M. Zagal, A. H. Qaseer, *Inorganica Chimica Acta*, **163**, 1989, 193.
- <sup>7</sup> M. Kim, K. W. Seok, N. H. Lee, H. S. Han, Y. Dong, H. Yun, *Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences*, **56**, 2001, 747.
- <sup>8</sup> E. M. Marmion, J. K. Takeuchi, *Journal of the American Chemical Society*, **110**, 1988, 1472.
- <sup>9</sup> H. M. Zagal, A. H. Qaseer, *Inorganica Chimica Acta*, **163**, 1989, 193.
- <sup>10</sup> R. J. Watts, J. S. Harrington, J. V. Houten, *Journal of the American Chemical Society*, **99**, 1977, 2179.
- <sup>11</sup> D. R. Gillard, B. T. Heaton, *Journal of the Chemical Society [Section] A: Inorganic, Physical, Theoretical*, **3**, 1969, 451.
- <sup>12</sup> K. Burger, F. E. Wagner, A. Vertes, E. Bencze, J. Mink, I. Labadi, Z. N. Vetessy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **62**, 2001, 2059.
- <sup>13</sup> C. Stinner, D. M. Wightman, O. S. Kelley, G. M. Hill, Barton, K. Jacqueline, *Inorganic Chemistry*, **40**, 2001, 5245.
- <sup>14</sup> R. J. Watts, G. A. Crosby, *Journal of the American Chemical Society*, **94**, 1972, 2606.
- <sup>15</sup> T. Yutaka, S. Obara, S. Ogawa, K. Nozaki, N. Ikeda, T. Ohno, Y. Ishii, K. Sakai, M. Haga, *Inorganic Chemistry*, **44**, 2005, 4737.
- <sup>16</sup> T. L. Cremers, G. A. Crosby, *Chemical Physics Letters*, **73**, 1980, 541.
- <sup>17</sup> S. M. Lowry, R. W. Hudson, A. R. Pascal, S. Bernhard, *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 2004, 14129.
- <sup>18</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektr. Method. in Organ. Chem.*, Thieme Verlag, **6**, 2002.
- <sup>19</sup> J. Liebig, *Anleitung zur Analyse organischer Körper*, Vieweg Verlag, 1837.
- <sup>20</sup> D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer Verlag, **4** Auflage, 1992, 606.
- <sup>21</sup> J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, **2** Auflage, 1995, 531.
- <sup>22</sup> R.J. Watts, *J. Chem. Ed.*, **60**, 1983, 834.
- <sup>23</sup> I. Poleschak, *Dissertation - Basel*, 2001, 36.

**Kapitel 5 Synthese von Palladium(II) und Platin(II) Komplexen mit atropisomerem 4,4'-Biquinazolin**

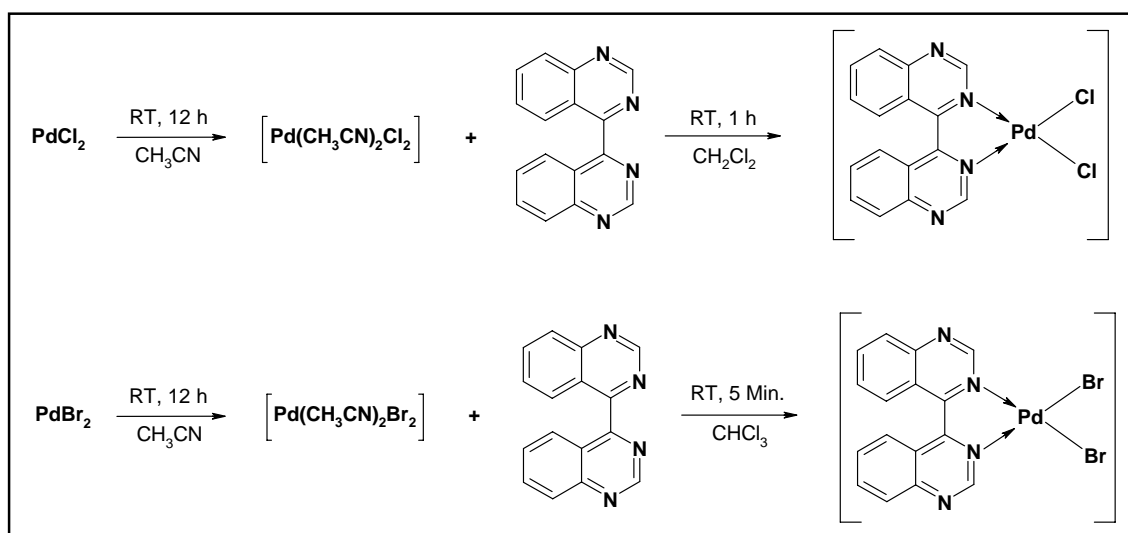
Dieses Kapitel behandelt die Synthese und Charakterisierung von Palladium(II) und Platin(II) Komplexen mit dem atropisomeren 4,4'-Biquinazolin-Ligand (biq). Das Ziel war  $[\text{Pt}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$  (COD = 1,5-Cyklooktadien),  $[\text{Pt}(\text{biq})(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{biq})(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$  und  $[\text{Pd}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]_2$  herzustellen, um danach den atropisomeren Einfluss von 4,4'-Biquinazolin auf diese Übergangsmetalle, bzw. das Auftreten von Enantiomerenpaare, untersuchen zu können. Trotz aller Versuche, die in **Kapitel 5.1** beschrieben werden, konnten leider nur  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Br}_2]$  und *trans*- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$  synthetisiert werden. Obwohl  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$  bekannt ist, wurde diese Verbindung noch nie charakterisiert. Während der Verwendung von *trans*- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$  als Ausgangsmaterial, wurden Kristalle erhalten, wonach die Verbindung vollständig charakterisiert und die Resultate publiziert wurden.<sup>1</sup> Mit Ausnahme von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$  und *trans*- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$  sind alle hergestellte Komplexe schwerlöslich in allen organischen Lösungsmitteln. Die Komplexe, die in dieses Kapitel untersucht werden sollen, sind in **Abbildung 5.1** gezeigt.



**Abbildung 5.1** Die Komplexe, die in diesem Kapitel diskutiert werden.

### 5.1 Synthese von Palladium(II) und Platin(II) Komplexe

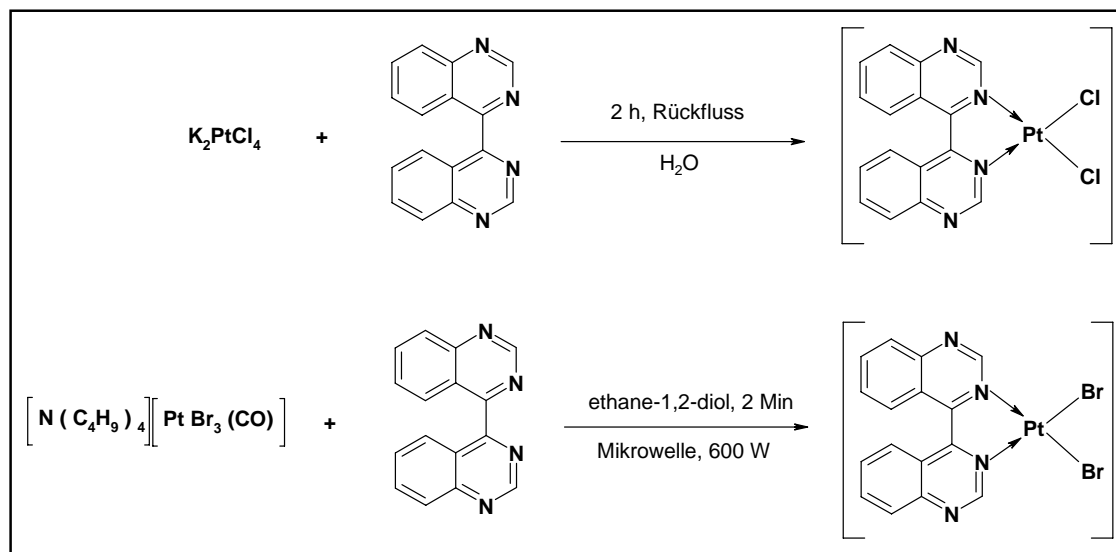
Die Synthesen von  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  und  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Br}_2]$  verliefen in zwei Schritten. Indem  $\text{PdCl}_2$  bei Raumtemperatur für 12 h in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bzw.  $\text{PdBr}_2$  über Nacht unter Rückfluss in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gekocht wurde, konnte  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  bzw.  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$  synthetisiert werden.<sup>2,3</sup> Der zweite Schritt erfolgte durch Umsetzung mit je einem Äquivalent 4,4'-Biquinazolin. Die Reaktionen zur Herstellung von  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  und  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Br}_2]$  fanden bei Raumtemperatur während 1 h in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , bzw. während fünf Minuten in  $\text{CHCl}_3$  statt. Die erste Reaktion gab ein Produkt brauner Farbe, die zweite ein Produkt oranger Farbe mit 70 % bzw. 61 % Ausbeute. Beide Komplexe sind schwerlöslich in allen organischen Lösungsmitteln.  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$ , das als Ausgangsmaterial verwendet wurde und eine dunkle, orange Farbe hatte, wurde weiter charakterisiert. In **Abbildung 5.2** sind die Synthesen dieser Verbindungen gegeben.



**Abbildung 5.2** Synthesen der Pd(II) Komplexe.

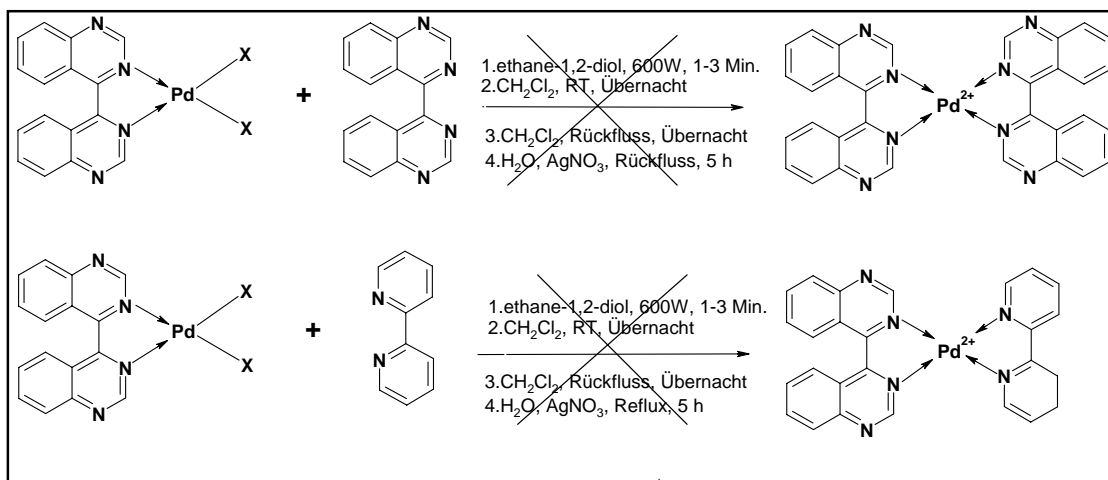
Die Synthesen von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  und  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$  verliefen in einem Schritt, im Gegensatz zu den Pd(II) Komplexe. Für die Synthese von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  wurde je ein Äquivalent  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und 4,4'-Biquinazolin während 2 h unter Rückfluss gekocht.<sup>4</sup> Das Produkt hatte eine ziegelrote Farbe und 80 % Ausbeute. Wie bereits erwähnt ist auch dieser Komplex in allen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich, ausser in DMF; wie aber das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum zeigte, hatte auch eine Nebenreaktion stattgefunden. Für die Synthese von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$  wurde je ein Äquivalent  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{PtBr}_3(\text{CO})]$  und 4,4'-Biquinazolin für zwei Minuten in ethane-1,2-diol in der Mikrowelle geheizt. Das Produkt hatte eine ziegelrote Farbe und 59 % Ausbeute. Das

Produkt ist auch als Pulver instabil und zersetzte sich nach fünf Tagen (bei Raumtemperatur). Deshalb musste das Pulver bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt werden. Auch in allen Lösungsmitteln ist der Komplex instabil, nur in Aceton blieb der Komplex während einiger Stunden stabil. In **Abbildung 5.3** sind die Synthesen dieser Verbindungen gegeben.



**Abbildung 5.3** Synthesen der Pt(II) Komplexe.

Einige erfolglose Versuche, die Pd(II) Komplexe  $[\text{Pd}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]_2$  und  $[\text{Pd}(\text{biq})(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$  herzustellen, sind in **Abbildung 5.4** dargestellt. Als Ausgangsstoffe wurden jeweils ein Äquivalent  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{X}_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und 4,4'-Biquinazolin (biq) bzw. 2,2'-Bipyridin (bipy) verwendet. Die Synthese wurde unter gleichen Bedingungen durch vier verschiedene Schritte versucht. Wie in **Abbildung 5.4** gezeigt, wurde zuerst die Mikrowellenreaktion bei 600 W zwischen ein bis drei Minuten in ethane-1,2-diol versucht. Danach wurde versucht, die Reaktion unter Rühren in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur über Nacht durchzuführen. Beim dritten Versuch wurde versucht, die Reaktion unter Rückfluss in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über Nacht durchzuführen. Beim vierten Versuch wurde versucht, die Chlor-Bindungen mit  $\text{AgNO}_3$  unter Rückfluss während 5 h zu brechen. Keiner dieser Versuche führte zu dem gewünschten Produkt.



**Abbildung 5.4** Erfolgreiche Versuche, Pd(II) Komplexe (X = Cl, Br) herzustellen.

Grosse Schwierigkeiten bereiteten auch die Versuche, einige der Pt(II) Komplexe zu synthetisieren. In **Abbildung 5.5** und **5.6** sind einige erfolglose Reaktionsversuche dargestellt. Wie man aus **Abbildung 5.5** sehen kann, wurden bei den Versuchen,  $[\text{Pt}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]_2$  und  $[\text{Pt}(\text{biq})(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$  aus  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{X}_2]$  (X = Cl, Br) und je einem Äquivalent 4,4'-Biquinazolin bzw. 2,2'-Bipyridin herzustellen, die gleichen Bedingungen wie bei den Pd(II) Komplexe in **Abbildung 5.4** verwendet. Auch durch die Herstellung von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ ,<sup>5</sup> das danach mit zwei Äquivalenten 4,4'-Biquinazolin in einer 1:1 Lösungsmittelmischung aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{CHCl}_3$  umgesetzt wurde, konnte nicht das gewünschte Produkt  $[\text{Pt}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]_2$  hergestellt werden.

Wie in **Abbildung 5.6** gezeigt, wurde versucht durch andere Ausgangsstoffe einige der gewünschten Pt(II) Komplexe herzustellen. Das erste Versuch war,  $[\text{Pt}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]_2$  mit Tetrabutylamoniumkarboniltribromplatinat(II) ( $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{PtBr}_3(\text{CO})]$ ) und zwei Äquivalenten 4,4'-Biquinazolin umzusetzen. Im zweiten und dritten Versuch wurde versucht, mit einem Äquivalent  $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Br}_2]$ <sup>6</sup> (COD = 1,5-Cyclooctadien) und einem Äquivalent bzw. zwei Äquivalenten 4,4'-Biquinazolin, die Komplexe  $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{biq})][\text{Br}]_2$  und  $[\text{Pt}(\text{biq})_2][\text{Br}]_2$  herzustellen. In allen diesen Fällen wurden die gleichen Bedingungen verwendet, nämlich drei bis fünf Minuten heizen in der Mikrowelle (600 W), in ethane-1,2-diol.

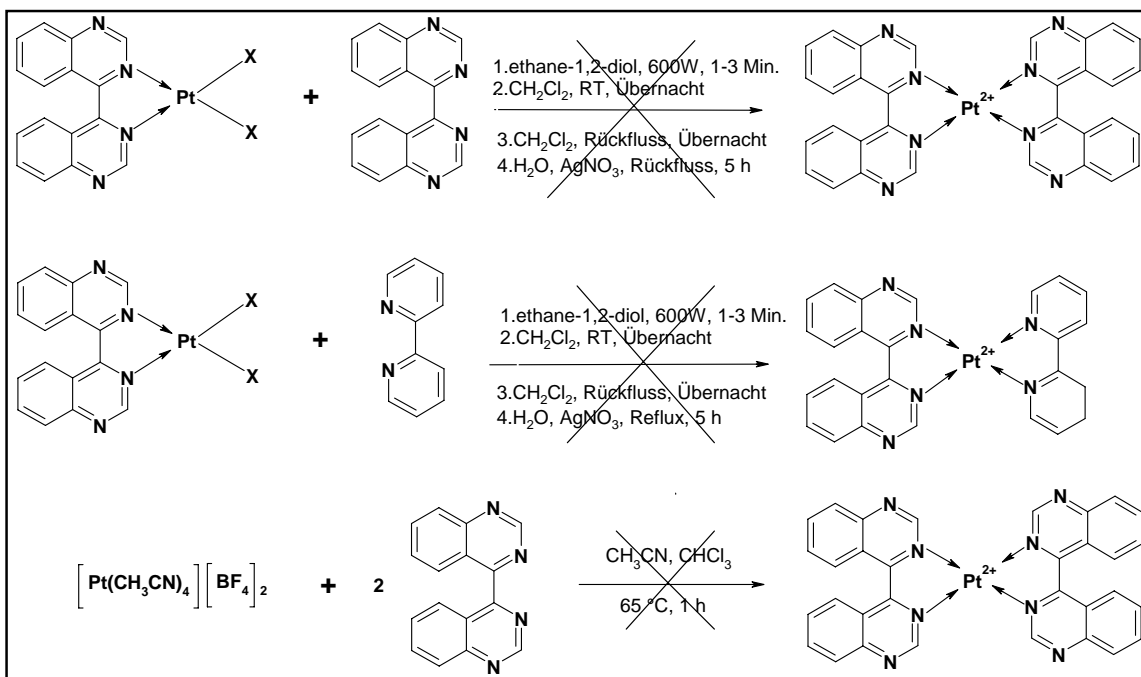


Abbildung 5.5 Erfolgreiche Versuche, Pt(II) Komplexe (X = Cl, Br) herzustellen

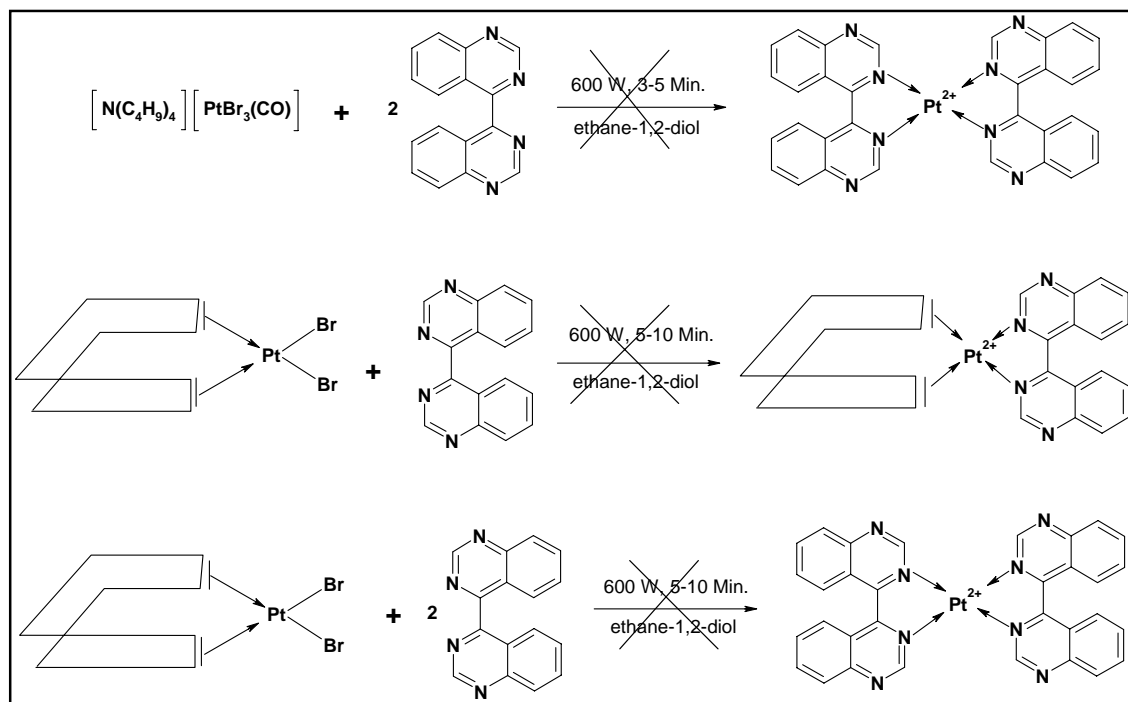


Abbildung 5.6 Erfolgreiche Versuche, Pt(II) Komplexe herzustellen.

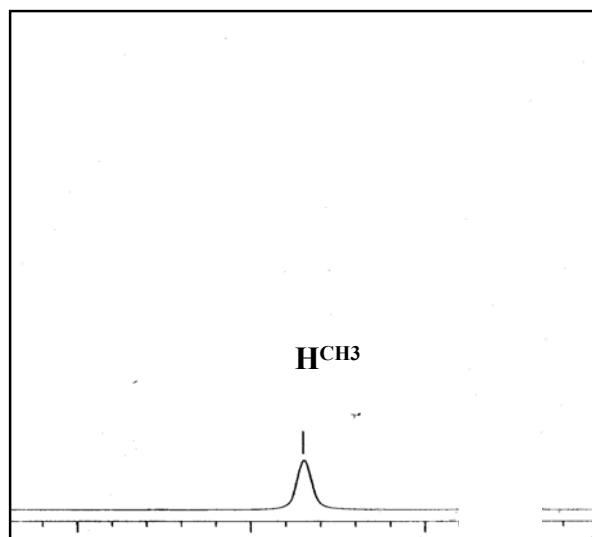


## 5.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierung der Pd(II) und Pt(II) Komplexe

Von den synthetisierten Pt(II) und Pd(II) Komplexen [Pt(biq)Cl<sub>2</sub>], [Pt(biq)Br<sub>2</sub>], [Pd(biq)Cl<sub>2</sub>], [Pd(biq)Br<sub>2</sub>] und *trans*-[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] sind nur [Pt(biq)Br<sub>2</sub>] und *trans*-[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] genügend löslich um sie auch NMR-spektroskopisch charakterisieren zu können. Das <sup>1</sup>H NMR Spektrum von [Pt(biq)Cl<sub>2</sub>] (nur in DMF in kleinen Mengen löslich) zeigte, dass noch eine Nebenreaktion stattgefunden hatte.

### 5.2.1 NMR-Spektroskopische Charakterisierung von *trans*-[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] und das <sup>1</sup>H NMR Spektrum von [Pt(biq)Cl<sub>2</sub>]

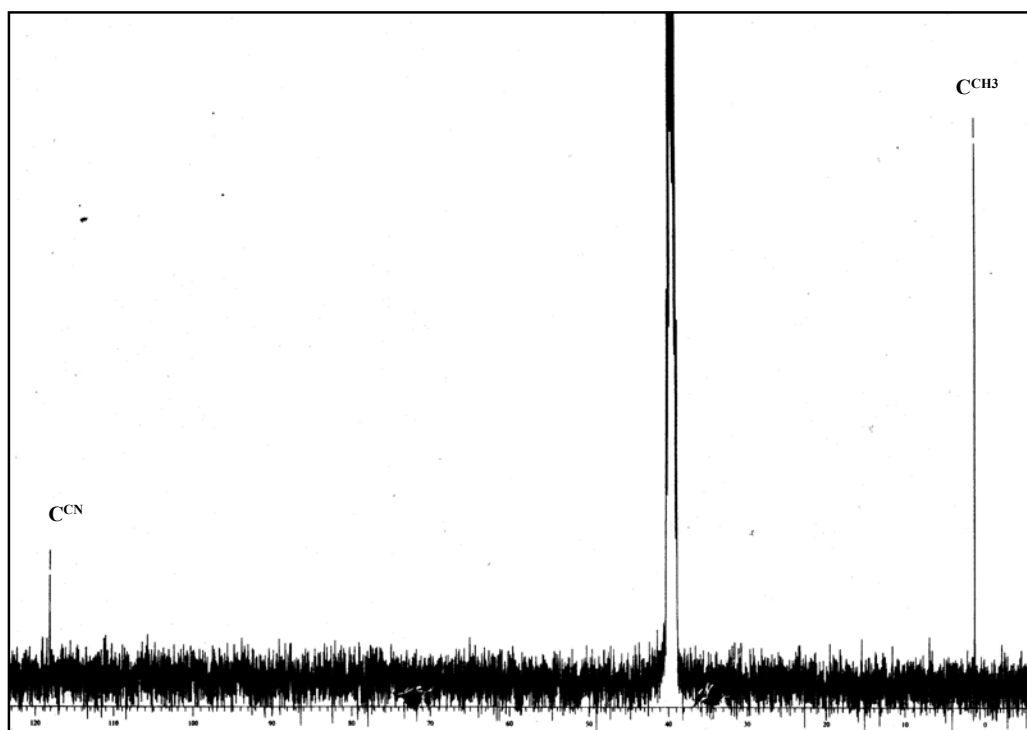
Das <sup>1</sup>H NMR (400 MHz) Spektrum von *trans*-[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] wurde in DMSO gemessen. Wie für die Struktur von *trans*-[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] erwartet, ist nur ein Singulett bei 2.94 ppm beobachtet worden, welches der koordinierten Methylgruppe (CH<sub>3</sub>) zugeschrieben wird. Somit ist das Singulett tieffeldverschoben, wie in **Abbildung 5.7** dargestellt.



**Abbildung 5.7** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz) Spektrum von *trans*-[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>], RT, DMSO.

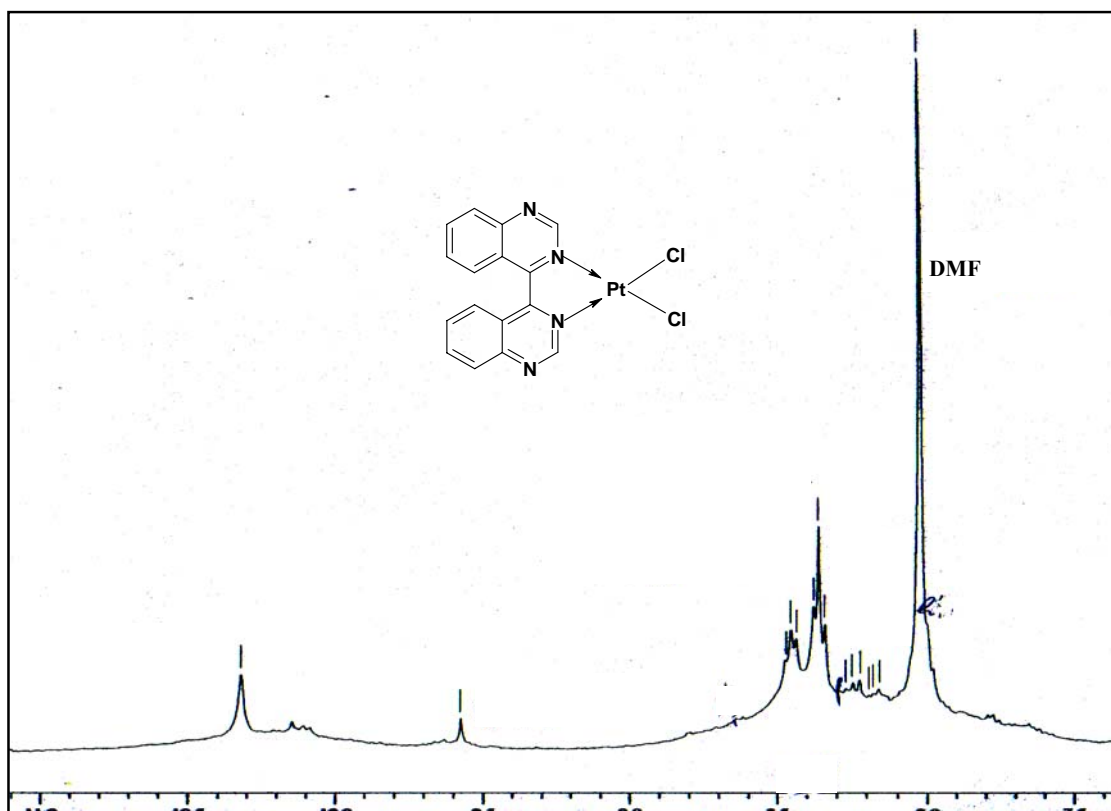
Auch das gemessene <sup>13</sup>C NMR (100 MHz) Spektrum von *trans*-[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>], in DMSO, zeigte die erwarteten zwei Signale. Das erste Signal, wie in **Abbildung 5.8** dargestellt, ist bei 118.10 ppm. und wurde wegen seiner kleinen Intensität (typisch für quarternäre Kohlenstoffe)

dem  $^{13}\text{C}$ -Atomkern der  $\text{C}\equiv\text{N}$  Gruppe zugeschrieben und das zweite Signal wurde wegen seiner grösseren Intensität dem  $^{13}\text{C}$ -Atomkern der  $\text{CH}_3$ -Gruppe zugeschrieben.



**Abbildung 5.8**  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz) Spektrum von *trans*- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$ , RT, DMSO.

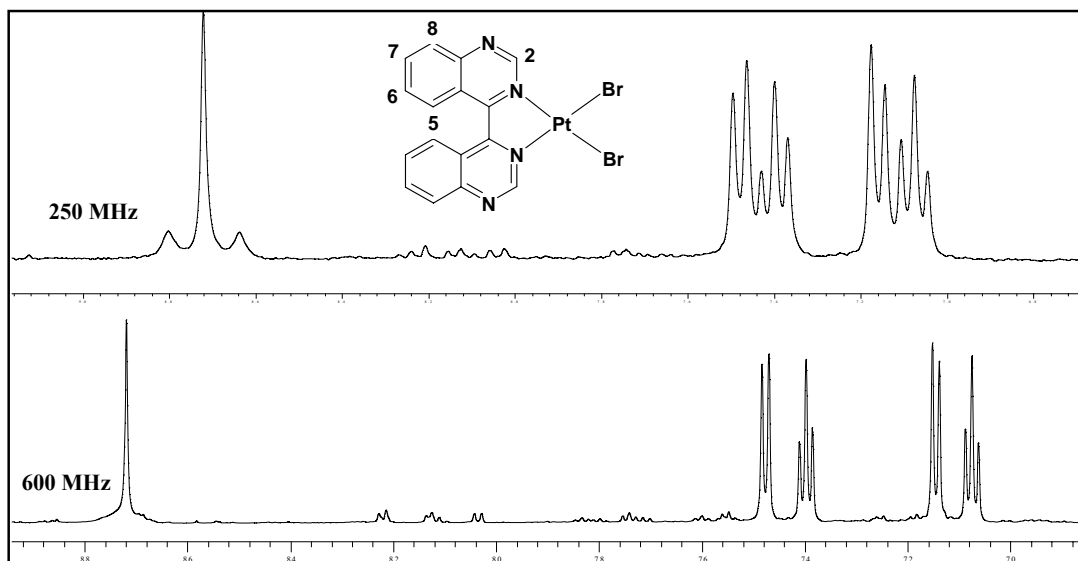
Wie oben erwähnt wurde, ist  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  in allen organischen Lösungsmitteln sehr schwerlöslich, ausser in kleinen Mengen in DMF. In **Abbildung 5.9** ist das  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz) Spektrum von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  in DMF gezeigt. Ausser dem Produkt sind auch noch Spuren des freien Liganden erkennbar. Das Singulett des  $\text{H}^2$ -Protons ist bei 10.32 ppm tieffeldverschoben. Im Spektrum sieht man, wie zwischen 9 - 7.5 ppm und 10.5 - 10 ppm eine grosses Schulter aufgetreten ist. Das bedeutet, dass eine Nebenreaktion stattgefunden hat, was zu der Vermutung führte, dass ein Cl oder beide Cl Atome von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  mit DMF Molekülen ersetzt worden sind. Doch zeigte das MALDI Massenspektrum in **Abbildung 5.20** (gemessen in  $\text{CH}_3\text{CN}$  und DMF), dass dies nicht der Fall war.



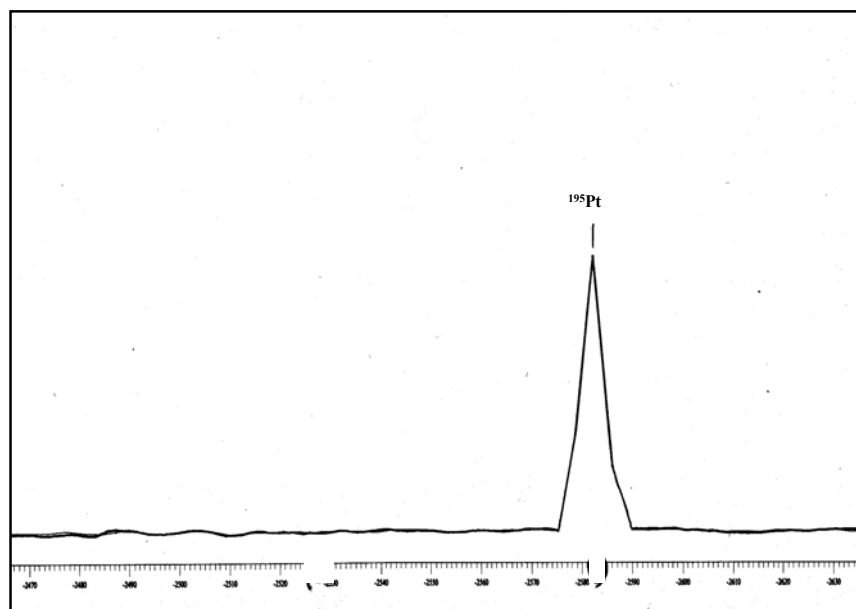
**Abbildung 5.9**  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz) Spektrum von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Cl}_2]$ , RT, DMF.

### 5.2.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$

Das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$  wurde in Aceton bei Raumtemperatur gemessen. Wie für die Struktur von *trans*- $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$  erwartet, sind ein Singulett, zwei Dubletts und zwei Triplets beobachtet worden. In **Abbildung 5.10** sind die  $^1\text{H}$  NMR Spektren (250 und 600 MHz) von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$  dargestellt, in welchem die erwarteten Signale sehr deutlich zu sehen sind. Ausser den erwarteten Signale ist bei dem  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (250 MHz) auch eine Kopplung von 33.8 % des Platins Isotops 195 mit den  $\text{H}^2$ -Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolin ( $^3J_{\text{Pt-H}} = 41.49$  Hz), zu sehen. Daher wurde noch ein  $^{195}\text{Pt}$  NMR in Aceton bei 500 MHz aufgenommen. Und wie in **Abbildung 5.11** zu sehen ist, wurde das Signal des Platin Isotops  $^{195}\text{Pt}$  bei -2582.92 ppm bestätigt.



**Abbildung 5.10**  $^1\text{H}$  NMR (250 und 600 MHz) Spektrum von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$ , RT, Aceton.



**Abbildung 5.11**  $^{195}\text{Pt}$  NMR (500 MHz) Spektrum von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$ , RT, Aceton. Als Referenz wurde  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  verwendet (7 mmol in  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Das 2D-COSY (600 MHz) Spektrum, in **Abbildung 5.12** zu sehen, von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$  bei Raumtemperatur in Aceton, ermittelte die Kopplung von Protonen innerhalb der Ringe und somit liessen sich die Protonen eindeutig zuordnen. In der **Tabelle 5.1** sind die Kopplungen aller  $^1\text{H}$  Protonen gegeben, die innerhalb des koordinierten 4,4'-Biquinazolins stattgefunden haben.

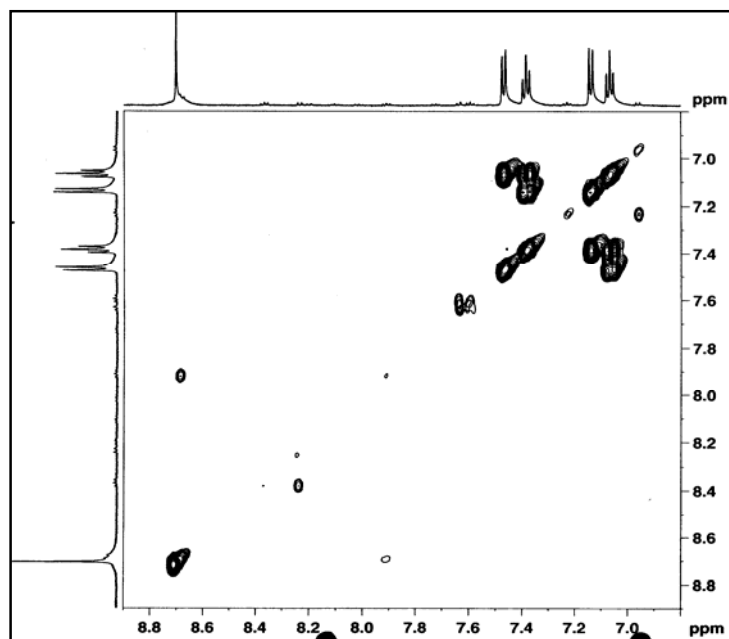


Abbildung 5.12 2D-COSY Spektrum (600 MHz) von [Pt(biq)Br<sub>2</sub>], bei RT, in Aceton.

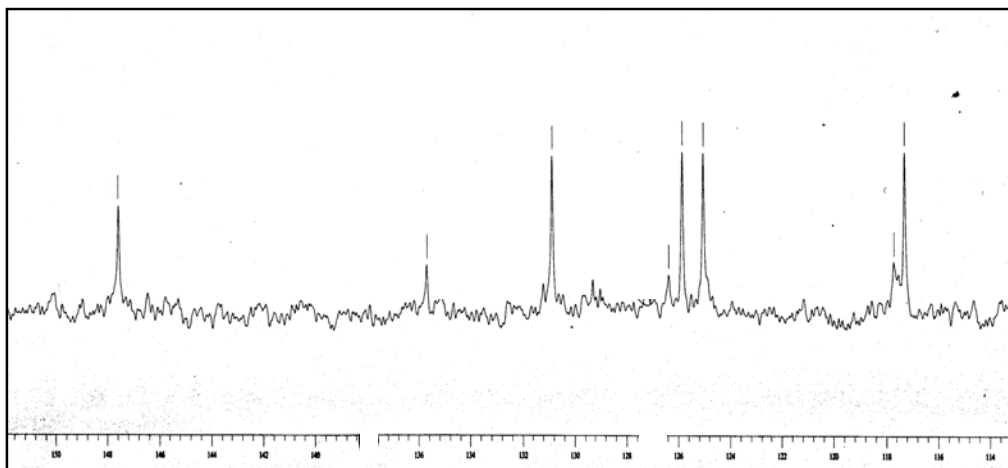
[Pt(biq)Br <sub>2</sub> ]	<sup>1</sup> H NMR Kopplungen ( ppm )
<b>4,4'-Biquinazolin</b> - nur dieHälfte des Ring (wegen der Symmetrie)	8.69 (H <sup>A2</sup> ) 7.46 (H <sup>A5</sup> ) ↔ 7.05 (H <sup>A6</sup> ) ↔ 7.37 (H <sup>A7</sup> ) ↔ 7.13 (H <sup>A8</sup> )

Tabelle 5.1 COSY Tabelle von [Pt(biq)Br<sub>2</sub>].

Im <sup>13</sup>C NMR Spektrum (125 MHz), das bei Raumtemperatur in Aceton aufgenommen wurde, wurden alle erwarteten acht Signale beobachtet. In **Abbildung 5.13** ist das <sup>13</sup>C NMR Spektrum gezeigt und die chemischen Verschiebungen und die Zuordnung von <sup>13</sup>C-Atomkernen sind in **Tabelle 5.2** zusammengefasst.

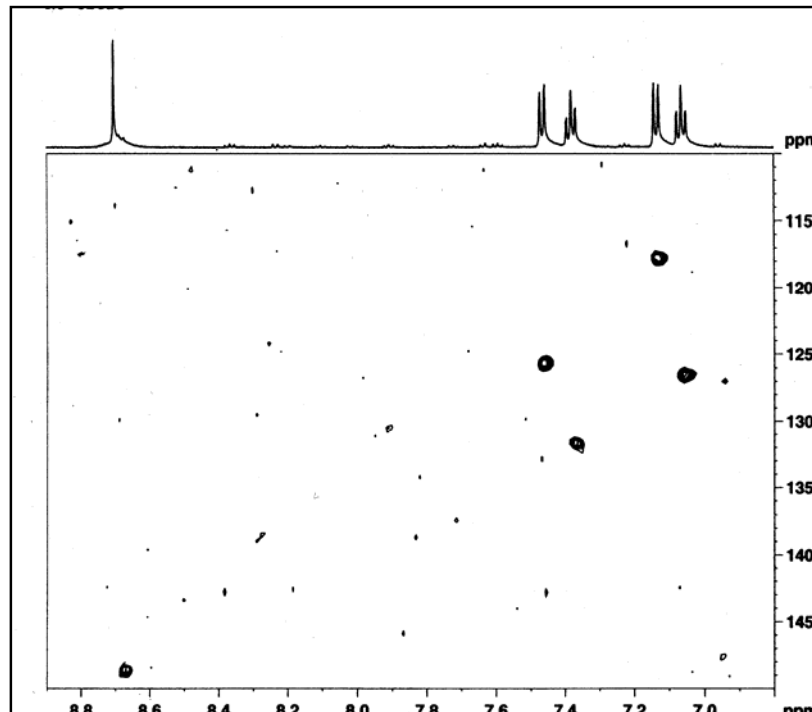
[Pt(biq)Br <sub>2</sub> ]	δ/ppm – chemische Verschiebungen
<b>4,4'-Biquinazolin</b>	147.58 (C <sup>A2</sup> ), 135.70 (C <sup>A8a</sup> ), 130.85 (C <sup>A7</sup> ), 126.36 (C <sup>A6</sup> ), 125.83 (C <sup>A4</sup> ), 125.02 (C <sup>A5</sup> ), 117.70 (C <sup>A4a</sup> ), 117.28 (C <sup>A8</sup> ).

Tabelle 5.2 <sup>13</sup>C NMR chemische Verschiebungen von [Pt(biq)Br<sub>2</sub>].



**Abbildung 5.13**  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz) von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$ , Aceton, RT.

Das HMQC Spektrum (600 MHz), das in Aceton bei RT, aufgenommen wurde, zeigt die direkten Kopplungen innerhalb den Ringen zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -Atomkernen. Das Spektrum ist in **Abbildung 5.14** zu sehen. Die direkten Kopplungen zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -Atomkernen sind in **Tabelle 5.3** ausgewertet.

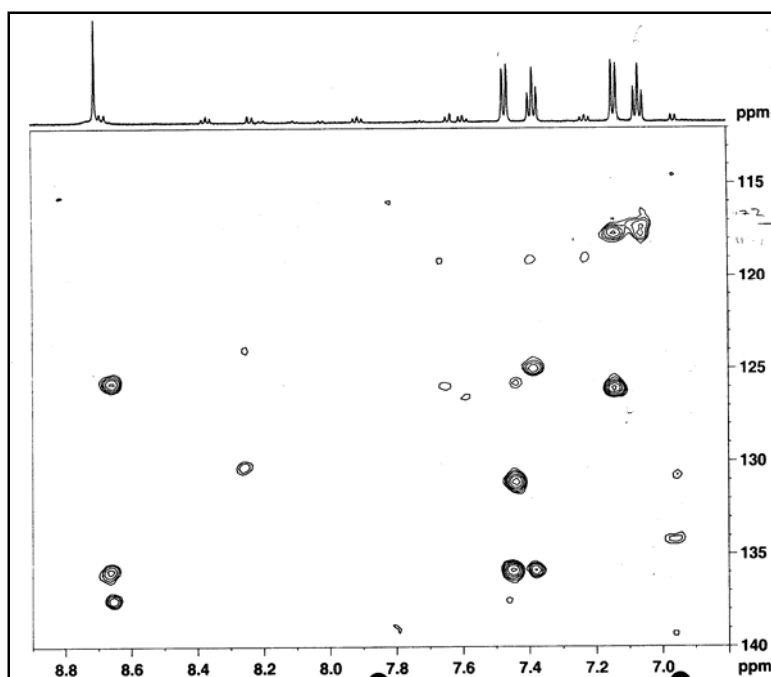


**Abbildung 5.14** HMQC Spektrum (600 MHz) von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$ , in Aceton, RT.

Atom	[Pt(biq)Br <sub>2</sub> ] (ppm) <sup>1</sup> H ↔ <sup>13</sup> C
H <sup>A2</sup>	8.69 ↔ 147.58
H <sup>A5</sup>	7.46 ↔ 125.02
H <sup>A6</sup>	7.05 ↔ 126.36
H <sup>A7</sup>	7.37 ↔ 130.85
H <sup>A8</sup>	7.13 ↔ 117.28

**Tabelle 5.3** HMQC Tabelle von [Pt(biq)Br<sub>2</sub>], Aceton, Raumtemperatur.

Das HMBC Spektrum (600 MHz), das in Aceton bei Raumtemperatur aufgenommen wurde, zeigt grössere Kopplungskonstanten über drei Bindungen als über zwei Bindungen, was für Heteroaromaten charakteristisch ist.<sup>7</sup> Das Spektrum ist in **Abbildung 5.15** zu sehen. Diese Kopplungen über drei Bindungen zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C Atomkernen sind **Tabelle 5.4** ausgewertet.

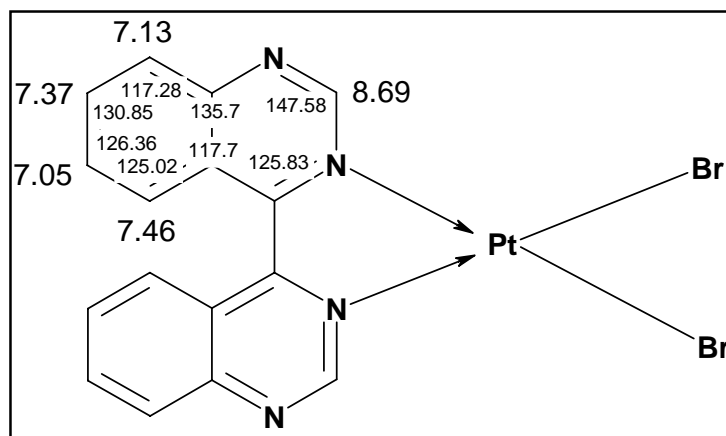


**Abbildung 5.15** HMBC Spektrum (600 MHz) von [Pt(biq)Br<sub>2</sub>], in Aceton, RT.

Atom	Hauptdiastereomer (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
$\text{H}^{\text{A2}}$	8.69 $\leftrightarrow$ 125.83
	$\leftrightarrow$ 135.70
$\text{H}^{\text{A5}}$	7.46 $\leftrightarrow$ 130.85
	$\leftrightarrow$ 135.70
$\text{H}^{\text{A6}}$	7.05 $\leftrightarrow$ 117.28
$\text{H}^{\text{A7}}$	7.37 $\leftrightarrow$ 125.02
	$\leftrightarrow$ 135.70
$\text{H}^{\text{A8}}$	7.13 $\leftrightarrow$ 117.70
	$\leftrightarrow$ 126.36

**Tabelle 5.4** HMBC Tabelle von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$ , in Aceton, RT.

Basierend auf sämtlichen gemessenen NMR Spektren, konnte man alle Atomkerne in den Ringen zuordnen. Die **Abbildung 5.16** zeigt die Zuordnung von Atomkernen von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$ .



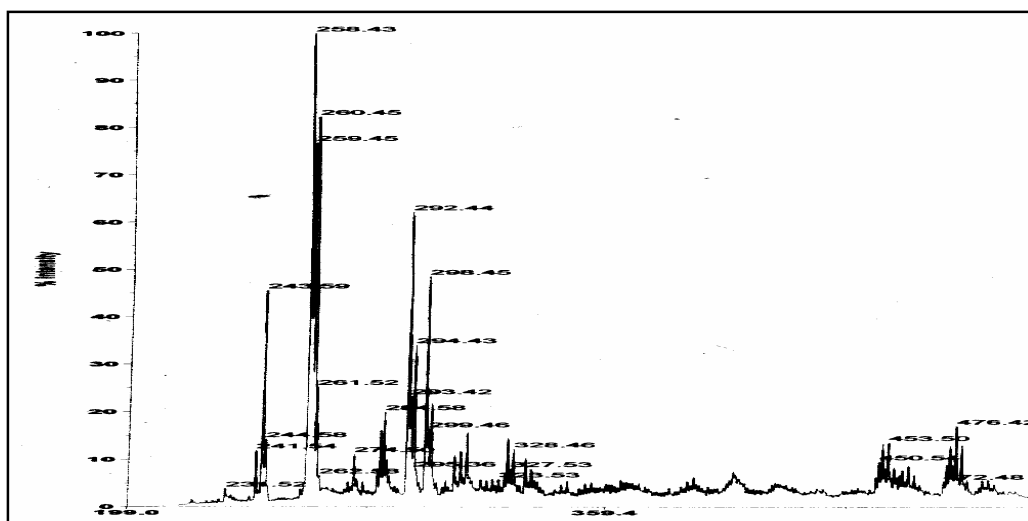
**Abbildung 5.16** Zuordnung von NMR Verschiebungen von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$ .

### 5.3 Massenspektroskopische Charakterisierung der Pd(II) und Pt(II) Komplexe

MALDI Massspektroskopie (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation) wurde verwendet, um  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Br}_2]$ , *trans*- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$  und  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  zu charakterisieren. Wegen seiner Instabilität konnte  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Br}_2]$  massenspektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

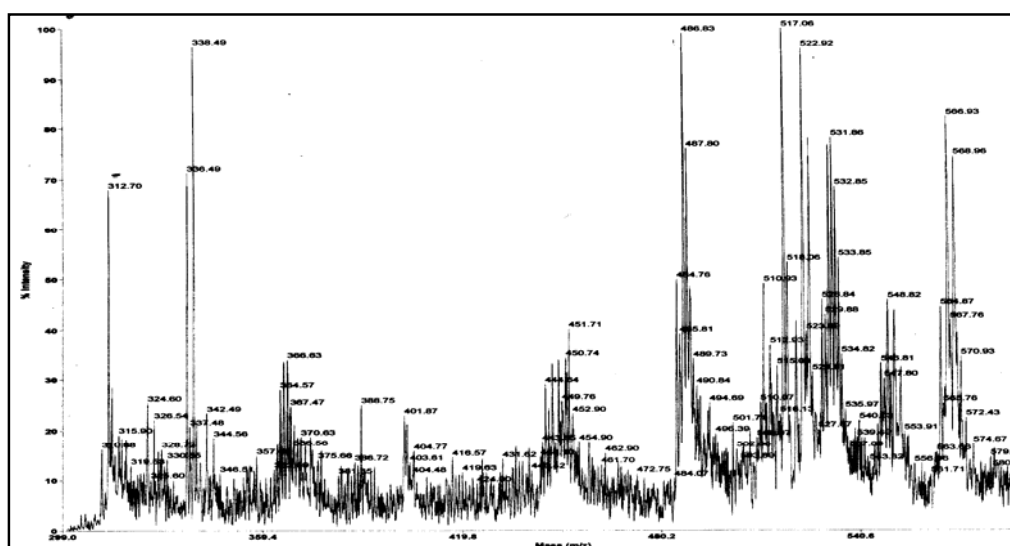


In **Abbildung 5.17** ist das MALDI Massenspektrum von  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  dargestellt. Jedes Signal steht für einen bestimmten Wert des Verhältnisses von Masse zu Ladung ( $m/z$ ). Die entsprechenden Signale liegen bei  $m/z = 476$   $[\text{M}+\text{K}+2\text{H}]^+$  (20 %),  $m/z = 453$   $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$  (20 %)·  $m/z = 258$   $[\text{L}]^+$  (100 %), ( $\text{L} = 4,4'$ -Biquinazolin).



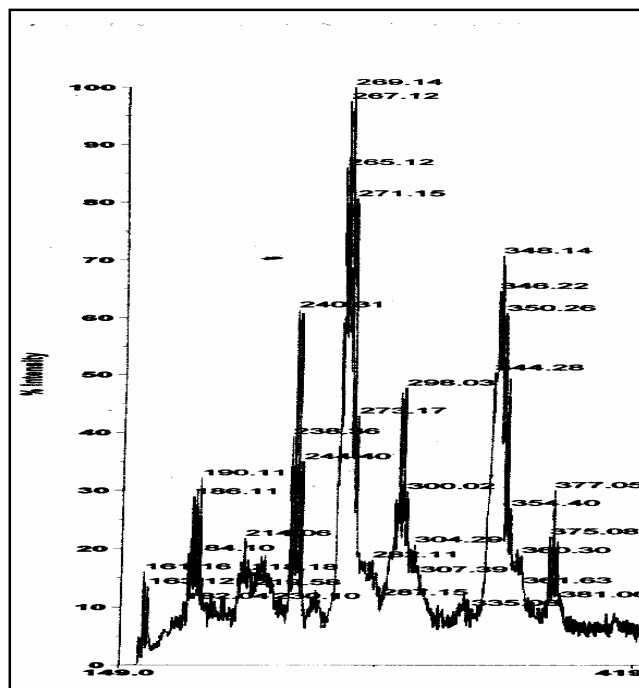
**Abbildung 5.17** MALDI Massenspektrum von  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Cl}_2]$ .

Für die Charakterisierung von  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Br}_2]$  wurde das MALDI Massenspektrum verwendet. Das Massenspektrum in **Abbildung 5.18** zeigt Signale bei  $m/z = 566$   $[\text{M}+2\text{Na}]^+$  (80 %),  $m/z = 522$   $[\text{M}]^+$  (95 %),  $m/z = 488$   $[\text{M}-\text{Br}+2\text{Na}]^+$  (100 %),  $m/z = 366$   $[\text{M}-2\text{Br}+2\text{H}]^+$  (35 %).



**Abbildung 5.18** MALDI Massenspektrum von  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Br}_2]$ .

Durch MALDI Massenspektrometrie konnte man *cis*-[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] charakterisieren. Die **Abbildung 5.19** zeigt Signale bei  $m/z = 348$  [M+3H]<sup>+</sup> (70 %),  $m/z = 269$  [M-Br+3H]<sup>+</sup> (100 %),  $m/z = 190$  [M-2Br+3H]<sup>+</sup> (30 %).



**Abbildung 5.19** MALDI Massenspektrum von [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>].

In **Abbildung 5.20** ist das MALDI Massenspektrum von [Pt(biq)Cl<sub>2</sub>] zu sehen. Wie oben erwähnt, ist der Komplex in allen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich; ausser in DMF, wobei aber das <sup>1</sup>H NMR Spektrum in DMF auf eine Nebenreaktion hinwies. Man vermutete, dass ein Chlor oder beide Chlor Atome durch DMF Molekül ersetzt sein könnten. Deswegen wurde der Komplex in CH<sub>3</sub>CN und DMF gelöst und dann gemessen, um diese Vermutung beweisen zu können. Aber aus den beiden Spektren, die in **Abbildung 5.20** dargestellt sind, liessen sich keine Hinweise ableiten, welche diese Vermutung bestätigen würden. Auch ist die Auflösung in DMF besser als in CH<sub>3</sub>CN. Die entsprechenden Signale liegen bei  $m/z = 564$  [M+K]<sup>+</sup> (35 % in CH<sub>3</sub>CN und 95 % in DMF),  $m/z = 548$  [M-Na]<sup>+</sup> (20 % in CH<sub>3</sub>CN und 100 % in DMF).

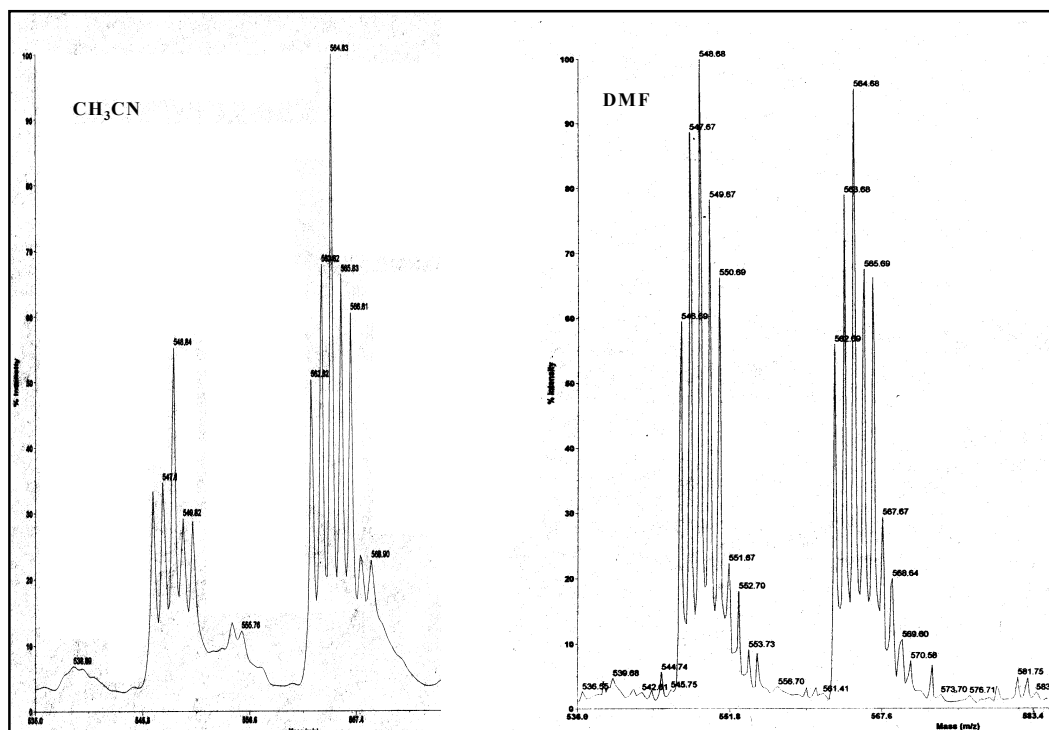


Abbildung 5.20 MALDI Massenspektrum von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  und DMF.

#### 5.4 Elementanalytische Charakterisierung der Pd(II) und Pt(II) Komplexe

Die Elementaranalyse ist eine Methode zur Bestimmung der in organischen und anorganischen Verbindungen enthaltenen Elemente.<sup>8</sup> Diese Methode wurde auch für die Charakterisierung, beziehungsweise für die Bestimmung des prozentualen Gehalts von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in den Pd(II) und Pt(II) Komplexe verwendet. Das Trocknen der Produkte wurde im Hochvakuum erreicht.

Bei der Elementaranalyse der Pd(II) Komplexe konnte Wasser nachgewiesen werden, die Elementaranalyse zeigte eine gute Übereinstimmung mit berechneten Werten von 2 mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Cl}_2]$ , 1.5 mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Br}_2]$  und 1.5 mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$ , wie in der **Tabelle 5.5** aufgezeigt ist. Die Elementaranalyse der Pt(II) Komplexe zeigte eine gute Übereinstimmung mit berechneten Werten von 2.5 mol  $\text{HCl}$  pro  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  und 0.25 mol Aceton pro  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$ , wie in **Tabelle 5.6** aufgezeigt. Weil der Komplex  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]$  relativ instabil ist, wurde vermutet, dass sich der Komplex entweder zersetzte oder dass Aceton in das Gitter eingebaut wurde.

Atom	Berechnet %	Gefunden %	Atom	Berechnet %	Gefunden %	Atom	Berechnet %	Gefunden %
C	40.75	40.56	C	34.84	34.80	C	12.80	12.77
H	2.99	2.52	H	2.37	2.26	H	2.41	2.36
N	11.88	11.62	N	10.15	10.00	N	7.46	7.35

**Tabelle 5.5** Elementaranalyse von  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Pd}(\text{biq})\text{Br}_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

Atom	Berechnet %	Gefunden %	Atom	Gefunden %	Berechnet %
C	31.28	31.24	C	32.05	32.04
H	2.05	2.21	H	1.85	2.34
N	9.12	9.11	N	8.92	8.70

**Tabelle 5.6** Elementaranalyse von  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Cl}_2] \cdot 2.5\text{HCl}$  und  $[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2] \cdot 0.25$  Aceton.

### 5.5 Infrarotsspektroskopische Charakterisierung der Pd(II) und Pt(II) Komplexe

Molekülschwingungen und Molekülrotationen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Bei der Infrarotspektroskopie handelt es sich um ein physikalisches Analyseverfahren, welches infrarotes Licht zur quantitativen Bestimmung von bekannten Substanzen oder zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen verwendet.<sup>9</sup> Eine solche Messung wurde bei 4,4'-Biquinazolin und bei allen oben erwähnten Pd(II) und Pt(II) Komplexen durchgeführt. Aromatische Verbindungen zeigen in mehreren Bereichen charakteristische Absorptionen, an denen sie eindeutig erkannt werden können. Diese Signale finden sich in allen vermessenen Rh(III) und Ir(III) Komplexe. Zwischen  $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  sind alle Aryl-H Valenzschwingungen zu erkennen. Zwischen  $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  treten die C=C und C=N Valenzschwingungen auf. Diese zwei oder drei Banden stellen eine wertvolle Möglichkeit zu Identifizierung einer Verbindung dar. Auch Heteroaromaten zeigen diese Absorptionen. Zwischen  $900 - 680 \text{ cm}^{-1}$  kann man C-H Deformationsschwingungen erkennen. Ausserdem

erkennt man über  $3000\text{ cm}^{-1}$  eine breite Bande, die auf Kristallwasser hinweist. Zwischen  $2260 - 2200\text{ cm}^{-1}$  sind die dreifachen  $\text{C}\equiv\text{N}$  Valenzschwingungen des freien Liganden Acetonitril zu erkennen, aber in koordinierter Form bei  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$  liegt diese Bande bei  $2331\text{ cm}^{-1}$ . In den **Tabellen 5.7** und **5.8** sind alle Schwingungen und in **Abbildungen 5.21** und **5.22** sind alle Infrarotspektren für die Pd(II) und Pt(II) Komplexen mit 4,4'-Biquinazolin gegeben und man sieht, dass ihre Schwingungen unterschiedliche Verschiebungen haben.

Molekül	Alle Schwingungen ( IR, fest, $\text{cm}^{-1}$ )
<b><math>[\text{Pd}(\text{biq})\text{Cl}_2]</math></b>	3062 w, 1689 m, 1612 m, 1566 m, 1488 s, 1334 s, 1226 w, 1164 w, 1118 w, 979 w, 941 w, 756 s, 694 w, 648 m, 601 w.
<b><math>[\text{Pd}(\text{biq})\text{Br}_2]</math></b>	3055 w, 1694 m, 1611 m, 1568 m, 1532 w, 1492 s, 1489 w, 1418 w, 1367 m, 1334 s, 1268 w, 1226 w, 1165 w, 1151 w, 1113 m, 1024 w, 980 w, 867 w, 828 w, 816 w, 760 s, 695 m, 651 s, 644 s, 608 s.
<i>trans</i> - <b><math>[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]</math></b>	2979 m, 2918 s, 2333 s, 1394 s, 1350 s, 1016 s, 651 s.

**Tabelle 5.7** Infrarotspektroskopische Daten. Alle Schwingungen der Pd(II) Komplexe.

Molekül	Alle Schwingungen ( IR, fest, $\text{cm}^{-1}$ )
<b>4,4'-Biquinazolin</b>	3050 w, 1645 w, 1615 m, 1556 m, 1533 m, 1488 m, 1457 w, 1422 w, 1403 w, 1362 w, 1344 w, 1325 w, 1290 w, 1249 w, 1221 w, 1172 w, 1146 m, 1088 m, 1020 w, 954 m, 884 w, 869 w, 823 w, 790 w, 784 w, 770 m, 756 s, 709 w, 698 m, 661 m, 628 m.
<b><math>[\text{Pt}(\text{biq})\text{Cl}_2]</math></b>	3494 m, 3070 w, 1612 m, 1535 m, 1488 m, 1419 w, 1365 m, 1334 m, 1218 w, 1172 w, 1141 w, 1087 w, 941 m, 871 w, 756 s, 694 w, 624 m.
<b><math>[\text{Pt}(\text{biq})\text{Br}_2]</math></b>	3174 w, 2104 w, 1699 w, 1620 s, 1606 m, 1575 m, 1514 m, 1469 s, 1438 m, 1363 s, 1303 m, 1253 w, 1174 w, 1157 w, 1130 w, 1101 w, 1022 w, 943 w, 860 w, 750 s.

**Tabelle 5.8** Infrarotspektroskopische Daten. Alle Schwingungen von 4,4'-Biquinazolin und den Pt(II) Komplexen.

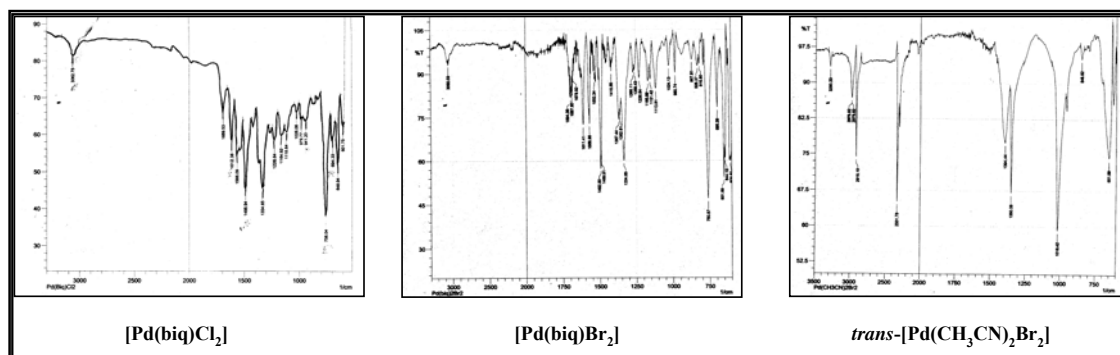


Abbildung 5.21 Infrarotspektren der Pd(II) Komplexe.

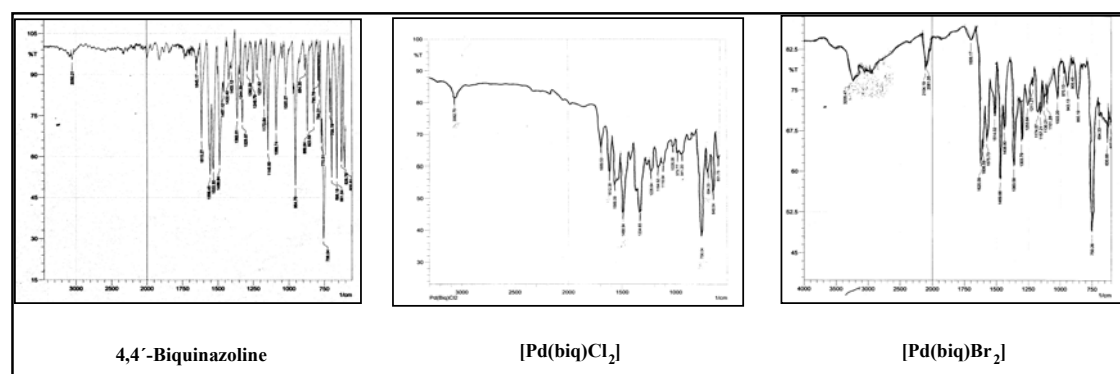


Abbildung 5.22 Infrarotspektren des 4,4'-Biquinazolin-Liganden und den Pt(II) Komplexe.

### 5.6 Absorptionsspektroskopische Charakterisierung der Pd(II) und Pt(II) Komplexe

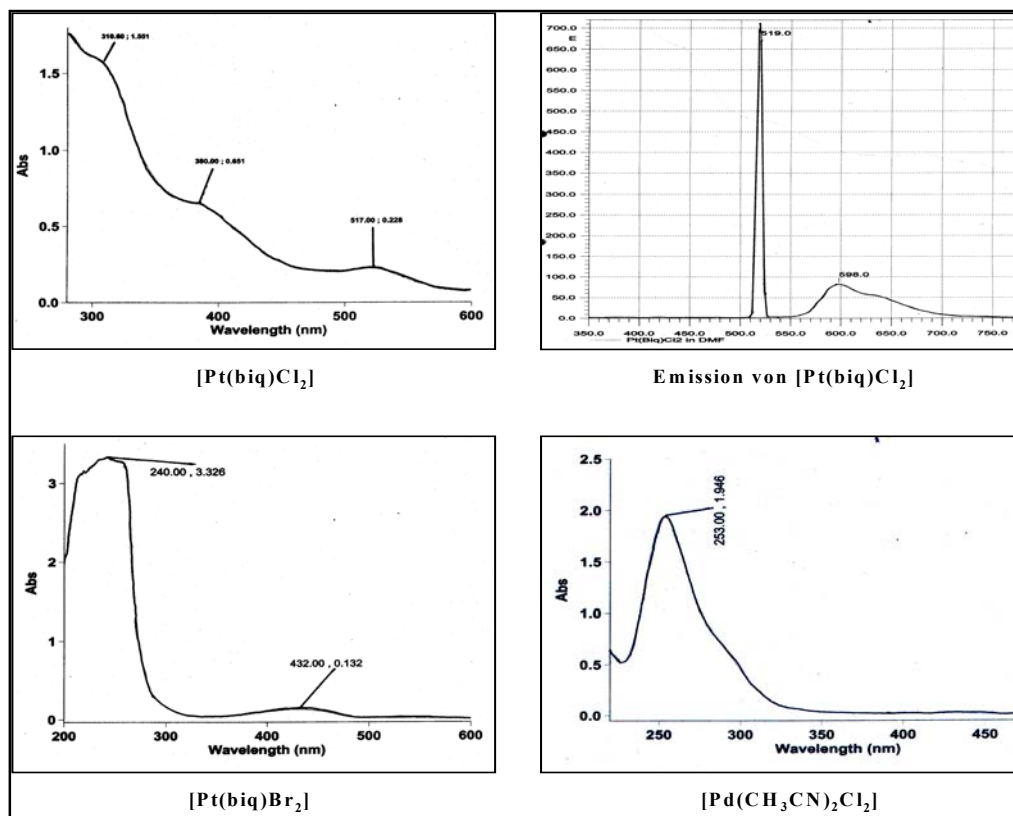
Absorptionsdaten und Absorptionsspektren von [Pt(biq)Cl₂], [Pt(biq)Br₂] und *trans*-[Pt(CH₃CN)₂Br₂], welche im Vergleich zu den schwerlöslichen Produkten eine relativ gute Löslichkeit in bestimmten Konzentrationen aufwiesen, sind in **Tabelle 5.9** und in **Abbildung 5.23** gegeben. Charakteristisch sind zwei Übergänge im UV und schwächere Absorptionen im sichtbaren Bereich des Spektrums. Die Hochenergieübergänge sind ligandzentriert (LC). Sie erscheinen zwischen 240 – 380 nm in allen drei Komplexen und werden dem  $\pi\text{-}\pi^*$  Übergang des konjugierten  $\pi$ -Systems und den  $n\text{-}\pi^*$  Übergängen zugeordnet. Im sichtbaren Bereich wurden alle erlaubten MLCT Übergänge beobachtet, in welchen Elektronen aus den d-Orbitalen des Metalls in ungefüllte  $\pi^*$ -Orbitalen des Liganden angehoben werden. Sie erscheinen bei 517 nm mit einer Emissionbande bei 598 nm bei der Spezies welche sehr wahrscheinlich der [Pt(biq)Cl₂] Komplex ist (das <sup>1</sup>H NMR Spektrum wies darauf hin, dass eine Nebenreaktion stattfand) und bei 432 nm für [Pt(biq)Br₂], der nicht fluoresziert.

[Pt(biq)Cl <sub>2</sub> ] (DMF, 1.00 · 10 <sup>-5</sup> M)	Wellenlänge (λ / nm)	Exktinktionskoeffizient (ε)
MLCT	517.00	22800
π - π <sup>*</sup> , n - π <sup>*</sup>	380.00	65100
	310.00	155100

[Pt(biq)Br <sub>2</sub> ] (CH <sub>3</sub> CN, 1.00 · 10 <sup>-5</sup> M)	Wellenlänge (λ / nm)	Exktinktionskoeffizient (ε)
MLCT	432.00	13200
π - π <sup>*</sup> , n - π <sup>*</sup>	240.00	332600

[Pd(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] (DMF, 1.00 x 10 <sup>-4</sup> M)	Wellenlänge (λ / nm)	Exktinktionskoeffizient (ε)
π - π <sup>*</sup> , n - π <sup>*</sup>	253.00	19460

Tabelle 5.9 Absorptionsdaten der Pt(II) und Pd(II) Komplexe.

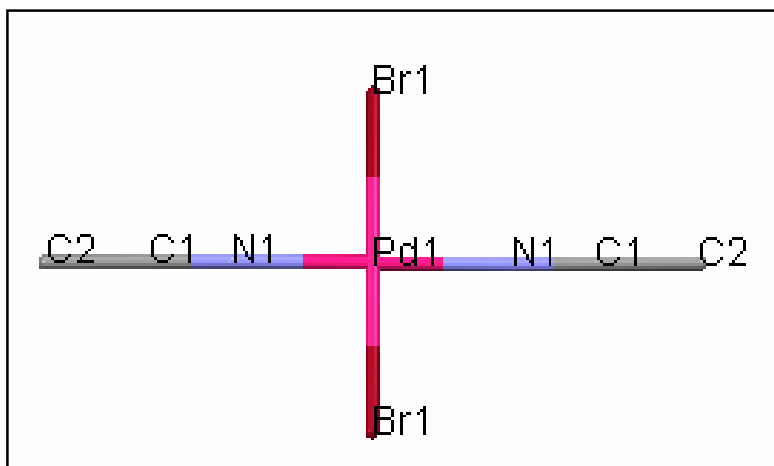
Abbildung 5.23 Absorptions-Emissionsspektren von [Pt(biq)Cl<sub>2</sub>] und Absorptionsspektren von [Pt(biq)Br<sub>2</sub>] und [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>].

5.7 Kristallstrukturanalyse von *trans*-[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]

Die Verbindung [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] hat eine *trans* Anordnung von Acetonitrile und Bromliganden, somit besitzt das quadratische-planare Pd(II) Atom ein Inversionszentrum. Die Moleküle stabilisieren sich durch schwache C-H...Br Wechselwirkungen, welche die dreidimensionale Struktur stützen. Die kristallographischen Daten sind in **Anhang 4** gegeben.

Quadratische-planare Pd(II) und Pt(II) Komplexe vom Typ [MX<sub>2</sub>(NCR)<sub>2</sub>] (M = Pd oder Pt; X = Cl, Br oder I; R = Alkyl oder Aryl) sind bereits als Ausgangsmaterialien in der koordinativen Chemie verwendet worden. Die Synthese von [PdCl<sub>2</sub>(NCPH)<sub>2</sub>] wurde zuerst von Kharasch *u.a.* durchgeführt<sup>10</sup> und diese Vorbereitungsmethode ist später für eine Reihe von verwandten Komplexe von Doyle *u.a.* verwendet worden.<sup>11</sup> In dieser Arbeit wurden [PdX<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Komplexe verwendet und es wurden [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] Kristalle isoliert. Obwohl die Komplexe der Form [MX<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Pd oder Pt; X = Cl, Br oder I) synthetisch sehr gut dokumentiert sind, wurde in der Cambridge Struktural Database (CSD)<sup>12</sup> sehr wenig Strukturinformationen gefunden.<sup>13,14,15,16</sup>

In **Abbildung 5.24** ist die Struktur von *trans*-[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] gegeben. Das Pd1 Atom ist ein Inversionszentrum. Wie erwartet wurde eine quadratische-planare Koordination für Pd(II) gefunden. Alle Bindungsabstände und Winkel sind ohne Ausnahme in der **Tabelle 5.10** erfasst.



**Abbildung 5.24** Eine Mercury 1.4.1 Darstellung von *trans*-[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>].



Es gibt nur noch zwei andere Strukturen von *trans*-[MX<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] bei CSD: M = Pd, X = Cl.<sup>13, 14</sup> Diese Komplexe und *trans*-[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] kristallisieren in der Raumgruppe *P2/c* und die Zelldimensionen für alle drei Komplexe sind gleich.

Eine Diskussion über die Packung von Molekülen ist sehr instruktiv. Von den oben erwähnten Komplexen ist die Struktur von *trans*-[PdX<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>13</sup> in CDS als Private Kommunikation gegeben und für *trans*-[PtX<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>14</sup> ist die Position der Wasserstoffatome nicht gegeben. Die Packung von *trans*-[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] ist so orientiert, um die kurzen zwischenmolekularen C-H---Br Kontakte zu optimieren. Diese zwischenmolekularen Wechselwirkungen stabilisieren eine dreidimensionale Netzstruktur. Jedoch ist diese Bildung von C-H-----Br-Pd Wasserstoffbrücken zwischen einem schwachen Donor und einem starken Akzeptor nichts überraschendes, es war auch in einer früheren detaillierten Analyse von Halogenionen und M-X (X = Halogen) als Wasserstoffbrückenakzeptoren bereits die Rede.<sup>17,18,19,20</sup>

<b>Pd1 – Br1</b>	<b>2.4203 (3)</b>	<b>C1 – C2</b>	<b>1.452 (4)</b>
<b>Pd1 – N1</b>	<b>1.966 (2)</b>	<b>C1 – N1</b>	<b>1.136 (4)</b>
<b>Br1 – Pd1 – N1</b>	<b>89.93 (7)</b>	<b>Pd1 – N1 – C1</b>	<b>178.7 (2)</b>
<b>C2 – C1 – N1</b>	<b>179.6 (3)</b>		

**Tabelle 5.10** Ausgewählte geometrische Parameter; Abstände (Å) und Winkel (°).

## 5.8 Referenzen

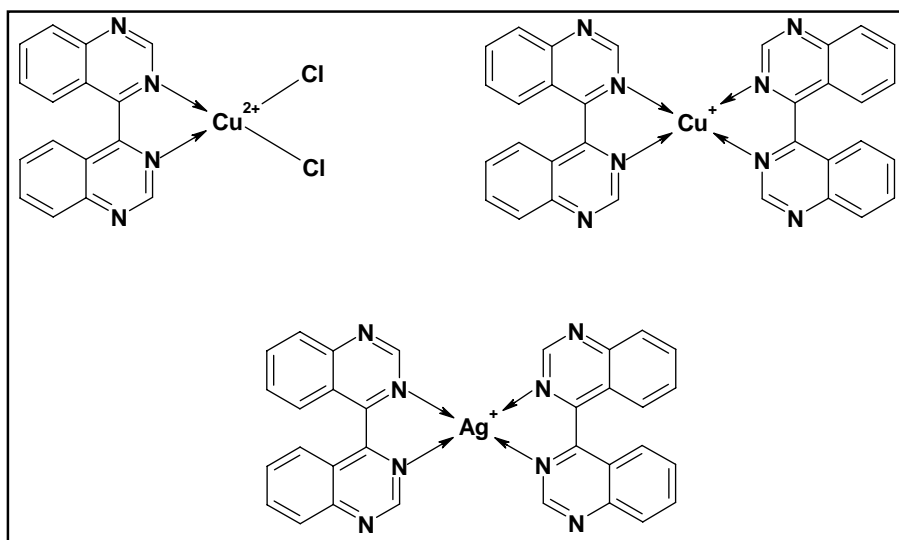
- <sup>1</sup> L. Ademi, E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, *Acta Crystallogr.*, Sect. E, **E62**, 2006, 1059.
- <sup>2</sup> A. G. M. M. Hossain, T. Nagaoka, K. Ogura, *Electrochim. Acta*, **41**, 1996, 2773.
- <sup>3</sup> S. Komiya, *Synthesis of Organometallic Compounds*, A Practice Guide, Ed. Board, New York, USA, 1997.
- <sup>4</sup> M. C. Cheng, Y. Wang, *Polyhedron*, **12**, 1993, 1201.
- <sup>5</sup> T. E. Müller, J. C. Green, D. M. P. Mingos, C. M. McPartlin, C. Whittingham, D. J. Williams, T. M. Woodroffe, *J. Organomet. Chem.*, **551**, 1998, 313.
- <sup>6</sup> H. C. Clark, L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.*, **59**, 1973, 411.
- <sup>7</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektr. Method. in Organ. Chem.*, Thieme Verlag, **6**, 2002.
- <sup>8</sup> J. Liebig, *Anleitung zur Analyse organischer Körper*, Vieweg Verlag, 1837.
- <sup>9</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektr. Method. in Organ. Chem.*, Thieme Verlag, **6**, 2002.
- <sup>10</sup> M. S. Kharasch, R. C. Seyler, F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1938, 882.
- <sup>11</sup> J. R. Doyle, P. E. Slade, H. B. Jonassen, *Inorg. Synth.*, **6**, 1960, 218.

- <sup>12</sup> F. H. Allen, *Acta Cryst.*, **B58**, 2002, 380.
- <sup>13</sup> P. G. Edwards, S. J. Paissey, T. Albers, Private communication to the Cambridge Structural Database, (refcode FEQCOT) 1998.
- <sup>14</sup> J. Kritzenberger, H. Yersin, K-J. Range, M. Zabel, *Z. Naturforsch. Teil B*, **49**, 1994, 297.
- <sup>15</sup> G. R. Newkome, V. K. Gupta, F.R. Froncek, *Acta Cryst.*, **C42**, 1986, 1643.
- <sup>16</sup> F. D. Rochon, R. Melanson, H. E. Howard-Lock, C. J. L. Lock, G. Turner, *Can. J. Chem.*, **62**, 1984, 860.
- <sup>17</sup> G. Aullón, D. Bellamy, L. Brammer, E. A. Bruton, A. G. Orpen, *Chem. Commun.*, 1998, 653.
- <sup>18</sup> L. Brammer, E. A. Bruton, P. Sherwood, *New J. Chem.*, **23**, 1999, 965.
- <sup>19</sup> L. Brammer, E. A. Bruton, P. Sherwood, *Cryst. Growth Des.*, **1**, 2001, 277.
- <sup>20</sup> T. Steiner, *Acta Cryst.*, **B54**, 1998, 456.

## Kapitel 6 Synthese von Silber(I), Kupfer(I) und Kupfer(II) Komplexen mit atropisomerem 4,4'-Biquinazolin

Das Übergangsmetall Kupfer kann in den Oxidationsstufen Cu(I) und Cu(II) vorliegen.<sup>1-9</sup> Die häufigsten Koordinationszahlen für Kupfer(II) Komplexe sind vier, fünf und sechs. Kupfer(I) Komplexe haben zumeist eine tetraedrische Koordinationsumgebung, doch auch trigonalplanare und lineare Umgebungen sind möglich.<sup>10-12</sup> Bei Umsetzungen von AgCl mit verschiedenen Liganden konnten, abhängig vom Verhältnis der Reaktanden, gezielt verschiedene Silber(I) Komplexe erhalten werden.<sup>13-18</sup>

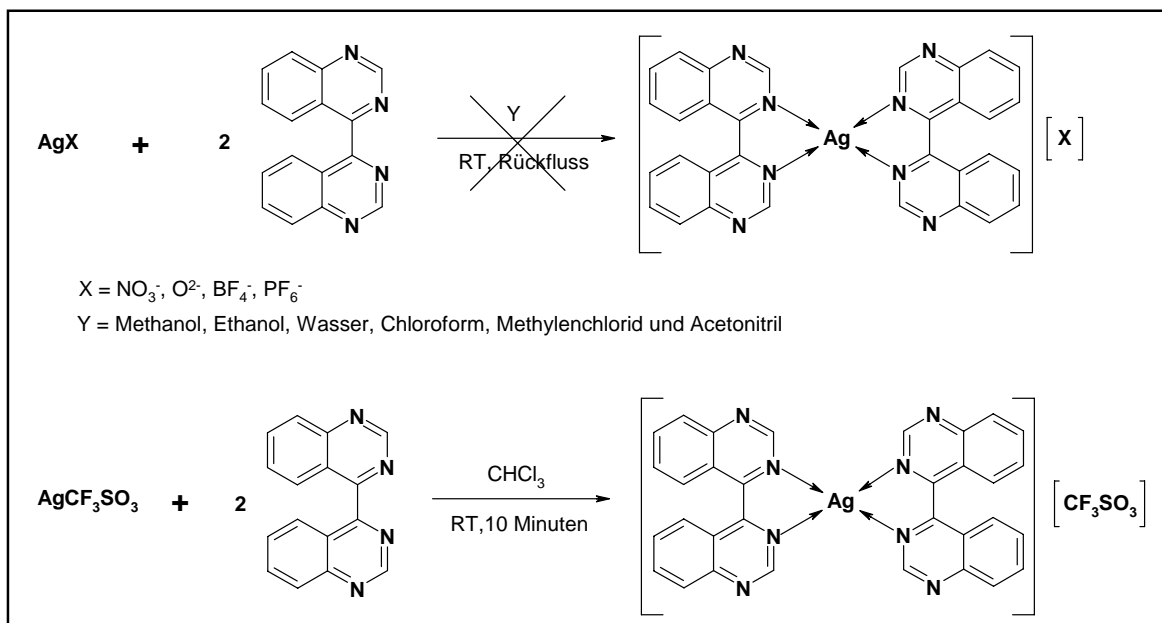
Dieses Kapitel behandelt die Synthese und Charakterisierung von Silber(I), Kupfer(I) und Kupfer(II) Komplexe mit atropisomerem 4,4'-Biquinazolin (biq). Die Komplexe, welche synthetisiert werden konnten waren  $[\text{Ag}(\text{biq})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ,  $[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  und  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$ , und sind in **Abbildung 6.1** dargestellt.  $[\text{Ag}(\text{biq})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  ist schwerlöslich in allen organischen Lösungsmitteln und in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMSO, DMF sehr instabil.  $[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  ist nur in geringe Menge in  $\text{CH}_3\text{CN}$  löslich, aber paramagnetisch.  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$  ist gut löslich und instabil in  $\text{CH}_3\text{CN}$  und DMF und in anderen organischen Lösungsmitteln sehr schwerlöslich mit Ausnahme in Aceton, in welchem der Komplex gut löslich und bei Raumtemperatur für drei Tage stabil war. Die Charakterisierung dieser Komplexe erfolgte durch Elementaranalyse, MALDI-MS, UV-VIS und IR, mit Ausnahme des  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$  Komplexes, welchen man auch NMR-spektroskopisch charakterisieren konnte.



**Abbildung 6.1** Die Komplexe, die in diesem Kapitel diskutiert werden.

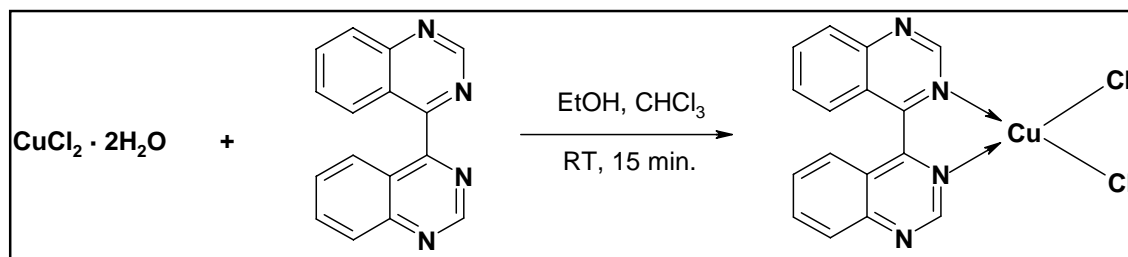
### 6.1 Synthese von Silber(I), Kupfer(I) und Kupfer(II) Komplexe

Zur Herstellung des Ag(I) Komplexes wurden verschiedene Salze ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$  und  $\text{AgPF}_6$ ) in verschiedene Lösungsmittel (Methanol, Ethanol, Wasser, Chloroform, Methylenechlorid und Acetonitril) bei Raumtemperatur und Rückfluss mit 4,4'-Biquinazolin gekocht. Keiner dieser Versuche ergab das gewünschte Produkt. Auch die NMR und Massenspektroskopische Analysen zeigten, dass keine Reaktion stattgefunden hatte. Nur das  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  Salz, das mit zwei Äquivalenten 4,4'-Biquinazolin in  $\text{CHCl}_3$  bei Raumtemperatur umgesetzt wurde, ergab ein schwerlösliches Salz mit Ocker Farbe und 70% Ausbeute, nämlich den  $[\text{Ag}(\text{biq})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  Komplex, der in **Abbildung 6.2** zu sehen ist.



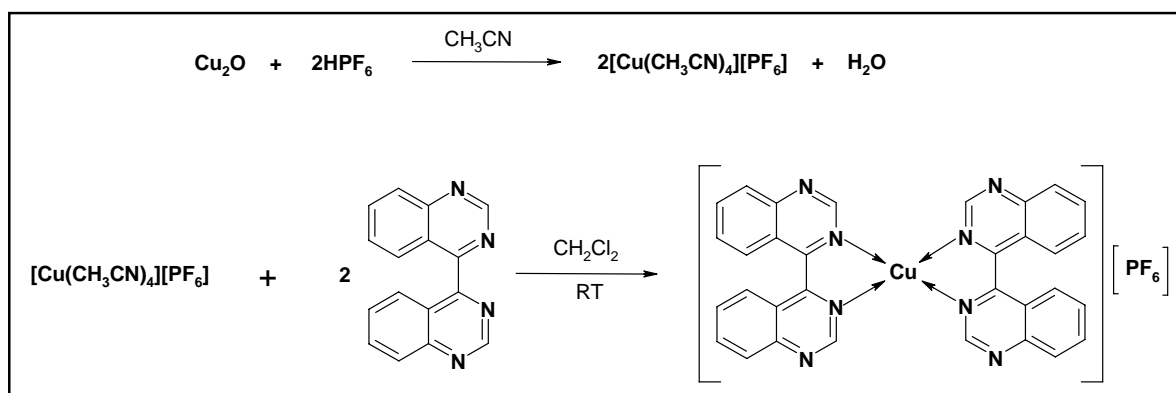
**Abbildung 6.2** Synthese des Ag(I) Komplexes.

Für die Herstellung  $[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  wurde die Reaktion mit je einem Äquivalent  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 4,4'-Biquinazolin in  $\text{CHCl}_3$  / EtOH bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Mischung ergab sofort eine braune Lösung, aus welcher sich nach fünfzehnminütigem Rühren ein hellgrüner Niederschlag mit 75 % Ausbeute ausfällte. In **Abbildung 6.3** ist die Synthese von  $[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  dargestellt.



**Abbildung 6.3** Synthese des Cu(II) Komplexes.

Für die Herstellung  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$  wurde zuerst  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$  synthetisiert,<sup>19</sup> dann ergab die Reaktion mit zwei Äquivalenten 4,4'-Biquinazolin in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur sofort einen braunen Niederschlag mit 90 % Ausbeute. Es ist wichtig zu erwähnen, dass das Produkt in  $\text{CH}_3\text{CN}$  so instabil ist, dass es sofort farblos wird und deshalb konnte die Synthese nicht in  $\text{CH}_3\text{CN}$  stattfinden. Die **Abbildung 6.4** zeigt die Synthese von  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$ .

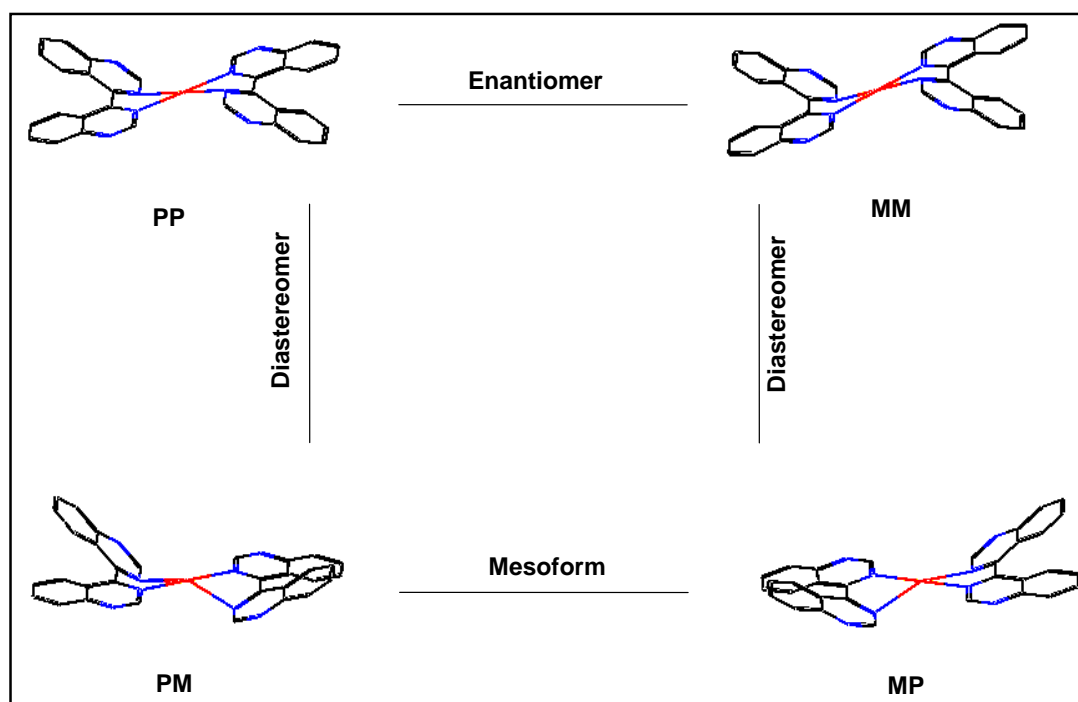


**Abbildung 6.4** Synthese des Cu(I) Komplexes.

## 6.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$

Von den oben erwähnten Ag(I), Cu(I) und Cu(II) Komplexen konnte wegen der unterschiedlichen Löslichkeit der Produkte nur  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$  NMR-spektroskopisch charakterisiert werden, was auch die Zuordnung der Ringprotonen erlaubte. Die anderen Komplexe konnte nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden.  $[\text{Ag}(\text{biq})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  ist schwerlöslich in allen organischen Lösungsmitteln und in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMSO, DMF sehr instabil während  $[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  sehr unlöslich und paramagnetisch ist.

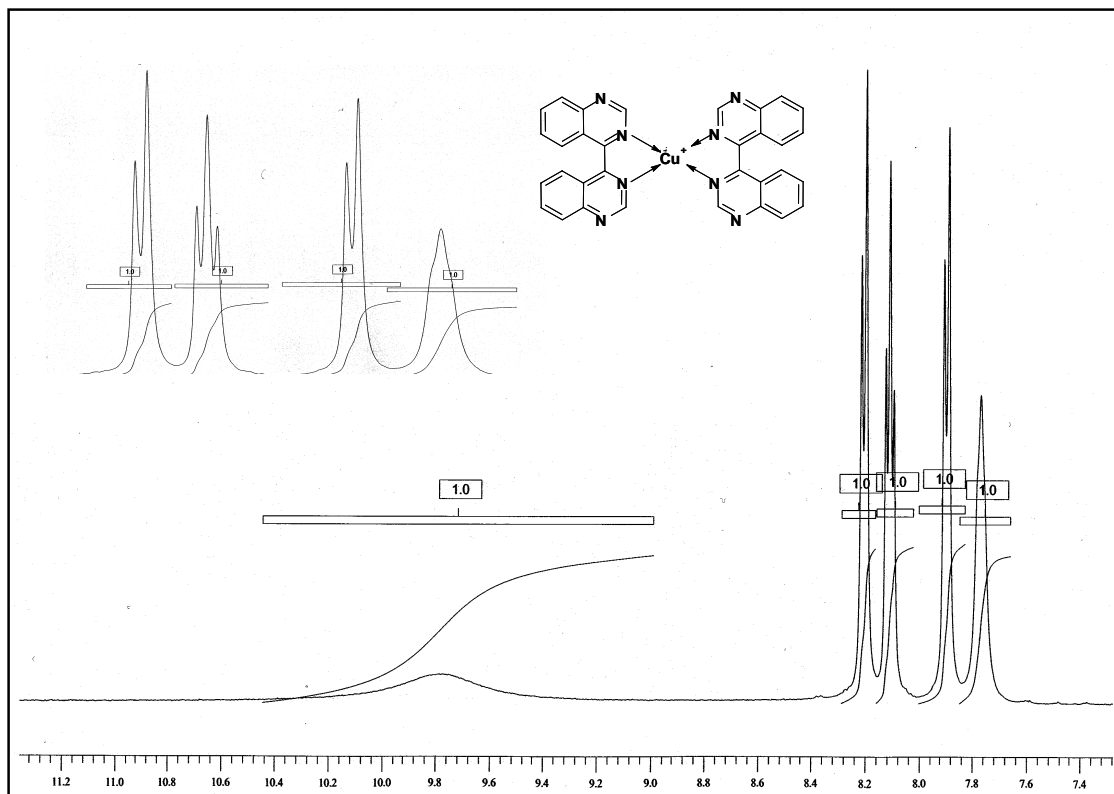
Der Komplex  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$  besitzt nur ein Chiralitätselemente. Dieses ist durch die Chiralität des atropisomeren Liganden bedingt. Somit ergeben sich drei mögliche Diastereomere, welche als ein chirales Enantiomerenpaar (PP/MM) und ein achirales Mesoform (PM/MP) von verschiedener thermodynamischer Stabilität in unterschiedlichen Verhältnissen auftreten (**Abbildung 6.5**).



**Abbildung 6.5** Darstellung von  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$ , welcher als eine chirale Enantiomerenpaar (PP/MM) und eine achirales Mesomerenpaar (PM/MP) existieren kann.

In den Kapiteln drei und vier wurde die Stereoisomerie der Ru(II), Rh(III) und Ir(III) Komplexe erklärt, welche durch den atropisomeren 4,4'-Biquinazolin-Ligand verursacht ist. Dabei konnte man auch beweisen, dass nur bei tiefen Temperaturen (bzw. bei verlangsamer Rotation der Ringe um die  $\text{C}^4\text{-C}^{4'}$  Bindung des 4,4'-Biquinazolins) das Auftreten der Diastereomeren beobachtet werden konnte. Um für die Umwandlung von einem Diastereomer in ein anderes Diastereomer ein mittleres Signal oder ein Gleichgewicht von allen anwesenden Diastereomere zu beobachten war in manchen Fällen die Erhöhung der Temperatur notwendig, in anderen Fällen genügte die Raumtemperatur. Auch im Falle von  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$  wurde die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Diastereomeren ohne Erhöhung der Temperatur erreicht (also bei Raumtemperatur). Das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$  wurde in Aceton bei Raumtemperatur aufgenommen. Basierend auf der

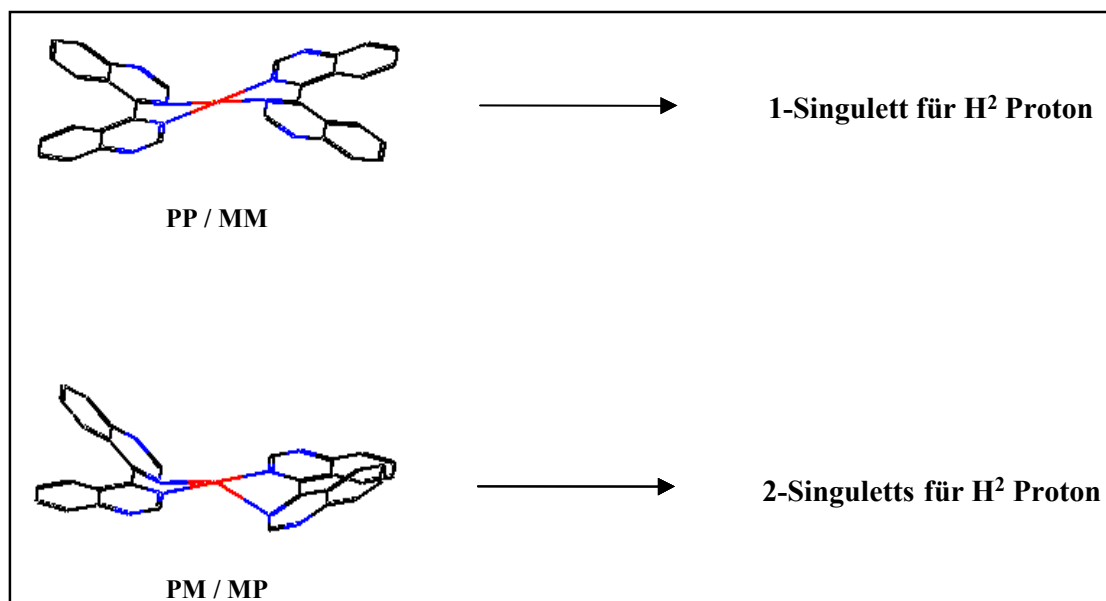
Struktur von  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$  erwartete man ein Singulett, zwei Dubletts und zwei Triplets. In **Abbildung 6.6** ist das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$  dargestellt, in welchem die erwarteten Signale sehr deutlich zu sehen sind.



**Abbildung 6.6**  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz) Spektrum von  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$ , bei RT, in Aceton.

Weil Enantiomere und äquivalente Moleküle die gleichen chemischen Verschiebungen aufweisen (während Diastereomere unterschiedliche chemische Verschiebungen zeigen) erwartet man im NMR Spektrum nur die Signale der Diastereomere zu sehen; sofern alle Diastereomere vorhanden sind. Wenn man nur die  $\text{H}^2$  Protonen des koordinierten 4,4'-Biquinazolins betrachtet, welche im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum als Singulett auftreten sollen, und dabei die Einflüsse von Enantiomere, Diastereomere und äquivalente Molekülen auf die chemische Verschiebung berücksichtigt, dann kann man erwarten, dass im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum für alle Enantiomeren- bzw. Diastereomerenpaare nur drei Singulette für die  $\text{H}^2$ -Protonen zu sehen sind. Die **Abbildung 6.7** zeigt, dass für die Enantiomerenpaare (PP/MM) nur ein Singulett für die  $\text{H}^2$ -Protonen (somit sind die beiden 4,4'-Biquinazolin Liganden äquivalent) und für die Mesomerenpaare (PM/MP) zwei Singulett (die beiden koordinierten 4,4'-Biquinazolin Liganden sind nicht äquivalent) für die  $\text{H}^2$ -Protonen erwartet werden.

Insgesamt erwartet man also drei Singulett für die H<sup>2</sup>-Protonen, wenn alle Diastereomere in der Lösung vorhanden sind.



**Abbildung 6.7** Die erwarteten Singulett für H<sup>2</sup>-Protonen.

Wie bereits erwähnt wurde, muss das <sup>1</sup>H NMR Spektrum bei tiefen Temperaturen aufgenommen werden, um die Rotation der Ringe um die C<sup>4</sup>-C<sup>4'</sup> Bindung des 4,4'-Biquinazolins zu verlangsamen und somit die Signale aller Diastereomere beobachten zu können. In **Abbildung 6.8** sind <sup>1</sup>H NMR Spektren (500 MHz) von [Cu(biq)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], in Aceton bei verschiedenen tiefen Temperaturen (von 295 K bis 245 K) gezeigt. Trotz tiefen Temperaturen konnte keine Aufspaltung der Signale beobachtet werden, das Spektrum wurde nur breiter, was bedeutet, dass man immer noch über der Koaleszenztemperatur ist.

Weil es nicht gelang, ein Spektrum unterhalb der Koaleszenztemperatur aufzunehmen, wurde die Zuordnung der Protonen in den Ringen mit den Spektren bei Raumtemperatur vorgenommen. Das 2D-COSY (500 MHz) Spektrum (**Abbildung 6.9**) von [Cu(biq)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], aufgenommen bei Raumtemperatur in Aceton, ermittelte die Kopplung von Protonen innerhalb den Ringen und erlaubte so die eindeutige Zuordnung der Protonen. Sehr deutlich sind die Kopplungen von 7.77 (H<sup>A6</sup>) zu 7.90 (H<sup>A5</sup>), von 7.77 (H<sup>A6</sup>) zu 8.11 (H<sup>A7</sup>) und von 8.11 (H<sup>A7</sup>) zu 8.21 (H<sup>A8</sup>), zu sehen. In **Tabelle 6.1** sind Kopplungen aller <sup>1</sup>H Protonen gegeben, welche innerhalb des koordinierten 4,4'-Biquinazolins stattfinden.



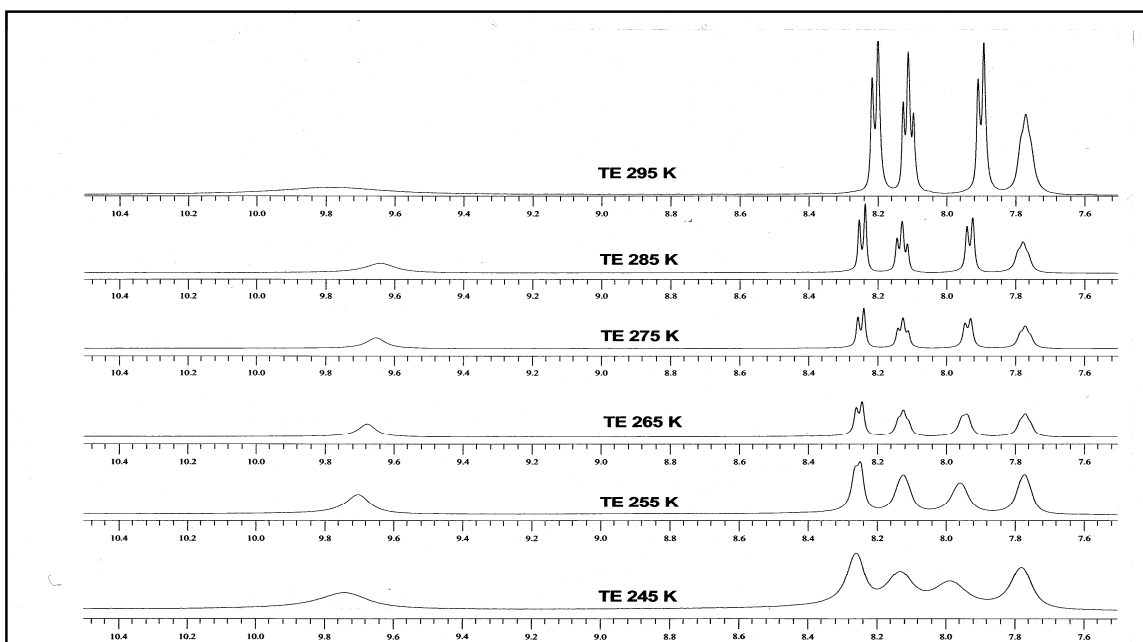


Abbildung 6.8  $^1\text{H}$  NMR Spektren (500 MHz) von  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$ , in Aceton, bei verschiedenen tieferen Temperaturen.

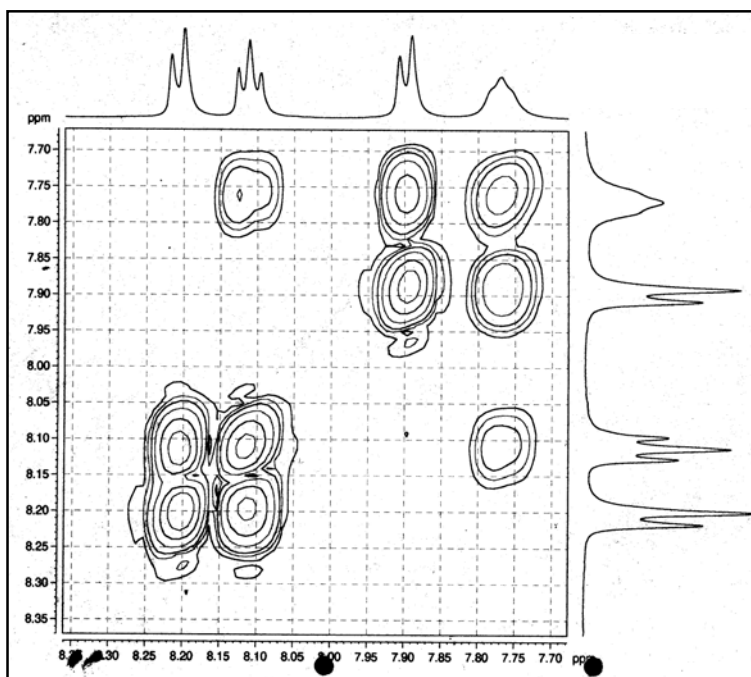
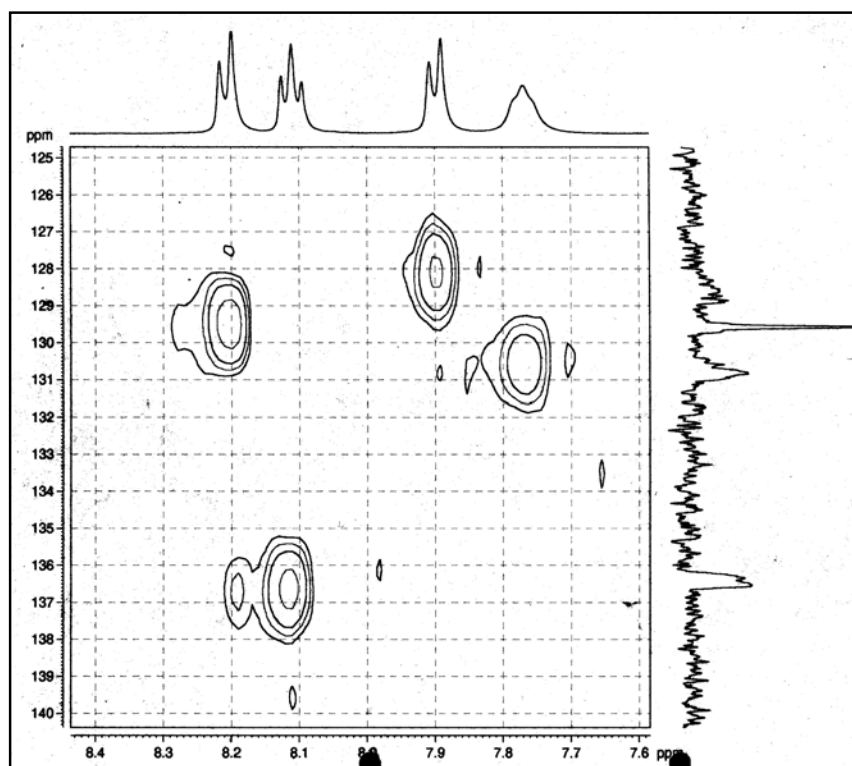


Abbildung 6.9 2D-COSY Spektrum (500 MHz) von  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$ , bei RT, in Aceton.

[Cu(biq) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	<sup>1</sup> H NMR Kopplungen ( ppm )
<b>4,4'-Biquinazolin</b> - nur die Hälfte des Ring (wegen der Symmetrie)	9.77 (H <sup>A2</sup> )-Singulett 7.90 (H <sup>A5</sup> ) ↔ 7.77 (H <sup>A6</sup> ) ↔ 8.11 (H <sup>A7</sup> ) ↔ 8.21 (H <sup>A8</sup> )

**Tabelle 6.1** COSY Tabelle von [Cu(biq)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>].

Das HMQC Spektrum (500 MHz), welches in Aceton bei Raumtemperatur, aufgenommen wurde, zeigt die direkten Kopplungen innerhalb der Ringe zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C-Atomkernen. Das Spektrum ist in **Abbildung 6.10** zu sehen. Die direkten Kopplungen zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C-Atomkernen sind in **Tabelle 6.2** ausgewertet.

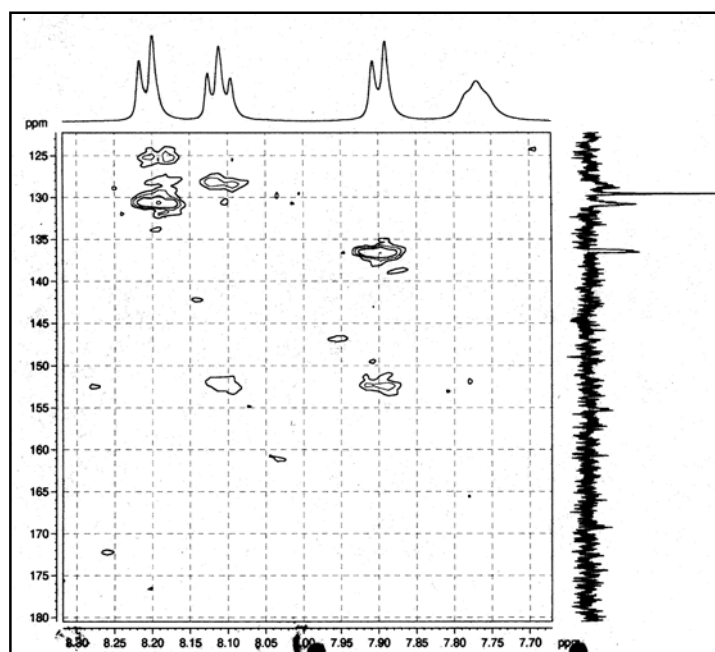


**Abbildung 6.10** HMQC Spektrum (500 MHz) von [Cu(biq)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], in Aceton, bei RT.

Atom	[Pt(biq)Br <sub>2</sub> ] (ppm) <sup>1</sup> H ↔ <sup>13</sup> C
H <sup>A2</sup>	9.77 ↔ 155.30
H <sup>A5</sup>	7.90 ↔ 128.00
H <sup>A6</sup>	7.77 ↔ 130.80
H <sup>A7</sup>	8.11 ↔ 136.40
H <sup>A8</sup>	8.21 ↔ 129.60

**Tabelle 6.2** HMQC Tabelle von [Cu(biq)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>].

Das HMBC Spektrum (500 MHz), das in Aceton bei Raumtemperatur aufgenommen wurde, zeigt grössere Kopplungskonstanten über drei Bindungen als über zwei Bindungen, was für Heteroaromaten charakteristisch ist. Das Spektrum ist in **Abbildung 6.11** zu sehen. Diese Kopplungen über drei Bindungen zwischen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Atomkernen sind in **Tabelle 6.3** ausgewertet.

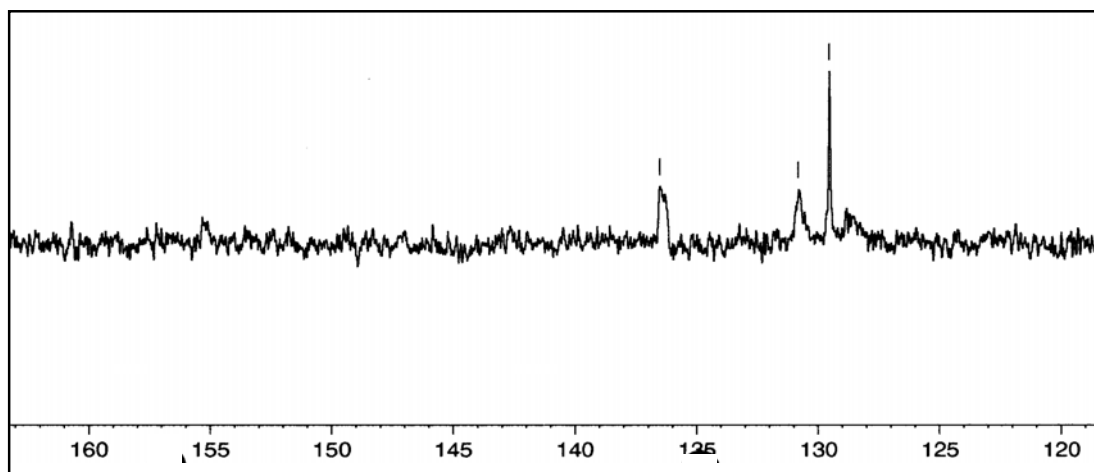


**Abbildung 6.11** HMBC Spektrum (500 MHz) von [Cu(biq)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], in Aceton, bei RT.

Atom	Hauptdiastereomer (ppm)
	$^1\text{H} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$
$\text{H}^{\text{A}5}$	7.90 $\leftrightarrow$ 152.0
	$\leftrightarrow$ 136.4
$\text{H}^{\text{A}7}$	8.11 $\leftrightarrow$ 128.0
	$\leftrightarrow$ 152.0
$\text{H}^{\text{A}8}$	8.21 $\leftrightarrow$ 130.8
	$\leftrightarrow$ 125.0

**Tabelle 6.3** HMBC Tabelle von  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$ .

Das  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum (125 MHz), das bei Raumtemperatur in Aceton, aufgenommen wurde, zeigte nur drei statt der erwarteten acht Signale. Der Grund dafür ist, dass der Komplex in Aceton nicht löslich genug ist, um alle Signale beobachten zu können. Somit erfolgte die Bestimmung der anderen  $^{13}\text{C}$ -Atomkernen durch HMQC und HMBC Spektren. In **Abbildung 6.12** ist das  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum dargestellt, und die chemischen Verschiebungen und Zuordnung von  $^{13}\text{C}$ -Atomkernen sind in **Tabelle 6.4** zusammengefasst.

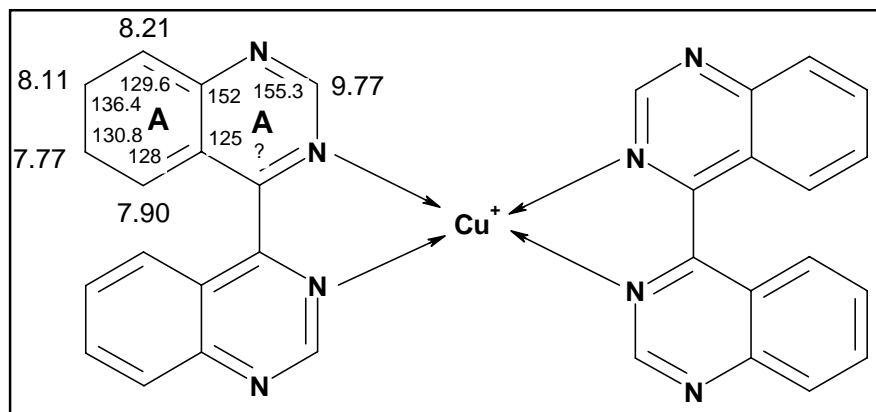


**Abbildung 6.12**  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz) von  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$ , in Aceton, bei RT.

$[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$	$\delta/\text{ppm}$ – chemischen Verschiebungen
4,4'-Biquinazolin	155.30 ( $\text{C}^{\text{A}2}$ ), 152.00 ( $\text{C}^{\text{A}8\text{a}}$ ), 136.40 ( $\text{C}^{\text{A}7}$ ), 130.80 ( $\text{C}^{\text{A}6}$ ), 129.60 ( $\text{C}^{\text{A}8}$ ), 128.00 ( $\text{C}^{\text{A}5}$ ), 125.00 ( $\text{C}^{\text{A}4\text{a}}$ ).

**Tabelle 6.4**  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebungen von  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$ .

Basierend auf sämtlichen gemessenen NMR Spektren, konnten alle Atomkerne in den Ringen zugeordnet werden. Die **Abbildung 6.13** zeigt die Zuordnung der Atomkerne von  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$ .



**Abbildung 6.13** Zuordnung von NMR Verschiebungen von  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$ .

### 6.3 Massenspektroskopische Charakterisierung der Ag(I), Cu(I) und Cu(II) Komplexe

Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation (MALDI) wurde verwendet, um  $[\text{Ag}(\text{biq})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ,  $[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  und  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$  zu charakterisieren. In **Abbildung 6.14** ist das MALDI Massenspektrum von  $[\text{Ag}(\text{biq})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  dargestellt. Jedes Signal steht für einen bestimmten Wert des Verhältnisses von Masse zu Ladung ( $m/z$ ). In der Abbildung ist auch die Isotopenverteilung von  $^{106}\text{Ag}$  und  $^{108}\text{Ag}$  zu sehen, welche den simulierten Isotopenmustern entsprechen. Die entsprechenden Signale liegen bei  $m/z = 627$  ( $^{108}\text{Ag}$ ),  $m/z = 625$  ( $^{106}\text{Ag}$ )  $[\text{M}-\text{CF}_3\text{SO}_3+2\text{H}]^+$  (15 %),  $m/z = 517$  ( $^{108}\text{Ag}$ ),  $m/z = 515$  ( $^{106}\text{Ag}$ )  $[\text{M}-\text{L}+\text{H}]^+$  (20 %),  $m/z = 366$  ( $^{106}\text{Ag}$ ),  $m/z = 368$  ( $^{108}\text{Ag}$ )  $[\text{M}-\text{L}-\text{CF}_3\text{SO}_3+\text{H}]^+$  (50 %),  $m/z = 258$   $[\text{L}]^+$  (100 %), (L = 4,4'-Biquinazolin).

Für die Charakterisierung von  $[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  wurde auch ein MALDI Massenspektrum verwendet. Das Massenspektrum in **Abbildung 6.15** zeigt Signale bei  $m/z = 434$   $[\text{M}-\text{Cl}+2\text{K}]^+$  (60 %),  $m/z = 356$   $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  (60 %),  $m/z = 321$   $[\text{M}-2\text{Cl}]^+$  (100 %).

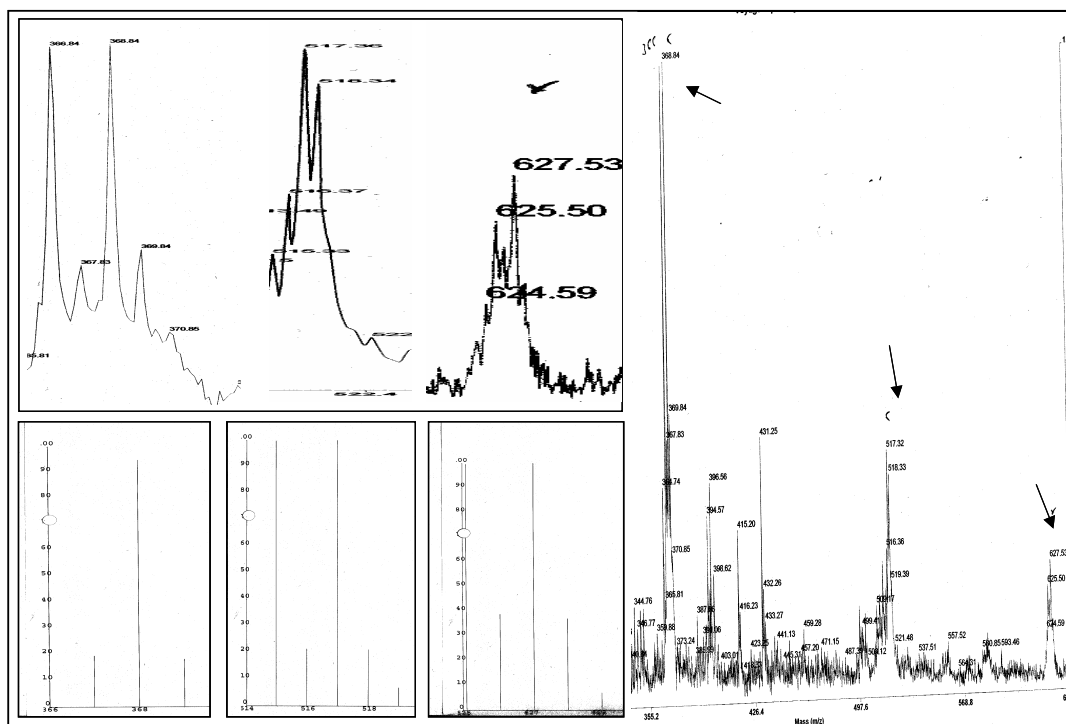


Abbildung 6.14 MALDI Massenspektrum von  $[\text{Ag}(\text{biq})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ .

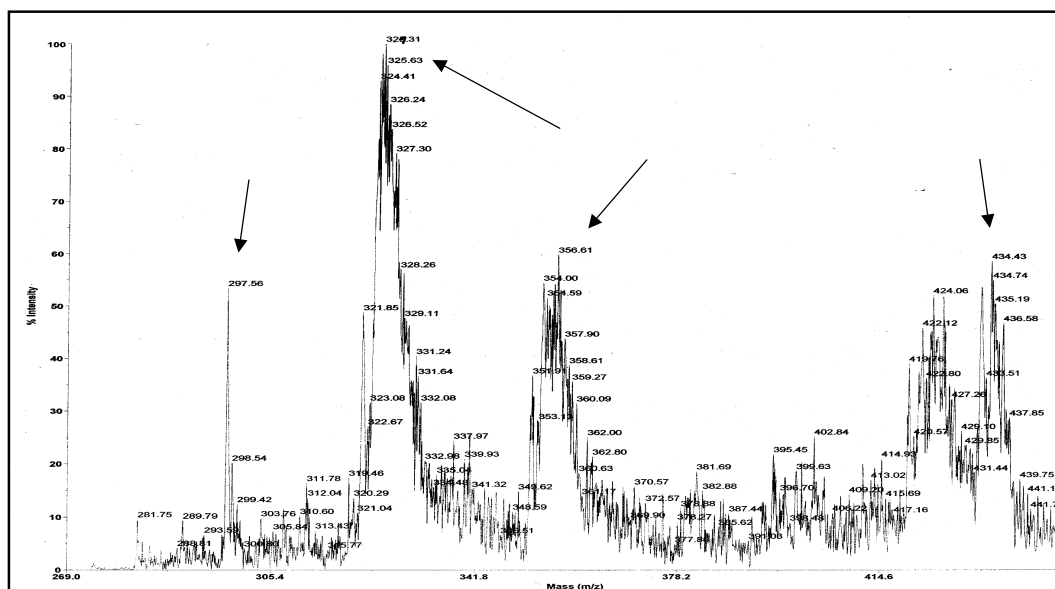


Abbildung 6.15 MALDI Massenspektrum von  $[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$ .

Durch die MALDI Massenspektrometrie konnte man auch die Masse von  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$  bestimmen. Die **Abbildung 6.16** zeigt Signale bei  $m/z = 581$   $[\text{M-PF}_6+2\text{H}]^+$  (100 %),  $m/z = 322$   $[\text{M-PF}_6-\text{L}+\text{H}]^+$  (45 %),  $m/z = 258$   $[\text{L}]^+$  (70 %).

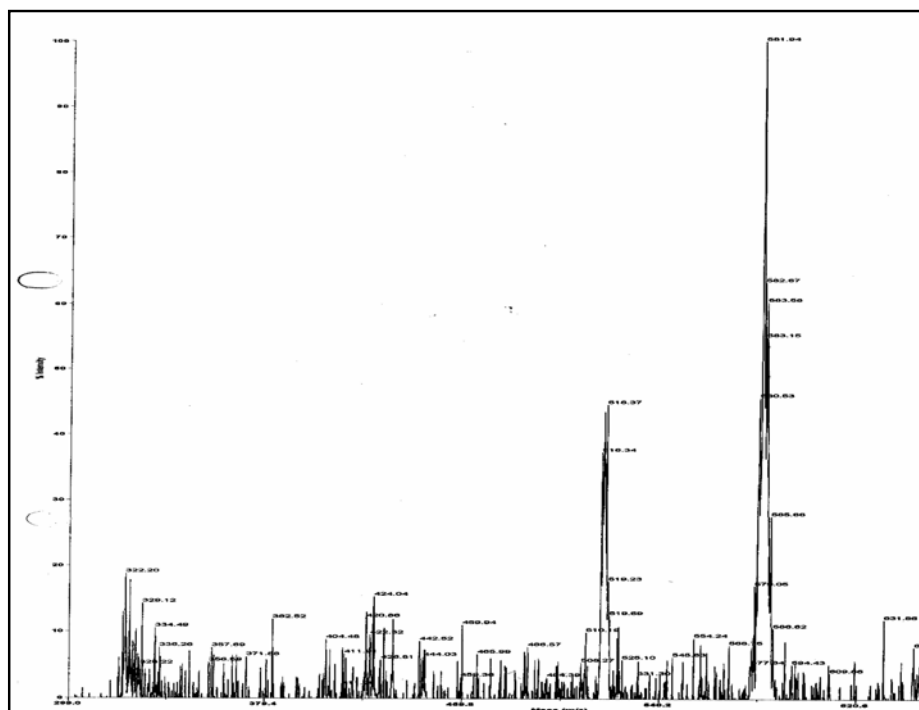


Abbildung 6.16 MALDI Massenspektrum von  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$ .

#### 6.4 Elementanalytische Charakterisierung der Ag(I), Cu(I) und Cu(II) Komplexe

Die Elementaranalyse ist eine Methode zur Bestimmung der in organischen und anorganischen Verbindungen enthaltenen Elemente. Diese Methode wurde auch für die Charakterisierung, beziehungsweise für die Bestimmung des prozentualen Gehalts von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in den Ag(I), Cu(I) und Cu(II) Komplexen verwendet. Die Produkte wurden im Hochvakuum getrocknet.

Bei der Elementaranalyse der Ag(I), Cu(I) und Cu(II) Komplexe konnte Wasser,  $\text{HPF}_6$  und  $\text{HCF}_3\text{SO}_3$  nachgewiesen werden, die Elementaranalyse zeigte eine gute Übereinstimmung mit berechneten Werten von 2.7 mol  $\text{HCF}_3\text{SO}_3$  pro  $[\text{Ag}(\text{biq})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ , 0.3 mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro  $[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  und 0.35 mol  $\text{HPF}_6$  pro  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$ , wie in **Tabelle 6.5** gezeigt.

Atom	Berechnet %	Gefunden %	Atom	Berechnet %	Gefunden %	Atom	Berechnet %	Gefunden %
C	36.38	36.40	C	48.26	48.24	C	49.51	49.51
H	1.94	1.94	H	2.68	2.64	H	2.64	2.81
N	9.50	9.66	N	14.07	13.90	N	14.43	14.72

**Tabelle 6.5** Elementaranalyse von  $[\text{Ag}(\text{biq})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ,  $[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  und  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$ .

### 6.5 Infrarotspektroskopische Charakterisierung der Ag(I), Cu(I) und Cu(II) Komplexe

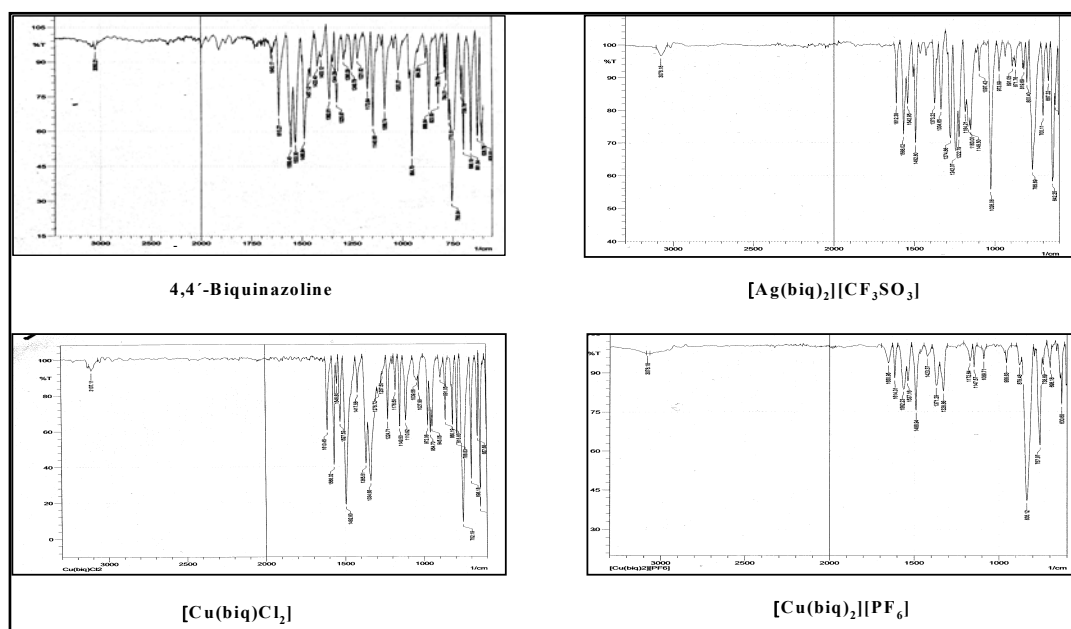
Molekülschwingungen und Molekülrotationen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Bei der Infrarotspektroskopie handelt es sich um ein physikalisches Analyseverfahren, welches infrarotes Licht zur quantitativen Bestimmung von bekannten Substanzen oder zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen verwendet. Eine solche Messung wurde bei 4,4'-Biquinazolin und den Ag(I), Cu(I) und Cu(II) Komplexe durchgeführt. Aromatische Verbindungen zeigen in mehreren Bereichen charakteristische Absorptionen, an denen sie eindeutig erkannt werden können. Diese Signale finden sich in allen der vermessenen Cu(I), Cu(II) und Ag(I) Komplexen. Zwischen  $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  sind alle Aryl-H Valenzschwingungen zu erkennen. Zwischen  $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  treten die C=C und C=N Valenzschwingungen auf. Diese zwei oder drei Banden stellen eine wertvolle Möglichkeit zu Identifizierung einer Verbindung dar. Auch Heteroaromaten zeigen diese Absorptionen. Zwischen  $900 - 680 \text{ cm}^{-1}$  kann man C-H Deformationsschwingungen erkennen. Ausserdem erkennt man über  $3000 \text{ cm}^{-1}$  eine breite Bande, die auf Kristallwasser hinweist. In der **Tabelle 6.6** sind alle Schwingungen und in der **Abbildung 6.17** sind allen Infrarotspektren für 4,4'-Biquinazolin und die Ag(I), Cu(I) und Cu(II) Komplexe gegeben und es ist klar ersichtlich, dass ihre Schwingungen unterschiedliche Verschiebungen haben.

Molekül	Alle Schwingungen ( IR, fest, $\text{cm}^{-1}$ )
4,4'-Biquinazolin	3050 w, 1645 w, 1615 m, 1556 m, 1533 m, 1488 m, 1457 w, 1422 w, 1403 w, 1362 w, 1344 w, 1325 w, 1290 w, 1249 w, 1221 w, 1172 w, 1146 m, 1088 m, 1020 w, 954 m, 884 w, 869 w, 823 w, 790 w, 784 w, 770 m, 756 s, 709 w, 698 m, 661 m, 628 m.



$[\text{Ag}(\text{biq})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	3078 b, 1612 m, 1568 m, 1542 m, 1492 m, 1373 m, 1334 m, 1274 m, 1242 m, 1222 m, 1184 m, 1163 m, 1149 m, 1097 w, 1026 s, 973 w, 891 w, 871 w, 819 w, 800 w, 765 s, 700 m, 667 w, 642 s, 624 m.
$[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$	3107 sb, 1610 w, 1568 m, 1546 w, 1527 m, 1492 s, 1417 w, 1365 s, 1334 s, 1278 w, 1257 w, 1224 m, 1176 w, 1149 m, 1110 m, 1039 w, 1027 w, 972 m, 954 m, 945 m, 891 w, 860 m, 815 m, 788 m, 752 s, 698 s, 657 m, 640 s, 601 m.
$[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$	3078 b, 1650 w, 1614 w, 1562 w, 1537 w, 1488 m, 1423 w, 1371 w, 1328 w, 1172w, 1147 w, 1089 w, 956 w, 879 w, 835 w, 757 m, 738 w, 698 w, 630 m.

**Tabelle 6.6** Infrarotspektroskopische Daten. Alle Schwingungen von 4,4'-Biquinazolin- und der Ag(I), Cu(I), Cu(II) Komplexe sind aufgelistet.



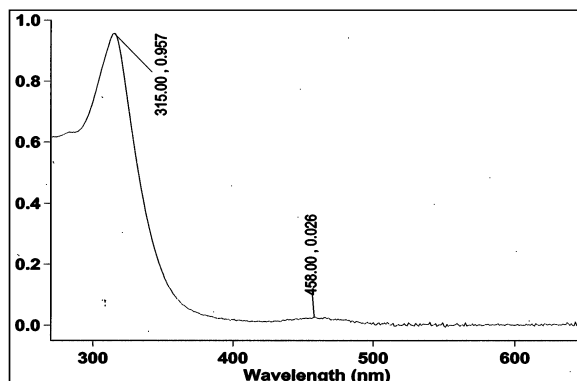
**Abbildung 6.17** Infrarotspektren von 4,4'-Biquinazolin und den Ag(I), Cu(I), Cu(II) Komplexen.

## 6.6 Absorptionsspektroskopische Charakterisierung der Cu(I), Cu(II) und Ag(I) Komplexe

Absorptionsdaten und Absorptionsspektren von  $[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  und  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$ , welche im Vergleich zu dem schwerlöslichen  $[\text{Ag}(\text{biq})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  eine relativ gute Löslichkeit in bestimmten Konzentrationen aufwiesen, sind in **Tabelle 6.7** und in **Abbildungen 6.18** gegeben. Charakteristisch sind zwei Übergänge im UV und schwächere Absorptionen im sichtbaren Bereich des Spektrums. Die Hochenergieübergänge sind ligandzentriert (LC). Sie erschien bei 315 nm für  $[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  und werden dem  $\pi\text{-}\pi^*$  Übergang des konjugierten  $\pi$ -Systems und dem  $n\text{-}\pi^*$  Übergang zugeteilt. Im sichtbaren Bereich wurden alle erlaubten MLCT Übergänge beobachtet, in welchen Elektronen aus den d-Orbitalen des Metalls in ungefüllte  $\pi^*$ -Orbitalen des Liganden angehoben werden. Diese Übergänge erschienen bei 458 nm für  $[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$  und für  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$  konnte kein MLCT Übergang beobachtet werden (ausser die Absorption von Aceton). Eine wahrscheinliche Erklärung hat damit zu tun, dass das UV-VIS Spektrum von  $[\text{Cu}(\text{biq})_2][\text{PF}_6]$  in Aceton aufgenommen wurde (da der Komplex nur in Aceton löslich und stabil ist). Die erhaltene Lösung hatte eine ganz hell gelbgrüne Farbe, was eine Absorption bei ungefähr 360 nm erwarten liess und da reines Aceton bereits bei 330 nm absorbiert, ist es sehr gut möglich, dass es zu einer Überlappung der Absorptionssignale gekommen ist.

$[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$ ( $\text{CH}_3\text{CN } 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ )	Wellenlänge ( $\lambda$ /nm)	Exktinktionskoeffizient ( $\epsilon$ )
MLCT	458.00	2600
$\pi\text{-}\pi^*$ , $n\text{-}\pi^*$	315.00	95700

**Tabelle 6.7** Absorptionsdaten von  $[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$ .



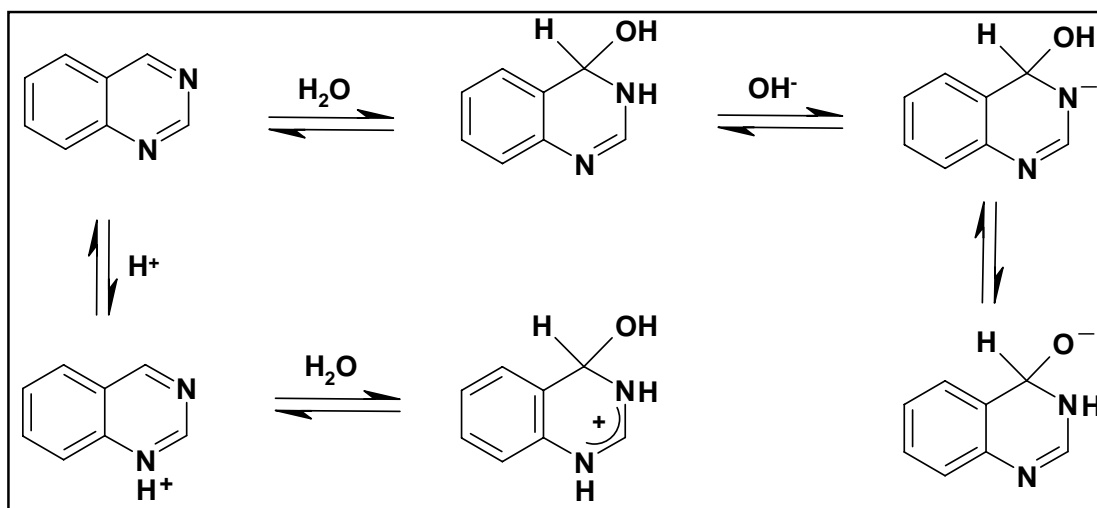
**Abbildung 6.18** Absorptionsspektrum von  $[\text{Cu}(\text{biq})\text{Cl}_2]$ .

## 6.7 Referenzen

- <sup>1</sup> O. I. Fritsky, H. Kozlowski; M. O. Kanderl, M. Haukka, J. S. Kozlowska, E. K. Kontecka, F. Meyer, *Chemical Communications*, **39**, 2006, 4125.
- <sup>2</sup> K. S. Chawla, M. Arora, K. Naettinen, K. Rissanen, *Polyhedron*, **25**, 2006, 627.
- <sup>3</sup> M. S. Devoy, W. Henderson, K. B. Nicholson, J. Fawcett, A. T. S. Hor, *Dalton Trans.*, **16**, 2005, 2780.
- <sup>4</sup> F. Mohr, A. S. Binfield, C. J. Fettinger, N. A. Vedernikov, *J. Org. Chem.*, **70**, 2005, 4833.
- <sup>5</sup> J. Yao, W. Huang, H. Zhu, J. Fang, S. Gou, *Polyhedron*, **23**, 2004, 1169.
- <sup>6</sup> R. Crescenzi, E. Solari, C. Floriani, A. C. Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1999, 1695.
- <sup>7</sup> E. Prenesti, G. D. Pier, S. Berto, S. Toso, *Polyhedron*, **25**, 2006, 2815.
- <sup>8</sup> G. Trivedi, A. Shivaneekar, U. Chudasama, *J. Indian Chem. Soc.*, **69**, 1992, 709.
- <sup>9</sup> T. M. Florence, L. J. Stauber, J. K. Mann, *J. Inorg. Biochem.*, **24**, 1985, 243.
- <sup>10</sup> A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **101** Auflage, 1995.
- <sup>11</sup> F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **4** Auflage, 1982, 1123.
- <sup>12</sup> N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, Verlag Chemie, Weinheim, **1** Auflage, 1988, 1589.
- <sup>13</sup> S. Alvarez, D. Avnir, *Dalton Trans.*, **4**, 2003, 562.
- <sup>14</sup> M. Gnaczak, A. Grzejdzia, *Monatsh. Chem.*, **117**, 1986, 1123.
- <sup>15</sup> P. Majumdar, K. A. Ghosh, R. L. Falvello, S. M. Peng, S. Goswami, *Inorg. Chem.*, **37**, 1998, 1651.
- <sup>16</sup> A. G. Bowmaker, S. M. Effendy, W. B. Skelton, H. A. White, *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 2005, 4371.
- <sup>17</sup> M. Leschke, G. Rheinwald, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 2002, 2470.
- <sup>18</sup> C. Santini, C. Pettinari, G. G. Lobbia, D. Leonesi, G. Valle, S. Calogero, *Polyhedron*, **17**, 1998, 3201.
- <sup>19</sup> G. J. Kubas, B. Monzyk and A. L. Crumbliss, *Inorg. Synth.*, **19**, 1923, 90.

**Kapitel 7 Das koordinative Verhalten von H<sub>2</sub>O auf den 4,4'-Biquinazolin-Liganden und den [Ru(bipy)<sub>2</sub>biq][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>-Komplex**

Die Koordinierungschemie hat traditionellerweise die Effekte beschrieben, welche die Liganden auf die Eigenschaften des Metalls haben, aber es ist zunehmend offensichtlich geworden, dass die Koordination an einem Metallzentrum auch zu einer tiefgreifenden Veränderung der Reaktivität des Liganden führt. Es ist bereits bekannt, dass elektronenarme Stickstoff-Heterozyklen in der Lage sind, mit Wasser zu reagieren um sogenannte „kovalente Hydrate“ zu bilden, in denen das Sauerstoffatom des Wassermoleküls kovalent zu einem der Ringkohlenstoffe des Heterozyklus gebunden ist, wie in **Abbildung 7.1** gezeigt.<sup>1-3</sup>



**Abbildung 7.1** Bildung kovalenter Hydrate durch den heterozyklischen Liganden.

Wie in **Abbildung 7.1** dargestellt ist, kann auch eine Deprotonierung des kovalenten Hydrates auftreten, um die konjugierte Base zu geben. Offensichtlich hängt die Gleichgewichtslage zur Bildung eines kovalenten Hydrats von dem individuellen heterozyklischen System ab, aber im allgemeinen gilt, dass die Protonierung oder Erzeugung eines quarternären Kohlenstoffes von einem Ringstickstoffatom wird das den Elektronenmangel erhöhen und somit eine grössere Gleichgewichtskonzentration des kovalenten Hydrats resultiert.

In den letzten Jahren haben Gillard und andere vorgeschlagen, dass die Koordination eines Heterozyklus zu einem Übergangsmetallion eine ähnliche Wirkung wie die Erzeugung eines quarternären Kohlenstoffes hat und solche koordinierte Heterozyklen für den Angriff von Nucleophilen aktiviert werden.<sup>4</sup> Diese Vorschläge sind auf einige Kritik gestossen und diese

Untersuchung hofft die Beweise zu beurteilen, welche für eine solche Aktivierung vorliegen. Viele der präsentierten spektroskopischen und strukturellen Beweise beziehen sich auf quadratisch-planare und oktaedrische Komplexe mit Metallzentren wie Platin(II), Palladium(II), Ruthenium(II), Osmium(II), Iridium(III) und andere.

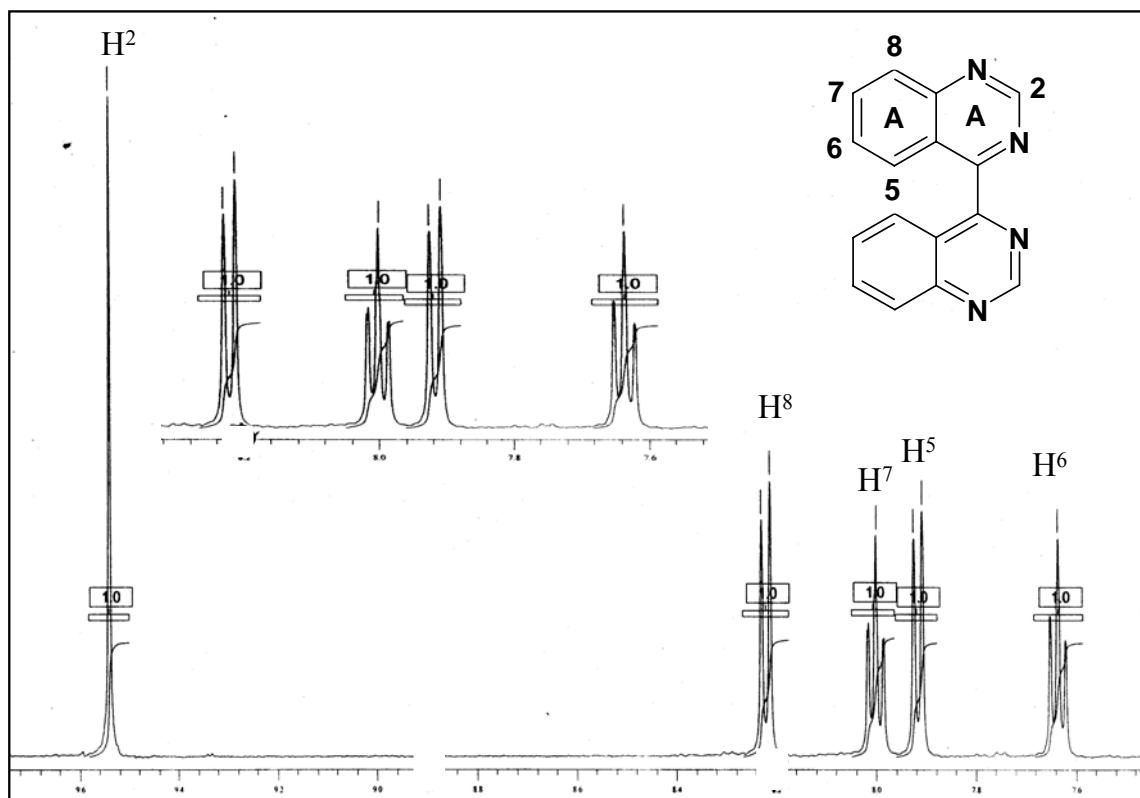
In diesem Kapitel soll das koordinative Verhalten von  $\text{H}_2\text{O}$  auf 4,4'-Biquinazolin (biq) als freien Liganden und in der koordinierten Form als  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$  diskutiert werden. Obwohl die von E. C. Constable erforschten nucleophilen Reaktionen mit Chelatkomplexen heterozyklischer Imine zurecht kritisch betrachtet worden sind,<sup>5</sup> wurde hier versucht durch die erhaltenen  $^1\text{H}$  NMR Ergebnisse, die Einblicke in das Verhalten von  $\text{H}_2\text{O}$  auf den freien und den koordinierten Liganden 4,4'-Biquinazolin erlauben, einen kleinen Beitrag zur Untersuchung solcher Reaktionen zu leisten.

### 7.1 Das koordinative Verhalten von $\text{H}_2\text{O}$ auf den freien 4,4'-Biquinazolin-Ligand

Wässrige oder gemischte wässrige Lösungen von 2,2'-Bipyridin zeigen ein schwaches Absorptionsband bei 306 nm, das mit einer zentrierten starken Fluoreszenz bei 328 nm verbunden wird und mit der kovalenten Hydratbildung in Verbindung gebracht wird.<sup>6</sup> Jedoch haben neue Studien von Kotlicka und Grabowski gezeigt, dass dieses Verhalten durch die Formung eines intensiv fluoreszierenden Zinkkomplex verursacht wird; die Metallionen kommen dabei aus dem Abrieb der Glaswaren.<sup>7</sup> Bisher wurden noch keine Beweise für die Bildung kovalenter Hydrate mit 1,10-Phenanthroline vorgelegt und der Vorschlag, dass die bekannten Monohydrate kovalente Hydrate bilden (als ein Wasserstoff-gebundenes System), scheint unwahrscheinlich zu sein.<sup>4</sup> Es ist von Interesse, dass wenn 2,2'-Bipyridin mit leistungsfähigen Nucleophile und mit Alkylolithium Reagenzien behandelt wird, dies zur Bildung von 6 und 6,6'-Alkylsubstituierten Derivaten führt.<sup>8-10</sup> Eine Anzahl von Arbeitern haben die Reaktionen von zyklischen diquaternären Salzen von 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin mit Hydroxid untersucht und der berichtete  $K_{eq}$  Werte ist mit der Bildung von Pseudobase konsistent.<sup>11,12,13</sup> Es ist eventuell auch relevant zu bemerken, dass das 1-Methylphenanthrolinium-Kation keine beobachtete Wechselwirkung mit dem Hydroxidion bei pH 14 zeigt<sup>12</sup> und dass es keine Beweise für die Formung von Pseudobase mit dem 1-Methylpyridinium-Kation gibt.<sup>14</sup> Williams und seine Kollegen haben von den Ergebnissen von INDO molekularen orbitalen Berechnungen für eine Serie von  $\alpha, \alpha'$ -Diimine berichtet und diese bestätigten, dass das zu Ringstickstoff benachbarte Kohlenstoffatom wirklich

elektronenarm ist, obwohl sie keine quantitative Voraussage für die Leichtigkeit eines Angriffs bei dieser Position machten.<sup>15</sup>

Im Folgenden sollen die  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopischen Beweise für den Angriff von Nucleophilen auf Diimine bzw. Beweise für den Angriff von  $\text{H}_2\text{O}$  auf 4,4'-Biquinazolin diskutiert werden. Wie in Kapitel zwei dieser Schrift bereits erwähnt, wurde 4,4'-Biquinazolin (biq) in guter Ausbeute bei der Reaktion von Quinazolin mit wässrigem KCN, gefolgt von einer intermediären Oxidation mit  $\text{MnO}_2$ , hergestellt. Alle chemischen Analysen haben bewiesen, dass es sich tatsächlich um Biquinazolin handelt und zwar um das 4,4'-Isomer. Die **Abbildung 7.2** zeigt das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (500 MHz) von 4,4'-Biquinazolin in  $\text{CDCl}_3$ .

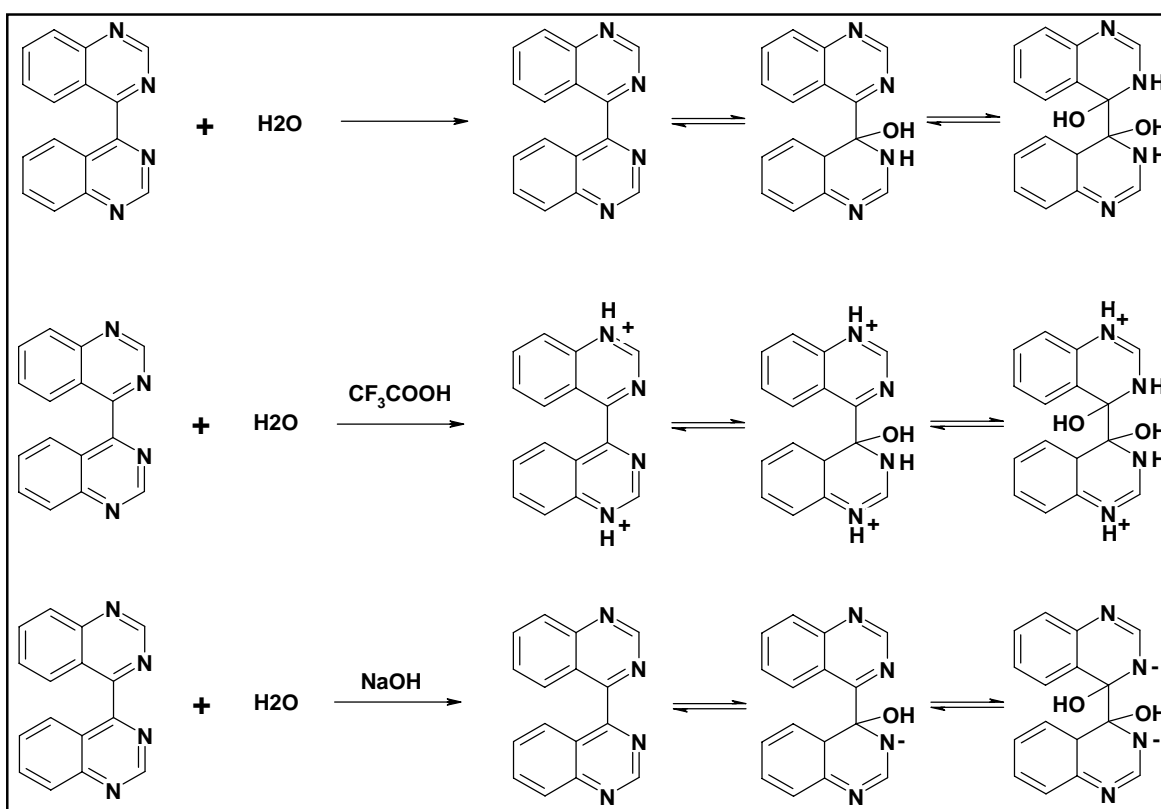


**Abbildung 7.2**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (500 MHz) von 4,4'-Biquinazolin, in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur.

Für den nucleophilen Angriff bzw. den Angriff von  $\text{H}_2\text{O}$  auf Quinazoline und 4,4'-Biquinazolin, hatte Gillard nur Messungen im Ultraviolett-Spektrum durchgeführt und diese Resultate als Beweis für die kovalente Hydratisierung des freien Liganden

interpretiert.<sup>16</sup> In der vorliegenden Arbeit konnte der nucleophile Angriff auf den freien Liganden 4,4'-Biquinazolin durch  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie untersucht werden. Der Ligand 4,4'-Biquinazolin war jedoch in Wasser nicht löslich genug, obwohl einige  $^1\text{H}$  NMR Spektren aufgenommen werden konnten. Alle Versuche, die Löslichkeit durch eine Mischung von DMSO und  $\text{D}_2\text{O}$  (1:2, und 1:1), zu erhöhen, waren erfolglos. Somit wurde das 4,4'-Biquinazolin in  $\text{D}_2\text{O}$ , dann in  $\text{D}_2\text{O}$  mit Zugabe von drei Tropfen von NaOD und in  $\text{D}_2\text{O}$  mit Zugabe von drei Tropfen von  $\text{CF}_3\text{COOD}$  nur  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopisch, untersucht.

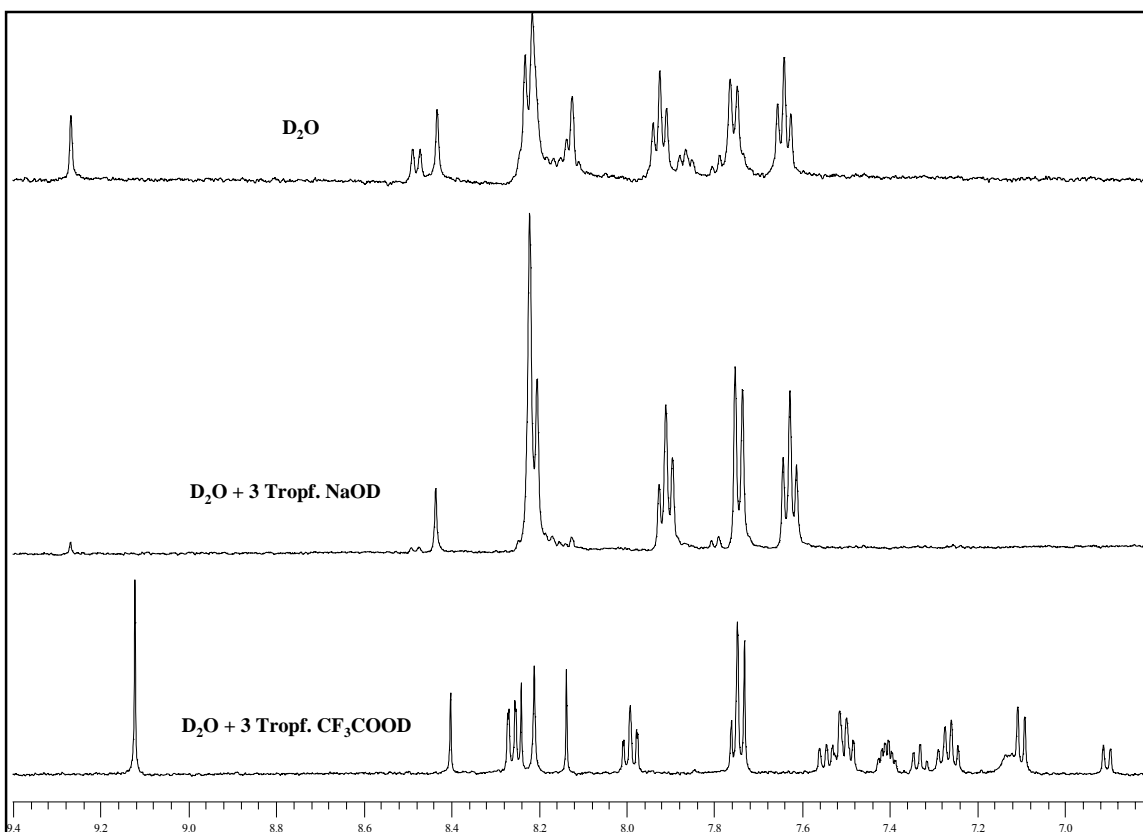
Es wurde erwartet, dass der Ligand in wässriger Lösung an den Positionen 3,4 und 3',4' hydratisiert wird. Durch Zugabe von Säure würden die Stickstoffatome an den Position 1 und 1' protoniert und die Deprotonierung des kovalenten Hydrates würde die konjugierte Base ergeben wie in **Abbildung 7.3** dargestellt.



**Abbildung 7.3** Die möglichen Hydratisierung, Protonierung und konjugierten Basen von 4,4'-Biquinazolin.

Die  $^1\text{H}$  NMR Spektren (500 MHz) bestätigten, dass der Ligand 4,4'-Biquinazolin in wässriger Lösung an den Positionen 3,4 und 3',4' hydratisiert ist. Durch Zugabe von Säure in die

wässrige Lösung mit 4,4'-Biquinazolin verschieben sich die Signale ins Hochfeld, was wegen der Protonierung der Stickstoffatome auch so erwartet wurde (die chemische Umgebung der Signal-Protonen ändert sich). Die Zugabe von Base (Deprotonierung des hydratisierten Liganden) ergab wie erwartet keine grossen Änderungen im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum. Alle  $^1\text{H}$  NMR Spektren, die hier als Beweise dienen, sind in **Abbildung 7.4** zu sehen.



**Abbildung 7.4**  $^1\text{H}$  NMR Spektren von 4,4'-Biquinazolin, in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O} + \text{NaOD}$  und  $\text{D}_2\text{O} + \text{CF}_3\text{COOD}$ .

### 7.2 Das koordinative Verhalten von $\text{H}_2\text{O}$ auf koordiniertes 4,4'-Biquinazolin bzw. auf $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{biq}][\text{PF}_6]_2$

Reaktionen von Platin(II) Komplexen sind bereits häufig untersucht worden, und es ist hinreichend bekannt dass die Reaktionen über fünffach-koordinierte Spezies verlaufen, die sowohl ein echtes Zwischenprodukt als auch lediglich ein Übergangszustand sein können.<sup>17-18</sup> Wässrige Lösungen von  $[\text{Pt}(\text{bipy})_2]^{2+}$  zeigen reversible Änderungen in ihren elektronischen Spektren bei der Zugabe von Hydroxidionen.<sup>4,19-25</sup> Ähnlichen Änderungen im elektronischen

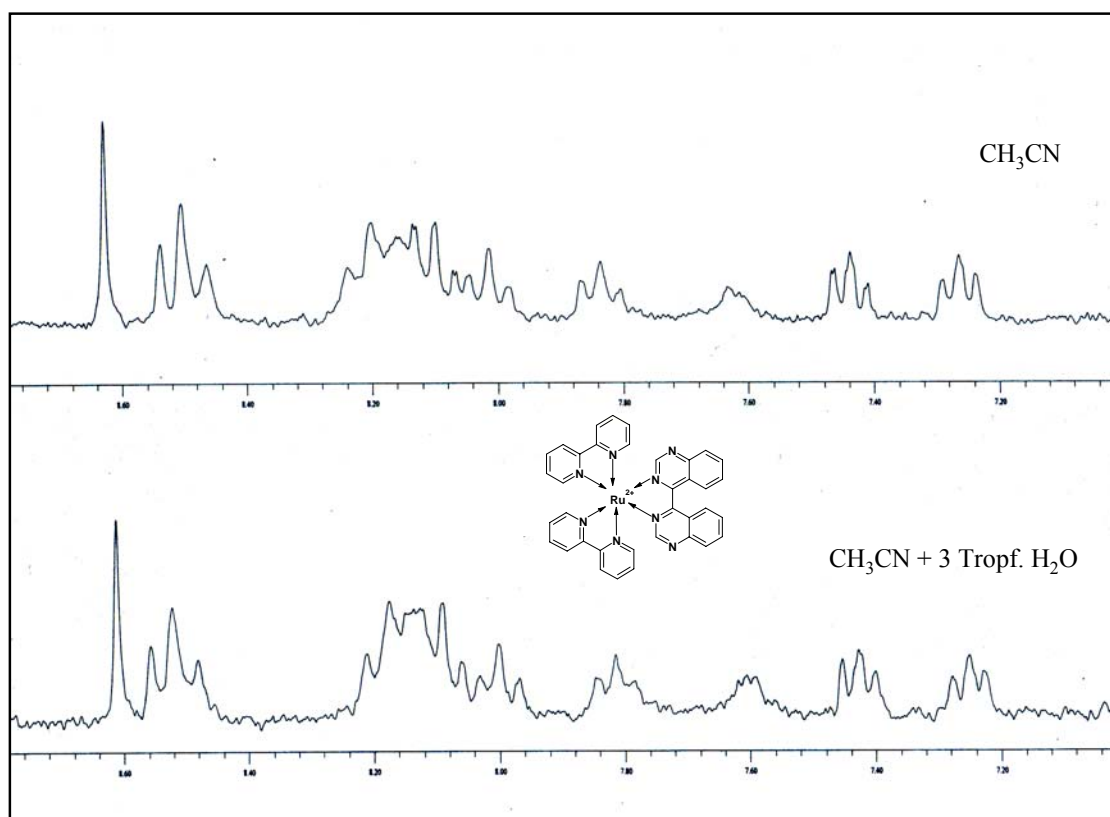


Spektrum sind auch bei der Zugabe von Halogen- oder Pseudohalogenionen zu wässrigen Lösungen beobachtet worden oder bei der Zugabe von Methoxiden zu Methanollösungen von  $[\text{Pt}(\text{bipy})_2]^{2+}$ ,<sup>24,25-27</sup> und bei der Zugabe von Hydroxiden zu wässrigen Lösungen von  $[\text{PtL}_2]^{2+}$  ( $L = 5,5'$ - $\text{Me}_2\text{bipy}$ ).<sup>4,19,21,23-25</sup> Bei der Behandlung mit Nucleophilen zeigen die Lösungen von  $[\text{Pt}(\text{bipy})_2]^{2+}$  eine Verbreiterung der  $^1\text{H}$  NMR Spektren und einen neuen Peak bei  $\sim 7 \delta$ .<sup>19,24</sup> Nord hat die Kinetik der Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{bipy})_2]^{2+}$  mit Hydroxid untersucht und gab eine Gleichgewichtskonstante für die rasch reversible Reaktion mit dem Nucleophil von  $10^{4,8}$  M bei 298 K an und berichtete, dass ein Zwischenprodukt mit einer Halbwertszeit von 480 Stunden gebildet wird,<sup>20</sup> worauf Gillard all diese Beobachtungen als Beweis für den Angriff des Nucleophils auf den koordinierten Liganden interpretiert.<sup>19,21,22,26</sup> Andere Arbeiten dagegen haben diese Ergebnisse in Bezug auf fünf- oder sechsfach koordinierte Zwischenprodukte interpretiert.<sup>20,23-25</sup> Gillard aber hat die Möglichkeit eines fünffach koordinierten Zwischenproduktes zurückgewiesen und gibt dazu als Begründung an, dass weder Chloridionen noch Cyanidionen in der Lage sind, Änderungen in den elektronischen oder  $^1\text{H}$  NMR Spektren zu produzieren, welche denjenigen, die durch Hydroxid erzeugt werden, ähnlich sind. Es hat sich unterdessen aber herausgestellt, dass Halogen- und Pseudohalogenionen Änderungen im elektronischen Spektrum produzieren,<sup>24,26,28</sup> und bereits 1964 hatten Livingstone und Wheelahan die Bildung von 1:1 Komplexen von Halogenen mit  $[\text{Pt}(\text{bipy})_2]^{2+}$  in Nitromethan oder Nitrobenzen Lösung demonstriert und hatten auch Verbindungen isoliert, die eine fünf- oder sechsfach koordinierte Struktur besitzen.<sup>26</sup> Andere Beispiele von Platin(II) Komplexen mit 1,10-Phenanthroline wurden auch untersucht. So zeigen z.B. wässrige Lösungen von  $[\text{Pt}(\text{phen})_2]^{2+}$  nach Zugabe von Hydroxid eine Änderungen in ihren elektronischen und  $^1\text{H}$  NMR Spektren, ähnlich denjenigen, welche für  $[\text{Pt}(\text{bipy})_2]^{2+}$  beschrieben worden sind.<sup>21</sup> Gillard hat ein Zahl von Palladium(II) Komplexen mit 8-hydroxyquinoline and 2,9- $\text{Me}_2\text{phen}$  untersucht und gefolgert, dass keinerlei Beweis für eine kovalente Hydratisierung bei Komplexen dieser Art zu finden sei.<sup>29</sup> Kristallographische Analysen der Komplexe  $[\text{Pd}(\text{phen})_2][\text{ClO}_4]$ <sup>30</sup> und  $[\text{Pd}(\text{bipy})_2][\text{NO}_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  haben bestätigt,<sup>31,32</sup> dass die Diiminliganden eine ziemlich stark von der idealen quadratisch-planaren Geometrie abweichende Struktur besitzen (stark verzerrt sind). Power hat zahlreiche Beweise für die Bildung fünffach koordinierter, mit 1,10'-Phenanthroline substituierten, Palladium(II) Komplexe vorgelegt.<sup>33-35</sup> Livingstone und Wheelahan haben vorgeschlagen, dass die fünf- oder sechsfach koordinierten Komplexe, die Halogene enthalten, in der Reaktion mit  $[\text{Pd}(\text{bipy})_2]^{2+}$  gebildet werden.

Die oktaedrischen tris(2,2'-Bipyridin) Komplexe von Übergangsmetallen können Substitutionsreaktionen über Mechanismen eingehen, die grundsätzlich assoziativ oder grundsätzlich dissoziativ sind.<sup>17</sup> Es wird weiterhin vermutet, dass der dissoziative Mechanismus, der einzählige Diimine einschliesst, für 1,10-Phenanthroline Komplexe ausgeschlossen werden kann, obwohl die kristallographischen Ergebnisse für  $[\text{PtCl}(\text{PEt}_3)_2(\text{phen})][\text{BF}_4]$  darauf hinweisen, dass dies etwas voreilig war.<sup>36</sup> Gillard hat vorgeschlagen, dass kovalente Hydrate und die verwandten Pseudobasen von koordinierten Diiminen eine kritische Rolle in den Reaktionen dieser Komplexe spielen und hat eine beträchtliche Anzahl von Beweisen vorgelegt, welche diese Behauptung untermauern.<sup>4,19,37,38</sup> Es ist offensichtlich, dass dieser Vorschlag nicht nur auf Akzeptanz gestossen ist. Es gibt wenig Zweifel, dass  $[\text{Ru}(5\text{-nitrophen})_3]^{2+}$  Salze eine rasche quantitative Reaktion mit Nucleophilen, wie Hydroxid, Alkoxiden und Cyanid, eingehen um 1:1 Produkte zu produzieren, obwohl die Kontroverse über den Angriffspunkt noch im Gange ist.<sup>39,40,41-45</sup> Das Komplexion  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})_2]^{2+}$  zeigt reversible Änderungen in seinen elektronischen und  $^1\text{H}$  NMR Spektren bei der Addition von Alkalis und Gillard hat diese Änderungen mit dem Angriff des Hydroxids auf den Liganden verbunden.<sup>46</sup> Ähnliche Änderungen sind in den Spektren einer Serie von gemischt substituierten Komplexe mit Pyridin und 2,2'-Bipyridin nach Behandlung mit einer Reihe von Nucleophilen beobachtet worden. Eine Hochfeld (400 MHz) NMR Studie hat bestätigt, dass die Änderungen im Spektrum von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})_2]^{2+}$  nach der Addition von Alkali auftreten, aber diese werden nicht mit der Erscheinung eines neuen Signals bei  $\sim 6,5 \delta$  in Verbindung gebracht.<sup>47</sup> Es ist möglich, dass diese Änderungen eher durch eine spezifische Interaktion mit der äusseren Sphäre zwischen dem Nucleophil und dem Komplex stattfinden als durch kovalente Hydratisierung. Es liegt nahe, einen Mechanismus zu postulieren, bei dem das Nucleophil durch eine „Spaltung“ des Ringes von 2,2'-Bipyridin angreift und mit den  $\text{H}^{3,3'}$  verbunden wird. Eine 400 MHz  $^1\text{H}$  NMR Studie über eine Reihe von  $[\text{RuL}_3]^{2+}$  Spezies hat demonstriert, dass die Relaxionszeit  $T_1$  von  $\text{H}^{3,3'}$  sehr schnell ist und die Beobachtung im Einklang mit den Van-der-Waals Wechselwirkungen dieser zwei Protonen steht.<sup>48</sup> Die ungewöhnliche pH-Abhängigkeit der Redox Eigenschaften von  $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$  und  $[\text{RuL}_3]^{2+}$  ( $\text{L} = \text{phen}$  oder  $\text{bipy}$ ) wurde von Gillard in Richtung kovalenter Hydratisierung interpretiert und dies scheint eine zufrieden stellende Erklärung zu sein,<sup>4,49</sup> obwohl es durchaus möglich ist, dass eine starke Interaktion zwischen den  $\text{H}^{3,3'}$  und entweder Hydroxid oder Wasser bei diesen Prozessen eine Rolle spielt. Creutz und Sutin haben vorgeschlagen, dass die Bildung von Dioxygen in alkalisch wässrigen  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  Lösungen einen nucleophilen Angriff auf das  $\text{C}^4$  Atom des Liganden involviert,<sup>50</sup> aber dieser

Vorschlag scheint nicht mehr glaubhaft zu sein.<sup>51,52</sup> Solche und ähnliche Untersuchungen sind auch bei anderen oktaedrischen Übergangsmetallkomplexen, wie Osmium, Kobalt, Iridium und anderen gemacht worden.<sup>53-54, 55-60, 61-66</sup>

Im Folgenden sollen die  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopischen Beweise für den verhinderten Angriff von Nucleophilen auf koordinierte Diimine bzw. Beweise für den verhinderten Angriff von  $\text{H}_2\text{O}$  auf an einem Übergangsmetall wie Ru(II) koordiniertes 4,4'-Biquinazolin diskutiert werden. Obwohl 4,4'-Biquinazolin in wässriger Lösung an den Positionen 3,4 und 3',4' kovalent hydratisiert werden kann, ist dies im koordinierten Zustand mit Ruthenium(II) als Metallzentrum nicht mehr der Fall – die kovalente Hydratisierung findet also nicht mehr statt. Die  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz) Spektren von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ , (biq = 4,4'-Biquinazolin), wurden in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und  $\text{CD}_3\text{CN}$  mit drei Tropfen  $\text{D}_2\text{O}$  aufgenommen. Die  $^1\text{H}$  NMR Spektren (250 MHz), die in **Abbildung 7.5** zu sehen sind, zeigen keine Änderungen der chemischen Verschiebungen von Signalen, was zu der Behauptung führt, dass in diesem Fall kein nucleophiler Angriff auf das koordinierte 4,4'-Biquinazolin stattgefunden hat.



**Abbildung 7.5**  $^1\text{H}$  NMR Spektren (250 MHz) von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$ , in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und in  $\text{CD}_3\text{CN}$  mit drei Tropfen  $\text{D}_2\text{O}$

Basierend auf den bisher untersuchten nucleophilen Reaktionen mit  $\alpha,\alpha'$ -Diiminliganden, kann man sagen, dass sich die Sachlage nicht so einfach präsentiert wie zuerst gedacht und dass eine Vielfalt von bisher ungeahnten mechanistischen Wege zur Verfügung steht. Die Reaktionen der Komplexe mit Nucleophilen können nicht durch einen allumfassenden Mechanismus beschrieben werden, sondern es sind verschiedene Klassen zu unterscheiden, welche jeweils auf einem bevorzugten Weg reagieren. An dieser Stelle ist es notwendig, eine Warnung vor der Interpretation von  $^1\text{H}$  NMR Spektren von diesen Komplexen hinzuzufügen. Die Gegenwart einer Resonanz in der 6-7  $\delta$  Region ist häufig als Beweise für die Bildung eines kovalenten Hydrats interpretiert worden, aber es ist jetzt offensichtlich, dass eine Anzahl von anderen strukturellen Merkmalen zur Abschirmung von einem oder mehreren aromatischen Protonen (z. B. die Bildung einer orthometallierten Struktur, Abschirmung durch einen benachbarten aromatischem Ring) führen kann. Alle publizierten nucleophilen Reaktionen auf koordinierte Heterozyklen sind von E. C. Constable in drei Klassen aufgeteilt worden.<sup>5</sup>

Von Liganden, die dafür bekannt sind, in der Abwesenheit eines Metallions kovalente Hydrate zu bilden, wird erwartet, dass sie eine Klasse von kovalent hydratisierten Metallkomplexen bilden. Liganden dieser Klasse umfassen 2,2'-Bipyrimidin, 2,4,6-(2-pyridyl)-1,3,5-Triazin und möglicherweise auch 2,2':6',2''-Terpyridin. Gillard hat zahlreiche überzeugende Beispiele für Komplexe dieser Klasse publiziert, die kovalente Hydrate bilden.

Komplexe von 5-Nitrophen bilden eine zweite Klasse, in welcher die Reaktion mit einem Nucleophil zur Bildung eines koordinierten Meisenheimer Edukt führt. Auch für diese Klasse hat Gillard überzeugende Beweise produziert, dass 5-Nitrophen nach Koordination zu einem Übergangsmetallion in Richtung nucleophilen Angriffs aktiviert ist.

Die dritte Klasse besteht aus Komplexen, deren Liganden in Abwesenheit des Metallions nicht mit schwachen Nucleophilen (Wasser oder Hydroxid) reagieren. Wichtige Vertreter dieser Klasse sind Komplexe mit 2,2'-Bipyridin, 1,10'-Phenanthrolin und Pyridin. Die meisten Komplexe fallen in diese Klasse.

Basierend auf den  $^1\text{H}$  NMR Daten von 4,4'-Biquinazolin und seiner koordinierten Form als  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$  erwächst an dieser Stelle die Notwendigkeit, eine vierte Klasse solcher nucleophilen Reaktionen zu postulieren. Konkret basiert diese Klasse auf dem Liganden 4,4'-Biquinazolin, welcher zwar eine kovalente Hydratisierung in Abwesenheit eines Metallions eingeht, aber keine kovalent hydratisierte Metallkomplexe, wie bei  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]_2$  bewiesen, bilden kann.

Zum Schluss, würde ich auch gerne, wie E. C. Constable,<sup>5</sup> Gillard zitieren ". . . die Verbindung zwischen einem grösseren Zweig der anorganischer Chemie und einem grösseren Zweig der organischer Chemie scheint wahrscheinlich nützlichen Erklärungen anzubieten, für ... Phänomene in den extrem wichtigen Systemen, die ein N-Heterozyklus, ein Metallion und ein Nucleophil, einschliessen, . . ." <sup>67</sup>

### 7.3 Referenzen

- <sup>1</sup> A. Albert, W. L. F. Armarego, *J. Heterocycl. Chem.*, **4**, 1965, 1.
- <sup>2</sup> D. D. Perrin, *J. Heterocycl. Chem.*, **4**, 1965, 43.
- <sup>3</sup> A. Albert, *J. Heterocycl. Chem.*, **20**, 1976, 117.
- <sup>4</sup> R. D. Gillard, *Coord. Chem. Rev.*, **16**, 1975, 67.
- <sup>5</sup> E. C. Constable, *Polyhedron*, **2**, 1983, 551.

- 6 M. S. Henry, M. Z. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1977, 5201.
- 7 J. Kotlicaka, Z. R. Grabowski, *J. Photochem.*, **11**, 1979, 413.
- 8 T. Kauffmann, J. Kiinig, A. Woltermann, *Chem. Ber.*, **109**, 1976, 3864.
- 9 R. F. Knott and J. G. Breckenridge, *Can. J. Chem.* **32**, 1954, 512.
- 10 T. Kauffmann, J. K. Gnig, D. Korber, H. Lexy, H-J. Streitberger, A. Vahrenhorst, A. Woltermann, *Tetrahedron Letters*, 1977, 389.
- 11 R. D. Gillard, C. T. Hughes, W. S. Walters and P. A. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, 1769.
- 12 J. W. Bunting, W. G. Meathrel, *Can. J. Chem.*, **52**, 1974, 975.
- 13 D. J. Norris, J. W. Bunting, W. G. Meathrel, *Can. J. Chem.*, **55**, 1977, 2601.
- 14 J. W. Bunting, *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 1979, 1.
- 15 D. W. Clack, L. A. P. Kane-Maguire, D. W. Knight, P. A. Williams, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)*, **5**, 1980, 376.
- 16 W. L. F. Armarego, R. E. Willete, *J. Chem. Soc.*, 1965, 1258.
- 17 F. Basolo, G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd Edn. Wiley-Interscience, New York (1967).
- 18 R. J. Mureinik, *Coord. Chem. Rev.*, **25**, 1978, 1.
- 19 R. D. Gillard, J. R. Lyons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, 585.
- 20 G. Nord, *Acta Chem. Stand., Sect. A*, **29**, 1975, 270.
- 21 E. Bielli, R. D. Gillard, D. W. James, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976 1837.
- 22 E. Bielli, P. M. Gidney, R. D. Gillard, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 2133.
- 23 O. Farver, O. Monsted, G. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1979, 6118.
- 24 E. C. Constable, *D. Phil Thesis, Oxford*, 1980.
- 25 E. C. Constable, *Polyhedron*, **2**, 1983, 551.
- 26 S. E. Livingstone, B. Wheelahan, *Aust. J. Chem.*, **17**, 1964, 219.
- 27 K. H. Al-Obaidi, R. D. Gillard, L. A. P. Kane-Maguire, P. A. Williams, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)*, **2**, 1977, 64.
- 28 G. Nord, *Personal communication*.
- 29 R. D. Gillard, L. A. P. Kane-Maguire, P. A. Williams, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)*, **2**, 1977, 55.
- 30 J. V. Rund, *Inorg. Chem.*, **7**, 1968, 24.
- 31 A. J. Carty and P. C. Chieh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 158.
- 32 P. C. Chieh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972, 1643.
- 33 L. F. Power, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **6**, 1970, 791.
- 34 R. A. Plowman, L. F. Power, *Aust. J. Chem.*, **24**, 1971, 303.
- 35 R. A. Plowman, L. F. Power, *Aust. J. Chem.*, **24**, 1971, 309.
- 36 G. W. Bushell, K. R. Dixon, M. A. Khan, *Can. J. Chem.*, **52**, 1974, 1367.
- 37 R. D. Gillard, *Inorg. Chim. Acta*, **11**, 1974, L21.
- 38 R. D. Gillard, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc.*, 1969, 451.
- 39 D. W. W. Anderson, P. Roberts, M. V. Twigg, M. B. Williams, *Inorg. Chim. Acta*, **34**, 1979, L281.
- 40 R. D. Gillard, R. P. Houghton, J. N. Tucker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, 2102.
- 41 R. D. Gillard, C. T. Hughes, L. A. P. Kane-Maguire, P. A. Williams, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)*, **1**, 1976, 226.
- 42 R. D. Gillard, C. T. Hughes, P. A. Williams, *Transition Met. Chem., (Weinheim, Ger.)*, **1**, 1976, 51.
- 43 E. C. Constable, *Polyhedron*, **2**, 1983, 551.
- 44 R. D. Gillard, L. A. P. Kane-Maguire, P. A. Williams, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)*, **2**, 1977, 12.
- 45 R. D. Gillard, L. A. P. Kane-Maguire, P. A. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977,

- 1039.
- <sup>46</sup> R. D. Gillard, C. T. Hughes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 776.
- <sup>47</sup> E. C. Constable, *Unpublished results*.
- <sup>48</sup> E. C. Constable, J. Lewis, *Inorg. Chim. Acta*, **70**, 1983, 251.
- <sup>49</sup> R. D. Gillard, *Inorg. Chim. Acta*, **11**, 1974, L21.
- <sup>50</sup> C. Creutz, N. Sutin, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **72**, 1975, 2858.
- <sup>51</sup> E. C. Constable, *Polyhedron*, **2**, 1983, 551.
- <sup>52</sup> K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.*, **46**, 1982, 159.
- <sup>53</sup> G. Nord, *Inorg. Chem.*, **15**, 1976, 1921.
- <sup>54</sup> A. J. Deeming, R. Peters, M. B. Hursthouse, J. D. J. Backer-Dirks, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1982, 787.
- <sup>55</sup> J. A. A. Sagtits, R. D. Gillard, P. A. Williams, *Inorg. Chim. Acta*, **36**, 1979, L411.
- <sup>56</sup> R. D. Gillard, P. A. Williams, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)*, **4**, 1979, 18.
- <sup>57</sup> P. A. Williams, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)*, **4**, 1979, 24.
- <sup>58</sup> H. A. Goodwin, R. N. Sylva, R. S. Vagg, E. C. Watton, *Aust. J. Chem.*, **22**, 1969, 1605.
- <sup>59</sup> M. J. Janmohamed, G. H. Ayres, *Anal. Chem.*, **44**, 1972, 2263.
- <sup>60</sup> R. S. Vagg, R. N. Warrenner, E. C. Watton, *Aust. J. Chem.*, **22**, 1969, 141.
- <sup>61</sup> B. Martin, G. M. Waing, *J. Chem. Soc.*, 1958, 4284.
- <sup>62</sup> B. Chiswell, S. E. Livingstone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1964, 47.
- <sup>63</sup> R. E. DeSimone, R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **8**, 1969, 2517.
- <sup>64</sup> K. R. Wunschel Jr., W. E. Ohnesorge, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1967, 2777.
- <sup>65</sup> C. M. Flynn Jr., J. N. Demas, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1974, 1959.
- <sup>66</sup> R. J. Watts, J. S. Harrington, J. Van Houten, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1977, 2179.
- <sup>67</sup> R. D. Gillard, R. J. Wademan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 448.

### Chapter 8 Experimental Part

**8.1** The following compounds, which were prepared by literature methods, are known but full spectroscopic data have not previously been published.

#### 8.1.1 5-Methylquinazoline-4-ol <sup>1</sup>

**<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CD<sub>3</sub>CN):** δ/ppm, 9.74 (s-br, H), 7.87 (s, H), 7.60 (t, H, *J* 8.03 Hz), 7.49 (d, H, *J* 7.70 Hz), 7.25 (d, H, *J* 7.03 Hz), 2.80 (s, 3H, H<sup>CH<sub>3</sub></sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD):** δ/ppm, 164.60, 152.10, 147.10, 143.20, 135.80, 131.70, 126.80, 123.10, 24.00.

**MS (MALDI):** *m/z* 183 [M+Na]<sup>+</sup> (100 %).

#### 8.1.2 4-Chloro-5-methylquinazoline <sup>2</sup>

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ/ppm, 8.91 (s, H), 7.89 (d, H, *J* 8.59 Hz), 7.74 (t, H, *J* 7.83 Hz), 7.46 (d, H, *J* 7.07 Hz), 3.0 (s, 3H, H<sup>CH<sub>3</sub></sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ/ppm, 161.50, 153.30, 152.80, 136.50, 134.10, 132.20, 127.80, 123.90, 25.20.

**MS (MALDI):** *m/z* 179 [M]<sup>+</sup> (100 %).

#### 8.1.3 5-Methylquinazoline <sup>3</sup>

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ/ppm, 8.91 (s, H), 7.89 (d, H, *J* 8.59 Hz), 7.74 (t, H, *J* 7.83 Hz), 7.46 (d, H, *J* 7.07 Hz), 3.0 (s, 3H, H<sup>CH<sub>3</sub></sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ/ppm, 161.50, 153.30, 152.80, 136.50, 134.10, 132.20, 127.80, 123.90, 25.20.

**MS (MALDI):** *m/z* 179 [M]<sup>+</sup> (100 %).

#### 8.1.4 *cis*-[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] <sup>4</sup>

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO, 295 K):** δ/ppm, 9.96 (d, 2H, *J* 5.05 Hz), 8.64 (d, 2H, *J* 8.08 Hz), 8.48 (d, 2H, *J* 8.08 Hz), 8.06 (t, 2H, *J* 7.83 Hz), 7.76 (t, 2H, *J* 6.31 Hz), 7.67 (t, 2H, *J* 7.83 Hz), 7.50 (d, 2H, *J* 5.55 Hz), 7.09 (t, 2H, *J* 6.56 Hz).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO, 295 K):** δ/ppm, 160.20, 158.20, 153.20, 152.00, 134.60, 133.30, 125.40, 125.20, 122.90, 122.50



**8.1.5 *trans*-[Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]**<sup>5</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO): δ/ppm, 2.50 (s, H<sup>CH<sub>3</sub></sup>)

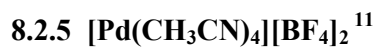
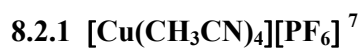
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO): δ/ppm, 40.40 (C<sup>CH<sub>3</sub></sup>)

**8.1.6 *cis*-[Ir(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]**<sup>6</sup>

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ/ppm, 9.76 (d, *J* 5.35 Hz, 2H), 8.55 (d, *J* 8.03 Hz, 2H), 8.44 (d, *J* 8.03 Hz, 2H), 8.36 (t, *J* 7.53 Hz, 2H), 8.05 (t, 7.36 Hz, 2H), 7.97 (t, *J* 7.02 Hz, 2H), 7.69 (d, *J* 5.68 Hz, 2H), 7.38 (t, *J* 6.35 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ/ppm, 159.30, 158.40, 152.20, 151.80, 140.50, 139.90, 128.70, 128.60, 125.00, 124.90

**8.2** The following compounds were prepared by literature methods and their spectroscopic data matched those in the literature.



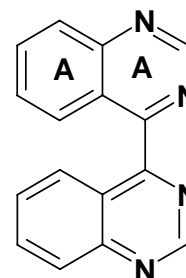
## 8.3 Organic syntheses

8.3.1 4,4'-Biquinazoline<sup>13</sup>

The synthesis was a modification of the literature preparation

Molecular formula: C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>

Molecular weight: 258.28



Sodium cyanide (11.3 g, 10 mol) in water (45ml) and quinazoline (3 g, 1 mol) in water (9 ml) were stirred at room temperature. After 24 h the crystalline solid (3 g) was collected, washed with water and dried. This product (2.3 g), in boiling toluene (600 ml), was treated with manganese dioxide (15 g) and kept at room temperature for 24 h with occasional shaking. The mixture was heated to boiling again and filtered while hot through Celite. The filtrate was cooled to room temperature and white needles of 4,4'-biquinazoline were collected by filtration and dried in vacuo. Crystals were grown by recrystallization from toluene. (Yield: 1.3 g, 5.0 mmol, 56 %).

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ/ppm, 9.54 (s, 2H, H<sup>A2</sup>), 8.22 (d, 2H, *J* 8.51 Hz, H<sup>A8</sup>), 8.00 (t, 2H, *J* 7.09 Hz, H<sup>A7</sup>), 7.92 (d, 2H, *J* 8.51 Hz, H<sup>A5</sup>), 7.63 (t, 2H, *J* 7.40 Hz, H<sup>A6</sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ/ppm, 163.70 (C<sup>A4</sup>), 154.20 (C<sup>A2</sup>), 151.52 (C<sup>A8a</sup>), 134.80 (C<sup>A7</sup>), 129.20 (C<sup>A8</sup>), 128.80 (C<sup>A6</sup>), 126.60 (C<sup>A5</sup>), 123.60 (C<sup>A4a</sup>).

**UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>, 2.5 · 10<sup>-5</sup> M):** λ<sub>max</sub>/nm (ε<sub>max</sub>, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) 276 (4590), 319 (4130).

**MS (MALDI):** m/z 260 [M+2H]<sup>+</sup> (100 %).

**Elemental Analysis:** Molecular formula: C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>; Found: C, 74.4; H, 3.9; N, 21.6. %. Calc.: C, 74.4; H, 3.9; N, 21.7 %.

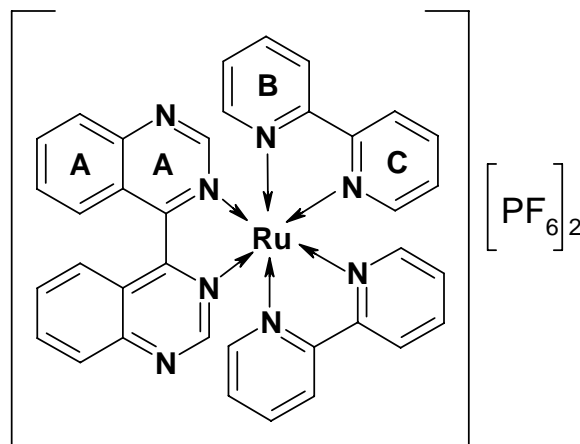
**IR (solid, cm<sup>-1</sup>):** 3050 w, 1645 w, 1615 m, 1556 m, 1533 m, 1488 m, 1457 w, 1422 w, 1403 w, 1362 w, 1344 w, 1325 w, 1290 w, 1249 w, 1221 w, 1172 w, 1146 m, 1088 m, 1020 w, 954 m, 884 w, 869 w, 823 w, 790 w, 784 w, 770 m, 756 s, 709 w, 698 m, 661 m, 628 m.

**Melting point:** 246 – 247 °C.

## Chapter 8.4 Inorganic syntheses

8.4.1 [Ru(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>Molecular formula: C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub>Ru

Molecular weight: 961.65



The precursor [Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (170.3 mg, 0.1 mmol) and 4,4'-biquinazoline (88.7 mg, 0.1 mmol) were suspended in ethane-1,2-diol (3 ml). The suspension was refluxed for 2 min in the microwave oven (600 W), and then cooled to room temperature. A solution of NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (50 mg, in 6 ml of MeOH) was added for precipitation. The precipitate was filtrated, washed with diethyl ether (3 x 5 ml) and recrystallized from acetonitrile / diethyl ether to afford a green powder of [Ru(bipy)<sub>2</sub>biq][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> in a yield of 98.5 % (0.35 mmol, 342 mg).

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 245 K, Major Enantiomer pair):** δ/ppm, 8.64 (s, 2H, H<sup>A2</sup>), 8.51 (m, 2H, H<sup>B3</sup>), 8.47 (d, *J* 7.8 Hz, 2H, H<sup>C3</sup>), 8.21 (m, 2H, H<sup>A5</sup>), 8.20 (m, 2H, H<sup>C6</sup>), 8.15 (m, 2H, H<sup>A8</sup>), 8.10 (m, 2H, H<sup>A7</sup>), 8.08 (m, 2H, H<sup>B4</sup>), 8.00 (m, 2H, H<sup>C4</sup>), 7.82 (m, 2H, H<sup>A6</sup>), 7.59 (d, *J* 5.6 Hz, 2H, H<sup>B6</sup>), 7.41 (m, 2H, H<sup>B5</sup>), 7.27 (t, *J* 6.4 Hz, 2H, H<sup>C5</sup>).

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 245 K, Minor Enantiomer pair):** δ/ppm, 8.66 (s, 2H, H<sup>A2</sup>), 8.53 (m, 2H, H<sup>B3</sup>), 8.50 (m, 2H, H<sup>C3</sup>), 8.27 (d, *J* 8.4 Hz, 2H, H<sup>A8</sup>), 8.15 (m, 2H, H<sup>A5</sup>), 8.15 (m, 2H, H<sup>A7</sup>), 8.10 (m, 2H, H<sup>B4</sup>), 8.02 (m, 2H, H<sup>C4</sup>), 7.84 (m, 2H, H<sup>A6</sup>), 7.76 (d, *J* 5.0 Hz, 2H, H<sup>B6</sup>), 7.40 (m, 2H, H<sup>B5</sup>), 7.23 (t, *J* 6.7 Hz, 2H, H<sup>C5</sup>); 6.97 (d, *J* 5.6 Hz, 2H, H<sup>C6</sup>).

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 350 K, All Diastereomer pair):** δ/ppm, 8.64 (s, 2H, H<sup>A2</sup>), 8.52 (d, 2H, *J* 8.4 Hz, H<sup>B3</sup>), 8.50 (d, 2H, *J* 8.4 Hz, H<sup>C3</sup>), 8.24 (m, 2H, H<sup>A5</sup>), 8.22 (m, 2H, H<sup>A8</sup>), 8.15 (m, 2H, H<sup>A7</sup>), 8.12 (m, 2H, H<sup>B4</sup>), 8.03 (t, 2H, *J* 7.8 Hz, H<sup>C4</sup>), 7.86 (t, 2H, *J* 7.8 Hz, H<sup>A6</sup>), 7.71 (d, 2H, *J* 3.9 Hz, H<sup>B6</sup>), 7.47 (t, 2H, *J* 6.1 Hz, H<sup>B5</sup>), 7.28 (t, 2H, *J* 6.7 Hz, H<sup>C5</sup>), H<sup>C6</sup> in coalescence.

**$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 245 K, Major Enantiomer pair):**  $\delta/\text{ppm}$ , 166.80 ( $\text{C}^{\text{A4}}$ ), 157.10 ( $\text{C}^{\text{B2}}$ ), 157.00 ( $\text{C}^{\text{C2}}$ ), 154.50 ( $\text{C}^{\text{A2}}$ ), 153.60 ( $\text{C}^{\text{C6}}$ ), 152.70 ( $\text{C}^{\text{B6}}$ ), 151.20 ( $\text{C}^{\text{A8a}}$ ), 139.20 ( $\text{C}^{\text{B4}}$ ), 139.10 ( $\text{C}^{\text{C4}}$ ), 136.90 ( $\text{C}^{\text{A7}}$ ), 130.30 ( $\text{C}^{\text{A6}}$ ), 129.20 ( $\text{C}^{\text{A8}}$ ), 128.60 ( $\text{C}^{\text{B5}}$ ), 128.30 ( $\text{C}^{\text{C5}}$ ), 127.00 ( $\text{C}^{\text{A5}}$ ), 125.30 ( $\text{C}^{\text{A4a}}$ ), 125.29 ( $\text{C}^{\text{B3}}$ ), 125.10 ( $\text{C}^{\text{C3}}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 245 K, Minor Enantiomer pair):**  $\delta/\text{ppm}$ , 166.40 ( $\text{C}^{\text{A4}}$ ), 157.80 ( $\text{C}^{\text{C2}}$ ), 157.20 ( $\text{C}^{\text{B2}}$ ), 154.41 ( $\text{C}^{\text{A2}}$ ), 153.80 ( $\text{C}^{\text{C6}}$ ), 152.20 ( $\text{C}^{\text{B6}}$ ), 151.50 ( $\text{C}^{\text{A8a}}$ ), 139.00 ( $\text{C}^{\text{B4}}$ ), 138.80 ( $\text{C}^{\text{C4}}$ ), 136.91 ( $\text{C}^{\text{A7}}$ ), 130.30 ( $\text{C}^{\text{A6}}$ ), 129.40 ( $\text{C}^{\text{A8}}$ ), 128.20 ( $\text{C}^{\text{B5}}$ ), 128.00 ( $\text{C}^{\text{C5}}$ ), 127.40 ( $\text{C}^{\text{A5}}$ ), 125.40 ( $\text{C}^{\text{A4a}}$ ), 125.30 ( $\text{C}^{\text{B3}}$ ), 125.00 ( $\text{C}^{\text{C3}}$ ).

**UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $1.00 \cdot 10^{-5}$  M):**  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}}$ ,  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ): 210 (111200), 238 (47200), 282 (76800), 391 (18600), 609 (12300).

**MS (ES):**  $m/z$  336 [ $\text{M}-2\text{PF}_6$ ] $^{2+}$  (25 %), 559 [ $\text{M}-\text{L}_1-\text{PF}_6$ ] $^+$  (50 %), 817 [ $\text{M}-\text{PF}_6$ ] $^+$  (70 %), ( $\text{L}_1 = 4,4'$ -biquinazoline).

**Elemental Analysis:** Molecular formula:  $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ru}$ ; Found: C, 44.58; H, 2.66; N, 11.43 %. Calc.: C, 44.96; H, 2.72; N, 11.65 %.

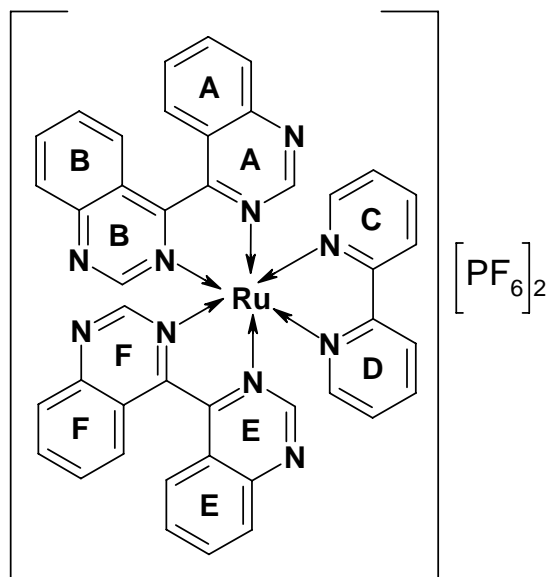
**IR (solid,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3093 w, 1604 w, 1558 w, 1450 w, 1419 m, 1365 w, 1242 w, 1172 w, 1103 w, 1041 w, 979 w, 879 w, 825 s, 756 s, 648 w, 594 m, 555 m.

**Melting point:** 340-345  $^{\circ}\text{C}$

**Cyclic voltammetry data ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 0.1 M, [ $t\text{Bu}_4\text{N}$ ] $\text{PF}_6$ ,  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ):** +1.03, -0.76, -1.25, -2.00, -2.29, -2.86 V.

8.4.2 [Ru(biq)<sub>2</sub>(bipy)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>Molecular formula: C<sub>42</sub>H<sub>28</sub>N<sub>10</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub>Ru

Molecular weight: 1063.74



The precursor [Ru(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (100 mg, 0.145 mmol) and 2,2'-bipyridine (23 mg, 0.145 mmol) were suspended in ethane-1,2-diol (4 ml). The suspension was refluxed for 3 min in a microwave oven (600 W) and then cooled to room temperature. Water was added (3 ml), and the mixture was filtered. An aqueous solution of NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (70 mg, 3 ml) was added to the filtrate to precipitate the product. This was collected by filtration, washed with diethyl ether (10 x 5 ml) and dried in vacuo. The dark green powder was a mixture of [Ru(biq)<sub>2</sub>bipy][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, [Ru(bipy)<sub>2</sub>biq][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, [Ru(biq)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> and [Ru(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. The dark green powder was purified on a preparative silica TLC plate using MeCN–sat. aqueous KNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O, 13: 1: 0.5 as mobile phase. The combined blue bands were extracted with MeCN–sat. aqueous KNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O, 13: 1: 0.5. The resulting solution was treated with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> to displace the nitrate anions, and the acetonitrile was removed under vacuum. The resulting precipitate was collected by filtration and washed with diethyl ether (10 x 5 ml) and dried in air. The blue powder was a mixture of [Ru(biq)<sub>2</sub>bipy][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> and [Ru(biq)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> and was purified on a preparative silica TLC plate using MeCN–sat. aqueous KNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O, 13 : 1 : 0.5 mobile phase. After 45 h, gave a separation between the two blue bands. The lowest combined blue bands were extracted with MeCN–sat. aqueous KNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O, 13: 1: 0.5. The resulting solution was treated with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> to displace the nitrate anions and the acetonitrile was removed under vacuum. The resulting precipitate was

collected by filtration and washed with diethyl ether (10 x 5 ml) and dried in air. The product was a dark blue solid. (Yield: 18.50 mg, 0.017 mmol, 12 %).

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 233 K, Major Enantiomer pair):** δ/ppm, 9.12 (s, 2H, H<sup>B2</sup>), 8.57 (s, 2H, H<sup>A2</sup>), 8.46 (d, 2H, *J* 8.19 Hz, H<sup>C3</sup>), 8.23 (m, 2H, H<sup>C6</sup>), 8.21 (m, 2H, H<sup>A5</sup>), 8.20 (m, H, H<sup>B5</sup>), 8.015 (m, 2H, H<sup>C4</sup>), 7.8 (m, 2H, H<sup>A6</sup>), 7.8 (m, 2H, H<sup>B6</sup>), 7.30 (m, 2H, H<sup>C5</sup>). And H<sup>A7</sup>, H<sup>A8</sup>, H<sup>B7</sup> and H<sup>B8</sup> are overlapped.

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 233 K, Minor Enantiomer pair):** δ/ppm, 9.11 (m, H, H<sup>A2</sup>), 8.72 (s, H, H<sup>B2</sup>), 8.57 (m, H, H<sup>D3</sup>), 8.54 (m, H, H<sup>C3</sup>), 8.52 (s, H, H<sup>F2</sup>), 8.38 (d, H, *J* 5.359 Hz, H<sup>C6</sup>), 8.23 (m, H, H<sup>E5</sup>), 8.16 (m, H, H<sup>B5</sup>), 8.10 (m, H, H<sup>A5</sup>), 8.07 (m, H, H<sup>D4</sup>), 8.06 (m, H, H<sup>C4</sup>), 8.05 (m, H, H<sup>F5</sup>), 7.83 (m, H, H<sup>A6</sup>), 7.82 (s, H, H<sup>E2</sup>), 7.80 (m, 3H, H<sup>B6</sup>, H<sup>E6</sup>, H<sup>F6</sup>), 7.32 (m, H, H<sup>C5</sup>), 7.28 (m, H, H<sup>D5</sup>), 6.98 (d, H, *J* 5.36 Hz, H<sup>D6</sup>). And H<sup>E7</sup>, H<sup>E8</sup>, H<sup>F7</sup> and H<sup>F8</sup> are overlapped.

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 343 K, All Diastereomers):** δ/ppm, 9.08 (s-br, 2H, H<sup>B2</sup>), 8.61 (s, 2H, H<sup>A2</sup>), 8.53 (d, 2H, *J* 8.197 Hz, H<sup>C3</sup>), 8.25 (m, 2H, H<sup>B5</sup>), 8.24 (m, 2H, H<sup>A8</sup> or H<sup>B8</sup>), 8.22 (m, 2H, H<sup>A5</sup>), 8.19 (m, 2H, H<sup>A7</sup>), 8.13 (m, 2H, H<sup>B7</sup>), 8.12 (m, 2H, H<sup>B8</sup> or H<sup>A8</sup>), 8.08 (m, 2H, H<sup>C4</sup>), 7.88 (m, 2H, H<sup>A6</sup>), 7.87 (m, 2H, H<sup>B6</sup>), 7.34 (t, 2H, *J* 6.3, H<sup>C5</sup>), ? (The signal for H<sup>C6</sup> was in coalescence, so was not resolved).

**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 233 K, Major Enantiomer pair):** δ/ppm, 166.68 (C<sup>A4</sup>), 166.13 (C<sup>B4</sup>), 156.7 (C<sup>C2</sup>), 155.46 (C<sup>B2</sup>), 154.36 (C<sup>A2</sup>), 154.09 (C<sup>C6</sup>), 151.87 (C<sup>B8b</sup>), 151.72 (C<sup>A8a</sup>), 139.65 (C<sup>C4</sup>), 137.0 (2x) (C<sup>A7</sup>, C<sup>B7</sup>), 130.4 (2x) (C<sup>A6</sup>, C<sup>B6</sup>), 129.0 (2x) (C<sup>A8</sup>, C<sup>B8</sup>), 128.43 (C<sup>C5</sup>), 127.07 (C<sup>B5</sup>), 127.03 (C<sup>A5</sup>), 125.36 (C<sup>A4a</sup>), 125.21 (C<sup>C3</sup>), 125.14 (C<sup>B4b</sup>),

**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 233 K, Minor Enantiomer pair):** δ/ppm, 167.30 (C<sup>E4</sup>), 166.67 (C<sup>B4</sup>), 166.24 (C<sup>F4</sup>), 165.68 (C<sup>A4</sup>), 157.53 (C<sup>D2</sup>), 156.9 (C<sup>C2</sup>), 155.39 (C<sup>A2</sup>), 154.68 (C<sup>E2</sup>), 154.36 (2x) (C<sup>B2</sup>, C<sup>F2</sup>), 153.78 (C<sup>C6</sup>), 151.99 (C<sup>F8f</sup>), 151.95 (C<sup>A8a</sup>), 151.66 (C<sup>B8b</sup>), 151.55 (C<sup>E8e</sup>), 139.5 (C<sup>C4</sup>), 139.40 (C<sup>D4</sup>), 137.0 (4x) (C<sup>A7</sup>, C<sup>B7</sup>, C<sup>E7</sup>, C<sup>F7</sup>), 130.0 (4x) (C<sup>A6</sup>, C<sup>B6</sup>, C<sup>E6</sup>, C<sup>F6</sup>), 129.0 (4x) (C<sup>A8</sup>, C<sup>B8</sup>, C<sup>E8</sup>, C<sup>F8</sup>), 128.53 (2x) (C<sup>C5</sup>, C<sup>D5</sup>), 127.50 (C<sup>A5</sup>), 127.26 (C<sup>F5</sup>), 127.0 (2x) (C<sup>B5</sup>, C<sup>E5</sup>), 125.49 (C<sup>C3</sup>), 125.36 (C<sup>D3</sup>), 125.20 (2x) (C<sup>E4e</sup>, C<sup>B4b</sup>), 125.10 (2x) (C<sup>A4a</sup>, C<sup>F4f</sup>), 124.50 (C<sup>D6</sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 343 K, All Diastereomer pair):** δ/ppm, 167.4 (C<sup>A4</sup>), 158.0 (C<sup>C2</sup>), 155.7 (C<sup>B2</sup>), 154.8 (C<sup>A2</sup>), 154.6 (C<sup>C2</sup>), 152.81 (C<sup>A8a</sup>), 152.77 (C<sup>B8b</sup>), 140.4 (C<sup>C4</sup>), 138.15 (C<sup>A7</sup>), 138.06 (C<sup>B7</sup>), 131.3 (C<sup>A6</sup>), 131.13 (C<sup>B6</sup>), 130.14 (C<sup>B8</sup>), 130.12 (C<sup>A8</sup>), 129.4 (C<sup>C5</sup>), 127.8 (2x) (C<sup>A5</sup>, C<sup>B5</sup>), 126.2 (C<sup>C3</sup>), 126.11 (C<sup>A4a</sup>), 125.92 (C<sup>B4b</sup>), ? (The signal for C<sup>B4</sup> was not resolved).

**UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN, 1.00 · 10<sup>-5</sup> M):**  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}}$ , M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 211 (110600), 240-sh (31400), 280 (28100), 348 (13200), 616 (9600).

**MS (ES):** m/z 516 [M-L<sub>1</sub>-2PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (100 %), 774 [M-2PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (30 %), 919 [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (10 %, (L<sub>1</sub> = 4,4'-biquinazoline).

**Elemental Analysis:** Molecular formula: C<sub>42</sub>H<sub>28</sub>N<sub>10</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub>Ru · 0.68H<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>; Found: C, 43.37; H, 2.48; N, 12.04 %. Calc.: C, 43.30; H, 2.45; N, 12.02 %.

**IR (solid, cm<sup>-1</sup>):** 3656 w, 1812 w, 1566 w, 1357 s, 1242 w, 1103 m, 1049 s, 1002 s, 833 s, 763 w, 732 w, 671 w, 555 m.

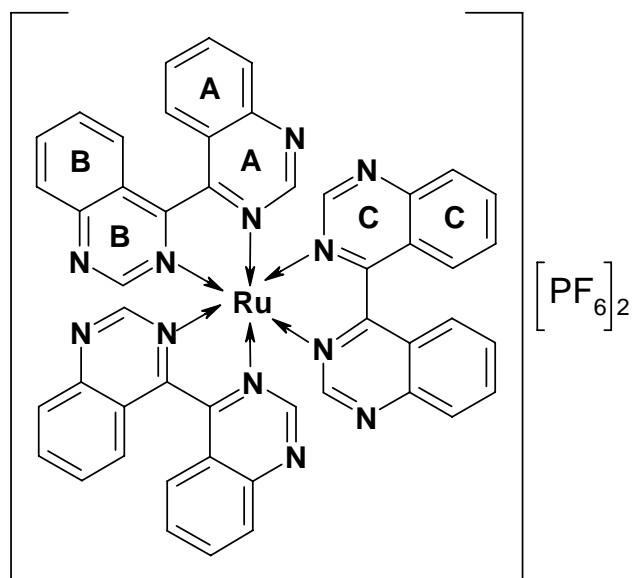
**Melting point:** > 390°C, it decomposed

**Cyclic voltammetry data (CH<sub>3</sub>CN, 0.1 M, [tBu<sub>4</sub>N]PF<sub>6</sub>, Fc/Fc<sup>+</sup>):** +1.15, -0.68, -1.34, -1.56, -2.41 V.



8.4.3 [Ru(biq)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>Molecular formula: C<sub>48</sub>H<sub>30</sub>N<sub>12</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub>Ru

Molecular weight: 1165.84



The precursor RuCl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (33.7 mg, 0.129 mmol) and 4,4'-biquinazoline (100 mg, 0.387 mmol) were suspended in ethane-1,2-diol (3 ml). The suspension was refluxed for 15 min in a microwave oven (600 W) and then cooled to room temperature. Water was added (3 ml), and the mixture was filtered. An aqueous solution of NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (100 mg, 2 ml) was added to the filtrate to precipitate the product. This was collected by filtration, washed with water (2 x 1 ml) followed with diethyl ether (15 x 5 ml) and dried in vacuum. The dark green powder was a mixture of [Ru(biq)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> and [Ru(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. The dark green powder was purified on a preparative silica TLC plate using MeCN–sat. aqueous KNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O, 7: 1: 0.5 as mobile phase. The combined blue bands were extracted with MeCN–sat. aqueous KNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O, 7: 1: 0.5. The resulting solution was treated with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> to displace the nitrate anions and the acetonitrile was removed under vacuum. The resulting precipitate was collected by filtration and washed with water (2 x 1) followed with diethyl ether (15 x 5 ml) and dried in air. The product was a blue-violet solid. (Yield: 40 mg, 0.034 mmol, 27 %).

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, d<sup>6</sup>-DMF, 360 K, All Diastereomers):** δ/ppm, 9.24 (s, 6H, H<sup>A2</sup>), 8.36 (d, 6H, *J* 8.51 Hz, H<sup>A5</sup>), 7.94 (t, 6H, *J* 7.25 Hz, H<sup>A6</sup>), 8.21 (t-br, 6H, H<sup>A7</sup>), 8.11 (d-br, 6H, H<sup>A8</sup>).

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 250 K, Major Enantiomer pair):** δ/ppm, 9.28 (s, 2H, H<sup>B2</sup>), 9.10 (s, 2H, H<sup>A2</sup>), 8.27 (m, 2H, H<sup>B5</sup>), 8.25 (m, 2H, H<sup>A8</sup>), 8.19 (m, 2H, H<sup>A7</sup>), 8.17 (m, 2H,

$H^{C5}$ , 8.13 (m, 2H,  $H^{B7}$ ), 8.11 (m, 2H,  $H^{B8}$ ), 8.10 (m, 2H,  $H^{C7}$ ), 8.10 (m, 2H,  $H^{C8}$ ), 8.0 (m, 2H,  $H^{A5}$ ), 7.87 (s, 2H,  $H^{C2}$ ) 7.85 (m, 2H,  $H^{B6}$ ), 7.84 (m, 2H,  $H^{A6}$ ), 7.83 (m, 2H,  $H^{C6}$ ).

**$^1H$  NMR (600 MHz,  $CD_3CN$ , 250 K, Minor Enantiomer pair):**  $\delta$ /ppm, 9.16 (s, 6H,  $H^{A2}$ ), 8.17 (m, 6H,  $H^{A5}$ ), 8.07 (m, 6H,  $H^{A7}$ ), 8.03 (m, 6H,  $H^{A8}$ ), 7.81 (m, 6H,  $H^{A6}$ ).

**$^{13}C$  NMR (125 MHz, DMF, 360 K, All Diastereomers):**  $\delta$ /ppm, 167.1 ( $C^{A4}$ ), 155.6 ( $C^{A2}$ ), 152.0 ( $C^{A8a}$ ), 137.3 ( $C^{A7}$ ), 130.2 ( $C^{A6}$ ), 129.1 ( $C^{A8}$ ), 127.6 ( $C^{A5}$ ), 125.2 ( $C^{A4a}$ ).

**$^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CD_3CN$ , 250 K, Major Enantiomer pair):**  $\delta$ /ppm, 167.56 ( $C^{C4}$ ), 166.36 ( $C^{B4}$ ), 165.85 ( $C^{A4}$ ), 155.78 ( $C^{B2}$ ), 155.66 ( $C^{A2}$ ), 155.08 ( $C^{C2}$ ), 152.52 ( $C^{B8b}$ ), 152.47 ( $C^{A8a}$ ), 152.28 ( $C^{C8c}$ ), 137.98 ( $C^{B7}$ ), 137.93 ( $C^{A7}$ ), 137.63 ( $C^{C7}$ ), 131.04 ( $C^{A6}$ ), 130.83 ( $C^{C6}$ ), 130.78 ( $C^{B6}$ ), 129.75 ( $C^{A8}$ ), 129.59 ( $C^{C8}$ ), 129.19 ( $C^{B8}$ ), 127.54 ( $C^{A5}$ ), 127.49 ( $C^{C5}$ ), 127.46 ( $C^{B5}$ ), 125.62 ( $C^{B4b}$ ), 125.44 ( $C^{C4c}$ ), 125.17 ( $C^{A4a}$ ).

**$^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CD_3CN$ , 250 K, Minor Enantiomer pair):**  $\delta$ /ppm 166.35 ( $C^{A4}$ ), 155.74 ( $C^{A2}$ ), 152.54 ( $C^{A8a}$ ), 137.61 ( $C^{A7}$ ), 130.70 ( $C^{A6}$ ), 129.47 ( $C^{A8}$ ), 127.35 ( $C^{A5}$ ), 125.48 ( $C^{A4a}$ ).

**UV/VIS ( $CH_3CN$ ,  $1.00 \cdot 10^{-5}$  M):**  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon_{max}$ ,  $M^{-1} cm^{-1}$ ): 213 (161900), 240-sh (61200), 288 (35500) 324 (27000), 389 (17400), 600 (18200).

**MS (FAB):** m/z 1021 [ $M - PF_6$ ] $^+$  (10 %), 876 [ $M - 2PF_6$ ] $^+$  (30 %), 618 [ $M - L - 2PF_6$ ] $^+$  (40 %), 360 [ $M - 2L - 2PF_6$ ] $^+$  (50 %), 259 [ $L + H$ ] $^+$  (80 %), (L = 4,4'-biquinazoline).

**Elemental Analysis:** Molecular formula:  $C_{48}H_{30}N_{12}P_2F_{12}Ru \cdot 2H_2O$ ; Found: C, 47.92; H, 3.00; N, 14.17 %. Calc.: C, 47.97; H, 2.85; N, 13.98 %.

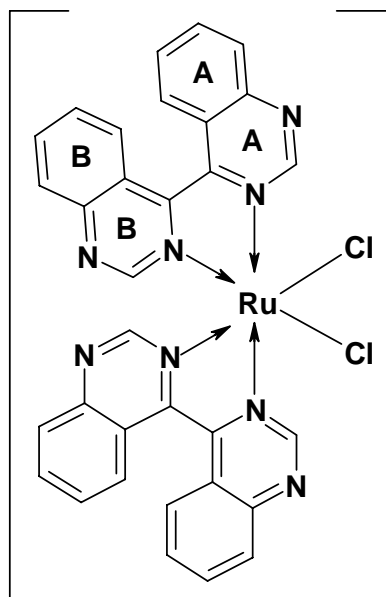
**IR (solid,  $cm^{-1}$ ):** 3656 w, 1758 w, 1697 w, 1612 w, 1558 m, 1488 w, 1419 w, 1365 s, 1334 s, 1180 w, 1110 m, 1049 w, 825 s, 756 s, 678 w, 624 m, 555 s.

**Melting point:** > 390°C, it decomposed

**Cyclic voltammetry data ( $CH_3CN$ , 0.1 M, [ $tBu_4N$ ]PF $_6$ , Fc/Fc $^+$ ):** +1.59, -0.62, -0.75, -0.97, -1.36, -1.63, -2.02 V.

8.4.4 *cis*-[Ru(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Molecular formula: C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>Ru

Molecular weight: 688.53



A mixture of [Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] (93.8 mg, 0.19 mmol) and 4,4'-biquinazoline (100 mg, 0.38 mmol) in EtOH (15ml) was heated at reflux for 5 h. The resulting blue solution with green precipitate was cooled to room temperature, filtered, washed with EtOH (5 x 5 ml) followed with diethyl ether (5 x 5 ml). The product was purified by column chromatography (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH, 98:2 % solvent). The collected green solution was evaporated and dried in high vacuum. The product was a green powder. (Yield: 63 mg, 0.09 mmol, 47.4 %).

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMF, 348 K, All Diastereomers):** δ/ppm, 10.83 (s, 2H, H<sup>A2</sup>), 8.55 (s, 2H, H<sup>B2</sup>), 8.43 (m, 2H, H<sup>B5</sup>), 8.41 (m, 2H, H<sup>A5</sup>), 8.39 (m, 2H, H<sup>A8</sup>), 8.18 (t, 2H, *J* 7.4 Hz, H<sup>A7</sup>), 7.98 (m, 2H, H<sup>B7</sup> or H<sup>B8</sup>), 7.98 (m, 2H, H<sup>B8</sup> or H<sup>B7</sup>), 7.87 (t, 2H, *J* 7.4 Hz, H<sup>A6</sup>), 7.79 (m, 2H, H<sup>B6</sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMF, 295 K, All Diastereomers):** δ/ppm, 168.8 (C<sup>B4</sup>), 167.6 (C<sup>A4</sup>), 157.0 (C<sup>A2</sup>), 156.3 (C<sup>B2</sup>), 150.2 (C<sup>A8a</sup>), 148.8 (C<sup>B8b</sup>), 135.1 (C<sup>A7</sup>), 134.5 (C<sup>B7</sup>), 129.4 (C<sup>A8</sup>), 129.1 (C<sup>B6</sup>), 129.0 (C<sup>B8</sup>), 128.8 (C<sup>A6</sup>), 126.4 (C<sup>A5</sup>), 126.1 (C<sup>B4b</sup>), 125.8 (C<sup>B5</sup>), 125.4 (C<sup>A4a</sup>).

**UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN, 1.00 · 10<sup>-5</sup> M):** λ<sub>max</sub>/nm (ε<sub>max</sub>, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 215 (124300), 325 (20500), 749 (16300)

**MS (MALDI):** *m/z* 689 [M + H]<sup>+</sup> (100 %), 258 [L]<sup>+</sup> (55 %). (L = 4,4'-biquinazoline).

**Elemental Analysis:** Molecular formula: C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>Ru · 3.5H<sub>2</sub>O; Found: C, 51.15; H, 3.15; N, 14.55 %. Calc.: C, 51.14; H, 3.62; N, 14.90 %.

## Chapter 8

---

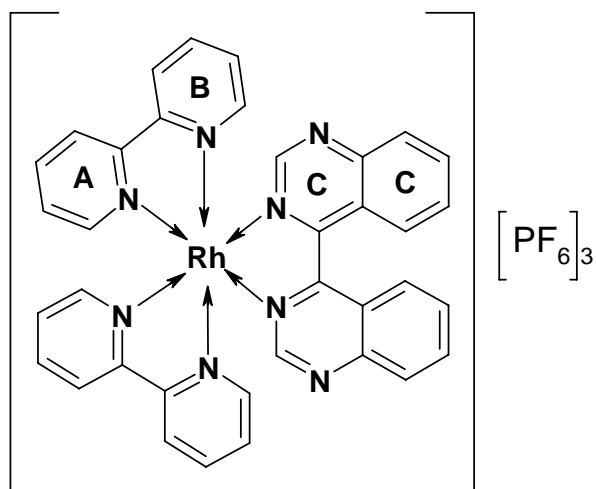
**IR (solid,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3448 w, 3055 w, 1604 w, 1550 s, 1481 w, 1442 w, 1404 m, 1357 m, 1319 w, 1211 w, 1172 m, 1134 w, 1095 s, 1041 m, 1018 m, 972 w, 918 w, 879 m, 833 w, 756 w, 678 w, 648 w, 624 m, 594 m, 532 w.

**Melting point:** > 390°C, it decomposed

**Cyclic voltammetry data ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 0.1 M,  $[\text{tBu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ ,  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ):** +0.3, -0.99, -1.50, -1.66 V.

8.4.5 [Rh(bipy)<sub>2</sub>(biq)][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>Molecular formula: C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>RhP<sub>3</sub>F<sub>18</sub>

Molecular weight: 1108.45



The precursor [Rh(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] (300 mg, 0.475 mmol) and 4,4'-biquinazoline (122.77 mg, 0.4750 mmol) were suspended in ethane-1,2-diol (15 ml). The suspension was refluxed for 3 x 2 min in a microwave oven (800 W), and then cooled to room temperature. Water was added (15 ml), and the mixture was filtered. A saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> was added to the filtrate to precipitate the product. This was collected by filtration, washed with water (2 x 3 ml), diethyl ether (10 x 5 ml) and dried in vacuum. The orange powder was purified on a preparative silica TLC plate using MeCN–sat. aqueous KNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O, 7: 1: 0.5 as mobile phase. The combined orange bands were extracted with MeCN–sat. aqueous KNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O, 7: 1: 0.5. The resulting solution was treated with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> to displace the nitrate anions and the acetonitrile was removed under vacuum. The resulting precipitate was collected by filtration and washed with diethyl ether (15 x 5 ml) and dried in air. The product was an orange solid. (Yield: 63.2 mg, 0.06 mmol, 12 %).

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 295 K, All Diastereomers):** δ/ppm, 8.79 (d, 2H, *J* 5.70 Hz, H<sup>B6</sup>), 8.66 (d, 2H, *J* 78.23 Hz, H<sup>B3</sup>), 8.58 (d, 2H, *J* 8.13 Hz, H<sup>A3</sup>), 8.49 (td, 2H, *J* 1.38, 7.90 Hz, H<sup>B5</sup>), 8.33 (ddd, 2H, *J* 2.07, 7.15, 8.21 Hz, H<sup>A4</sup>), 7.93 (ddd, 2H, *J* 1.35, 5.75, 7.23 Hz, H<sup>B4</sup>), 7.61(m, 2H, H<sup>A6</sup>), 7.59 (m, 2H, H<sup>A5</sup>), 7.49(dd, 2H, *J* 1.05, 8.12 Hz, H<sup>C8</sup>), 7.36 (td, 2H, *J* 1.26, 8.10 Hz, H<sup>C6</sup>), 7.09 (td, 2H, *J* 1.14, 8.42 Hz, H<sup>C7</sup>), 7.04 (dd, 2H, *J* 0.84, 8.10 Hz, H<sup>C5</sup>), 6.67 (s, 2H, H<sup>C2</sup>).

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 203 K, Major Enantiomer pair):** δ/ppm, 9.53 (d, 2H, *J* 5.19 Hz, H<sup>B3</sup>), 9.0 (d, 2H, *J* 8.30 Hz, H<sup>B6</sup>), 8.95 (d, 2H, *J* 8.30 Hz, H<sup>A3</sup>), 8.61 (t, 2H, *J* 7.78 Hz, H<sup>B5</sup>), 8.49 (t, 2H, *J* 7.78 Hz, H<sup>A4</sup>), 8.19 (d, 2H, *J* 5.19 Hz, H<sup>A6</sup>), 8.15 (t, 2H, *J* 6.74 Hz,

H<sup>B4</sup>), 7.74(t, 2H, *J* 6.23, H<sup>A5</sup>), 7.59 (m (t,s), 2H, H<sup>C2</sup>), 7.56 (m, 2H, H<sup>C7</sup>), 7.37 (d, 2H, *J* 7.27 Hz, H<sup>C8</sup>), 7.14 (t, 2H, *J* 7.78 Hz, H<sup>C6</sup>), 7.0 (d, 2H, *J* 8.30 Hz, H<sup>C5</sup>).

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 203 K, Minor Enantiomer pair):** δ/ppm, 9.32 (d, 2H, *J* 5.19 Hz, H<sup>B3</sup>), 9.12 (d, 2H, *J* 8.30 Hz, H<sup>A3</sup>), 9.08 (d, 2H, *J* 8.30 Hz, H<sup>B6</sup>), 8.72 (m, 2H, H<sup>B5</sup>), 8.65-8.58 (hidden, H<sup>A6</sup>), 8.50-8.45 (hidden, H<sup>A4</sup>), 8.18-8.12 (hidden, H<sup>B4</sup>), 7.77-7.70 (hidden, H<sup>A5</sup>), 7.60-7.53 (hidden, H<sup>C6</sup>), 7.43 (m, H<sup>C8</sup>), 7.40-7.35 (s- hidden, H<sup>C2</sup>), 7.20 (m, H<sup>C7</sup>), 7.04 (m, H<sup>C5</sup>). (The hidden Signals – see the text).

**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 295 K, All Diastereomere):** δ/ppm, 155.92 (2x) (C<sup>B2</sup>, C<sup>A2</sup>), 152.45 (C<sup>A6</sup>), 151.78 (C<sup>B2</sup>), 148.40 (C<sup>C2</sup>), 143.62 (C<sup>A5</sup>), 143.53 (C<sup>B4</sup>), 136.22 (C<sup>C4c</sup>), 132.45 (C<sup>C6</sup>), 130.83 (C<sup>B5</sup>), 130.81 (C<sup>A4</sup>), 127.38 (C<sup>A3</sup>), 127.07 (C<sup>C7</sup>), 127.01 (C<sup>B3</sup>), 125.87 (C<sup>C8</sup>), 124.78 (C<sup>C8c</sup>), 117.93 (C<sup>C5</sup>), 117.73 (C<sup>C4</sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 203 K, Major Enantiomer pair):** δ/ppm, 156.5 (C<sup>A2</sup>), 153.0 (C<sup>B3</sup>), 152.5 (C<sup>A6</sup>), 149.5 (C<sup>C2</sup>), 144.0 (C<sup>B5</sup>), 143.5 (C<sup>A4</sup>), 137.0 (C<sup>C8c</sup>), 132.5 (C<sup>C8</sup>), 131.5 (C<sup>B4</sup>), 131.0 (C<sup>A5</sup>), 130.5 (C<sup>B2</sup>), 127.5 (C<sup>B6</sup>), 127.0 (C<sup>C6</sup>), 126.7 (C<sup>C4c</sup>), 126.5 (C<sup>A3</sup>), 126.0 (C<sup>C7</sup>), 125.5 (C<sup>C4</sup>), 117.5 (C<sup>C5</sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 203 K, Minor Enantiomer pair):** δ/ppm, 156.5 (C<sup>A2</sup>), 153.0 (C<sup>B3</sup>), 145.0 (C<sup>A6</sup>), 144.5 (C<sup>B5</sup>), 144.0 (C<sup>A4</sup>), 137.0 (C<sup>C8c</sup>), 132.5 (C<sup>C8</sup>), 132.2 (C<sup>C2</sup>), 131.5 (2x) (C<sup>B2</sup>, C<sup>B4</sup>), 131.0 (C<sup>A5</sup>), 128.0 (C<sup>A3</sup>), 127.5 (C<sup>B6</sup>), 127.0 (C<sup>C7</sup>), 126.0 (2x) (C<sup>C6</sup>, C<sup>C4c</sup>), 124.0 (C<sup>C4</sup>), 117.5 (C<sup>C5</sup>).

**UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN, 2.00 · 10<sup>-5</sup> M):** λ<sub>max</sub>/nm (ε<sub>max</sub>, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 302 (86500), 314 (73700), 431 (25200).

**MS (MALDI):** *m/z* 673 [M-3PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (10 %), 518 [M-L<sub>2</sub>-3PF<sub>6</sub> +H]<sup>+</sup> (80 %), 416 [M-L<sub>1</sub>-3PF<sub>6</sub> +H]<sup>+</sup> (100%). (L<sub>1</sub>= 4,4'-Biquinazoline; L<sub>2</sub>= 2,2'-Bipyridine)

**Elemental Analysis:** Molecular formula: C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>RhP<sub>3</sub>F<sub>18</sub> · 3H<sub>2</sub>O; Found: C, 37.18; H, 2.78; N, 9.77 %. Calc.: C, 37.19; H, 2.77; N, 9.64 %.

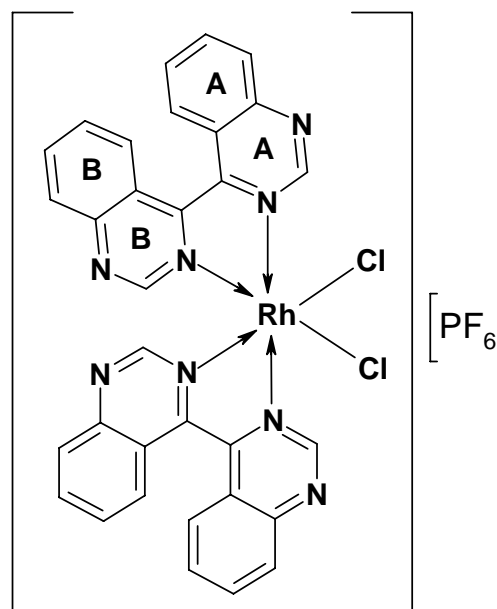
**IR (solid, cm<sup>-1</sup>):** 3649 w, 3371 w, 3101 w, 1627 m, 1573 w, 1527 w, 1473 m, 1450 m, 1373 m, 1311 w, 1249 w, 1164 w, 1110 w, 1026 w, 825 s, 756 s, 655 s.

**Melting point:** > 390°C, it decomposed

**Cyclic voltammetry data (CH<sub>3</sub>CN, 0.1 M, [tBu<sub>4</sub>N]PF<sub>6</sub>, Fc/Fc<sup>+</sup>):** +0.4 V.

8.4.6 *cis*-[Rh(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]Molecular formula: C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>RhPF<sub>6</sub>

Molecular weight: 835.33



The precursor RhCl<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O (94.98 mg, 0.387 mmol) and 4,4'-biquinazoline (200 mg, 0.774 mmol) were suspended in ethane-1,2-diol (15 ml). The suspension was refluxed for 4 min in a microwave oven (600 W), and then cooled to room temperature. Water was added (15 ml), and the mixture was filtered. A saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (100 mg, 3 ml H<sub>2</sub>O) was added to the filtrate to precipitate the product. This was collected by filtration, washed with diethyl ether (10 x 5 ml) and dried in vacuum. The crude product was purified by dissolving it three times in acetonitrile (20 ml), filtered through Celit to remove the insoluble substance and recrystallised from diethyl ether. The resulting precipitate was collected by filtration and washed with diethyl ether (5 x 5 ml) and dried in air. The product was an orange solid. (Yield: 45.26 mg, 0.054 mmol, 14 %).

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 295 K, All Diastereomers):** δ/ppm, 8.36 (s, 2H, H<sup>A2</sup>), 7.42 (dd, 2H, *J* 7.68 Hz, H<sup>A8</sup>), 7.40 (dd, 2H, *J* 7.68 Hz, H<sup>B5</sup>), 7.33 (t, 2H, *J* 7.68 Hz, H<sup>B7</sup>), 7.29 (t, 2H, *J* 7.68 Hz, H<sup>A6</sup>), 7.18 (s, 2H, H<sup>B2</sup>), 7.03 (m, 2H, H<sup>A7</sup>), 7.02 (m, 2H, H<sup>B6</sup>), 6.99 (m, 2H, H<sup>B8</sup>), 6.95 (d, 2H, *J* 8.19 Hz, H<sup>A5</sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 295 K, All Diastereomers):** δ/ppm, 149.5 (C<sup>A2</sup>), 147.0 (C<sup>B2</sup>), 137.2 (C<sup>A4</sup>), 137.0 (C<sup>B8b</sup>), 136.0 (C<sup>A4a</sup>), 132.5 (C<sup>B7</sup>), 132.2 (C<sup>A6</sup>), 127.0 (3x) (C<sup>A4a</sup>, C<sup>B6</sup>, C<sup>B8</sup>), 126.3 (C<sup>A8</sup>), 126.2 (C<sup>B5</sup>), 126.0 (C<sup>B4</sup>), 118.0 (2x) (C<sup>A7</sup>, C<sup>B4b</sup>), 117.8 (C<sup>A5</sup>).

**UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN, 5.00 x 10<sup>-5</sup> M):**  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}}$ , M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 222 (77040), 273-sh (21140), 423 (15180).

**MS (MALDI):** m/z 694 ([M-Cl-PF<sub>6</sub>+K]<sup>+</sup> (30 %), 622 [M-2Cl-PF<sub>6</sub>+3H]<sup>+</sup> (100 %), 364 [M-L-2Cl-PF<sub>6</sub>+3H]<sup>+</sup> (85 %), (L= 4,4'-Biquinazoline).

**Elemental Analysis:** Molecular formula: C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>RhPF<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O; Found: C, 44.11; H, 3.14; N, 12.86 %. Calc.: C, 44.11; H, 2.78; N, 12.86 %.

**IR (solid, cm<sup>-1</sup>):** 3371 m, 3100 w, 1627 s, 1573 m, 1519 m, 1465 s, 1442 m, 1365 s, 1303 m, 1249 w, 1180 m, 1103 w, 1018 w, 941 w, 833 s, 748 s, 648 w, 586 m.

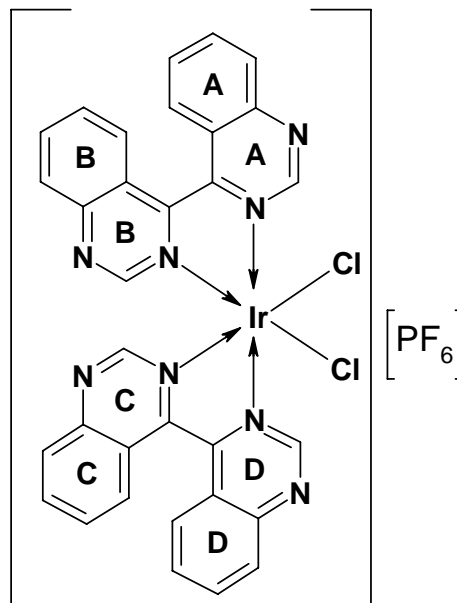
**Melting point:** > 390°C, it decomposed.

**Cyclic voltammetry data (CH<sub>3</sub>CN, 0.1 M, [tBu<sub>4</sub>N]PF<sub>6</sub>, Fc/Fc<sup>+</sup>):** + 0.3 V.



8.4.7 *cis*-[Ir(biq)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]Molecular formula: C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>IrPF<sub>6</sub>

Molecular weight: 924.65



The precursor Na<sub>3</sub>IrCl<sub>6</sub> (20 mg, 0.042 mmol) and 4,4'-biquinazoline (21.80 mg, 0.084 mmol) were suspended in ethane-1,2-diol (3 ml). Under a nitrogen atmosphere, the suspension was refluxed for 20 min in a microwave oven (500 W), and then cooled to room temperature. Water was added (3 ml), and the mixture was filtered. A saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (30 mg, 2 ml H<sub>2</sub>O) was added to the filtrate to precipitate the product. This was collected by filtration, washed with diethyl ether (5 x 5 ml) and dried in vacuum. The green powder was purified twice on a preparative silica TLC plate using MeCN–sat. aqueous KNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O, 9 : 0.5 : 0.5 as mobile phase. The combined brown bands were extracted with MeCN–sat. aqueous KNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O, 9: 0.5: 0.5. The resulting solution was treated with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> to displace the nitrate anions and the acetonitrile was removed under vacuum. The resulting precipitate was collected by filtration and washed with water (3 x 5 ml) and diethyl ether (5 x 5 ml) and dried in air. The product was a dark brown solid. (Yield: 24.0 mg, 0.06 mmol, 87 %).

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 345 K, All Diastereomers):** δ/ppm, 10.59 (s, 2H, H<sup>A2</sup>), 8.95 (s-br, 2H, H<sup>B2</sup>), 8.55 (d, 2H, *J* 8.51 Hz, H<sup>A8</sup>), 8.38 (t, 2H, *J* 7.56 Hz, H<sup>A7</sup>), 8.31 (d, 2H, *J* 8.82 Hz, H<sup>B5</sup>), 8.28 (d, 2H, *J* 8.82 Hz, H<sup>A5</sup>), 8.20 (m, 2H, H<sup>B8</sup>), 8.19 (m, 2H, H<sup>B7</sup>), 8.01 (t, 2H, *J* 7.56 Hz, H<sup>A6</sup>), 7.94 (m, 2H, H<sup>B6</sup>).

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 255 K, Major Enantiomer pair):** δ/ppm, 10.52 (s, 2H, H<sup>A2</sup>), 9.27 (s, 2H, H<sup>B2</sup>), 8.49 (d, *J* 8.51 Hz, 2H, H<sup>A8</sup>), 8.35 (t, *J* 7.88 Hz, 2H, H<sup>A7</sup>), 8.24 (dd, *J* 8.51 Hz, 2H, H<sup>A5</sup>), 8.23 (dd, *J* 8.51 Hz, 2H, H<sup>B5</sup>), 8.13 (m, 2H, H<sup>B7</sup> or B<sup>8</sup>), 8.13 (m, 2H, H<sup>B8</sup> or B<sup>7</sup>), 7.96 (t, *J* 7.56, 2H, H<sup>A6</sup>), 7.88 (m, 2H, H<sup>B6</sup>).

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 255 K, Minor Enantiomer pair):** δ/ppm, 10.62 (s, H, H<sup>A2</sup>), 10.44 (s, H, H<sup>D2</sup>), 9.19 (s, H, H<sup>C2</sup>), 8.57 (d, *J* 8.51 Hz, H, H<sup>A8</sup>), 8.51 (m, H, H<sup>D8</sup>), 8.38 (m, H, H<sup>A7</sup>), 8.35 (m, H, H<sup>D7</sup>), 8.30 (m, H, H<sup>B5</sup>), 8.22 (m, H, H<sup>C7</sup>), 8.19 (m, H, H<sup>C5</sup>), 8.18 (m, H, H<sup>A5</sup>), 8.06 (s, H, H<sup>B2</sup>), 7.98 (m, H, H<sup>A6</sup>), 7.97 (m, H, H<sup>D6</sup>), 7.93 (m, H, H<sup>B6</sup>), 8.5 – 7.8 (m, H, H<sup>B8</sup>), 8.22 (m, H, H<sup>D5</sup>), 8.16 (m, H, H<sup>B7</sup>), 8.5 – 7.8 (m, 2H, H<sup>C6</sup>, H<sup>C8</sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 345 K, All Diastereomere):** δ/ppm, 155.1 (C<sup>A8a</sup>), 154.4 (C<sup>A2</sup>), 140.4 (C<sup>A7</sup>), 139.9 (C<sup>B7</sup>), 132.0 (2x) (C<sup>A6</sup>, C<sup>B6</sup>), 130.3 (C<sup>A8</sup>), 129.9 (C<sup>B8</sup>), 128.8 (2x) (C<sup>A5</sup>), 125.7 (C<sup>B4b</sup>), 125.4 (C<sup>A4a</sup>), not resolved (C<sup>A4</sup>, C<sup>B2</sup>, C<sup>B4</sup>, C<sup>B8b</sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 255 K, Major Enantiomer pair):** δ/ppm, 168.1 (C<sup>A4</sup>), 165.5 (C<sup>B4</sup>), 154.17 (C<sup>A2</sup>), 154.09 (C<sup>B2</sup>), 153.96 (2x) (C<sup>A8a</sup>, C<sup>B8b</sup>), 139.84 (C<sup>A7</sup>), 139.07 (C<sup>B7</sup>), 131.31 (C<sup>A6</sup>), 131.21 (C<sup>B6</sup>), 129.39 (C<sup>A8</sup>), 128.98 (C<sup>B8</sup>), 128.22 (C<sup>A5</sup>), 128.15 (C<sup>B5</sup>), 125.18 (C<sup>B4b</sup>), 124.57 (C<sup>A4a</sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 255 K, Minor Enantiomer pair):** δ/ppm, 167.8 (C<sup>D4</sup>), 166.8 (2x) (C<sup>A4</sup>, C<sup>B4</sup>), 154.84 (C<sup>A8a</sup>), 154.63 (C<sup>C2</sup>), 153.85 (C<sup>D2</sup>), 153.4 (C<sup>B8b</sup>), 153.15 (C<sup>C8c</sup>), 152.9 (2x) (C<sup>A2</sup>, C<sup>B2</sup>), 139.96 (C<sup>D7</sup>), 139.8 (C<sup>A7</sup>), 139.6 (2x) (C<sup>B7</sup>, C<sup>C7</sup>), 131.5 (2x) (C<sup>A6</sup>, C<sup>C6</sup>), 131.4 (2x) (C<sup>B6</sup>, C<sup>D6</sup>), 129.68 (C<sup>A8</sup>), 129.42 (C<sup>D8</sup>), 129.3 (C<sup>A5</sup>), 128.45 (C<sup>B5</sup>), not resolved (C<sup>A4a</sup>, C<sup>B4b</sup>, C<sup>B8</sup>, C<sup>C4</sup>, C<sup>C4c</sup>, C<sup>C5</sup>, C<sup>C8</sup>, C<sup>D4d</sup>, C<sup>D5</sup>, C<sup>D8d</sup>).

**UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN, 1.00 x 10<sup>-5</sup> M):** λ<sub>max</sub>/nm (ε<sub>max</sub>, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 214 (159300), 242 (76300), 273 (60200), 400 (25900).

**Fluorescence (CH<sub>3</sub>CN) :** λ<sub>max</sub>/nm (λ<sub>irr</sub>/nm) 694.00 (400.00).

**MS (MALDI):** *m/z* 780 [M-PF<sub>6</sub>+H]<sup>+</sup> (100 %), 744 [M-Cl-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (90 %), 709 [M-2Cl-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (15 %), 522 [M-L-PF<sub>6</sub>+H]<sup>+</sup> (60 %), 486 [M-L-Cl-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (35 %), 260 [L+2H]<sup>+</sup> (50 %).

**Elemental Analysis:** Molecular formula: C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>IrPF<sub>6</sub>; Found: C, 41.76; H, 2.61; N, 12.16 %. Calc.: C, 41.57; H, 2.18; N, 12.12 %.

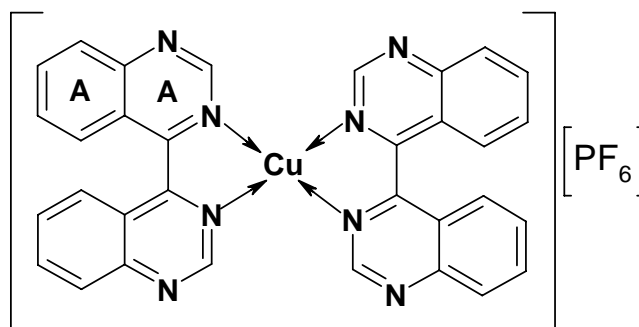
**IR (solid, cm<sup>-1</sup>):** 3064 b, 1683 w, 1610 w, 1550 m, 1481 m, 1425 w, 1373 m, 1338 m, 1224 w, 1174 w, 1143 w, 1099 w, 985 w, 943 w, 877 w, 831 s, 759 s, 684 m, 676 w, 649 w, 628 s, 607 s.

**Melting point:** > 390°C, it decomposed

**Cyclic voltammetry data (CH<sub>3</sub>CN, 0.1 M, [tBu<sub>4</sub>N]PF<sub>6</sub>, Fc/Fc<sup>+</sup>):** +1.4, -0.50, -0.60, -1.20 V.

8.4.8 [Cu(biq)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]Molecular formula: C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>CuPF<sub>6</sub>

Molecular mass: 725.07



In a 50 ml flask, under stirring in room temperature, was dissolved [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] (144.25 mg, 0.3870 mmol) in methylen chloride. Then, to the flask was added 4,4'-biquinazolin (200.0 mg, 0.774 mmol), which before was dissolved in the smallest volume of methylen chloride. The mixture immediately gave a brown colour. After 1 minute stirring, the volume of the solution was reduced to half under vacuum and then diethyl ether was added to precipitate the product. This was collected by filtration, washed with diethyl ether and dried in vacuum. [Cu(biq)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] was isolated as a brown powder and will be preserved at +4 °C. (Yield: 252.54 mg, 0.3483 mmol, 90 %).

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 295 K, All Diastereomers):** δ/ppm, 9.77 (s-br, H<sup>A2</sup>), 8.21 (d, *J* 8.51 Hz, H<sup>A8</sup>), 8.11 (t, *J* 7.56 Hz, H<sup>A7</sup>), 7.90 (d, *J* 8.51 Hz, H<sup>A5</sup>), 7.77 (t-br, H<sup>A6</sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 295 K, All Diastereomers):** δ/ppm, 155.30 (C<sup>A2</sup>), 152.00 (C<sup>A8a</sup>), 136.40 (C<sup>A7</sup>), 130.80 (C<sup>A6</sup>), 129.60 (C<sup>A8</sup>), 128.00 (C<sup>A5</sup>), 125.00 (C<sup>A4a</sup>).

**MS (MALDI):** *m/z* 581 [M-PF<sub>6</sub>+2H]<sup>+</sup> (100 %), 322 [M-PF<sub>6</sub>-L+H]<sup>+</sup> (45 %), 258 [L]<sup>+</sup> (70 %).

**Elemental Analysis:** Molecular formula: C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>CuPF<sub>6</sub> · 0.35HPF<sub>6</sub>; Found: C, 49.51; H, 2.81; N, 14.72 %. Calc.: C, 49.51; H, 2.64; N, 14.43 %.

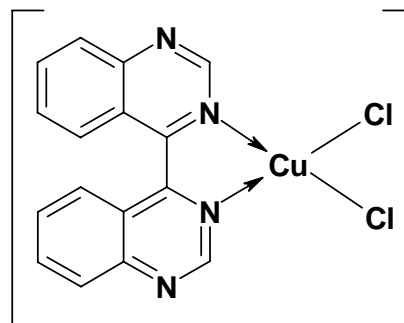
**IR (solid, cm<sup>-1</sup>):** 3078 b, 1650 w, 1614 w, 1562 w, 1537 w, 1488 m, 1423 w, 1371 w, 1328 w, 1172w, 1147 w, 1089 w, 956 w, 879 w, 835 w, 757 m, 738 w, 698 w, 630 m.

**Melting point:** > 360°C, it decomposed.

**Cyclic voltammetry data (CH<sub>3</sub>CN, 0.1 M, [tBu<sub>4</sub>N]PF<sub>6</sub>, Fc/Fc<sup>+</sup>):** +0.4, -0.81, -1.77, -2.10 V.

8.4.9 [Cu(biq)Cl<sub>2</sub>]Molecular formula: C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>CuCl<sub>2</sub>

Molecular mass: 392.73



In a 50 ml flask, under stirring in room temperature, was dissolved CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (66 mg, 0.387 mmol) in ethanol. Then, to the flask was added 4,4'-biquinazoline (100 mg, 0.387 mmol), which before was dissolved in the smallest volume of chloroform. After 15 minute stirring gave a green precipitate. The solid is collected by filtration, washed with diethyl ether and dried in vacuo. [Cu(biq)Cl<sub>2</sub>] was isolated as a bright green powder. The product is very slightly soluble in all common organic solvents. (Yield: 113 mg, 0.29 mmol, 75 %).

**No NMR** – because of poor solubility

**UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN, 1.00 · 10<sup>-5</sup> M):** λ<sub>max</sub>/nm (ε<sub>max</sub>, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 315 (9570), 458 (260).

**MS (MALDI):** m/z 434 [M-Cl+2K]<sup>+</sup> (60 %), 356 [M-Cl]<sup>+</sup> (60 %), 321 [M-2Cl]<sup>+</sup> (100 %)

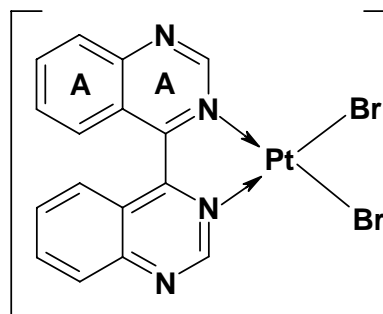
**Elemental Analysis:** Molecular formula: C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>CuCl<sub>2</sub> · 0.3H<sub>2</sub>O; Found: C, 48.24; H, 2.64; N, 13.90 %. Calc.: C, 48.26; H, 2.68; N, 14.07 %.

**IR (solid, cm<sup>-1</sup>):** 3107 sb, 1610 w, 1568 m, 1546 w, 1527 m, 1492 s, 1417 w, 1365 s, 1334 s, 1278 w, 1257 w, 1224 m, 1176 w, 1149 m, 1110 m, 1039 w, 1027 w, 972 m, 954 m, 945 m, 891 w, 860 m, 815 m, 788 m, 752 s, 698 s, 657 m, 640 s, 601 m.

**Melting point:** still solid, at 390 °C.

8.4.10 [Pt(biq)Br<sub>2</sub>]Molecular formula: C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>PtBr<sub>2</sub>

Molecular weight: 613.17



A suspension of [N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][PtBr<sub>3</sub>(CO)], (54.59 mg, 0.077 mmol) and 4,4'-biquinazoline (20.00 mg, 0.077 mmol) in 3 ml ethane-1,2-diol was heated in a microwave, under the reflux, for 2 minute at 600W. The red-green solution was cooled to room temperature, then, water was added (6 ml) giving a fine green precipitate. To collect the product it was filtrated through Celite. The product on Celite was washed with water and finally washed down with acetone into a different flask. The solvent was evaporated at room temperature, recrystallised from diethyl ether / acetone and stored at +4 °C. [Pt(biq)Br<sub>2</sub>] was isolated as a orange powder. (Yield: 28 mg, 0.046 mmol, 59 %).

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 295 K):** δ/ppm, 8.69 (s, 2H, H<sup>A2</sup>), 7.46 (d, 2H, *J* 8.19 Hz, H<sup>A5</sup>), 7.37 (t, 2H, *J* 7.68 Hz, H<sup>A7</sup>), 7.13 (d, 2H, *J* 7.68 Hz, H<sup>A8</sup>), 7.05 (t, 2H, *J* 7.68 Hz, H<sup>A6</sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 295 K):** δ/ppm, 147.58 (C<sup>A2</sup>), 135.70 (C<sup>A8a</sup>), 130.85 (C<sup>A7</sup>), 126.36 (C<sup>A6</sup>), 125.83 (C<sup>A4</sup>), 125.02 (C<sup>A5</sup>), 117.70 (C<sup>A4a</sup>), 117.28 (C<sup>A8</sup>).

**<sup>195</sup>Pt NMR (500 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 295 K, K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, 7 mmol in H<sub>2</sub>O):** δ/ppm, -2582.

**UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN, 1.00 x 10<sup>-5</sup> M):** λ<sub>max</sub>/nm (ε<sub>max</sub>, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 240 (332600), 432 (13200).

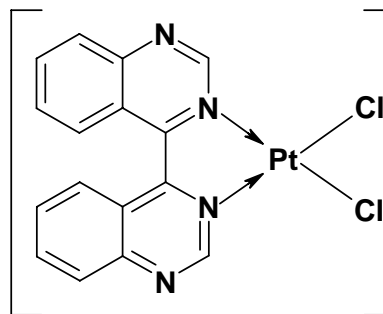
**Elemental Analysis:** Molecular formula: C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>PtBr<sub>2</sub> · 0.25acetone; Found: C, 32.04; H, 2.34; N, 8.70 %. Calc.: C, 32.05; H, 1.85; N, 8.92 %.

**IR (solid, cm<sup>-1</sup>):** 3174 w, 2104 w, 1699 w, 1620 s, 1606 m, 1575 m, 1514 m, 1469 s, 1438 m, 1363 s, 1303 m, 1253 w, 1174 w, 1157 w, 1130 w, 1101 w, 1022 w, 943 w, 860 w, 750 s.

**Melting point:** still solid, at 390 °C.

8.4.11 [Pt(biq)Cl<sub>2</sub>]Molecular formula: C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>PtBr<sub>2</sub>

Molecular weight: 613.17



A mixture of K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (32.13 mg, 0.077 mmol) and 4,4'-biquinazoline (20 mg, 0.077 mmol) in water (8 ml) was heated to boiling for 3 h under the reflux. The solid precipitate was filtered while hot and washed with water, chloroform and finally with ethyl ether and dried under vacuum. [Pt(biq)Cl<sub>2</sub>] was isolated as a brick-red powder and is very slightly soluble in all common organic solvents. (Yield: 32.4 mg, 0.05 mmol, 80 %).

**No NMR** – because of poor solubility

**UV/VIS (DMF, 1.00 · 10<sup>-5</sup> M):** λ<sub>max</sub>/nm (ε<sub>max</sub>, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 310 (15510), 380 (6510), 517 (2280).

**Fluorescence (DMF, 1.00 x 10<sup>-5</sup> M) :** λ<sub>max</sub>/nm (λ<sub>irr</sub>/nm) 598 (517).

**MS (MALDI):** m/z 564 [M+K]<sup>+</sup> (35 %), 548 [M-Na]<sup>+</sup> (20 %).

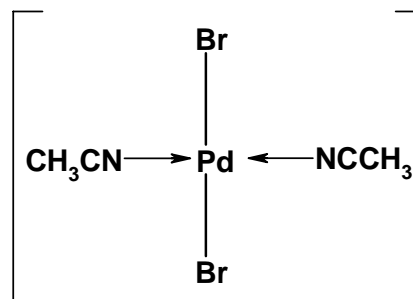
**Elemental Analysis:** Molecular formula: C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>PtCl<sub>2</sub> · 2.5HCl; Found: C, 31.24; H, 2.21; N, 9.11 %. Calc.: C, 31.28; H, 2.05; N, 9.12 %.

**IR (solid, cm<sup>-1</sup>):** 3494 m, 3070 w, 1612 m, 1535 m, 1488 m, 1419 w, 1365 m, 1334 m, 1218 w, 1172 w, 1141 w, 1087 w, 941 m, 871 w, 756 s, 694 w, 624 m.

**Melting point:** still solid, at 390 °C.

8.4.12 *trans*-[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]Molecular formula: C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>PdBr<sub>2</sub>

Molecular weight: 348.31



A suspension of PdBr<sub>2</sub> (200 mg, 0.75 mmol) in acetonitrile (10ml) was heated at reflux overnight. The resulting orange solution was filtered while hot and the filtrate cooled to room temperature. The volume of the solution was reduced to half under vacuum, and then ethyl ether was added to precipitate the product. This was collected by filtration, washed with ethyl ether and dried in vacuum. Crystals were grown by slow evaporation of an acetonitrile solution of the complex. *trans*-[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] was isolated as a dark-orange powder (Yield: 166 mg, 0.48 mmol, 63.6 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO): δ/ppm, 2.93 (s, H<sup>CH<sub>3</sub></sup>).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO): δ 118.10 (C<sup>CN</sup>), 1.20 (C<sup>CH<sub>3</sub></sup>).

UV/VIS (DMF, 1.00 x 10<sup>-4</sup> M): λ<sub>max</sub>/nm (ε<sub>max</sub>, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 253 (19460)

MS (MALDI): m/z 348 [M+3H]<sup>+</sup> (70 %), 269 [M-Br+3H]<sup>+</sup> (100 %), 190 [M-2Br+3H]<sup>+</sup> (30 %).

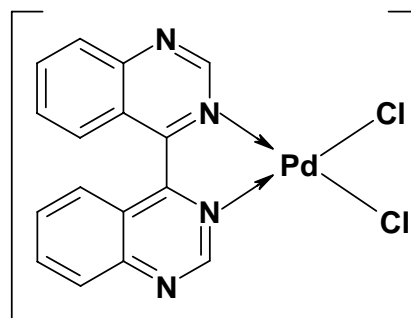
Elemental Analysis: Molecular formula: C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>PdBr<sub>2</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O; Found: C, 12.77; H, 2.36; N, 7.35 %. Calc.: C, 12.80; H, 2.41; N, 7.46 %.

IR (solid, cm<sup>-1</sup>): 2979(m), 2918(s), 2333(s), 1394(s), 1350(s), 1016(s), 651(s).

Melting point: still solid, at 390 °C.

8.4.13 [Pd(biq)Cl<sub>2</sub>]Molecular formula: C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>PdCl<sub>2</sub>

Molecular weight: 435.58



100 mg (0.385 mmol) of PdCl<sub>2</sub> was dissolved in the smallest volume of dichloromethane. To the solution, under stirring at room temperature, was added 99.44 mg (0.385 mmol) 4,4'-biquinazoline, that also was dissolved in the smallest volume of methylenchloride. The red colour of the solution changed immediately to orange and a precipitate formed. After 1 h stirring, this was collected by filtration, washed with methylenchloride and dried in vacuum. [Pd(biq)Cl<sub>2</sub>] was isolated as a brown powder and is very slightly soluble in all common organic solvents. (Yield: 117.39 mg, 0.2695 mmol, 70 %).

**No NMR** – because of poor solubility

**MS (MALDI):** m/z 476 [M+K+2H]<sup>+</sup> (20 %), 453 [M+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (20 %), 258 [L]<sup>+</sup> (100 %)

**Elemental Analysis:** Molecular formula: C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>PdCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O; Found: C, 40.56; H, 2.52; N, 11.62 %. Calc.: C, 40.75; H, 2.99; N, 11.88 %.

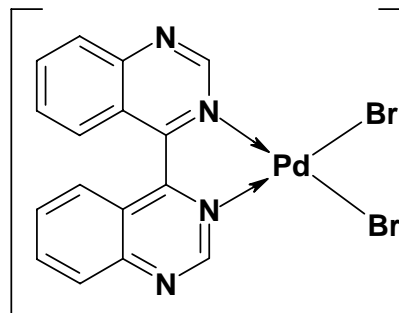
**IR (solid, cm<sup>-1</sup>):** 3062 w, 1689 m, 1612 m, 1566 m, 1488 s, 1334 s, 1226 w, 1164 w, 1118 w, 979 w, 941 w, 756 s, 694 w, 648 m, 601 w.

**Melting point:** still solid, at 390 °C.



8.4.14 [Pd(biq)Br<sub>2</sub>]Molecular formula: C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>PdBr<sub>2</sub>

Molecular weight: 524.48



27 mg (0.077 mmol) of PdBr<sub>2</sub> was dissolved in the smallest volume of acetonitrile (MeCN). To the solution, under stirring at room temperature, was added 20 mg (0.077 mmol) 4,4'-biquinazoline, that was also dissolved into the smallest volume of chloroform. Combining solutions immediately gave a precipitate. After 1h stirring, this was collected by filtration, washed with chloroform, ethyl ether and dried in vacuum. [Pd(biq)Br<sub>2</sub>] was isolated as an orange-yellow powder and is very slightly soluble in all common organic solvents. (Yield: 2.5 mg, 0.048 mmol, 61%).

**No NMR** – because of poor solubility

**MS (MALDI):** m/z 566 [M+2Na]<sup>+</sup> (80 %), 522 [M]<sup>+</sup> (95 %), 488 [M-Br+2Na]<sup>+</sup> (100 %), 366 [M-2Br+2H]<sup>+</sup> (35 %).

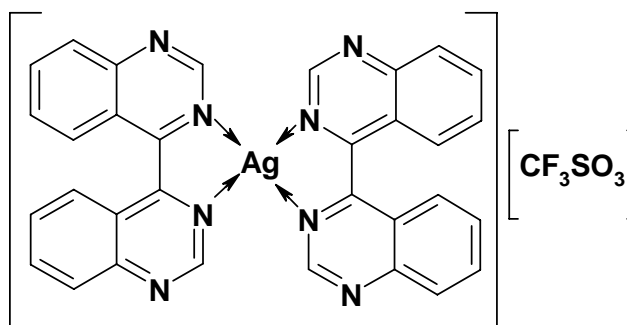
**Elemental Analysis:** Molecular formula: C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>PdBr<sub>2</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O; Found: C, 34.80; H, 2.26; N, 10.00 %. Calc.: C, 34.84; H, 2.37; N, 10.15 %.

**IR (solid, cm<sup>-1</sup>):** 3055 w, 1694 m, 1611 m, 1568 m, 1532 w, 1492 s, 1489 w, 1418 w, 1367 m, 1334 s, 1268 w, 1226 w, 1165 w, 1151 w, 1113 m, 1024 w, 980 w, 867 w, 828 w, 816 w, 760 s, 695 m, 651 s, 644 s, 608 s.

**Melting point:** still solid, at 390 °C.

8.4.15 [Ag(biq)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]Molecular formula: C<sub>33</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>SAg

Molecular weight: 773.49



AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (49.740 mg, 0.0968 mmol) was added to chloroform (3 ml). Under stirring at room temperature, to the suspension was added 4,4'-biquinazoline (100 mg, 0.387 mmol), which had previously been dissolved in the smallest volume of chloroform. The colour of the solution was changed immediately to a bright yellow, giving a precipitate. After 5 min stirring, this was collected by filtration, washed with chloroform (3 x 5 ml) and dried under high vacuum for 2 days. The compound is very slightly soluble in all common organic solvents. (Yield: 0.07 mmol, 52.4 mg, 70 %).

**No NMR** – because of poor solubility

**MS (MALDI):** m/z 627 (<sup>108</sup>Ag), 625(<sup>106</sup>Ag) [M-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>+2H]<sup>+</sup> (15 %), 517 (<sup>108</sup>Ag), 515 (<sup>106</sup>Ag) [M-L+H]<sup>+</sup> (20 %), 366 (<sup>106</sup>Ag), 368 (<sup>108</sup>Ag) [M-L-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup> (50 %), 258 [M-2L-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (100 %)

**Elemental Analysis:** Molecular formula: C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> · 2.7HCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>; Found: C, 36.40; H, 1.94; N, 9.66 %. Calc.: C, 36.38; H, 1.94; N, 9.50 %.

**IR (solid, cm<sup>-1</sup>):** 3078 b, 1612 m, 1568 m, 1542 m, 1492 m, 1373 m, 1334 m, 1274 m, 1242 m, 1222 m, 1184 m, 1163 m, 1149 m, 1097 w, 1026 s, 973 w, 891 w, 871 w, 819 w, 800 w, 765 s, 700 m, 667 w, 642 s, 624 m.

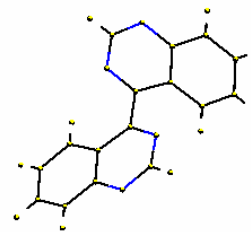
**Melting point:** still solid, at 390 °C.

## 8.5 References

- <sup>1</sup> J. A. Barth, *J. Prakt. Chem.*, **327**, 1985, 865.
- <sup>2</sup> J. A. Barth, *J. Prakt. Chem.*, **327**, 1985, 865.
- <sup>3</sup> W. L. F. Armarego, *J. Chem. Soc.*, 1962, 561.
- <sup>4</sup> J. D. Birchall, T. D. O'Donoghue, J. R. Wood, *Inorg. Chem. Acta*, **37**, 1979, 461.
- <sup>5</sup> I. P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 204.
- <sup>6</sup> Y. Naokazu, M. Yoshitaka, M. I. Takeko, *Chem. Lett.*, 2000, 1206.
- <sup>7</sup> G. J. Kubas, B. Monzyk and A. L. Crumbliss, *Inorg. Synth.*, **19**, 1923, 90.
- <sup>8</sup> Th. E. Müller, J. C. Green, D. M. P. Mingos, C. M. McPartlin, C. Whittingham, D. J. Williams, Th. M. Woodroffe, *J. Organomet. Chem.*, **551**, 1998, 313.
- <sup>9</sup> Th. E. Müller, J. C. Green, D. M. P. Mingos, C. M. McPartlin, C. Whittingham, D. J. Williams, Th. M. Woodroffe, *J. Organomet. Chem.*, **551**, 1998, 313.
- <sup>10</sup> A. G. M. Mostafa Hossain, T. Nagaoka and K. Ogura, *Electrochim. Acta*, **41**, 1996, 2773.
- <sup>11</sup> A. Sen, T. W. Lai and R. R. Thomas, *J. Organomet. Chem.*, **358**, 1988, 567.
- <sup>12</sup> D. Amarante, C. Cherian, C. Emmel, H. Y. Chen, S. Dayal, M. Koshy and E. G. Megehee, *Inorg. Chem. Acta*, **358**, 2005, 2231.
- <sup>13</sup> W. L. F. Armarego, R. E. Willele, *J. Chem. Soc.*, 1965, 1258.

## Anhang 1

## 4,4'-Biquinazolin

General parameters

empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	
formula weight	258.28	
temperature (K)	173	
wavelength (Å)	0.71073	
cryst system	Monoclinic	
space group	C 2	
unit cell dimensions (Å)	a	22.35400(10)
	b	3.9095(2)
	c	6.9210(3)
[deg]	α	90
	β	106.056(3)
	γ	90
crystal size (mm)	0.04x0.06x0.68	
volume (Å <sup>3</sup> )	581.25(4)	
Z	2	
density (calc) (gcm <sup>-3</sup> )	1.476	
crystal colour	colorless	
crystal description	needle	
abs coefficient (mm <sup>-1</sup> )	0.092	
F (000)	268	
theta range for data collection (deg)	3.063 to 28.496	
index ranges	h	-29 to 29
	k	-5 to 5
	l	-9 to 9
reflections collected	1475	
reflections for refinement	975	
parameters	92	
goodness of fit on F <sup>2</sup>	0884	
R1 (all data)	0.0369	
wR2 (all data)	0.0347	
R1 (ref)	0.0667	
wR2 (ref)	0.0438	

Atom coordinates

Atom	X	Y	Z	Ueq
C1	0.57364(10)	0.2806(6)	-0.2824(3)	0.0287
C2	0.63750(10)	0.0469(5)	-0.0013(3)	0.023
C3	0.69710(9)	-0.0699(6)	0.1070(3)	0.0254
C4	0.70552(9)	-0.2194(6)	0.2904(3)	0.0265
C5	0.65570(9)	-0.2572(5)	0.3753(3)	0.0252
C6	0.59746(9)	-0.1453(5)	0.2742(3)	0.0229
C7	0.58699(9)	0.0106(5)	0.0827(3)	0.0185
C8	0.52837(9)	0.1345(5)	-0.0372(3)	0.0207
N1	0.52147(8)	0.2636(5)	-0.2175(2)	0.0248
N2	0.63000(8)	0.1866(5)	-0.1877(2)	0.0265
H11	0.56745(10)	0.3733(6)	-0.4182(3)	0.0326
H31	0.73182(9)	-0.0440(6)	0.0497(3)	0.0295
H41	0.74676(9)	-0.3029(6)	0.3634(3)	0.0283
H51	0.66262(9)	-0.3713(5)	0.5056(3)	0.0278
H61	0.56221(9)	-0.1731(5)	0.3320(3)	0.0252
C1	0.0342(13)	0.0213(10)	0.0016(10)	0.0096(8)
C2	0.0198(10)	0.0238(10)	-0.0037(9)	0.0062(9)
C3	0.0260(11)	0.0325(12)	-0.0012(9)	0.0086(9)
C4	0.0261(11)	0.0318(11)	-0.0052(10)	-0.0003(8)
C5	0.0237(11)	0.0204(11)	0.0025(9)	0.0002(8)
C6	0.0247(11)	0.0231(10)	-0.0014(9)	0.0075(8)
C7	0.0179(10)	0.0177(8)	-0.0022(8)	0.0048(7)
C8	0.0207(10)	0.0194(9)	-0.0038(8)	0.0039(8)
N1	0.0283(10)	0.0198(8)	0.0013(8)	0.0058(7)
N2	0.0332(12)	0.0237(8)	0.0008(8)	0.0108(7)

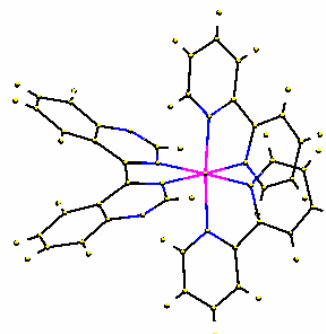
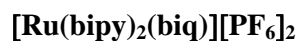
Bond lengths

Bond		A
C1	N1	1.363(3)
C1	N2	1.302(3)
C2	C3	1.412(3)
C2	C7	1.413(2)
C2	N2	1.368(2)
C3	C4	1.362(3)
C4	C5	1.403(3)
C5	C6	1.368(3)
C6	C7	1.418(3)
C7	C8	1.428(3)
C8	C8	1.495(4)
C8	N1	1.315(3)

**Bond angles**

<b>Angle</b>			<b>Deg(°)</b>
N1	C1	N2	128.15(19)
C3	C2	C7	119.56(17)
C3	C2	N2	118.77(19)
C7	C2	N2	121.66(17)
C2	C3	C4	120.02(19)
C3	C4	C5	120.94(18)
C4	C5	C6	120.36(19)
C5	C6	C7	120.21(19)
C6	C7	C2	118.92(17)
C6	C7	C8	125.22(18)
C2	C7	C8	115.86(16)
C8	C8	C7	122.0(2)
C8	C8	N1	116.0(2)
C7	C8	N1	121.99(18)
C1	N1	C8	116.44(17)
C2	N2	C1	115.87(18)

## Anhang 2

General parameters

empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> RuP <sub>2</sub> F <sub>12</sub>	
formula weight	963.65	
temperature (K)	173	
wavelength (Å)	0.71073	
cryst system	Cubic	
space group	I 41 3 2	
unit cell dimensions (Å)	a	30.143(2)
	b	30.143(2)
	c	30.143(2)
[deg]	α	90
	β	90
	γ	90
crystal size (mm)	0.30x0.32x0.36	
volume (Å <sup>3</sup> )	27387.4	
Z	24	
density (calc) (gcm <sup>-3</sup> )	1.466	
crystal colour	purple	
crystal description	block	
abs coefficient (mm <sup>-1</sup> )	0.503	
F (000)	12136.328	
theta range for data collection (deg)	4.17 to 28.04	
index ranges	h	-39 to 39
	k	-39 to 39
	l	-35 to 35
reflections collected	109941	
reflections for refinement	5543	
parameters	349	
goodness of fit on F <sup>2</sup>	1.0397	
R1 (all data)	0.0546	
wR2 (all data)	0.0602	

Atom coordinates

Atom	X	Y	Z	Ueq
RU1	0.223943(16)	0	0.75	0.0377
N1	0.27450(13)	0.00503(16)	0.70467(11)	0.0412
N2	0.22752(14)	0.06745(16)	0.74220(13)	0.0444
N3	0.17043(14)	0.00455(19)	0.70816(15)	0.0491
N4	0.1428(3)	0.0304(3)	0.6395(2)	0.0969
N5	0.0655(15)	0.1916(11)	0.6981(13)	0.2377
N6	-0.0752(17)	-0.2055(18)	0.8456(7)	0.1431
N7	-0.0840(8)	-0.1660(8)	0.875	0.1523
C1	0.29837(18)	-0.0275(2)	0.68840(17)	0.0495
C2	0.3333(2)	-0.0224(2)	0.65982(19)	0.0518
C3	0.3438(2)	0.0203(3)	0.64681(19)	0.0539
C4	0.31984(19)	0.0549(2)	0.66313(18)	0.0526
C5	0.28530(16)	0.04724(19)	0.69293(15)	0.0428
C6	0.25848(16)	0.08238(19)	0.71348(16)	0.0419
C7	0.2631(2)	0.1274(2)	0.70434(19)	0.0566
C8	0.2354(2)	0.1572(2)	0.7248(2)	0.0598
C9	0.2034(2)	0.1423(2)	0.7537(2)	0.0615
C10	0.2006(2)	0.0969(2)	0.7621(2)	0.0547
C11	0.1728(3)	0.0156(3)	0.6640(2)	0.0649
C12	0.1029(3)	0.0399(3)	0.6602(3)	0.1132
C13	0.0716(4)	0.0628(5)	0.6352(4)	0.1694
C14	0.0319(4)	0.0730(6)	0.6560(4)	0.2023
C15	0.0258(4)	0.0673(6)	0.7012(4)	0.1872
C16	0.0567(3)	0.0445(5)	0.7263(4)	0.1458
C17	0.0956(2)	0.0297(3)	0.7050(3)	0.1025
C18	0.13074(17)	0.0080(2)	0.7270(2)	0.0649
C19	0.1363(16)	0.2252(12)	0.7302(14)	0.2288
C20	0.0935(15)	0.2088(12)	0.7137(14)	0.2316
C21	-0.0584(8)	-0.1916(8)	0.875	0.1332
C22	-0.0293(18)	-0.1675(19)	0.910(1)	0.1282
C23	-0.0276(14)	-0.2286(15)	0.8618(13)	0.1434
P1	0.09130(5)	-0.125	0.65870(5)	0.0643
P2	0.32256(4)	0.17744(4)	0.82256(4)	0.0348
F1	0.35262(13)	0.14738(13)	0.85262(13)	0.1173
F2	0.29257(12)	0.20743(12)	0.79257(12)	0.0916
F3	0.3743(2)	0.1808(5)	0.8217(5)	0.066
F4	0.2713(2)	0.1681(5)	0.8289(5)	0.0681
F5	0.3186(6)	0.2128(6)	0.8607(5)	0.0852
F6	0.3174(6)	0.1346(4)	0.7933(7)	0.0835
F21	0.14316(13)	-0.13762(16)	0.65672(13)	0.0713
F22	0.0908(2)	-0.1384(4)	0.70932(17)	0.1397
F23	0.1058(2)	-0.0755(2)	0.6706(2)	0.1205
CL1	0.2032(4)	0.2968(4)	0.7032(4)	0.2913
H11	0.29075(18)	-0.0572(2)	0.69716(17)	0.0595



<b>H21</b>	0.3499(2)	-0.0474(2)	0.64925(19)	0.062
<b>H31</b>	0.3678(2)	0.0254(3)	0.62648(19)	0.0646
<b>H41</b>	0.32672(19)	0.0846(2)	0.65408(18)	0.0631
<b>H71</b>	0.2855(2)	0.1375(2)	0.68403(19)	0.0681
<b>H81</b>	0.2382(2)	0.1883(2)	0.7188(2)	0.0717
<b>H91</b>	0.1835(2)	0.1627(2)	0.7678(2)	0.0741
<b>H101</b>	0.1787(2)	0.0864(2)	0.7828(2)	0.0658
<b>H111</b>	0.2011(3)	0.0113(3)	0.6501(2)	0.0779
<b>H131</b>	0.0771(4)	0.0711(5)	0.6050(4)	0.2038
<b>H141</b>	0.0078(4)	0.0844(6)	0.6385(4)	0.2427
<b>H151</b>	-0.0002(4)	0.0794(6)	0.7153(4)	0.2241
<b>H161</b>	0.0518(3)	0.0388(5)	0.7572(4)	0.1748
<b>H191</b>	0.1315(16)	0.2509(12)	0.7483(14)	0.2739
<b>H192</b>	0.1505(16)	0.2025(12)	0.7474(14)	0.2739
<b>H193</b>	0.1549(16)	0.2330(12)	0.7055(14)	0.2739
<b>H221</b>	-0.0392(18)	-0.1756(19)	0.939(1)	0.1536
<b>H222</b>	0.0011(18)	-0.1760(19)	0.906(1)	0.1536
<b>H223</b>	-0.0321(18)	-0.1360(19)	0.906(1)	0.1536
<b>H231</b>	-0.0081(14)	-0.2354(15)	0.8861(13)	0.1717
<b>H232</b>	-0.0449(14)	-0.2543(15)	0.8545(13)	0.1717
<b>H233</b>	-0.0104(14)	-0.2198(15)	0.8365(13)	0.1717
<b>Ru1</b>	0.0585(3)	0.0246(2)	-0.0096(2)	0
<b>N1</b>	0.062(3)	0.0262(14)	-0.0060(17)	-0.0029(14)
<b>N2</b>	0.066(3)	0.032(2)	-0.0134(17)	-0.0099(16)
<b>N3</b>	0.071(3)	0.038(2)	-0.016(2)	-0.0079(17)
<b>N4</b>	0.103(5)	0.061(4)	-0.030(4)	-0.058(4)
<b>N5</b>	0.118(18)	0.18(2)	0.005(16)	0.08(3)
<b>N6</b>	0.173(14)	0.09(1)	-0.020(9)	-0.022(9)
<b>N7</b>	0.173(12)	0.11(1)	-0.023(6)	-0.023(6)
<b>C1</b>	0.071(4)	0.037(2)	-0.003(2)	0.003(2)
<b>C2</b>	0.066(4)	0.039(3)	-0.014(3)	0.007(2)
<b>C3</b>	0.082(4)	0.037(3)	0.001(3)	0.013(2)
<b>C4</b>	0.074(4)	0.040(3)	0.004(3)	0.004(2)
<b>C5</b>	0.064(3)	0.029(2)	-0.004(2)	-0.0054(17)
<b>C6</b>	0.061(3)	0.030(2)	-0.010(2)	-0.0085(17)
<b>C7</b>	0.068(4)	0.046(3)	-0.009(3)	-0.013(2)
<b>C8</b>	0.060(3)	0.059(4)	-0.008(3)	-0.016(3)
<b>C9</b>	0.071(4)	0.057(3)	-0.019(3)	-0.010(3)
<b>C10</b>	0.071(4)	0.048(3)	-0.015(3)	-0.009(2)
<b>C11</b>	0.084(5)	0.040(3)	-0.020(3)	-0.014(3)
<b>C12</b>	0.127(7)	0.103(5)	-0.070(5)	-0.074(5)
<b>C13</b>	0.198(11)	0.127(8)	-0.099(8)	-0.110(7)
<b>C14</b>	0.261(14)	0.173(9)	-0.13(1)	-0.126(8)
<b>C15</b>	0.264(14)	0.19(1)	-0.15(1)	-0.075(7)
<b>C16</b>	0.235(12)	0.135(8)	-0.110(8)	-0.053(5)
<b>C17</b>	0.142(7)	0.102(5)	-0.083(5)	-0.048(4)
<b>C18</b>	0.093(5)	0.068(3)	-0.048(4)	-0.011(2)

<b>C19</b>	0.103(18)	0.17(2)	0.003(16)	0.09(3)
<b>C20</b>	0.109(18)	0.17(2)	0.006(16)	0.09(3)
<b>C21</b>	0.16(1)	0.085(7)	-0.024(4)	-0.024(4)
<b>C22</b>	0.152(13)	0.08(1)	-0.020(9)	-0.023(9)
<b>C23</b>	0.166(14)	0.095(11)	-0.029(9)	-0.022(9)
<b>P1</b>	0.101(2)	0.0461(6)	-0.0135(9)	0.0037(9)
<b>P2</b>	0.0348(4)	0.0348(4)	0.0005(5)	-0.0005(5)
<b>F1</b>	0.117(3)	0.117(3)	0.027(3)	-0.027(3)
<b>F2</b>	0.092(2)	0.092(2)	0.015(2)	-0.015(2)
<b>F3</b>	0.074(6)	0.090(7)	-0.030(6)	0.009(5)
<b>F4</b>	0.075(6)	0.109(7)	-0.037(6)	0.004(4)
<b>F5</b>	0.089(7)	0.082(7)	-0.040(6)	-0.028(6)
<b>F6</b>	0.059(6)	0.115(8)	-0.031(6)	-0.028(7)
<b>F21</b>	0.099(3)	0.0546(19)	-0.0090(19)	-0.0055(18)
<b>F22</b>	0.26(1)	0.051(2)	0.016(4)	0.010(3)
<b>F23</b>	0.117(5)	0.124(5)	-0.070(4)	-0.015(4)
<b>Cl1</b>	0.291(17)	0.291(17)	0.085(12)	-0.085(12)

**Bond lengths**

<b>Bond</b>		<b>A</b>
Ru1	N1	2.052(4)
Ru1	N1	2.052(4)
Ru1	N2	2.049(5)
Ru1	N2	2.049(5)
Ru1	N3	2.052(4)
Ru1	N3	2.052(4)
N1	C1	1.312(7)
N1	C5	1.360(8)
N2	C6	1.350(7)
N2	C10	1.345(8)
N3	C11	1.375(8)
N3	C18	1.328(7)
N4	C11	1.25(1)
N4	C12	1.385(14)
N5	C20	1.10(1)
N6	N7	1.51(5)
N6	C21	1.10(1)
N6	C22	0.53(4)
N6	C23	1.67(7)
N7	C21	1.09(1)
C1	C2	1.370(8)
C2	C3	1.38(1)
C3	C4	1.36(1)
C4	C5	1.394(7)
C5	C6	1.470(7)

C6	C7	1.391(9)
C7	C8	1.374(9)
C8	C9	1.375(11)
C9	C10	1.39(1)
C12	C13	1.390(8)
C12	C17	1.402(8)
C13	C14	1.385(9)
C14	C15	1.386(9)
C15	C16	1.383(9)
C16	C17	1.409(8)
C17	C18	1.410(7)
C18	C18	1.471(15)
C19	C20	1.468(19)
C21	C22	1.552(16)
C21	C22	1.552(16)
C21	C23	1.503(19)
C21	C23	1.503(19)
C23	C23	0.84(6)
P1	F21	1.610(4)
P1	F21	1.610(4)
P1	F22	1.579(6)
P1	F22	1.579(6)
P1	F23	1.596(6)
P1	F23	1.596(6)
P2	F1	1.569(7)
P2	F2	1.566(6)
P2	F3	1.563(7)
P2	F3	1.562(7)
P2	F3	1.562(7)
P2	F4	1.583(7)
P2	F4	1.583(7)
P2	F4	1.583(7)
P2	F5	1.570(8)
P2	F5	1.570(8)
P2	F5	1.571(8)
P2	F6	1.571(8)
P2	F6	1.571(8)
P2	F6	1.571(8)
F1	F3	1.521(16)
F1	F3	1.521(16)
F1	F3	1.521(16)
F3	F5	1.12(2)
F3	F6	0.834(19)
F4	F5	1.04(2)
F4	F6	1.36(2)
F5	F6	1.19(3)

Bond angles

Angle			Deg(°)
N1	Ru1	N1	84.1(2)
N1	Ru1	N2	79.12(18)
N1	Ru1	N2	96.35(18)
N1	Ru1	N2	96.35(18)
N1	Ru1	N2	79.12(18)
N2	Ru1	N2	174.0(2)
N1	Ru1	N3	99.76(16)
N1	Ru1	N3	176.13(17)
N2	Ru1	N3	84.53(19)
N2	Ru1	N3	100.26(19)
N1	Ru1	N3	176.13(17)
N1	Ru1	N3	99.76(16)
N2	Ru1	N3	100.26(19)
N2	Ru1	N3	84.53(19)
N3	Ru1	N3	76.4(3)
Ru1	N1	C1	126.9(4)
Ru1	N1	C5	114.8(3)
C1	N1	C5	118.1(5)
Ru1	N2	C6	116.1(4)
Ru1	N2	C10	124.9(4)
C6	N2	C10	118.9(5)
Ru1	N3	C11	124.8(4)
Ru1	N3	C18	116.8(4)
C11	N3	C18	116.2(5)
C11	N4	C12	115.9(8)
N7	N6	C21	46.3(19)
N7	N6	C22	142.2(100)
C21	N6	C22	139.9(83)
N7	N6	C23	107.9(13)
C21	N6	C23	61.7(27)
C22	N6	C23	94.9(124)
N6	N7	N6	94.1(39)
N6	N7	C21	47.0(20)
N6	N7	C21	47.0(20)
N1	C1	C2	124.8(6)
C1	C2	C3	117.5(6)
C2	C3	C4	119.3(5)
C3	C4	C5	120.1(6)
N1	C5	C4	120.1(5)
N1	C5	C6	115.6(4)
C4	C5	C6	124.3(5)
N2	C6	C5	114.2(5)
N2	C6	C7	121.5(5)
C5	C6	C7	124.3(5)
C6	C7	C8	119.2(6)
C7	C8	C9	119.8(6)

C8	C9	C10	118.6(6)
N2	C10	C9	121.9(6)
N3	C11	N4	128.4(8)
N4	C12	C13	116.7(10)
N4	C12	C17	121.6(6)
C13	C12	C17	121.6(10)
C12	C13	C14	116.9(12)
C13	C14	C15	122.1(11)
C14	C15	C16	120.6(10)
C15	C16	C17	118.0(10)
C12	C17	C16	120.0(8)
C12	C17	C18	115.8(6)
C16	C17	C18	123.9(8)
N3	C18	C17	120.9(7)
N3	C18	C18	112.2(4)
C17	C18	C18	126.6(5)
N5	C20	C19	168.7(18)
N6	C21	N6	173.3(77)
N6	C21	N7	86.6(38)
N6	C21	N7	86.6(38)
N6	C21	C22	169.4(17)
N6	C21	C22	12.8(32)
N7	C21	C22	93.9(29)
N6	C21	C22	12.8(32)
N6	C21	C22	169.4(17)
N7	C21	C22	93.9(29)
C22	C21	C22	172.2(58)
N6	C21	C23	78.0(38)
N6	C21	C23	108.7(41)
N7	C21	C23	163.8(13)
C22	C21	C23	100.3(32)
C22	C21	C23	72.0(31)
N6	C21	C23	108.7(41)
N6	C21	C23	78.0(38)
N7	C21	C23	163.8(13)
C22	C21	C23	72.0(31)
C22	C21	C23	100.3(32)
C23	C21	C23	32.4(25)
N6	C22	C21	27.3(52)
N6	C23	C21	40.3(13)
N6	C23	C23	112.1(27)
C21	C23	C23	73.8(13)
F21	P1	F21	89.1(3)
F21	P1	F22	89.1(3)
F21	P1	F22	178.0(4)
F21	P1	F22	178.0(4)
F21	P1	F22	89.1(3)
F22	P1	F22	92.8(6)
F21	P1	F23	87.9(3)
F21	P1	F23	89.2(4)

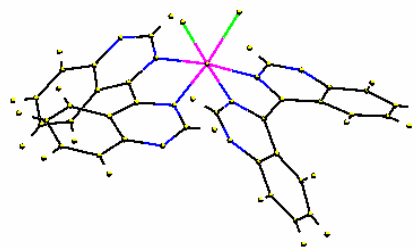
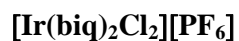
F22	P1	F23	91.5(5)
F22	P1	F23	91.3(5)
F21	P1	F23	89.2(4)
F21	P1	F23	87.9(3)
F22	P1	F23	91.3(5)
F22	P1	F23	91.5(5)
F23	P1	F23	176.0(6)
F1	P2	F2	179.993
F1	P2	F3	58.1(7)
F2	P2	F3	121.9(7)
F1	P2	F3	58.1(7)
F2	P2	F3	121.9(7)
F3	P2	F3	94.7(9)
F1	P2	F3	58.1(7)
F2	P2	F3	121.9(7)
F3	P2	F3	94.7(9)
F3	P2	F3	94.7(9)
F1	P2	F4	113.0(6)
F2	P2	F4	67.0(6)
F3	P2	F4	171.2(9)
F3	P2	F4	79.6(7)
F3	P2	F4	79.2(7)
F1	P2	F4	113.0(6)
F2	P2	F4	67.0(6)
F3	P2	F4	79.2(7)
F3	P2	F4	171.2(9)
F3	P2	F4	79.6(7)
F1	P2	F4	113.0(6)
F2	P2	F4	67.0(6)
F3	P2	F4	79.6(7)
F3	P2	F4	79.2(7)
F3	P2	F4	171.2(9)
F1	P2	F5	90.8(6)
F2	P2	F5	89.2(6)
F3	P2	F5	92.6(8)
F3	P2	F5	41.7(9)
F3	P2	F5	136.3(10)
F1	P2	F5	90.8(6)
F2	P2	F5	89.2(6)
F3	P2	F5	136.3(10)
F3	P2	F5	92.6(8)
F3	P2	F5	41.7(9)
F1	P2	F5	90.8(6)
F2	P2	F5	89.2(6)
F3	P2	F5	41.7(9)
F3	P2	F5	136.3(10)
F3	P2	F5	92.6(8)
F1	P2	F6	84.7(6)
F2	P2	F6	95.3(6)
F3	P2	F6	98.2(8)

F3	P2	F6	124.6(11)
F3	P2	F6	30.9(7)
F1	P2	F6	84.7(6)
F2	P2	F6	95.3(6)
F3	P2	F6	30.9(7)
F3	P2	F6	98.2(8)
F3	P2	F6	124.6(11)
F1	P2	F6	84.7(6)
F2	P2	F6	95.3(6)
F3	P2	F6	124.6(11)
F3	P2	F6	30.9(7)
F3	P2	F6	98.2(8)
F4	P2	F4	105.7(7)
F4	P2	F4	105.7(7)
F4	P2	F4	105.7(7)
F4	P2	F5	87.6(7)
F4	P2	F5	144.0(10)
F4	P2	F5	38.4(8)
F4	P2	F5	38.4(8)
F4	P2	F5	87.6(7)
F4	P2	F5	144.0(10)
F5	P2	F5	119.98(3)
F4	P2	F5	144.0(10)
F4	P2	F5	38.4(8)
F4	P2	F5	87.6(7)
F5	P2	F5	119.98(3)
F5	P2	F5	119.98(3)
F4	P2	F6	79.9(8)
F4	P2	F6	51.0(10)
F4	P2	F6	156.1(9)
F5	P2	F6	163.7(11)
F5	P2	F6	44.7(10)
F4	P2	F6	156.1(9)
F4	P2	F6	79.9(8)
F4	P2	F6	51.0(10)
F5	P2	F6	75.8(10)
F5	P2	F6	163.7(11)
F4	P2	F6	51.0(10)
F4	P2	F6	156.1(9)
F4	P2	F6	79.9(8)
F5	P2	F6	44.7(10)
F5	P2	F6	75.8(10)
F5	P2	F6	75.8(10)
F5	P2	F6	44.7(10)
F6	P2	F6	119.1(2)
F5	P2	F6	163.7(11)
F6	P2	F6	119.1(2)
F6	P2	F6	119.1(2)
P2	F1	F3	60.7(5)
P2	F1	F3	60.7(5)

F3	F1	F3	98.1(6)
P2	F1	F3	60.7(5)
F3	F1	F3	98.1(6)
F3	F1	F3	98.1(6)
P2	F3	F1	61.2(5)
P2	F3	F5	69.5(7)
F1	F3	F5	115.0(11)
P2	F3	F6	75.1(8)
F1	F3	F6	125.2(15)
F5	F3	F6	74.0(20)
P2	F4	F5	70.2(7)
P2	F4	F6	64.1(6)
F5	F4	F6	106.6(13)
P2	F5	F3	68.8(7)
P2	F5	F4	71.4(7)
F3	F5	F4	137.1(12)
P2	F5	F6	67.7(7)
F3	F5	F6	42.2(13)
F4	F5	F6	130.0(14)
P2	F6	F3	74.0(8)
P2	F6	F4	64.9(6)
F3	F6	F4	131.9(15)
P2	F6	F5	67.6(7)
F3	F6	F5	63.8(20)
F4	F6	F5	117.4(13)



## Anhang 3

General parameters

empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> IrN <sub>8</sub> F <sub>6</sub> P	
formula weight	965.70	
temperature (K)	173	
wavelength (Å)	0.71073	
cryst system	Monoclinic	
space group	P 21/n	
unit cell dimensions (Å)	a	9.68460(10)
	b	13.3444(2)
	c	26.4981(3)
[deg]	α	90
	β	91.8802(5)
	γ	90
crystal size (mm)	0.15x0.18x0.22	
volume (Å <sup>3</sup> )	3422.64(7)	
Z	4	
density (calc) (gcm <sup>-3</sup> )	1.874	
crystal colour	dark purple	
crystal description	plate	
abs coefficient (mm <sup>-1</sup> )	4.179	
F (000)	1880	
theta range for data collection (deg)	1.538 to 27.535	
index ranges	h	-12 to 12
	k	-17 to 17
	l	-34 to 34
reflections collected	30325	
reflections for refinement	5359	
parameters	478	
goodness of fit on F <sup>2</sup>	1.0050	
R1 (all data)	0.0658	
wR2 (all data)	0.0349	
R1 (ref)	0.0412	
wR2 (ref)	0.0313	

Atom coordinates

Atom	X	Y	Z	Ueq
C1	0.7502(6)	0.3345(4)	0.13062(19)	0.0339
C2	0.7110(6)	0.4962(4)	0.1541(2)	0.0351
C3	0.7572(6)	0.5820(4)	0.1797(2)	0.0392
C4	0.6925(7)	0.6711(4)	0.1714(2)	0.0466
C5	0.5787(6)	0.6790(4)	0.1370(2)	0.0434
C6	0.5260(6)	0.5955(4)	0.1132(2)	0.0372
C7	0.5889(6)	0.5008(4)	0.1225(2)	0.031
C8	0.5481(6)	0.4097(4)	0.0995(2)	0.0315
C9	0.4172(6)	0.3897(4)	0.07124(19)	0.0312
C10	0.2854(6)	0.4295(4)	0.0818(2)	0.0339
C11	0.2571(7)	0.4882(4)	0.1252(2)	0.0439
C12	0.1278(7)	0.5268(5)	0.1299(3)	0.0527
C13	0.0234(7)	0.5095(5)	0.0934(3)	0.0533
C14	0.0445(7)	0.4478(4)	0.0535(3)	0.0471
C15	0.1757(6)	0.4057(4)	0.0470(2)	0.0372
C16	0.3149(6)	0.2990(4)	0.0047(2)	0.0399
C17	0.9074(6)	0.1682(4)	0.0413(2)	0.0367
C18	0.9873(6)	0.0155(4)	0.0653(2)	0.0389
C19	1.0970(6)	-0.0544(5)	0.0675(2)	0.0465
C20	1.0728(7)	-0.1511(4)	0.0816(2)	0.05
C21	0.9370(7)	-0.1816(4)	0.0929(2)	0.0475
C22	0.8297(7)	-0.1151(4)	0.0928(2)	0.0411
C23	0.8542(6)	-0.0136(4)	0.0810(2)	0.036
C24	0.7541(6)	0.0637(4)	0.08077(19)	0.0332
C25	0.6172(6)	0.0597(3)	0.1047(2)	0.032
C26	0.5826(6)	0.0020(4)	0.1469(2)	0.0345
C27	0.6755(7)	-0.0438(4)	0.1811(2)	0.0416
C28	0.6270(7)	-0.0953(4)	0.2219(2)	0.0472
C29	0.4851(8)	-0.1074(4)	0.2282(2)	0.0542
C30	0.3911(8)	-0.0626(4)	0.1960(2)	0.0508
C31	0.4369(6)	-0.0027(4)	0.1562(2)	0.0398
C32	0.3903(6)	0.1159(4)	0.0968(2)	0.0408
C33	1.0159(8)	0.1293(5)	0.2007(3)	0.0568
C34	1.1065(8)	0.1030(6)	0.2420(3)	0.0708
N1	0.6349(4)	0.3317(3)	0.10017(16)	0.0307
N2	0.7867(5)	0.4105(3)	0.15889(17)	0.0357
N3	0.1943(5)	0.3418(3)	0.00771(19)	0.0427
N4	0.4276(5)	0.3193(3)	0.03560(16)	0.0348
N5	0.7770(4)	0.1494(3)	0.05599(15)	0.0276
N6	1.0138(5)	0.1099(4)	0.04746(19)	0.0432
N7	0.3430(5)	0.0523(3)	0.1293(2)	0.0439
N8	0.5235(5)	0.1236(3)	0.08407(16)	0.0313
F1	0.5064(6)	0.3841(3)	0.2169(2)	0.0944

<b>F2</b>	0.4359(6)	0.1634(4)	0.2512(2)	0.0996
<b>F3</b>	0.3220(6)	0.3085(4)	0.2470(3)	0.1174
<b>F4</b>	0.6214(5)	0.2386(4)	0.2231(3)	0.1087
<b>F5</b>	0.4281(7)	0.2520(5)	0.1785(2)	0.1194
<b>F6</b>	0.5227(9)	0.2966(6)	0.2889(2)	0.1515
<b>Ir1</b>	0.60476(2)	0.234944(13)	0.041003(7)	0.0291
<b>Cl2</b>	0.71473(15)	0.35828(10)	-0.00625(5)	0.0392
<b>Cl1</b>	0.55939(15)	0.13791(10)	-0.03179(5)	0.0396
<b>P1</b>	0.46837(17)	0.27442(13)	0.23536(6)	0.0464
<b>N9</b>	0.9424(11)	0.1479(6)	0.1690(3)	0.1081
<b>H11</b>	0.8107	0.2738	0.1314	0.0445
<b>H31</b>	0.8377	0.5781	0.2043	0.0492
<b>H41</b>	0.727	0.7319	0.1899	0.0557
<b>H51</b>	0.5358	0.7459	0.1299	0.0497
<b>H61</b>	0.4434	0.6011	0.0897	0.0471
<b>H111</b>	0.3302	0.5004	0.152	0.0575
<b>H121</b>	0.1075	0.5683	0.1602	0.0665
<b>H131</b>	-0.0689	0.5421	0.0967	0.0684
<b>H141</b>	-0.0324	0.4324	0.0286	0.0553
<b>H161</b>	0.3262	0.2494	-0.0232	0.0511
<b>H171</b>	0.9234	0.2335	0.0238	0.0459
<b>H191</b>	1.1922	-0.0326	0.0589	0.0568
<b>H201</b>	1.1509	-0.2001	0.0835	0.0586
<b>H211</b>	0.9183	-0.2532	0.1015	0.0573
<b>H221</b>	0.7343	-0.1376	0.1007	0.0521
<b>H271</b>	0.7772	-0.0397	0.1761	0.0539
<b>H281</b>	0.6931	-0.1253	0.2474	0.0519
<b>H291</b>	0.4516	-0.1488	0.2567	0.0662
<b>H301</b>	0.29	-0.0728	0.2006	0.0598
<b>H321</b>	0.3227	0.1636	0.0806	0.0506
<b>H341</b>	1.2041	0.1201	0.2342	0.0822
<b>H342</b>	1.0778	0.1421	0.2721	0.0822
<b>H343</b>	1.0995	0.0297	0.2493	0.0822
<b>C1</b>	0.034(3)	0.029(3)	0.000(2)	-0.008(2)
<b>C2</b>	0.032(3)	0.034(3)	-0.002(2)	0.000(2)
<b>C3</b>	0.039(3)	0.038(3)	-0.009(2)	-0.002(3)
<b>C4</b>	0.033(3)	0.051(4)	-0.006(2)	-0.007(3)
<b>C5</b>	0.023(3)	0.054(4)	-0.001(2)	-0.006(3)
<b>C6</b>	0.037(3)	0.031(3)	0.000(2)	-0.001(2)
<b>C7</b>	0.028(2)	0.030(3)	0.0010(19)	-0.001(2)
<b>C8</b>	0.028(3)	0.028(3)	0.003(2)	-0.004(2)
<b>C9</b>	0.028(2)	0.029(3)	0.0061(19)	-0.003(2)
<b>C10</b>	0.026(2)	0.039(3)	0.005(2)	0.001(2)
<b>C11</b>	0.043(3)	0.043(3)	0.004(2)	0.008(3)
<b>C12</b>	0.058(4)	0.053(4)	-0.002(3)	0.009(3)
<b>C13</b>	0.051(4)	0.072(5)	0.011(3)	0.012(3)

<b>C14</b>	0.041(3)	0.061(4)	0.010(3)	-0.001(3)
<b>C15</b>	0.032(3)	0.046(3)	0.007(2)	-0.003(2)
<b>C16</b>	0.039(3)	0.036(3)	-0.002(2)	-0.013(2)
<b>C17</b>	0.034(3)	0.036(3)	-0.002(2)	-0.002(2)
<b>C18</b>	0.038(3)	0.037(3)	-0.007(2)	-0.011(3)
<b>C19</b>	0.050(4)	0.052(4)	-0.010(3)	-0.006(3)
<b>C20</b>	0.042(3)	0.052(4)	-0.006(3)	-0.010(3)
<b>C21</b>	0.027(3)	0.044(3)	-0.003(2)	-0.006(3)
<b>C22</b>	0.037(3)	0.032(3)	-0.003(2)	-0.003(3)
<b>C23</b>	0.029(3)	0.033(3)	-0.006(2)	-0.008(2)
<b>C24</b>	0.036(3)	0.027(2)	-0.004(2)	-0.003(2)
<b>C25</b>	0.020(2)	0.035(3)	-0.0059(19)	-0.001(2)
<b>C26</b>	0.024(2)	0.034(3)	-0.005(2)	0.002(2)
<b>C27</b>	0.035(3)	0.034(3)	-0.001(2)	0.000(3)
<b>C28</b>	0.036(3)	0.033(3)	-0.003(2)	0.001(3)
<b>C29</b>	0.033(3)	0.043(4)	0.005(3)	0.018(3)
<b>C30</b>	0.033(3)	0.055(4)	0.003(3)	0.022(3)
<b>C31</b>	0.028(3)	0.040(3)	0.000(2)	0.004(3)
<b>C32</b>	0.033(3)	0.054(4)	-0.001(2)	0.002(3)
<b>C33</b>	0.048(4)	0.051(4)	-0.003(3)	-0.006(3)
<b>C34</b>	0.073(5)	0.075(5)	0.005(4)	-0.006(4)
<b>N1</b>	0.025(2)	0.029(2)	0.0010(16)	-0.0045(18)
<b>N2</b>	0.030(2)	0.034(2)	-0.0005(18)	-0.0094(19)
<b>N3</b>	0.040(2)	0.052(3)	0.003(2)	-0.013(2)
<b>N4</b>	0.025(2)	0.035(2)	0.0042(17)	-0.007(2)
<b>N5</b>	0.025(2)	0.028(2)	-0.0018(16)	-0.0036(16)
<b>N6</b>	0.045(3)	0.045(3)	0.001(2)	-0.003(2)
<b>N7</b>	0.036(2)	0.052(3)	0.003(2)	0.004(2)
<b>N8</b>	0.025(2)	0.035(2)	0.0022(17)	0.0007(19)
<b>F1</b>	0.056(3)	0.111(4)	0.016(3)	0.028(3)
<b>F2</b>	0.070(3)	0.147(5)	0.035(3)	0.019(3)
<b>F3</b>	0.105(4)	0.180(7)	0.016(4)	0.056(4)
<b>F4</b>	0.105(4)	0.150(5)	0.045(4)	0.023(3)
<b>F5</b>	0.131(5)	0.064(3)	-0.028(3)	-0.016(3)
<b>F6</b>	0.178(7)	0.075(4)	-0.022(4)	-0.048(4)
<b>Ir1</b>	0.02430(9)	0.02871(9)	-0.00001(9)	-0.00491(6)
<b>Cl2</b>	0.0372(7)	0.0380(7)	0.0094(5)	-0.0055(6)
<b>Cl1</b>	0.0375(7)	0.0363(7)	-0.0098(5)	-0.0043(6)
<b>P1</b>	0.0454(8)	0.0412(8)	0.0010(7)	-0.0011(6)
<b>N9</b>	0.075(5)	0.088(6)	-0.013(4)	-0.060(6)

Bond lengths

Bindung		A
C1	N1	1.356(6)
C1	N2	1.303(7)
C2	C3	1.397(7)
C2	C7	1.428(7)
C2	N2	1.362(7)
C3	C4	1.359(8)
C4	C5	1.411(8)
C5	C6	1.371(8)
C6	C7	1.420(7)
C7	C8	1.411(7)
C8	C9	1.476(7)
C8	N1	1.337(7)
C9	C10	1.418(7)
C9	N4	1.339(7)
C10	C11	1.426(8)
C10	C15	1.419(7)
C11	C12	1.364(9)
C12	C13	1.395(10)
C13	C14	1.361(10)
C14	C15	1.406(8)
C15	N3	1.363(8)
C16	N3	1.305(7)
C16	N4	1.370(7)
C17	N5	1.358(7)
C17	N6	1.297(7)
C18	C19	1.414(8)
C18	C23	1.421(8)
C18	N6	1.374(7)
C19	C20	1.366(9)
C20	C21	1.418(10)
C21	C22	1.366(8)
C22	C23	1.411(8)
C23	C24	1.416(7)
C24	C25	1.489(8)
C24	N5	1.341(6)
C25	C26	1.407(8)
C25	N8	1.348(7)
C26	C27	1.397(8)
C26	C31	1.441(8)
C27	C28	1.376(9)
C28	C29	1.400(10)
C29	C30	1.363(10)
C30	C31	1.409(8)
C31	N7	1.352(8)
C32	N7	1.304(8)
C32	N8	1.349(7)

C33	C34	1.424(10)
C33	N9	1.110(9)
N1	Ir1	2.045(4)
N4	Ir1	2.054(5)
N5	Ir1	2.049(4)
N8	Ir1	2.046(4)
F1	P1	1.591(5)
F2	P1	1.574(5)
F3	P1	1.529(5)
F4	P1	1.601(5)
F5	P1	1.573(5)
F6	P1	1.526(6)
Ir1	Cl2	2.3448(13)
Ir1	Cl1	2.3525(12)

**Bond angles**

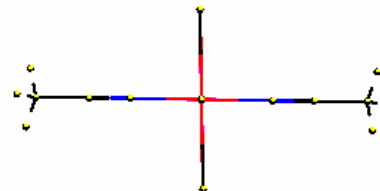
Angle			Deg(°)
N1	C1	N2	124.5(5)
C3	C2	C7	119.7(5)
C3	C2	N2	118.7(5)
C7	C2	N2	121.6(4)
C2	C3	C4	120.0(5)
C3	C4	C5	121.1(5)
C4	C5	C6	120.5(5)
C5	C6	C7	119.5(5)
C2	C7	C6	118.9(5)
C2	C7	C8	115.5(4)
C6	C7	C8	125.4(5)
C7	C8	C9	126.8(5)
C7	C8	N1	119.8(5)
C9	C8	N1	113.3(4)
C8	C9	C10	126.6(5)
C8	C9	N4	113.7(5)
C10	C9	N4	119.4(5)
C9	C10	C11	124.3(5)
C9	C10	C15	116.6(5)
C11	C10	C15	119.1(5)
C10	C11	C12	118.9(6)
C11	C12	C13	121.4(6)
C12	C13	C14	121.0(6)
C13	C14	C15	119.8(6)
C10	C15	C14	119.5(6)
C10	C15	N3	121.4(5)
C14	C15	N3	119.1(5)
N3	C16	N4	125.0(5)
N5	C17	N6	126.5(5)

C19	C18	C23	119.7(5)
C19	C18	N6	118.1(6)
C23	C18	N6	122.2(5)
C18	C19	C20	119.9(6)
C19	C20	C21	119.8(5)
C20	C21	C22	121.6(5)
C21	C22	C23	119.4(6)
C18	C23	C22	119.2(5)
C18	C23	C24	115.3(5)
C22	C23	C24	125.5(5)
C23	C24	C25	126.3(5)
C23	C24	N5	119.9(5)
C25	C24	N5	113.8(4)
C24	C25	C26	126.6(5)
C24	C25	N8	113.7(5)
C26	C25	N8	119.6(5)
C25	C26	C27	126.2(6)
C25	C26	C31	114.8(5)
C27	C26	C31	118.9(5)
C26	C27	C28	120.0(6)
C27	C28	C29	120.9(6)
C27	C28	H281	120.241
C28	C29	C30	120.9(6)
C29	C30	C31	119.8(6)
C26	C31	C30	119.1(5)
C26	C31	N7	122.2(5)
C30	C31	N7	118.6(6)
N7	C32	N8	125.1(5)
C34	C33	N9	177.9(10)
C1	N1	C8	119.4(4)
C1	N1	Ir1	124.6(3)
C8	N1	Ir1	114.1(3)
C2	N2	C1	117.7(4)
C15	N3	C16	117.5(5)
C16	N4	C9	119.0(5)
C16	N4	Ir1	125.5(4)
C9	N4	Ir1	114.7(3)
C17	N5	C24	118.0(4)
C17	N5	Ir1	126.9(3)
C24	N5	Ir1	115.0(3)
C18	N6	C17	115.9(5)
C31	N7	C32	117.1(5)
C32	N8	C25	119.2(5)
C32	N8	Ir1	125.7(4)
C25	N8	Ir1	114.8(4)
N4	Ir1	N5	172.72(17)
N4	Ir1	N8	95.82(17)
N5	Ir1	N8	79.21(16)
N4	Ir1	N1	78.76(17)

N5	Ir1	N1	96.22(16)
N8	Ir1	N1	94.53(17)
N4	Ir1	CI2	88.34(12)
N5	Ir1	CI2	96.51(12)
N8	Ir1	CI2	175.59(12)
N1	Ir1	CI2	84.84(12)
N4	Ir1	CI1	96.39(12)
N5	Ir1	CI1	88.93(11)
N8	Ir1	CI1	89.58(13)
N1	Ir1	CI1	173.93(11)
CI2	Ir1	CI1	91.40(5)
F4	P1	F1	89.2(3)
F4	P1	F2	88.1(3)
F1	P1	F2	176.8(3)
F4	P1	F5	87.1(4)
F1	P1	F5	86.2(3)
F2	P1	F5	91.8(3)
F4	P1	F3	179.8(4)
F1	P1	F3	90.8(3)
F2	P1	F3	91.8(3)
F5	P1	F3	92.7(4)
F4	P1	F6	87.4(4)
F1	P1	F6	91.8(4)
F2	P1	F6	90.0(4)
F5	P1	F6	174.2(4)
F3	P1	F6	92.8(5)



## Anhang 4

*trans*-[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]General parameters

empirical formula	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Pd	
formula weight	348.31	
temperature (K)	173	
wavelength (Å)	0.71073	
cryst system	Monoclinic	
space group	P 21/c	
unit cell dimensions (Å)	a	5.1979(3)
	b	12.0686(7)
	c	7.0740(3)
[deg]	α	90
	β	90.327(3)
	γ	90
crystal size (mm)	0.15x0.19x0.24	
volume (Å <sup>3</sup> )	443.75(4)	
Z	2	
density (calc) (gcm <sup>-3</sup> )	2.607	
crystal colour	dark orange	
crystal description	plate	
abs coefficient (mm <sup>-1</sup> )	11.019	
theta range for data collection (deg)	3.338 to 30.060	
index ranges	h	--7 to 7
	k	-17 to 17
	l	-9 to 9
reflections collected	1003	
reflections for refinement	0	
parameters	43	
goodness of fit on F <sup>2</sup>	1.0304	
R1 (all data)	0.0279	
wR2 (all data)	0.0320	
R1 (ref)	0.0205	
wR2 (ref)	0.0246	

Atom coordinates

Atom	X	Y	Z	Ueq
<b>Pd1</b>	0	0	0	0.0244
<b>Br1</b>	0.11120(6)	0.13106(2)	-0.24527(4)	0.035
<b>C1</b>	0.4168(5)	0.1036(2)	0.2610(4)	0.029
<b>C2</b>	0.6111(6)	0.1530(3)	0.3828(4)	0.0356
<b>N1</b>	0.2656(4)	0.0645(2)	0.1656(3)	0.0301
<b>H21</b>	0.5299	0.1978	0.4771	0.0442
<b>H22</b>	0.7025	0.0919	0.4429	0.0439
<b>H23</b>	0.736	0.1958	0.3147	0.0437
<b>Pd1</b>	0.02418(14)	0.02775(14)	-0.00419(11)	-0.00431(9)
<b>Br1</b>	0.03435(16)	0.03645(16)	0.00418(12)	-0.00444(11)
<b>C1</b>	0.0313(12)	0.0295(12)	0.0007(10)	-0.0010(10)
<b>C2</b>	0.0401(15)	0.0372(14)	-0.0082(12)	-0.0061(11)
<b>N1</b>	0.0303(11)	0.0322(11)	-0.0031(9)	-0.0063(8)

Bond lengths

Bond		A
Pd1	Br1	2.4203(3)
Pd1	N1	1.966(2)
Pd1	Br1	2.4203(3)
Pd1	N1	1.966(2)
C1	C2	1.452(4)
C1	N1	1.136(4)

Bond angles

Angle			Deg(°)
Br1	Pd1	N1	89.93(7)
Br1	Pd1	Br1	179.995
N1	Pd1	Br1	90.07(7)
Br1	Pd1	N1	90.07(7)
N1	Pd1	N1	179.994
Br1	Pd1	N1	89.93(7)
C2	C1	N1	179.6(3)
Pd1	N1	C1	178.7(2)

# CURRICULUM VITAE

## ***Personalien***

Name	Ademi
Vorname	Lumni
Adresse	Altwiesenstrasse 361
Wohnort	8051 Zürich
Staatsangehörigkeit	Schweiz
Geburtsdatum	10.08.1970
Geburtsort	Tetovo, Mazedonien
Zivilstand	Verheiratet
Kinder	Eins (04.05.2000)

## ***Schulbildungen***

1977 – 1985	Primarschule in Mazedonien
1986 – 1990	Gymnasium in Mazedonien
1991 – 1996	Chemiestudium in Albanien
Juli 1996	Diplom in Chemie
2003 – 2007	Dissertation in Anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. Edwin C. Constable, Universität von Basel, Schweiz

## ***Berufstätigkeit***

1998 – 2001	Stadtspital Waid, Zürich
2001 – 2002	Chemie Mitarbeiter, Senn Chemikals AG in Dielsdorf
2002 – 2002	Laborant bei Migros-Genossenschafts-Bund, Dietikon
2003 – 2006	Betreuung von Praktischer Arbeit der Chemie Studenten an der Universität Basel

## **Computer Kenntnissen**

Windows  
Microsoft Office (Word, Exel, Power Point)  
Beilstein Commander, SciFinder Scholar  
CS ChemDraw, ISIS Draw  
MestRe-C

## **Sprachen**

Albanisch  
Deutsch  
Mazedonisch  
Serbe – Kroatisch  
Englisch

## **Hobbys**

Schreiben, Lesen, Sport

## **Publikationen**

1) Spontaneous resolution of a diastereomeric ruthenium(II) complex with an atropisomeric 4,4' -  
biquinazoline ligand

Lumni Ademi, Edwin C. Constable,\* Catherine E. Housecroft, Markus Neuburger and Sylvia  
Schaffner, *Dalton Trans.*, 2003, 4565 – 4567.

2) *trans*-Diacetonitriledibromopalladium(II)

Lumni Ademi, Edwin C. Constable,\* Catherine E. Housecroft, Markus Neuburger and Silvia  
Schaffner, *Acta Cryst.*, E62, 2006, 1059 – 1061.