
Entwicklung eines malodorogenen CO-Sensors auf Basis von Rhodium- und Iridium- NHC-Komplexen

Vom Fachbereich Chemie



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

M. Sc. Meike Egert

aus Lohr am Main

Referent:
Korreferent:
Tag der Einreichung:
Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. Plenio
Prof. Dr. Biesalski
27. November 2017
22. Januar 2018

Darmstadt 2018

D17

Egert, Meike: Entwicklung eines malodorogenen CO-Sensors auf Basis von Rhodium- und Iridium-NHC-Komplexen
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018
Tag der mündlichen Prüfung: 22. Januar 2018
Veröffentlicht unter: CC BY 4.0 international

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Plenio in der Zeit vom 1.7.2013 bis zum 30.6.2016 im Fachbereich Chemie am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt angefertigt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht, oder zur Veröffentlichung eingereicht:

Meike Egert, Sebastian Walther, Herbert Plenio „*Synthesis of Substituted Imidazolidines: Base-Stable Precursors of 4,5-Dihydro-1H-imidazol-3-ium Salts and N-Heterocyclic Carbenes*“, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 4362-4369.

M. Egert, H. Plenio; Technische Universität Darmstadt. *Olfaktorische Detektion von Kohlenstoffmonoxid*. TU0009P-DE. **09.09.2016**.

M. Bergmann, M. Egert, H. Plenio „*Malodorogenic Sensing of Carbon Monoxide*“, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 1-5.

Danksagung

Zunächst möchte ich Herrn *Prof. Dr. Herbert Plenio* für die Bereitstellung des interessanten Themas danken, für die kompetente Betreuung sowie die fachliche Unterstützung.

Ich danke meinen vorübergehenden Laborkollegen *M. Sc. Marvin Bergmann, M. Sc. Oliver Halter, Götz Hoffmann, Dr. Pavlo Kos, Dr. Roman Savka und M. Sc. Roman Vasiuta*. Hierbei möchte ich besonders *Dr. Roman Savka* für die Bereitstellung von Übergangsmetallkomplexen danken, die ich zur olfaktorischen Untersuchung verwenden durfte.

Ganz herzlich möchte ich mich auch bei Frau *Ellen Pfeiffer* bedanken, für die netten Gespräche und persönlichen Ratschläge.

Mein Dank gilt weiterhin dem Arbeitskreis um Herrn *Prof. Dr. Biesalski*, insbesondere Frau *Dr. Wei Li*, für die Bereitstellung der Linters-Papiere.

Ein großes Dankeschön geht an die Massenabteilung der TU Darmstadt. Vor allem an Herrn *Dr. Alexander Schießler* für die Diskussionen um das Setup zur Detektion der Freisetzung von COD. Weiterhin möchte ich auch Frau *Sinalp* sowie Frau *Rudolph* danken, die trotz des großen Probenaufkommens immer mal wieder hier und da ein paar Stunden für meine Messungen Zeit gefunden haben.

Ich möchte Frau *Hesse* aus dem Arbeitskreis um Herrn *Prof. Dr. Stark* für die Ramanmessungen danken, sowie Frau *Kunz* aus dem Fachbereich Materialwissenschaften, Physikalische Metallkunde für die REM-Aufnahmen.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen verständnisvollen Freunden bedanken, die an mich geglaubt haben und für die ich in den letzten drei Jahren nicht allzu viel Zeit hatte. Vielen Dank auch an meine Schwester *Viola*, sowie meine Mädels von der SciMento-Gruppe.

Das größte Dankeschön aber gebührt meinen Eltern *Marita* und *Thomas*, ohne die weder das Studium, noch die Promotion möglich gewesen wäre. Danke für Eure Unterstützung und Motivation in allen Lebenslagen und für den Ruhepol zuhause.

Meinen Eltern Marita und Thomas

*Geh! gehorche meinen Winken,
Nutze deine jungen Tage,
Lerne zeitig klüger sein:
Auf des Glückes großer Wage
Steht die Zunge selten ein;
Du musst steigen oder sinken,
Du musst herrschen und gewinnen,
Oder dienen und verlieren,
Leiden oder triumphieren,
Amboss oder Hammer sein.*

Johann Wolfgang von Goethe, 1749-1832

1. Inhaltsverzeichnis

1.....Inhaltsverzeichnis	vi
2.....Einleitung	2
2.1. Kohlenstoffmonoxid	2
2.2. Toxische Wirkung von Kohlenstoffmonoxid	3
2.3. Detektion von CO-Gas	10
2.3.1. Elektrochemische Messverfahren	11
2.3.2. Detektoren auf Basis von Metalloxiden	13
2.3.3. Optische Messverfahren	14
2.4. Kohlenstoffmonoxid in der Metallorganik	17
2.5. Metallorganische Komplexe mit <i>N</i> -heterocyclischen Carbenliganden	22
2.5.1. Carbene	22
2.5.2. <i>N</i> -Heterocyclische Carbene (NHCs)	25
2.5.3. Funktionalisierungsmöglichkeiten von NHCs	31
2.5.4. Metallkomplexe mit NHCs	34
3.....Aufgabenstellung	44
4.....Durchführung und Ergebnisse	46
4.1. Praktikable Anwendung	46
4.1.1. Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie	48
4.1.2. Untersuchung über den Geruchssinn	51
4.2. Weiterführende Untersuchungen	59
4.2.1. Untersuchung mittels UV-Vis-Spektroskopie	59
4.2.2. Untersuchung mittels IR-Spektroskopie	64
4.2.3. Untersuchung mittels Raman-Spektroskopie	68
4.2.4. Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie	74
4.2.5. Untersuchung mittels Massenspektrometrie	87
4.3. Lösungsansätze für das Abriebproblem	91
4.4. Unsymmetrische NHCs und deren Funktionalisierung	98
4.4.1. Synthese von Anilinen	99
4.4.2. Synthese von Diamiden	101
4.4.3. Synthese von Diaminen	104
4.4.4. Synthese von Imidazolidinen	106
4.4.5. Synthese von Azoliumsalzen und Metallkomplexen	112
5.....Zusammenfassung und Ausblick	117
6.....Experimenteller Teil	131
6.1. Literaturbekannte Synthesevorschrift zur Darstellung von Rhodium- und Iridium-COD-Komplexen aus Azoliumsalzen nach <i>Savka</i> und <i>Plenio</i> Variante 1, ^[80] sowie Variante 2 ^[226]	132
6.2. Durchführung der IR-Messungen	132
6.3. Durchführung der NMR-Messungen	133
6.4. Durchführung der massenspektrometrischen Messungen	134
6.5. Synthese der literaturbekannten Katalysatorstammlösung nach <i>Schilz</i> und <i>Plenio</i> ^[221]	135

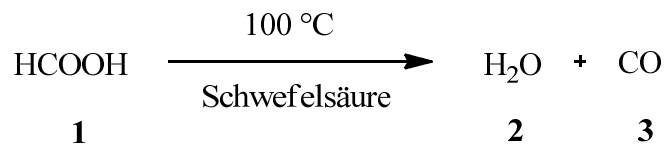
6.6.	Synthese des literaturbekannten 2,6-Diisopropyl-4-(Morpholinomethyl)anilins (150) in Anlehnung an die Vorschrift von <i>Cooke</i> ^[201]	135
6.7.	Synthese von 2-((4-Brom-2,6-Dimethylphenyl)amino)-2-Oxoacetylchlorid (153) in Anlehnung an eine Literaturvorschrift von <i>Tzur</i> und <i>Lemcoff</i> ^[170a]	135
6.8.	Synthese von 2-((4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)amino)-2-Oxo-Essigsäure (219)	136
6.9.	Synthese von <i>N</i> -(4-brom-2,6-diisopropylphenyl)- <i>N'</i> -(2,6-dimethylphenyl)oxalamid (162)	136
6.10.	Synthese von <i>N</i> -(4-Brom-2,6-Dimethylphenyl)- <i>N'</i> -(4-(2-(Mesitylamino)-2-Oxoacet-amido)-2,3,5,6-Tetramethylphenyl)oxalamid (168) angelehnt an eine Literaturvorschrift von <i>Tzur</i> und <i>Lemcoff</i> ^[170a]	137
6.11.	Synthese von <i>N</i> -Mesityl- <i>N'</i> -(2,3,5,6-Tetramethyl-4-(2-Oxo-2-(<i>o</i> -Tolylamino)acetamido)-phenyl)oxalamid (169) angelehnt an eine Literaturvorschrift von <i>Tzur</i> und <i>Lemcoff</i> ^[170a]	137
6.12.	Synthese von <i>N</i> -(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)- <i>N'</i> -(2,6-Dimethylphenyl)ethan-1,2-Diamin (178)	138
6.13.	Synthese von <i>N</i> -(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)- <i>N'</i> -(2,6-Diisopropylphenyl)ethan-1,2-Diamin (176)	138
6.14.	Synthese von <i>N</i> -(2,6-Dimethylphenyl)- <i>N'</i> -(4-Ethynyl-2,6-Diisopropylphenyl)ethan-1,2-Diamin (177) mit Anlehnung an eine Literaturvorschrift von <i>Schilz</i> und <i>Plenio</i> ^[221]	139
6.15.	Allgemeine Synthese von Imidazolidinen aus Diaminen angelehnt an literaturbekannte Vorschriften nach <i>Salerno</i> , ^[108] sowie <i>Egert</i> und <i>Plenio</i> ^[117]	140
6.16.	Literaturbekannte Synthesevorschrift zur Reduktion von Imidazoliniumsalzen zu Imidazolidinen nach <i>Arduengo</i> ^[109]	140
6.17.	Synthese von 1-(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)-3-(2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin (182)	140
6.18.	Synthese von 1,3-Bis(3,5-Diisopropyl-4'-Methyl-[1,1'-Biphenyl]-4-yl)imidazolidin (200)	141
6.19.	Synthese von 1-(2,6-Diisopropyl-4-Vinylphenyl)-3-(2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin (184)	141
6.20.	Synthese von 1-[2,6-Diisopropyl-4-(Trimethylsilyl)phenyl]-3-(2,6-Diisopropylphenyl)-imidazolidin (193)	142
6.21.	Synthese von 1-{2,6-Diisopropyl-4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}-3-[(2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin] (190)	142
6.22.	Synthese von 1,3-Bis(3,5-Diisopropyl-4'-Methyl-[1,1'-Biphenyl]-4-yl)-4,5-Dihydro-1 <i>H</i> -Imidazol-3-iumbromid (203)	143
6.23.	Synthese von 3-[2,6-Diisopropyl-4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]phenyl]-1-(2,6-Diisopropylphenyl)-4,5-Dihydro-1 <i>H</i> -Imidazol-3-ium 2,3,5,6-Tetrachloro-4-Hydroxyphenolat (192)	144
6.24.	Synthese von 3-(2,6-Diisopropyl-4-Vinylphenyl)-1-(2,6-Diisopropylphenyl)-4,5-Dihydro-1 <i>H</i> -Imidazol-3-ium 2,3,5,6-Tetrachlor-4-Hydroxyphenolat (189)	144
6.25.	Synthese von (1,3-Bis(4-(Azidomethyl)-2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden) Gold(I) Chlorid (131)	145
6.26.	Synthese von 3-(3-Hydroxypropyl)-1-Mesityl-NHC Gold(I) Chlorid (221)	145
6.27.	Synthese des 4-Butoxy-1,3-Dimesityl-Imidazol-3-ium Rh(I)(COD) Komplexes (122) angelehnt an die Synthese nach <i>Bergmann</i> , <i>Egert</i> und <i>Plenio</i> ^[224]	146
6.28.	Synthese von 1,3-Bis(4-(((2-((Tertbutoxycarbonyl)amino)ethyl)thio)methyl)-2,6-Diisopropylphenyl)-4,5-Dihydro-1 <i>H</i> -Imidazol-3-iumchlorid (136)	146
6.29.	Synthese des (SiPr-S-Boc) Gold (I) Chlorids (138)	147
6.30.	Synthese des (SiPr-S-NH ₃ ⁺ Cl ⁻) Gold (I) - Chlorids (140)	147
6.31.	Synthese des (SiPr-S- Boc) Silber (I) Chlorids (137)	148
6.32.	Synthese des (SiPr- CH ₂ -Cl) Gold (I) Chlorids (144)	148
6.33.	Synthese des (SiPr- CH ₂ -Cl) Silber(I) Chlorids (145)	149

6.34.	Synthese des [(SiPr-CH ₂ -Cl)RhCl(CO) ₂]-Komplexes (146, 146a)	149
6.35.	Synthese eines (SiPr-CH ₂ -Urotropin ⁺ Cl ⁻) Chlorids (142)	149
6.36.	Synthese von 3,3'-(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-Phenylen)bis(1-Mesityl-2-(Perfluorophenyl)imidazolidin) (217)	150
6.37.	Synthese des doppelten Gold-Komplexes (215)	151
6.38.	Synthese des doppelten Rhodium-Komplexes (216/216a)	151
6.39.	Synthese des doppelten Ir-COD-Komplexes (124)	152
6.40.	Synthese des doppelten Ir-CO-Komplexes (124a)	152
7.....	Abkürzungsverzeichnis	153
8.....	Literaturverzeichnis	154
9.....	Anhang	161
9.1.	UV-Vis-Untersuchungen	161
9.2.	NMR-Untersuchungen	166
9.3.	Massenspektrometrische Untersuchungen	182
9.4.	NMR-Spektren synthetisierter Verbindungen	185
10....	Erklärung	214

2. Einleitung

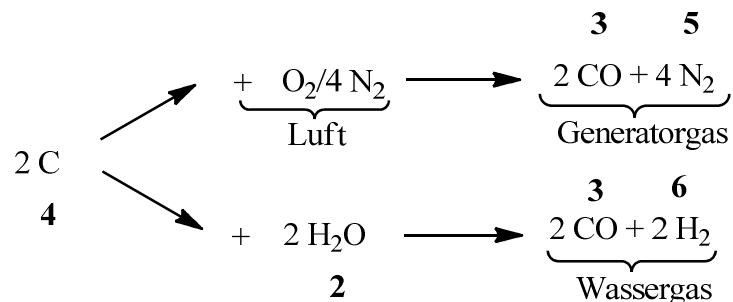
2.1. Kohlenstoffmonoxid

Entdeckt wurde Kohlenstoffmonoxid bereits 1776 von *de Lassone*^[1] und beschrieben 1779 von *Joseph Priestley*.^{[2],[3]} Um 1800 fanden weitere Untersuchungen von *William Cruikshank*^[4] bezüglich der elementaren Zusammensetzung statt. Im Labormaßstab lässt sich Kohlenstoffmonoxid als Anhydrid der Ameisensäure **1** erzeugen, durch Eintropfen in konzentrierte Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur.^[5]



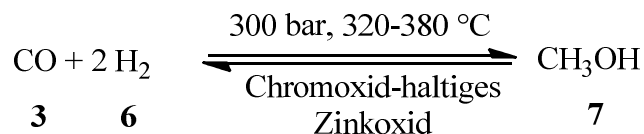
Schema 1: Darstellung von Kohlenstoffmonoxid im Labormaßstab.

Die technische Synthese im größeren Maßstab erfolgt durch die Umsetzung elementaren Kohlenstoffs **4** mit Luft (Generatorgas) oder Wasserdampf (Wassergas).

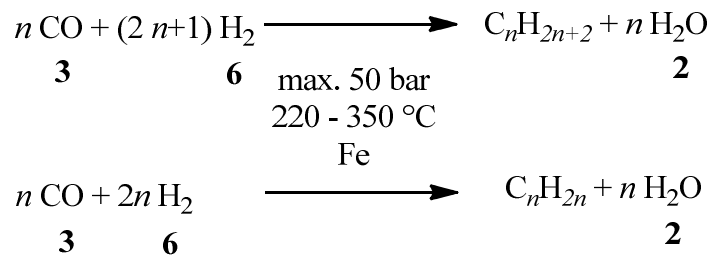


Schema 2: Technische Darstellung von Kohlenstoffmonoxid aus elementarem Kohlenstoff.

Kohlenstoffmonoxid besitzt eine große technische Bedeutung. Es wird beispielsweise im Hochofenprozess zur Eisenherstellung, bei der Kohlenoxidkonvertierung sowie zur Synthese von Alkoholen (siehe *Hochdruckverfahren* Schema 3) und Kohlenwasserstoffen (siehe *Fischer-Tropsch-Synthese* Schema 4) verwendet.^[5]



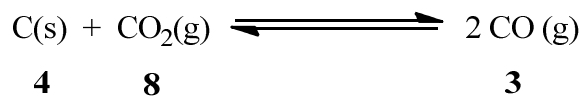
Schema 3: Darstellung von Methanol **7** aus Kohlenstoffmonoxid **3** mittels Hochdruckverfahren.



Schema 4: Fischer-Tropsch-Synthese zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen aus CO-Gas **3**.

2.2. Toxische Wirkung von Kohlenstoffmonoxid

Kohlenstoffmonoxid **3** ist ein geruch- und geschmackloses Gas, welches schon in geringen Konzentrationen und in kurzer Zeit zum Tod führen kann. Etwa 0.02 – 1.0 ppm beträgt der Volumenanteil an CO-Gas in sauberer Umgebungsluft.^[6] Durch unvollständige Verbrennungsvorgänge von Gas und Sauerstoff kann dieser Anteil in der Atemluft jedoch drastisch erhöht werden, beispielsweise durch schlecht ventilierte Tiefgaragen, Heizanlagen und Gasfeuerstätten, also überall dort, wo eine unvollständige Verbrennung von Ölen, Kohle, Holz oder Kerosin Kohlenstoffmonoxid produziert.^[7] Kohlenmonoxid **3** entsteht auch bei der Reaktion von Kohlendioxid **8** mit Kohle **4** bei hoher Temperatur (ab 1000 °C).



Schema 5: Entstehung von Kohlenstoffmonoxid **3** aus Kohlenstoffdioxid **8** und Kohle **4**.

Bei niedrigen Temperaturen (<400 °C) zerfällt es in der Umkehrung wieder zu CO₂ **8** und Kohlenstoff **4**. Zwischen 1000 °C und 400 °C liegen Edukte und Produkte in annähernd gleichen Teilen vor. Dieses Gleichgewicht wird *Boudouard-Gleichgewicht* genannt.^[8] In Städten und stark besiedelten Gegenden kann somit der CO-Anteil 10-20 mal höher sein als in Gebieten mit sauberer Luft.^[6] CO-Gas besitzt mit $\delta=0.97 \text{ kg/l}$ eine ähnliche Dichte wie Luft^[9] und bildet mit ihr hochexplosive Gemische. Die häufig zunächst unbemerkte Vergiftung mit Kohlenstoffmonoxid führt jährlich zu zahlreichen Todesfällen. In den USA stellt sie den Hauptgrund bei Tod durch Vergiftung dar.^[7] So starben zwischen 1979 und 1988 mehr als 56.000 Menschen in den USA aufgrund von CO-Vergiftung.^[10] Kohlenstoffmonoxid fällt in der Einteilung der Atemgifte unter die Gifte mit Wirkung auf Blut, Zellen und Nerven.¹

¹ Niedersächsische Akademie für Brand- und Katastrophenschutz: Lehrgang Atemschutzgeräteträger

-
- Gruppe I: Atemgifte mit erstickender Wirkung (H₂, N₂, Erdgas, Edelgase)
 - Gruppe II: Atemgifte mit Reiz- oder Ätzwirkung (NH₃, Cl₂, Säuredämpfe, nitrose Gase)
 - Gruppe III: Atemgifte mit Wirkung auf Blut, Zellen, Nerven (Ether, CO, CO₂, Benzindämpfe)

Die Wirkung von CO auf Blut ist gravierend, was bereits im 19. Jahrhundert durch erste Untersuchungen unter anderem von *Bernard*,^{[11],[12]} *Haldane*^[13] sowie *Douglas*^{[14],[13b]} belegt wurde.

In der Lunge bindet Hämoglobin normalerweise den durch die Atmung aufgenommenen Sauerstoff. Oxyhämoglobin wird gebildet und der Sauerstofftransport erfolgt hin zu Stellen mit geringerem Sauerstoffpartialdruck, wo dieser dann freigesetzt werden kann.^[5] In den Muskeln beispielsweise wird er an das Myoglobin übergeben. Kohlenstoffmonoxid greift in schwerwiegender Weise in den Mechanismus des Sauerstofftransportes ein.

Ein isoliertes Häm in Lösung weist eine 25.000-fach erhöhte Affinität zu CO im Vergleich zu O₂ auf. Die Affinität für CO von Hämoglobin (Hb) dagegen - dem roten Blutfarbstoff - ist jedoch lediglich 200-250 mal höher als seine Affinität für Sauerstoff.^[6] Obwohl diese Zahl im Vergleich zum isolierten Häm gering erscheint, ist sie dennoch hoch genug, dass bereits 0.1 Vol% CO in der Einatemluft zu einem Anteil von ca. 50 % an CO-besetztem Hämoglobin führen.^[9]

Eine Erklärung für die im Vergleich zu freiem Häm reduzierte Affinität von Hämoglobin bezüglich Kohlenstoffmonoxid liefert die Umgebung des Eisenzentrums (Abbildung 1).^[15] In isolierten Eisen-Porphyrinen kann Kohlenmonoxid eine lineare Anbindung eingehen (A). Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff liegen in einer Linie vor. Wird jedoch die Umgebung im Hämoglobin mit einbezogen, so findet sich in Nachbarschaft zur Bindungsstelle ein Histidin 11 (blau). Dieses verhindert die lineare Anbindung und zwingt den Bindungspartner in eine gewinkelte Position (B). Dies reduziert die Bindungsaffinität für Kohlenstoffmonoxid erheblich, die Interaktion von CO mit dem Häm wird stark geschwächt.^[15]

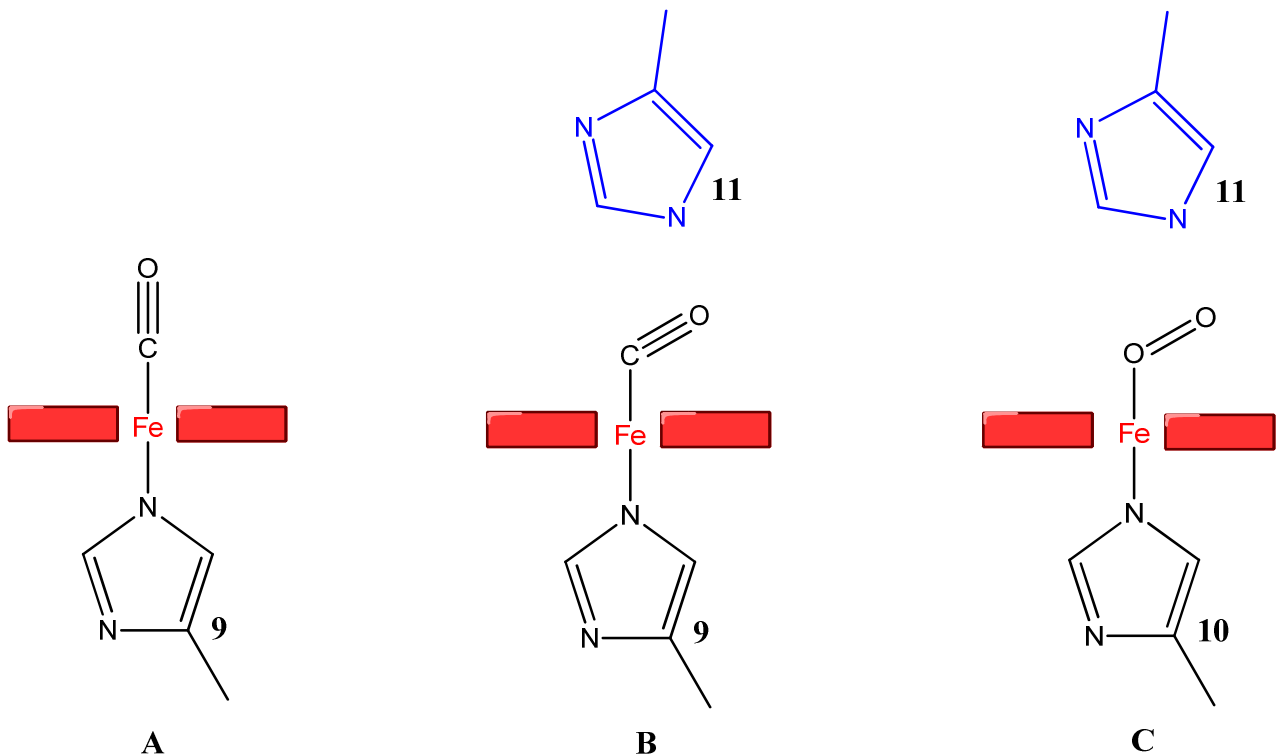


Abbildung 1: Verdeutlichung der reduzierten Affinität von Hämoglobin im Vergleich zu freiem Häm bezüglich Kohlenstoffmonoxid. **A:** Lineare Anbindung von CO an isolierte Eisen-Porphyrine **B:** Gewinkelte Anbindung von CO im Hämoglobin. In der Umgebung der Bindung vorliegendes Histidin verhindert sterisch die lineare Anbindung und reduziert somit die Affinität erheblich. **C:** Gewinkelte Anbindung von Sauerstoff. Auch isolierte Eisen-Porphyrine binden Sauerstoff gewinkelt an.^[15]

Dieser Schutzmechanismus spielt auch für körpereigene Prozesse eine wichtige Rolle. In körpereigenen Zellen wird durch den Abbau von Häm zu Bilirubin auch CO produziert. Die Menge an körpereigenem CO ist so hoch, dass etwa 1 % des Myoglobins und Hämoglobins im Körper dauerhaft von CO besetzt sind. Diese tolerierbare Inhibition würde jedoch gravierende Ausmaße annehmen, wäre die in Abbildung 1 gezeigte körpereigene Schutzfunktion nicht vorhanden.^[15]

Der Anteil des im Blut mit CO belegten Hämoglobins wird mit COHb abgekürzt. Symptome einer CO-Vergiftung treten circa ab einem COHb-Anteil von 20 % auf. Ab einem Anteil von 50-80 % besteht akute Lebensgefahr.^[9] Etwa 85 % des eingeatmeten Kohlenstoffmonoxids sind im Blut gebunden, die anderen 15 % binden an Myoglobin. So wird kirschrotes Carboxymyoglobin gebildet, weshalb auch häufig von kirschfarbenen Verfärbungen von Vergiftungsopfern gesprochen wird.^[16] Die Vergiftung wird oft zu spät bemerkt, da CO-Gas von den menschlichen Sinnen nicht wahrgenommen werden kann und der menschliche Körper daher auch keinerlei Abwehrreaktionen gegen das tödliche Gas zeigt. Durch die Bildung des COHb wird die Kapazität des Sauerstofftransportes stark verringert und somit auch die damit einhergehende Sauerstoffversorgung des menschlichen Gewebes.^[6] Die mit einer CO-Vergiftung einhergehenden Symptome wie Atembeschwerden, Orientierungsverlust und

Brustschmerzen^[17] sind nicht spezifisch und werden oft mit Symptomen anderer Leiden wie beispielsweise der Höhenkrankheit^[18] verwechselt und daher falsch behandelt. Schätzungsweise werden ein Drittel der CO-Vergiftungsfälle falsch diagnostiziert oder verlaufen unbemerkt.^[6] Nicht umsonst wird CO als „*The unnoticed poison of the 21st century*“ bezeichnet.^[19] Die Toleranz des Körpers gegenüber CO-Gas variiert jedoch je nach Lebensumständen. Je nach Atemfrequenz, Beruf oder bisherigen Krankheiten können die akzeptablen Grenzwerte stark schwanken.^[20] Bereits 1895 unternahm *John Haldane* ausgedehnte Selbstversuche durch Einatmen einer bestimmten Menge an CO-Gas und anschließender Messung des COHb Anteils im Blut.^[13a] Der Anteil an gebildetem COHb hängt ab von der Atemfrequenz, der Expositionsdauer und der CO-Konzentration in der eingeatmeten Atmosphäre.^[7] Die Beladung des Hämoglobins je nach Expositionsdauer und CO-Konzentration kann über die *Coburn-Forster-Kane* (CFK) - Gleichung vorausgesagt werden.^[21]

$$\frac{-tA}{e^{VbB}} = \frac{A[\text{HbCO}]_t - B \cdot \dot{V}(\text{CO}) - p_{\text{ICO}}}{A[\text{HbCO}]_o - B \cdot \dot{V}(\text{CO}) - p_{\text{ICO}}}$$

Mit:

$$A = \frac{\dot{P}_{\text{CO}_2}}{M[\text{HbO}_2]}$$

$$B = \frac{1}{D_{\text{LCO}}} + \frac{P_L}{\dot{V}_A}$$

M = Affinitätsverhältnis des Blutes für CO bezogen auf O₂

$[\text{HbO}_2]$ = ml O₂ pro ml Blut

$[\text{HbCO}]_t$ = ml CO pro ml Blut zur Zeit t

$[\text{HbCO}]_o$ = ml CO pro ml Blut zu Beginn der Exposition

\dot{P}_{CO_2} = Durchschnittlicher Partialdruck an O₂ in den Lungenkapillaren [mmHg]

$\dot{V}(\text{CO})$ = Rate der endogenen CO Produktion [ml/min]

D_{LCO} = Diffusionsvermögen der Lunge bezüglich CO [ml/min·mmHg]

P_L = Atmosphärendruck abzüglich des Dampfdruckes von Wasser bei Körpertemperatur [mmHg]

Vb = Blutvolumen [ml]

p_{ICO} = Partialdruck an CO in der eingeatmeten Luft [mmHg]

\dot{V}_A = Alveoläre Ventilationsrate [ml/min]

t = Expositionsdauer

Neben den alltäglichen Expositionsrisiken sind bestimmte Berufsgruppen besonders gefährdet.^{2,3} Angefangen vom Kaminfeger, der zwischenzeitlich mit erhöhter Kohlenmonoxidkonzentration konfrontiert wird, über Stahlarbeiter bis hin zu Atemschutzträgern, deren Beruf es beinhaltet, sich bewusst in gefährliche Situationen zu begeben.⁴ Das Sichtfeld unter einer Atemschutzeinheit ist oft stark eingeschränkt und verringert sich je nach Einsatzort zudem drastisch. Für Personengruppen, zu deren Aufgaben das Tragen einer Atemschutzeinheit gehört, stellt CO-Gas eine besonders große Herausforderung dar,⁴ da der Fokus der einzelnen Personen nicht immer auf den mitgeführten CO-Sensor gerichtet sein kann. Hier ist eine Verwendung von rein optischen CO-Warntmeldern ausgeschlossen. Auch akustische Signale können im Laufe eines Einsatzes, je nach äußeren Umständen, nur schlecht wahrgenommen werden.

Aus Eigenschutzgründen ist das Tragen von Atemschutzgeräten ohne externe Luftversorgung bei Kohlenstoffmonoxid in der Umgebungsluft untersagt.⁴ In der Feuerwehr Dienstvorschrift 7 – Thema Atemschutz steht:

„Gasfilter dürfen grundsätzlich nur gegen solche Gase und Dämpfe eingesetzt werden, die der Atemschutzgeräteträger bei Filterdurchbruch riechen oder schmecken kann. Die Möglichkeit einer Beeinträchtigung oder Lähmung des Geruchssinns durch den Schadstoff ist zu berücksichtigen.“⁵

Ein Filterdurchbruch besteht dann, wenn der Schutz vor Gas und Partikeln nicht mehr gewährleistet ist. Der Großteil an Gasfiltern ist mit Aktivkohle gefüllt, um eindringende Schadstoffe daran zu hindern, zum Atemschutzträger durchzudringen.⁴ Ist weiterhin eine Abtrennung von Partikeln nötig, kann eine kombinierte Bauweise von Gasfiltern eingesetzt werden. Hierbei wird vor den Aktivkohle-Gasfilter ein Partikelfilter geschaltet, der direkt am Lufteinlass Schwebeteilchen abfängt. Die Unterschiede in der Bauweise sollen durch Abbildung 2 verdeutlicht werden.

² National Ambient Air Quality Objectives For Carbon Monoxide, Executive Summary, Desirable, Acceptable & Tolerable Levels; Prepared by the CEPA/FPAC Working group on Air Quality Objectives and Guidelines, Canada.

³ Morbidity and Mortality Weekly Report August 5, 2011 p.1014-1018; „Carbon Monoxide Exposures-United States, 2000-2009.

⁴ Niedersächsische Akademie für Brand- und Katastrophenschutz; Lehrgang Atemschutzgeräteträger, Stand 18.04.2013.

⁵ Feuerwehr-Dienstvorschrift FwDV 7 „Atemschutz“ Ausgabe August 2004, S.10

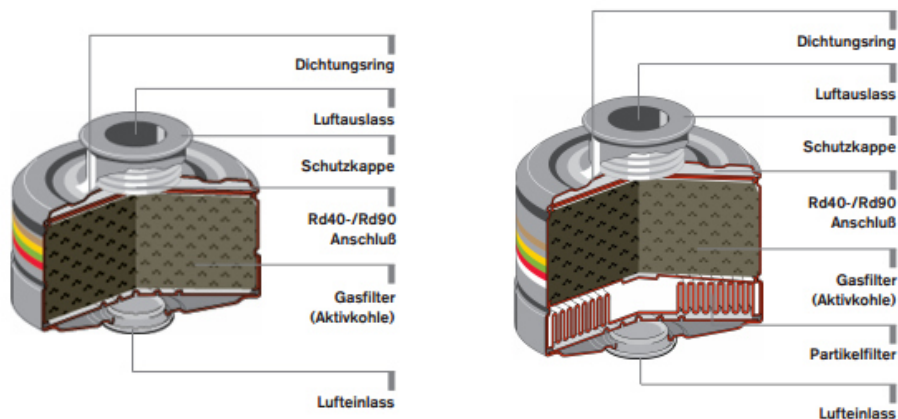


Abbildung 2: Gasfilterquerschnitte.⁶

Im Falle eines Filterdurchbruchs ist der Atemschutzträger nur vor Gefahren abgesichert, wenn er das Gas, welches ihn bei einem Durchbruch erreicht, über den Geruchs- bzw. Geschmackssinn wahrnehmen und sich dann aus dem Gefahrenraum begeben kann. Im Hinblick auf CO-Gas ist der Träger allerdings absolut gefährdet, da dieses bei einem Filterdurchbruch nicht wahrnehmbar und er somit der akuten Gefahr ohne sein Wissen ausgesetzt ist.

Vergiftungserscheinungen treten bei 20 % an COHb bereits ausgeprägt auf. Durch die hohe Affinität treten als Richtwert bei 0.1 vol% CO in der Einatemluft bereits ca. 50 % COHb auf.^[9] Empfehlungen für den Aufenthalt in einer bestimmten Raumkonzentration an CO-Gas sind dementsprechend angepasst zu finden. Zu einer noch geringeren Exposition rät die WHO^[22] in ihren Richtlinien zur CO-Gas-Konzentration und Expositionsdauer. Hier sind die Grenzwerte so angelegt, dass ein COHb-Anteil von 2.5 % nicht überschritten wird. Die Aufenthaltsdauer in der jeweiligen CO-Konzentration ist in nachstehender Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1: Nach WHO empfohlene maximale Aufenthaltsdauer bei gegebener CO-Konzentration.^[22]

CO Konzentration in ppm	Empfohlene max. Aufenthaltsdauer
100	15 min
60	30 min
30	60 min
10	8 h

⁶ <http://www.draeger.com/sites/assets/PublishingImages/Documents/de/filterquerschnitte-999-de.pdf>

Da schon vergleichsweise niedrige Raumkonzentrationen eine gesundheitsschädliche Wirkung haben können, ist eine genaue und schnelle Detektion von Kohlenmonoxid in der Luft vor allem in Wohnhäusern unerlässlich.

Je nach Konzentrationsgrad treten folgende Vergiftungserscheinungen durch Kohlenstoffmonoxid auf:

Tabelle 2: Raumkonzentration an CO in ppm mit den jeweiligen gesundheitlichen Beeinträchtigungen bei Exposition.^[23]

35 ppm	höchster zulässiger Wert über einen Zeitraum von 8 Stunden bei konstanter CO Einwirkung.
150 ppm	nach 90 Minuten geringe Kopfschmerzen
200 ppm	2 bis 3 Stunden: geringe Kopfschmerzen, Schwindel, Übelkeitserscheinungen und Ermüdung
400 ppm	1 bis 2 Stunden: Kopfschmerzen in der Stirn. 3 Stunden: Konzentration wird lebensgefährlich. Höchstzulässiger ppm Wert an CO in Rauchgas.
800 ppm	45 Minuten: Schüttelkrämpfe, Übelkeit und Schwindel. 2 Stunden: Bewusstlosigkeit Der Tod folgt innerhalb von 2 bis 3 Stunden.
1.600 ppm	20 Minuten: Kopfschmerzen, Übelkeit und Schwindel. Der Tod erfolgt innerhalb 1 Stunde.
3.200 ppm	5-10 Minuten: Kopfschmerzen, Übelkeit und Schwindel. Der Tod erfolgt innerhalb 25-30 Minuten.
12.800 ppm	Der Tod tritt innerhalb von 1-3 Minuten ein.

Neben den genannten akuten Vergiftungserscheinungen können jedoch auch Folgeschäden auftreten. Eine Schädigung verschiedener Organe erfolgt durch den verursachten Sauerstoffmangel, den Anstau an CO₂ (HCO₃⁻) sowie eine metabolische Lactacidose und die direkte Schädigung von Myoglobin und Cytochromen.^{[9],[22]} Spätschäden sind neben der Organschädigung neuropsychische Störungen und Hautschäden bis hin zum Nierenversagen. Weiterhin kann CO bei rauchenden Müttern durch die Plazenta penetrieren und das Gehirn des Fötus stark schädigen.^[9] Die Therapie zur Behandlung von Kohlenstoffmonoxidvergiftungen besteht in der Sauerstoffversorgung. Das Hämoglobingerüst wird durch die Vergiftung nicht zerstört, sondern lediglich vom falschen Bindungspartner besetzt gehalten. Diese Reaktion ist reversibel, sodass gemäß dem Massenwirkungsgesetz bei Sauerstoffübersversorgung Kohlenstoffmonoxid als Bindungspartner wieder verdrängt werden kann. Neben der kurzzeitigen Beatmung^{[24],[19]} mit 100 % O₂ ist auch die Gabe von Bicarbonat zur Antagonisierung der Azidose

üblich. Ab 25 % COHb erfolgt die Sauerstoffbehandlung in einer Überdruckkammer (3 at).^{[25],[26]} So werden im Plasma ca. 5 vol% Sauerstoff gelöst, was zur Organversorgung ausreicht.^[9]

2.3. Detektion von CO-Gas

Die Notwendigkeit der Entwicklung effizienter und zuverlässiger Gassensoren wird durch die Betrachtung der biologischen Wirkung klar. In der Europäischen Norm EN50291 sind Ansprechschwellen und Grenzwerte von CO-Gassensoren für Europa festgelegt.

Tabelle 3: In der EN50291 festgelegte maximale Ansprechzeiten von Gassensoren für eine gegebene CO-Konzentration in der Raumluft.

CO Konzentration in ppm	Maximale Zeit bis zum Alarm
50	60-90 min
100	10-40 min
300	3 min

Dass es überhaupt eine Toleranzzeit bis zum Ansprechen des CO-Sensors gibt, ist dem Vermeiden von Fehlalarm geschuldet. Die Sensoren schlagen aufgrund einer Konzentration-Zeit-Funktion an, sodass ein Fehlalarm, beispielsweise verschuldet durch eine kurze Einwirkung von Zigarettenrauch, vermieden wird.

Die Wirkungsweise von Gassensoren besteht darin, die chemische Information der Luft in ein messbares, elektrisches Signal zu transferieren. Sie detektieren die Anwesenheit von CO in der Raumluft und machen sich meist akustisch bemerkbar.^[27] CO Gassensoren sind für die heutige Sicherheitstechnik unerlässlich und finden in zahlreichen Einsatzgebieten wie Explosionsschutz (CO-Detektion in Bergwerken), Detektion von Gaslecks und Vergiftungsschutz (CO in Haushalten) Anwendung.^[6] Weltweit ist Deutschland hinter den USA und Japan der drittgrößte Hersteller für Gassensoren.⁷

Um eine genaue Gasdetektion gewährleisten zu können, sind eine hohe Selektivität, sowie eine hohe Sensivität des Sensors unerlässlich. Manche Substanzen müssen schon in kleinen Mengen erkannt werden, um eine gesundheitliche Gefährdung ausschließen zu können. Die Bereiche variieren hier von Volumenprozent bis zu wenigen ppm.^[27] Eine weitere wünschenswerte Eigenschaft von Sensoren ist die mechanische, chemische und elektrische Stabilität. Zumindest dem jeweiligen Einsatzgebiet

⁷ Gassensoren, Dr. Merten Joost, Universität Koblenz-Landau, Institut für Integrierte Naturwissenschaften, Abteilung Physik, Koblenz im Juni 2010, Autor: Roman Best.

entsprechend sollte der Sensor eine gewisse Langlebigkeit aufweisen. Je nach Detektor werden hier Grenzen von 10 Jahren und mehr erreicht.⁸

Es gibt verschiedene Messprinzipien von Gassensoren, die sich in der Umsetzung der chemischen Information in ein elektrisches Signal unterscheiden. Dieses wird in jedem Fall von der Elektronik ausgewertet und umgerechnet. Vor dem Kauf eines CO-Gassensors sollten folgende Fragen geklärt werden:^[28]

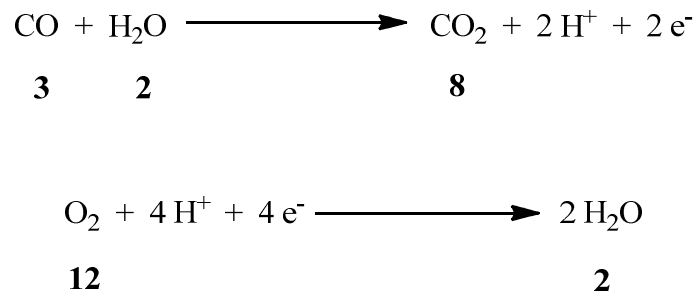
- Ab welchem CO-Gehalt soll der Sensor anschlagen?
- Welche Energieversorgung wird bevorzugt? Batterie oder Stromkreis?
- Lebensdauer des Sensors (wann ist Ersatz oder Wartung nötig?)
- Anschlagszeit (Konzentration – Zeit – Kurve)
- Genauigkeit (Wie groß darf die Abweichung in ppm sein?)
- Kalibrierung
- Alarmtyp: visuell, audio, Vibration?
- Schutz gegen Feststoffe und Flüssigkeiten
- Probenmessung (Wie entsteht der Kontakt des Sensors mit der Umgebung?)
- Sind Zertifizierungen vorhanden?
- Bedienungsanleitungen
- Sensortyp: Elektrochemisch, Halbleiter oder biomimetisch?

Für die Detektion von CO-Gas finden sich hauptsächlich drei verschiedene Bauarten, die sich durch Lebensdauer, Funktion und Kosten stark unterscheiden.^[29]

2.3.1. Elektrochemische Messverfahren

Die elektrochemische Detektorbauart gehört zu den kostenintensiveren Sensoren, dafür ist diese Technologie aber auch die sensitivste.^[29] Sie gelten als sehr spezifisch und weisen keine oder nur eine geringe Querempfindlichkeit zu anderen Stoffen auf.^[30] Die hohe Verlässlichkeit dieser Sensoren macht sie zur am häufigsten verwendeten Bauart in Flugzeugen.^[28] Diese Sensorart besteht aus einem Behälter mit Elektrolytlösung (meist Schwefelsäure), zwei Elektroden (meist Platin), einer Referenzelektrode und Verbindungskabeln. An der Messelektrode (Anode) wird CO zu CO₂ oxidiert, während an der zweiten Elektrode Sauerstoff verbraucht wird.^[28]

⁸ Beispielsweise „Kidde C3010D Worry-Free Carbon Monoxide Alarm with Digital Display and 10 Year Sealed Battery“



Schema 6: Elektrodenreaktionen bei der elektrochemischen Detektion von CO-Gas.

Zwischen den Elektroden befindet sich ein Elektrolyt, sodass die entstandenen Ionen zwischen den Elektroden diffundieren können. Zwischen den beiden Elektroden kommt es zu einem Stromfluss,⁹ der proportional zur Gaskonzentration ist.

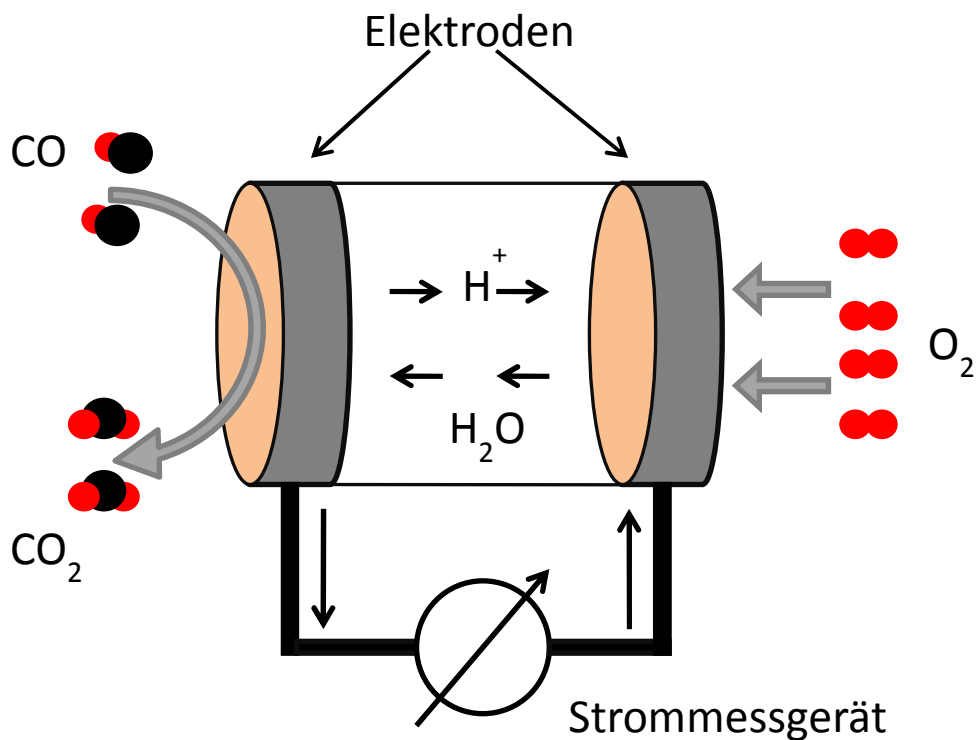


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines elektrochemischen Gassensors.¹⁰

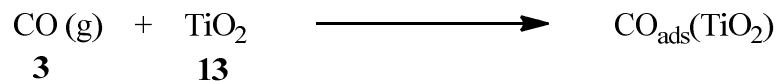
Steigert sich der Stromfluss über einen bestimmten Grenzwert hinaus, wird der Alarm ausgelöst. Um ein Driften der Messwerte zu verhindern, ist oftmals noch eine Referenzelektrode zugeschaltet.

⁹ System-Connected Carbon Monoxide Detectors, Application Guide, *System Sensor*, 2016. www.systemsensor.com

¹⁰ http://legacy.draeger.com/ebooks/de/gds_eb_9046420_de/blaetterkatalog/blaetterkatalog/html/messprinzip_elektrochemischer_se.html

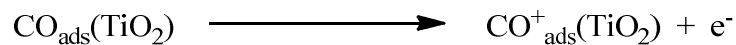
2.3.2. Detektoren auf Basis von Metalloxiden

Eine ältere Detektorbauart basiert auf Metalloxid-Halbleitern (MOS); häufig findet Zinnoxid Verwendung.^{[31],[32]} Auch dotiertes Titandioxid^[33] sowie MOS-Nanopartikel^[34] sind aufgrund der vergrößerten Oberfläche gut geeignet.^{[35],[36]} Titandioxid kann durch Dotierung genau auf das gewünschte Gas eingestellt werden. Das Einbringen von 10 wt% Y₂O₃ steigert beispielsweise die Sensitivität gegenüber CO.^[37] Der Operationsbereich befindet sich bei erhöhter Temperatur, sodass ein großer Energieaufwand nötig ist, was den Sensorbetrieb kostspielig macht. Das auf mehrere hundert Grad erhitzte Metalloxid reagiert mit einströmendem CO-Gas.⁹ Hier findet eine chemische Reaktion an der Sensoroberfläche statt. Der erste Schritt dieser Reaktion ist die Adsorption des Gases an die Sensoroberfläche. Folgende Gleichungen sollen das im Fall von TiO₂ verdeutlichen.^[37]



Schema 7: Adsorption von Kohlenstoffmonoxid **3** an Titandioxid **13**.

Nach der Adsorption von Kohlenstoffmonoxid **3** folgt die Ionisierung, wodurch Elektronen frei werden.



Schema 8: Ionisierung des adsorbierten Kohlenstoffmonoxids unter Freisetzung von Elektronen.

Aus den Gleichungen wird deutlich, dass mit erhöhter Konzentration an CO mehr Ladungsträger produziert werden, woraus die messbare Abnahme des Widerstandes resultiert.^[37]

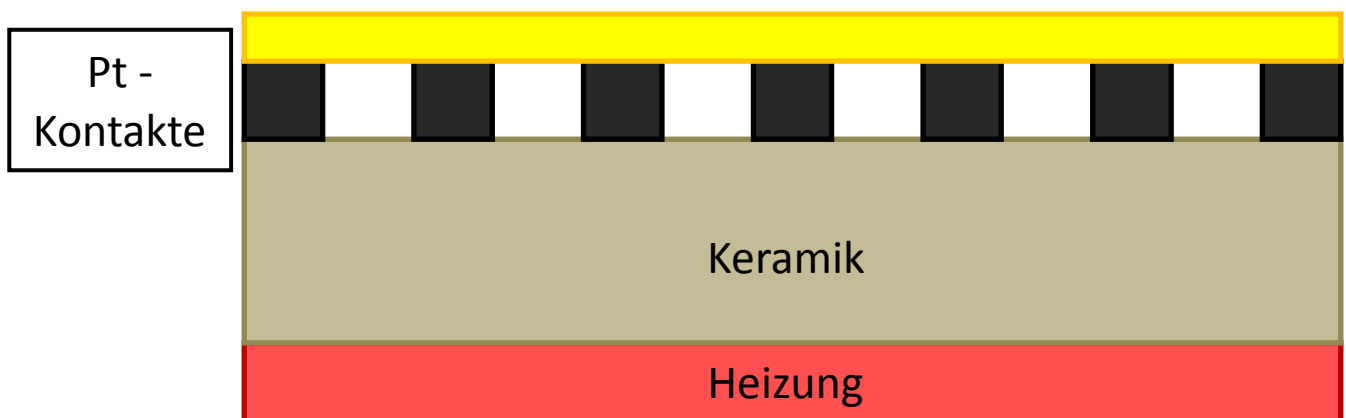


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines auf Metalloxid basierenden Gassensors.

Bei der Leitfähigkeitsmessung greifen die beiden Platinelektroden zahnradartig ineinander, ohne sich direkt zu berühren.^[38] Durch die aufgebraute Sensorschicht wird ein Kontakt zwischen den Elektroden hergestellt. Veränderungen in der Leitfähigkeit der Sensorschicht können so direkt durch die Platinkontakte vermittelt und gemessen werden.^[39]

2.3.3. Optische Messverfahren

Bei den optischen Messverfahren besteht der Sensor aus einer gefärbten Chemikalie, die bei Kontakt mit CO-Gas die Farbe so verändert, dass die Änderung leicht mit bloßem Auge erkennbar ist.^[40] Diese Methode bietet, wenn keine Messeinheit zugeschaltet ist, lediglich einen qualitativen Nachweis für CO-Gas, ist jedoch als Einmalvariante eine kostengünstige und portable Alternative ohne nötige Stromversorgung. Sensoren dieser Art basieren beispielsweise auf Trirutheniumclustern,^[41] Rhodiumkomplexen,^[42] Eisen^[43]- oder Cobaltkomplexen.^[44] 2010 publizierte die Forschungsgruppe um *Julio Esteban* und *Martínez-Máñez* binukleare Rhodiumkomplexe zur CO-Sensorik, deren Farbwechsel reversibel ist.^[40] Die Nachweisgrenze dieses Sensors ist niedrig genug, um ein Ansprechen vor dem Erreichen toxischer Werte an CO zu gewährleisten. Der Vorteil optischer Sensoren ist die Flexibilität und Einfachheit. Der Nachteil rein opto-chemischer CO-Sensoren liegt darin, dass der Nutzer sich direkt auf den Sensor fokussieren muss. Ist keine elektrische Datenauswertung angeschlossen ist Blickkontakt mit dem Sensor nötig, um bei einem Anzeigen von CO-Gas schnellstmöglich Sicherheitsvorkehrungen treffen zu können.

Zur Gruppe der optischen Messverfahren gehören auch die biomimetischen Sensoren. Sie arbeiten meist nach einem bewährten Reaktionsprinzip: Sie imitieren die Funktion von Hämoglobin im Körper.⁹ Wenn Kohlenstoffmonoxid den Sauerstoff im Hämoglobin verdrängt, kann dies durch eine Messung der Transmission von Licht durch das Blut bestätigt werden.^[13a, 45]

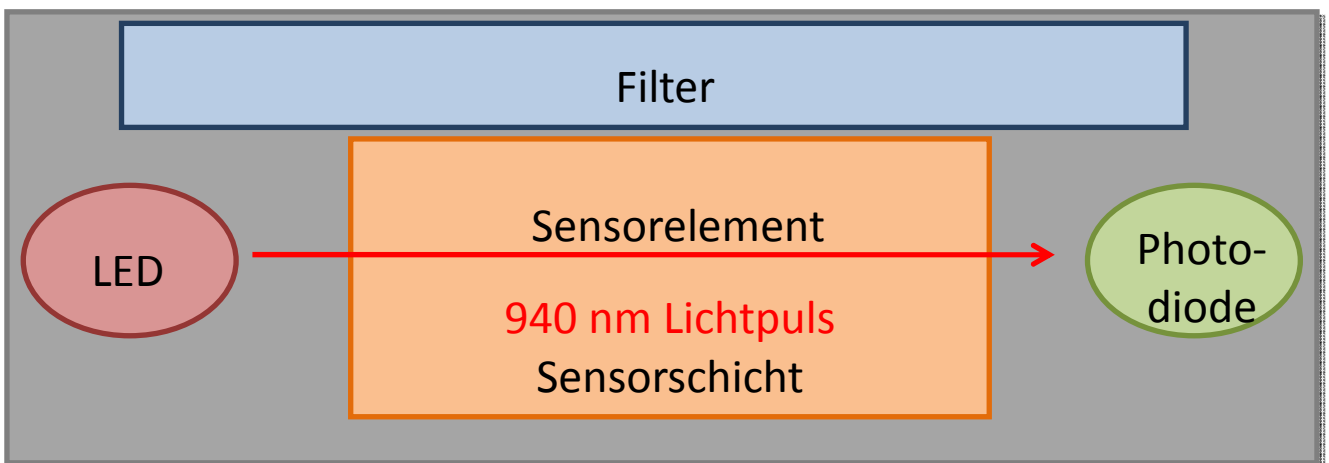


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines BIOTECH-Sensors mit IR-Messeinheit.

Auf dieser Basis wurden biomimetische BIOTECH-Sensoren entwickelt, die sich jedoch schneller als das menschliche Blut wieder regenerieren können um die Sensorleistung zu verbessern.^[45] Diese können durch chemische Modifikationen des Sensorelements so angepasst werden, dass sie als einzige Sensorart fehlalarmfrei getestet wurden.¹¹ Der Nachteil des BIOTECH-Sensors liegt in der Regenerationsdauer. Diese dauert, abhängig von der Konzentrationsabnahme an CO in der Umgebung, in etwa zwei Stunden. Bei Anwesenheit von CO dunkelt der zur Sensorik verwendete Komplex ein, was zu reduzierter Transmission führt, die mit Infrarottechnologie (IR) ausgewertet werden kann.^[46]

$$\frac{I_t}{I_o} * 100 \% = I [\%]$$

I_t = Transmission durch den Sensor (Istwert)

I_o = Transmission durch Sensor (Nullwert)

I = Optische Transmission des Sensors in Prozent

Im gezeigten Beispiel wird Infrarotlicht mit einer Wellenlänge von 940 nm verwendet, welches durch das Sensorelement geleitet und von einer Photodiode detektiert wird.^{[45],[47]}

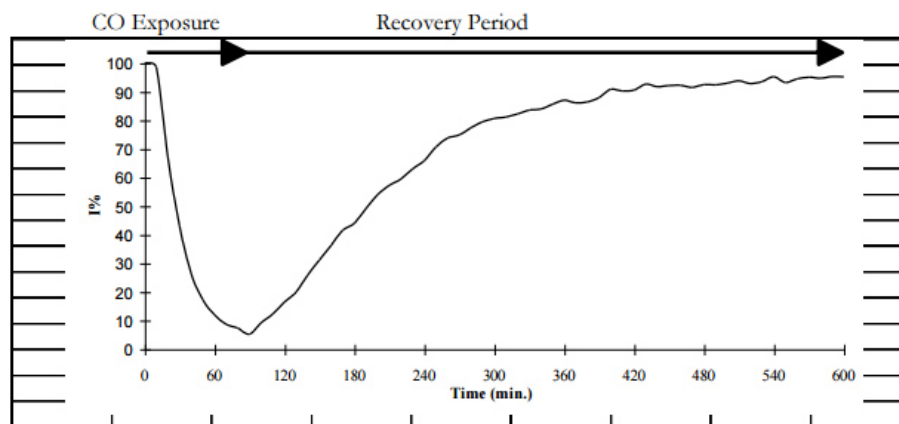
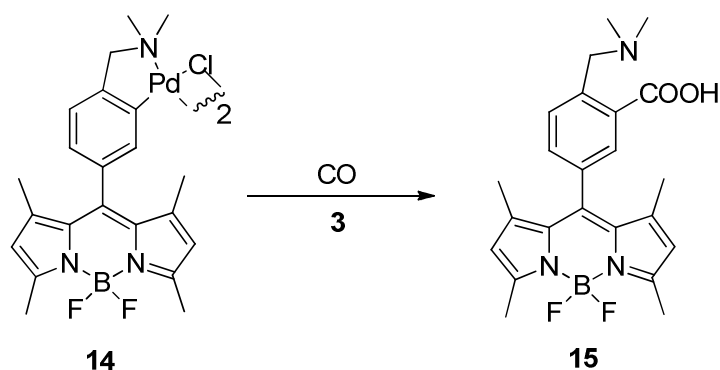


Abbildung 6: Abnahme der Transmission mit der Zeit bei 150 ppm CO-Gas mit anschließender Selbstregeneration.^[45]

Abbildung 6 zeigt die Verlaufskurve der optischen Transmission (I) des Sensors in % bei Einwirkung von 150 ppm CO-Gas mit anschließender Selbstregeneration des Sensormaterials beim Entfernen von Kohlenstoffmonoxid.^[45] Ab einer festgelegten Schwelle von I setzt das Alarmsignal ein (meist bei 30 %). Im obigen Verlauf würde das ein akustisches Signal nach etwa 40 Minuten bedeuten. Nach etwa 90 Minuten wird der Sensor wieder normaler Raumluft ausgesetzt und die eintretende Selbstregeneration ist nach etwa zwei Stunden abgeschlossen.^[45]

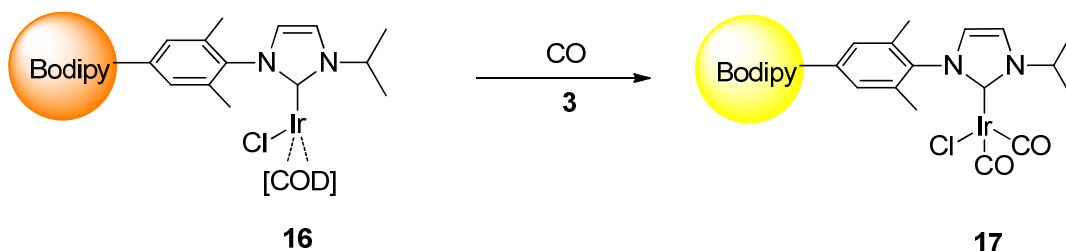
¹¹ Lawrence Berkeley National Laboratory LBNL Report 40556.

Unter die optischen Messverfahren fallen auch fluoreszierende Moleküle. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, schon kleinste Mengen an Kohlenstoffmonoxid in ein visuelles Signal umzusetzen. Fluorogene Substanzen, insbesondere fluoreszierende Übergangsmetallkomplexe,^[48] ermöglichen eine erhöhte Sensitivität in der Detektion,^[49] was in einer verminderten Menge an Detektormaterial resultiert. Bereits 2013 wurden von der Forschergruppe um *Yuan* und *Huang* fluoreszente Detektionsmöglichkeiten in lebenden Zellen vorgestellt.^[50] 2012 wurde ein palladiumbasierter, mit Bodipy als Fluorophor substituierter Komplex **14** von *Michel*, *Lippert* und *Chang* publiziert.^[51] Die fluoreszente Verbindung **15** wird in Anwesenheit von Kohlenstoffmonoxid, durch das Entfernen des Palladiumrestes, ausgebildet (siehe folgendes Schema).



Schema 9: Von *Michel*, *Lippert* und *Chang* vorgestellter, CO-sensitiver Fluoreszenzsensor **14**. Bei der Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid **3** wird Palladium aus dem Komplex entfernt **15**.^[51]

Von *Kos* und *Plenio* wurden die Iridiumkomplexe **16** und **17**, mit Bodipy als Fluorophor, synthetisiert und untersucht (Schema 10).^[52] Sie konnten zeigen, dass der Austausch eines Cyclooctadiens in Komplex **16** durch zwei CO-Liganden (Komplex **17**) in einem Anstieg der Fluoreszenz resultiert.



Schema 10: Von *Kos* und *Plenio* vorgestellter, CO-sensitiver Fluoreszenzsensor **16**. Durch den Ligandenaustausch ist im resultierenden Komplex **17** eine veränderte Fluoreszenz festzustellen.^[52]

Für die Messbarkeit der Fluoreszenz ist es von Vorteil, wenn die Differenz zwischen der Wellenlänge zur Anregung des Fluorophors und die Emissionswellenlänge möglichst groß ist.^[53] Dies kann beispielsweise über FRET (*fluorescence resonance energy transfer*) erreicht werden.^{[54],[55]} Dabei wird die Energie eines angeregten Fluorophors (Donor) strahlungsfrei auf ein zweites Fluorophor (Akzeptor) übertragen. Dieser kann anschließend die Energie in Form von Fluoreszenz anstelle des Donors

abgeben. Dieser Prozess erfolgt nur bei Abständen im Bereich weniger Nanometer. Die Übertragungseffizienz ist empfindlich vom Abstand zwischen Donor und Akzeptor abhängig.^[56] Nach Förster hängt die Effizienz des Energietransfers von der sechsten Potenz des Abstandes ab.^[57] Damit FRET überhaupt auftritt, müssen das Emissionsspektrum des Donorfluorophors und das Absorptionsspektrum des Akzeptorfluorophors überlappen.^[58]

Auf dieser Grundlage wurden von Halter und Plenio FRET-fähige (Bodipy)(Bodipy')-NHC-Iridiumkomplexe der Struktur **18** synthetisiert (siehe Abbildung 7).^[59] Durch Anpassung und Variation der Elektronendichte, konnten sie potente Sensoren für Kohlenstoffmonoxid synthetisieren und untersuchen.

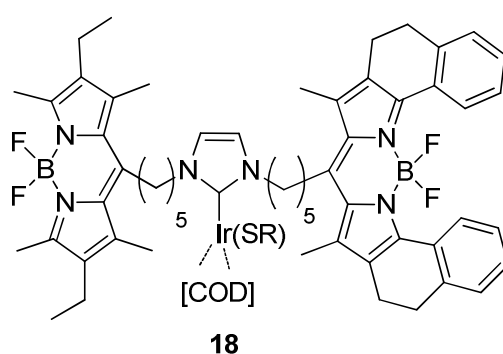


Abbildung 7: Von Halter und Plenio synthetisierter FRET-fähiger Iridiumkomplex **18**.^[59]

2.4. Kohlenstoffmonoxid in der Metallorganik

Bestimmte Metalle reagieren mit Kohlenmonoxid unter Bildung von Metallcarbonylen $M(CO)_n$.^[60] Das erste binäre Metallcarbonyl wurde 1890 aus CO und Nickel von Mond, Langer und Quincke synthetisiert.^[61] Bereits ein Jahr später konnten Mond und Langer mit $Fe(CO)_5$ ein weiteres Metallcarbonyl herstellen.^[62] Der erste Komplex mit Kohlenmonoxid als Ligand ($[PtCl_2(CO)_2]$) wurde bereits einige Zeit früher (1868) von Schützenberger synthetisiert.^[63] Anfang des 20. Jahrhunderts wurden so die Grundsteine für die Chemie der Metallcarbonyle gelegt, wobei die weitere Forschung unter anderem stark von Hieber geprägt wurde.^{[64],[5]} Metallcarbonyle können ungeladen, als Metallcarbonyl-Kationen, aber auch als negativ geladene Metallcarbonylate auftreten.^[65] Als *homoleptisch* werden Komplexe bezeichnet, die Kohlenstoffmonoxid als einzigen Liganden besitzen. Sind noch andere Liganden koordiniert, lautet die Bezeichnung *heteroleptisch*.^[5]

Zum Ausbilden einkerniger Metallkomplexe $M(CO)_n$ werden 4, 5 oder 6 CO-Liganden an das Metall angebunden. Beispiele hierfür sind $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$ und $Ni(CO)_4$.^[5, 61-62] Es sind aber auch mehrkernige Metallcarbonyle bekannt, wie beispielsweise $Mn_2(CO)_{10}$, $Rh_2(CO)_8$, $Ir_6(CO)_{16}$.^[5, 66]

In Metallcarbonylen ist der CO-Ligand meist „end-on“ mit dem Metallzentrum verknüpft (siehe Abbildung 8). Das bedeutet, er fungiert als einzähniger, über das Kohlenstoffatom angebundener, nicht verbrückender Ligand **(a)**. Diese Anbindungsart findet sich auch im Hämoglobin.^[15] Als zweizähniger Ligand, bei dem eine Anbindung sowohl über den Kohlenstoff als auch über den Sauerstoff erfolgt, tritt Kohlenstoffmonoxid selten auf. Dagegen sind eine zweifache **(b)**, sowie eine dreifache Verbrückung **(c)** vor allem in mehrkernigen Carbonylen zu finden.^[5] Die Verbrückung wird mit dem Symbol μ_m gekennzeichnet. Hierbei steht m für die Anzahl der verbrückten Metallatome. Bei $m = 2$ erfolgt meist keine eigene Benennung, der Index wird nicht ausformuliert, sodass $\mu = \mu_2$ gilt (vgl. **(b)**).^[67] Bei einer dreifachen Verbrückung **(c)** wird μ_3 der Komplexbenennung zugefügt.

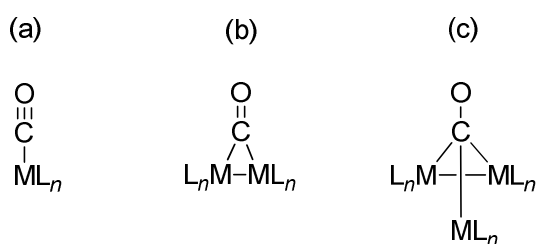


Abbildung 8: Kohlenstoffmonoxid als einzähniger und verbrückender Ligand.

Die Haptizität η^n beschreibt über den hochgestellten Index n die Anzahl der Atome eines Moleküls, die an der Bindung zum Metall beteiligt sind.^[68] Bei terminaler Koordination **(a)** handelt es sich um eine Haptizität von 1 und es erfolgt keine gesonderte Benennung. Bei einer Bindung des Kohlenstoffmonoxids sowohl über das Kohlenstoff- als auch über das Sauerstoffatom zum Metallzentrum beträgt die Haptizität 2 und wird als η^2 bezeichnet.^[67]

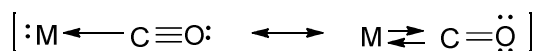
Da die Klasse der Metallcarbonyle auch Cluster ausbilden kann, ist eine exakte Analytik vonnöten, um die genaue Produktzusammensetzung zu ermitteln. Die Art der Anbindung von Kohlenstoffmonoxid als Ligand kann beispielsweise durch IR-Spektroskopie untersucht werden.^[5] Die Anzahl der erhaltenen CO-Schwingungsbanden lässt Rückschlüsse auf die Struktur des Komplexes zu. Terminale und verbrückende Liganden lassen sich so unterscheiden.^[5] Auch die elektronische Struktur lässt sich klären. Kationische Metallcarbonyle besitzen eine CO-Schwingungsbande, welche zu höheren Wellenzahlen hin verschoben ist. Anionischen Strukturen sind dagegen CO-Schwingungsbanden bei niedrigeren Wellenzahlen zuzuordnen. Der Grund für diese Verschiebung ist die Änderung des Ausmaßes der π -Rückbindung mit der negativen Ladung des Metallcarbonyl-Zentrums.^[5] Eine bessere π -Rückbindung ist bei größerer negativen Ladung am Zentralmetall möglich und führt zu Wellenzahlerniedrigung. Umgekehrt, beispielsweise bei kationischen Metallcarbonylen, ist die π -

Rückbindung durch fehlende Elektronendichte erschwert. Es kommt zu einem geringeren Anteil an Rückbindung und damit zu erhöhten Wellenzahlen für die CO-Schwingung.^{[5],[69]}

Auch mittels Kernspinresonanzspektroskopie lassen sich Aussagen über den Bindungszustand treffen. Die Verschiebung im ¹³C-NMR-Spektrum können weiterhin zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Ligandenplatzwechsel genutzt werden. Wird beispielsweise für Eisenpentacarbonyl nur ein einziges Signal erhalten, liegt der Grund in der *Berry*-Rotation. Die Liganden wechseln ihre Plätze so schnell, dass im Mittel ein einziges Signal erhalten wird.^[70]

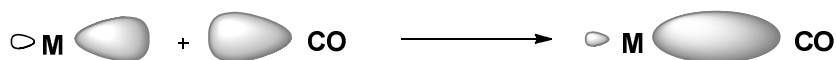
Der Molekülionenpeak kann über die Massenspektrometrie ermittelt werden. Die Fragmentierung des Komplexes bzw. des Clusters erfolgt primär über die Abgabe an CO-Einheiten und liefert so ein gut auswertbares Spektrum.^[71]

In Übergangsmetallcarbonylen ist die Bindung von Kohlenstoffmonoxid zum Metall sehr stabil aufgrund der zusätzlichen π -Rückbindung. Die Carbonylgruppe kann vom Zentralmetall Elektronen aufnehmen und zieht freie Elektronen von ihm ab.^[5] Die zusätzliche π -Bindung erhöht die Bindungsstärke ans Metall. Die Rückbindung bedingt einen kürzeren M-C Abstand als für eine Einfachbindung erwartet, sowie eine Verlängerung des C-O Abstandes im Vergleich zu einer Dreifachbindung. Dies kann durch mesomere Grenzformeln (Schema 11) verdeutlicht werden.^[5]



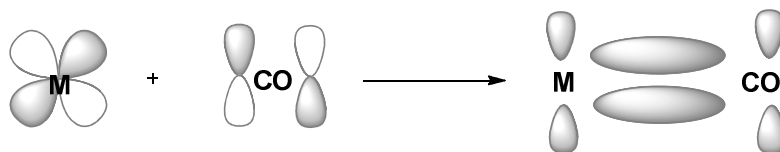
Schema 11: Mesomere Grenzformeln des Kohlenstoffmonoxids als Ligand.

Die σ -Donor/ π -Akzeptor-Wechselwirkung lässt sich durch Betrachtung der Orbitale verdeutlichen. Bei der Ausbildung der σ -Bindung wird Elektronendichte vom Ligand auf das Metallzentrum übertragen (Schema 12).^[5]



Schema 12: Ausbildung einer σ -Bindung L \rightarrow M.

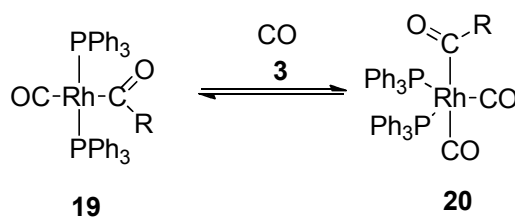
Das Metallzentrum selbst ist jedoch auch in der Lage, Elektronendichte zu donieren und nutzt dafür die leeren π -Orbitale des CO-Liganden (Schema 13).



Schema 13: Ausbildung einer π -Rückbindung $M \rightarrow L$.

Der gesamte Komplex erfährt also eine Elektronendelokalisierung und somit eine Stabilisierung.^[5]

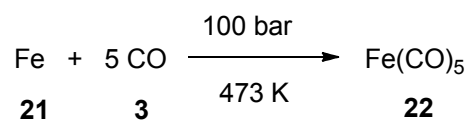
Metallcarbonyle werden in organischen Synthesen als Katalysatoren oder deren Vorstufen verwendet,^[68] beispielsweise bei der Hydroformylierung von Olefinen.^[72] Diese kann rhodiumkatalysiert verlaufen, wobei zwei Formen des Rhodiumkomplexes (siehe folgendes Schema, Komplexe **19** und **20**) eine wichtige Rolle spielen. Unter Reaktionsbedingungen liegt das Gleichgewicht auf Seite des 18-Valenzelektronen-Komplexes **20**, der selbst katalytisch nicht aktiv ist, sondern als Vorratskomplex für den aktiven 16-Valenzelektronenkomplex **19** dient.



Schema 14: Acylrhodium(I)komplexe: Links 16 VE, rechts 18 VE im Gleichgewicht.^[72]

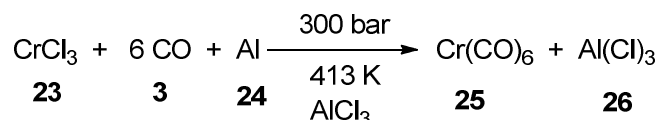
Bereits in den 1930er Jahren wurden Metallcarbonyle für technische Anwendungen entdeckt.^[73] Auch für die Entwicklung der Carbynkomplexe spielten Carbonylvorstufen eine wichtige Rolle.^{[74],[75]} Auch im Fachgebiet der Medizin spielen Metallcarbonyle eine wichtige Rolle. 2009 wurde beispielsweise ihr Einsatz in der Krebstherapie von *Pfeiffer* und *Schatzschneider* näher untersucht. Durch gezielte Freisetzung von Kohlenstoffmonoxid sollten Krebszellen abgetötet werden.^[76] Die Carbonylkomplexe dienen hierbei als CO-Vorrat und sind leichter zu applizieren als das tödliche Gas in reiner Form. Die Bestrahlung des von den Krebszellen aufgenommenen Komplexes, führt zu einer Abgabe von zwei Molekülen Kohlenstoffmonoxid pro Molekül Komplex. Innerhalb des karzinomen Gewebes führt dies zu einer Abnahme der Biomasse, vergleichbar mit einer längeren Gabe der bisher bekannten Antikrebsmittel.^[76]

Die Darstellung von homoleptischen Metallcarbonylen kann durch die direkte Reaktion des Metalls mit Kohlenstoffmonoxid erfolgen (Schema 15). Ein Beispiel hierfür ist die Umsetzung von Eisen **21** mit CO **3** bei erhöhtem Druck und Temperatur.^[77]



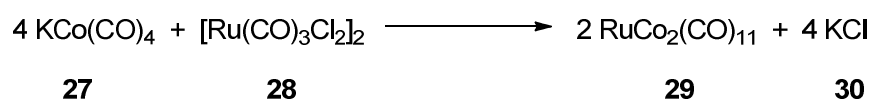
Schema 15: Darstellung von homoleptischem Eisenpentacarbonyl **22**.

Weiterhin bietet die Reduktion von Metallsalzen eine Möglichkeit. Hierbei wird unter Verwendung eines Katalysators ein Metallhalogenid **23** unter CO-Druck zum Carbonyl **25** umgesetzt (Schema 16).^[5]



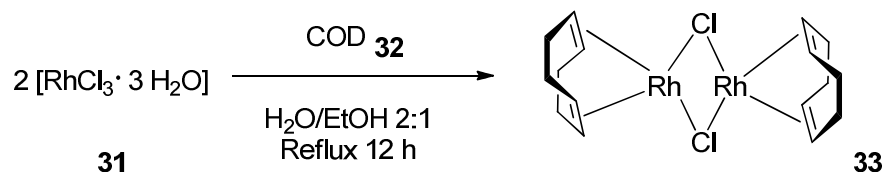
Schema 16: Darstellung von Metallcarbonylen **25** durch Reduktion eines Metallhalogenids **23**.

Die Darstellung von Chromhexacarbonyl **25** verläuft mit einer Ausbeute von ca. 90 % unter Verwendung von AlCl₃ als Katalysator.^[5] Auch gemischtmetallische Metallcarbonyle (z. B. Verbindung **29**) sind zugänglich (Schema 17).^[78]



Schema 17: Beispiel zur Darstellung gemischtmetallischer Carbonyle **29**.

Über die Verwendung von Halogeniden können auch organische Liganden (wie z. B. Cyclooctadien COD **32**) eingebaut und so Vorstufen für [(NHC)MX(COD)]-Komplexe dargestellt werden (Schema 18).^[79]



Schema 18: Darstellung des [RhCl(COD)]-Dimers **33**.

Das so erhaltene Dimer **33** kann anschließend unter Verwendung von Azoliumsalzen und Base in NHC-substituierte Metallkomplexe überführt werden.^[80]

2.5. Metallorganische Komplexe mit *N*-heterocyclischen Carbenliganden

2.5.1. Carbene

Carbene (Abbildung 9) sind ungeladene, instabile Elektronenmangelverbindungen, die ein Elektronensextett am zweifach substituierten Kohlenstoff besitzen. Die Geometrie am Carben kann entweder gewinkelt oder linear vorliegen.

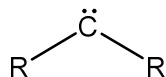


Abbildung 9: Schematische Darstellung eines Carbens.

Liegen beide Elektronen in zwei verschiedenen p-Orbitalen vor, wird die sp-Geometrie erreicht. Die parallele Ausrichtung der Spins führt, so kann zunächst vermutet werden, zu einer nahezu linearen Anordnung der Substituenten am Carben, da die Bindungselektronenpaare eine Anordnung der maximalen Distanz einnehmen. Solch eine Verbindung besitzt sechs Elektronen. Die Elektronen die nicht für Bindungen aufgewendet werden, liegen ungepaart in den p-Orbitalen vor. Es kann auch von einem Diradikal gesprochen werden.^[81]

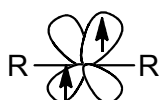


Abbildung 10: Lineare Anordnung der Liganden in einem sp-hybridisierten Carben.

Die Klasse der Carbene lässt sich in zwei Hauptgruppen unterteilen. Die erste Gruppe weist ungepaarte Elektronen und einen Bindungswinkel von 130°-150° auf und wird Triplettcarbene genannt. Die zweite Gruppe bildet Bindungswinkel von 100°-110° aus, besitzt gepaarte Elektronen und heißt Singulettcarben.^[68] Viele Carbene, wie beispielsweise CH₂, können sowohl als Triplett- als auch als Singulettcarben vorliegen, wobei meist eine Form bevorzugt wird.

Die gewinkelten Moleküle sprechen gegen die zunächst sinnvoll erscheinende sp-Hybridisierung und lassen eine sp²-Hybridisierung vermuten. Diese Anordnung würde drei energetisch niedrigere sp-Orbitale aufweisen sowie ein reines s-Orbital und ein energetisch höher gelegenes p-Orbital. Für die Verteilung der sechs Elektronen ergeben sich nun zwei Möglichkeiten.^[68]

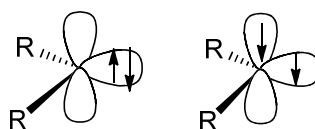


Abbildung 11: Singulett- und Triplettcarben.

Liegen bei der sp^2 -Geometrie die Elektronen auch in parallelen Spins in verschiedenen Orbitalen vor, so wird von einem Triplett – Grundzustand gesprochen. Hierbei liegt ein Elektron im energetisch abgesenkten sp -Orbital, ein weiteres im energetisch angehobenen p -Orbital vor.^[68, 81b]

Sind die Spins jedoch entgegengesetzt orientiert und im sp -Orbital lokalisiert, so wird dieser Zustand Singulettcarben genannt. Hierbei bleibt das p_z -Orbital unbesetzt. Diese Konfiguration wird Singulett-Grundzustand genannt.^[82] Die relativen energetischen Zustände sind in folgender Abbildung nochmals verdeutlicht.

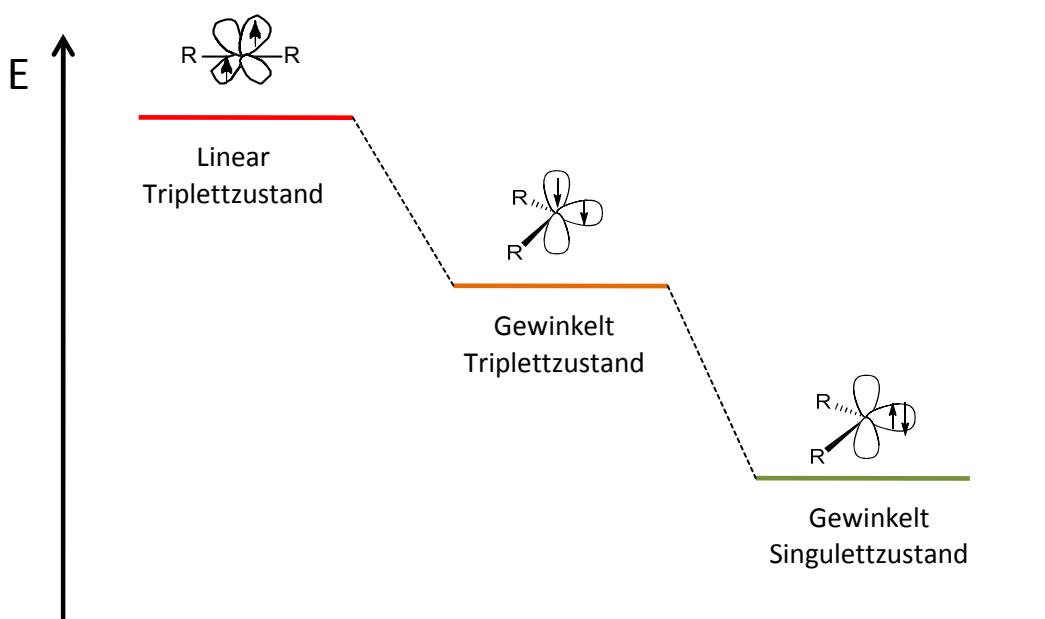
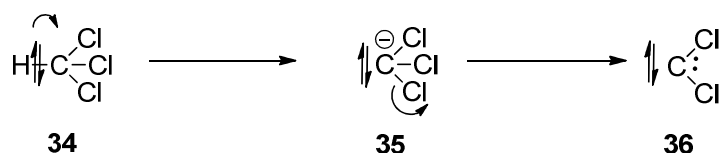


Abbildung 12: Verschiedene Elektronenkonfigurationen und ihre relative energetische Stabilität.

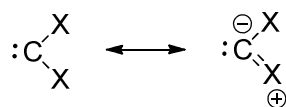
Welche Multiplizität im Carben vorliegt, wird bestimmt durch die relative energetische Lage der Orbitale. Durch Berechnungen, basierend auf Quantenmechanik, konnte nachgewiesen werden, dass bei einer Energiedifferenz von mehr als 2 eV der Singulett-Grundzustand (grün) stabilisiert wird. Unterschreitet die Energielücke zwischen dem σ und dem p_π -Orbital einen Wert von circa 1.5 eV, so wird der Triplettzustand (orange) bevorzugt.^[83] Somit ist der elektronische Grundzustand eines Carbens nicht zwangsweise der Singulett- sondern möglicherweise der Triplettzustand. Dies kann durch die Spinpaarungsenergie erklärt werden, die aufgewendet werden muss, um aus einem Triplett ein Singulett zu generieren. In welchem Zustand, also Singulett oder Triplett, das Carben vorliegt, hängt vom jeweiligen R-C-R – Bindungswinkel, sowie vom Syntheseweg ab.^[68] Die Abhängigkeit vom Syntheseweg soll durch nachstehendes Schema verdeutlicht werden. Wird zur Reaktion ein Molekül eingesetzt, bei dem alle Spins gepaart vorliegen **34**, resultiert daraus meist als erster Schritt ein Singulettcarben.



Schema 19: Bildung eines Singulettcarbens.^[68]

Die σ -Bindung C-H im Molekül **34** besitzt ein Elektronenpaar. Das bedeutet, die Spins sind antiparallel ausgerichtet und liegen in einem gemeinsamen Orbital vor. Wird das Carbanion **35** gebildet, bricht die C-H- σ -Bindung und das Elektronenpaar der Bindung bildet das freie Elektronenpaar am Anion. Daraus folgt, dass auch auf dieser Stufe alle Spins gepaart vorliegen. Zwei weitere gepaarte Elektronen aus der C-Cl-Bindung verlassen das Molekül, was zur Bildung des Carbens **36** führt. Das heißt, das Carben wird als Singulett, mit allen Elektronen gepaart, gebildet.^[68]

Neben dem Syntheseweg spielen sterische und elektronische Einflüsse der Substituenten am Carbenkohlenstoff eine große Rolle. Der Singulett-Grundzustand wird demnach durch elektronenziehende Gruppen stabilisiert.^[84] Diese vergrößern die Energielücke durch den negativen induktiven Effekt. Weiterhin sind auch Mesomerieeffekte ausschlaggebend.^{[83],[85]} Besitzt das Carben Substituenten mit Donoreigenschaft (X), so kann eine Ylid-Grenzstruktur ausgebildet werden (Schema 20).



Schema 20: Schematische Darstellung eines Singulettcarbens mit Donorsubstituenten.

Diese Substituenten donieren Elektronendichte in das unbesetzte p-Orbital am Carbenkohlenstoff und heben somit das p_π -Orbital energetisch an. Daraus resultiert eine Stabilisierung des Singulettgrundzustandes (Abbildung 13). Besonders stabile Carbene werden durch ausgedehnte resonanzstabilisierte π -Systeme erhalten, weshalb die Heteroatome oft weiter substituiert werden.^[81b, 86]

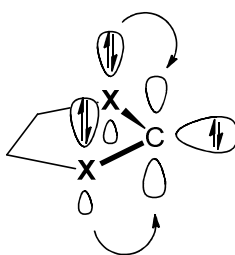


Abbildung 13: Donoratome schieben Elektronendichte ins leere p-Orbital des Kohlenstoffs.

Carbene treten in einer Vielzahl von Strukturen auf. Der simpelste, auf einer cyclischen Vorstufe basierende Vertreter ist Cyclopropyliden **37** (Abbildung 14).^[87] Die instabile Verbindung wurde bereits 1985 entdeckt und konnte für mehrere Stunden in einer Argonmatrix bei erniedrigter Temperatur nachgewiesen werden.^[88]

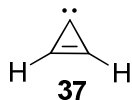
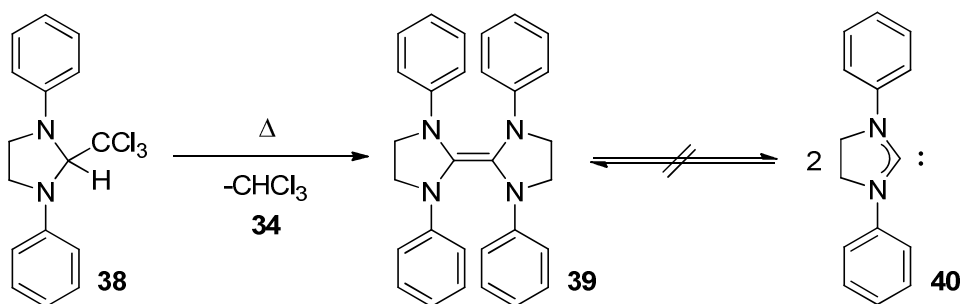


Abbildung 14: Cyclopropyliden **37**.

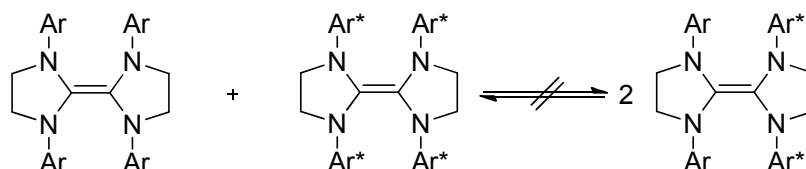
2.5.2. *N*-Heterocyclische Carbene (NHCs)

Zur Klasse der Carbene mit Donoratomen in direkter Nachbarschaft gehören auch die *N*-Heterocyclischen Carbene (NHCs). Hier sind Stickstoffatome in direkter Nachbarschaft zum Carbenkohlenstoff vorhanden, die Elektronendichte donieren können.^[86a] Meist sind sie über eine Ethyl- bzw. Ethylenbrücke mit dem Carbenkohlenstoff zu einem fünfgliedrigen Ring geschlossen. 1960 finden sich die ersten Berichte über die Synthese von NHCs von *Wanzlick*.^[81b, 89] Er beschreibt die α -Eliminierung von Chloroform aus *N,N'*-Diphenyl-1-Trichlormethylimidazolidin **38** zum entsprechenden NHC **40** (Schema 21).



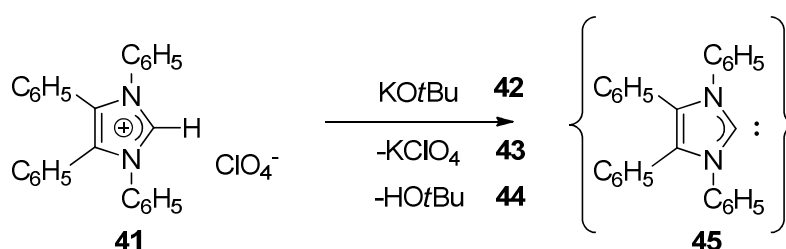
Schema 21: α -Eliminierung von Chloroform.

Die thermische Abspaltung von Chloroform **34** sollte zur Bildung des freien Carbens **40** führen. Statt der Carbengenerierung gelang es *Wanzlick* lediglich, durch thermische Behandlung das Dimer **39** zu bilden. Dieses fiel als kristalline Verbindung an. Ein zunächst vermutetes Gleichgewicht zwischen dem erhaltenen Dimer **39** und dem freien Carben **40** konnte durch folgende Untersuchung ausgeschlossen werden: Bei der Annahme eines vorliegenden Gleichgewichts müsste bei der Umsetzung verschieden substituierter Entetramine ein Produktgemisch auftreten (Schema 22).



Schema 22: Kreuzmetatheseexperiment mit Entetraaminen.^{[90],[91]}

Neben den zurückgewonnenen Edukten müsste also auch ein gemischt substituiertes Produkt zu finden sein. Dieses konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Einen weiteren Ansatz unternahm *Wanzlick*, unter der Berücksichtigung der erhöhten Stabilität von ungesättigten heterozyklischen Azoliumsalzen (z. B. Verbindung **41**). Die 6 π -Elektronen im Ring sollten sich auf das Carben **45** stabilisierend auswirken.^[92]



Schema 23: Synthesestrategie für 1,3,4,5-Tetraphenyl-2,3-Dihydro-1H-Imidazol-2-Yliden **45**.

Die Deprotonierung unter Zuhilfenahme einer starken Base **42** führte jedoch nicht zur Isolierung des gewünschten Carbens **45**. Die intermediäre Bildung des Carbens **45** konnte jedoch durch weitere Umsetzung mit Quecksilberacetat bestätigt werden.^[81b, 92]

Obwohl die Isolierung eines freien Carbens nicht erfolgreich war, wurden jedoch schon zu dieser Zeit Metallkomplexe mit Carbenen *in situ* gebildet.^{[93],[93b],[94]} Diesen Reaktionen war gemeinsam, dass ein Ligand des eingesetzten Metallsalzes als Base zur Deprotonierung des Azoliumsalzes fungieren konnte, was eine *in situ* Umsetzung des dadurch gebildeten Carbens mit der Metallverbindung möglich macht.

Es sollten noch einige Jahrzehnte bis zur Isolierung des ersten freien Carbens **46** (Abbildung 15) vergehen. *N,N*-Diadamantylimidazoliumchlorid wurde hierfür 1991 von *Arduengo*^[95] in THF mit Natriumhydrid versetzt. Nachdem das gebildete Kochsalz entfernt wurde, konnte das freie Carben **46** luftstabil erhalten werden.

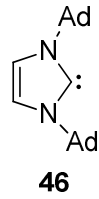
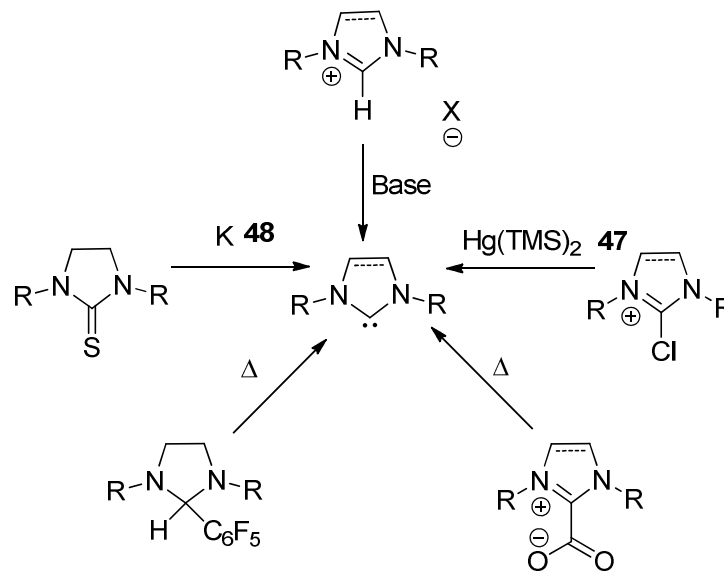


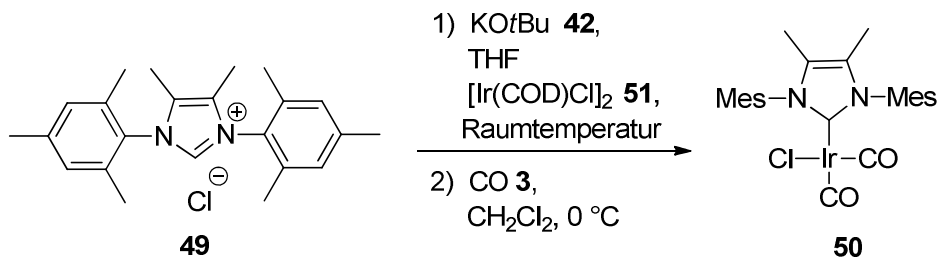
Abbildung 15: Von *Arduengo* isoliertes, stabiles *N*-heterocyclisches Carben **46**.^[95]

Heute sind mehrere Methoden bekannt um zum freien Carben zu gelangen. Eine kurze Übersicht ist in folgendem Schema gezeigt.^[96]



Schema 24: Wege zur Darstellung freier NHCs.

Der wohl populärste Weg ist die Deprotonierung eines Azoliumsalzes durch eine Base,^[97] wie schon bei *Wanzlick* gezeigt. Häufig wird dafür Kalium*tert*butanolat **42** verwendet und das generierte freie Carben weiter *in situ* zu Metallkomplexen umgesetzt (Schema 25).^[98]



Schema 25: Deprotonierung eines Imidazoliumsalzes **49** mit anschließender *in situ* Generierung eines Metallkomplexes inklusive Ligandenaustausch durch Kohlenstoffmonoxid **3**.

Andere, oft mit synthetischen Nachteilen verbundene Möglichkeiten zur Darstellung eines freien NHCs aus Schema 24, sollen hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden. So ist z. B. das

Nebenprodukt der Entschwefelung mit Kalium **48** schwerlöslich und kann leicht abgetrennt werden.^[86b] *Kuhn*^[99] und *Kratz* entwickelten basierend auf dieser Methode eine zweistufige Synthese stabiler, alkylsubstituierter NHCs. Hierbei wird Thioharnstoff mit 2-Hydroxybutanon umgesetzt und das erhaltene Thion mit Kalium in kochendem THF reduziert. Auch die Reduktion eines Chlorformamidiniumsalzes mit $\text{Hg}(\text{TMS})_2$ **47** ist literaturbekannt.^[100] Die Pyrolyse im Vakuum von Addukten aus NHC und einer flüchtigen Komponente wie Chloroform oder Methanol führt zum freien Carben.^[97] Der Vorteil der rein thermischen Abspaltung ist die Carbengenerierung ohne weiteren Zusatz von Basen oder anderen Reagenzien. Diese Methode findet dort Verwendung, wo eine thermische Behandlung des Systems keinen Einfluss auf die sonstige Stabilität des Moleküls hat. Viele Gruppen sind unter Verwendung von starken Basen nicht stabil und daher für die Carbenbildung mit beispielsweise Kaliumtertbutanolat nicht geeignet. Andererseits können die Vorstufen für die thermische Abspaltung (beispielsweise Addukte mit Pentafluorbenzaldehyd oder Chloroform) oft nicht weiter funktionalisiert oder umgesetzt werden, da bei vielen Reaktionsarten erhöhte Temperaturen vonnöten sind, die dann direkt zur ungewollten Carbenfreisetzung führen würden.

Neben der sterischen Hinderung leistet auch die elektronische Struktur einen Beitrag zur Stabilisierung.^[101] Es können weitere Substituenten an den Stickstoffatomen im *N*-heterocyclischen Carben eingebracht oder die Anzahl und Art der Heteroatome im Ring verändert werden (Abbildung 16).^{[102],[103]} Auch die Ringgröße sowie funktionelle Gruppen im Rückgrat nehmen großen Einfluss.^{[104],[105]}

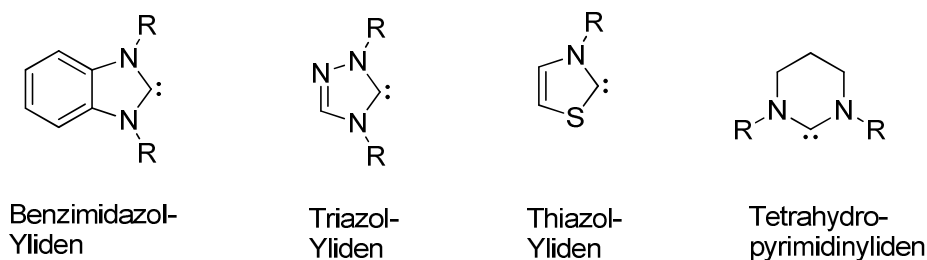


Abbildung 16: Übersicht über die Strukturvielfalt der NHCs.^[86b]

Ein Beispiel für die weitere Substitution der Stickstoffatome mit aromatischen Systemen ist in Abbildung 17 vorgestellt (Verbindung **52**).^[98]

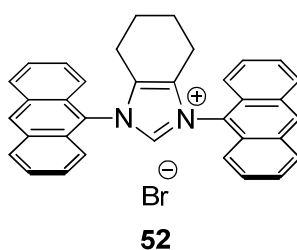
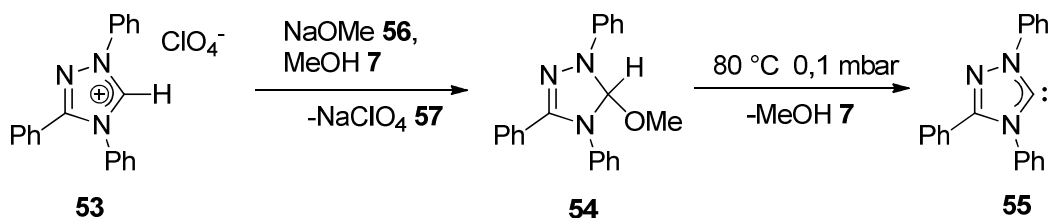


Abbildung 17: Imidazoliumsalz mit ausgedehntem π -System.

Wird die Anzahl an Stickstoffatomen im Ring erhöht, führt das zur Bildung von Triazolylidenen, dessen erster Vertreter, Triazol-5-yliden, 1995 von *Enders* veröffentlicht wurde.^[106] Zunächst reagiert das Triazoliumkation **53** zu einem 5-Methoxytriazol **54**, welches sich anschließend bei 80 °C und 0.1 mbar zersetzt und das freie Triazolyliden **55** bildet (Schema 26).^[81b, 106]



Schema 26: Darstellung des ersten isolierten Triazolylidens **55**.^[106]

Ein Vertreter der *N*-heterocyclischen Carbene mit kleinerer Ringgröße wurde 2004 von *Grubbs*^[104] veröffentlicht (Abbildung 18).

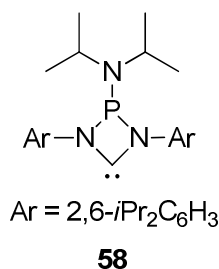


Abbildung 18: NHC basierend auf einem Vierring nach *Grubbs*.

Die klassische Form der *N*-heterocyclischen Carbene besteht aus einem Fünfring mit zwei Stickstoffatomen. Ein Beispiel hierfür stellt das sogenannte SIMes (*N,N'*-Bis(2,4,6-Trimethylphenyl)imidazolinylden) **59** (Abbildung 19) dar.

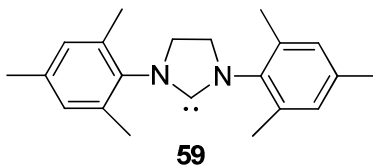


Abbildung 19: SIMes – NHC **59**.

Der Vollständigkeit halber muss neben den bisher diskutierten, einzähnigen Carbenen auch die mehrzählige Variante erwähnt werden (Abbildung 20). Bei Carben **60**, das in Substanz isoliert wurde, konnten keine inter- oder intramolekulare Wechselwirkungen der Carbene festgestellt werden.^[107]

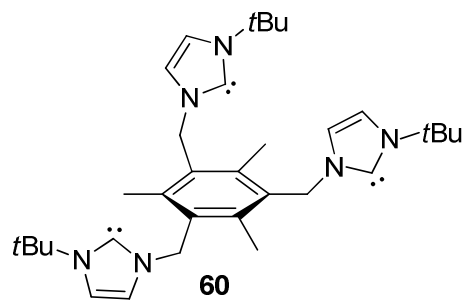
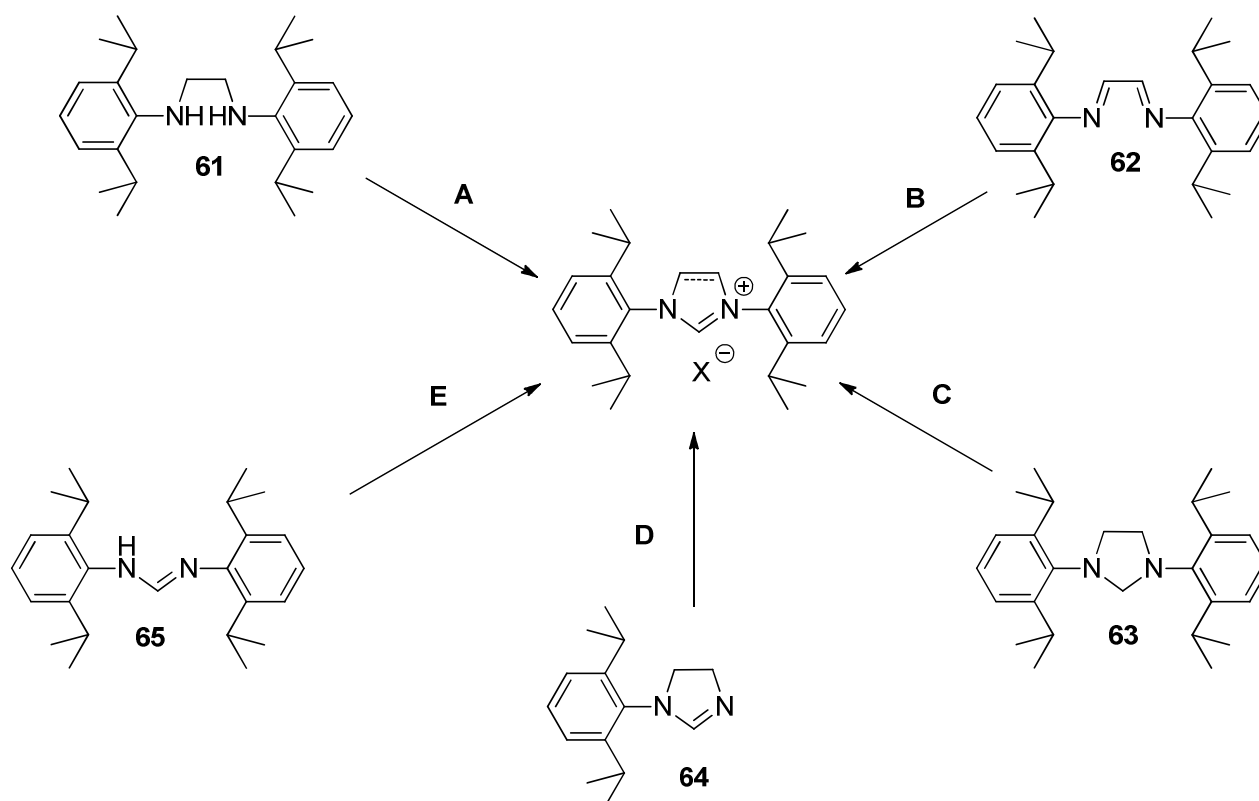


Abbildung 20: Struktur von 1,3,5-[Tris(3-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene)methyl]-2,4,6-Trimethylbenzol **60**.^[107]

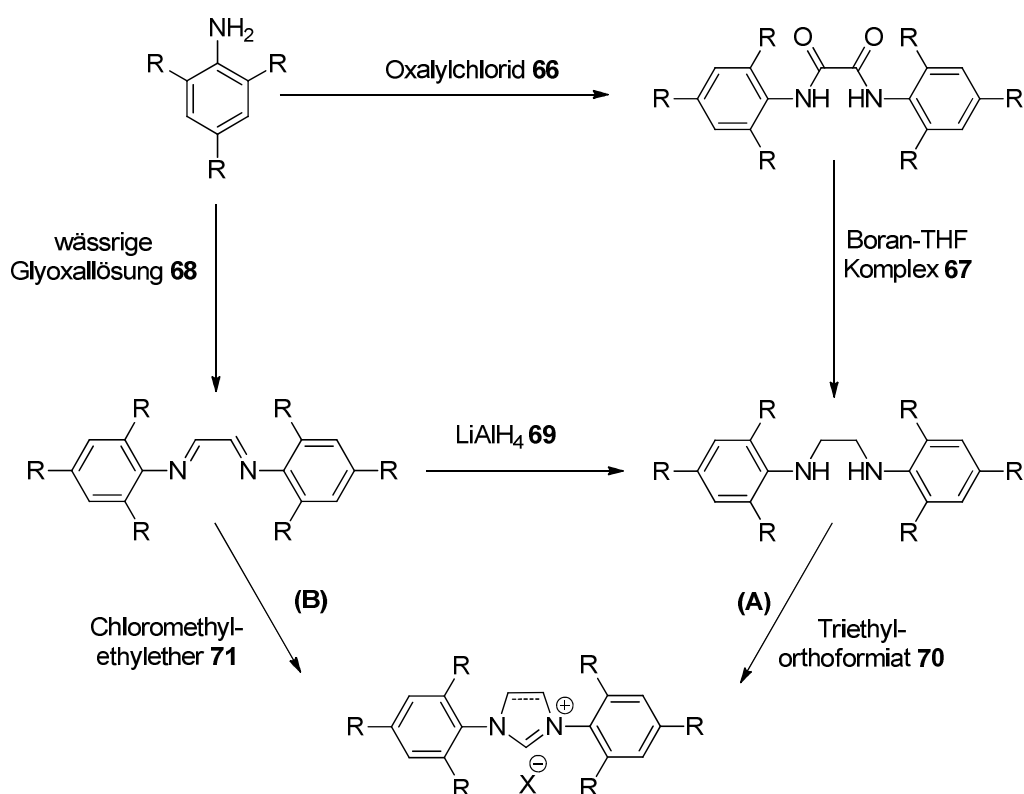
2.5.3. Funktionalisierungsmöglichkeiten von NHCs

Azoliumsalze stellen die populärsten Vorstufen zur NHC-Bildung dar. Das Ausbilden funktioneller Gruppen im Molekül muss folglich innerhalb des Synthesepfads der Salze erfolgen, da sich eine Funktionalisierung im späteren Metallkomplex aufgrund der oft harschen Bedingungen als schwierig herausstellt. Es können verschiedene Reaktionspfade zur Bildung dieser Salze beschrieben werden, je nachdem, ob ein symmetrisches oder unsymmetrisches Produkt gewünscht ist. Die möglichen Synthesewege sollen in den folgenden Schemata kurz vorgestellt werden. Die Verbindungen **61-65** dienen der Veranschaulichung und stehen für ihre jeweilige Stoffklasse. Die Synthese von Imidazolium- und Imidazoliniumsalzen erfolgt über Vorstufen wie Diamine (**A**), Diimine (**B**), Imidazolidine^[108] (**C**), Imidazole^[95] (**D**) oder Formamidine (**E**).



Schema 27: Übersicht über Synthesemöglichkeiten zur Darstellung eines Azoliumsalzes.

Bei der Synthese über Diamine (**A**) wird dieses mit Ammoniumchlorid oder Salzsäure unter Verwendung von beispielsweise Triethoxymethan als C₁-Baustein bei erhöhter Temperatur ringgeschlossen und somit ein Imidazoliniumsalz erhalten.^[109] Die Darstellung des Diamins als Zwischenstufe kann auf zwei Wegen erfolgen (Schema 28). Die erste Möglichkeit liegt in der Behandlung eines Anilins mit Oxalylchlorid **66**. Das gebildete Diamid wird mit Hilfe von Boran **67** zum Diamin reduziert. Der Ringschluss vom Amin zum Imidazoliniumsalz erfolgt unter Verwendung von Triethylorthoformiat **70** und Salzsäure bzw. Ammoniumchlorid.

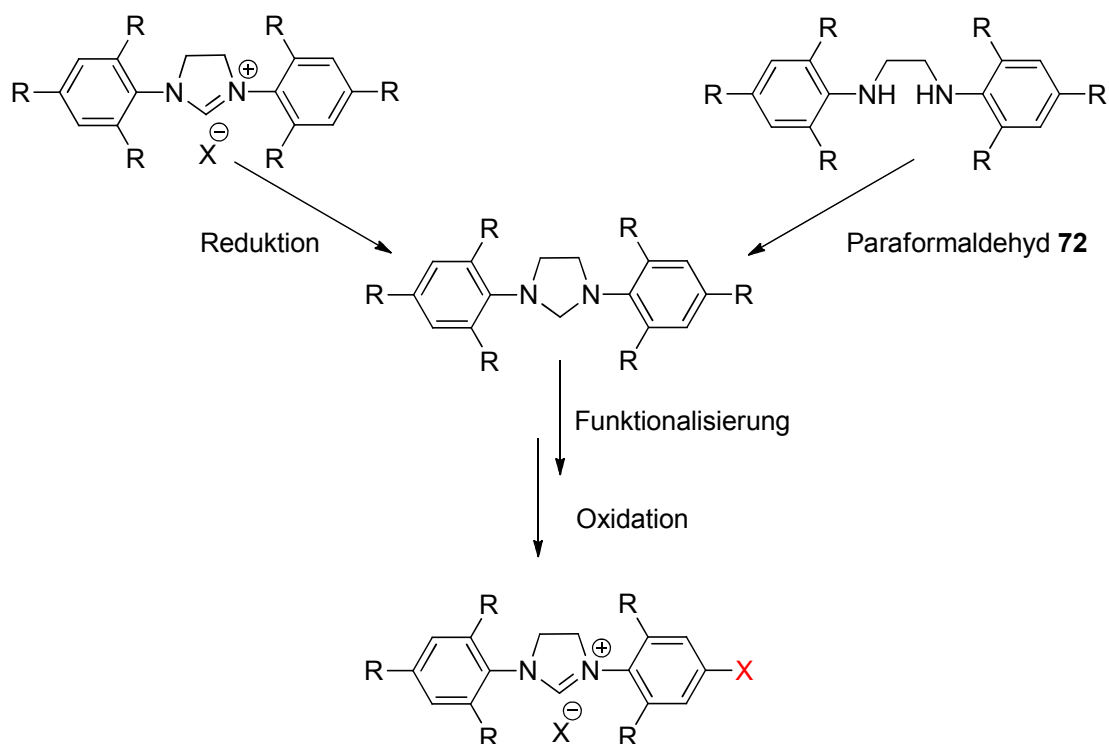


Schema 28: Darstellung eines symmetrischen Azoliumsalses über die Zwischenstufen Diamin (A) und Diimin (B).

Die zweite Möglichkeit besteht in der Verwendung eines Diimins als Zwischenstufe (B).^[110] Dieses wird aus Anilinen unter Zuhilfenahme von wässriger Glyoxallösung **68** gebildet.

Es kann eine Reduktion mit LiAlH_4 **69** erfolgen, um in Reaktionspfad (A) überzugehen.^{[111],[112]} Ist jedoch die Doppelbindung im Rückgrat des Moleküls, d. h. ein Imidazoliumsalz, erwünscht, so ist ein direkter Ringschluss ausgehend vom Diimin mit beispielsweise Chloromethylethylether **71** zu wählen (B).^{[113],[114]} Aufgrund der lediglich moderaten Löslichkeit von Amiden bietet sich das Einbringen funktioneller Gruppen entweder direkt im Anilin zu Beginn an, oder aber auf Stufe des Amins.

Als weiterer Synthesepfad zur Darstellung eines Imidazoliniumsalses ist in Schema 27 die Oxidation eines Imidazolidins **63**^[115] gezeigt (C). Dies erfolgt unter Verwendung von NBS^[116] in 1,2-Dimethoxyethan oder DDQ^[108] oder Chloranil in Benzol oder Toluol.^[117] Die Bildung von Imidazolidinen verläuft entweder über den Ringschluss von Diaminen oder aber sie entstehen aus der Reduktion von Imidazoliniumsalsen (Schema 29).^{[117],[118]}



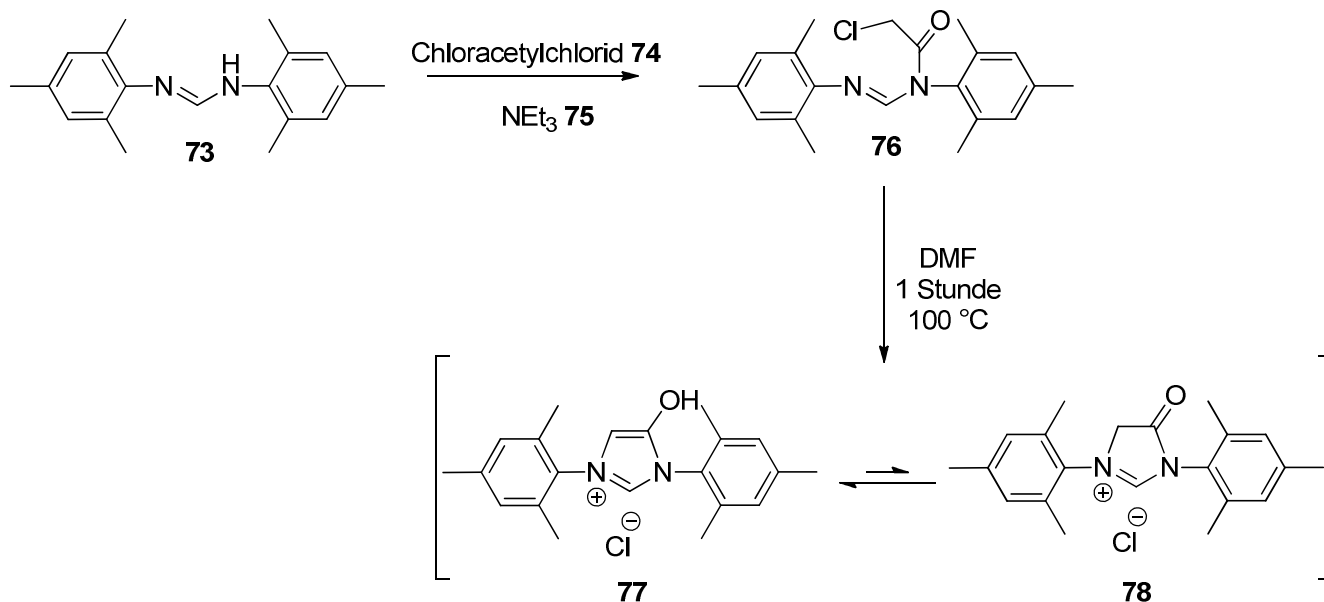
Schema 29: Darstellung von Imidazoliniumsalzen über Imidazolidine (C).

Für den Ringschluss des Diamins zum Imidazolidin wird als C₁-Baustein häufig Paraformaldehyd **72**,^[119] mit oder ohne saure Katalyse, verwendet.^[108, 120] Da die Löslichkeit von Imidazolidinen in organischen Lösungsmitteln im Vergleich zu Azoliumsalzen erhöht ist, ist eine Funktionalisierung auf dieser Stufe gut möglich.^[117]

Die Struktur des Fünfrings ist auch bei der Synthese über imidazolartige Vorstufen **64**^[121] bereits vorgegeben (D). Hier wird durch Alkylierung mit einem halogenfunktionalisierten Reaktionspartner^[122] das Salz gebildet und fällt aus vielen Lösungsmitteln wie beispielsweise Toluol oder Acetonitril als Feststoff aus. Die Synthese bietet sich an, wenn beispielsweise der zweite Stickstoff mit einer Alkylgruppe funktionalisiert werden soll.^{[123],[124]} Das Anbringen weiterer Arylsubstituenten ist cobalt-^[125] oder kupferkatalysiert möglich.^{[126],[127]} Diese Reaktionsführung ist besonders für unsymmetrische Azoliumsalze geeignet^{[128],[129]} und stellt eine Vereinfachung zu den Synthesepfaden über mehrere Reaktionsschritte mit anschließendem Ringschluss dar.^[86a] Durch die Alkylierungsreaktion ist es möglich, funktionelle Gruppen über den Reaktionspartner in das Salz einzubringen.

Weiterhin ist es möglich, den Fünfring über den Aufbau einer C₂-Brücke auszubilden (E). Hierfür wird zunächst ein Formamidin **65** hergestellt,^{[130],[98]} welches unter Verwendung von 1,2-Dielektrophilen ringgeschlossen werden kann (Schema 30).^{[131],[132]} Formamidine werden unter Verwendung von

Anilinen und einem geeigneten C₁-Baustein unter sauren Bedingungen gebildet.^[130] Durch die Wahl geeigneter 1,2-Dielektrophile,^[133] wie beispielsweise Chloracetylchlorid **74**, kann bei dieser Synthesemethode eine funktionelle Gruppe im Rückgrat der Salze eingeführt werden.^[131a]

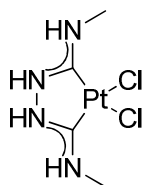


Schema 30: Beispiel für das Einbringen einer funktionellen Gruppe ins Rückgrat eines Imidazoliumsalzes (**77**, **78**).^[131a]

Das Einbringen von funktionellen Gruppen in Azoliumsalze und somit auch in die fertigen Komplexe erweitert deren Anwendungsspektrum. So können durch geeignete funktionelle Gruppen weitere Substitutionsreaktionen erfolgen. Weiterhin bietet sich die Möglichkeit, gewünschte Einheiten – wie beispielsweise Fluoreszenzmarker, anzubinden um damit den Katalysezyklus besser zu untersuchen^[111] oder Spurenanalytik durchzuführen.^{[53],[52]} Auch Anbindungen an Oberflächen verschiedener Art sind durch funktionelle Gruppen möglich.^[134]

2.5.4. Metallkomplexe mit NHCs

Die ersten Metallkomplexe mit NHC-Liganden wurden bereits vor der ersten gelungenen Isolierung eines freien NHCs von Öfele,^[93a] Wanzlick und Schönherr^[93b] veröffentlicht. Der erste Komplex mit stickstoffstabilisiertem Carben **79** wurde 1925 von Tschugajeff hergestellt (Abbildung 21).^{[81b, 135],[81b]}

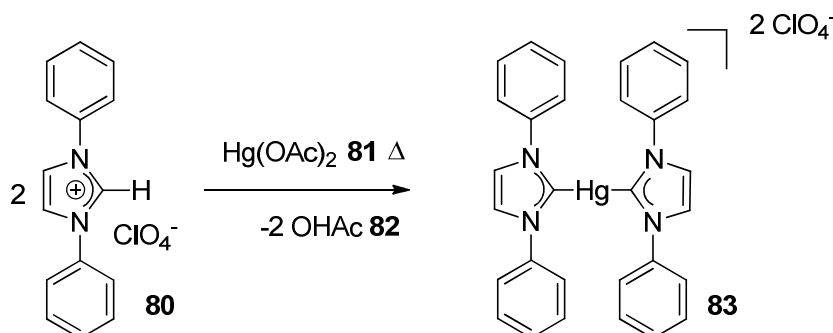


79

Abbildung 21: Gelber Komplex **79** von *Tschugajeff*.

Hierbei fungiert Platin als Zentralmetall. Die Erforschung der exakten Struktur des Komplexes **79** konnte erst im Jahre 1970 erfolgreich abgeschlossen werden.^[136]

Nicht jedes Carben ist stabil und isolierbar. Meist wird das freie Carben *in situ* generiert und direkt mit dem Metallkomplex umgesetzt. Die Stabilisierung der Carbene in Metallkomplexen wurde von *Wanzlick*^[93b] und *Schönherr* durch Umsetzung eines Imidazoliumsalzes **80** mit Quecksilber(II)-Acetat **81** erreicht, wodurch die Bildung eines Carbens nachgewiesen werden konnte. Ein Ligand des Metallsalzes **81** fungiert hierbei als Base zur Deprotonierung des Imidazoliumsalzes **80** (Schema 31).



Schema 31: Darstellung eines Quecksilberkomplexes mit NHCs **83**.

Die wohl bekannteste Klasse der NHC-tragenden Metallkomplexe wurde von *Grubbs* entwickelt und basiert auf Ruthenium als Zentralmetall.^[137] Die zwei bei den so genannten *Grubbs-I*-Komplexen vorhandenen PCy_3 -Liganden können durch *N*-heterocyclische Carbene (NHC) ersetzt werden. Das *N*-heterocyclische Carben stellt mit seiner hohen σ -Donorfähigkeit, welche größer ist als die von Trialkylphosphinen,^[138] stärkere Bindungen zum Metallzentrum her, was zu stabileren Komplexen durch eine verringerte Ligandendissoziation führt. Wird einer der beiden Liganden substituiert, wird ein Komplex der zweiten Generation **84** erhalten (Abbildung 22).^{[139],[81b]}

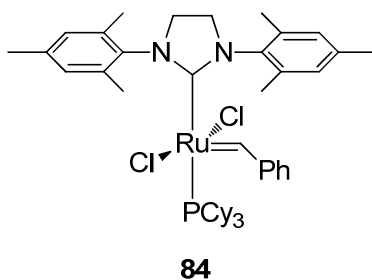
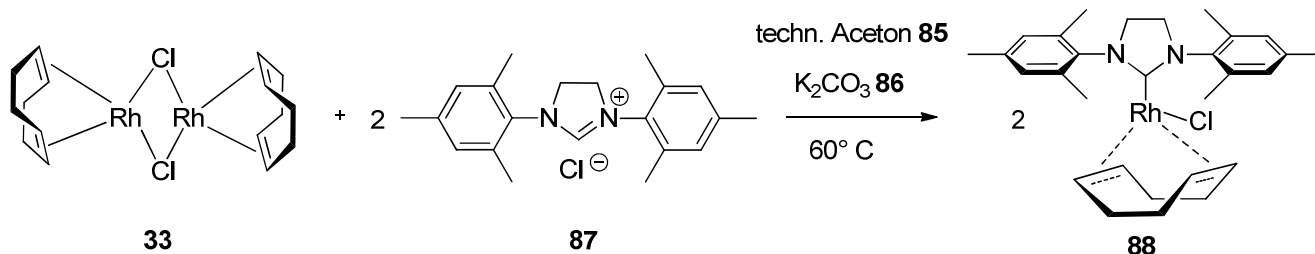


Abbildung 22: Komplex der zweiten Generation „Grubbs II“.

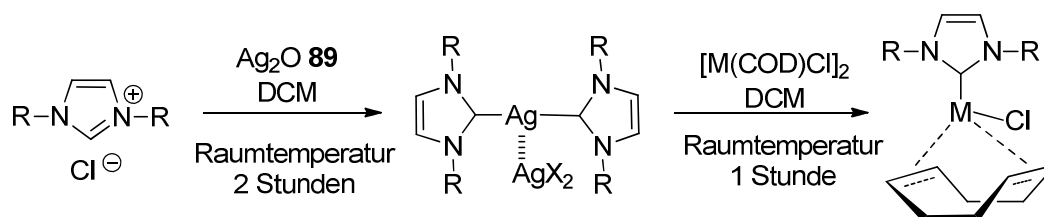
Die Verbindungen der *Grubbs-II-Generation* erweisen sich hinsichtlich der katalytischen Aktivität, der thermische Stabilität sowie der Widerstandskraft gegen funktionelle Gruppen als vorteilhaft.^[139] Im Laufe der Zeit wurden verschiedenste Variationen, unter anderem rückgratssubstituierte Formen der *Grubbs*-Komplexe synthetisiert.^[140]

Doch nicht nur Komplexe mit Ruthenium sind bekannt. Verschiedene Metalle finden Verwendung,^{[141],[142]} so auch Komplexe mit Rhodium und Iridium als Zentralmetall. Diese können aus den Metaldimeren $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ **33** und $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ **51** unter Verwendung von K_2CO_3 **86** in technischem Aceton **85** bei 60 °C nach der Methode von *Savka* und *Plenio* (Schema 32) synthetisiert werden.^[80]



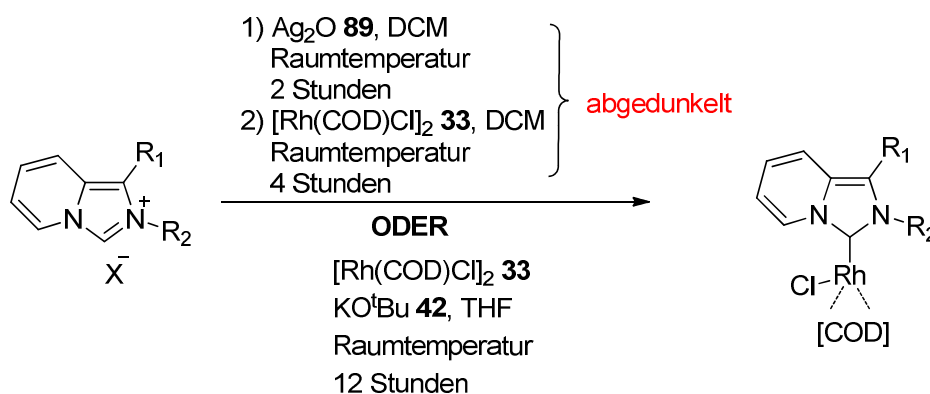
Schema 32: Beispiel einer Komplexbildung in technischem Aceton unter Verwendung von Kaliumcarbonat **86** nach *Savka* und *Plenio*.^[80]

Vor dieser vereinfachten Synthesemöglichkeit wurden Rhodium- und Iridiumkomplexe häufig durch Transmetallierung gewonnen.^[143] Vorher synthetisierte Silberkomplexe wurden so durch Metallaustausch in die gewünschte Form überführt (Schema 33).^{[144],[145]}



Schema 33: Transmetallierung eines Silberkomplexes.

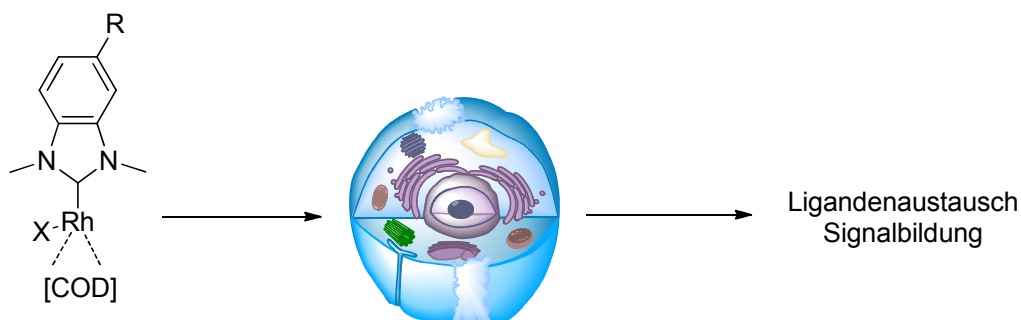
Auch wenn diese Methode abgedunkelte Reaktionskolben und einen Reaktionsschritt zusätzlich (die Bildung des Silberkomplexes) beinhaltet, wird sie in der aktuellen Literatur diskutiert. So erst kürzlich in einem Artikel von *Koto* 2017 (Schema 34).^[146]



Schema 34: Von *Koto* diskutierte Routen zur Synthese des Rhodiumkomplexes.^[146]

Eine weitere Möglichkeit bietet die Synthese unter Verwendung von Kalium- oder Natrium-*tert*-pentoxid^[147] als Base unter Schutzgasatmosphäre und trockenem THF als Lösungsmittel (Schema 34). Die Reaktionsdauer variiert je nach Komplex von wenigen Stunden bis zu über Nacht.

Die ersten Komplexe der Art [(NHC)RhCl(COD)] wurden von *Lappert*^[148] und später von *Herrmann*^[149] beschrieben. Mittlerweile ist das Anwendungsspektrum für Komplexe der Art [(NHC)RhX(COD)] breit gefächert. Aktuelle Studien von *Oehninger et al.* zeigen insbesondere deren Anwendbarkeit für die Beeinflussung des zellulären Signaltransfers und der Tumorbekämpfung.^[150]

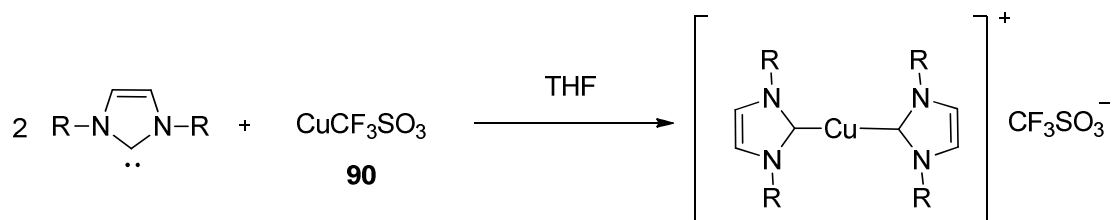


Schema 35: Schematische Funktion von Komplexen der Art [(NHC)RhX(COD)] nach *Oehninger*.^[150]

Die Stabilität der Komplexe in wässriger Umgebung spielt für die Bioverfügbarkeit eine wichtige Rolle. Ziel ist es, die Übergangsmetallverbindung intakt bis in die Zielzelle zu transportieren, wo anschließend durch einen Ligandenaustausch der aktive Komplex gebildet wird.^[150] Durch Modifikation der verschiedenen Komplexbestandteile können Eigenschaften wie Bioverfügbarkeit,

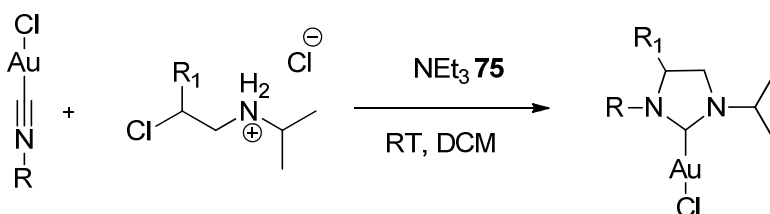
Stabilität und die Wirkung auf zelluläre Signalwege beeinflusst werden. Hierzu sind, neben einer früheren Studie von *Oehninger*,^[151] unter anderem Studien von *McConnell* zu finden.^[152]

Durch Verwendung eines Cu(I)-Salzes mit Kaliumcarbonat sind auch entsprechende Kupferkomplexe zugänglich.^[153] Weiterhin können aus elementarem Kupfer in Form von Kupferpulver Cu-NHC-Komplexe synthetisiert werden.^[154] Der erste Kupfer-NHC-Komplex wurde von *Arduengo* beschrieben,^[155] wobei Kupfer(I)-Triflat **90** in THF mit zwei Äquivalenten Carben zur Bildung eines homoleptischen Komplexes führte.



Schema 36: Synthese des ersten homoleptischen Kupfer-NHC-Komplexes von *Arduengo*.^[155]

Auch Goldkomplexe können über die Verwendung von Kaliumcarbonat als Base zugänglich gemacht werden.^[145] In einer ausgedehnten Studie, mit sowohl sterisch als auch elektronisch unterschiedlichen Azoliumsalsen, wurden von *Nolan* Goldkomplexe in guter bis sehr guter Ausbeute synthetisiert.^[156] Unsymmetrische Goldkomplexe können über eine Isocyanidroute hergestellt werden.^[157]



Schema 37: Darstellung von unsymmetrischen NHC-Gold-Komplexen.

Die Wahl des geeigneten Zentralmetalls richtet sich nach der gewünschten Anwendung. So sind neben Cu-, Ag-, Au-, Rh-, Ir- und Ru-basierten Komplexen auch Strukturen mit Pd,^{[116],[111]} Pt,^{[158],[159]} Ni^{[160],[161]} und Fe^[162] als Zentralmetall bekannt. Auch Verbindungen mit Osmium^[163] und Kobalt^[164] sind in der Literatur zu finden.

Neben den einzähligen Komplexen gibt es jedoch auch Formen, bei denen mehrzählige NHC-Liganden eingesetzt werden.

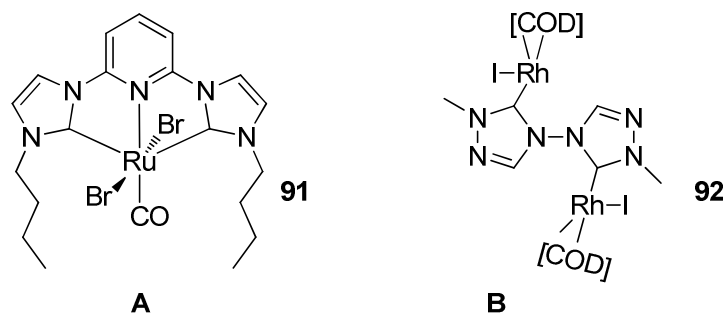
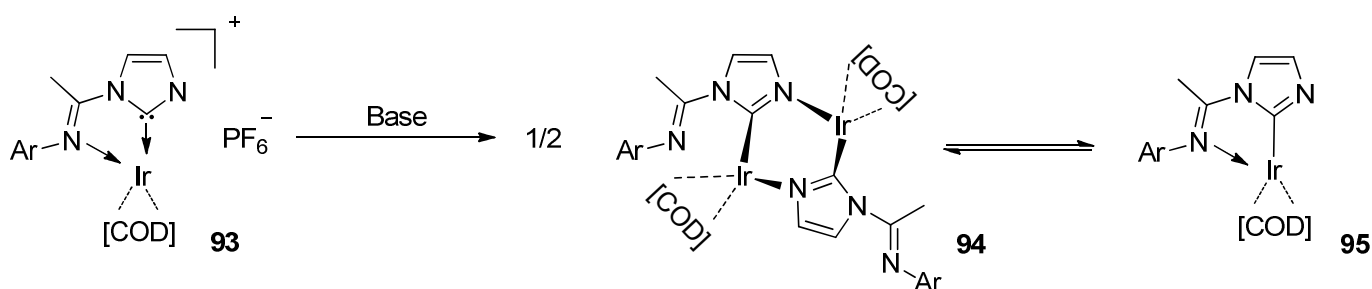


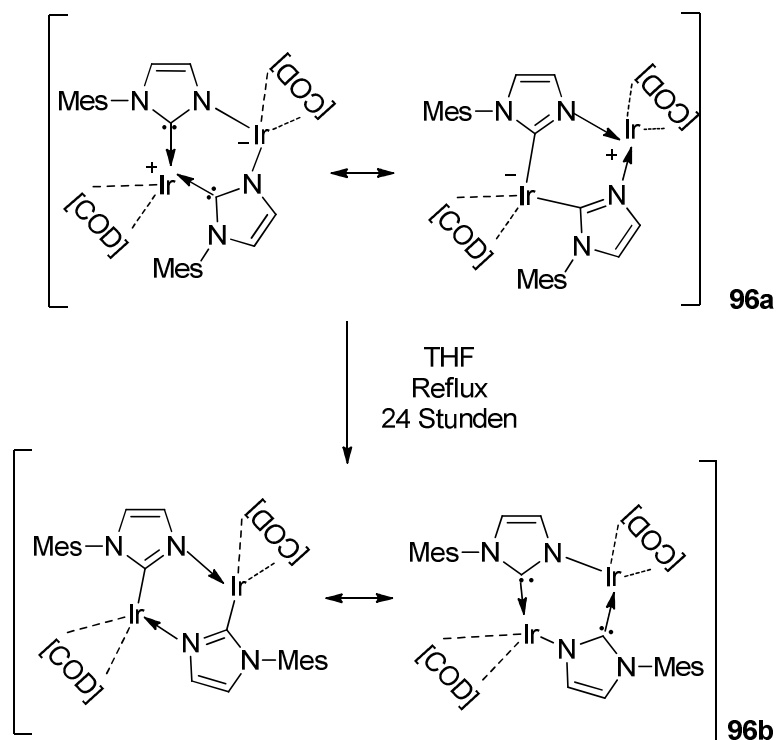
Abbildung 23: Chelatisiertes Rutheniumzentrum **91**^[165] und zwei isoliert koordinierte Rhodiumzentren **92**.^[166]

Daraus können je nach Koordination Verbindungen entstehen, bei denen die beiden Carbenzentren ein gemeinsames Metall koordinieren^{[158],[159]} (Chelat-Effekt) **A**, oder jedes Carben ein eigenes, vom anderen Zentrum unbeeinflusstes Metall besetzt **B**.^{[166],[167]} Von *He*^[168] 2015, sowie von *Poater*^[169] 2016 wurde ein Gleichgewicht vorgestellt, bei dem neben dem koordinierenden Carbenkohlenstoff auch ein Stickstoffatom eine Bindung zum Iridium aufbaut (Verbindung **94**).



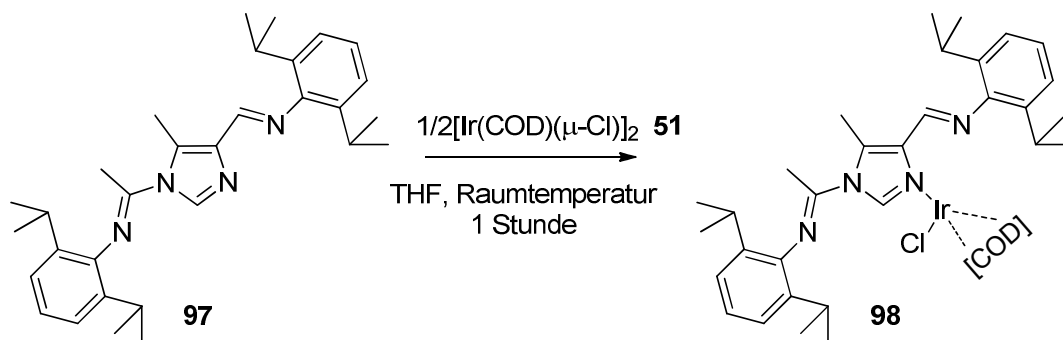
Schema 38: Von *He*^[168] und *Poater*^[169] vorgestelltes Gleichgewicht.

Durch diese Koordination werden zwei isomere Formen (**96a** und **96b**) möglich. Diese *Head-To-Tail*- und *Head-To-Head*-Isomeren wurden von *Poater* untersucht und mittels DFT berechnet.^[168-169]



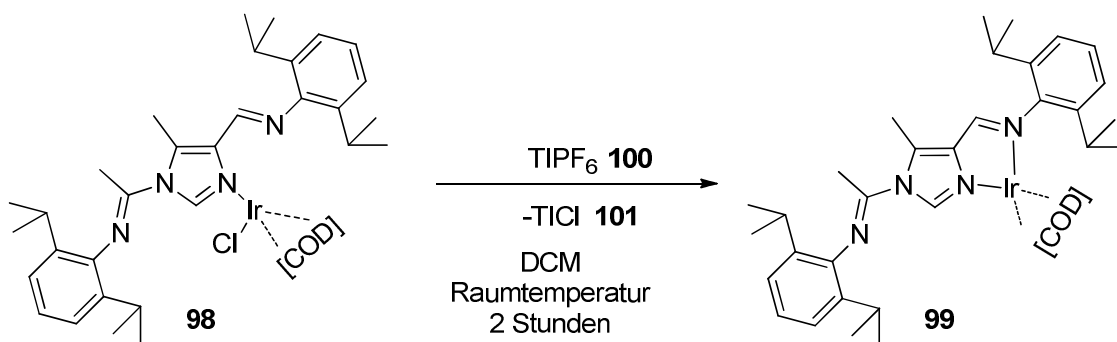
Schema 39: Isomere *Head-to-Head* (HH) oben, *Head-to-Tail* (HT) unten. ^{[169],[168]}

Die *N*-Aryl-Funktionalität (Schema 38) muss jedoch nicht am Stickstoff des Heterozyklus lokalisiert, sondern kann auch wie im folgenden Schema von *He* an dessen Rückgrat angebunden sein (Verbindung **97**). ^[170]



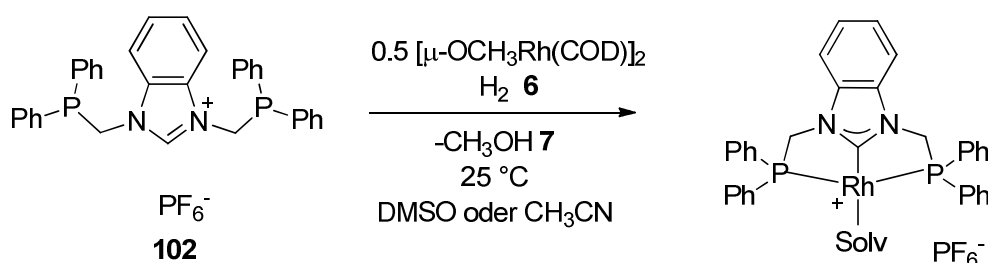
Schema 40: Anbindung des Metalls an das unsubstituierte Stickstoffatom im Imidazol nach *He*. ^[170]

Wird der Chlorligand aus dem System entfernt, findet eine Koordination zum Stickstoff statt (siehe folgendes Schema Verbindung **99**).



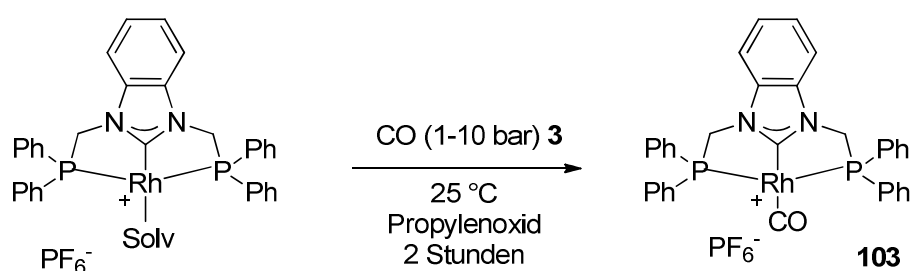
Schema 41: Koordination an das Stickstoffatom nach Abstraktion des Chlorliganden nach He.^[170]

Neben Cyclooctadien kann das Metall auch das verwendete Lösungsmittel koordinieren. Dies wurde von Rieger *et al.* 2015 beschrieben (Schema 42).^[171]



Schema 42: Ausbildung eines Rhodiumkomplexes mit koordiniertem Lösungsmittel.^[171]

Das gebundene Lösungsmittel kann durch Einbringen des Komplexes in eine CO-Atmosphäre quantitativ durch Kohlenstoffmonoxid ausgetauscht werden (Schema 43).^[171]



Schema 43: Austausch des Lösungsmittels durch Kohlenstoffmonoxid im Komplex.^[171]

Bewusst unsymmetrisch designte, bidentale Liganden beeinflussen in der Katalyse sowohl Ausbeute, als auch Enantioselektivität.^[172] Eine Vielzahl an Carben-Phosphin-Liganden, deren Struktur in Abbildung 24 gezeigt ist, wurden synthetisiert.^[173]

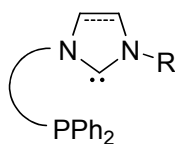


Abbildung 24: Bidentaler Carben-Phosphin-Ligand.

Doch nicht nur eine Koordination mit NHCs ist möglich. Dass Rhodium- und Iridium(COD)-Komplexe auch über weitere koordinierende Moleküle ausgebildet werden können, zeigen *Brugos et al.* in einer aktuellen Veröffentlichung von 2016.^[174] Durch Verwendung einer Base findet zunächst eine Deprotonierung am Stickstoff statt. Durch anschließende Zugabe der Metallvorstufe werden die jeweiligen Komplexe **104** und **105** ausgebildet.

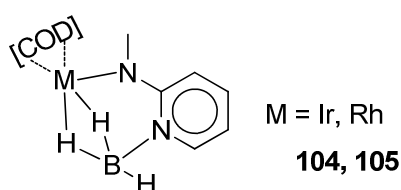


Abbildung 25: Koordination von Rhodium(COD) bzw. Iridium(COD) über eine Boranfunktionalität.^[174]

Auch Cyclische-Amino-Alkyl-Carbene (CAACs) spielen eine Rolle als Liganden bei Übergangsmetallkomplexen. Sie besitzen einen quartären Kohlenstoff anstelle des zweiten Stickstoffs (siehe folgende Abbildung, Verbindung **106**).^[175]

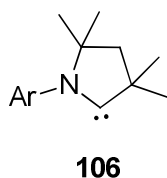
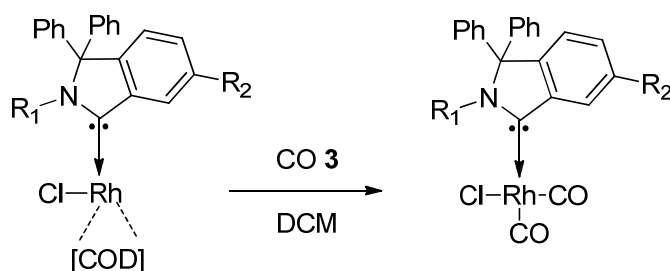


Abbildung 26: Beispiel für ein cyclisches amino-alkyl Carben (CAAC).

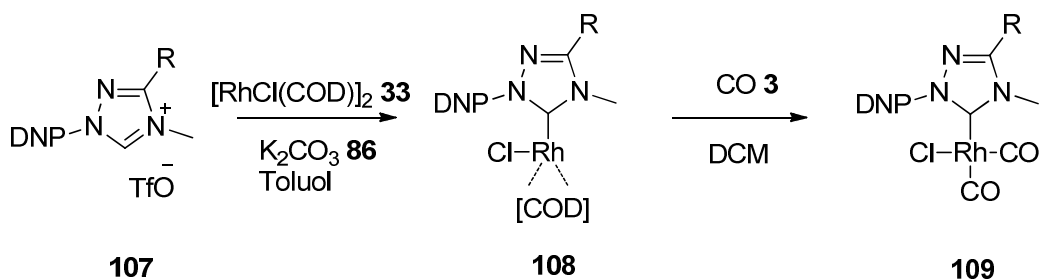
Wird der Alkylrest im CAAC durch einen Arylrest ersetzt, wird die entstehende Stoffklasse als CAArC abgekürzt. CAArC steht für Cyclische-Amino-Aryl-Carbene. Nach *Rao* und *Bertrand* zeigen die Vertreter dieser Stoffklasse eine erhöhte Elektrophilie des Carbenkohlenstoffs, ohne dabei die Nucleophilie des CAACs einzubüßen.^[176]



Schema 44: [(CAArC)RhCl(COD)]-Komplex links, [(CAArC)RhCl(CO)₂] rechts.

Komplexe der Art [(CAArC)RhCl(COD)] sind gut zugänglich. Ein quantitativer Ligandenaustausch durch Kohlenstoffmonoxid kann nachgewiesen werden (Schema 44).^[176]

Zu den Vertretern der *N*-heterocyclischen Carbene gehört auch die Stoffklasse der Triazole. Diese werden durch drei Stickstoffatome im Ring charakterisiert, was aufgrund der Elektronegativität des Stickstoffes in elektronenärmeren NHCs resultiert. Von *Sato et al.* wurden Studien zu den elektronischen Eigenschaften der Triazole durchgeführt. Hierfür verwendeten *Sato et al.* Triazole, die mit Dinitrophenyl (DNP) substituiert, sowie am Rest R mit H, CN oder NO₂ variiert wurden (**107**).^[177]



Schema 45: Bildung eines Rhodium(COD)-Komplexes (**108**) aus einem Triazol (**107**), mit anschließendem Ligandenaustausch durch Kohlenstoffmonoxid (**109**).

Die jeweiligen Rhodiumkomplexe **108** wurden in guter Ausbeute erhalten, die Umsetzung zum Carbonylkomplex **109** verlief über den Ligandenaustausch quantitativ.^[177]

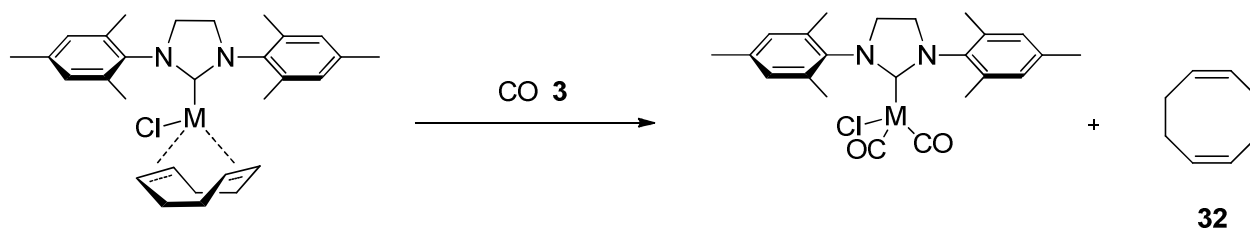
3. Aufgabenstellung

Der sichere, schnelle und exakte Nachweis von Kohlenstoffmonoxid stellt eine Herausforderung an die Hersteller von Gasmeldern dar. Neben den im Haushalt installierten Warngeräten gibt es auch portable Sensorbauarten zur Warnung vor Kohlenstoffmonoxid. Diese finden häufig bei Arbeitsplätzen mit erhöhter Gefahr des Gaskontaktes, wie beispielsweise der Feuerwehr, Verwendung. Je nach Anwendungsgebiet und Bauart, werden durch das Alarmsignal des Sensors verschiedene Sinne des menschlichen Körpers (Augen, Ohren) angesprochen. Durch akustische, optische oder olfaktorische Signale ist die Warnung beispielsweise auch für Kinder leicht verständlich.

Wird das Sensorsignal wahrgenommen, muss aufgrund der hohen Toxizität von Kohlenstoffmonoxid so schnell wie möglich mit Vermeidungsmaßnahmen reagiert werden. Bereits eine verlängerte Exposition von wenigen Minuten kann je nach Gaskonzentration über Leben und Tod entscheiden. Die menschliche Sinneswahrnehmung des Sensorsignals muss demnach im Moment der Gefahr erfolgen. Im Falle eines optischen Signals, beispielsweise einer Farbänderung, kann dies jedoch nicht immer gewährleistet werden. Hierbei ist es nötig, sich auf den erwarteten Signaloutput zu fokussieren. Akustische Signale bedürfen einer Energieversorgung, beispielsweise durch batteriebetriebene Messgeräte. Wird diese nicht gewährleistet, ist ein Sensorausfall die Folge. Im Falle olfaktorischer Wahrnehmung, ist keine Konzentration auf das Sensorsignal vonnöten – die Warnung erfolgt über den Geruchssinn.

Bisher stellt die Geruchlosigkeit von Kohlenstoffmonoxid für die Sicherheit das größte Problem dar. Die Wahrnehmung erfolgt oft verspätet, weshalb keine rechtzeitigen Vermeidungsmaßnahmen getroffen werden. Ein geruchsloses, toxisches Gas in ein olfaktorisch wahrnehmbares, ungiftiges Signal zu überführen, würde einen klaren Vorteil bezüglich der Sicherheit garantieren. Einen Lösungsansatz für dieses Problem ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Auf Basis von Rhodium- und Iridiumkomplexen der Form $[(\text{NHC})\text{MX}(\text{COD})]$, sollen olfaktorische Sensoren für Kohlenstoffmonoxid hergestellt werden. In Gegenwart von Kohlenstoffmonoxid wird Cyclooctadien (COD) **32** aus dem zuvor geruchslosen Komplex verdrängt und durch zwei CO-Liganden ersetzt (siehe folgendes Schema).



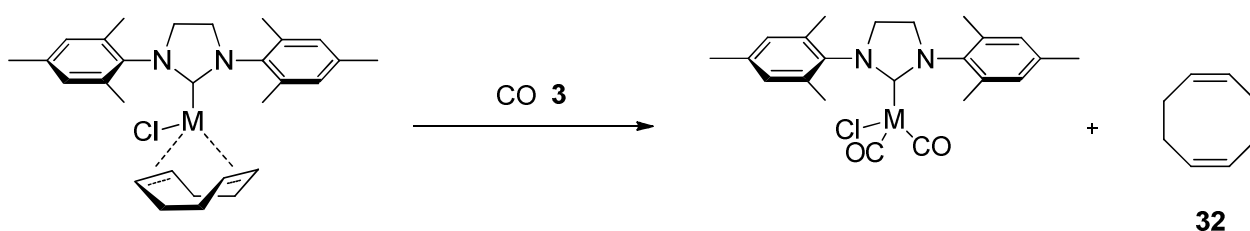
Schema 46: Schematische Darstellung des Ligandenaustauschs am [(NHC)MCl(COD)]-Komplex durch Kohlenstoffmonoxid.

Die geringe Geruchsschwelle von COD, verbunden mit dessen unangenehmer olfaktorischer Note verspricht eine schnelle Wahrnehmung innerhalb kürzester Zeit nach dessen Freisetzung. Durch diese spezielle Reaktion müsste es möglich sein, die [(NHC)MX(COD)]-Komplexe als charakteristischen Sensor für Kohlenstoffmonoxid einzusetzen. Der starke Geruch von Cylcooctadien **32** dient als olfaktorisches Signal für die Anwesenheit von Kohlenstoffmonoxid. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Tauglichkeit des vorgestellten Systems zur Verwendung zur Detektion von Kohlenstoffmonoxid untersucht werden.

Es stellt sich die Aufgabe herauszufinden, welche NHC-Liganden und welches Metall für die Anwendung als CO-Sensor die besten Eigenschaften aufweisen. Für objektive Aussagen werden unter Anderem NMR-, MS-, IR- und Ramanspektroskopie eingesetzt. Als subjektiver Nachweis erfolgt die Untersuchung der Funktionalität dieses Sensorsystems über den menschlichen Geruchssinn. Neben der Funktionalität wird auch die Praktikabilität des olfaktorischen Sensorsystems diskutiert.

4. Durchführung und Ergebnisse

Wird ein (NHC)Rhodium-, bzw. (NHC)Iridium-COD-Komplex einer CO-Atmosphäre ausgesetzt, so erfolgt ein Austausch des metallgebundenen Cyclooctadiens durch zwei CO-Liganden meist in sehr guten Ausbeuten von 60-90 %.^[80] Hohe Umsatzraten sind für die Nutzung des [(NHC)Rh/IrCl(COD)]-Systems als Sensoren für Kohlenstoffmonoxid von Vorteil.



Schema 47: Ligandenaustausch des koordinierten Cyclooctadiens durch Kohlenstoffmonoxid.

Charakteristisch bei dieser Synthese ist der freiwerdende Geruch, welcher durch abgespaltenes Cyclooctadien **32** verursacht wird. Komplexe mit metallgebundenem Cyclooctadien weisen keinen signifikanten Geruch auf. Die starke Geruchsentwicklung innerhalb kurzer Zeit bei Freisetzung des Cyclooctadiens sollte es möglich machen, [(NHC)Rh/IrCl(COD)]-Komplexe als malodorogene Detektoren für Kohlenstoffmonoxid zu nutzen.

Dank einer sehr kleinen Geruchsschwelle des Cyclooctadiens von 0.00084 ppm,¹² die in der gleichen Größenordnung wie die von Schwefelwasserstoff (0.00041 ppm) liegt, sollte eine Wahrnehmung sehr schnell möglich sein.^[178] Untersuchungen zur Geruchswirkung von Chemikalien mit ungesättigten C-C-Bindungen wurden bereits 2007 von *Johnson* und *Leon* unter Verwendung von Ratten als Probanden durchgeführt.^[179]

Folgende Frage ist zunächst zu klären:

- Ist eine praktikable Anwendung als Sensor denkbar?

4.1. Praktikable Anwendung

Bei der Betrachtung einer Feststoff-Gas-Reaktion müssen andere Transportvorgänge als in einer Flüssigkeit berücksichtigt werden.^[180] Für die praktikable Anwendung des [(NHC)Rh/IrCl(COD)]-Systems als malodorogener Sensor ist es unerlässlich, eine Reaktion als Feststoff zu gewährleisten. Die Anwendung in Lösung wird aus folgenden Gründen nicht in Betracht gezogen:

¹² Japan Association on Odor Environment; Hiroshima Prefectural Environmental Center.

-
- Organische Lösungsmittel sind gesundheitlich oft nicht unbedenklich.^[9]
 - Organische Lösungsmittel könnten den Geruch von 1,5-Cyclooctadien maskieren.
 - Die Handhabung einer Lösung als portables System ist aufwendiger zu gestalten als die Handhabung eines Feststoffes.
 - Cyclooctadien wird aufgrund seines Siedepunktes als Flüssigkeit abgespalten. Es muss zur Detektion in die Gasphase übergehen können.

Aus diesen Gründen wird zunächst die Umsetzung als Feststoff untersucht. Zur ersten Untersuchung werden 5 mg des [(SIMes)IrCl(COD)]-Komplexes als Feststoff in einem 10 ml Rundkolben eingewogen, luftdicht verschlossen und über ein Septum mit 2 ml CO-Gas versetzt. Durch Rühren wird eine leichte Durchmischung der Gasatmosphäre gewährleistet. Über Nacht ist ein nahezu quantitativer Umsatz zum CO-Komplex zu erkennen, woraus folgt, dass eine Umsetzung als Feststoff möglich ist. Die Anwendbarkeit des Systems wird dadurch vereinfacht.

Um diese Reaktion als transportablen Sensor für CO-Gas zu nutzen, ist ein Trägermaterial nötig. Dieses sollte möglichst ungiftig, schnell verfügbar, bruchstabil und günstig sein. Papier als Grundlage bietet sich daher an. Es wurden zunächst kommerziell erhältliches Filterpapier und anschließend vom Arbeitskreis um Herrn Prof. Dr. *Biesalski* hergestellte Papiere in verschiedenen Stärken verwendet.

Um nachfolgende Experimente vergleichbar zu machen ist es nötig, sowohl die gleiche Stoffmenge zu verwenden, als auch eine gleichmäßige Verteilung des Komplexes auf der Oberfläche zu gewährleisten. Zur verbesserten Handhabung wurden die Papiere in Quadrate 2x2 cm geschnitten und mit Komplex beschichtet. Bei der Untersuchung der verschiedenen Papierstärken stellte sich das vom Arbeitskreis um Herrn Prof. Dr. *Biesalski* produzierte Linters-Papier mit einer Stärke von 55 g/m² als am praktikabelsten heraus. Papiere mit einer geringeren Dichte führen dazu, dass das aufgetragene Lösungsvolumen nicht mehr aufgenommen werden kann. Es kommt zum Durchweichen der Papiere und damit einer verfälschten Stoffmengenbelastung. Zu dichtes Papier neigt bei der Überführung in Rundkolben aufgrund geringerer Flexibilität zu Knickungen und Faltungen, was in einem Ablösen des aufgetragenen Komplexes resultiert und ebenfalls die Stoffmenge verfälscht.

Zur Beschichtung der Papiere wird der in Chloroform gelöste Komplex als konzentrierte Lösung mit Hilfe einer Eppendorfpipette (25 µl) aufgetragen. Die aufgetragene Stoffmenge pro Fläche ist somit bekannt. Chloroform als Lösungsmittel bietet sich an, da beispielsweise bei Verwendung von

Dichlormethan die Verdunstungseffekte bei geringen Volumina zu stark ins Gewicht fallen und die Konzentrationen nicht mehr korrekt berechnet werden können.

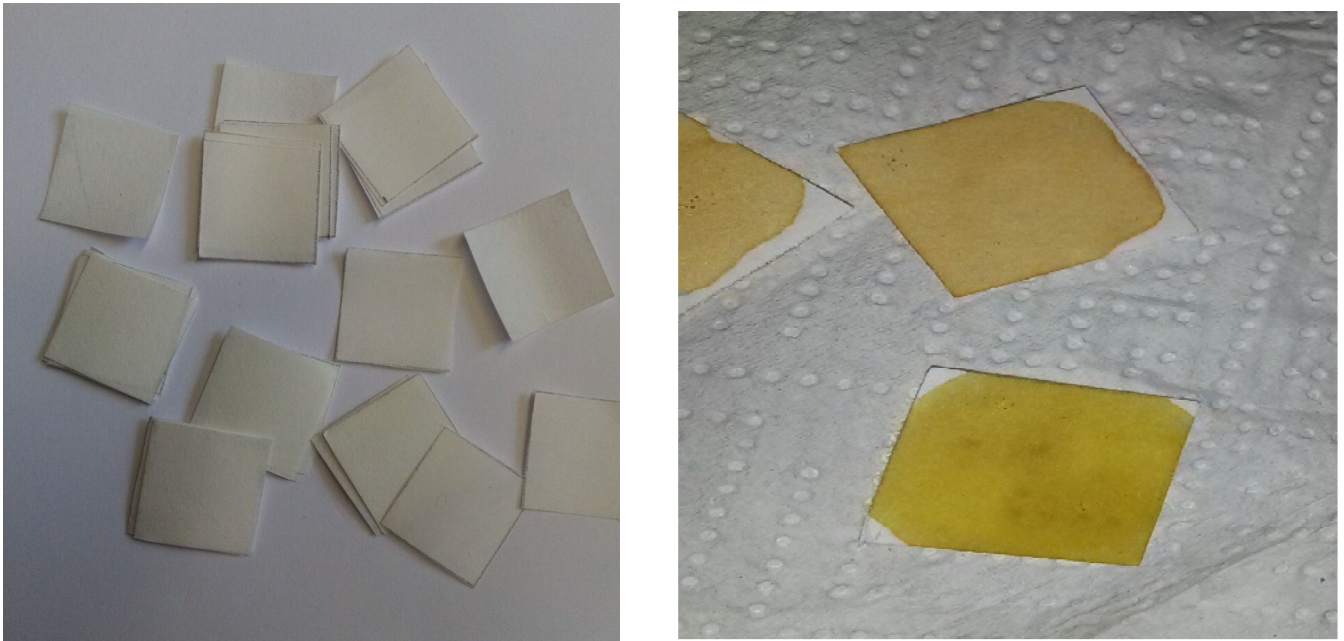


Abbildung 27: Linters-Papier mit 55 g/m^2 , geschnitten auf $2 \times 2 \text{ cm}$. Links: unbeschichtet, rechts: beschichtet.

Die beschichteten Papiere werden einige Stunden unter vermindertem Druck aufbewahrt, um das Lösungsmittel restlos zu entfernen. Sind die Papiere getrocknet soll die Verteilung des Komplexes auf der Oberfläche festgestellt werden. Hierfür bietet sich die Betrachtung mittels Mikroskopie an.

4.1.1. Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie

Papier hat eine große, raue Oberfläche, die das Anhaften des Komplexes begünstigen kann. Gleichzeitig jedoch erschwert die Aufgabemethode mittels Pipette die gleichmäßige Verteilung des Komplexes, bedingt durch Schwemmeffekte. Eine gleichmäßige Verteilung auf dem Trägermaterial ist jedoch unerlässlich, da die Bildung von Agglomeraten oder Kristalliten den Wirkungsgrad des chemischen Sensors reduzieren kann. Durch Agglomeratbildung ist nicht die volle Menge an Komplex direkt und schnell für die Gasatmosphäre zugänglich, wodurch Ergebnisse verschlechtert und der Nachweis verzögert werden kann.

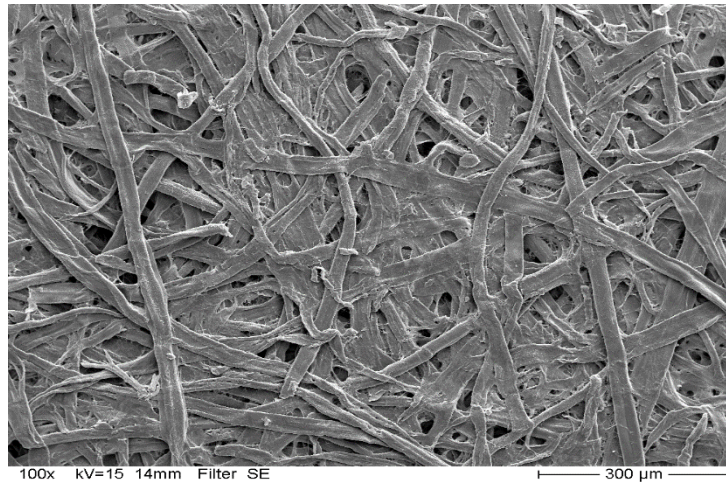


Abbildung 28: Filterpapier-Aufnahme mit einem Raster-Elektronenmikroskop.

Mit Hilfe verschiedener bildgebender Methoden, vom hochauflösenden Mikroskop bis hin zum Rasterelektronenmikroskop, wurde die Oberfläche der Papierquadrate betrachtet.

Die REM-Aufnahmen, sowie die EDX-Untersuchungen wurden von Frau *Ulrike Kunz* aus dem Fachbereich der Materialwissenschaften, FG Physikalische Metallkunde, an der TU Darmstadt durchgeführt.

Durch rein bildgebende Methoden konnte die Verteilung des Komplexes auf der Papieroberfläche nicht untersucht werden. Um also die Verteilung des Komplexes auf der Oberfläche nachzuweisen, wurden EDX-Messungen vorgenommen. Die Nachweisgrenze für EDX-Messungen liegt bei ca. 100 ppm.^[181] Mit der durchgeführten Beschichtung liegt die selbst aufgetragene Komplexmenge jedoch unterhalb des für die Nachweisgrenze erforderlichen Wertes. Folglich sind in der allgemeinen Elementanalyse keine Rhodiumsignale zu erkennen (siehe folgende Abbildung, links). Die Komplexbeladung auf der Oberfläche ist für eine Detektion des Metalls zu gering. Das Filterpapier ist der Grund für den hohen Anteil an Kohlen- und Sauerstoff. Eine Detektion von Rhodium kann bei einer gezielten Suche nur in Spuren vorgenommen werden (siehe folgende Abbildung, rechts).

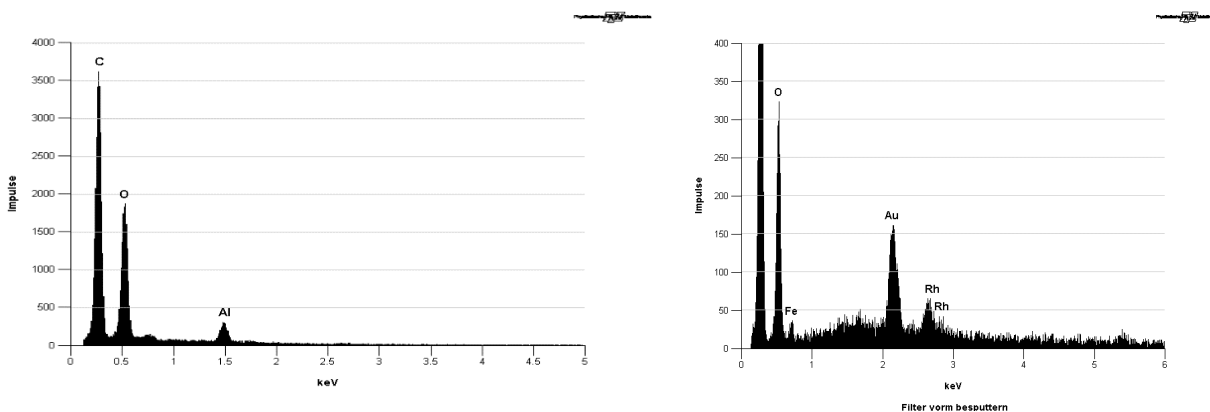


Abbildung 29: Links: Gesamtspektrum der Filterpapierprobe, Rechts: Rhodiumnachweis auf Filterpapier.

Weiterhin stellt sich die Frage nach der Bildung von Agglomeraten oder Kristalliten. Bei genauerem Hinsehen sind ein paar kleine Agglomerate zu erkennen. Wird eine EDX-Messung mit gezielter Suche nach Rhodium durchgeführt, kann es bei bekannter Lage im Energiespektrum zugeordnet werden. Rhodium wird in folgender Abbildung durch die Lage bei etwa 2.8 keV charakterisiert.

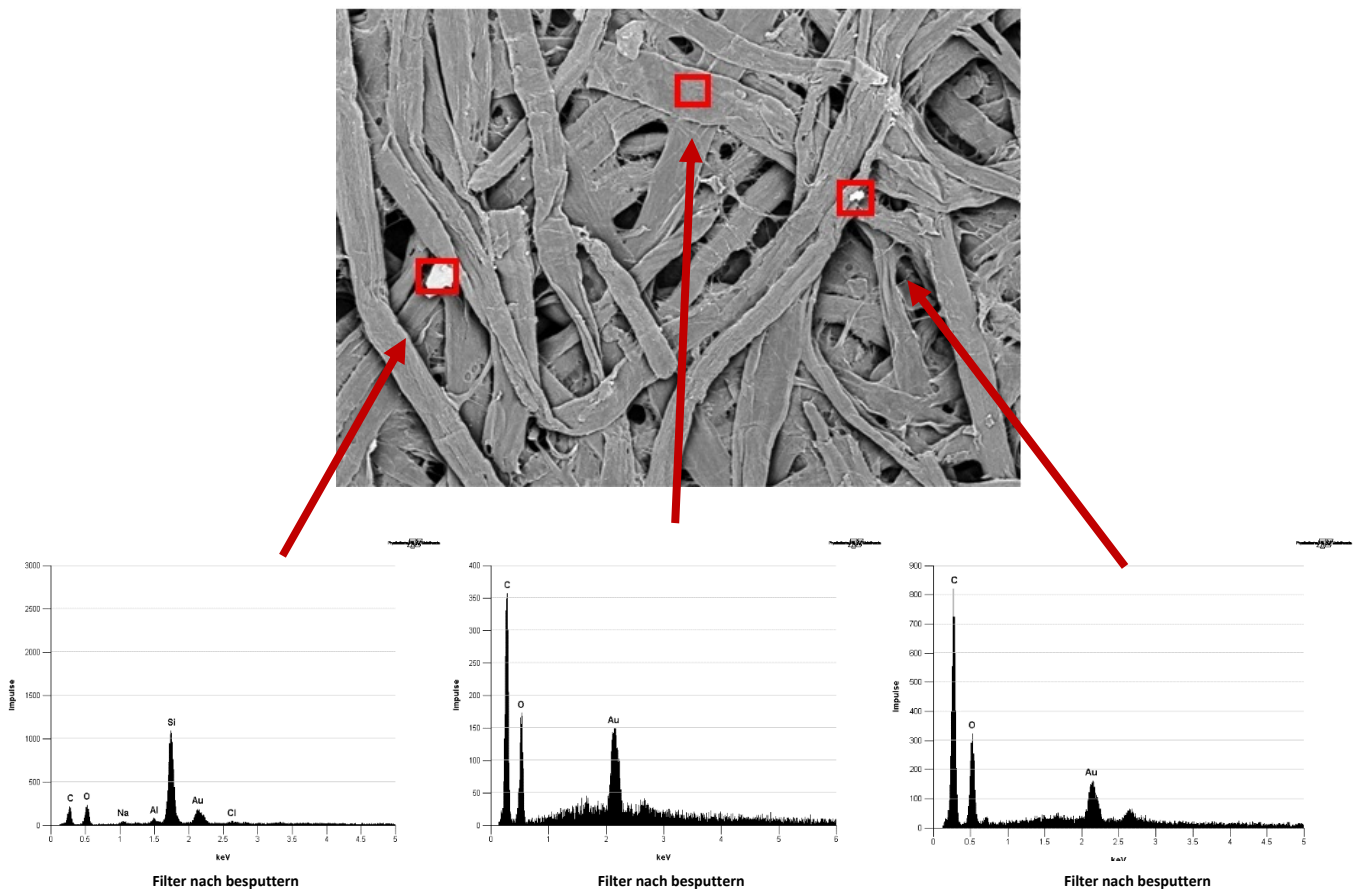


Abbildung 30: Untersuchung der Kristallite.

Zusammenfassend bietet sich Papier aufgrund der folgenden Faktoren als Trägermaterial an:

- ✓ Kommerziell erhältlich
- ✓ Papierstärken können nach Wunsch flexibel angepasst werden
- ✓ Ungiftig und funktionalisierbar
- ✓ Gute Handhabung
- ✓ Wirtschaftlich
- ✓ Raue Oberfläche

Nachdem die Umsetzung als Feststoff überprüft und Papier als geeignetes Trägermaterial ausgewählt wurde, ist der zweite ausschlaggebende Punkt für die Praktikabilität des Sensorsystems, die

Wahrnehmbarkeit des freigesetzten Cyclooctadiens über den Geruchssinn, zu überprüfen. Folgende Fragen sind zu klären:

- Reicht die Konzentration an CO in der Umgebungsluft bereits zur Freisetzung von COD aus?
- Wie deutlich und wie schnell ist der Geruch wahrnehmbar?
- Gibt es Unterschiede in der Intensität der Freisetzung zwischen den Komplexen?

4.1.2. Untersuchung über den Geruchssinn

Die Wahrnehmbarkeit ist neben der Praktikabilität der ausschlaggebende Faktor zur Gestaltung eines potenten Sensorsystems. Zur Untersuchung der Geruchswahrnehmung werden Linters-Papiere der Stärke 55 g/m² mit unterschiedlichen [(NHC)MCl(COD)]-Komplexen beschichtet.

Zur Untersuchung werden zunächst acht Rhodium- bzw. Iridium-NHC-Komplexe **88** und **110-116** nach der Methode von *Savka* und *Plenio* hergestellt.^[80] Die Standardkomplexe der Form [(NHC)MCl(COD)] sind literaturbekannt und in folgender Abbildung gezeigt.

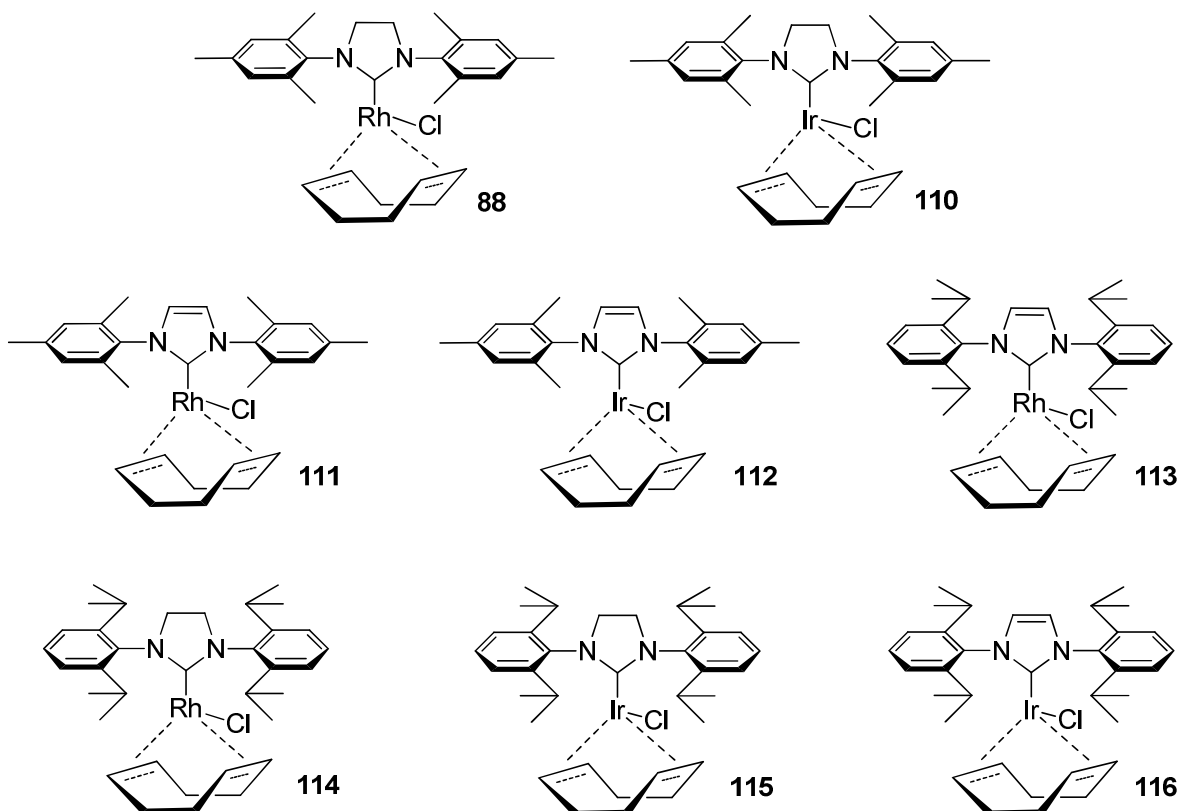


Abbildung 31: Übersicht über synthetisierte COD-Rhodium- beziehungsweise COD-Iridiumkomplexe nach Vorschrift von *Savka* und *Plenio*.^[80]

Ungewöhnlicher substituierte Rhodium-, bzw. Iridiumkomplexe wurden, wenn nicht anders vermerkt, von *Dr. Roman Savka* zur Untersuchung zur Verfügung gestellt (siehe folgende Abbildung).

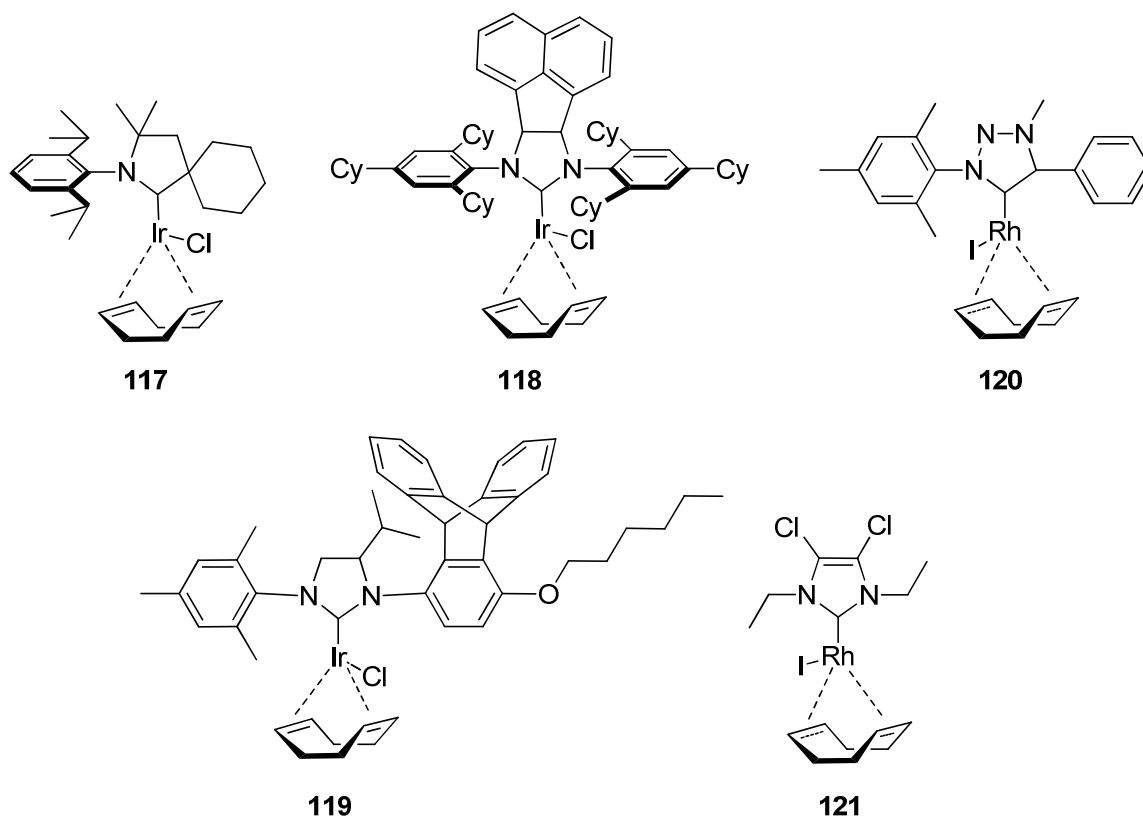


Abbildung 32: Untersuchte, ungewöhnlich substituierte Rhodium- und Iridiumkomplexe **117-121**, zur Verfügung gestellt von *Dr. Roman Savka*.

Weiterhin wurden folgende, synthetisierte Verbindungen **122-124** betrachtet:

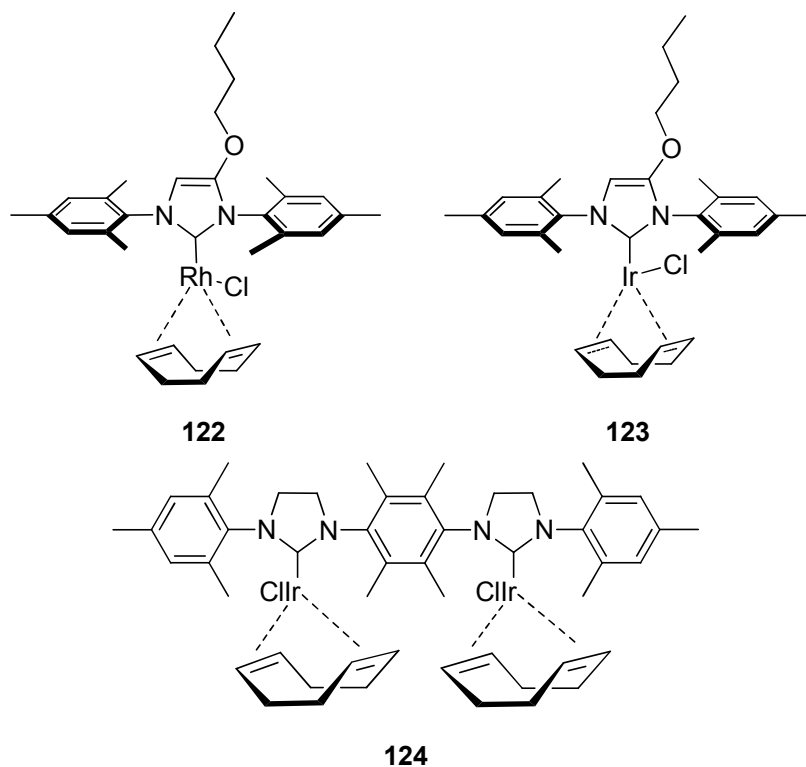
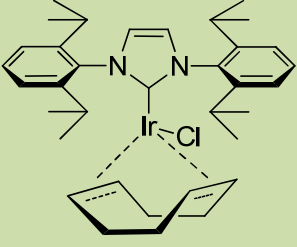
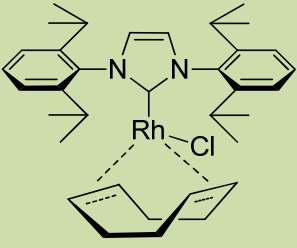
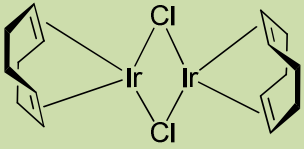
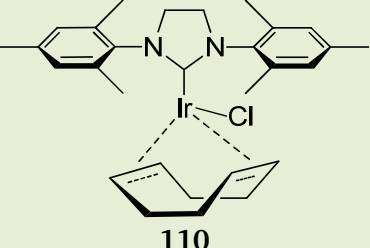


Abbildung 33: Weitere untersuchte Komplexe 122-124.

Zunächst wurde geklärt, ob die Umgebungsluft zur Freisetzung des Cyclooctadiens ausreicht. Auch in der normalen Atemluft findet sich Kohlenstoffmonoxid. Sollte dieses bereits nach kurzer Zeit zur Freisetzung von Cyclooctadien ausreichen, wäre das Sensorsystem unbrauchbar aufgrund einer hohen Fehlalarmrate. Eine Verbindung der Geruchswahrnehmung mit erhöhter, gefährlicher CO-Konzentration könnte damit nicht hergestellt werden.

Ausgewählte Komplexe wurden einer Blindprobe unterzogen. Folgende Tabelle zeigt eine Zusammenfassung der durchgeführten Blindproben. Die Probanden konnten aufgrund der Verwendung der beschichteten Papiere nicht erkennen, ob ein Umsatz stattgefunden hat oder nicht. Das beschichtete Papier wurde in einem Schnappdeckelgläschen den Probanden zum Riechexperiment zur Verfügung gestellt. Es wurde also eine rein olfaktorische Untersuchung durchgeführt. In der Tabelle sind sowohl der Komplex, als auch die jeweilige Stoffmenge auf der Papieroberfläche, sowie die Expositionsdauer bei Raumluft zu sehen. Die Geruchswahrnehmung der Probanden sollte mit „negativ“ oder „positiv“ bewertet werden, wobei „negativ“ keine Geruchswahrnehmung bedeutet und „positiv“ somit einen Geruch anzeigt. Die in der Tabelle aufgeführten Komplexe wurden dann als „negativ“ aufgenommen, wenn keiner der teilnehmenden Probanden einen Geruch feststellen konnte.

Tabelle 4: Ausgewählte Komplexe zur Verdeutlichung der Blindprobe bei Raumluft.

Komplex	Struktur	Beladung auf 2x2 [mol]	Exposition Raumluft	Geruch
$[(\text{Ir})\text{IrCl}(\text{COD})]$	 116	$9.1 \cdot 10^{-7}$	15 min	negativ
$[(\text{Ir})\text{IrCl}(\text{COD})]$	116	$9.1 \cdot 10^{-7}$	30 min	negativ
$[(\text{Ir})\text{IrCl}(\text{COD})]$	116	$9.1 \cdot 10^{-7}$	60 min	negativ
$[(\text{Ir})\text{IrCl}(\text{COD})]$	116	$9.1 \cdot 10^{-7}$	90 min	negativ
$[(\text{Ir})\text{IrCl}(\text{COD})]$	116	$9.1 \cdot 10^{-7}$	120 min	negativ
$[(\text{Ir})\text{IrCl}(\text{COD})]$	116	$9.1 \cdot 10^{-7}$	10 min	negativ
$[(\text{Rh})\text{RhCl}(\text{COD})]$	 113	$9.1 \cdot 10^{-7}$	5 min	negativ
$[(\text{Rh})\text{RhCl}(\text{COD})]$	113	$9.1 \cdot 10^{-7}$	15 min	negativ
$[(\text{Rh})\text{RhCl}(\text{COD})]$	113	$9.1 \cdot 10^{-7}$	20 min	negativ
$[(\text{Rh})\text{RhCl}(\text{COD})]$	113	$9.1 \cdot 10^{-7}$	30 min	negativ
$[(\text{Rh})\text{RhCl}(\text{COD})]$	113	$9.1 \cdot 10^{-7}$	60 min	negativ
$[(\text{Rh})\text{RhCl}(\text{COD})]$	113	$9.1 \cdot 10^{-7}$	90 min	negativ
$[(\text{Rh})\text{RhCl}(\text{COD})]$	113	$9.1 \cdot 10^{-7}$	120 min	negativ
$[(\text{Rh})\text{RhCl}(\text{COD})]$	113	$9.1 \cdot 10^{-7}$	Über Nacht	negativ
$[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$	 51	$9.1 \cdot 10^{-7}$	10 min	negativ
$[(\text{SIMEs})\text{IrCl}(\text{COD})]$	 110	$9.1 \cdot 10^{-7}$	10 min	negativ

[(CAAC)IrCl(COD)]	 117	$9.1 \cdot 10^{-7}$	10 min	negativ
[(Bulky)IrCl(COD)]	 118	$9.1 \cdot 10^{-7}$	10 min	negativ
[(IMes)RhCl(COD)]	 111	$1.1 \cdot 10^{-7}$	5 min	negativ
[(IMes)RhCl(COD)]		$4.5 \cdot 10^{-7}$	5 min	negativ
[(S <i>i</i> Pr)RhCl(COD)]	 114	$9.1 \cdot 10^{-7}$	10 min	negativ
[(SIMes)RhCl(COD)]	 88	$9.1 \cdot 10^{-7}$	5 min	negativ

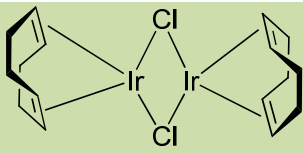
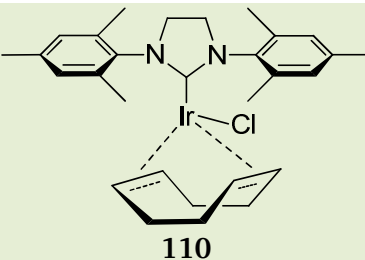
Die Tabelle lässt erkennen, dass innerhalb einer festgelegten Zeit bis ca. 2 Stunden keine Geruchsentwicklung aufgrund der Umgebungsluft feststellbar ist. Jeder angegebene Komplex wurde mindestens dreimal dem Riechexperiment unterzogen und von den Teilnehmern bewertet. Nach jedem

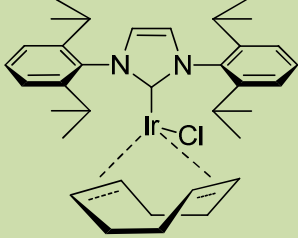
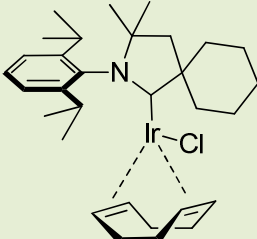
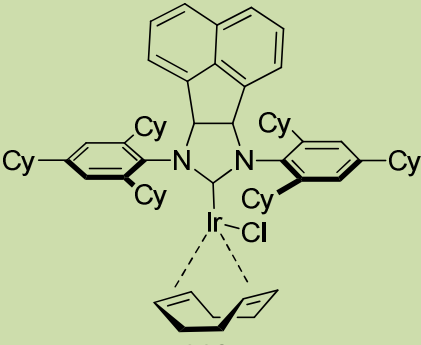
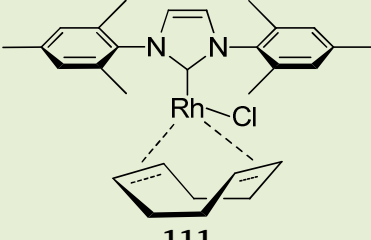
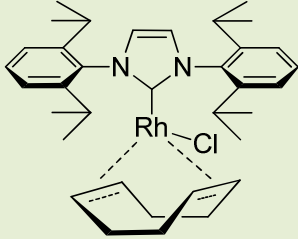
einzelnen Geruchsnachweis wird das Schnappdeckelgläschen erneut verschlossen. Nach Auswertung der Blindproben erfolgte die Untersuchung unter CO-Atmosphäre.

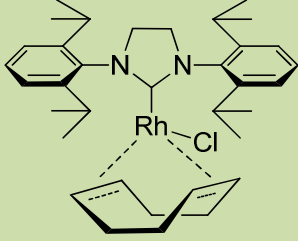
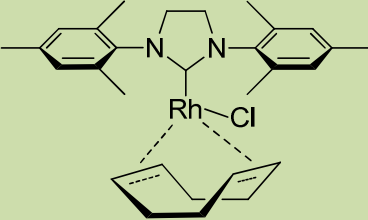
Das Papier mit dem abgeschiedenen Komplex wird in einen Rundkolben mit bekanntem Volumen überführt, mit einem Septum verschlossen und eine berechnete Menge an CO-Gas mittels Spritze zugegeben. Nach der gewünschten Einwirkzeit wird das Papier aus dem Rundkolben in ein Schnappdeckelgläschen überführt, um beim Riechexperiment die Gefahr der Inhalation von CO-Gas auszuschließen. Das Schnappdeckelgläschen wird verschlossen und verschiedenen Probanden zur Geruchswahrnehmung zur Verfügung gestellt. Die Anzahl der Versuchsteilnehmer variiert zwischen 5 - 8 Personen.

Bei den subjektiven Wahrnehmungen der geruchsträchtigen Proben wurden Aussagen wie „stärker als“, „schwach“ oder „sehr leicht“ bewertet. Die Empfindung der Geruchsstärke war bei allen Probanden vergleichbar. Durch direkte olfaktorische Vergleiche verschiedener Proben war eine Einteilung der Komplexe in die Kategorien „Schwach“, „Mittel“ und „Stark“ möglich. Die Komplexbeladung wird variiert, ebenso die Expositionsdauer und die CO-Konzentration. Nachfolgende Tabelle zeigt die Struktur des untersuchten Komplexes, die Stoffmengenbeladung und die Expositionsdauer in einer festgelegten Konzentration an CO-Gas.

Tabelle 5: Ausgewählte Komplexe zum subjektiven Geruchsnachweis von COD.

Komplex	Struktur	Beladung auf 2x2 [mol]	Zeit [min]	CO Raumkonz. [ppm]	Geruch
$[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$	 51	$9.058 \cdot 10^{-7}$	5	1600	Schwach
$[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$	51	$9.058 \cdot 10^{-7}$	15	1600	Schwach
$[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$	51	$1.811 \cdot 10^{-6}$	15	1600	mittel
$[(\text{SIMes})\text{IrCl}(\text{COD})]$	 110	$9.058 \cdot 10^{-7}$	10	1600	stark

[[<i>i</i> Pr]IrCl(COD)]	 116	$9.058 \cdot 10^{-7}$	10	1600	stark
[[CAAC]IrCl(COD)]	 117	$9.058 \cdot 10^{-7}$	10	1600	stark
[[Bulky]IrCl(COD)]	 118	$9.058 \cdot 10^{-7}$	10	1600	stark
[[IMes]RhCl(COD)]	 111	$4.529 \cdot 10^{-7}$	5	1600	stark
[[IMes]RhCl(COD)]	111	$2.265 \cdot 10^{-7}$	5	1600	mittel
[[<i>i</i> Pr]RhCl(COD)]	 113	$9.058 \cdot 10^{-7}$	20	1600	stark
[[<i>i</i> Pr]RhCl(COD)]	113	$9.058 \cdot 10^{-7}$	5	1600	stark
[[<i>i</i> Pr]RhCl(COD)]	113	$9.058 \cdot 10^{-7}$	5	800	mittel

$[(S\text{Pr})\text{RhCl}(\text{COD})]$	 114	$9.058 \cdot 10^{-7}$	10	1600	stark
$[(S\text{Pr})\text{RhCl}(\text{COD})]$	114	$9.058 \cdot 10^{-7}$	5	800	stark
$[(\text{SiMes})\text{RhCl}(\text{COD})]$	 88	$9.058 \cdot 10^{-7}$	5	1600	stark

Es stellt sich heraus, dass verschiedene Komplexe verschiedene Intensitäten in verschiedenen Zeiträumen hervorrufen. Beispielsweise scheint das $[\text{IrCl}(\text{COD})]$ -Dimer **51** sehr viel länger zur Freisetzung des Cyclooctadiens zu benötigen als vergleichbare NHC-Komplexe.

Die Geruchsexperimente machen deutlich, dass sich bei NHC-substituierten Rhodium- und Iridiumkomplexen die Geruchsentwicklung sehr stark bereits bei Komplexbelastungen im mikromolaren Bereich ausbildet. Die CO-Atmosphäre wurde mit 1600 ppm bewusst hoch gewählt. Deutlich ist zu erkennen, dass bereits nach 5-minütiger Einwirkzeit ein sehr starker Geruch an COD wahrnehmbar ist, was das System im Bezug auf Gasdetektion zu einem potenten Sensor macht.

Zusammenfassend lässt sich sagen:

- ✓ Der Gehalt an CO in der Umgebungsluft reicht nicht aus, um die Freisetzung von COD innerhalb einer festgelegten Zeit von ca. 2 Stunden zu fördern
- ✓ Es besteht ein Unterschied zwischen den Komplexen in der Stärke der Geruchsbildung
- ✓ Der Geruch von freigesetztem COD ist mittel bis stark wahrnehmbar, auch nach kürzester Zeit

Geruchsexperimente stellen am deutlichsten die anwendungsbezogene Seite dieses Detektorprinzips dar. Ein beschichtetes Papier kommt mit CO-Atmosphäre in Berührung, die Beschichtung auf dem Papier reagiert und COD wird freigesetzt, welches nach kürzester Zeit sehr deutlich wahrgenommen werden kann. Die Idee dieser Arbeit, Rhodium(COD)-, bzw Iridium(COD)-Komplexe als potente olfaktorische Sensoren für Kohlenstoffmonoxid zu verwenden, konnte somit als positiv bestätigt werden.

4.2. Weiterführende Untersuchungen

Die Umsatzgeschwindigkeit der [(NHC)MX(COD)]- in die zugehörigen [(NHC)MX(CO)₂]-Komplexe kann durch die olfaktorischen Experimente nur sehr ungenau bestimmt werden. Es wurde festgestellt, dass unterschiedlich substituierte Rhodium- und Iridiumkomplexe eine verschieden starke Geruchsentwicklung nach COD in unterschiedlicher Zeit generieren. Die Quantifizierung dieser Unterschiede, d. h. die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit soll mittels UV-Vis-Spektroskopie erfolgen. Es stellen sich hierbei folgende Fragen:

- Sind die jeweiligen Absorbanzmaxima der [(NHC)MX(COD)]- und [(NHC)MX(CO)₂]-Komplexe verschieden?
- Ist eine Änderung der Absorbanz mit der Zeit detektierbar?
- Lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit ermitteln?
- Ist ein Vergleich der unterschiedlichen Komplexe möglich?

4.2.1. Untersuchung mittels UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Spektroskopische Untersuchungsmethoden basieren auf Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung mit den Elektronensystemen in den untersuchten Verbindungen. Bei Wellenlängen von 200 bis 400 nm wird von UV-Spektroskopie, bei 400 bis 800 nm von VIS-Spektroskopie gesprochen.^[182] COD-Komplexe weisen im Vergleich zu den zugehörigen CO-Komplexen zu höheren Wellenlängen verschobene Absorptionsmaxima auf, was sich auch in der farblichen Veränderung bei Umsetzung des sonnengelben COD-Komplexes zum nur gering gelblich gefärbten CO-Komplex zeigt.

Eine Umsetzung zeigt sich in der zeitlichen Abnahme der Absorbanz des Eduktkomplexes und der zeitgleichen Zunahme der Absorbanz des Produktes. UV-Vis-Messungen beruhen auf dem *Lambert-Beerschen-Gesetz*. Die Intensität eines Lichtstrahls nimmt auf dem Weg durch die Probe exponentiell ab.^[183]

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\varepsilon[J]l$$

Mit:

I_0	=	Intensität der einfallenden Strahlung einer bestimmten Wellenzahl
I	=	Intensität der Strahlung, nachdem sie die Wegstrecke l zurückgelegt hat
$[J]$	=	Konzentration des absorbierenden Teilchens J
ε	=	molarer Absorptionskoeffizient

Das Produkt $\epsilon[J/l]$ wird als Absorption A (bzw. „Absorbance“, „Extinktion“ oder „optische Dichte“) bezeichnet. Das Verhältnis I/I_0 ist die Durchlässigkeit bzw. Transmission der Probe.^[183] So müssen also zur Bestimmung der Absorption die jeweiligen Intensitäten der Strahlung vor und nach der Küvette ermittelt werden. Die Werte für die Absorption steigen mit der Konzentration des jeweiligen Stoffes an.

Zunächst werden UV-Vis-Spektren der $[(NHC)MX(COD)]$ -, sowie der $[(NHC)MX(CO)_2]$ -Komplexe aufgenommen. Hierfür wird der COD-Komplex in DCM gelöst in der Messküvette vorgelegt, die Messung gestartet und anschließend ein Überschuss an CO-Gas durch die Küvette geleitet. Aufgrund der schnellen Umsetzung kann so direkt das UV-Vis-Spektrum des CO-Komplexes mit aufgenommen werden.

Anhand des $[(SIMes)RhCl(COD)]$ -Komplexes **88** wird die UV-Vis-Messung im Folgenden beispielhaft diskutiert. Die UV-Vis-Spektren der weiteren Komplexe sind im Anhang zu finden.

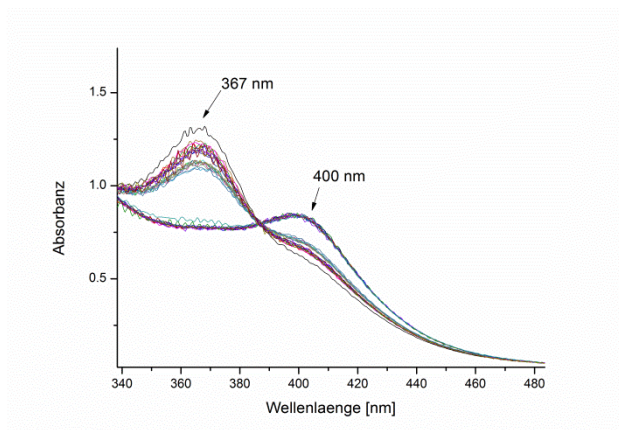
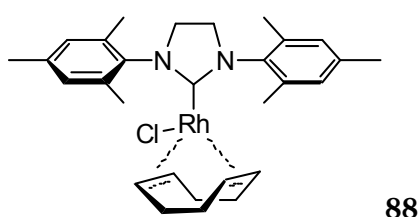


Abbildung 34: UV-Vis-Spektrum des $[(SIMes)RhCl(COD)]$ -Komplexes **88** (400 nm) und des $[(SIMes)RhCl(CO)_2]$ -Komplexes **88a** (367 nm).

Zur anschließenden Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit wird der COD-Komplex unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung (CO-Gas im Überschuss) in den entsprechenden CO-Komplex überführt. Um in Lösung eine Reaktion zu verfolgen, wird eine Mehrfachmessung in bestimmten Zeitintervallen vorgenommen.^[184] Der COD-Komplex wird in 1,2-Dichlorethan gelöst, in eine Messküvette überführt und diese mit einem Septum verschlossen. Mit einer Spritze wird der Gasraum in der Küvette mit Kohlenstoffmonoxid gesättigt. Exemplarisch ist der Messverlauf für den $[(iPr)IrCl(COD)]$ -Komplex **116** dargestellt.

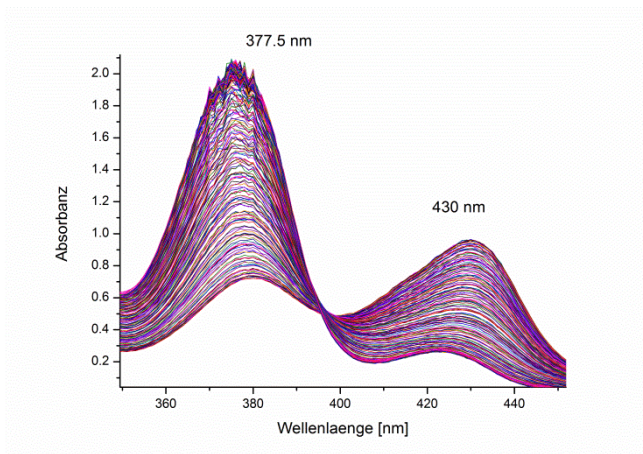
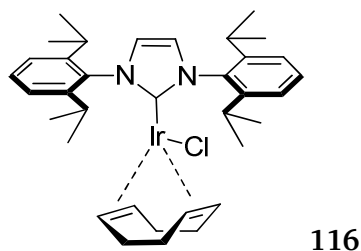


Abbildung 35: UV-Vis-Spektrum des Umsatzes von $[(\text{Pr})\text{IrCl}(\text{COD})]$ **116** zum CO-Komplex **116a**.

Deutlich ist eine Abnahme der Absorbanz bei einer Wellenlänge von 430 nm (COD-Komplex **116**) zu erkennen, während die Absorbanz bei 377.5 nm (CO-Komplex **116a**) zunimmt. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist dadurch zu ermitteln, dass bei einer festgelegten Wellenlänge die Änderung der Absorbanz über die Zeit betrachtet wird. Für eine Reaktion erster Ordnung wird bei einer Auftragung der Absorbanz gegen die Zeit eine exponentielle Kurve erwartet.^[8]

Bei der Wellenlänge 377.5 nm charakterisiert diese Auftragung die Zunahme des Produktes, d. h. die Bildung des CO-Komplexes **116a**.

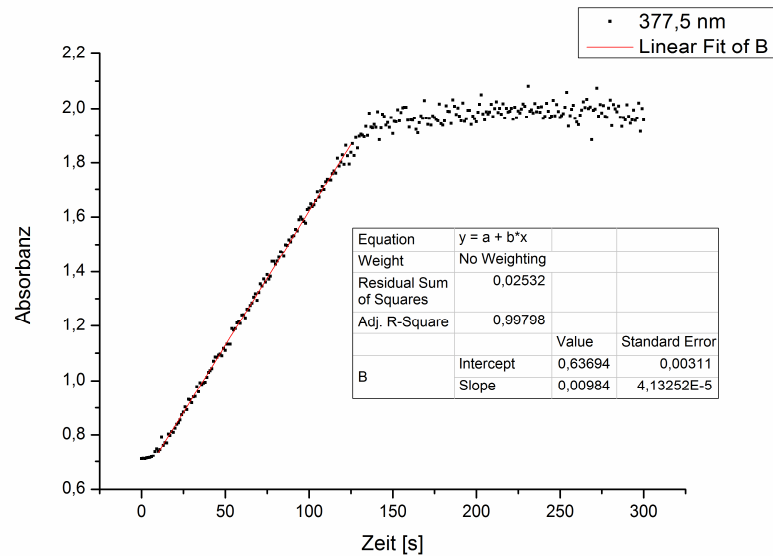


Abbildung 36: Absorbanz-Zeit-Verlauf des Umsatzes des [(Pr)IrCl(COD)]- **116** zum [(Pr)IrCl(CO)₂]-Komplex **116a** bei 377.5 nm (Produktbildung).

Entgegen der Erwartung wird keine exponentielle Zunahme, sondern ein linearer Verlauf erhalten. Dieser entspricht jedoch nicht der Vorstellung einer chemischen Reaktion. Der lineare Verlauf weist auf das Problem der Grenzflächendiffusion hin.

Der Stofftransport über eine Phasengrenze hinweg ist limitiert. Die von *Whitman* und *Lewis* entwickelte Theorie geht davon aus, dass sich beim Stofftransport beidseitig der Phasengrenze ein Film ausbildet. Innerhalb dieser Grenzschichten findet ein Transport lediglich über Diffusion statt.^[185] Zwischen den Konzentrationen auf beiden Seiten der Phasengrenze besteht ein linearer Zusammenhang, welcher über das *Nernst'sche Verteilungsgesetz* beschrieben werden kann.^[5]

$$K_N = \frac{c_{P1}}{c_{P2}}$$

- Mit
- K_N = Nernst'scher Verteilungskoeffizient
 - c_{P1} = Konzentration an der Phasengrenzfläche Phase 1
 - c_{P2} = Konzentration an der Phasengrenzfläche Phase 2

Handelt es sich um eine Phasengrenze zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit, so wird der Phasenübergang mittels *Henry-Dalton'schem Gesetz* beschrieben.^[5]

$$p_{pi} = K_{Hci} * c_{pi}$$

Mit p_{pi} = Partialdruck der Komponente i in der Gasphase an der Phasengrenze
 K_{Hci} = Henry-Koeffizient der Komponente i für Berechnungen mit der Stoffmengenkonzentration c_i
 c_{pi} = Konzentration der Komponente i in der flüssigen Phase an der Phasengrenze^[185]

Der im Experiment erhaltene lineare Verlauf entsteht durch die schnelle Umsetzung des eindiffundierten Gases in der Flüssigkeit. Eine Anreicherung an Kohlenstoffmonoxid in der Reaktionslösung ist nicht möglich, da die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Geschwindigkeit der Grenzflächendiffusion erhöht ist. Eindiffundierte CO-Gasmoleküle werden sofort verbraucht und die Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit spiegelt allein die Diffusion wieder.

Eine Möglichkeit das Problem der Grenzflächendiffusion zu umgehen sind CO-freisetzende Moleküle,^[186] da in diesem Fall das gebildete, bzw. freigesetzte Kohlenstoffmonoxid in direktem Kontakt mit der Lösemittel-Phase steht. Die Quantifizierung des tatsächlichen CO-Gehaltes stellt hierbei ein Problem dar. Wie viel Kohlenmonoxid tatsächlich pro Zeiteinheit freigesetzt wird ist nicht detektierbar.

Angelehnt an die Funktionsweise der CO-freisetzenden Moleküle kann das Problem der Grenzflächendiffusion dadurch verringert werden, dass das verwendete Lösungsmittel, 1,2-Dichlorethan, vor der Messung mit CO gesättigt wird. Damit ist das Eindiffundieren des Gases in die Lösung nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und eine Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit erscheint möglich. Die Sättigung erfolgt durch Einleiten von CO-Gas für ca. 2 Minuten durch das leicht gerührte Lösungsmittel in der Messküvette. Der zu untersuchende Komplex wird in einer kleinen Menge 1,2-Dichlorethan (ohne CO) gelöst und zur CO-gesättigten Lösung zugegeben. Direkt bei der Zugabe wird die Messung gestartet.

Bei den Messungen mit gasgesättigtem Lösungsmittel kann kein Edukt mehr mittels UV-Vis-Messung detektiert werden. Es erfolgt direkt bei der Zugabe des COD-Komplexes eine vollständige Umsetzung zum Produkt, mit einer Geschwindigkeit die mittels UV-Vis-Spektrometer nicht verfolgt werden kann

Auch die dimeren Komplexe, bei denen aufgrund der olfaktorischen Untersuchung eine kleinere Reaktionsgeschwindigkeit angenommen wird, lassen keine Eduktdetektion zu. Selbst mit Kühlung auf 1° C ist kein Verfolgen der Reaktion möglich.

Im Fall des Iridiumdimeren bildet sich ein dunkelblauer Komplex aus, sodass dieses Dimer für UV-Vis-Untersuchungen generell ungeeignet ist.^[187] Positiv an der hohen Reaktionsgeschwindigkeit ist das schnelle Ansprechverhalten für die Gassensorik – negativ hingegen, dass keine Quantifizierung möglich ist. Zusammenfassend lässt sich sagen:

- ✓ [(NHC)MX(COD)]- und [(NHC)MX(CO)₂]-Komplexe weisen unterschiedliche Absorbanzmaxima auf
- ✓ Aufgrund der Grenzflächendiffusion wird bei Sättigung des Gasraumes mit CO-Gas ein linearer Verlauf der Absorbanzänderung über die Zeit erhalten
- ✓ Eine Sättigung von 1,2-Dichlorethan mit Kohlenstoffmonoxid lässt keine Eduktdetektion zu

Die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösung stellt sich als zu hoch heraus, um die Umsetzung des COD-zum CO-Komplex verfolgen zu können. Da in der späteren Anwendung die COD-Komplexe ungelöst reagieren sollen, wird auf Messmethoden zurückgegriffen, bei denen der Umsatz als Feststoff abgebildet werden kann.

4.2.2. Untersuchung mittels IR-Spektroskopie

Als weitere Möglichkeit der Quantifizierung der Reaktionsgeschwindigkeit, bietet sich die IR-Spektroskopie an. Hierbei kann direkt das anwendungsbezogene System untersucht werden, bei dem der COD-Komplex auf der Papieroberfläche abgeschieden vorliegt und mit der jeweiligen Atmosphäre reagiert. Es stellen sich folgende Fragen:

- Ist die Reaktionsgeschwindigkeit als Feststoff soweit reduziert, dass sie messbar wird?
- Lassen sich anhand von IR-Spektroskopie verlässliche Aussagen über die Geschwindigkeit treffen?

Für die Umsatzbestimmung werden zunächst sowohl der COD- als auch der entsprechende CO-Komplex hergestellt. Folgende Abbildung zeigt das Produktspektrum des [(SIMes)RhCl(CO)₂]-Komplexes **88a**. Die Banden der Carbonylfunktionen sind deutlich bei 2080 und 1997 Wellenzahlen zu

erkennen. Sie liegen im für terminale Carbonylgruppen vorhergesagten Schwingungsbereich von 2120-1850 Wellenzahlen.^[5]

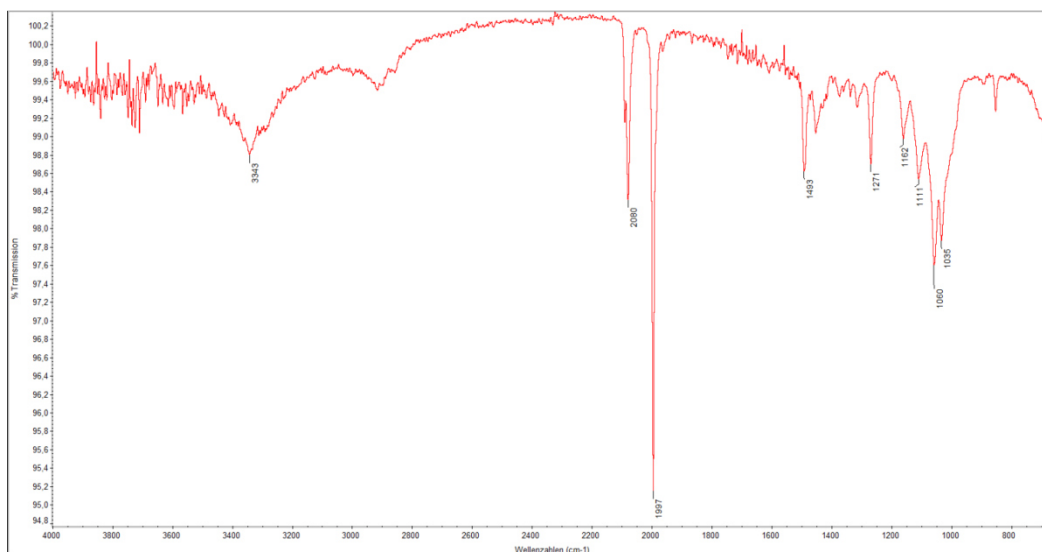
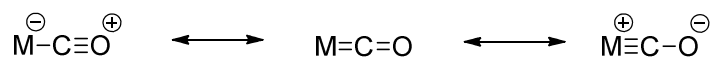


Abbildung 37: IR-Spektrum des [(SIMes)RhCl(CO)₂]-Komplexes **88a**.

Die Lage der CO-Valenzschwingung hängt von der Bindungsstärke und der Elektronendichte am Metall sowie der Masse der beteiligten Atome ab. Je stärker die π -Rückbindung, desto niedriger die Wellenzahlen.^[188]



Schema 48: Valenzstrukturen der Metall-Carbonylbindung.

Eine verstärkte Rückbindung vom Metall zum CO-Ligand führt zu einer erhöhten Besetzung der antibindenden Orbitale und somit zu einer verringerten Kraftkonstante. Dies schlägt sich in einer verringerten Wellenzahl nieder. Auch der NHC-Ligand hat einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die elektronische Lage der Orbitale.^[189] Hierbei verändert bereits eine Sättigung der C-C-Brücke im NHC-Liganden eine Verschiebung der Carbonylschwingungen in der IR-Messung.^[188]

σ -Donoren und π -Akzeptoren sind stark *trans*-dirigierende Liganden. Der NHC-Ligand weist einen *trans*-Effekt auf, was sich unter anderem in den Bindungslängen von COD zum Metall zeigt, je nachdem, ob die *Trans*-Chlorposition oder die *Trans*-NHC-Position betrachtet wird. Der vergrößerte Bindungsabstand *trans* zum NHC weist auf eine schwächere Bindung hin und resultiert in erhöhten Wellenzahlen.^[143]

Beim Auftragen immer gleicher Stoffmengen an Komplex auf das Trägerpapier und unter der Voraussetzung, dass die Verteilung gleichmäßig verläuft, kann eine Eichgerade für die Integrale der

CO-Banden zum jeweiligen Umsatz aufgestellt werden. Verschiedene Edukt/Produkt-Verhältnisse werden als Lösung auf Linters-Papier abgeschieden, getrocknet und im IR-Spektrometer vermessen.

Es werden IR-Messungen an drei verschiedenen Punkten des 2x2-Linters Papiers durchgeführt und die Integrale der Signale gemittelt um Schwemmeinflüsse zu minimieren. Schnell wird deutlich, dass die Integrale der CO-Schwingungsbanden starke Abweichungen aufweisen. Die Abweichungen innerhalb der drei ortsverschiedenen Punkte gehen auf eine ungleiche Verteilung des Komplexes auf der Papieroberfläche zurück. Diese lässt sich durch die Aufgabemethode mittels Pipette erklären. Bei dieser Aufgabemethode treten Variationen in der Komplexkonzentration an den unterschiedlichen Papierstellen auf. Eine gleichmäßigere Verteilung des Komplexes wäre nur durch Eintauchen des Papiers in eine Lösung mit fester Komplexkonzentration möglich. Dies würde jedoch eine Bestimmung der tatsächlich abgeschiedenen Komplexmenge erschweren. Um das Verteilungsproblem zu umgehen wird versucht, eine Standardsubstanz zuzusetzen, die den gleichen Einflüssen der Auftragung unterworfen ist. Ein Bisamid, welches charakteristische CO-Schwingungsbanden aufweist, wird als interner Standard zugesetzt und die CO-Schwingungsbanden der Komplexe auf die Bande des Amides bezogen. Folgende Abbildung zeigt ein IR-Spektrum mit Zusatz eines Bisamides. Die Zugabe resultiert in einer weiteren CO-Schwingungsbande bei 1662 cm^{-1} .

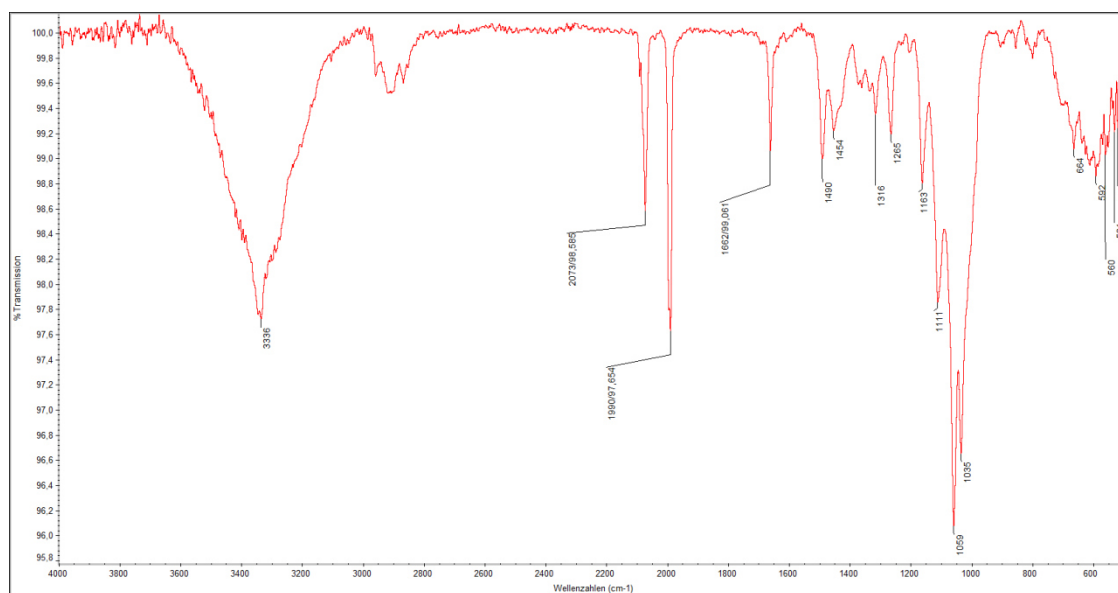


Abbildung 38: IR-Spektrum des $[(\text{SIMes})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ -Komplexes **88a** mit zugesetztem Bisamid als Standardsubstanz.

Durch Zusatz des Bisamides verringern sich die Abweichungen nicht stark genug, um eine Quantifizierung zu ermöglichen. Obwohl das Bisamid zusammen mit dem CO-Komplex in Lösung auf das Trägermaterial aufgebracht wird, ist eine Verteilung nur ungleichmäßig möglich.

Als Alternative wird eine Ein-Punkt-Messung durchgeführt. Hierbei wird das verwendete Linters-Papier vor der Beschichtung mit Komplex mit einem Punkt auf der Rückseite markiert. Nach der Beschichtung und dem Entfernen des Lösungsmittels wird eine IR-Messung an genau dem markierten Punkt durchgeführt (Startwert).

Das Papier wird anschließend für eine bestimmte Zeit einer festen Konzentration an CO-Gas ausgesetzt und danach wiederum genau an diesem Punkt vermessen. Ein Wachstum der Intensität der CO-Signale im IR-Spektrum wird mit zunehmender CO-Exposition erwartet.

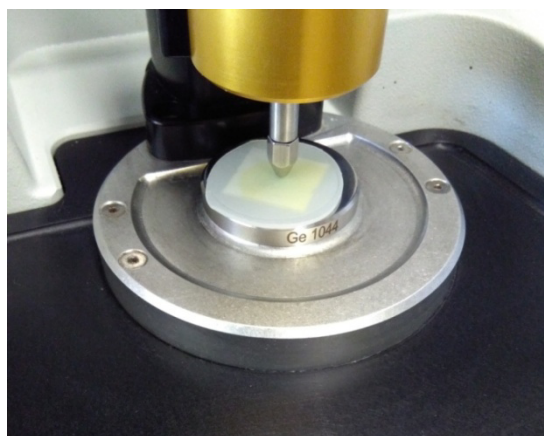


Abbildung 39: Beschichtete Linters-Papierprobe (55 g/m^2) auf dem Germaniumkristall des IR-Messkopfes. Der Stempel kann direkt auf der Punktmarkierung platziert werden.

Abweichungen der Integrale, die bei der Drei-Punkte-IR-Messung bis zu 100 % und mehr betragen, werden so auf 10-30 % verringert.

Problematisch bei dieser Messmethode ist jedoch der immer gleiche Druckpunkt. Durch die lediglich abgeschiedenen und nicht chemisch angebundenen Komplexe kommt es bei wiederholtem Vermessen des immer gleichen Punktes zu Abriebserscheinungen. Durch den Stempel des IR-Messkopfes (Abbildung 39) und den Druck auf der Papierrückseite verbleibt abgeriebener Komplex auf dem Kristall und verfälscht so die Messungen, sodass diese Methode lediglich als qualitativer Beweis der Umsetzung gelten kann. Das Abriebproblem konnte auch anhand von Messungen durch den Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. *Biesalski* bestätigt werden. Die Anzahl der Messpunkte bei der IR-Messung muss aufgrund des Abriebs gering gehalten werden. Folgende Abbildung zeigt die Intensitätszunahme der Signale der beiden CO-Schwingungsbanden mit der Zeit bei 2074 und 1989 cm^{-1} unter einer Atmosphäre von 1000 ppm an Kohlenmonoxid.

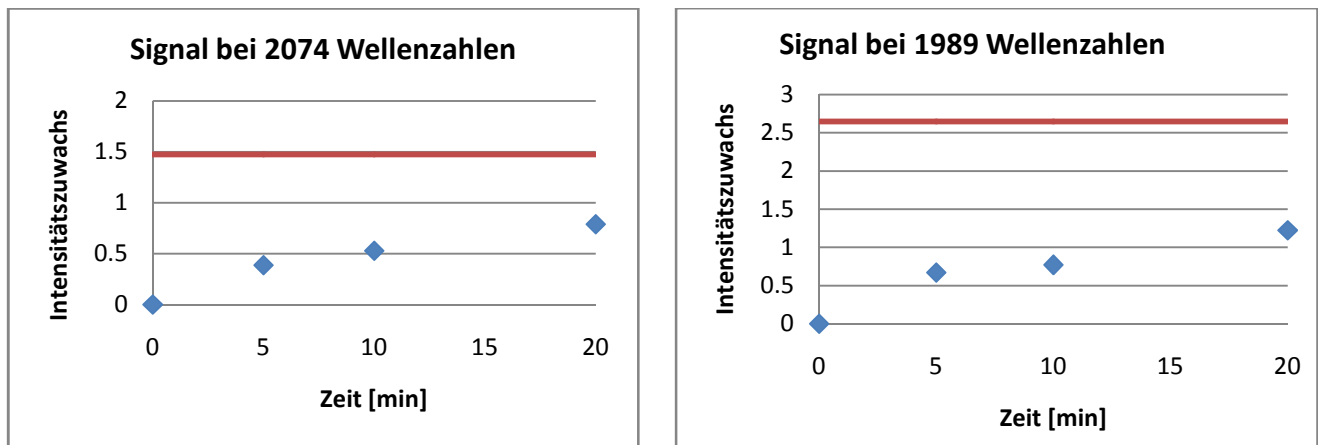


Abbildung 40: Zunahme der Intensitäten der CO-Signale bei 2074 und 1989 Wellenzahlen. Nach etwa 20 Minuten ist das Erreichen der halben Sättigung zu erkennen. Die Sättigung ist in rot dargestellt. Vermessen wurde der $[(\text{SIMes})\text{RhCl}(\text{COD})]$ -Komplex **88** unter 1000 ppm CO-Gas.

Jeder Messpunkt wurde dreifach bestimmt und gemittelt. Zusammenfassend lässt sich Folgendes sagen:

- ✓ Die Reaktionsgeschwindigkeit als Feststoff ist im Unterschied zur Lösung messbar
- ✓ Aufgrund von Abrieb- und Verteilungsproblemen lassen sich keine quantitativen Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit mittels IR-Spektroskopie treffen

Der mechanische Abrieb des Komplexes von der Oberfläche stellt das zentrale Problem für die IR-Messung dar. Methoden, bei denen der Feststoff untersucht werden kann, jedoch kein direkter Probenkontakt nötig ist treten in den Fokus der Untersuchungen. Eine mögliche Lösung dieses Problems verspricht die Raman-Spektroskopie. Die zentrale Frage hierbei ist:

- Ist die kontaktfreie Raman-Spektroskopie für eine Umsatzbetrachtung geeignet?
- Lässt sich das Abriebproblem umgehen?

4.2.3. Untersuchung mittels Raman-Spektroskopie

Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie wurden durch Frau *Hesse* aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. *Stark* (Materialwissenschaften) ermöglicht. Auch mit dieser Methode sind die charakteristischen CO-Schwingungsbanden zu erkennen, mit dem Vorteil, dass kein direkter Kontakt von Messkopf und Probe zustande kommt. Daher ist eine Verschleppung der Probe nicht möglich. Weiterhin kann der Abstand des Messkopfes zur Probe variiert werden sowie die Parameter des verwendeten Lasers. Der Nachteil dieser relativ harschen Methode ist jedoch der Beschuss mittels Laser. Dies kann, je nach Stabilität, zu Veränderungen in der Probe führen.

Zur Aufnahme von Raman-Spektren wird monochromatisches Licht benötigt.^[183] Dies wird häufig von Lasern erzeugt. Die Raman-Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit der Elektronenhülle der Moleküle.^[190] Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie ist sie unabhängig von der Wellenlänge der Anregerstrahlung. Über 99 % der Anregerstrahlung durchdringen die Probe unverändert. Ist die Energie des ankommenden Photons $h\nu$ zu gering, um ein Molekül in einen angeregten Zustand zu versetzen, wird es lediglich gestreut (*Rayleigh*-Streuung, besitzt Laserfrequenz). Das Molekül behält seinen Grundzustand und es wird von elastischer Streuung in alle Raumrichtungen gesprochen.^{[190],[191]} Da dieser Effekt größer ist als der Raman-Effekt, wird die elastische Streuung durch optische Filter bei der Auswertung ignoriert.

Der Physiker C. V. Raman sagte bereits 1928 voraus, dass bei monochromatischem Durchstrahlen einer Probe neben der unverschobenen Streustrahlung auch verschobene Streustrahlung, die sogenannte *Raman*-Streuung, frei wird. Diese unelastische Streuung enthält Informationen über die untersuchte Probe. Der Grund dafür ist die Deformierbarkeit der Elektronenhülle, also die Polarisierbarkeit des Moleküls. Photonen des einfallenden Lichts geben einen Teil ihrer Energie an Moleküle ab und versetzen sie dadurch in Schwingung, was Veränderungen im Molekülgerüst hervorruft.^[191] Das Molekül im angeregten Zustand gibt nun selbst ein Photon ab, wobei es in einen energetisch tieferen Zustand übergeht. Dieser unterscheidet sich jedoch vom Ausgangszustand. Das gestreute Photon $h\nu'$ (Raman-Linie) besitzt also eine verringerte Energie im Vergleich zum eingestrahlteten Photon.^[190]

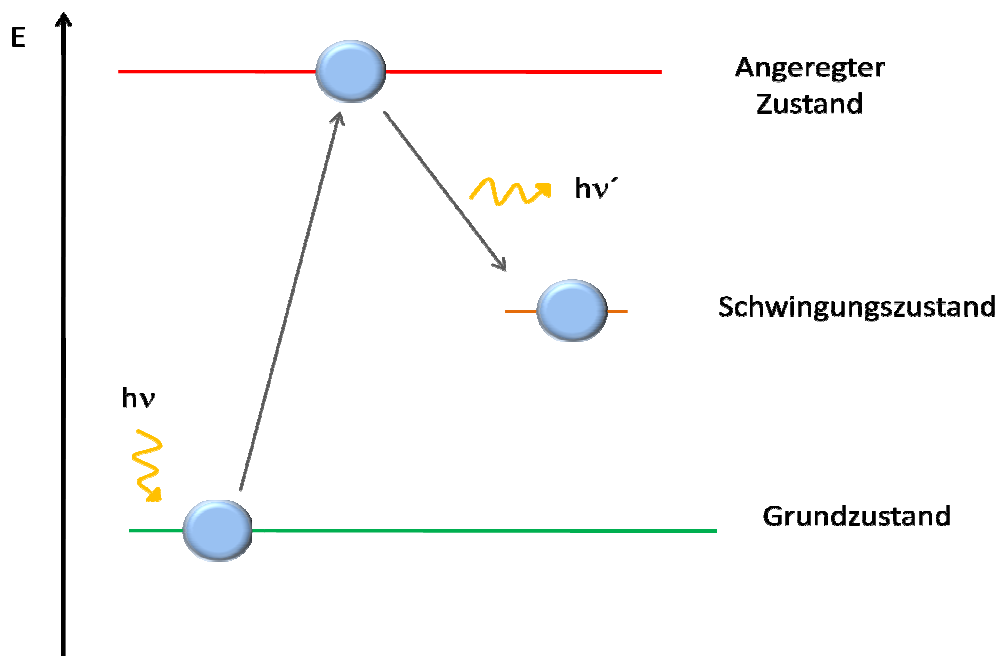


Abbildung 41: Anregung eines Moleküls vom Grundzustand durch Laserenergie in den angeregten Zustand, gefolgt von Photonenabgabe und dem Wechsel in den Schwingungszustand.

Der Energieunterschied von Grundzustand zu Schwingungszustand entspricht dem Energiebetrag der benötigt wird, um mechanische Schwingungen im Molekül hervorzurufen.¹³ Die Frequenz ν der Strahlung hängt mit der Wellenlänge λ und der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ über die Lichtgeschwindigkeit c zusammen.

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Die Aufzeichnung der Intensitäten der vom Molekül absorbierten und emittierten Strahlung als Funktion der Wellenzahl, Frequenz oder Wellenlänge wird als Spektrum bezeichnet.^[183]

Für die Aufnahmen mittels Ramanspektroskopie werden die Feststoffe ohne Trägermaterial betrachtet. Papier gibt ein zu großes Untergrundsignal und überlagert teilweise die signifikanten Banden. Es werden direkt Komplex-Kristalle unter dem Mikroskop betrachtet und vermessen.

Die ramanspektroskopischen Aufnahmen des [(SIMes)RhCl(COD)]-Komplexes **88** zeigen eine sehr geringe Stabilität der Substanz unter Laserbeschuss. Bei einer Mehrfachmessung des gleichen Probenpunktes ist eine deutliche Zersetzung zu erkennen (Abbildung 42).

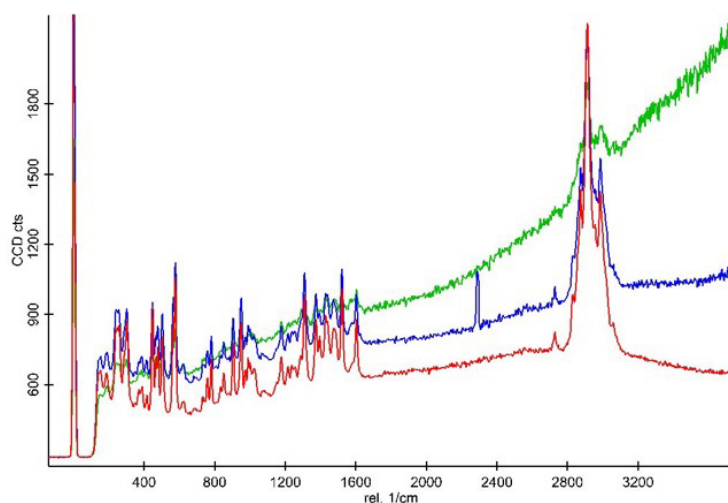


Abbildung 42: Mehrfachmessung des [(SIMes)RhCl(COD)]-Komplexes **88** mittels Raman-Spektroskopie (1 mW Bestrahlung). Rot: 1. Messdurchlauf, Blau: 2. Messdurchlauf, Grün: 3. Messdurchlauf (100 s).

Bereits bei einer Bestrahlung mit 1 mW von 100 s (grüne Bande) ist die Zersetzung des Komplexes **88** so stark, dass eine weitere Umsetzung oder Vermessung der Substanz nicht mehr möglich ist. Die Zersetzung der Probe unter Beschuss ist auch gut per Mikroskop zu verfolgen (Abbildung 43). In der linken Abbildung ist der Rhodiumkomplex **88** vor der Ramanmessung zu sehen. Nach der Vermessung (Abbildung rechts) ist deutlich am Punkt des Laserbeschusses eine Zersetzung der Probe zu erkennen.

¹³Einf. i. d. Raman-Spekt., Feb 1999, Spieß, LMU

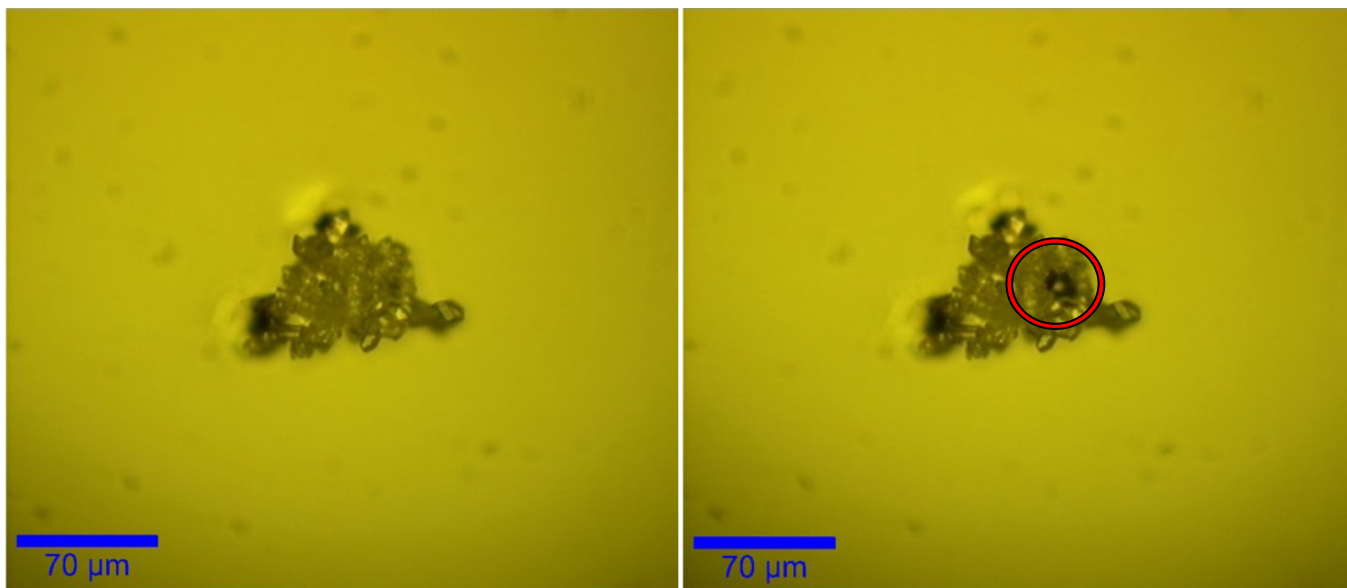


Abbildung 43: Mikroskopaufnahmen des[(SIMes)RhCl(COD)]-Komplexes **88**. Links: vor der Ramanmessung, Rechts: nach der Ramanmessung.

Die Stabilität der Probe soll genauer untersucht werden. Durch ein 50 x Objektiv wird der Laser auf die Probe fokussiert. Hier sind bereits nach 30-40 s Beeinflussungen des Partikels zu erkennen (Abbildung 44).

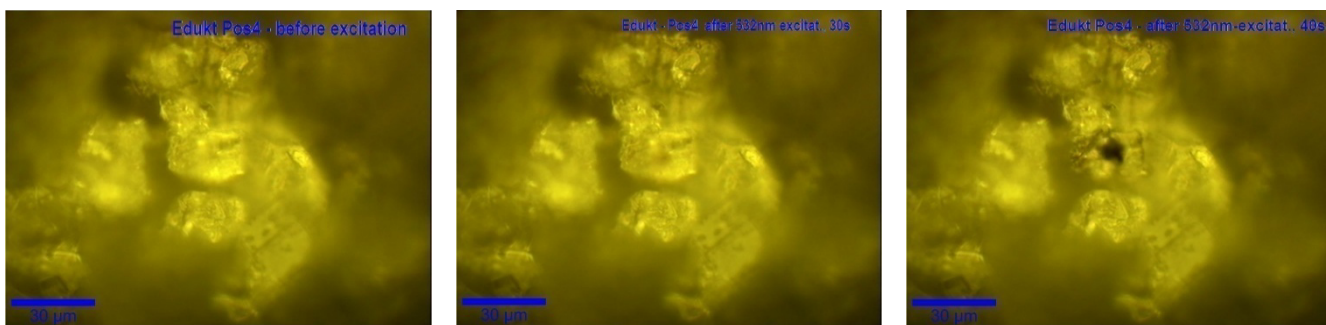


Abbildung 44: [(SIMes)RhCl(COD)]-Komplex **88**. Arbeitsabstand durch ein 50 x Objektiv. Links: vor der Bestrahlung, Mitte: nach 30 s, Rechts: nach 40 s.

Wird der Arbeitsabstand zur Probe vergrößert, beispielsweise durch die Verwendung eines 20 x Objektivs, so erhöht sich die Stabilität der Probe. Auch nach einer Bestrahlungszeit von 60 s sind hier noch keine Beeinflussungen der Partikel zu erkennen.

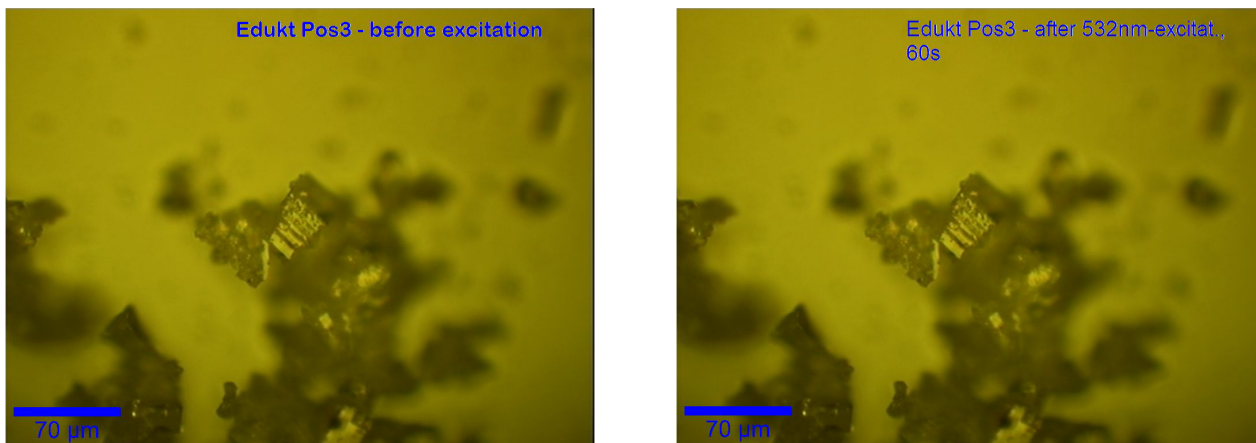


Abbildung 45: $[(\text{SIMes})\text{RhCl}(\text{COD})]$ -Komplex **88**. Arbeitsabstand durch 20 x Objektiv. Links: vor der Bestrahlung, Rechts: nach 60 s Bestrahlung.

Die folgende Abbildung zeigt Spektren, die sich aus 10 akkumulierten Scans mit kurzer Integrationszeit (0.5 s) zusammensetzen. Der Laser wurde durch ein 20 x Objektiv auf die Probe fokussiert. Hier ist zu erkennen, dass die Probe bis 100 s stabil vorliegt. Nach einer Messzeit von 120 s sind auch hier Einbrennstellen an der Probe zu erkennen.

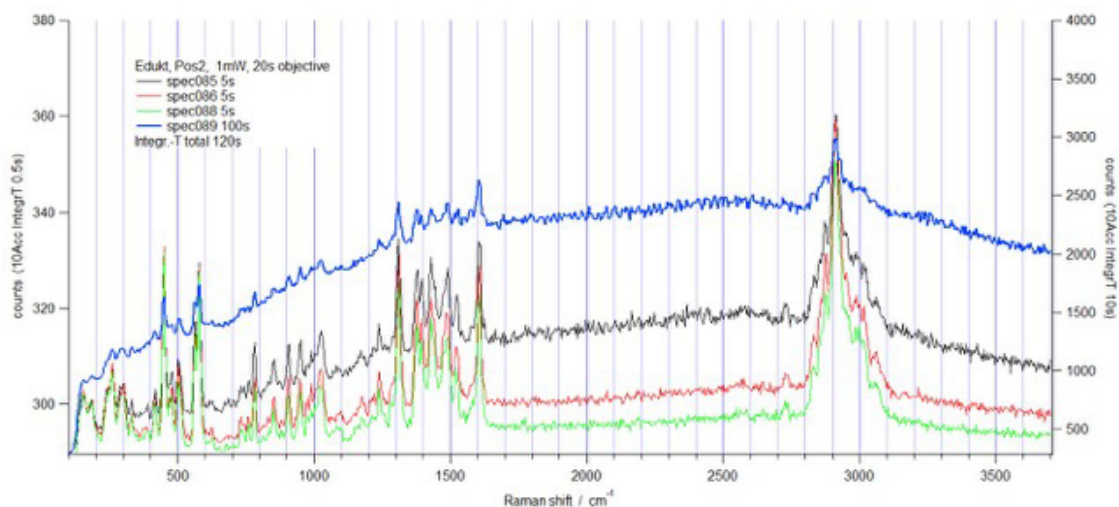


Abbildung 46: $[(\text{SIMes})\text{RhCl}(\text{COD})]$ -Komplex **88**. Raman-Messung mit vergrößertem Arbeitsabstand (20 x Objektiv). Reihenfolge der Messung (schwarz, rot, grün, blau). Stabilität bis 100 s erkennbar.

Nach der Umwandlung des COD- zum CO-Komplex steigt die Stabilität, sodass auch nach mehreren Messzyklen die Probe nicht beeinflusst wird (Abbildung 47).

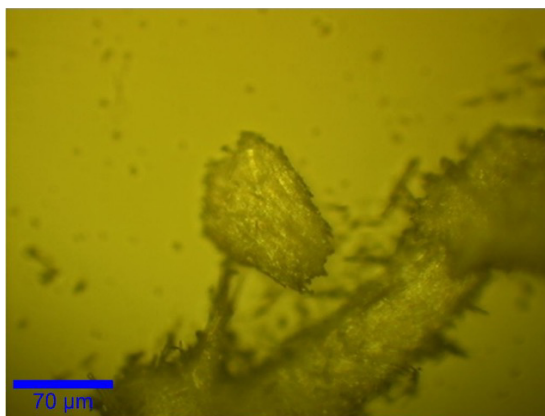


Abbildung 47: $[(\text{SIMes})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ – Komplex **88a** nach 300 s.

Durch die Möglichkeit der Mehrfachmessung kann das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich verbessert werden. Die beiden CO-Banden bei einem Wert von ca. 2000 cm^{-1} treten stärker hervor.

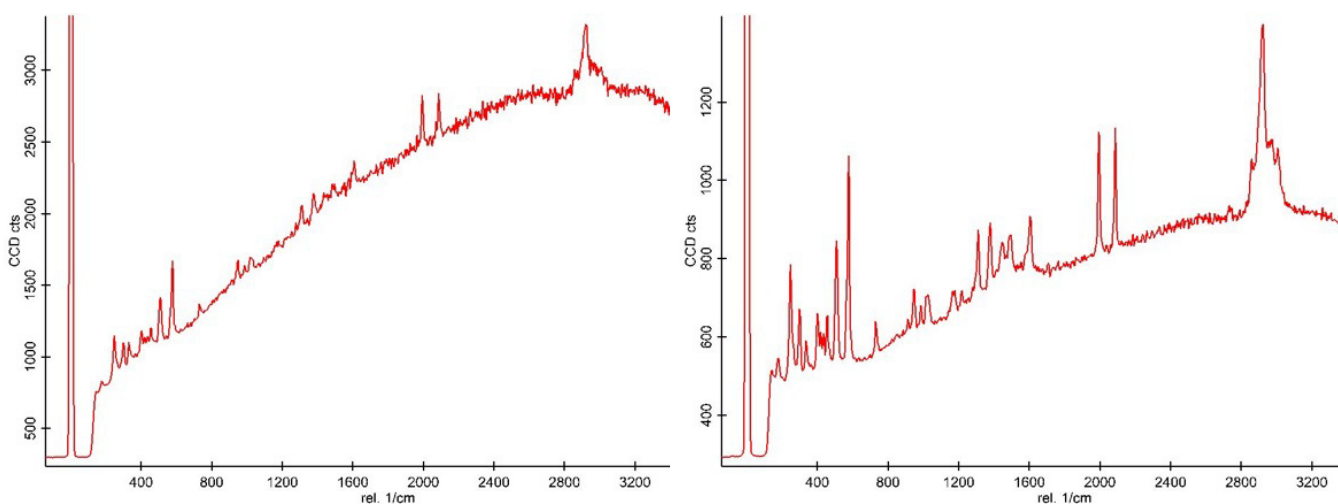


Abbildung 48: Vermessung des $[(\text{SIMes})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ -Komplexes **88a**. Links: 1. Messdurchlauf (100 s), rechts: 2. Messdurchlauf (500 s).

Ein Problem bei dieser Messmethode stellt die Umsatzverfolgung dar. Die Messung wird auf einen fixen Punkt der Probe fokussiert. Exakt an diesem erfolgt die Untersuchung. Versuchstechnisch ist eine Umsetzung zum CO-Komplex während der Messung nicht möglich. Nach einer Umsetzung unter CO-Gasatmosphäre ist ein Wiederfinden des vorher vermessenen Probenpunktes, und somit eine punktuelle Umsatzdiskussion unmöglich. Ein weit größeres Problem stellt jedoch die Eduktstabilität dar. Ist das Edukt unter Laserbeschuss nicht stabil, kann keine aussagekräftige Angabe der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen. Zusammenfassend lässt sich sagen:

- ✓ Ein Abriebproblem lässt sich durch die Betrachtung des reinen Komplexes als Feststoff umgehen
- ✓ Eine Umsatzverfolgung ist aufgrund der Instabilität des Eduktes unter Laserbeschuss nicht möglich

Nach der Betrachtung einer Vielzahl an Messmethoden stellen sich folgende Vorgehensweisen als dienlich heraus.

1. Eine Umsetzung von COD- zu CO-Komplex sollte als Feststoff erfolgen um einen anteiligen Umsatz detektieren zu können. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösung ist für eine Detektion zu hoch.
2. Eine Messmethode ohne direkten Probenkontakt ist vonnöten um den Abrieb des Komplexes von der Trägeroberfläche zu verhindern.
3. Alternativ dazu bietet sich eine Vermessung des reinen Komplexes ohne Trägermaterial an.
4. Die Vermessung muss unter möglichst sensitiven Bedingungen verlaufen, da die Stabilität der Komplexe harsche Bedingungen (z. B. Laserbeschuss) nicht zulässt.

4.2.4. Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie

Eine weitere Möglichkeit der Umsatzkontrolle bietet die NMR-Spektroskopie. Im NMR-Spektrum können jedem Resonanzsignal ein Atom, bzw. chemisch äquivalente Atome zugeordnet werden. Atomkerne mit einem Kernspin P besitzen eine magnetische Quantenzahl m und eine Kernspinquantenzahl l . In einem Magnetfeld der Flussdichte B_0 orientiert sich der Kernspin in $2l+1$ Richtungen. Für ^1H ($l = 1/2$) sind somit 2 Orientierungen möglich. Das entspricht zwei unterschiedlichen Spinzuständen und damit auch zwei unterschiedlichen Energieniveaus (α und β).^[68]

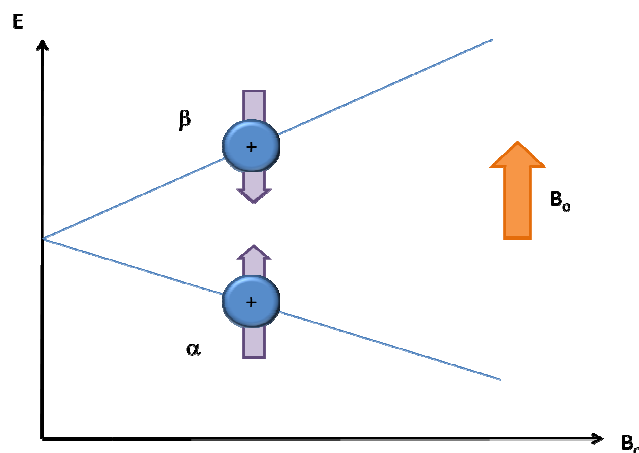


Abbildung 49: Orientierung der Kernspins für $l = 1/2$ im Magnetfeld B_0 .

Es liegt ein lediglich geringer Besetzungsüberschuss auf Seite der α -Spins vor, was zu einer verringerten Empfindlichkeit der NMR-Spektroskopie als Messmethode führt.^[183] Aufgrund dessen sind höhere Probenkonzentrationen notwendig. Durch die unterschiedlichen Besetzungszahlen (α und β) im B_0 -Feld bildet sich eine makroskopische Magnetisierung M_z aus. Durch ein zusätzlich eingestrahltes Feld werden Übergänge zwischen den Spinzuständen induziert. Die Lebensdauer eines angeregten Zustandes kann in Lösung einige Sekunden betragen.^[192] Durch Einstahlen des Anregungspulses wird M_z um 90° in die xy -Ebene ausgelenkt (90° -Puls). Nach Entfernen des Anregungspulses kehrt die Magnetisierung mit der Zeit wieder in die M_z -Position zurück. Der Betrag der Magnetisierung in der xy -Ebene nimmt mit der Zeitkonstante T_2 exponentiell ab. Er wird als FID (Free induction decay) gemessen und stellt die Relaxation dar.^[183]

Die Integrale der Signale bzw. das Integralverhältnis gibt Aufschluss über die Summenformel des Moleküls. Die erreichbare Genauigkeit der Integration hängt in hohem Maße von der Konzentration der Probe ab.^[192] Über das Verhältnis der jeweiligen Integrale kann eine relative Aussage über Anzahl der Atome getroffen werden. Werden größere Moleküle betrachtet, nimmt die Anzahl der Signale zu, sodass oft eine gute Auflösung aufgrund von Überlappungen nicht mehr möglich ist.^[183]

Für eine Umsatzverfolgung ist zu bedenken, dass bei der Messung eine Mischung aus COD- und CO-Komplex vorliegt. Daraus folgt, dass im NMR-Spektrum zwei vollständige Spektrensätze nebeneinander vorliegen. Um Umsatzberechnungen möglichst exakt durchführen zu können ist es unumgänglich, basisliniengetrennte, möglichst schmale Signale zur Berechnung der Integrale zu verwenden. Bei der Integration ist auf Genauigkeit zu achten. Eine Abweichung in der zweiten Nachkommastelle um 5 Einheiten kann bereits einen Fehler in der Umsatzberechnung von 3 % verursachen. Ein Fehler von 3 % in den Umsatzwerten wiegt schwerer bei einem lediglich niedrigen Umsatz des COD- zum CO-Komplex. Die Umsatzberechnung erfolgt nach der Formel:

$$U = \frac{I(\text{CO})}{I(\text{COD}) + I(\text{CO})} * 100 \% [\pm 3 \%]$$

Mit: $I(\text{CO})$ = Integral des ausgewählten Signals im CO-Spektrum des Komplexes
 $I(\text{COD})$ = Integral des Entsprechenden Signals im COD-Spektrum des Komplexes
 U = Umsatz in Prozent

Weiterhin ist darauf zu achten, möglichst Signale der sich entsprechenden Positionen im COD-, bzw. CO-Komplex zu verwenden. Eine Berechnung des Integralverhältnisses ist auch für nicht äquivalente Positionen möglich, jedoch muss dann die tatsächliche Protonenzahl unter dem Integral mit

einberechnet werden. Um die NMR-spektroskopische Untersuchung auf das System des Ligandenaustausches anwenden zu können müssen folgende Kriterien erfüllt sein:

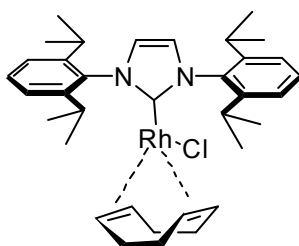
- Die NMR-Spektren des COD- und des CO-Komplexes müssen sich unterscheiden
- Es müssen charakteristische NMR-Signale von Edukt- und Produktprotonen ohne Überlappung vorhanden sein
- Ein anteiliger Umsatz muss in % berechenbar sein

Die COD-Komplexe werden einer festgelegten CO-Atmosphäre für sowohl 4, als auch 12 Stunden ausgesetzt, anschließend in deuteriertem Lösungsmittel gelöst und vermessen. Da zwischen der Expositionszeit und dem Abfüllen der Probe kein Vakuum gezogen wird, sind auch im Spektrum des CO-Komplexes Signale des freien COD zu erkennen. Eine fortlaufende Messverfolgung ist mit dieser Methode nicht möglich, jedoch garantiert sie die Bestimmung des exakten Umsatzes für eine Exposition von bestimmter Dauer in einer festgelegten CO-Atmosphäre. Die Exposition der Komplexe kann als Feststoff erfolgen und spiegelt somit die tatsächliche Anwendung wieder.

Um verschiedene Komplexe miteinander vergleichen zu können, ist bei der NMR-Methode auf eine Homogenität der Proben zu achten. Agglomerate oder feuchte Komplexe können die Umsatzbestimmung verfälschen, da Kohlenmonoxid den pulverförmigen Komplex möglichst gleichmäßig durchdringen muss.

Für die durchgeführten NMR-Messungen wurden die Komplexe in Wägeschälchen auf einer Lochplatte in einem Exikkator 4800 ppm an Kohlenmonoxid ausgesetzt (Exikkatorvolumen 6.5 Liter, Kohlenstoffmonoxid: 31.2 ml). Die Gasphase wurde unter Verwendung mehrerer Rührfische in Bewegung gehalten. Die Exposition erfolgte einerseits über 4, andererseits über 12 Stunden. Jede Messung wurde mindestens dreimal wiederholt und die Umsätze gemittelt. Aufgrund des gebildeten Mittelwertes sind die ^1H -NMR-Umsatzspektren in den Auswertungen als ein Beispiel für die Vielzahl von Messungen zu sehen und stellen nicht zwangsweise den angegebenen Umsatz dar.

Beispielhaft für alle untersuchten Komplexe ist die Vorgehensweise im Folgenden anhand des [(iPr)RhCl(COD)]-Komplexes **113** erläutert.



113

Zur Umsatzbestimmung werden zunächst vom COD- als auch vom CO-Komplex $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen und verglichen.

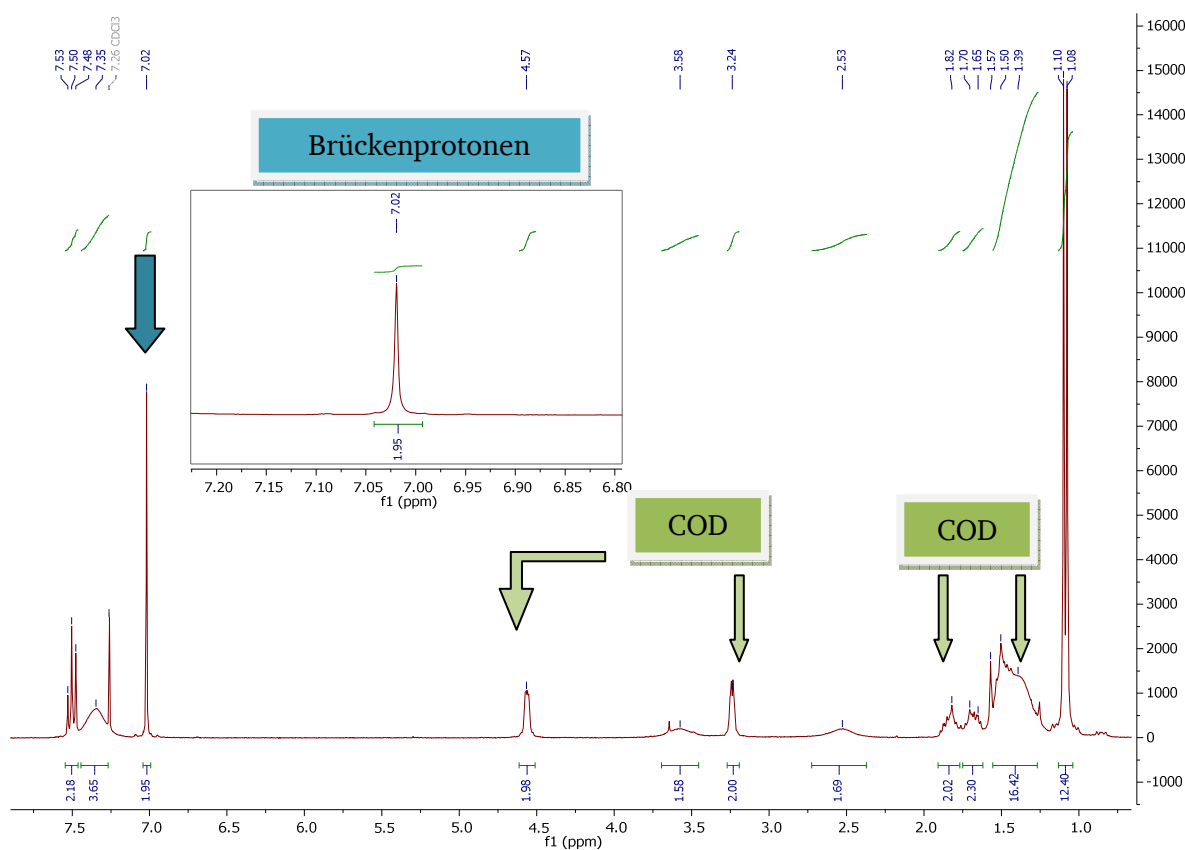


Abbildung 50: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des [(iPr)RhCl(COD)]-Komplexes **113**. Es sind die 12 Protonen des Cyclooctadiens im Spektrum zu erkennen (grün). Bei einer chemischen Verschiebung von 7.02 ppm sind die zwei Brückenprotonen lokalisiert (blau).

Es fällt auf, dass 12 der insgesamt 24 Methylprotonen mit einem der COD-Signale bei 1.39 ppm überlappen. Es bildet sich hier ein Multipllett aus, welches für eine Umsatzbestimmung nicht geeignet erscheint. Auch die Isopropylprotonen, bei den Verschiebungen 2.53 und 3.58 ppm bieten sich aufgrund ihrer breiten Signale nicht an. Bei zu breiten Signalen ist die Gefahr von Integrationsfehlern

größer als bei scharfen, klar definierten Peaks. Im COD-Komplex bilden auch vier der insgesamt sechs aromatischen Protonen ein breites Signal bei einer Verschiebung von 7.35 ppm.

Zum Vergleich der Signallagen im COD- und CO-Komplex wird weiterhin das ^1H -NMR-Spektrum des $[(i\text{Pr})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ -Komplexes **113a** betrachtet.

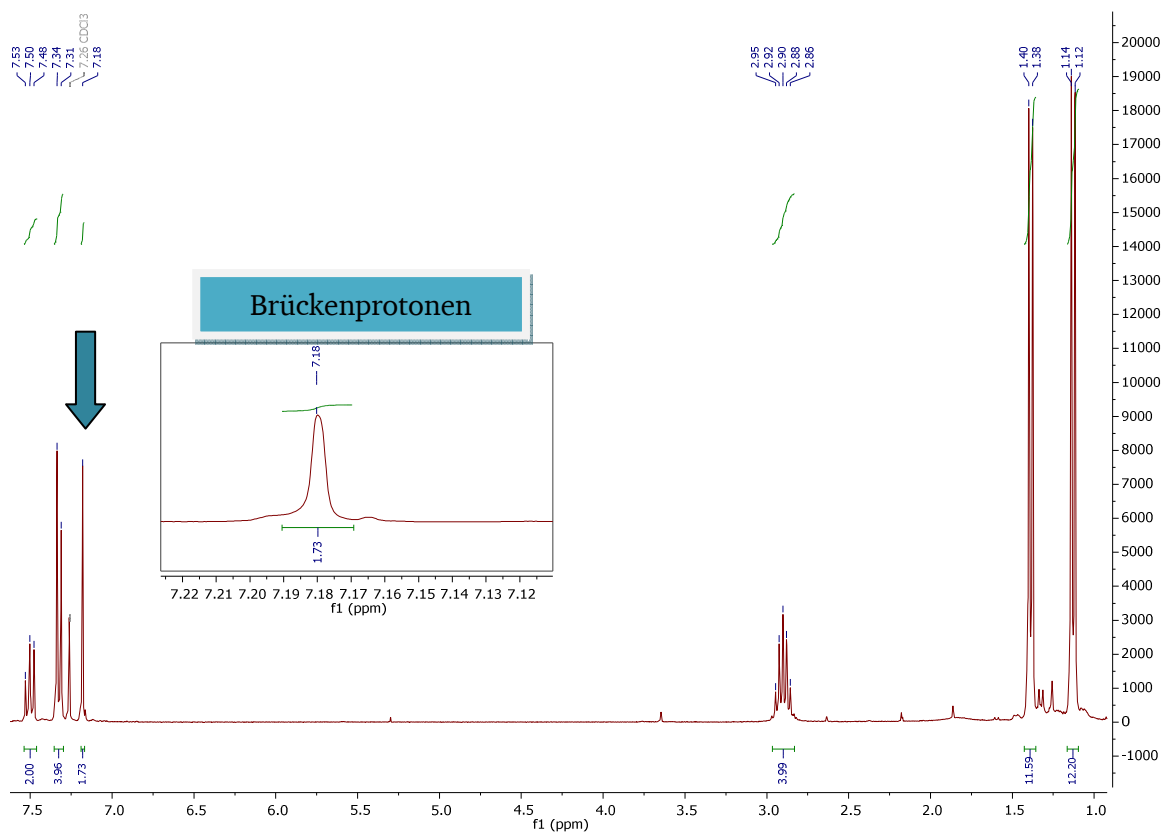


Abbildung 51: ^1H -NMR-Spektrum des $[(i\text{Pr})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ -Komplexes **113a**. Eine Verschiebung der Brückenprotonen zu 7.18 ppm ist zu erkennen. Weiterhin vereinfacht sich das Spektrum durch die nicht mehr vorhandenen COD-Signale.

Es fällt auf, dass hier nun alle 24 Methylprotonen klare Signale mit Dublettaufspaltung zeigen. Die Isopropylprotonen, welche sich im COD-Komplex stark verbreitert und aufgespalten in zwei Signale gezeigt haben, bilden nun ein klares Septett bei einer Verschiebung von 2.90 ppm aus, können jedoch aus den genannten Gründen der Verbreiterung im COD-Komplex nicht zur Bestimmung des Umsatzes herangezogen werden. Zur Umsatzberechnung bieten sich jedoch die Protonen der C_2H_2 -Brücke an. Die Verschiebung ändert sich von 7.02 ppm im COD- **113** zu 7.18 ppm im CO-Komplex **113a** und sollte damit groß genug sein, um auch bei lediglich anteiligem Umsatz eine klare Trennung der Signale zu gewährleisten.

Als nächstes werden die COD-Komplexe einer Atmosphäre von 4800 ppm Kohlenstoffmonoxid ausgesetzt. Die Expositionsdauer beträgt 4, bzw. 12 Stunden. In den erhaltenen ^1H -NMR-Spektren

werden die zuvor festgelegten Signale zur Umsatzauswertung herangezogen. Es erfolgt zunächst die Untersuchung nach 4 Stunden Exposition:

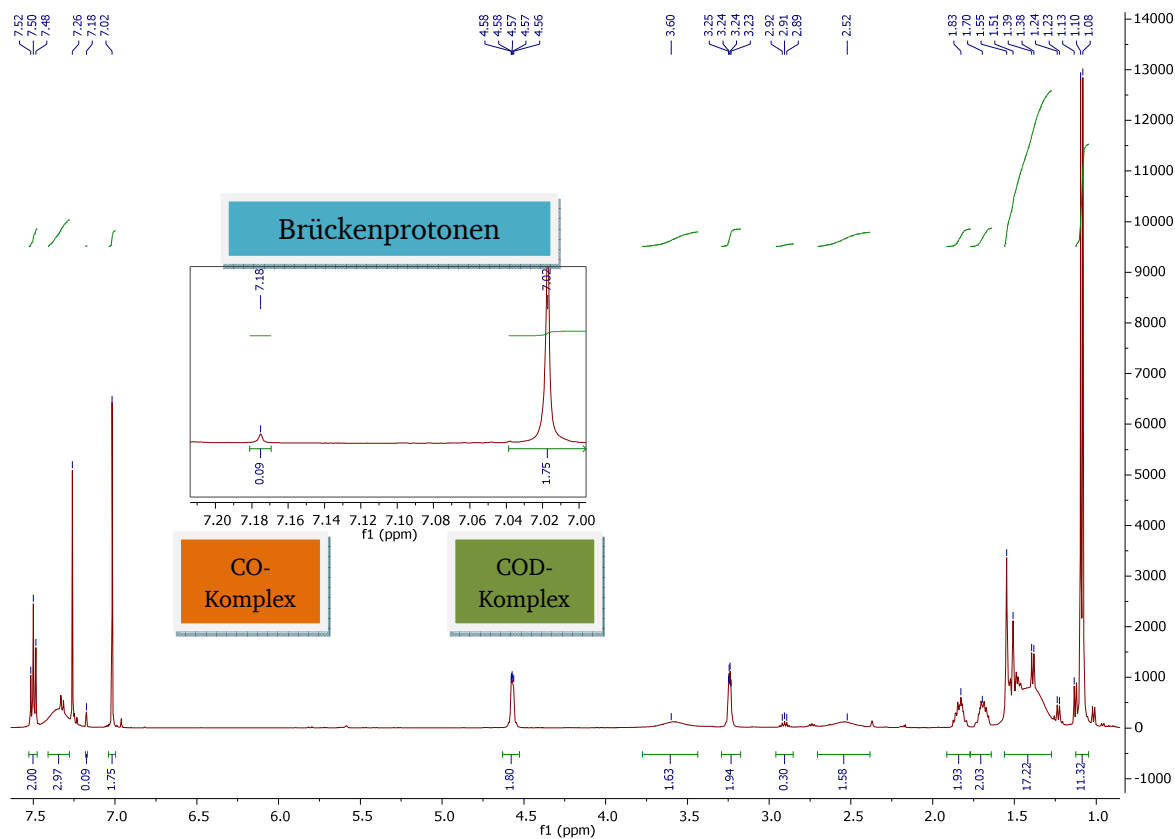


Abbildung 52: ¹H-NMR-Spektrum des [(Pr)RhCl(COD)]-Komplexes **113** nach 4 Stunden in einer Atmosphäre von 4800 ppm an Kohlenstoffmonoxid.

Eine Bildung des CO-Komplexes ist zu erkennen (orange). Der Umsatz kann zu ca. 5 % bestimmt werden. Bei lediglich minimalen Umsätzen wiegt der ermittelte Integrationsfehler schwerer, als das bei hohen Umsätzen der Fall wäre. Kleinste Veränderungen in der Weite des Integrals haben hier starke Abweichungen zur Folge.

Das Signal bei einer Verschiebung von 7.18 ppm (Brückenprotonen im CO-Komplex) lässt sich zu 0.09 bestimmen. Das Signal bei 7.02 ppm (Brückenprotonen im COD-Komplex) ergibt einen Wert von 1.75. Der Umsatz berechnet sich wie folgt:

$$U = \frac{0.09}{(0.09+1.75)} * 100 [\%] = 4.89 \%$$

Wird hier ein Umsatz-Fehlerbalken von 3 % angenommen, so schwankt der tatsächliche Umsatz zwischen 1.89 % und 7.89 %. An diesem Beispiel lässt sich gut erkennen, dass für geringe Umsätze der

Integrationsfehler einen enormen Einfluss hat. Für diese Auswertung nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden beträgt der Gesamtfehler somit 61 %. Analog dazu wird der Umsatz nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden betrachtet.

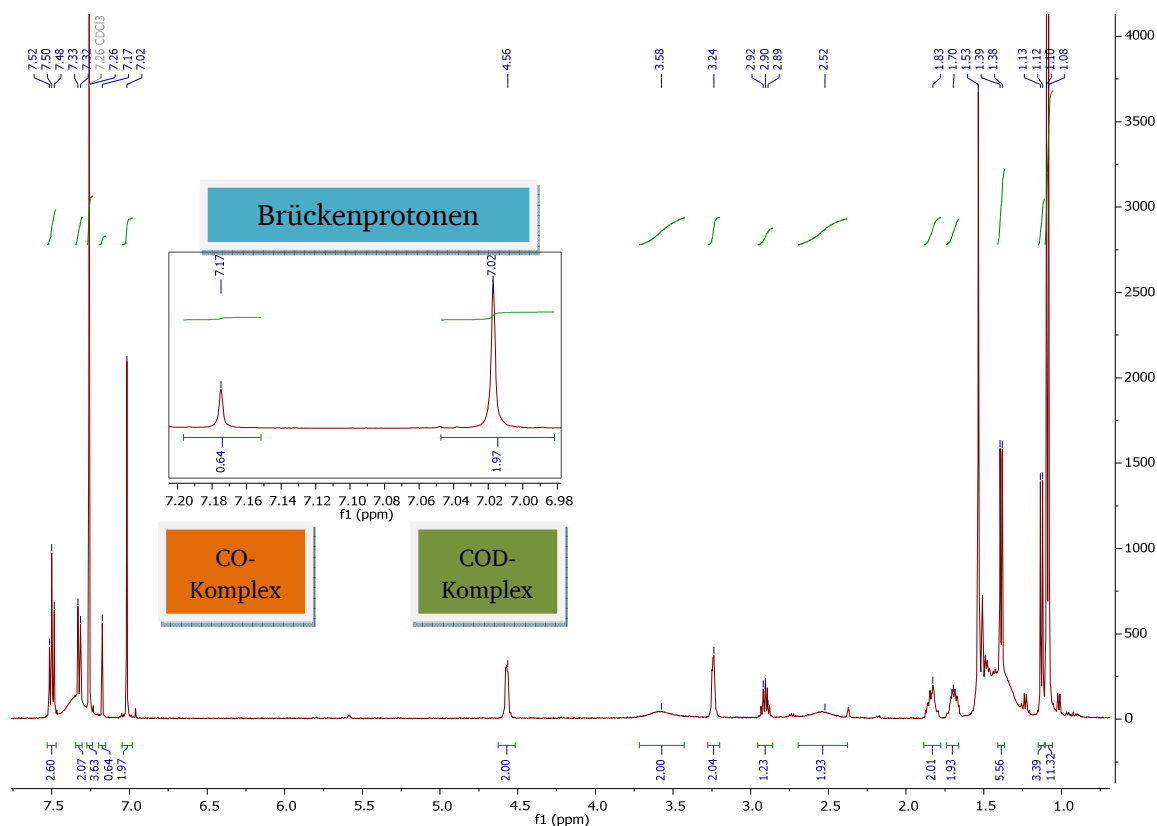


Abbildung 53: ¹H-NMR-Spektrum des [(Pr)RhCl(COD)]-Komplexes **113** nach 12 Stunden in einer Atmosphäre von 4800 ppm an Kohlenstoffmonoxid.

Eine Bildung des CO-Komplexes ist zu erkennen (orange). Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden entspricht der Umsatz vom COD- **113** zum CO-Komplex **113a** 25 %. Das Signal bei einer Verschiebung von 7.18 ppm (Brückenprotonen im CO-Komplex) lässt sich zu 0.64 bestimmen. Das Signal bei 7.02 ppm (Brückenprotonen im COD-Komplex) ergibt einen Wert von 1.97.

Der Umsatz berechnet sich wie folgt:

$$U = \frac{0.64}{(0.64+1.97)} * 100 [\%] = 24.52 \%$$

Wird hier wiederum ein Integrationsfehler von 3 % berücksichtigt, schwankt der Umsatz zwischen 21.52 % und 27.52 %. Dies resultiert in einem Gesamtfehler für die Auswertung der 12 Stunden Messung von 12 %. Analog zu dieser Vorgehensweise wurden eine Vielzahl von Rhodium- und Iridiumkomplexen untersucht. Die zugehörigen ¹H-NMR-Spektren sind im Anhang zu finden. Die unterschiedlichen Umsätze der Komplexe lassen sich in einem Diagramm gut visualisieren. Folgende Abbildungen zeigen die Umsätze der aufgeführten Komplexe in einer Atmosphäre von 4800 ppm CO-

Gas nach 4, sowie bei einer Reaktionszeit von 12 Stunden. Die auf Integration basierenden Fehler erscheinen relativ groß. Da für jeden vermessenen Komplex die gleichen Umsatzfehler aufgrund der Integration gelten, können die Komplexe dennoch untereinander verglichen werden.

Umsätze [%] nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden in einer Atmosphäre von 4800 ppm Kohlenstoffmonoxid

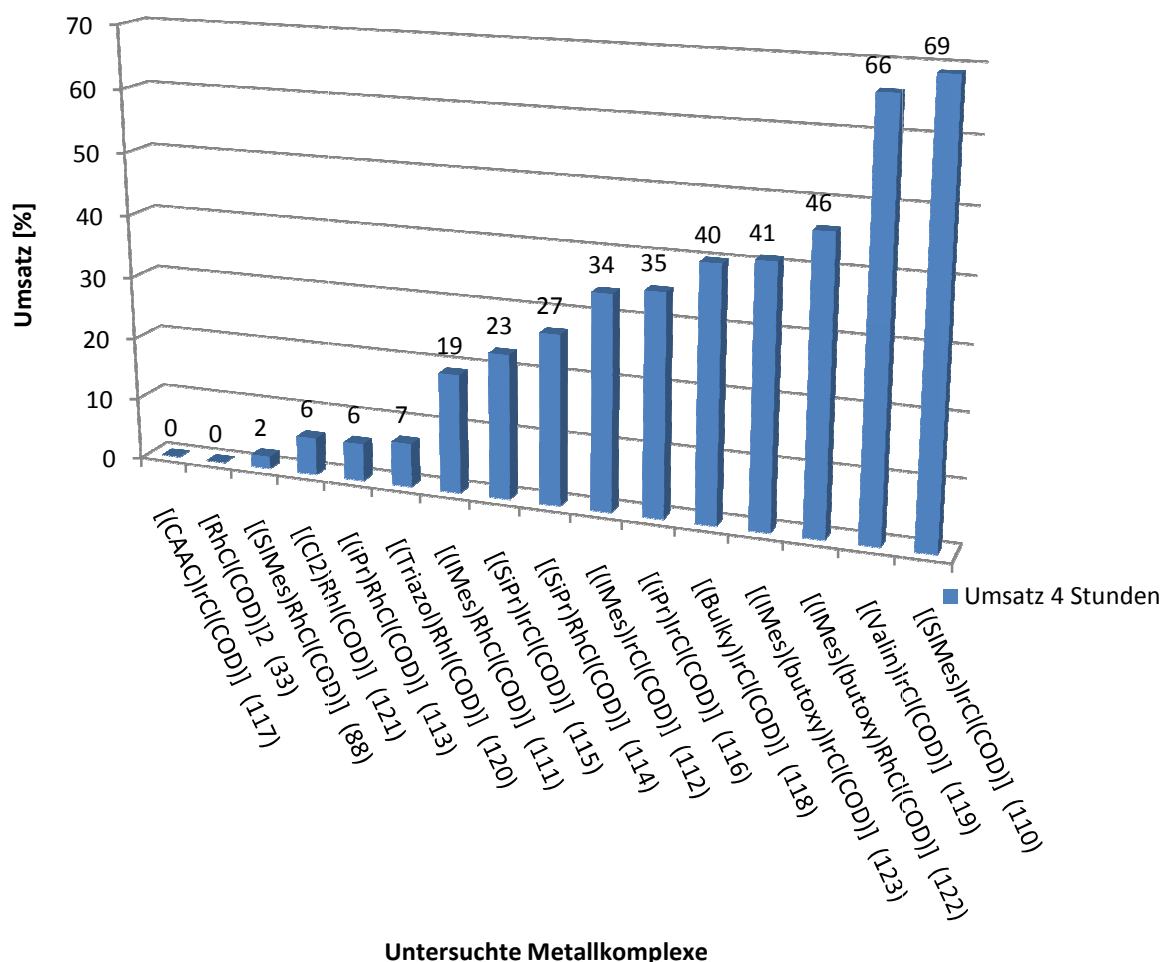


Abbildung 54: Übersicht über die NMR-spektroskopisch untersuchten Rhodium- und Iridiumkomplexe. Angegeben ist deren gemittelter Umsatz nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden in einer Atmosphäre von 4800 ppm CO-Gas.

Bei der Umsatzbetrachtung der Komplexe nach 4 Stunden Reaktionszeit ist zu erkennen, dass der [(SImes)IrCl(COD)]-Komplex, der [(Valin)IrCl(COD)]-, aber auch die beiden [(IMes)(butoxy)]-Komplexe sehr vielversprechende Ergebnisse liefern. Generell scheinen Iridiumkomplexe einen höheren Umsatz zu generieren. Keinerlei Umsatz hingegen zeigen das Rhodium-Dimer, aber auch der [(CAAC)IrCl(COD)]-Komplex. Mit einer Umsetzung zu lediglich 2 % nach vier Stunden, scheint auch der [(SImes)RhCl(COD)]-Komplex nach dieser Messung als Kandidat zur Kohlenstoffmonoxid-detektion nicht sehr vielversprechend zu sein.

Umsätze [%] nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden in einer Atmosphäre von 4800 ppm Kohlenstoffmonoxid

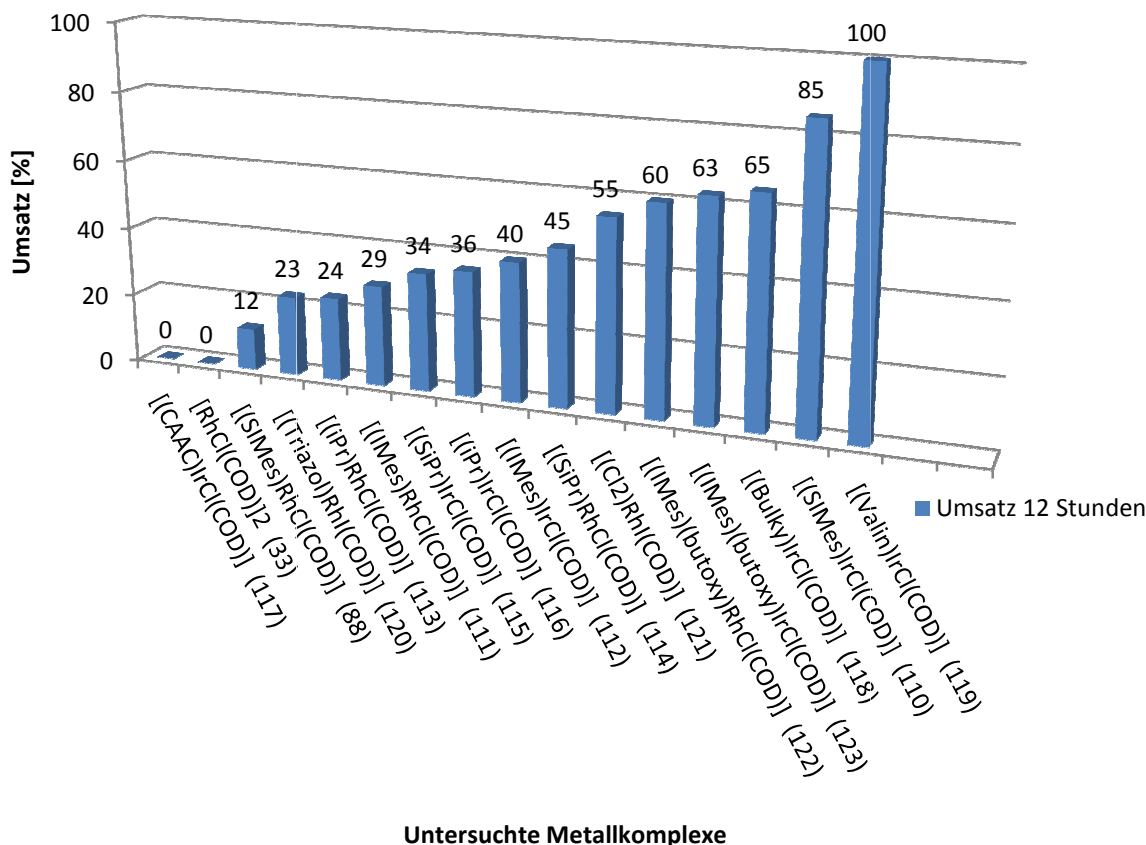
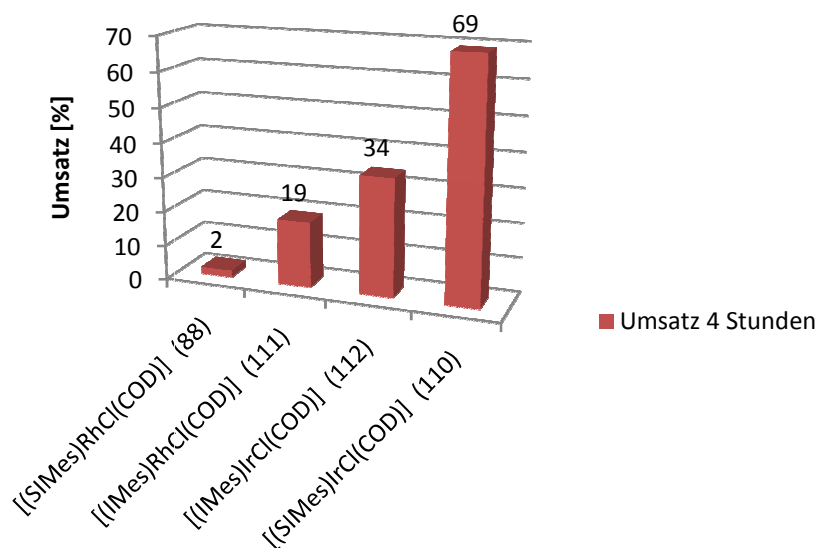


Abbildung 55: Übersicht über die NMR-spektroskopisch untersuchten Rhodium- und Iridiumkomplexe. Angegeben ist deren gemittelter Umsatz nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden in einer Atmosphäre von 4800 ppm CO-Gas.

Analog zur Messung über vier Stunden, stellt sich auch nach zwölf Stunden der [(Valin)IrCl(COD)]-Komplex als vielversprechend heraus. Analog zur Kurzzeitmessung generieren auch hier der [(SiMes)IrCl(COD)]-Komplex, als auch die beiden Butoxykomplexe hohe Umsätze. Weiterhin ohne jeglichen Umsatz sind analog zur vierstündigen Messung das Rhodiumdimer und der CAAC-Komplex.

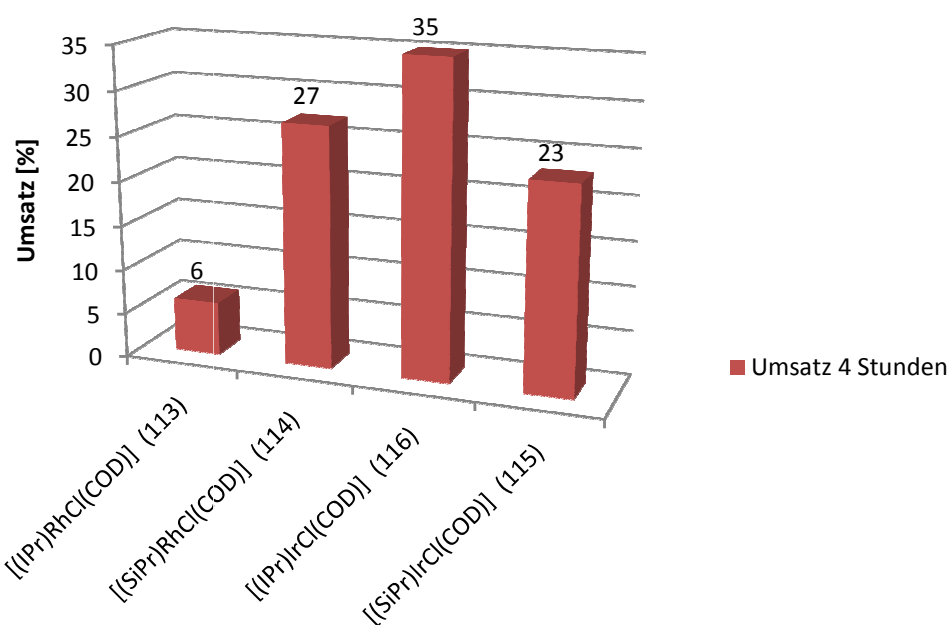
Aufgrund des erhöhten Synthesaufwandes der Rhodium-NHC- bzw. Iridium-NHC-Komplexe mit modifizierten NHC-Liganden, werden die Standardkomplexe mit SiMes-, IMes-, SiPr- und iPr-Liganden genauer betrachtet. Zunächst werden die Komplexe bezüglich der Sättigung des Rückgrates hin verglichen. Im IMes-Liganden liegt das Rückgrat ungesättigt vor, im SiMes gesättigt.



Untersuchte Metallkomplexe der Mesitylform

Abbildung 56: Untersuchung des Einflusses der Sättigung im Rückgrat des Mesityl-NHC-Liganden. Gemittelter Umsatz der Komplexe nach 4 Stunden in einer Atmosphäre von 4800 ppm CO-Gas.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen legen nahe, dass die Iridium-Komplexe **110** und **112** einen besseren Umsatz innerhalb von 4 Stunden erreichen als die vergleichbaren Rhodium-Komplexe **88** und **111**. Die Sättigung im Rückgrat scheint hierbei nur geringen Einfluss zu besitzen.



Untersuchte Metallkomplexe mit Isopropylgruppen

Abbildung 57: Untersuchung des Einflusses der Sättigung im Rückgrat des isopropylsubstituierten NHC-Liganden. Gemittelter Umsatz der Komplexe nach 4 Stunden in einer Atmosphäre von 4800 ppm CO-Gas.

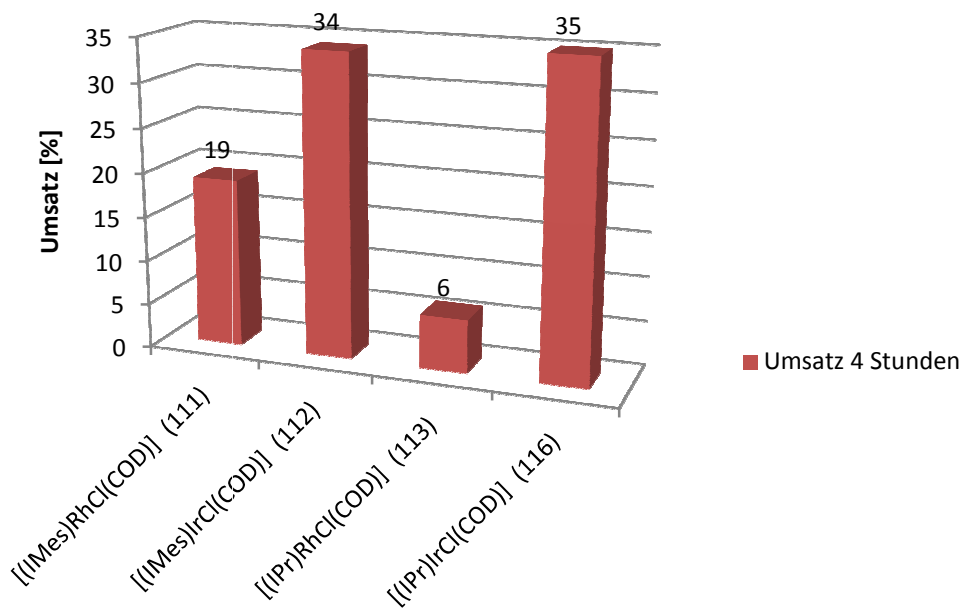
Ein entsprechender Versuch mit den Komplexen, die einen isopropylsubstituierten NHC-Liganden tragen, wird durchgeführt. Hier weisen sowohl der gesättigte Rhodiumkomplex **114**, als auch der ungesättigte Iridiumkomplex **116** die beiden höchsten Umsätze auf. Hierbei ist zu erwähnen, dass der ungesättigte Iridiumkomplex **116** auch nach 12 Stunden keinen höheren Umsatz generiert. Der Umsatz des ungesättigten Rhodiumkomplexes ist jedoch nach 4 Stunden noch nicht vollständig abgeschlossen. Um den Einfluss der Liganden besser hervorzuheben, werden in folgender Abbildung die rein gesättigten Komplexe miteinander verglichen. Hierbei lässt sich kein eindeutiger Trend feststellen.



Abbildung 58: Untersuchung des Einflusses der Substituenten am Arylsystem in den gesättigten Komplexen. Gemittelter Umsatz der Komplexe nach 4 Stunden in einer Atmosphäre von 4800 ppm CO-Gas.

Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden hebt sich der gesättigte, mesitylsubstituierte Iridiumkomplex mit einem Umsatz von 69 % klar hervor. Auch nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden generiert er den höchsten gemessenen Umsatz von 85 %. Es lässt sich kein verlässlicher Trend bezüglich der Substituenten feststellen.

Um die im Rückgrat ungesättigten Komplexe miteinander vergleichen zu können, sind sie in folgender Abbildung nochmals gegenübergestellt.



Untersuchte, im Rückgrat ungesättigte Metallkomplexe

Abbildung 59: Untersuchung des Einflusses der Substituenten am Arylsystem in den ungesättigten Komplexen. Gemittelter Umsatz der Komplexe nach 4 Stunden in einer Atmosphäre von 4800 ppm CO-Gas.

Es ist zu erkennen, dass die Iridiumkomplexe **112** und **116** einen deutlich höheren Umsatz erreichen als die entsprechenden Rhodiumkomplexe **111** und **113**. Die Substituenten hingegen üben bei den ungesättigten Komplexen einen geringen Einfluss aus.

Zusammenfassend lässt sich folgende Aussage über den Zusammenhang von Umsatz und Struktur treffen:

1. Generell generieren Iridiumkomplexe einen höheren Umsatz als Rhodiumkomplexe.

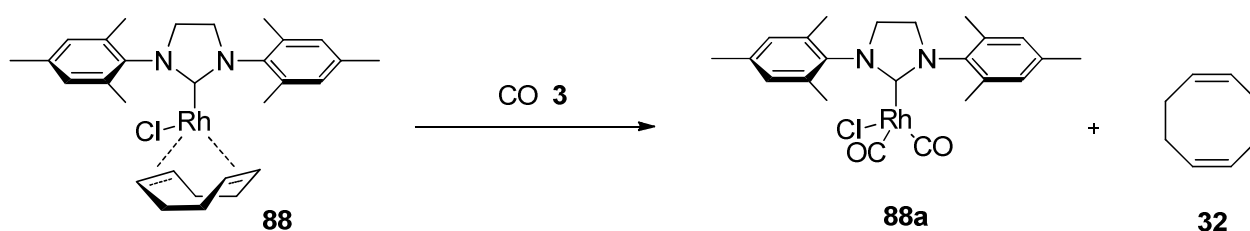
Nach der Betrachtung des Umsatzes mittels NMR-Spektroskopie kann folgendes Fazit getroffen werden:

- ✓ Die ^1H -NMR-Spektren für die COD-, und die analogen CO-Komplexe unterscheiden sich stark voneinander.
- ✓ Für jeden untersuchten Komplex konnten charakteristische Signale ermittelt werden, die aufgrund der veränderten chemischen Verschiebung vom COD- zum CO-Komplex keine Überlappung aufweisen.
- ✓ Eine Umsatzberechnung in Prozent war für jeden untersuchten Komplex möglich.

Umsatzuntersuchungen mittels NMR-Spektroskopie können lediglich einen punktuellen Umsatz quantitativ belegen. Das bedeutet, dass eine Umsatzverfolgung mit dieser Methode nicht möglich ist. Zum quantitativen Vergleich der Umsätze nach festgelegten Expositionszeiträumen eignet sich jedoch die NMR-Methode hervorragend. Es stellt sich dennoch die Frage:

- Gibt es eine andere Messmethode, um den Umsatz vom COD- zum CO-Komplex verfolgen zu können?

Zur Lösung dieses Problems bietet sich die Untersuchung des zweiten Reaktionsproduktes, 1,5-Cyclooctadien **32**, an.



Schema 49: Freisetzung von 1,5-Cyclooctadien **32** am Beispiel des $[(\text{SIMes})\text{RhCl}(\text{COD})]$ -Komplexes **88** durch Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid.

Bisher wurden der COD-, sowie der entsprechende CO-Komplex direkt untersucht. Zur Umsatzverfolgung bietet sich jedoch neben den Übergangsmetallkomplexen auch die Betrachtung des freigesetzten Cyclooctadiens **32** an. Dieses wird in stöchiometrischer Menge während der Reaktion des COD-Komplexes mit Kohlenstoffmonoxid freigesetzt. Bereits in den NMR-Spektren konnten teilweise die Cyclooctadiensignale erkannt werden. Zur Umsatzuntersuchung wird eine andere Messmethode gewählt, welche die Möglichkeit bietet, die Freisetzung über die Zeit zu detektieren. Es stellt sich folgende Frage:

- Ist es möglich, eine Umsatz-Zeit-Kurve für die Rhodium-, bzw. Iridiumkomplexe mit Hilfe der massenspektrometrischen Untersuchung von COD **32** zu erstellen?

4.2.5. Untersuchung mittels Massenspektrometrie

Die Grundlagen zu diesem Messverfahren wurden bereits Anfang des 19. Jahrhunderts unter anderem von dem Nobelpreisträger *Joseph John Thomson* gelegt, der die Natur der Kathodenstrahlen aufklärte.^[193] Er erkannte ihre Ablenkbarkeit und folgerte daraus den Aufbau aus Elektronen.

Massenspektrometrie bezeichnet die Zuordnung von Molekülonen bzw. ihrer Fragmente, zu ihren Massen.^[194] Das gewünschte Molekül wird in die Gasphase überführt und durch eine Ionenquelle ionisiert. Die Ionisierung erfolgt häufig durch eine Elektronenstoßionisation (EI) oder durch eine Elektrospray-Ionisation (ESI). Die gebildeten Ionen werden in einem elektrostatischen Feld beschleunigt und daraufhin durch ein magnetisches Sektorfeld geleitet. Dort erfolgt die Trennung aufgrund des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses der einzelnen Ionen. Die Bestimmung der Masse erfolgt über eine Ablenkung aus der Flugbahn der Fragmente.^[195] Je leichter die Fragmente und je höher die Ladung, umso stärker erfahren sie eine Ablenkung aus ihrer Flugbahn.^[5]

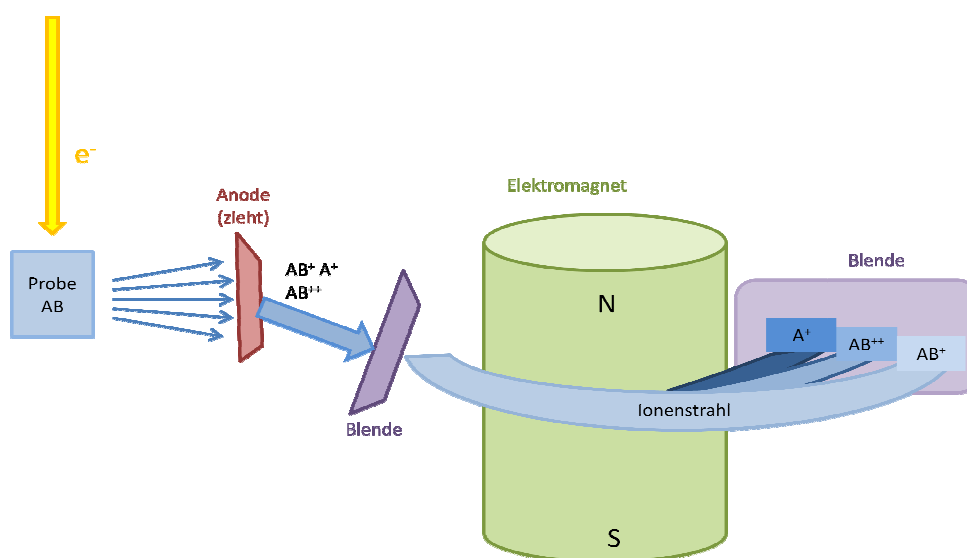


Abbildung 60: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers. Ablenkung gilt für $m_A > m_B$.^[5]

Bereits in den olfaktorischen Untersuchungen wurde die Intensität des COD-Geruchs festgestellt. Um hierfür eine Quantifizierung durchführen zu können ist eine sehr empfindliche Messmethode nötig. Nur ein sehr geringer Anteil des durch die Reaktion freigesetzten CODs **32** (Siedepunkt bei 151° C) geht tatsächlich in die Raumluft über und steht damit in der Gasphase zur Detektion zur Verfügung. Die Massenspektrometrie bietet sich hier zur Analyse der Gasphase an. Diese sehr empfindliche Methode arbeitet außerdem ohne direkten Probekontakt und verfälscht somit die Ergebnisse nicht. Cyclooctadien **32** ist in diversen Datenbanken gut dokumentiert. Das erwartete Massenspektrum ist in folgender Abbildung zu sehen.

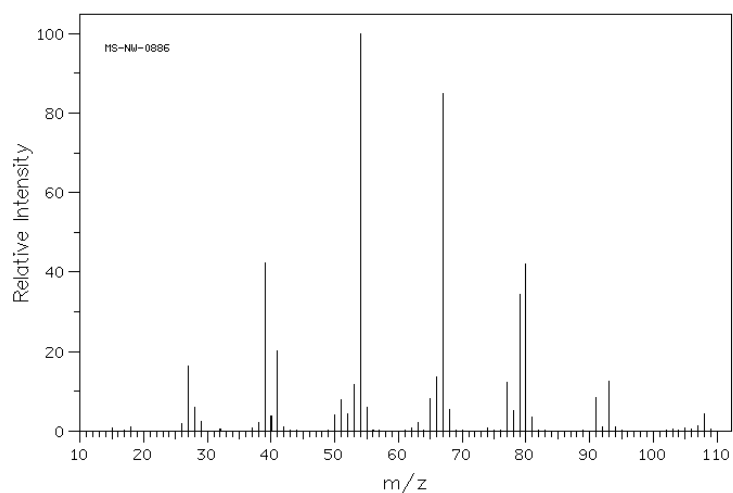


Abbildung 61: Erwartetes Massenspektrum von Cyclooctadien **32**.¹⁴

Die Freisetzung des Cyclooctadiens **32** kann über die Zeit beobachtet werden. Für die analytische Methode werden jedoch die Komplexbeladung sowie die ppm an CO-Gas zur besseren Quantifizierung im Gegensatz zu den durchgeführten Riechexperimenten erhöht. Für die massenspektrometrische Untersuchung wird ein 2x2 cm Papier (55 g/m²) mit $7.2 \cdot 10^{-6}$ mol Komplex beschichtet, in einen Zweihalskolben (25 ml) gegeben und an den Massenspektrometer angeschlossen. Über ein Septum werden 5 ml CO-Gas zugegeben, sodass die Atmosphäre im Kolben 100000 ppm an CO-Gas enthält.

Die Untersuchungen wurden von der massenspektrometrischen Abteilung der TU-Darmstadt von Frau *Sinalp* und Frau *Rudolph* durchgeführt. Nach bestimmten Zeitintervallen wird der Hahn zur Apparatur geöffnet und ein Massenspektrum aufgenommen. Die Apparatur wird bei einem Messdruck von $6 \cdot 10^{-6}$ mbar betrieben. Pro Messung werden 5 Scans aufgenommen und gemittelt. Die gesamte Messzeit beträgt eine Stunde, mit Messungen alle fünf Minuten.

Um eine Quantifizierung der COD-Freisetzung zu gewährleisten wird im Massenspektrum der Argonpeak (Luft) mit berücksichtigt und als Bezugswert herangezogen. In trockener Luft herrscht ein Argonanteil von 0.934 %. Das entspricht 9340 ppm.^[196] Vor jedem Messpunkt wird ein Hahn am Zweihalskolben geöffnet, sodass Umgebungsatmosphäre hergestellt wird. Somit werden auch bei mehreren Messungen die gleichen Bedingungen für jede Aufnahme gewährleistet, ohne dass sich mit der Zeit ein Unterdruck im Kolben bilden kann der eventuell zu Verfälschungen des Ergebnisses führt. Der Messfehler bei Mittelung der 5 Scans beträgt in etwa 0.3 %, was in der Auswertung ca. 28 ppm entspricht.

¹⁴SDBSWeb : <http://sdbs.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 30.3.2016)

Diese Messmethode bzw. das Freisetzen von Cyclooctadien **32** wird von Transportvorgängen beeinflusst. Die Messung basiert auf den Vorgängen:

- 1) Durchmischung der Gasphase
- 2) Eindiffundieren der CO-Gasmoleküle in die Komplexschicht auf dem Papierträger
- 3) Reaktion (Ligandenaustausch von COD nach CO)
- 4) Ausdiffundieren eines kleinen Anteils des freigesetzten COD **32** aus dem Papier in die Gasphase
- 5) Durchmischung der Gasphase
- 6) Detektion

Mit einem Siedepunkt von 151 °C liegt bei Raumtemperatur das freigesetzte COD **32** als Flüssigkeit vor. Nur ein geringer Anteil davon wird in die Gasphase übergehen und zur Geruchsdetektion bzw. zur Detektion in der Gasphase durch Massenspektrometrie zur Verfügung stehen. Nach jedem Messdurchlauf werden die Daten von % in ppm über den Argonpeak (bei 40 m/z) umgerechnet und in ein Volumenanteil-Zeit-Diagramm übertragen. Hierfür wird das Argonsignal auf einen Relativwert von 100 gesetzt. Zur Auswertung wird das Signal von 54 m/z verwendet, was exakt dem halben Wert des Molekülionenpeaks von 108 m/z entspricht. Es werden für die verschiedenen Rhodium- und Iridium-Standardkomplexe mit den NHC Liganden SIMes, IMes, SiPr und *i*Pr Freisetzungskurven erhalten, die in einem Sättigungsplateau auslaufen. Dieses wird je nach Komplex nach verschiedener Einwirkdauer erreicht.

Im Folgenden ist beispielhaft die graphische Darstellung der Freisetzung von COD **32** mit der Zeit für den [(SIMes)RhCl(COD)]-Komplex **88** gezeigt. Die Untersuchungen weiterer Komplexe sind im Einzelnen im Anhang zu finden.

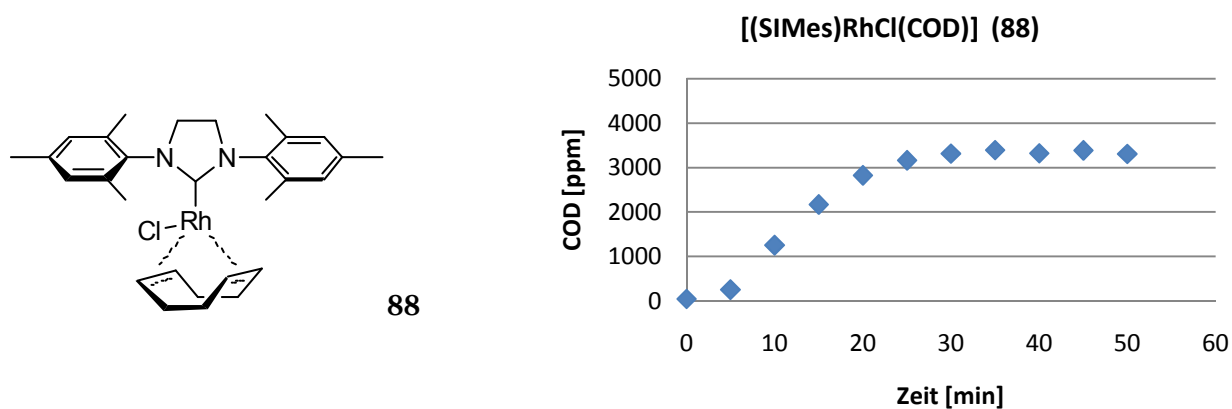


Abbildung 62: Verlauf der Freisetzung von COD **32** in die Gasphase. Massenspektrometrische Untersuchung des [(SIMes)RhCl(COD)]-Komplexes **88** bei 100000 ppm CO-Gas.

Bereits nach einer Zeit von 30 Minuten ist das Sättigungsniveau erreicht. Deutlich ist der nichtlineare Anstieg in den ersten Minuten nach Starten der Messung zu erkennen. Mit einer Verzögerung der Detektion ist aufgrund der diskutierten Feststoff-Gas-Diffusion zu rechnen. Es kann somit keine Absolutgeschwindigkeit der Freisetzung von COD **32** bestimmt werden.

Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung können nicht direkt mit denen der NMR-Untersuchungen verglichen werden, da hier verschiedene Transport- und Diffusionsvorgänge sowohl in den Feststoff hinein als auch aus dem Feststoff heraus und auch durch ein beträchtliches Volumen hindurch zum Messkopf Einfluss nehmen. Zum direkten Vergleich untereinander sind die Freisetzungskurven der untersuchten Komplexe in folgender Abbildung zusammengefasst.

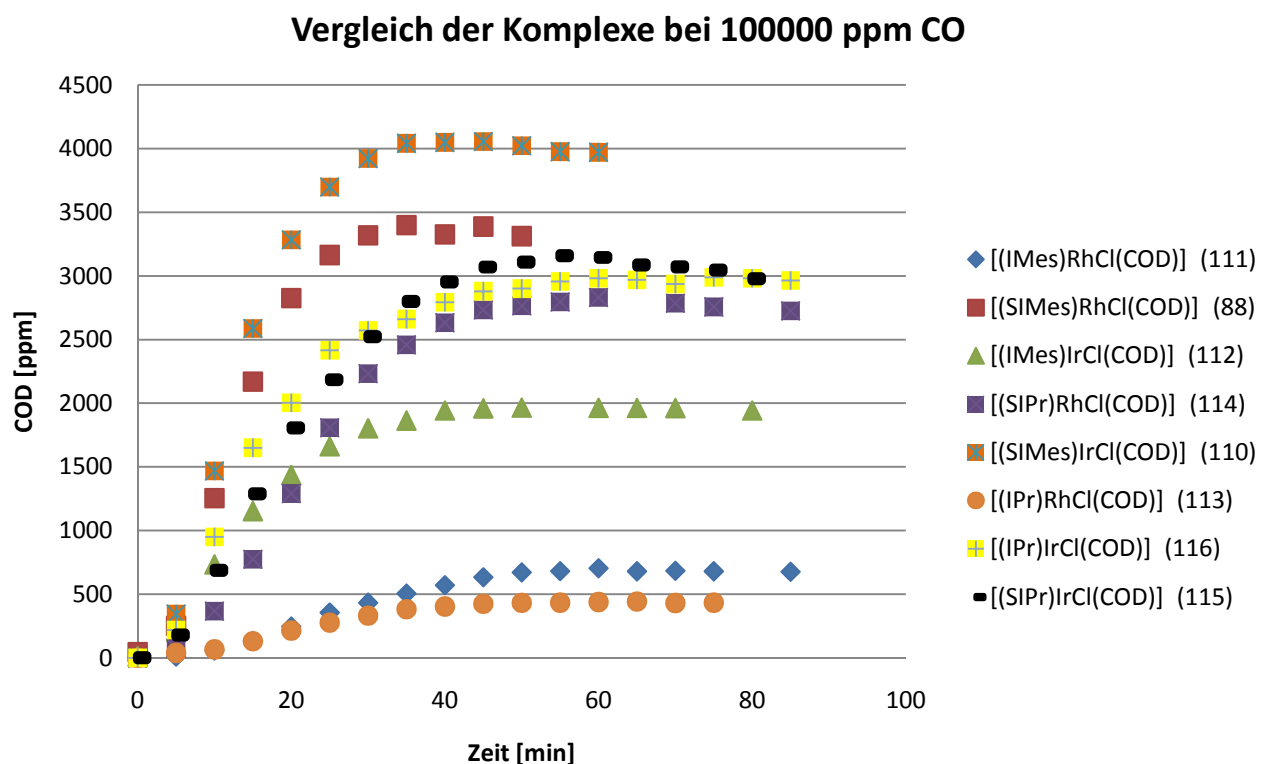


Abbildung 63: Freisetzung von Cyclooctadien **32**, verfolgt mittels Massenspektrometrie. Untersuchung der Iridium- und Rhodiumkomplexe in einer Atmosphäre von 100000 ppm CO-Gas.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die untersuchten Komplexe sehr unterschiedlich in ihren Freisetzungseigenschaften sind. Sie unterscheiden sich nicht nur in der Menge des freigesetzten COD **32**, sondern auch in ihrer Geschwindigkeit. Die Freisetzung unterschiedlicher Mengen an Cyclooctadien ist zunächst verwunderlich, da jeweils die gleichen Komplexmengen verwendet wurden. Die Vielzahl unterschiedlicher Transportvorgänge beeinflusst die Freisetzung des Cyclooctadiens und führt zu Abweichungen in der freigesetzten Menge. Aufgrund der unterschiedlichen freigesetzten

Menge an COD ist die Zeitspanne bis zum Erreichen des Plateaus nur bedingt aussagekräftig. Die Untersuchung mittels Massenspektrometrie lässt folgende Schlussfolgerungen zu:

- ✓ Mit Hilfe der Massenspektrometrie ist es möglich, die Freisetzung von Cyclooctadien **32** *in situ* zu untersuchen.
- ✓ Der Trend, dass Iridiumkomplexe pro Zeiteinheit mehr Cyclooctadien freisetzen als die vergleichbaren Rhodiumkomplexe, wird bestätigt.
- ✓ Die Detektion des tatsächlich olfaktorisch aktiven Bestandteils des Sensorsystems, Cyclooctadien, ist mittels massenspektrometrischer Untersuchung möglich.

Das nachgewiesene COD **32** stellt nur einen kleinen Teil des tatsächlich freigesetzten Cyclooctadiens dar, da dieses aufgrund des hohen Siedepunktes nur zu einem geringen Teil in die Gasphase übergeht und damit zur Detektion zur Verfügung steht. Aufgrund der Phasenübergänge und der Transportvorgänge bis zur tatsächlichen Detektion ist eine absolute Vergleichsmöglichkeit der Komplexe untereinander mit dieser Methode nicht gegeben.

Die Vielzahl an durchgeführten Messungen und Messmethoden lässt das Fazit zu, dass das [(NHC)MX(COD)]-basierte Sensorsystem hocheffizient und schnell arbeitet. Die Frage nach der Funktionalität und Anwendbarkeit konnte somit deutlich geklärt werden.

Aufgrund der IR- und Ramanmessungen stellt sich zusätzlich die Frage nach dem Abriebproblem. Der lediglich abgeschiedene und somit nicht angebundene Komplex geht, je nach Handhabung des beschichteten Papiers, mehr oder weniger verloren. Bei hohem mechanischen Anspruch (z. B. Knicken oder Einrollen des Papiers) ist der Verlust an Komplex sichtbar.

4.3. Lösungsansätze für das Abriebproblem

Neben der Möglichkeit einer Adsorption auf der Trägeroberfläche steht auch die mögliche chemische Anbindung durch verschiedene eingebrachte Funktionalitäten am Komplex zur Debatte.

Die Anbindung auf Oberflächen, insbesondere auf Papier, kann beispielsweise photochemisch realisiert werden. Bei dieser Methode wird zunächst ein Copolymer hergestellt, das unter anderem ein benzopenontragendes Monomer zur radikalischen Anbindung^[197] auf die Papieroberfläche enthält. Daneben können sich im Polymer Einheiten finden, welche als Ankerverbindung für das Anbringen

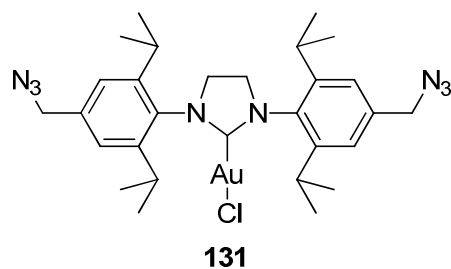
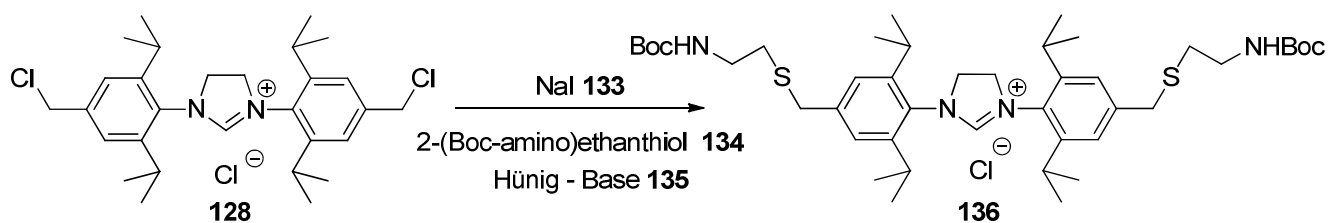


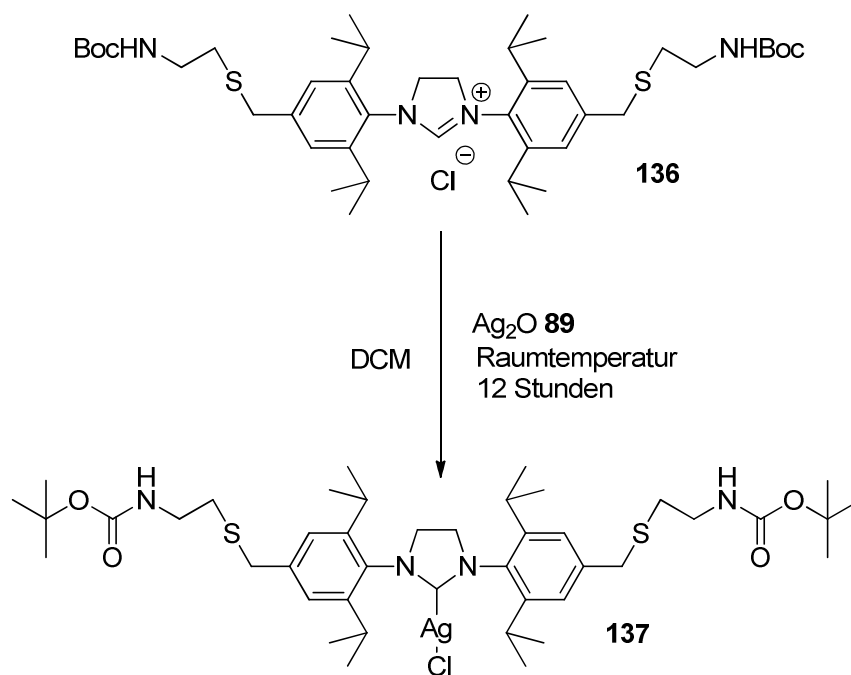
Abbildung 64: Goldkomplex mit azidtragendem NHC-Liganden **131**.

Dieser wurde unter Verwendung von Kaliumcarbonat **86** und (DMS)AuCl **132** in einer Ausbeute von 45 % erhalten. Nachfolgende Umsetzungen zu Aminfunktionalitäten resultierten in keiner Produktbildung. Somit wurde beschlossen, auf Stufe des chloresubstituierten Azoliumsalses **128** mittels Halogensubstitution eine größere, NH-Boc-geschützte Gruppe einzuführen. Durch eine entsprechende SH-Funktionalität kann hier eine Substitution durchgeführt werden (Schema 52).



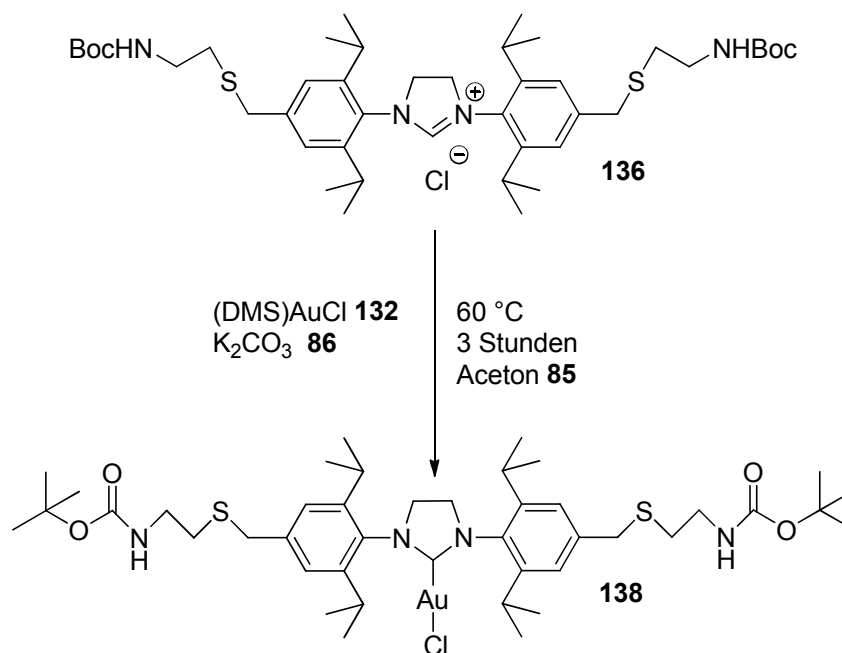
Schema 52: Austausch eines Chloresubstituenten durch 2-(Boc-amino)ethanethiol **134** am Imidazoliumsals.

In diesem Fall wird eine endständige, boc-geschützte Aminogruppe erzeugt, die es nach Entschützung ermöglichen kann, das Salz auf Papier anzubinden. Das geschützte Azoliumsals **136** wird in einer Ausbeute von 50 % erhalten und zunächst versuchsweise in den entsprechenden Silberkomplex **137** überführt.



Schema 53: Bildung des (SiPr-S-Boc)AgCl – Komplexes **137** aus dem zugehörigen Azoliumsalz **136**.

Der Versuch, zunächst die Silberverbindung **137** zu bilden ist der Raumtemperatur geschuldet. Die Umsetzung zum Silberkomplex erfolgt unter moderaten Bedingungen und ist daher schonend für das bisher unbekannte S-Boc-geschützte Azoliumsalz **136**. Aufgrund der erfolgreichen Synthese bei Raumtemperatur folgt nun der Versuch einer Synthese bei erhöhten Temperaturen. Unter Verwendung von (DMS)AuCl **132** wird in technischem Aceton erfolgreich auch der Goldkomplex **138** gebildet.



Schema 54: Bildung des (SiPr-S-Boc)AuCl – Komplexes **138** aus dem zugehörigen Azoliumsalz **136**.

Mit einer Ausbeute von 77 % stellt diese Reaktion einen vielversprechenden Einstieg in die Thematik der Oberflächenanbindung dar. Nach der Entschützung mit HCl gesättigtem Dioxan **139** wird der funktionalisierte Goldkomplex **140** in einer Ausbeute von 45 % erhalten.

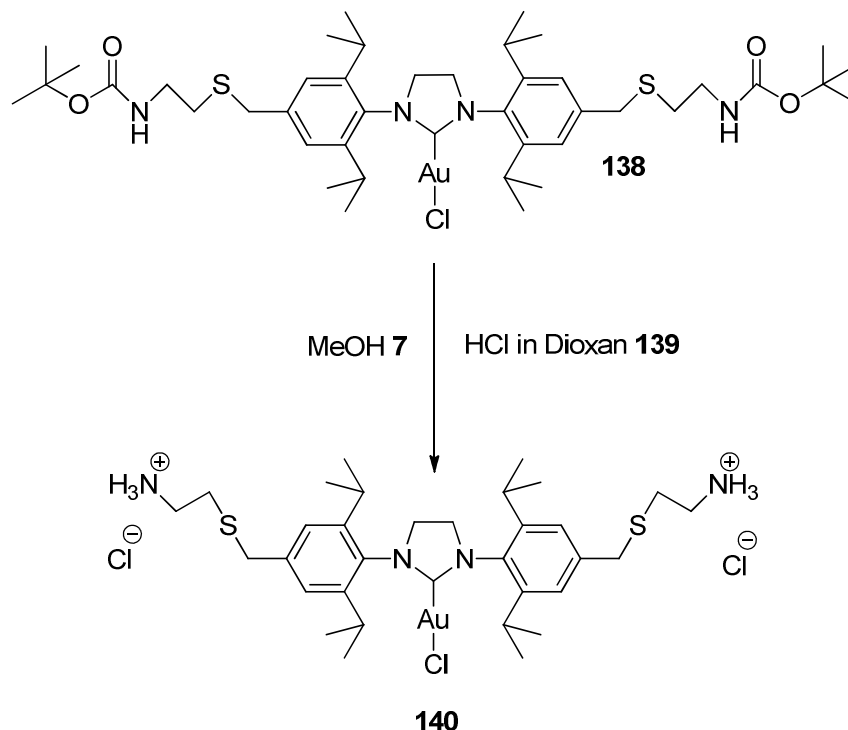


Abbildung 65: Boc-entschützter Goldkomplex **140** mit protonierten Aminfunktionen.

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse wird versucht, den Rhodiumkomplex **141** durch Transmetallierung ausgehend vom Silberkomplex **137** zu bilden.

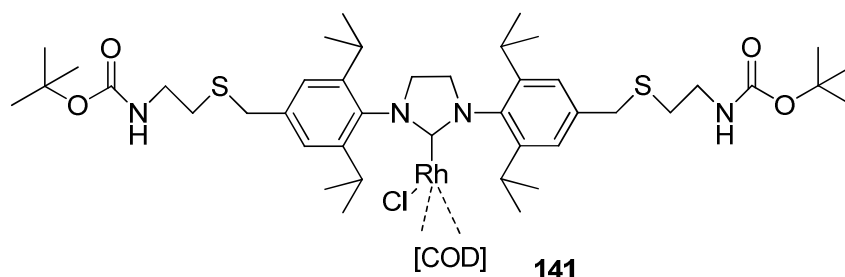
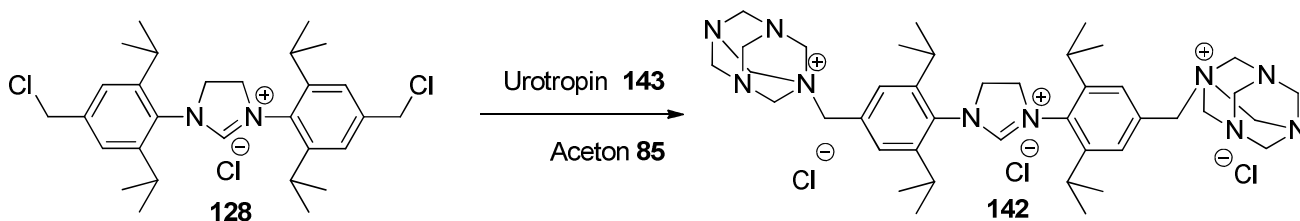


Abbildung 66: Rhodium-COD-Komplex mit S-Boc geschütztem NHC-Ligand **141**.

Die Synthese mit $[(\text{RhCl}(\text{COD}))_2]$ **33** in Dichlormethan bei 40 °C verläuft in unerwartet geringer Ausbeute. Eine säulenchromatographische Aufreinigung ist nötig. Die direkte Komplexbildung aus dem Azoliumsalz **136** resultiert in keiner Produktformation. Aufgrund der Unwirtschaftlichkeit dieser Methode, und dem Grund, dass die Komplexbildung mit Rhodium im Vergleich zu Gold und Silber nur sehr moderat verläuft wird auf andere Funktionalisierungen zurückgegriffen. Zum Aufbau eines

geeigneten Sensorsystems gehört nicht nur die gegebene Funktionalität, sondern auch die Wirtschaftlichkeit.

Über den ersten Teilschritt einer Delépine-Reaktion ist es möglich, Chlor gegen Urotropin **143** auszutauschen^[199] und somit ein Mehrfachsalz **142** zu generieren (Schema 55).



Schema 55: Austausch der Chlorsubstituenten durch Urotropin **143** zur Generierung eines Dreifachsalzes **142**.

Die Generierung von Amingruppen ist aus dem urotropintragenden Dreifachsalz **142** nicht möglich. Versuche der sauren Abspaltung resultieren in einer Zersetzung des Moleküls.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Generierung von Amingruppen in Azoliumsalzen mit einer Vielzahl an unerwünschten Reaktionen einhergeht. Es konnte mit Hilfe des S-Boc-geschützten Azoliumsalzes **136** eine Amingruppe in einem Rhodiumkomplex eingeführt werden. Der große Syntheseaufwand führt jedoch dazu, dass eine alternative Anbindungsmöglichkeit attraktiver erscheint.

Es wird zunächst versucht, die Funktionalitäten zur Anbindung umzukehren. In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis um Herrn Prof. Dr. *Biesalski* wird beschlossen, zunächst einen halogensubstituierten Komplex herzustellen und diesen im Anschluss mit einem aminfunktionalisierten Monomer umzusetzen. Ausgehend vom chlorsubstituierten Azoliumsalz **128** wurden so der Gold- **144**, sowie der Silberkomplex **145** in guten Ausbeuten synthetisiert.

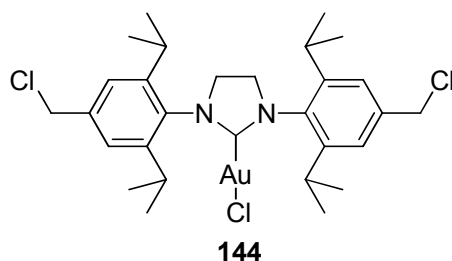


Abbildung 67: Chlorsubstituierter Goldkomplex **144**.

Zur Synthese des Goldkomplexes **144** wurde das Imidazoliniumsalz **128** zusammen mit Kaliumcarbonat **86** und (DMS)AuCl **132** in technischem Aceton für kurze Zeit auf 60 °C erhitzt. Das Produkt **144** konnte in einer Ausbeute von 76 % erhalten werden.

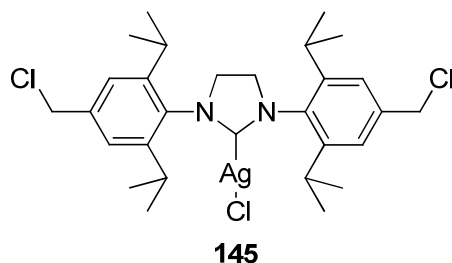


Abbildung 68: Chlorsubstituierter Silberkomplex **145**.

Zur Synthese des Silberkomplexes **145** wurde das Imidazoliniumsalz **128** in trockenem DCM unter Lichtausschluss auf Raumtemperatur mit Ag₂O **89** gerührt. Das Produkt **145** konnte in einer Ausbeute von 81 % erhalten werden.

Aufgrund der positiven Voruntersuchungen wurde im Anschluss der Rhodiumkomplex **146** synthetisiert und ein Ligandenaustausch mit Kohlenstoffmonoxid durchgeführt.

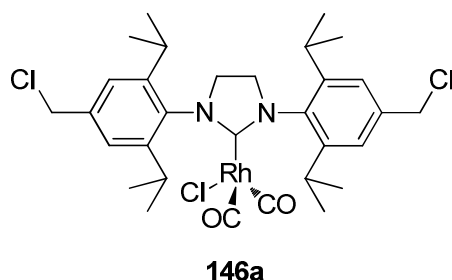


Abbildung 69: Chlorsubstituierter Rhodiumkomplex nach einem Ligandenaustausch durch CO.

Der halogensubstituierten Rhodiumkomplexes **146a** konnte mit einer Ausbeute von 40 % synthetisiert werden.

Nachteilig bei den bisher vorgestellten Syntheserouten ist die Generierung von zweifach funktionalisierten, symmetrischen Metallkomplexen, da es beim Anbinden an das Ankermonomer zu Quervernetzungen im späteren Polymer kommen kann. Dies erschwert die Analytik des späteren Polymers erheblich und Quantifizierungen sind nicht mehr exakt möglich.

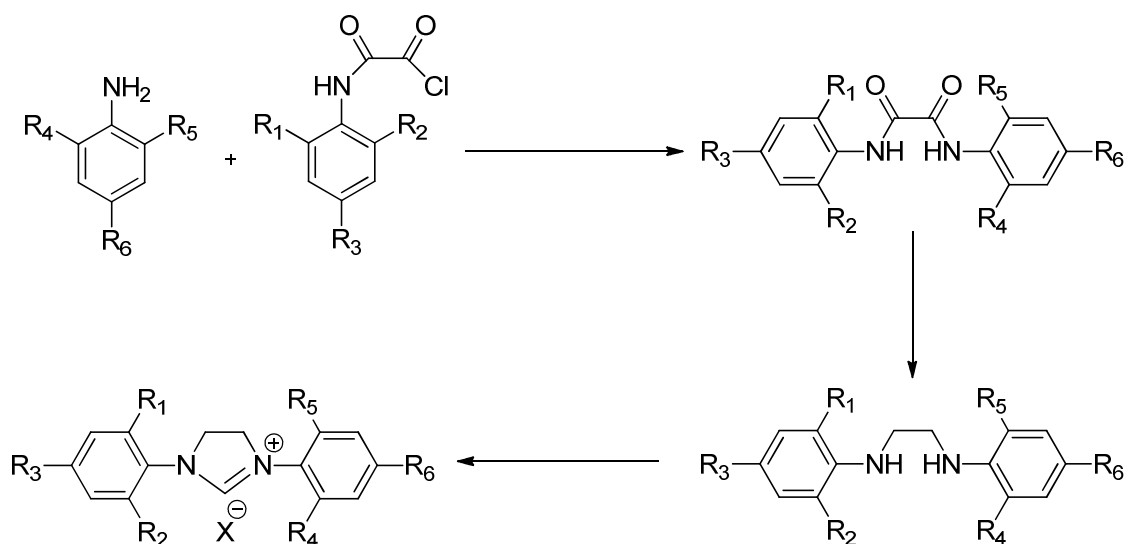
4.4. Unsymmetrische NHCs und deren Funktionalisierung

Funktionalisierte NHCs als Liganden für Übergangsmetallkomplexe sind ein attraktives Synthesziel, nicht zuletzt aufgrund ihrer Anwendung in der homogenen Katalyse.^[137a, 137b, 139] Durch das Anbringen von funktionellen Gruppen stehen Reaktionen wie weitere Funktionalisierungen, Anbindungen an Oberflächen oder Additionen von weiteren Molekülen zur Verfügung.^{[200],[201]} Aufgrund der später gewünschten Anbindung der NHC-Metallkomplexe ist die einseitige Funktionalisierung von NHC-Liganden aus genannten Gründen zu bevorzugen. Weiterhin wurde durch die Untersuchung einer Vielzahl von Rhodium- und Iridiumkomplexen mit verschiedensten Messmethoden deutlich, welchen starken Einfluss die Natur des gewählten NHC-Liganden auf die Funktionalität des [(NHC)MX(COD)]-Sensorsystems hat. Eine Synthesemöglichkeit für unsymmetrisch substituierte NHC-Liganden mit einer möglichst großen Variation der funktionellen Gruppen stellt somit ein attraktives Ziel für die vorliegende Arbeit dar.

Um gewünschte Gruppen und Funktionalisierungen in einem Komplex zu realisieren stehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten zur Verfügung: Entweder muss die Funktionalität am Ende des Synthesepfades generiert werden, oder diese wird in einem früheren Syntheseschritt bereits in die Vorstufen des späteren NHC-Liganden eingeführt.

Die wohl am häufigsten verwendete Vorstufe des NHC, das Azoliumsalz, wird durch Deprotonierung mit einer starken Base ins freie Carben überführt. Hierbei ist darauf zu achten, dass die basischen Bedingungen, die hierfür nötig sind, von allen zuvor eingebrachten funktionellen Gruppen toleriert werden. Eine Funktionalisierung auf Basis des Azoliumsalzes selbst stellt sich häufig auch als schwierig heraus, da das Salz eine schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweist, was eine weitere Substitution erschwert.

Demnach kann es günstig sein, eine Funktionalisierung bereits in einem früheren Syntheseschritt durchzuführen, bzw. eine Funktionalität von Anfang an, auf Stufe des Anilins, aufzubauen. Um dies zu verdeutlichen, ist in folgendem Schema ein allgemeiner Synthesepfad zur Generierung von unsymmetrischen Azoliumsalzen gezeigt.



Schema 56: Synthesepfad zur Darstellung unsymmetrischer Azoliumsalze.

Die Synthese von Azoliumsalzen verläuft über mehrere Schritte. Zunächst reagiert ein Anilin mit einem Reaktionspartner, im unsymmetrischen Fall mit einem einseitig substituierten Oxalylchlorid.^[167a] Daraus entsteht ein unsymmetrisches Diamid, welches durch Reduktion in ein Diamin überführt wird. Dieses kann unter Zuhilfenahme eines C_1 -Bausteins ringgeschlossen werden und somit ein Imidazoliumsalz ausbilden.^[109] Auf jedem Syntheseschritt kann nun eine Funktionalisierungsreaktion stattfinden.

4.4.1. Synthese von Anilinen

Die erste Möglichkeit, eine funktionelle Gruppe auszubilden, besteht bereits in der Wahl des Anilins. Hier können Aniline eingesetzt werden, die beispielsweise an Position R_6 eine funktionelle Gruppe (Halogen, OH, COH, NH_2 uvm.) tragen.

Zur weiteren Substitution sind Abgangsgruppen wie beispielsweise eine Morpholineinheit nützlich.^[111] Die in der folgenden Abbildung gezeigten, morpholinsubstituierten Aniline **148** und **150** wurden nach der Vorschrift von *Sashuk* und *Plenio*,^[111] bzw. nach *Cooke*,^[198] synthetisiert. Auch Halogene bieten sich als Substituenten an. Bereits 1999 wurde von *Lu*, *Mayr* und *Cheung* eine Synthese für die Bromierung von Anilinen in einer Mischung aus DCM und Methanol vorgestellt.^[202] Angelehnt an diese Synthesevorschrift wurden die in folgender Abbildung gezeigten, bromsubstituierten Aniline **147** und **149** synthetisiert.

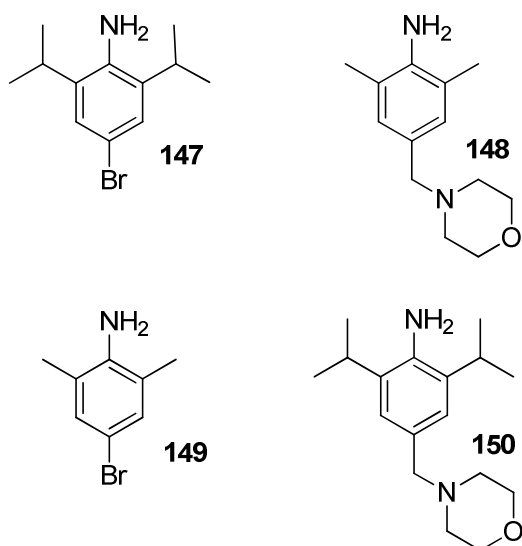
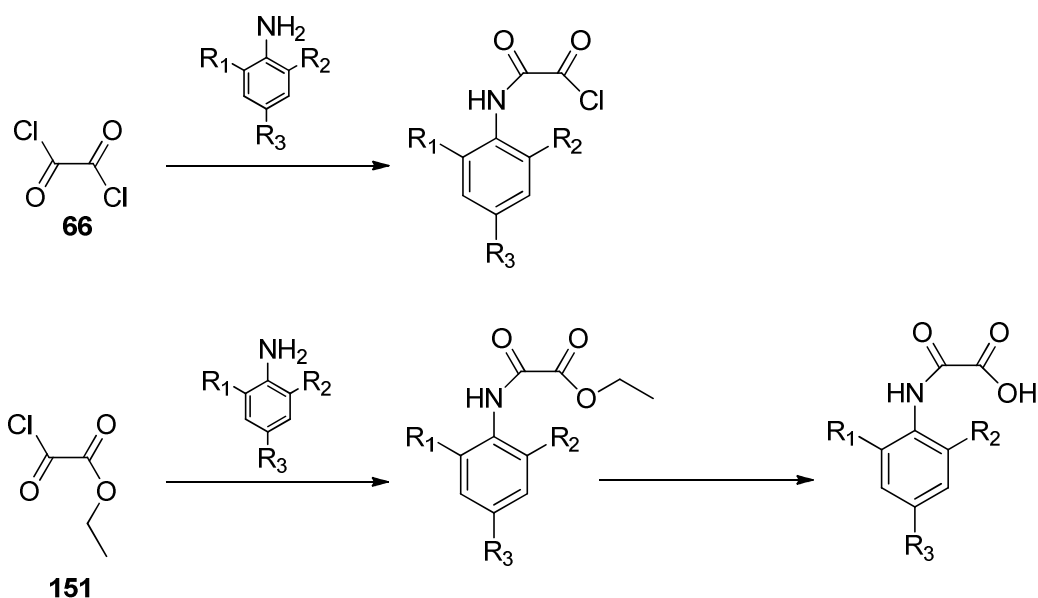


Abbildung 70: Übersicht über synthetisierte funktionalisierte Aniline nach Vorschriften von *Sashuk* und *Plenio*,^[111] sowie von *Cooke*,^[198] *Lu, Mayr* und *Cheung*.^[202]

Als Reaktionspartner liegt ein einfach substituiertes Oxalylchlorid vor, welches entweder direkt als Säurechlorid^[167a] synthetisiert, oder *in situ* aus einer Carbonsäure^[203] generiert werden kann.



Schema 57: Synthesemöglichkeiten zum einfach substituierten Oxalylchlorid, bzw. zur Carbonsäure^[96].

Auch auf dieser Stufe kann eine funktionelle Gruppe ins Molekül eingeführt werden, je nach Wahl der Reste R_1 - R_3 des Anilins. Die direkte Synthese zum einfach substituierten Oxalylchlorid nach der Methode von *Lemcoff*^[167a] verläuft nur in bestimmten Fällen problemlos. In einigen Fällen resultiert die stöchiometrisch kontrollierte Reaktion in einer Mischung aus gar nicht und doppelt substituiertem Produkt. Das direkt einfach substituierte Oxalylchlorid konnte nur bei Verwendung von 2,4,6-Trimethylanilin (*Lemcoff*, Verbindung **152**),^[167a] 2,6-Dimethylanilin und 4-Brom-2,6-Dimethylanilin

149 hergestellt werden, nicht aber unter Verwendung von 2,6-Diisopropylanilin, 4-Brom-2,6-Diisopropylanilin **147** und *o*-Toluidin. Hier lief die Reaktion immer zum symmetrischen bzw. unsubstituierten Produkt.

Die Methode nach *Azumaya* und *Saito*^[203] über die Carbonsäure, welche *in situ* weiter zum Säurechlorid umgesetzt werden kann, wurde bei Verwendung von 2,6-Diisopropylanilin (*Waltman* und *Grubbs*, Synthese der Verbindung **156**),^[204] 4-Brom-2,6-Diisopropylanilin **147** (Synthese der Verbindung **157**) und *o*-Toluidin (*Fortea-Pérez* und *Stiriba*,^[205] sowie *Kaim* und *Vieu*^[206], Synthese der Verbindung **155**) aufgrund oben genannter Probleme angewandt. Eine Übersicht der hergestellten einseitig substituierten Oxalylchlorid- bzw. Carbonsäureverbindungen ist in folgender Abbildung gezeigt.

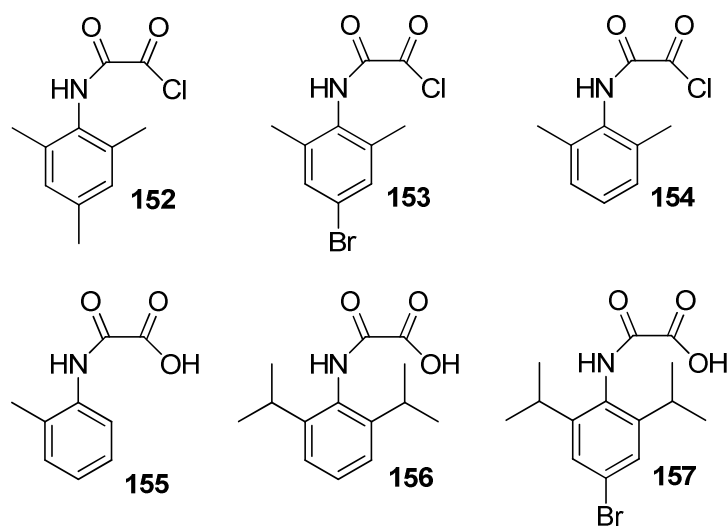


Abbildung 71: Übersicht über synthetisierte einfach substituierte Oxalylchlorid- bzw. Carbonsäureverbindungen.

- ✓ Funktionelle Gruppen sind auf Stufe des Anilins, bzw. des unsymmetrischen Oxalylchlorides gut zugänglich
- ✓ Eingeführte Gruppen wie beispielsweise Morpholineinheiten oder Halogene lassen sich in einem späteren Stadium weiter substituieren
- ✓ Die Stabilität der hier eingeführten Gruppen bzgl. späterer Reaktionsbedingungen muss berücksichtigt werden

4.4.2. Synthese von Diamiden

Das einfach substituierte Oxalylchlorid (**152-157**) wird mit einem weiteren, beliebig funktionalisierten Anilin umgesetzt. Hierbei ist auf die sterischen und elektronischen Einflüsse der Substituenten R_1 - R_6 zu achten.

Die nötigen Reaktionsbedingungen können von Verbindung zu Verbindung stark variieren. Nachfolgende Abbildung soll eine Übersicht über die synthetisierten Bisamide geben. Bei dieser Stoffklasse handelt es sich um stabile Verbindungen, die sich meist durch Umkristallisation aus Ethanol gut aufreinigen lassen. So konnte beispielsweise das *N*-(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-*N'*-(2,4,6-trimethylphenyl)oxamid **159** von *Gilbertson* in guter Ausbeute von 73 % hergestellt werden.^[96] Eine bessere Ausbeute konnte für das diisopropylsubstituierte, iodfunktionalisierte Analogon **160** von *Azumaya* und *Saito* erreicht werden. Sie stellten 2009 Bisamide vor, die sich in den Alkylresten unterscheiden.^[203] Eine moderate Ausbeute von 53 % konnte für das bromsubstituierte Bisamid mit Isopropylgruppen **161** von *Klein Gebbink et al.* erreicht werden.^[207] Halogenfunktionalisierte Bisamide können für weitere Kupplungsreaktionen verwendet werden. Dies zeigt beispielsweise eine aktuelle Arbeit von *Ma und Xia et al.*^[208]

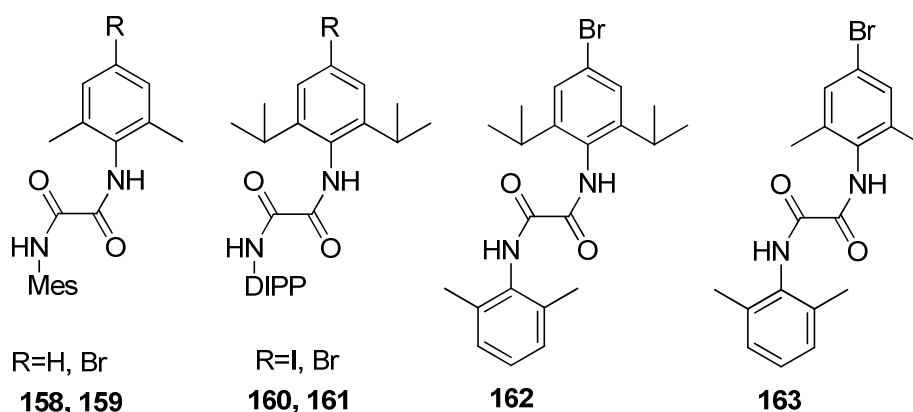
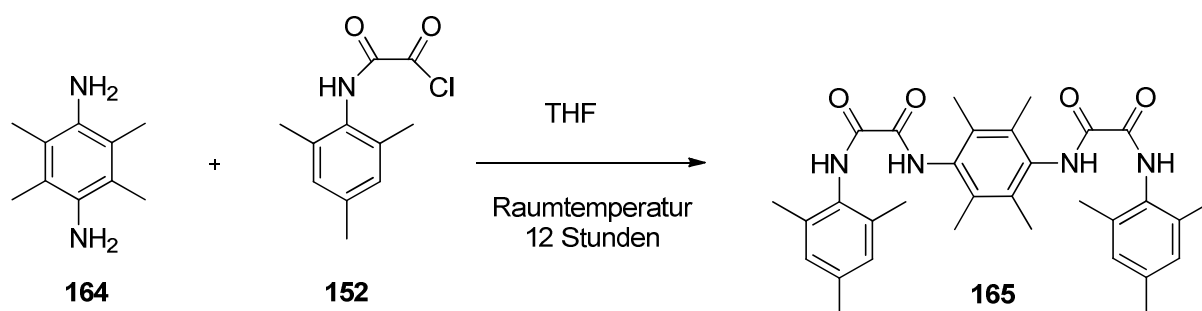


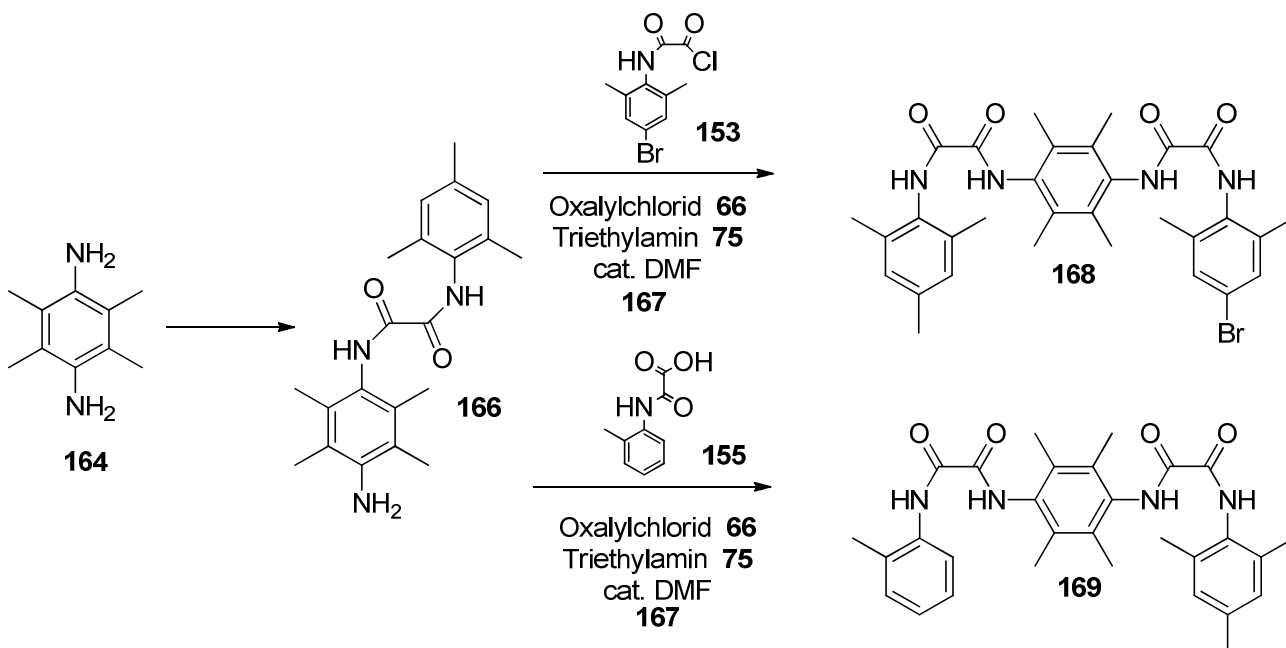
Abbildung 72: Übersicht über synthetisierte Diamide.

Wird anstatt eines einfach funktionalisierten Anilins ein zweifach funktionalisiertes **164**^[209] eingesetzt, so ist der Aufbau von Tetraamiden **165** möglich, wie bereits 2008 von *Lemcoff* gezeigt.^[167a]



Schema 58: Ausbildung eines symmetrischen Tetraamides **165** nach *Lemcoff*.^[167a]

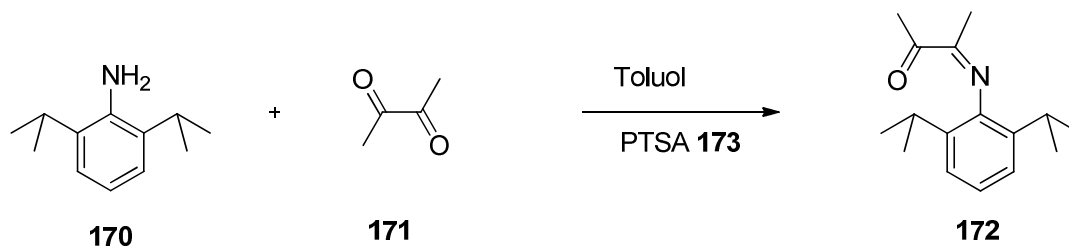
Wird das Anilin **164** zunächst einfach substituiert, ist auch der Aufbau von unsymmetrischen Tetraamiden möglich.



Schema 59: Umsetzung des zweifach funktionalisierten Anilins **164** zu unsymmetrischen Tetraamiden.

Eine weitere Möglichkeit zur einseitigen Funktionalisierung könnte in der Verwendung von Diiminen bestehen. Diese können unsymmetrisch aufgebaut werden.^[210] Für die Verwendung dieser Stoffklasse spricht die mögliche Vermeidung des Reduktionsschrittes mit Boran. Diimine können ohne Reduktion ringgeschlossen werden, zum Aufbau von Imidazoliumsalzen.^[113] Zur Synthese von Imidazoliniumsalzen werden Diimine zunächst mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert und anschließend ringgeschlossen.^[211]

Zunächst wird ein Anilin mit 2,3-Butandion **171** unter Verwendung einer katalytischen Menge an *para*-Toluolsulfonsäure (PTSA) **173** nach einer Vorschrift, angelehnt an Rieger^[210a] umgesetzt (Schema 60).



Schema 60: Umsetzung von Diisopropylanilin **170** mit 2,3-Butandion **171**.

Das einseitig substituierte Produkt **172** kann durch Überkondensation und säulenchromatographische Aufreinigung in moderater Ausbeute erhalten werden.^[210b]

Die anschließende Reaktion mit 2,4,6-Trimethylanilin führt jedoch nicht zur Ausbildung des unsymmetrischen Diimins. Es wird eine Produktmischung aus symmetrischen Diiminen erhalten. Diese tragen entweder rein Methyl- oder rein Isopropylgruppen. Da in der Literatur eine Vielzahl von unsymmetrischen Diiminen zu finden ist, ist dieses Ergebnis überraschend.^{[210a],[212]}

Es scheint, dass zumindest eines der verwendeten Aniline einen großen sterischen Anspruch besitzen muss, um den Diiminshift hin zum symmetrischen Produkt zu umgehen. An den Arylpositionen weniger sterisch anspruchsvolle, unsymmetrische Diimine sind ohne größere Rückgratsubstituenten in der Literatur nicht bekannt. Die Unsymmetrie kann jedoch nicht nur durch verschieden substituierte Aniline hervorgerufen werden, sondern auch durch ein unsymmetrisches Rückgrat.^[213] Zur Ausbildung von unsymmetrischen Imidazoliniumsalzen wird aufgrund der Versuchsergebnisse auf die Stoffklasse der Diimine verzichtet.

- ✓ Bisamide sind häufig schwer löslich und deshalb gut aufzureinigen.
- ✓ Eingebachte Funktionalitäten aus den Anilinen bzw. einseitig substituierten Oxalylchloriden sind auch in den Tetraamiden möglich.
- ✓ Unsymmetrische Diimine sind mit den verwendeten Verbindungen nicht möglich.

4.4.3. Synthese von Diaminen

Zur Darstellung von Azoliumsalzen ist unter Verwendung der Bisamide zunächst eine Reduktion der Carbonylgruppen vonnöten. Die Reduktion mit Boran zur Aminbildung resultiert meist in einem Produktgemisch. Gerade im Fall der unsymmetrischen Tetraamide resultiert aus der Reduktion mit Boran keine Produktbildung. In keinem Fall konnte von einem mit einer funktionellen Gruppe versehenen Tetraamid bzw. von einem Tetraamid mit zwei unterschiedlichen Arylliganden ein Amin erhalten werden.

Die gebildeten Amine werden auch in der Literatur nicht immer aufgereinigt und als Rohprodukt in die nächste Reaktion eingeschleust, um direkt zum Tetrafluoroborat-Azoliumsalz zu gelangen.^[167a] Die generierten Aminfunktionalitäten erschweren außerdem die Aufreinigung durch Säulenchromatographie, was in lediglich moderaten Ausbeuten resultiert. Dennoch konnte beispielsweise *N*-(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-*N'*-(2,4,6-trimethylphenyl)ethan-1,2-diamin **174** (Abbildung 73) von *Gilbertson* et al. in ölicher Form in einer Ausbeute von 58 % erhalten werden.^[96] *N*-(2,6-dimethylphenyl)-*N'*-(4-brom-2,6-dimethylphenyl)ethan-1,2-diamin **175** wurde von *Leuthäußer* und *Plenio* in einer Ausbeute von 68 % synthetisiert.^[113] In einer moderaten Ausbeute von 48 % konnte das unsymmetrische *N*-(4-brom-2,6-diisopropylphenyl)-*N'*-(2,6-diisopropylphenyl)ethan-1,2-diamin

176 hergestellt werden.^[117] Ein saures Ausfällen und erneutes Entbasen der Diamine ist nicht immer hilfreich. Auch stellen die Amingruppen reaktive Positionen dar, weshalb sie eine Funktionalisierung auf dieser Stufe ohne unerwünschte Nebenreaktionen oft nicht ermöglichen.

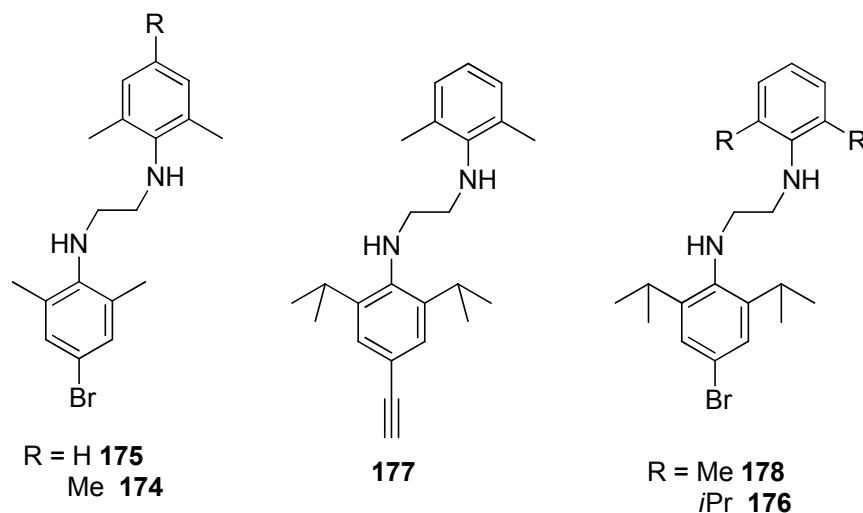
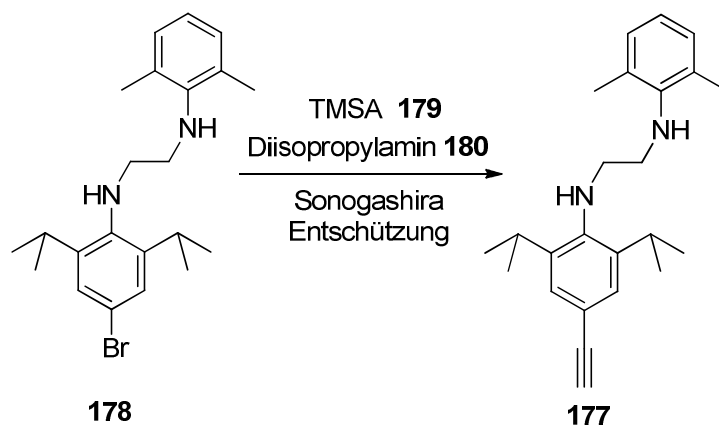


Abbildung 73: Synthetisierte unsymmetrische Amine unter anderem mit Verbindungen nach *Gilbertson*, (Verbindung **174**)^[96] sowie von *Leuthäuber* und *Plenio* (Verbindung **175**).^[113]

Auf Stufe der Diamine können die Halogenfunktionalitäten substituiert werden. Ein Beispiel hierfür ist die Umsetzung des bromsubstituierten Diamins **178** mittels *Sonogashira*-Reaktion. Der Bromsubstituent wird hierbei durch eine Ethin-Einheit ersetzt.



Schema 61: Sonogashira Reaktion am bromsubstituierten Diamin **178**.

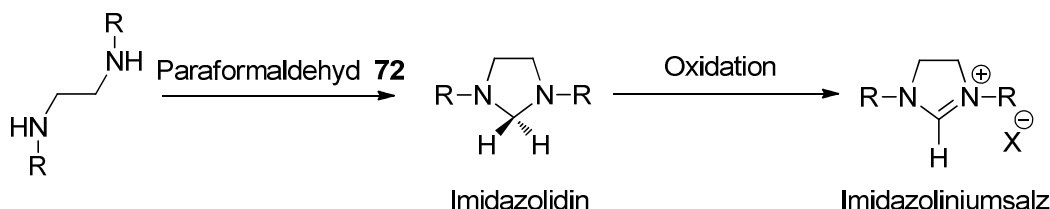
Das ethin-substituierte Diamin **177** wird in einer Ausbeute von 70 % erhalten. Freie Aminfunktionalitäten beschränken die Möglichkeiten der Substitutionsreaktionen. Sie können jedoch durch Verwendung von Schutzgruppen an der Teilnahme an der Reaktion gehindert werden. Ein Beispiel ist, die Aminfunktionen mit Trimethylsilylgruppen zu schützen. Eine andere Möglichkeit, Nebenreaktionen an den Aminfunktionalitäten zu vermeiden, ist der Ringschluss zum Imidazolidin.

Die Stickstoffatome werden so im Fünfring eingebunden und für unerwünschte Substitutionsreaktionen unzugänglich. Weiterhin weist die Stoffklasse der Imidazolidine eine verbesserte Löslichkeit zur Stoffklasse der Azoliumsalze auf und erweitert so das mögliche Reaktionsspektrum.

- ✓ Diamine sind häufig schwer aufzureinigen aufgrund freier Aminfunktionalitäten.
- ✓ Das Reaktionsspektrum zur Ausbildung funktioneller Gruppen ist aufgrund der freien Amine eingeschränkt.

4.4.4. Synthese von Imidazolidinen

Die Synthese von Imidazoliniumsalzen aus Imidazolidinen ist literaturbekannt.^[108] Auch wenn funktionelle Gruppen bisher nur eine kleine Rolle in der literaturbekannten Imidazolidinsynthese spielen, so bietet diese Stoffklasse die Möglichkeit, neu substituierte Imidazoliniumsalze zu synthetisieren.^{[108],[117]} Für die Reaktion des Diamins zum Imidazolidin ist ein C₁-Baustein nötig.^[119] Hierfür kann beispielsweise Paraformaldehyd **72** verwendet werden.^[119] Die Ausbildung eines Imidazolidins schützt die Aminfunktionalitäten in Diaminen vor der Beteiligung an Substitutionsreaktionen.

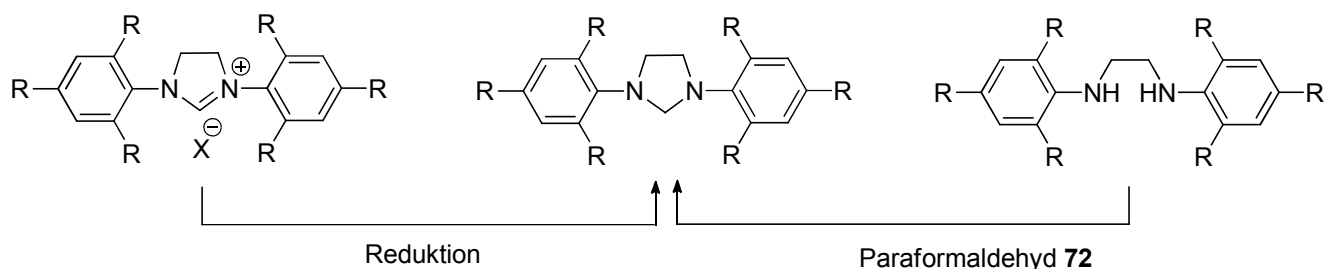


Schema 62: Bildung eines Imidazolidins ausgehend von einem Diamin mit anschließender Oxidation zum Imidazoliniumsalz.

Imidazolidine sind basenstabile Vorstufen von basenlabilen Imidazoliniumsalzen, welche ein azides Proton am späteren Carbenkohlenstoff besitzen. Substitutionen unter Verwendung milder Basen auf Stufe des Azoliumsalzes sind bekannt. Werden jedoch starke Basen benötigt, erfolgt die Deprotonierung des Azoliumsalzes.^{[96],[214]} Für eine Vielzahl von Funktionalisierungsreaktionen stellt diese unerwünschte Nebenreaktion ein großes Problem dar.

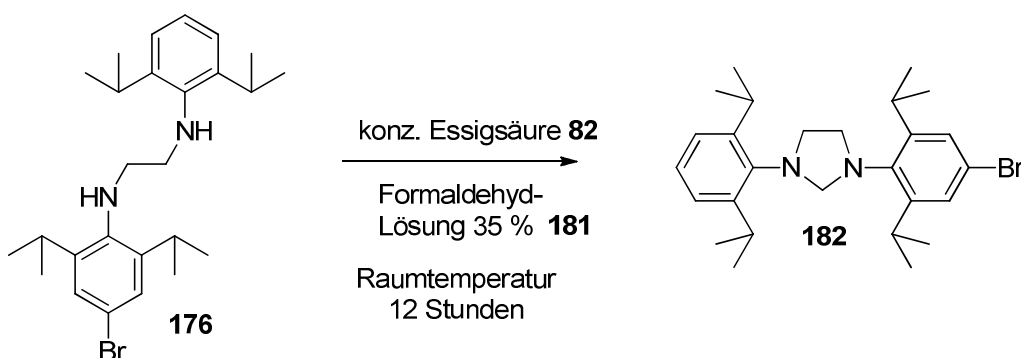
Auf Stufe des Imidazolidins jedoch besteht eine gute Möglichkeit, funktionelle Gruppen einzubringen, die später im Azoliumsalz vorliegen sollen. Die Stoffklasse der Imidazolidine ist entweder über den Ringschluss eines Amins oder aber über die Reduktion eines Imidazoliniumsalzes zugänglich (Schema 63). Je nach Substitution und Symmetrie ist ein anderer Weg zu bevorzugen. Die im Rahmen dieser

Arbeit vorgestellten Imidazolidine wurden auf den im folgenden Schema gezeigten Wegen synthetisiert und weiter substituiert.



Schema 63: Darstellung eines Imidazolidins über Reduktion und unter Verwendung von Paraformaldehyd **72**.

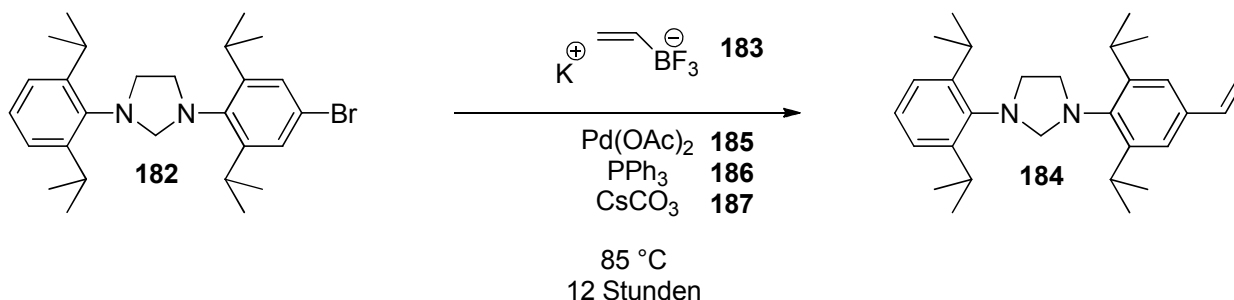
Die Verwendung der Stoffklasse der Imidazolidine eröffnet neue Funktionalisierungsmöglichkeiten in den späteren Azoliumsalzen. So ist es beispielsweise denkbar, das Azoliumsalz auf Stufe des Imidazolidins so zu funktionalisieren, dass eine Polymerisation direkt und ohne vorherige Anbindung an ein Ankermonomer möglich ist. Unter diesen Gesichtspunkten wird eine Vinylgruppe diskutiert. Diese ist über eine Substitutionsreaktion aus einer halogenfunktionalisierten Vorstufe im Imidazolidin katalytisch zugänglich.^{[215],[117]} Hierfür wird zunächst die bromsubstituierte Vorstufe **182** benötigt. Das bromsubstituierte Anilin **147** kann nach einer Vorschrift von *Lu, Mayr* und *Cheung*^[202] synthetisiert werden. Mit einem einseitig isopropylphenylsubstituierten Oxalylchlorid **156** nach Vorschrift von *Mol*^[216] und *Tzur*,^[167a] folgt die Umsetzung zum Bisamid **161** mit anschließender Boranreduktion nach Vorschrift von *Gilbertson*.^[96] Das nach der Reduktion mit Boran erhaltene, unsymmetrisch substituierte Diamin **176** wird in konzentrierter Essigsäure **82** unter Verwendung von Formaldehyd-Lösung **181** zum Imidazolidin **182** ringgeschlossen.



Schema 64: Ringschluss des bromfunktionalisierten Diamins **176** zum Imidazolidin **182**.

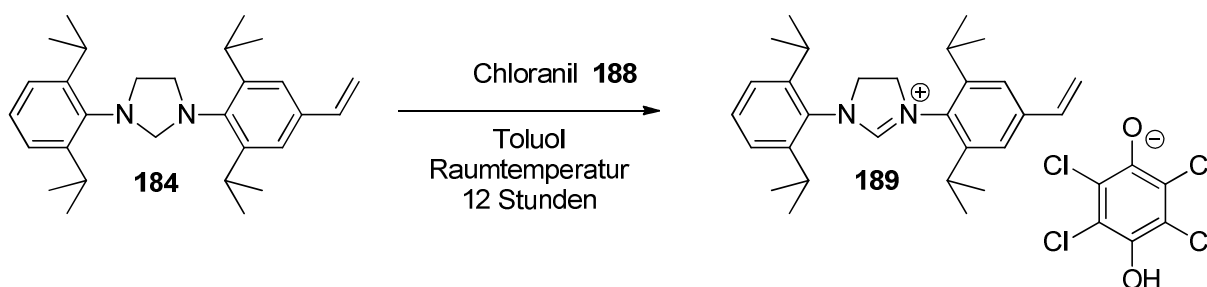
Das unsymmetrische, bromsubstituierte Imidazolidin **182** ist in einer moderaten Ausbeute von 37 % zugänglich und dient als Vorstufe für eine Vielzahl an Funktionalisierungsreaktionen. Auch iodsubstituierte Imidazolidine^[81b] sind zugänglich, über die Reduktion des iodsubstituierten

Imidazoliumsalzes.^[203] Die Vinylgruppe wird unter Verwendung von Kaliumtrifluorovinylborat **183**, unter Anlehnung an eine Vorschrift von *Molander* und *Brown*, ausgebildet.^[215]



Schema 65: Generieren eine Vinylfunktionalität aus einem halogensubstituierten Imidazolidin **182**.

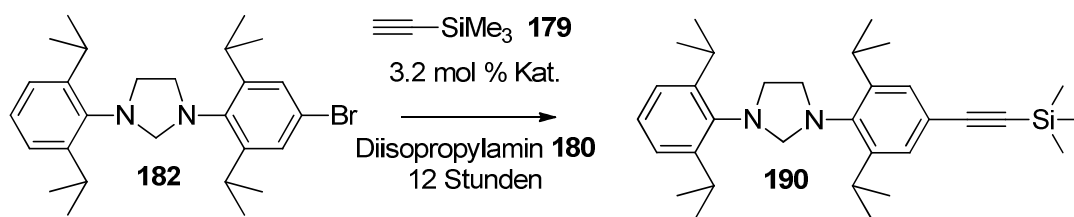
Das vinylsubstituierten Imidazolidin **184** wird in sehr guter Ausbeute von 96 % erhalten. Eine Oxidation unter Verwendung von Chloranil **188** hat die Ausbildung des entsprechenden Imidazoliumsalzes **189** zur Folge.



Schema 66: Oxidation des vinylfunktionalisierten Imidazolidins **184** zum Imidazoliumsalz **189** unter Verwendung von Chloranil **188**.

Die Verwendung von Chloranil **188** zur Oxidation folgt der Vorschrift von *Salerno*, *Caterina* und *Perillo* in leicht abgewandelter Form.^[108] Das Imidazoliumsalz **189** wird in einer Ausbeute von 63 % erhalten.

Aufgrund der erfolgreichen Synthese wird das Einbringen weiterer funktioneller Gruppen auf Stufe der Imidazolidine getestet. Neben dem erfolgreichen Aufbau einer Aldehydfunktionalität^{[81b],[117]} an Imidazolidinen ist es beispielsweise auch möglich, das Halogen durch Trimethylsilylacetylen **179** auszutauschen. Dies geschieht angelehnt an eine Vorschrift von *Schilz* und *Plenio*.^[217]



Schema 67: Bildung des TMSA- **190** aus dem halogensubstituierten Imidazolidin **182**.^[117]

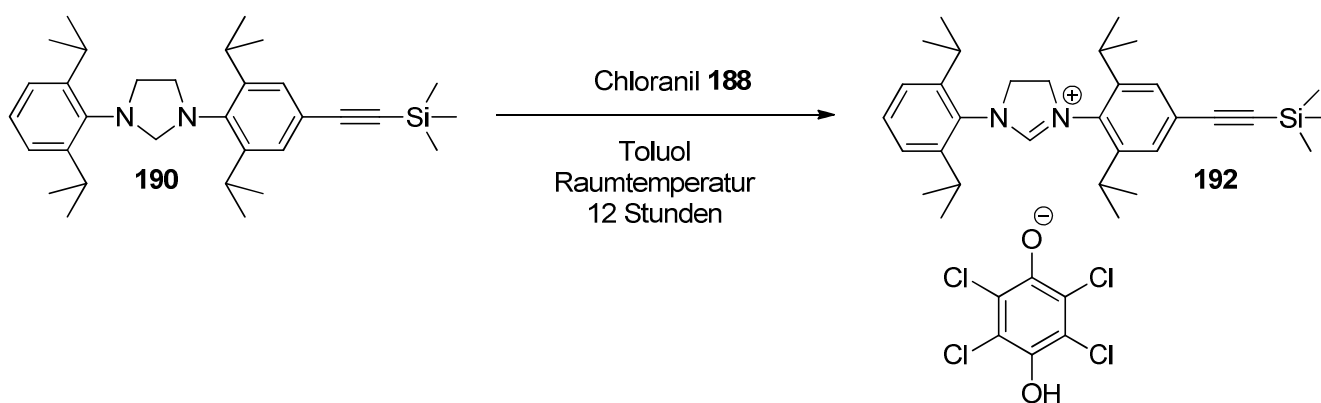
Die basischen Bedingungen, welche durch das Lösungsmittel Diisopropylamin **180** bestimmt sind, wirken sich positiv auf die Stabilität von Imidazolidinen aus.^[117]

In einem weiteren Reaktionsschritt ist es möglich, die freie Acetyleneinheit in guter Ausbeute von 70 % zu generieren.



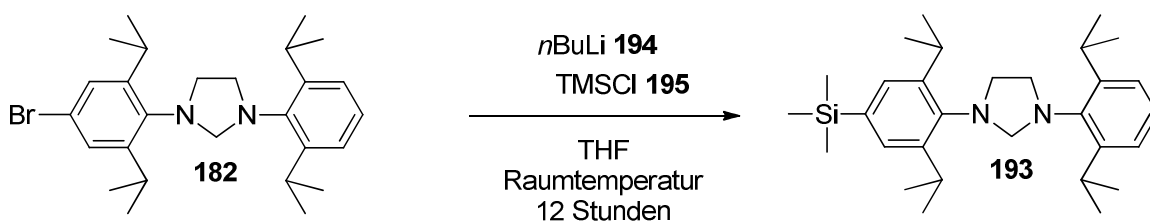
Schema 68: Generieren der freien Acetylenfunktionalität am Imidazolidin **191** aus der TMS-geschützten Vorstufe **190**.^[117]

Auch aus dem Imidazolidin mit TMSA-Funktion **190**, lässt sich in guter Ausbeute von 70 % das zugehörige Imidazoliniumsalz **192** generieren, auch hier unter Verwendung von Chloranil **188**.



Schema 69: Oxidation des TMSA-funktionalisierten Imidazolidins zum Imidazoliniumsalz unter Verwendung von Chloranil.^[117]

Mit frisch destilliertem TMSCl **195** ist auch das Einbringen einer TMS-Gruppe in ein Imidazolidin möglich (**193**). In der Gruppe der hergestellten Imidazolidine ist diese Reaktion am sensitivsten, da hier auf den Ausschluss von Luft geachtet werden muss. Ist hier eine minimale Menge an Luft zugegen, erfolgt die direkte Umsetzung zum Azoliumsalz.



Schema 70: Einführen einer TMS-Einheit in ein halogensubstituiertes Imidazolidin.^[117]

Auch das TMS-substituierte Imidazolidin **193** ist in guter Ausbeute von 71 % zu erhalten. Die Oxidation zum Imidazoliniumsalz erfolgt mittels aerober Aufarbeitung.

Um die bisher wenig erforschte Stoffklasse der Imidazolidine besser kennenzulernen, sollen noch einige Funktionalisierungen im symmetrischen Fall gezeigt werden. Hierfür ist zunächst wieder ein halogeniertes Imidazolidin vonnöten. Das symmetrische, bromsubstituierte Imidazolidin **196** kann entweder aus dem Imidazoliniumsalz durch Reduktion gewonnen werden,^[81b] oder über den Ringschluss des entsprechenden Diamins unter Verwendung wässriger Formaldehydlösung **181**.

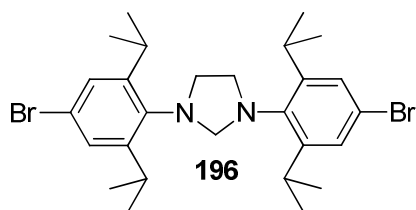
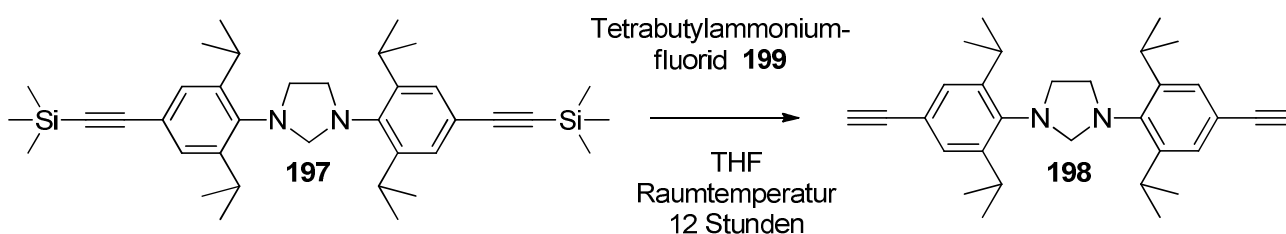


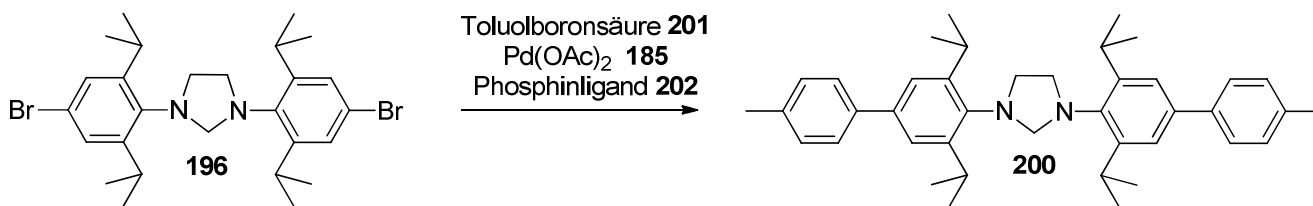
Abbildung 74: Symmetrisches, bromsubstituiertes Imidazolidin **196**.^[117]

Analog zum unsymmetrischen Vorgang, kann aus TMSA-substituierten Verbindungen das freie Ethinyl mit einer Ausbeute von 60 % gebildet werden.



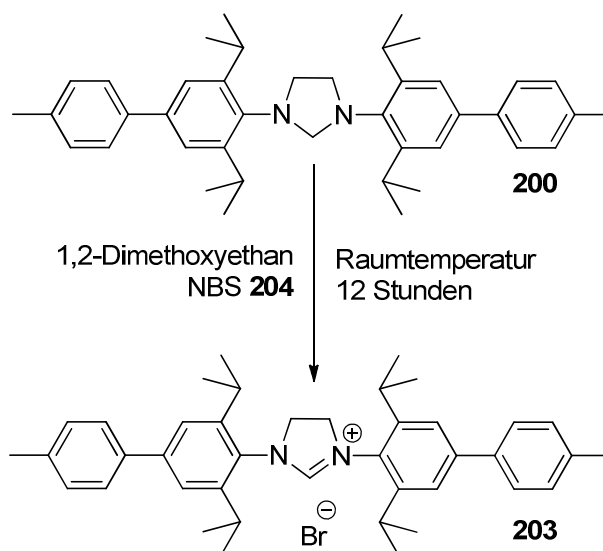
Schema 71: Bildung der freien Ethynylfunktionen im symmetrischen TMSA-substituierten Imidazolidin **197**.

Über eine *Suzuki* – Kupplung ist auch das Einbringen von weiteren Arylringen möglich. Auch hierfür ist die Basenstabilität dieser Stoffgruppe eine günstige Grundlage.



Schema 72: *Suzuki*-Kupplung am bromsubstituierten Imidazolidin **196**.

Unter Schutzgasatmosphäre in Triethylamin **78** wird diese *Suzuki*-Kupplung unter Verwendung von Palladiumacetat **185** und Dicyclohexyl(9-ethyl-9*H*-fluoren-9-yl)phosphonium tetrafluoroborat **202** als Phosphinligand durchgeführt. Eine fast quantitative Ausbeute spricht für diese Reaktion, unter deren Bedingungen die Imidazolidine weiterhin stabil vorliegen. Auch Imidazolidine mit weiteren angehenden Arylsystemen lassen sich in die jeweiligen Imidazoliumsalze überführen. Das folgende Beispiel zeigt die Oxidation des Imidazolidins **200** aus Schema 72 mit NBS **204** in einer Ausbeute von 70 %.



Schema 73: Oxidation des Imidazolidins **200** zum Imidazoliumsalz **203** unter Verwendung von NBS **204**.

Die gezeigten Funktionalisierungsreaktionen mit einem Imidazolidin als Ausgangsmaterial verdeutlichen die vielseitige Anwendbarkeit dieser Stoffklasse. Bisher nicht bekannte Funktionalisierungen am Imidazoliumsalz sind nun durch Verwendung von Imidazolidinen zugänglich.

Während der Arbeit mit den Imidazolidinen wurde neben der Umkristallisation zur Aufreinigung auch die Säulenchromatografie in Betracht gezogen. Über die Stabilität von Imidazolidinen ist in der Literatur nur wenig bekannt.^[218] Entgegen der Stabilität von unfunktionalisierten Imidazolidinen, weisen funktionalisierte Vertreter dieser Stoffklasse eine gewisse Sensitivität gegenüber Säuren auf. Je nach Substitution bzw. je nach funktioneller Gruppe sind Imidazolidine stabiler oder instabiler.

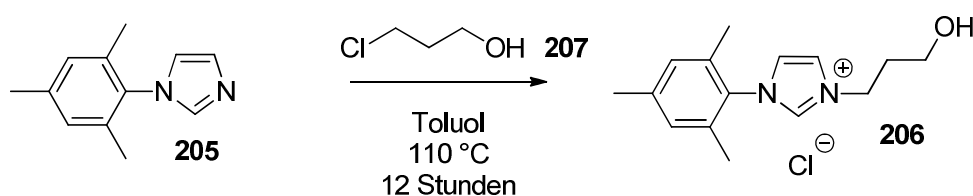
Während bromsubstituierte Produkte auch bei Verwendung von Silica als Säulenmaterial keine Zersetzung zeigen,^[117] erfolgt bei aldehydsubstituierten Produkten eine rasche Zersetzung.^[81b] Diese ist auch bei der Verwendung von neutralem Aluminiumoxid noch zu beobachten und erst bei Verwendung von basischem Aluminiumoxid nicht mehr vorhanden. Die Zersetzung des Imidazolidins erfolgt durch den Verlust der CH₂-Gruppe.

Es lässt sich also schlussfolgern:

- ✓ Mit der Stoffklasse der Imidazolidine ist es möglich, bisher neue Synthesepfade zur Generierung unsymmetrischer Imidazoliniumsalze zu beschreiten.
- ✓ Die Aminfunktionalitäten sind im Fünfring fixiert, was das Anwendungsspektrum für Funktionalisierungsreaktionen vergrößert.
- ✓ Imidazolidine sind basenstabil, was bei Funktionalisierungsreaktionen von Vorteil sein kann.
- ✓ Bei der Aufreinigung von Imidazolidinen ist deren Stabilität stets zu beachten, da diese mit veränderter Substitution variiert.

4.4.5. Synthese von Azoliumsalzen und Metallkomplexen

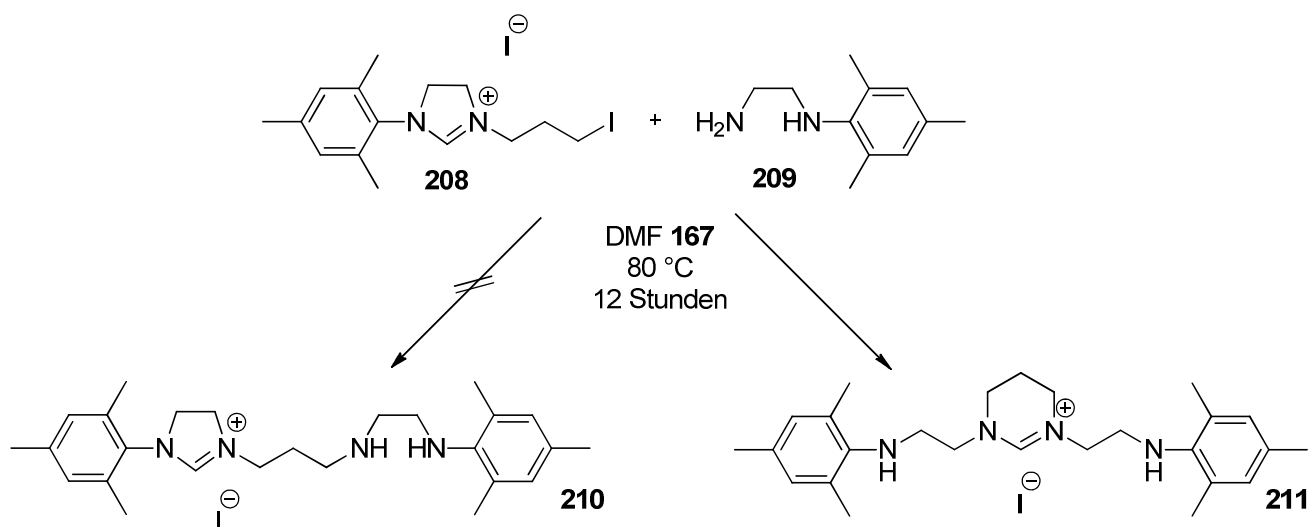
Durch den Ringschluss der vorgestellten Diamine können funktionalisierte Imidazoliniumsalze generiert werden, ebenso durch die Oxidation der Imidazolidine. Funktionalisierungsmöglichkeiten bieten sich aber auch direkt auf Stufe der Azoliumsalze unter Berücksichtigung der Basenlabilität und der Löslichkeit. Funktionalisierte Imidazoliumsalze lassen sich beispielsweise auch über die Quartärnierung des Stickstoffs in einem Imidazol generieren. So können einseitig arylsubstituierte Imidazole mit einer funktionalisierten Alkylkette quartärnisiert werden. In der Literatur sind verschiedene Längen an Alkylketten beschrieben. Nach der Vorschrift von *Fürstner* wurde so folgendes Imidazoliumsalz **206** in einer Ausbeute von 50 % generiert.^[124]



Schema 74: Darstellung eines funktionalisierten Azoliumsalzes **206** durch Quartärnierung, ausgehend von einem Imidazol **205**.

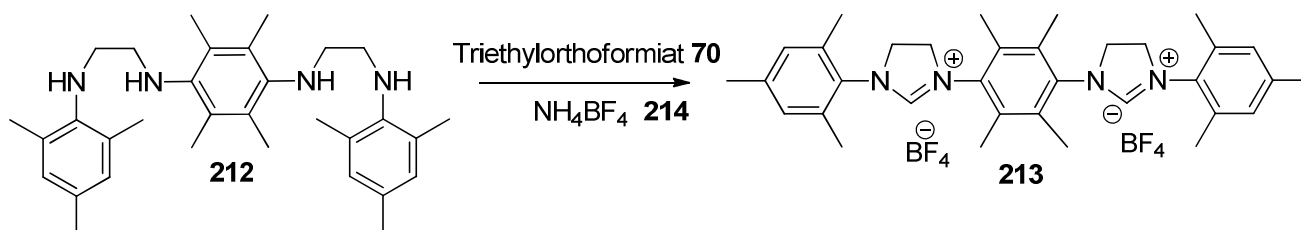
Eine weitere Substitution der so eingebrachten funktionellen Gruppen sollte problemlos möglich sein. Die Kombination eines Amins **209** mit einem Imidazoliniumsalz, welches eine halogenfunktionalisierte

Alkylkette trägt **208**, resultiert jedoch in einer Umlagerung des Moleküls und es kommt zur Ausbildung eines 6-Rings **211**.



Schema 75: Substitutionsversuch des Halogens an der Alkylkette **208** durch ein Amin **209**. Es folgt die Ausbildung eines 6-Rings **211**.

Durch die Verwendung von Imidazolen können auch Doppelsalze generiert werden, ebenso wie durch den Ringschluss der bereits vorgestellten reduzierten Tetraamide (**165**) von *Lemcoff*.^[167a] Bei einem Doppelsalz sind in einem Molekül zwei Imidazolium-Einheiten vorhanden, die entweder über eine starre Brücke oder über einen flexiblen Linker miteinander verbunden sind.



Schema 76: Darstellung des Doppelsalzes **213** durch Ringschluss nach *Lemcoff*.^[167a]

Durch die Verwendung von Ammoniumtetrafluoroborat **214** entsteht im Doppelsalz **213** mit Tetrafluoroborat ein Gegenion, welches zur Bildung von Goldkomplexen wenig geeignet ist. Zur Synthese des doppelten Goldkomplexes **215** muss daher zunächst ein Ionentausch zu Chlorid stattfinden. Im Anschluss kann der doppelte Goldkomplex **215** in moderater Ausbeute von 23 % synthetisiert werden.

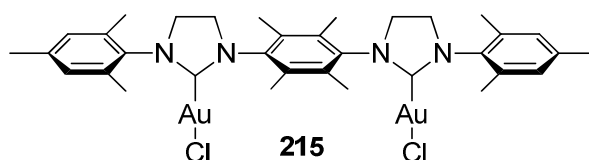
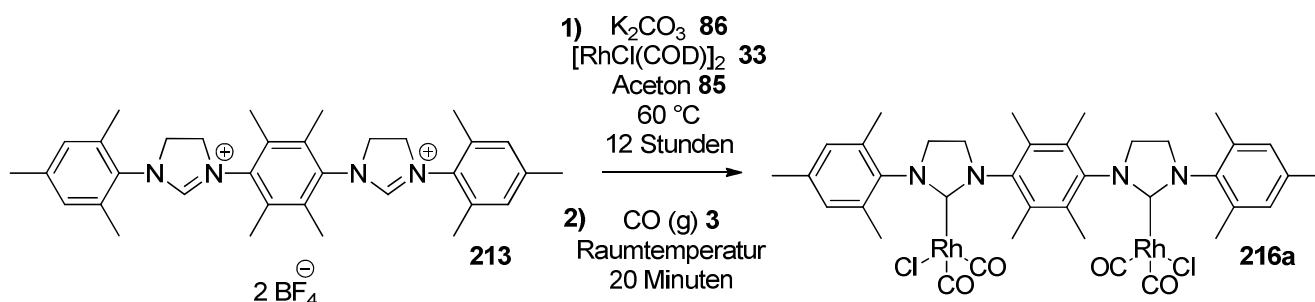


Abbildung 75: Doppelter Goldkomplex **215**, gebildet aus *Lemcoff's* Doppelsalz **213** nach Anionentausch.

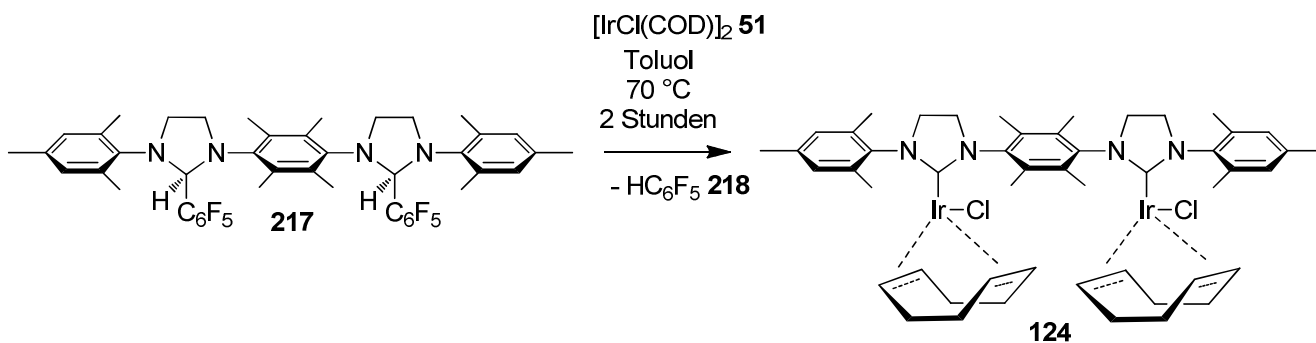
Das Tetrafluoroborat-Salz **213** bereitet dagegen keinerlei Probleme bei der Synthese des Rhodiumkomplexes **216**, welcher *in situ* mit Kohlenstoffmonoxid versetzt wird. Mit einer moderaten Ausbeute von 20 % kann der doppelte Rhodium-CO-Komplex **216a** generiert werden.



Schema 77: Umsetzung des Tetrafluoroborat-Salzes **213** zum doppelten Rhodium(COD)komplex **216** mit anschließendem Ligandenaustausch durch Kohlenstoffmonoxid.

Die Synthese des entsprechenden Iridiumkomplexes konnte über das Tetrafluoroboratsalz **213** nicht erfolgreich durchgeführt werden. Unter Verwendung von Kaliumcarbonat **86** kann kein Iridiumkomplex generiert werden; es erfolgt eine Zersetzung. Es muss eine schonendere Methode zur Genierierung des freien Carbens ermittelt werden. Hier bietet sich die thermische Abspaltung flüchtiger Gruppen an. Diese basefreie Methode kann schon bei relativ moderaten Temperaturen zur Bildung des freien Carbens führen.

Eine Möglichkeit ist die Abspaltung von Pentafluorbenzol **218** als Fluchtgruppe. Dafür wird zunächst das gewünschte Amin mit Pentafluorbenzaldehyd in einer minimalen Menge an konzentrierter Essigsäure oder *sec*-Butanol auf Raumtemperatur gerührt.^[219] Das gebildete Addukt **217** wird anschließend mit der jeweiligen Metallvorstufe unter Erwärmen (70 °C) in Toluol für 2 Stunden gerührt. Der Iridiumkomplex **124** kann in sehr guter Ausbeute von 81 % generiert werden.



Schema 78: Beispielhafte thermische Abspaltung flüchtiger Gruppen zur Generierung des freien Carbens und der *in situ* Bildung des Iridium(COD)komplexes **124**.

Pentafluorbenzaldehydaddukte sind jedoch nicht immer stabil. Pentafluorimidazolidine gehören zur Stoffklasse der Imidazolidine. Diese sind erfahrungsgemäß je nach Substitution mehr oder weniger stabil. Dies trifft auch auf die Addukte zu, weshalb eine Aufreinigung dieser Moleküle teilweise problematisch ist. Aufgrund der Hitzelabilität empfiehlt sich eine Umkristallisation nicht, wohingegen eine säulenchromatographische Aufreinigung durchaus möglich erscheint. Jedoch treten hier Stabilitätsprobleme ähnlich derer der bereits erwähnten Imidazolidine auf.

Zur Anbindung an Oberflächen und zur Ausbildung eines effizienten, gut zugänglichen Detektorsystems sind einfache Azoliumsalze jedoch den Doppelsalzen vorzuziehen. Bisher wurden lediglich Methoden vorgestellt, die es erlauben, funktionelle Gruppen an den Arylpositionen, oder an einer Alkylgruppe am Stickstoff einzuführen. Eine bisher noch nicht diskutierte Möglichkeit besteht darin, das Rückgrat eines Azoliumsalzes einfach zu funktionalisieren. *Benhamou* und *Lavigne* stellten 2010 eine Möglichkeit vor, ein Imidazoliumsalz mit OH-funktionalisiertem Rückgrat **77** zu synthetisieren.^[131a]

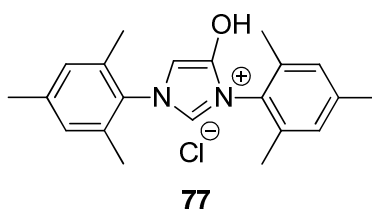
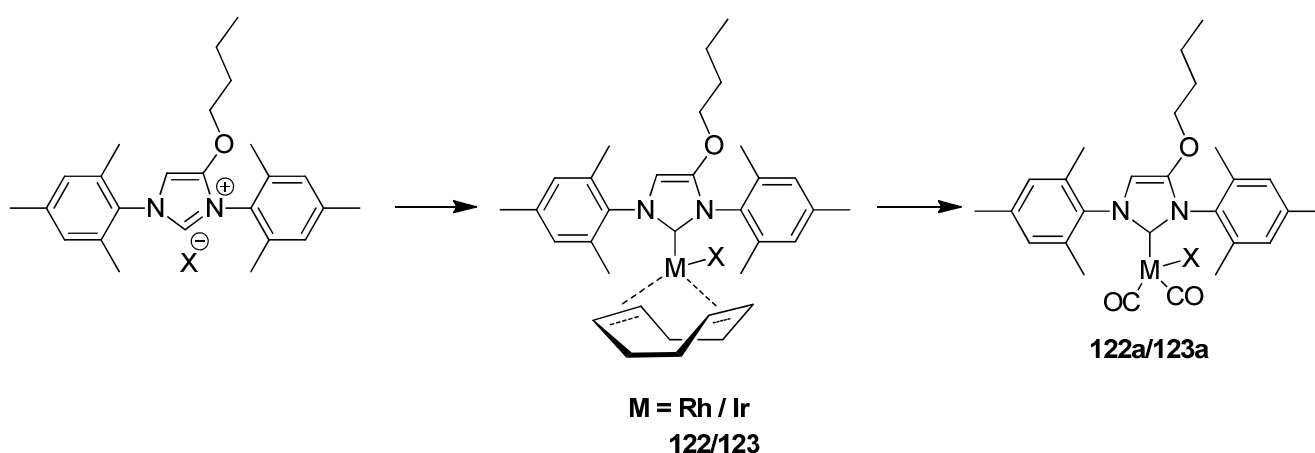


Abbildung 76: Rückgratfunktionalisiertes Imidazoliumsalz **77** nach *Benhamou* und *Lavigne*.^[131a]

In der praktischen Anwendung des Detektorsystems ist die Gefahr des Abriebs des Komplexes von der Papieroberfläche gegeben. Je nach Einbauart in Gasfilter könnten Stäube des Komplexes vom Träger abgelöst werden und in die Atemwege gelangen. Über die Rückgratfunktionalisierung ist jedoch auch das direkte Einfügen einer polymerisierbaren Einheit in das Komplexmolekül möglich. Eine Alkylierung der OH-Funktionalität im Molekül **77** bietet die Möglichkeit, polymerisierbare Einheiten, wie

beispielsweise Norbornen, in das Molekül einzubringen. Der fertige Metallkomplex, bzw. das funktionalisierte Azoliumsalz könnte dann direkt als Monomer mit polymerisiert und das Polymer auf dem Papierträger per Spincoating fixiert werden. Die einfache Benetzung als Abscheidungsmethode ohne Polymerisation ist zwar innerhalb kürzester Zeit realisierbar und bietet somit die Möglichkeit, synthetisch schnell auf veränderte Anforderungen zu reagieren, für eine tatsächliche Anwendung von immobilisiertem Komplex auf einer Trägeroberfläche ist die chemische Anbindung jedoch vorteilhafter.

Um einen Ausblick in diese Richtung zu bieten, wurde ein im Rückgrat einfach alkyliertes Imidazoliumsalz zum Rhodium- und zum Iridiumkomplex (**122/123**) umgesetzt.



Schema 79: Im Rückgrat einfach alkyliertes Imidazoliumsalz (links), nach dem Ausbilden eines Metall-COD-Komplexes (Mitte), sowie nach der Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid (rechts).

Die Resultate der Untersuchung der alkylierten Komplexe **122** und **123** sind zur besseren Übersicht den Kapiteln zur Komplexuntersuchung beigefügt.

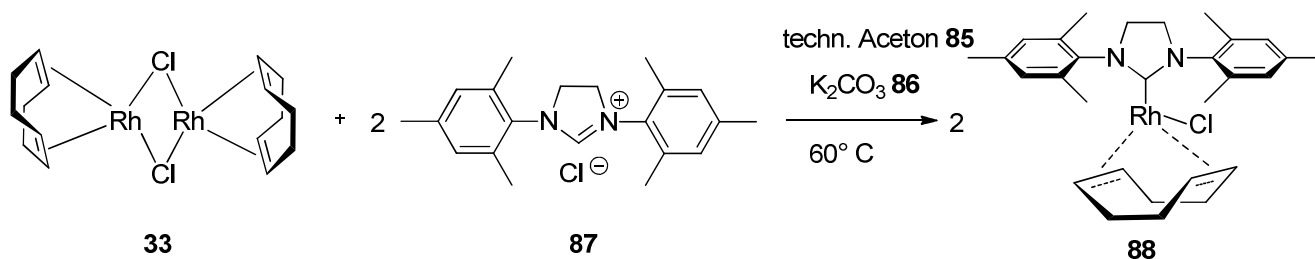
5. Zusammenfassung und Ausblick

Kohlenstoffmonoxid ist ein geruch- und geschmackloses Gas, welches schon in geringen Konzentrationen und nach kurzer Zeit zum Tod führen kann. Es entsteht durch unvollständige Verbrennungsvorgänge, beispielsweise durch Heizanlagen und Gasfeuerstätten, aber auch in schlecht ventilierten Tiefgaragen.^[7] Kohlenstoffmonoxid wirkt auf den Menschen als Atemgift. In der Lunge bindet Hämoglobin normalerweise den durch die Atmung aufgenommenen Sauerstoff, woraufhin der Transport zu Körperpartien mit geringerem Sauerstoffpartialdruck erfolgt.^{[5],[15]} In diesen Mechanismus greift CO-Gas in schwerwiegender Weise dadurch ein, dass es die Bindungsstelle am Hämoglobin besetzt, die daraufhin für die Anbindung von Sauerstoff nicht mehr zur Verfügung steht.

Die Affinität von Hämoglobin für CO ist 200-250 mal höher als seine Affinität für Sauerstoff.^[6] Sie ist damit hoch genug, dass bereits 0.1 Vol% CO in der Einatemluft zu einem Anteil von ca. 50 % an CO-besetztem Hämoglobin führen.^[9] Bereits nach kurzer Zeit treten Vergiftungserscheinungen wie Atembeschwerden, Orientierungsverlust und Brustschmerzen auf.^[17] Empfehlungen für die maximale Aufenthaltsdauer in Räumen mit einer bestimmten Konzentration an CO-Gas sind dementsprechend angepasst, beispielsweise von der WHO zu finden.^[22] Da bereits niedrige Raumkonzentrationen eine gesundheitsschädliche Wirkung haben können, ist eine schnelle Detektion von Kohlenstoffmonoxid in der Luft vor allem in Wohnhäusern unerlässlich. Hierfür wurde bereits eine Vielzahl an Bauarten von Kohlenmonoxid-Detektoren entwickelt. Beispiele sind elektrochemische Sensoren,^[28-30] metalloxidbasierte Systeme^[31-39] sowie optische und biomimetische Verfahren.^[40-52, 59]

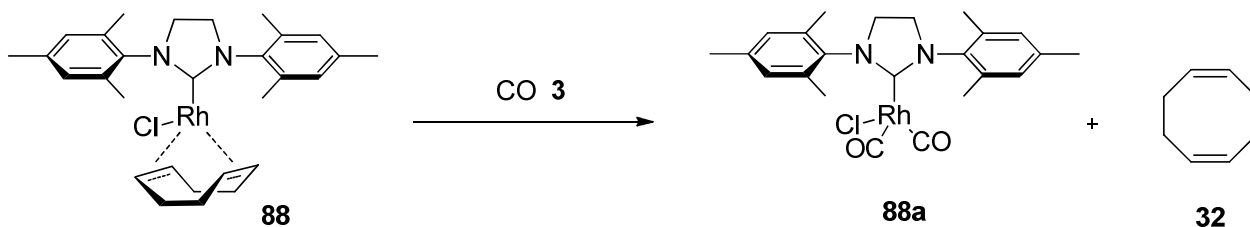
Ein bisher unbekannter Ansatz zur Detektion von Kohlenstoffmonoxid ist die chemische Übersetzung des geruch- und geschmacklosen toxischen Gases in ein über den menschlichen Geruchssinn wahrnehmbares Signal.

Rhodium- und Iridiumkomplexe der Form $[(\text{NHC})\text{MX}(\text{COD})]$, die wie in folgendem Schema gezeigt hergestellt werden, sollen als olfaktorische Sensoren für Kohlenstoffmonoxid genutzt werden.



Schema 80: Darstellung eines Rhodiumkomplexes der Form $[(\text{NHC})\text{RhCl}(\text{COD})]$.

Werden Komplexe dieser Form einer erhöhten Konzentration an Kohlenstoffmonoxid ausgesetzt, so erfolgt ein Ligandenaustausch des gebundenen Cyclooctadiens durch zwei Moleküle Kohlenstoffmonoxid (siehe folgendes Schema).



Schema 81: Freisetzung des koordinierten Cyclooctadiens aus dem Metallkomplex durch Ligandenaustausch unter CO-Atmosphäre.

Das bei dieser Reaktion freigesetzte, normalerweise nur wenig beachtete Cyclooctadien **32** besitzt jedoch eine geringe Geruchsschwelle von 0.00084 ppm,¹⁵ die in der gleichen Größenordnung wie die von Schwefelwasserstoff (0.00041 ppm) liegt und wird bei Freisetzung vom menschlichen Geruchssinn schnell wahrgenommen.^[178] Die Reaktion des Komplexes der Form [(NHC)MX(COD)] mit CO kann somit als chemische Übersetzung des geruchlosen Kohlenstoffmonoxids in das unangenehm riechende Cyclooctadien verstanden werden. Mit dieser chemischen Übersetzung ist es dem menschlichen olfaktorischen System also möglich, die Gegenwart von toxischem Kohlenstoffmonoxid zu riechen. Aufgrund des unangenehmen Geruchs wird das beschriebene Detektorkonzept als „malodorogenes System“ bezeichnet.^[220]

In literaturbekannten Umsetzungen der [(NHC)MX(COD)]-Komplexe mit CO finden diese meist in Lösung statt.^[176-177] Für ein Detektorsystem wäre jedoch die Umsetzung als Feststoff interessant. In einem Vorversuch werden somit 5 mg des [(SIMes)IrCl(COD)]-Komplexes als Feststoff in einem 10 ml Rundkolben eingewogen, luftdicht verschlossen und über ein Septum mit 2 ml CO-Gas versetzt. Über Nacht ist mittels NMR-spektrometrischer Untersuchung ein nahezu quantitativer Umsatz zum CO-Komplex nachzuweisen. Eine Umsetzung ist also auch als Feststoff gewährleistet.

Aufgrund der starken Anbindung von Kohlenstoffmonoxid als Ligand verläuft dieser Austausch irreversibel und schnell, was für die Verwendung der [(NHC)MCl(COD)]-Komplexe als Detektorsystem spricht. Weiterhin spricht die Stabilität der Verbindungen für die Verwendung dieser Übergangsmetallkomplexe. Sie sind säulenchromatographisch leicht aufzureinigen und sowohl mit angebindenem COD, als auch in der CO-Form lagerstabil über Wochen und Monate.

¹⁵ Japan Association on Odor Environment; Hiroshima Prefectural Environmental Center.

Zur weiteren Untersuchung wurden acht Rhodium- bzw. Iridium-NHC-Komplexe **88** und **110-116** nach der Methode von *Savka* und *Plenio* (Schema 80) hergestellt.^[80] Die Standardkomplexe der Form [(NHC)MCl(COD)] sind literaturbekannt und in folgender Abbildung gezeigt.

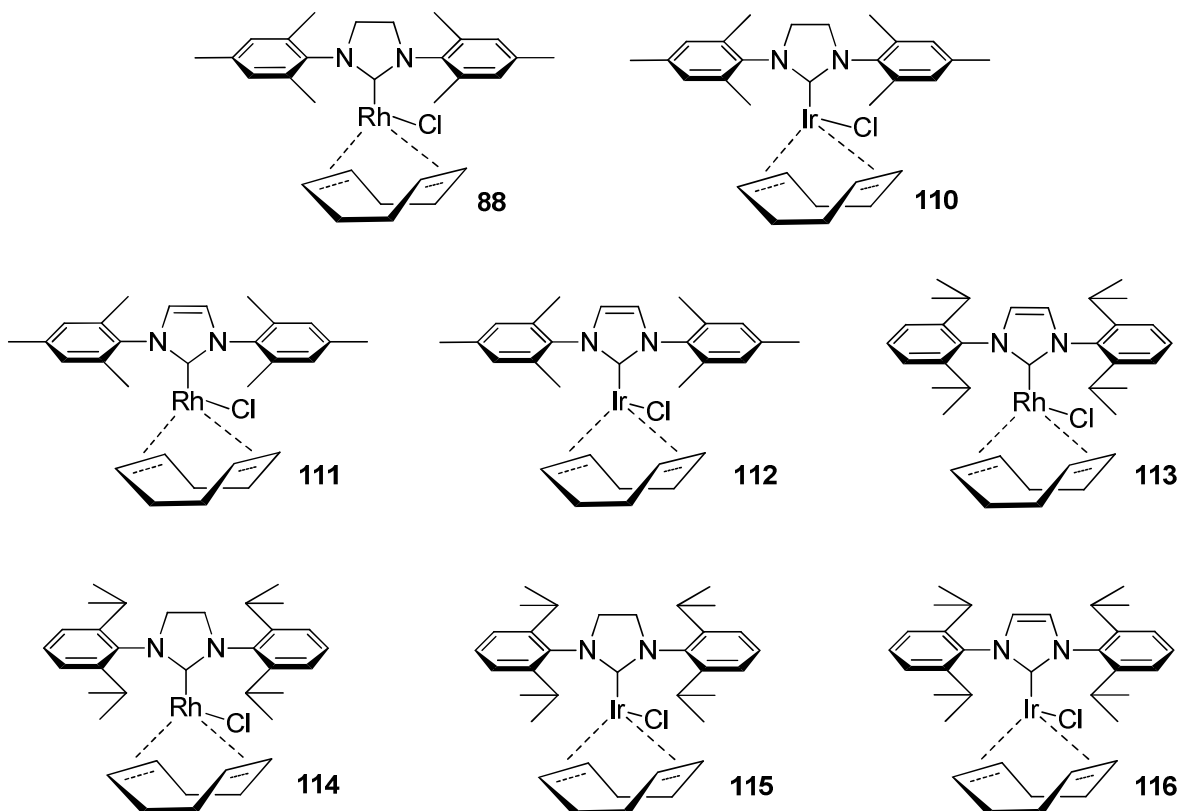


Abbildung 77: Übersicht über synthetisierte COD-Rhodium- beziehungsweise COD-Iridiumkomplexe nach Vorschrift von *Savka* und *Plenio*.^[80]

Weiterhin wurden von *Dr. Roman Savka* folgende weitere Komplexe zur Untersuchung zur Verfügung gestellt:

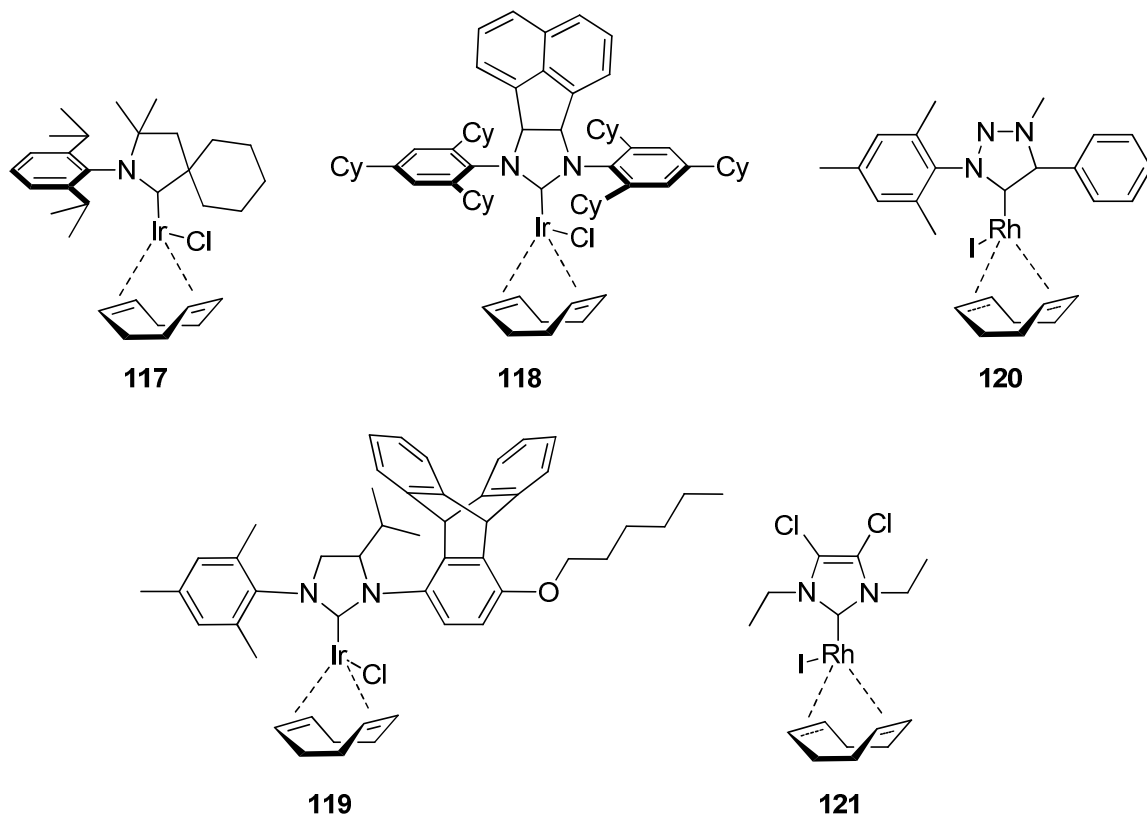


Abbildung 78: Untersuchte, ungewöhnlich substituierte Rhodium- und Iridiumkomplexe **117-121**, zur Verfügung gestellt von *Dr. Roman Savka*.

Um eine Verfälschung des Signals zu vermeiden wurde in einem Blindversuch geklärt, ob bereits die Umgebungsluft zur Freisetzung des Cyclooctadiens ausreicht. Auch in der normalen Atemluft findet sich Kohlenstoffmonoxid. Sollte dieses bereits nach kurzer Zeit zur Freisetzung von Cyclooctadien ausreichen, wäre das Sensorsystem unbrauchbar aufgrund einer hohen Fehlalarmrate. Eine Verbindung der Geruchswahrnehmung mit erhöhter, gefährlicher CO-Konzentration könnte damit nicht hergestellt werden.

Verschiedene Komplexe der Form $[(\text{NHC})\text{MCl}(\text{COD})]$ wurden auf Linters-Papier abgeschieden, für unterschiedliche Zeiträume der Raumluft ausgesetzt und olfaktorisch bewertet.

Abscheidung:

Zur besseren Verteilung wurde der Metallkomplex zunächst in Chloroform gelöst und anschließend gleichmäßig mit einer Eppendorfpipette auf Linters-Papier (Stärke 55 g/m²) aufgetragen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.



Abbildung 79: Beschichtetes Papier in einem Schnappdeckelgläschen zur Geruchswahrnehmung.

Exposition Blindproben:

Die Exposition der Blindproben fand für unterschiedliche Zeiträume (5 Minuten bis über Nacht) mit Umgebungsluft statt.

Bewertung:

Für die Bewertung wurden die Papiere nach der Raumluft-Exposition in ein Schnappdeckelgläschen überführt und mindestens 3 verschiedenen Probanden nacheinander zur olfaktorischen Bewertung zur Verfügung gestellt. Die Bewertung sollte mit „positiv“ bei festgestelltem Geruch nach COD und mit „negativ“, falls kein Geruch festgestellt werden konnte erfolgen. Sämtliche Blindproben wurden mit „negativ“ bewertet. Eine Umsetzung allein durch Raumluft innerhalb der untersuchten Zeit konnte somit ausgeschlossen werden.

Für die olfaktorische Untersuchung mit CO-Exposition wurde zunächst das exakt gleiche Vorgehen bei der Abscheidung der Komplexe auf Linters-Papier gewählt.

Exposition:

Die beschichteten Papiere wurden für unterschiedliche Zeitspannen verschiedenen Konzentrationen an Kohlenstoffmonoxid ausgesetzt. Anschließend wurden die Papiere in Schnappdeckelgläschen überführt und olfaktorisch von 5-8 Personen untersucht. Jeder Komplex wurde mindestens dreimal zu verschiedenen Zeitpunkten den Probanden zur Untersuchung vorgelegt.^[220]

Bereits bei kleinen Beladungen von $9.1 \cdot 10^{-7}$ mol an Komplex (ca. 0.5 mg, je nach Verbindung) auf 2x2 cm Linters-Papier konnten nach kurzer Einwirkung von Kohlenstoffmonoxid starke Geruchsentwicklungen festgestellt werden. Auch wenn mittels Geruchsbildung keine Differenzierung

der (NHC)-Metallkomplexe untereinander möglich ist, ist jedoch eine immense Geruchssteigerung gegenüber den verwendeten Dimeren $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ zu erkennen.

Es konnte somit nachgewiesen werden, dass NHC-Liganden einen positiven Einfluss auf die Geruchsbildung, also folglich auf die Freisetzung des Cyclooctadiens haben. Die geruchlosen, mit Komplex beschichteten Papierstreifen verströmten bereits nach kurzer CO-Einwirkzeit von wenigen Minuten einen gut wahrnehmbaren, charakteristischen Geruch. Die Idee, Komplexe der Form $[(\text{NHC})\text{MX}(\text{COD})]$ zum olfaktorischen Nachweis für Kohlenstoffmonoxid zu verwenden, funktionierte. Neben diesem qualitativen Nachweis der Funktionalität des Ligandenaustausches sollte auch eine Quantifizierung möglich sein.

Dies wurde mit Hilfe weiterführender Untersuchungen, speziell mit Hilfe von NMR und MS erreicht. Für die weiterführenden Untersuchungen wurden außerdem folgende Komplexe synthetisiert und mit berücksichtigt:

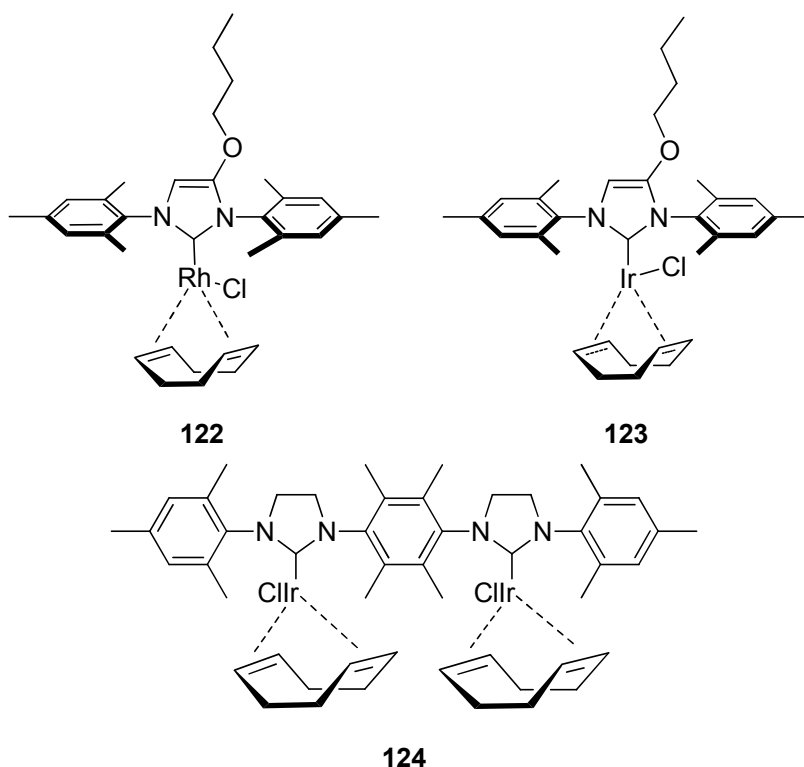


Abbildung 80: Weitere untersuchte Komplexe 122-124.

NMR-Untersuchungen:

Für die NMR-Untersuchungen wurden zunächst von jedem untersuchten Komplex ein reines $[(\text{NHC})\text{MX}(\text{COD})]$ -Spektrum, sowie ein reines $[(\text{NHC})\text{MX}(\text{CO})_2]$ -Spektrum aufgenommen und die

Signale zugeordnet. Anschließend wurden die [(NHC)MX(COD)]-Komplexe für 4, bzw. 12 Stunden einer CO/Luft-Atmosphäre einer festen Zusammensetzung ausgesetzt.

Exposition:

Für die durchgeführten NMR-Messungen wurden jeweils $6 \cdot 10^{-6}$ mol an Komplex in Wägeschälchen auf einer Lochplatte in einem Exikkator 4800 ppm an Kohlenmonoxid ausgesetzt (Exikkatorvolumen 6.5 Liter, Kohlenstoffmonoxid: 31.2 ml). Die Gasphase wurde unter Verwendung mehrerer Rührfische in Bewegung gehalten. Die Exposition erfolgte einerseits über 4, andererseits über 12 Stunden.

Nach Ablauf der Zeit wurde der jeweilige Komplex in deuteriertem Lösungsmittel gelöst und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Jede Messung wurde mindestens dreimal wiederholt und die Umsätze gemittelt. Im erhaltenen NMR-Spektrum liegen die Spektrensätze des [(NHC)MX(COD)]- und des [(NHC)MX(CO)₂]-Komplexes nebeneinander vor (siehe folgende Abbildung).

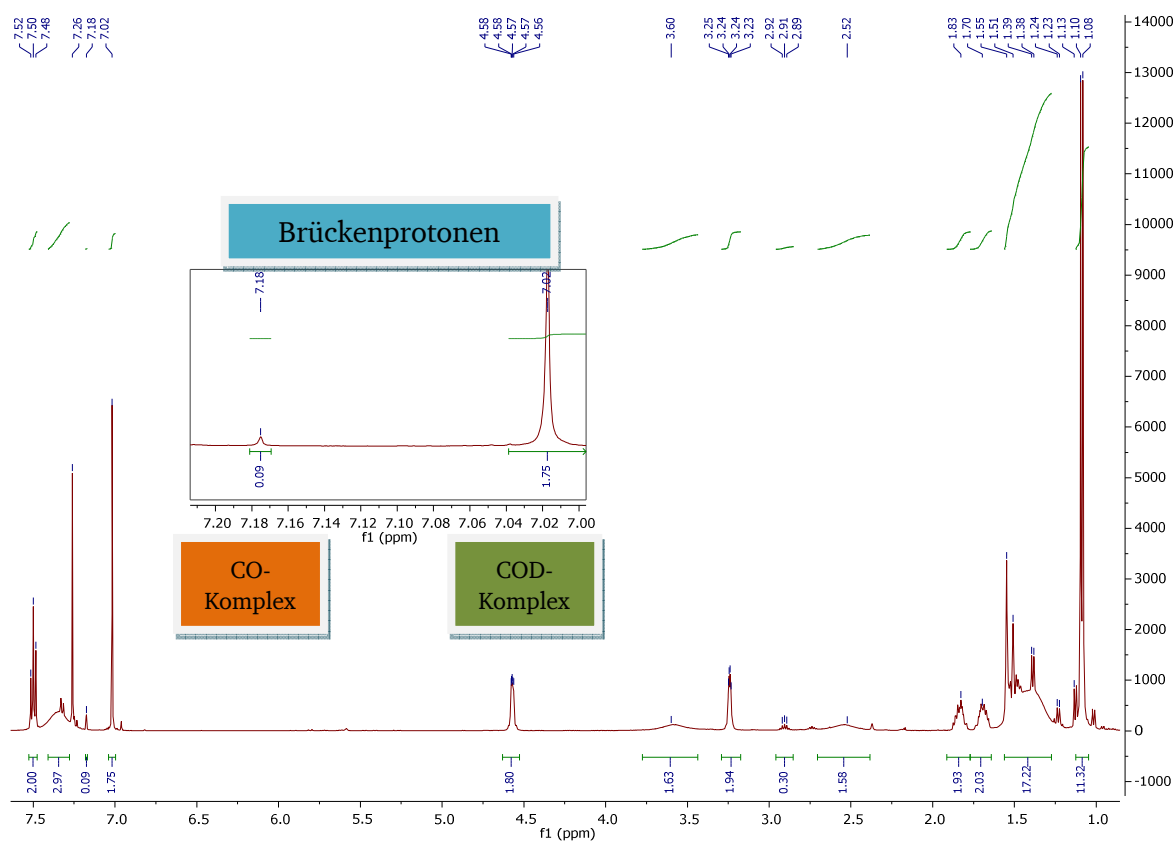


Abbildung 81: ¹H-NMR-Spektrum des [(Pr)RhCl(COD)]-Komplexes **113** nach 4 Stunden in einer Atmosphäre von 4800 ppm an Kohlenstoffmonoxid.

Bewertung:

Für eine Umsatzverfolgung mittels NMR-Spektroskopie ist zu bedenken, dass bei unvollständigem Umsatz eine Mischung aus COD- und CO-Komplex vorliegt. Die Umsatzberechnung erfolgt nach der Formel:

$$U = \frac{I(\text{CO})}{I(\text{COD}) + I(\text{CO})} * 100 \% [\pm 3 \%]$$

Mit: $I(\text{CO})$ = Integral des ausgewählten Signals im CO-Spektrum des Komplexes
 $I(\text{COD})$ = Integral des Entsprechenden Signals im COD-Spektrum des Komplexes
U = Umsatz in Prozent

Der Umsatz vom COD- zum CO-Metallkomplex konnte somit durch Integralvergleiche in den NMR-Spektren ermittelt werden. Es sind große Unterschiede in den Umsätzen der Komplexe zu erkennen. Als Trend kristallisiert sich heraus, dass Iridiumkomplexe gegenüber Rhodiumkomplexen mit gleichen NHC-Liganden einen höheren Umsatz generieren. Ein Vergleich der Metallkomplexe untereinander bzgl. der Anwendbarkeit als Sensor ist somit möglich.^[220]

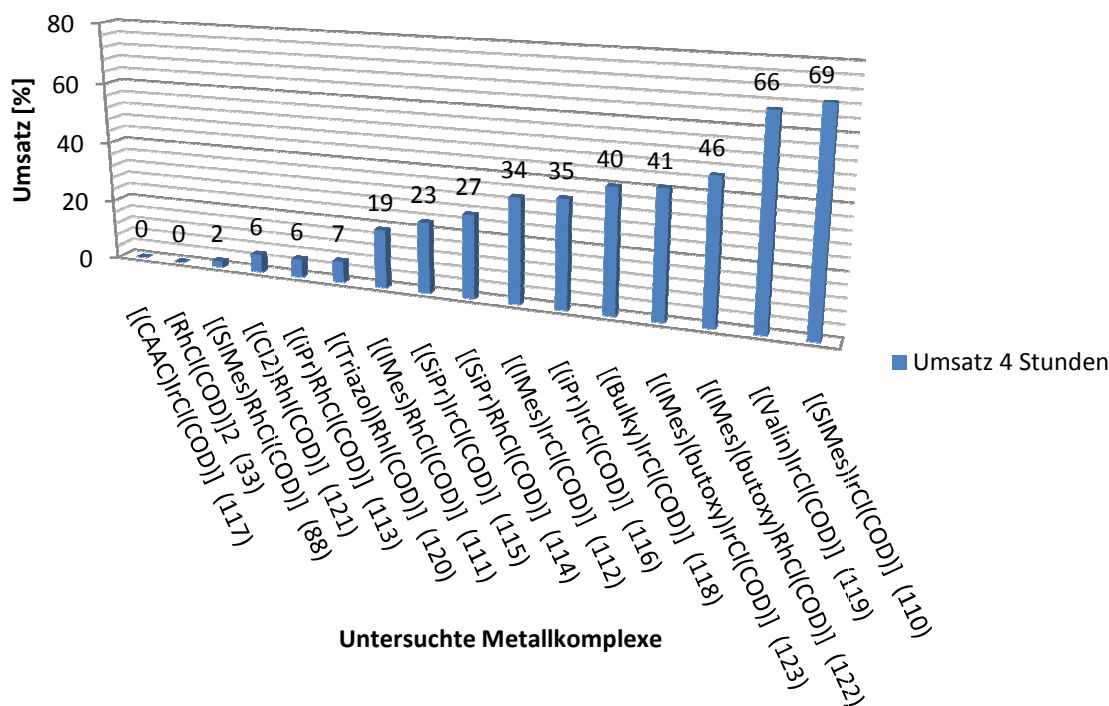


Abbildung 82: Umsatzverfolgung mittels NMR-Spektrometrie innerhalb von 4 Stunden (4800 ppm CO).

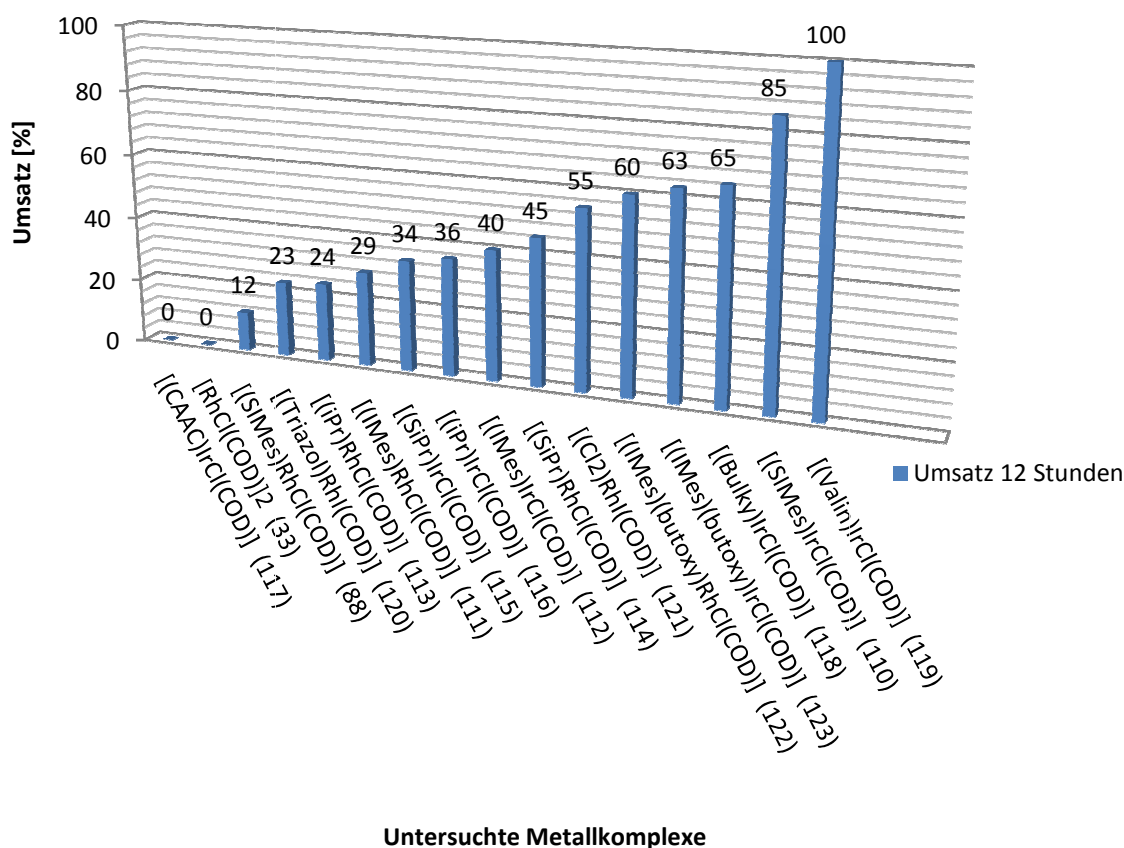


Abbildung 83: Umsatzverfolgung mittels NMR-Spektrometrie innerhalb von 12 Stunden (4800 ppm CO).

Doch nicht nur der Austausch des Zentralmetalls von Rhodium nach Iridium resultiert in unterschiedlichen Umsätzen. Auch bei Variation des NHC-Liganden können unterschiedliche Geschwindigkeiten in der Freisetzung von COD festgestellt werden.

Nach dem erfolgreichen Umsatzvergleich der Metallkomplexe mit unterschiedlichen NHC-Liganden per NMR-Spektroskopie wurde versucht, das direkte olfaktorische Signal, das freigesetzte Cyclooctadien, zu verfolgen. Mittels Massenspektrometrie wurde die Freisetzung des Cyclooctadiens in Echtzeit verfolgt und somit der Umsatz vom COD- zum CO-Komplex detektiert.

Exposition und Messung:

Die Exposition der Metallkomplexe zur Untersuchung mittels MS erfolgt in Echtzeit.

Mit $7.2 \cdot 10^{-6}$ mol an Komplex beladenes Papier wird in einen Zweihalskolben überführt. Dieser wird über einen speziell angefertigten Metall-Lochstopfen am Massenspektrometer angeschlossen. Der zweite Kolbenhals wird mit einem Hahn verschlossen. Es wird ein Nullscan mit dem Massenspektrometer durchgeführt. Anschließend werden mit einer Spritze 5 ml Kohlenstoffmonoxid in den an der Messapparatur angebrachten Kolben überführt, sodass eine CO-Atmosphäre von

100.000 ppm vorherrscht. Alle 5 Minuten werden Messungen gestartet, 5 Scans aufgenommen und gemittelt. Diese Methode wird für ca. eine Stunde, bzw. bis zum Erreichen des Plateaus der Freisetzung von Cyclooctadien durchgeführt. Nach jeder Messung, d. h. nach jeweils 5 Minuten, wird der Hahn am Zweihalskolben um 180° gedreht. Dies sorgt für eine gleichbleibende Atmosphäre über die Vielzahl an Messungen hinweg.

Um eine Quantifizierung der COD-Freisetzung zu gewährleisten wird im Massenspektrum der Argonpeak (Luft) mit berücksichtigt und als Bezugswert herangezogen. In trockener Luft herrscht ein Argonanteil von 0.934 %. Das entspricht 9340 ppm.^[196] Nach jedem Messdurchlauf werden die Daten von % in ppm über den Argonpeak (bei 40 m/z) umgerechnet und in ein Volumenanteil-Zeit-Diagramm übertragen. Hierfür wird das Argonsignal auf einen Relativwert von 100 gesetzt. Zur Auswertung wird das Signal von 54 m/z verwendet, was exakt dem halben Wert des Molekülionenpeaks von 108 m/z entspricht.

Für die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden die Rhodium- und Iridiumkomplexe aus Abbildung 77 verwendet. Folgende Abbildung fasst die Freisetzung des Cyclooctadiens über die Zeit für die verschiedenen Komplexe zusammen.

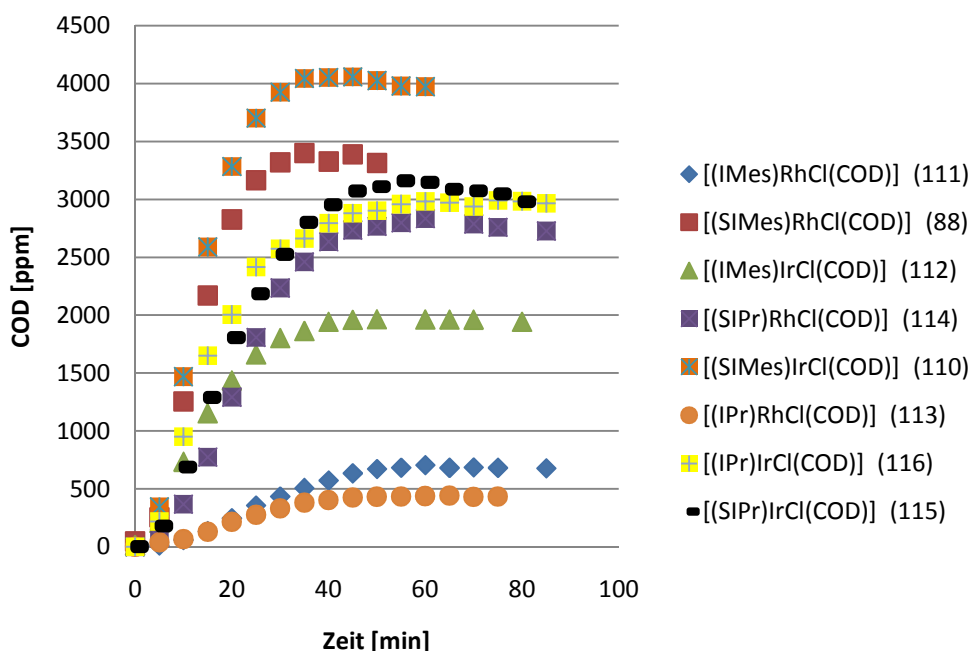


Abbildung 84: Verläufe der Freisetzung von COD für die verschiedenen Metallkomplexe.

Unterschiede, sowohl in der Signalintensität als auch in der Geschwindigkeit des Umsatzes, wurden festgestellt und Trends innerhalb der untersuchten Komplexe aufgestellt. Aufgrund der

unterschiedlichen Transportvorgänge in der massenspektrometrischen Untersuchung, können die Ergebnisse nicht direkt mit denen der NMR-Spektrometrie verglichen werden. Zur Detektion des COD-Signals in der MS-Untersuchung müssen folgende Vorgänge durchlaufen werden:

- 1) Diffusion des CO-Gases zum Metallkomplex incl. Diffusion in die Poren
- 2) Reaktion des Gases mit dem Metallkomplex, Ligandenaustausch
- 3) Übergang eines Teils des CODs in die Gasphase (Siedepunkt 150 °C)
- 4) Ein Teil des freigesetzten CODs muss aus den Poren ausdiffundieren
- 5) Durchmischung der Gasphase und Diffusion des COD zum Detektor

Bei der NMR-Untersuchung hingegen sind lediglich die Punkte 1 und 2 relevant. Zusammenfassend kann jedoch auch in der MS-Untersuchung ein Trend zum besseren Umsatz von Iridiumkomplexen mit der Zeit festgestellt werden.

Fazit:

Generell zeigen Iridiumkomplexe einen höheren Umsatz pro Zeit wie die vergleichbaren Rhodiumkomplexe. Dieser Trend zeigt sich sowohl in der NMR- wie auch in der massenspektrometrischen Untersuchung. Es konnte außerdem festgestellt werden, dass die elektronische und die sterische Struktur des verwendeten Liganden am Übergangsmetallkomplex für die Umsatzgeschwindigkeit eine große Rolle spielt. So konnte beispielsweise der CAAC-Komplex in der NMR-spektroskopischen Untersuchung keinerlei Umsatz generieren. Dies liegt jedoch nicht am unsymmetrischen Aufbau des Liganden, denn der valinartige, wie auch der Triazol-Iridiumkomplex generieren moderate bis sehr gute Umsätze. In einer Studie von 2008 haben *Nolan et al.* bereits sterische und elektronische Einflüsse von NHC-Liganden betrachtet.^[221] Es wurde die Donorfähigkeit der NHC-Liganden über die Untersuchung der Streckschwingung der Carbonylgruppen im [(NHC)IrCl(CO)₂]-Komplex untersucht. In dieser Studie wurde der Einfluss von NHC-Liganden eher auf sterische als auf elektronische Eigenschaften zurückgeführt. Weiterhin wurde erklärt, dass eine Veränderung im Imidazolring selbst den größten Einfluss zu haben scheint.

Veränderte Donor/Akzeptor-Eigenschaften des NHC-Liganden wirken sich direkt über das Zentralmetall auf das angebundene COD aus. Ein starker σ -Donor als NHC-Ligand könnte die π -Rückbindung zum COD verstärken. Eine starke π -Rückbindung vom Metall zum COD verstärkt dessen Anbindung. Eine gute COD-Anbindung stabilisiert die Komplexe, erschwert jedoch auch die Freisetzung des COD. Weiterhin trägt zur Komplexstabilisierung bei, dass es sich bei COD um einen zweizähligen Liganden handelt.

Bei der Betrachtung des Sensorsystems auf Basis von [(NHC)RX(COD)]-Komplexen ist also eine gewisse Komplexstabilität erwünscht, um ein grundloses Freisetzen des Geruchsträgers COD auch ohne Anwesenheit von CO-Gas zu vermeiden. Auch um eine Anwendung in der Praxis zu ermöglichen ist eine Grundstabilität der Komplexe unabdingbar.

Im Gegensatz dazu ist es für ein schnelles Ansprechverhalten des Systems auf CO-Gas nötig, die Freisetzung des COD in möglichst kurzer Zeit zu gewährleisten. Dies geht umso besser, je schlechter das Bindungsverhältnis des Zentralmetalls zum koordinierten COD ist. Aufgrund der Vielzahl an untersuchten NHC-Liganden und der durchweg gegebenen Stabilität der Metallkomplexe unter Einwirkung von Umgebungsluft kann zusammenfassend gesagt werden, dass trotz unterschiedlich schneller COD-Freisetzung und Umsatzraten unter Einfluss von Kohlenstoffmonoxid alle untersuchten, NHC-tragenden Rhodium- und Iridiumkomplexe zur Anwendung im malodorogenen Sensorsystem geeignet erscheinen.

In meinen Untersuchungen ist weiterhin zu erkennen, dass die NCN-Einheit im *N*-heterozyklischen Carbenliganden erforderlich ist. So zeigen weder das Dimer [RhCl(COD)]₂ **33**, noch der Komplex mit CAAC **117** in den Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie Umsatz. Eine Abweichung in der Substitution der Stickstoffatome im Ring von Phenylderivaten hin zu Alkylresten (**121**) scheint keinen signifikanten negativen Einfluss zu haben. Auch das Einbringen größerer Arylsysteme wie beispielsweise in den Komplexen **118** und **119** scheint eher einen positiven Effekt auf die Umsatzgenerierung zu haben.

Es lässt sich somit festlegen, dass die Wahl des geeigneten NHC-Liganden essentiell für die Wirksamkeit des malodorogenen Sensorsystems ist. In Schema 80 ist die Synthese der Metallkomplexe der Form [(NHC)MX(COD)] ausgehend von einem Azoliumsalz gezeigt. Um die Anzahl der zur Verfügung stehenden Metallkomplexe zu erhöhen, müssen dementsprechend verschieden substituierte Imidazolium- und Imidazoliniumsalze synthetisiert werden. Bereits in einem früheren Stadium meiner Arbeit wurde die Stoffklasse der Imidazolidine zur Verwendung bei Funktionalisierungsreaktionen erkannt und im Rahmen dieser Arbeit weiter verfolgt. Es konnten verschiedene Imidazolidine mit unterschiedlichsten funktionellen Gruppen synthetisiert und zum Azoliumsalz oxidiert werden. Somit sind bis dato unzugängliche funktionelle Gruppen im Imidazoliniumsalz nun zugänglich.^[117] Es konnte gezeigt werden, dass sowohl 1-(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)-3-(2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin **182** als auch 1,3-Bis(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin **196**^[81b] potenzielle Vorstufen für funktionalisierte NHC-Liganden darstellen.

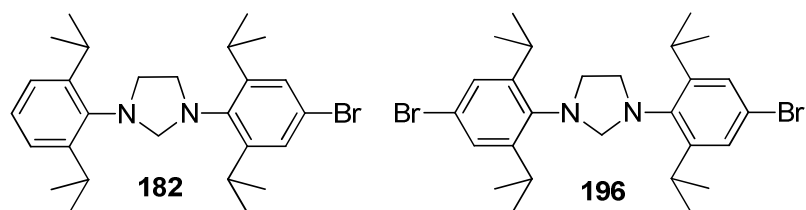


Abbildung 85: Bromsubstituierte Imidazolidine **182** und **196** als potenzielle Vorstufen einer Vielzahl funktionalisierter Azoliumsalze.^{[81b],[117]}

Imidazolidine sind stabil unter starken basischen Bedingungen. Ein Br/Li-Austausch erlaubt ein Einbringen verschiedenster Elektrophile und führt zu NHC-Liganden, welche durch bisher bekannte Synthesemöglichkeiten nur schwer darzustellen sind. Über Pd-katalysierte Kreuzkupplungen am Halogen lassen sich ethynylierte und arylierte Produkte in sehr guter Ausbeute herstellen. Die ins Imidazoliniumsalz eingebrachte Vinylgruppe bietet Potenzial, das Salz bzw. den fertigen Übergangsmetallkomplex in einem Copolymer als Monomer einzusetzen und somit eine spätere Oberflächenanbindung zu ermöglichen. Um eine Quervernetzung im Polymer zu vermeiden, ist eine unsymmetrische Substitution erstrebenswert. Die erfassten Möglichkeiten zur Substitution von Imidazolidinen bieten Zugang zu neuen Routen zur Darstellung substituierter NHC-Metallkomplexe.

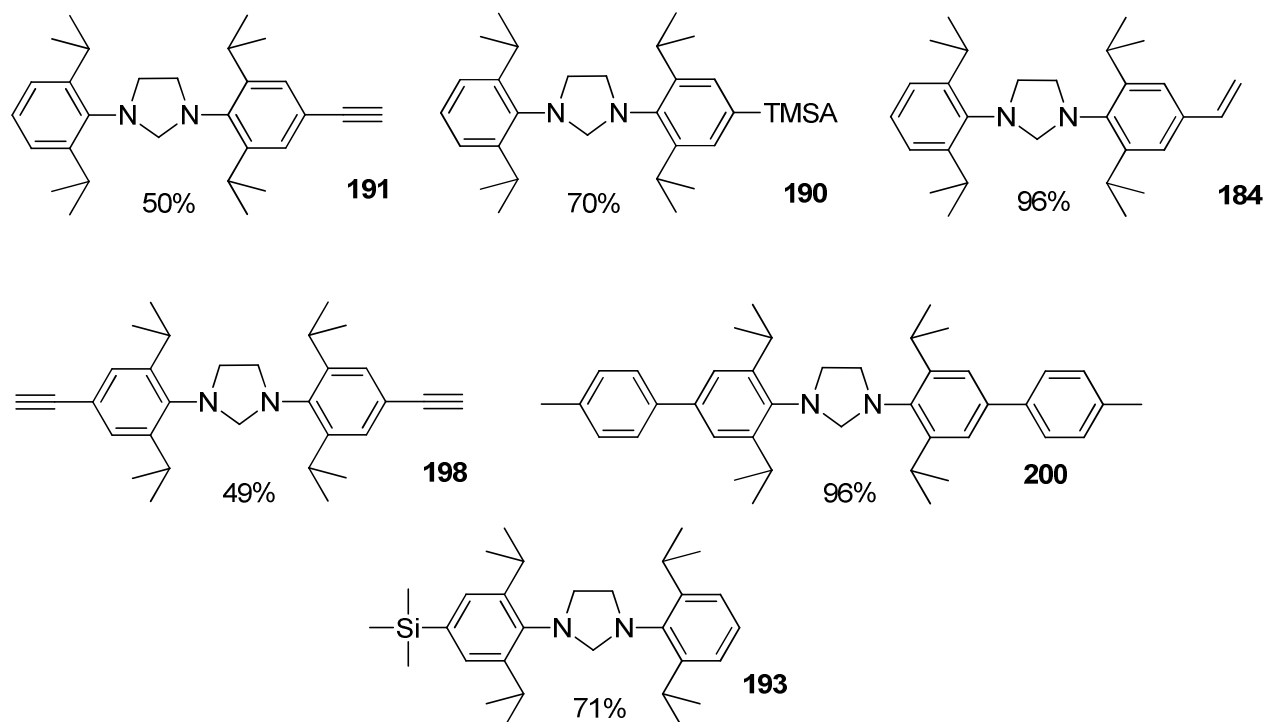


Abbildung 86: Synthetisierte Imidazolidine. Die Ausbeuten beziehen sich auf die Synthese ausgehend von den halogensubstituierten Vorstufen **182** und **196**.

Es lässt sich zusammenfassen, dass im Rahmen meiner Arbeit die Grundlagen für den Aufbau eines sehr einfachen und kostengünstigen CO-Detektors geschaffen wurden. Dieser ist in seiner Größe und Form sehr anpassungsfähig und arbeitet effizient, auch im sub-toxischen ppm-Bereich von Kohlenstoffmonoxid. Das Vorhandensein von CO kann nun über den menschlichen Geruchssinn wahrgenommen werden.

Als Einsatzgebiet für die auf Papier abgeschiedenen Metallkomplexe zum Nachweis von Kohlenstoffmonoxid bietet sich der Einbau in Gasmasken an. Hier wäre es denkbar, in diese eine Filterschicht, bestehend aus den Komplexen der Form $[(\text{NHC})\text{MX}(\text{COD})]$ ($\text{M}=\text{Ir}, \text{Rh}$) einzubringen. Bei Filterdurchbruch würde CO-Gas in Kontakt mit der Filterschicht treten und durch den Ligandenaustausch innerhalb kürzester Zeit COD freisetzen, sodass dessen Geruch für den Träger sofort wahrnehmbar wird.

Um die Gefahr des Abriebs von der Trägeroberfläche zu minimieren wären es denkbar, die Komplexe chemisch an das Trägermaterial anzubinden. Dies kann beispielsweise mittels funktioneller Gruppen realisiert werden. Eine weitere Möglichkeit wäre die Ausbildung eines polymeren Sensors, bei dem die Übergangsmetallkomplexe durch Polymerisation am NHC fest eingebunden werden und nicht der Gefahr des Abriebs ausgesetzt sind. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet sollten die Kombination von polymerisierbaren Einheiten am NHC-Liganden des Metallkomplexes mit der Ligandenaustauschreaktion von COD mit CO zum Ziel haben. Weiterhin muss evaluiert werden, ob die Sensoreigenschaften der Metallkomplexe auch im Polymer gegeben sind.

6. Experimenteller Teil

Alle verwendeten Chemikalien stammen von verschiedenen Firmen und Lieferanten und wurden, wenn nicht anders angemerkt, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Alle Reaktionen, die eine Schutzgasatmosphäre erfordern, wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Alle organischen Lösungsmittel wurden der Laborpraxis entsprechend getrocknet.

^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern der NMR-Serviceabteilung der TU Darmstadt *Bruker DRX 500* bei 500 MHz (^1H) und 126 MHz (^{13}C) beziehungsweise mittels *Bruker DRX 300* bei 300 MHz (^1H) und 75 MHz (^{13}C) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben und auf die Referenz Tetramethylsilan (^1H -, ^{13}C -NMR = 0 ppm) bezogen. Für die Dünnschichtchromatographie wurden Silica – Gel – Aluminiumplatten (60 F 254 (0.2 mm)) der Firma *Merck* verwendet. Für die präparative Chromatographie wurde Silica Gel der Firma *Merck* (silica gel 60 0.063-0.2 mesh) verwendet.

Die Raman-spektroskopischen Untersuchungen, sowie die zugehörigen bildgebenden Methoden wurden mit einem konfokalen Raman-Mikroskop (*WiTec alpha 300R*, Ulm, Deutschland) durch den Arbeitskreis von Prof. Dr. *Stark* (Materialwissenschaften) vorgenommen. Für die Aufnahme der optischen Bilder wurde eine Hg-Dampflampe verwendet. Die Fokussierung mit 20- oder 50-fachem Objektiv geschah durch *Nikon*, 20x / 0.40 oder *Nikon* 50x / 0.80. Die Anregung für die Raman-Spektren wurde mit einem Nd-YAG-Feststofflaser durchgeführt (Wellenlänge 532 nm, Leistung 1 mW). Als Detektor diente eine CCD-Kamera (1024x256 Pixel), die auf $-55\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt wurde. Alle Raman-Spektren wurden mit einem 600er Gitter (600L/mm) gemessen, was einer spektralen Auflösung von circa $3.7\text{ }\mu\text{m}$ entspricht. Die Probe befand sich auf einem in x- und y-Richtung bewegbaren Tisch. Die COD-Spektren wurden über 10 Einzelspektren zu je 0.5 s gemittelt, woraus eine Integrationszeit von 5 s resultiert. Die CO-Spektren wurden über 10 Einzelspektren zu je 10 s gemittelt, woraus eine Integrationszeit von 100 s resultiert.

Die massenspektrometrischen Analysen wurden von der Serviceabteilung der TU Darmstadt an einem *Finnigan MAT95* Massenspektrometer als Sektorfeldmessung vorgenommen. Die Messung erfolgt unter Elektronenstoßionisation (EI), wenn nicht anders gekennzeichnet bei einem Messvakuum von $6 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Die infrarotspektrometrischen Untersuchungen wurden an einem *Nicolet 6700 FT-IR* Infrarotspektrometer der Firma *Thermo Scientific* durchgeführt. Die Messung erfolgte mittels ATR unter Verwendung eines *Smart Performer* Messkopfes und eines Germaniumkristalls (Ge1044).

Für die UV-Vis – Spektren wurde ein SPECORD s 600 Spektrometer der Firma *Analytik Jena*, bzw. ein Spektrometer der Firma *J&M* unter Verwendung einer LDH Lampe und eines TIDAS CCD UV-NIR Detektors von *J&M Analytik AG* genutzt.

Die Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop, sowie die durchgeführten EDX-Aufnahmen wurden von Frau *Ulrike Kunz*, FG Physikalische Metallkunde aus dem Fachbereich Materialwissenschaft durchgeführt. Es wurde ein REM (DSM 962) der Firma *Zeiss* verwendet, mit einem SE, BSE und EDX Detektor. Die Messungen wurden bei 15 kV mit einem Arbeitsabstand von 14 mm bei verschiedenen Vergrößerungen durchgeführt. Die Aufnahmen der Au besputterten Proben erfolgten mit SE & BSE Kontrast. Die EDX-Spektren wurden bei 15 kV und einem Arbeitsabstand von 15 mm durchgeführt.

Die im experimentellen Teil aufgeführten Imidazolidine, inklusive der zugehörigen Imidazoliniumsalze wurden in der anfangs erwähnten Veröffentlichung von *Egert* und *Plenio* vorgestellt.^[117]

6.1. Literaturbekannte Synthesvorschrift zur Darstellung von Rhodium- und Iridium-COD-Komplexen aus Azoliumsalzen nach *Savka* und *Plenio* Variante 1,^[80] sowie Variante 2^[222]

Variante 1: In einem Rundkoben werden 1 Äquivalent Azoliumchlorid, 5 Äquivalente Kaliumcarbonat und 0.6 Äquivalente Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)/iridium(I)-Dimer in technischem Aceton suspendiert. Der Kolben wird fest verschlossen und über Nacht auf 60 °C erhitzt. Die Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mittels einer kurze Säule aus Silica Gel (Laufmittelgemisch Cyclohexan/Essigester 6:1) säulenchromatographisch aufgereinigt. Variante 2: 2 Äquivalente des jeweiligen Azoliumsalzes werden unter Schutzgas in trockenem THF bei Raumtemperatur suspendiert. 2 Äquivalente Natrium-*tert*-Pentoxid werden zugegeben und die Reaktionsmischung für 15 Minuten auf Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 1 Äquivalent Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)/iridium(I)-Dimer versetzt und bei Raumtemperatur für mindestens eine Stunde weiter gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC überprüft. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyclohexan/Essigester 6:1).

6.2. Durchführung der IR-Messungen

Das vom Arbeitskreis um Herrn Prof. Dr. *Biesalski* zur Verfügung gestellte Papier der Stärke 55 g/m² wird in Quadrate 2x2 cm geschnitten. Diese werden jeweils auf einer Seite mit einem Punkt markiert. Die andere Seite wird mit Komplex beschichtet. Eine Stammlösung des [(SImes)RhCl(COD)]-

Komplexes in Chloroform, mit der Konzentration $c=0.288 \text{ mol/l}$, wird angesetzt. Dafür werden 16 mg Komplex in 100 μl Chloroform gelöst. 25 μl der Lösung werden mittels Eppendorfpipette auf die nicht markierte Seite eines 2x2 cm Papiers aufgetragen. Das beschichtete Papier wird in einen Schlenkkolben überführt und das verbliebene Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Auf einem 2x2 cm Papier sind $7.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ an Komplex aufgetragen.

Ein nach dieser Vorgehensweise präpariertes Papier wird einer vollständigen CO-Gasatmosphäre für eine Stunde ausgesetzt um einen vollständigen Umsatz zum CO-Komplex zu generieren. Mittels IR-Messung werden die beiden Schwingungsbanden der Carbonylgruppen bei 2074 und 1989 Wellenzahlen identifiziert. Ein weiteres, beschichtetes Papier wird in einen 4 l Kolben überführt und dieser mit einem Septum verschlossen. Das Gesamtvolumen des Kolbens wurde zuvor auf 4.3 Liter ermittelt. Über das Septum werden mit Hilfe einer Spritze 4.3 ml an Kohlenstoffmonoxid in den Kolben gegeben. Das Papier wird durch leichtes Schwenken des Kolbens in Bewegung gehalten und die Gasphase somit bestmöglich durchmischt (pseudo 1. Ordnung, 1000 ppm CO-Gas). Nach 5 Minuten wird die Gasphase unter vermindertem Druck entfernt, der Kolben belüftet und das Papier entnommen. Es wird mit der beschichteten Seite nach unten auf den Kristall des IR-Messgerätes gelegt und der Stempel des Messkopfes genau auf dem markierten Punkt festgedreht. Eine dreifache IR-Messung wird durchgeführt. Im Transmissionsmodus werden die Intensitäten der CO-Schwingungsbanden ermittelt. Sowohl für 2074, als auch für 1989 cm^{-1} werden die Werte der Dreifachmessung gemittelt. Nach erfolgter IR-Messung wird das Papier vom Messkopf genommen, wiederum in den 4 l Rundkolben überführt und für weitere 5 Minuten einer Atmosphäre an 1000 ppm CO-Gas ausgesetzt. Nach der beschriebenen Methode wird nach Ablauf der Reaktionszeit das Papier erneut unter den IR-Messkopf gelegt und der Stempel exakt an der gleichen Stelle wie zuvor bei der ersten Messung justiert (Punktmarkierung). Nach der beschriebenen Vorgehensweise wird nun ein Zuwachs der Integrale der Carbonyl-Schwingungsbanden erkannt und ausgewertet. Eine dritte Messung erfolgt nach dem beschriebenen Schema mit einer Einwirkzeit des Kohlenstoffmonoxids für weitere 10 Minuten, sodass die verwendete Probe eine Gesamtreaktionsdauer in Kohlenstoffmonoxid von 20 Minuten aufweist.

6.3. Durchführung der NMR-Messungen

Die Vorbereitungen zur NMR-Messung werden in einem Exikkator mit einem ermittelten Volumen von 6.5 Liter, platziert auf einem Magnetrührer, durchgeführt. Am Boden des Exikkators wird ein großer Rührfisch platziert, ebenso wie in einem Glasschälchen auf der Lochplatte des Exikkators. Diese sollen für eine möglichst gleichmäßige Durchmischung der Gasatmosphäre sorgen. Die NMR-Experimente

werden unter 4800 ppm Kohlenmonoxid durchgeführt, was einem Volumen von 31.2 ml bezogen auf das Exikkatorvolumen entspricht.

In Wägeschälchen werden jeweils $6 \cdot 10^{-6}$ mol Komplex abgewogen und auf der Lochplatte des Exikkators platziert. Es finden bis zu fünf Wägeschälchen mit unterschiedlichen Komplexen pro Messung auf der Lochplatte Platz (Pseudo 1. Ordnung). Der Exikkator wird verschlossen, auf dem Magnetprüher platziert und dieser gestartet. Der obere Ausgang des Exikkators ist mit einem Hahn verschlossen. Mit Hilfe einer Spritze werden 31.2 ml Kohlenstoffmonoxid über den Hahn in den Exikkator überführt. Hierbei ist darauf zu achten, eine entsprechend lange Kanüle zu verwenden. Das Gas wird in den oberen Gasraum eingeleitet und kein auf dem Wägeschälchen platzierter Komplex direkt mit CO-Gas versetzt. Eine gleichmäßige Verteilung im Gasraum ist für eine spätere Vergleichbarkeit der Umsätze der Komplexe vonnöten. Der Hahn am Exikkator wird verschlossen und die Zeitmessung für 4, bzw. 12 Stunden gestartet.

Nach Ablauf der Zeit wird jeder Komplex separat in deuteriertem Lösungsmittel gelöst und mittels NMR-Spektrometrie vermessen. Anhand der zuvor gemessenen Spektren der reinen COD-, bzw. CO-Komplexe können die Signale auch im gemischten Spektrum exakt zugeordnet werden. Die NMR-Experimente werden für jeden Komplex mindestens dreimal wiederholt und ausgewertet.

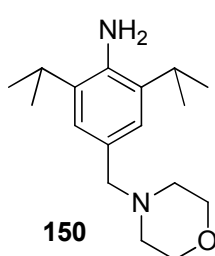
6.4. Durchführung der massenspektrometrischen Messungen

Für die massenspektrometrische Untersuchung wird erneut auf die Verwendung von Papier als Trägermaterial zurückgegriffen. Aus den jeweiligen COD-Komplexen wird eine Stammlösung in Chloroform mit einer Konzentration von $c=0.288$ mol/l hergestellt. 25 μ l dieser Lösung werden auf ein 2x2 cm Quadrat des Papiers mit der Stärke 55 g/m² aufgetragen. Dieses wird in einen Schlenk Kolben überführt und das verbleibende Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das nun mit $7.2 \cdot 10^{-6}$ mol an Komplex beladene Papier wird in einen 25 ml Zweihalskolben überführt. Dieser wird über einen speziell angefertigten Metall-Lochstopfen am Massenspektrometer angeschlossen. Der zweite Kolbenhals wird mit einem Hahn verschlossen. Es wird ein Nullscan mit dem Massenspektrometer durchgeführt. Anschließend werden mit einer Spritze 5 ml Kohlenstoffmonoxid in den an der Messapparatur angebrachten Kolben überführt, sodass eine CO-Atmosphäre von 100.000 ppm vorherrscht. Alle 5 Minuten werden Messungen gestartet, 5 Scans aufgenommen und gemittelt. Diese Methode wird für ca. eine Stunde, bzw. bis zum Erreichen des Plateaus der Freisetzung von Cyclooctadien durchgeführt. Nach jeder Messung, d. h. nach jeweils 5 Minuten, wird der Hahn am Zweihalskolben um 180° gedreht. Dies sorgt für eine gleichbleibende Atmosphäre über die Vielzahl an Messungen hinweg.

6.5. Synthese der literaturbekannten Katalysatorstammlösung nach *Schilz und Plenio*^[217]

In einem Schlenkkolben werden Na₂PdCl₄ (17.7 mg, 0.060 mmol), CuI (8.6 mg, 0.045 mmol) und *t*BuPCy₂·HBF₄ (41.1 mg, 0.12 mmol) vorgelegt und dreimal entgast. Trockenes *i*Pr₂NH (15 ml) wird zugegeben und die Lösung für eine Stunde auf 40 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das gebildete Salz abfiltriert.

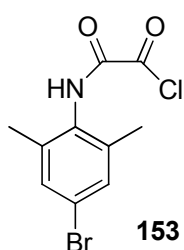
6.6. Synthese des literaturbekannten 2,6-Diisopropyl-4-(Morpholinomethyl)anilins (150) in Anlehnung an die Vorschrift von *Cooke*^[198]



Unter Schutzgasatmosphäre wird frisch destilliertes 2,6-Diisopropylanilin (53.2 g, 0.30 mol) in einer Mischung aus Ethanol (300 ml) und Wasser (150 ml) gerührt. Frisch destilliertes Morpholin (84 ml, 0.96 mol) und Formaldehydlösung (in Wasser, 35 %, 79.1 g) werden zugegeben und die Mischung wird für 14 Tage (Änderung zur Vorschrift von *Cooke*^[198]) zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit

wird die Stickstoffatmosphäre aufrechterhalten. Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und in einen Scheidetrichter überführt. Wasser (500 ml) und Essigester (500 ml) werden zugegeben und die Phasen nach mehrminütigem Ausschütteln getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Essigester gewaschen und die organische Phase dreimal mit Wasser. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung (300 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das MgSO₄ wird abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Produkt wird als braunes Öl erhalten (80.5 g) und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Ausbeute: 97 %. ¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 2.29 (d, 12H, CH₃, *J* = 6.8 Hz), 2.44 (m, 4H, CH₂), 2.94 (dt, 2H, CH, *J* = 6.8 Hz), 3.44 (s, 2H, NH₂), 3.72 (m, 4H, CH₂), 6.97 (s, 2H, CH) ppm. ¹³C-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 22.60, 28.06, 53.59, 63.79, 67.21, 124.01, 127.16, 132.33, 139.33 ppm.

6.7. Synthese von 2-((4-Brom-2,6-Dimethylphenyl)amino)-2-Oxoacetylchlorid (153) in Anlehnung an eine Literaturvorschrift von *Tzur und Lemcoff*^[167a]

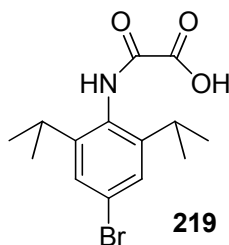


4-Brom-2,6-Dimethylanilin (1 g, 5 mmol) wird in trockenem Toluol suspendiert. Oxalylchlorid (1.16 ml, 13.5 mmol) wird in einer zweiten Portion trockenem Toluol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Die Anilin-Lösung wird zur Oxalylchlorid-Lösung zugetropft und die Reaktionsmischung im Anschluss für 3 Stunden auf Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und das

Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbe Rückstand wird mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet, um 841 mg eines weißen Feststoffes zu erhalten. Ausbeute: 58 %. ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 2.18 (s, 6H, CH₃), 7.26 (s, 2H, CH), 8.06 (bs,

1H, NH). ¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm]= 18.30, 122.22, 131.49, 137.22, 152.53, 157.97, 168.58.

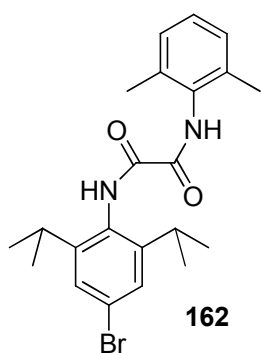
6.8. Synthese von 2-((4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)amino)-2-Oxo-Essigsäure (219)



Trockenes DCM (150 ml) wird vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C temperiert. Ethylchlorooxoacetat (2.4 g, 17.7 mmol) wird zugegeben, gefolgt von trockenem Pyridin (1.82 g, 23 mmol). 4-Brom-2,6-diisopropylanilin (5.0 g, 1.5 mmol) wird in etwas trockenem DCM gelöst und über ein Septum zur vorgelegten kalten Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur gerührt.

5 %ige Schwefelsäure (200 ml) wird zugegeben und die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird mit 10 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (150 ml) gewaschen. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Die Lösung wird filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der erhaltene weiße Feststoff wird in Methanol (150 ml) gelöst. Kaliumhydroxid (1.1 g) wird in Methanol (20 ml) gelöst und zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für zwei Stunden auf Raumtemperatur gerührt. Methanol wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Wasser (50 ml) gelöst. Konzentrierte Salzsäure wird langsam zugetropft, bis die Niederschlagbildung abgeschlossen ist. Es folgt eine Extraktion mittels DCM (150 ml). Die Phasen werden getrennt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nach der Filtration wird die organische Phase unter vermindertem Druck eingeeengt, der Rückstand in Pentan gerührt und das Produkt abfiltriert. Es werden 5.75 g eines beigen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 99 %. ¹H-NMR: (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ [ppm]= 1.10 (s, 6H, CH₃), 1.12 (s, 6H, CH₃), 2.96 (m, 2H, CH), 7.33 (s, 2H, CH), 10.30 (s, 1H, NH). ¹³C-NMR: (DMSO-*d*₆, 75 MHz) δ [ppm]= 23.14, 28.33, 121.56, 126.77, 130.85, 148.69, 158.52, 162.14.

6.9. Synthese von *N*-(4-brom-2,6-diisopropylphenyl)-*N'*-(2,6-dimethylphenyl)oxalamid (162)



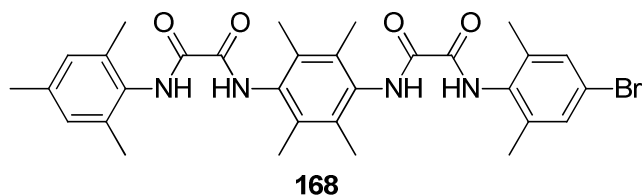
2-((2,6-Dimethylphenyl)amino)-2-Oxoacetylchlorid (3.0 g, 14.2 mmol) wird in trockenem DCM (100 ml) vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. 4-Brom-2,6-Diisopropylanilin wird in einem zweiten Schlenkkolben zusammen mit Triethylamin (1.43 g, 2 ml) in trockenem DCM (50 ml) gerührt. Unter Eisbadkühlung wird die Anilinlösung langsam zur Lösung aus Acetylchlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser (150 ml) versetzt. Es folgt eine Extraktion

mit DCM (150 ml). Nach der Phasentrennung wird die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 2.8 g eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 50 %. ¹H-NMR:

(CDCl₃, 300 MHz) δ [ppm]= 1.11 (s, 6H, CH₃), 1.13 (s, 6H, CH₃), 2.12 (s, 6H, CH₃), 2.98 (m, 2H, CH), 7.06 (m, 2H, CH), 7.15 (m, 1H, CH), 7.30 (s, 2H, CH), 9.10 (s, 1H, NH), 9.27 (s, 1H, NH). ¹³C-NMR: (CDCl₃, 75 MHz) δ [ppm]=18.28, 23.33, 29.14, 123.11, 127.12, 127.88, 128.35, 129.23, 132.34, 134.94, 148.29, 158.18, 159.63.

6.10. Synthese von *N*-(4-Brom-2,6-Dimethylphenyl)-*N*-(4-(2-(Mesitylamino)-2-Oxoacetamido)-2,3,5,6-Tetramethylphenyl)oxalamid (**168**) angelehnt an eine Literaturvorschrift von Tzur und Lemcoff^{167a)}

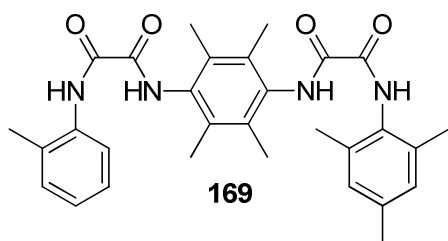
Tertbutyl(4-(2-(Mesitylamino)-2-Oxoacetamido)-2,3,5,6-Tetramethylphenyl) Carbamat (1.02 g, 2.89 mmol) wird zusammen mit Triethylamin



(351 mg, 3.47 mmol) in trockenem DCM (15 ml) gerührt. In einem zweiten Schlenkkolben wird 2-((4-Brom-2,6-Dimethylphenyl)amino)-2-Oxoacetylchlorid in trockenem DCM (15 ml)

gelöst und anschließend langsam zur Triethylaminlösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird mit Wasser (50 ml) versetzt und mit DCM extrahiert. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene bräunliche Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 700 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 40 %. ¹H-NMR: (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ [ppm]= 2.09 (s, 12H, CH₃), 2.14 (s, 6H, CH₃), 2.18 (s, 6H, CH₃), 2.25 (s, 3H, CH₃), 6.93 (s, 2H, CH), 7.37 (s, 2H, CH), 10.16 (s, 1H, NH), 10.33 (s, 1H, NH), 10.38 (s, 1H, NH), 10.41 (s, 1H, NH). HRMS: Berechnet für [M-H]⁺ C₃₁H₃₅O₄N₄Br 606.1836; gefunden 606.1829.

6.11. Synthese von *N*-Mesityl-*N*-(2,3,5,6-Tetramethyl-4-(2-Oxo-2-(*o*-Tolylamino)acetamido)phenyl)oxalamid (**169**) angelehnt an eine Literaturvorschrift von Tzur und Lemcoff^{167a)}

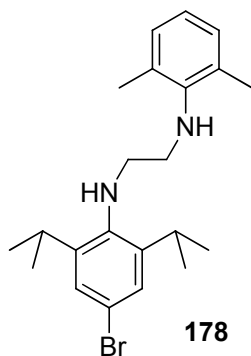


Tertbutyl(4-(2-(Mesitylamino)-2-Oxoacetamido)-2,3,5,6-Tetramethylphenyl) Carbamat (285 mg, 0.81 mmol) wird zusammen mit trockenem Triethylamin (0.94 mmol, 131 μ l) in trockenem DCM (5 ml) gerührt. 2-Oxo-2-(*o*-Tolylamino)-Essigsäure (120.4 mg, 0.67 mmol) wird in einem zweiten

Schlenkkolben in trockenem DCM (5 ml) gelöst, mit Oxalylchlorid (0.74 mmol, 63.4 μ l) und einer katalytischen Menge an DMF versetzt und vier Stunden auf Raumtemperatur gerührt. Die Oxalylchloridlösung wird zur Triethylaminlösung zugetropft und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe

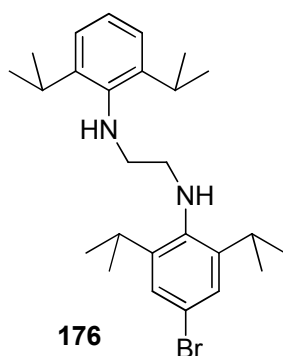
Rückstand in Ethanol zum Sieden erhitzt und anschließend filtriert. Es werden 110 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 32 %. $^1\text{H-NMR}$: (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ [ppm]= 2.10 (s, 12H, CH₃), 2.15 (s, 6H, CH₃), 2.25 (s, 6H, CH₃), 6.93 (s, 2H, CH), 7.18 (t, 1H, CH, J = 7.2 Hz), 7.25 (t, 1H, CH, J = 7.4 Hz), 7.29 (d, 1H, CH, J = 7.4 Hz), 7.56 (d, 1H, CH, J = 7.6 Hz), 10.17 (s, 1H, NH), 10.18 (s, 1H, NH), 10.38 (s, 1H, NH), 10.49 (s, 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$: (DMSO- d_6 , 75 MHz) δ [ppm]= 15.07, 15.12, 17.55, 17.89, 20.48, 124.66, 126.06, 126.18, 128.32, 130.39, 131.29, 131.58, 132.04, 132.95, 133.13, 134.72, 135.08, 135.97, 158.51, 159.03, 159.11, 159.24. **HRMS**: Berechnet für $[\text{M-H}]^+$ C₃₀H₃₄O₄N₄ 514.2575; gefunden 514.2572.

6.12. Synthese von *N*-(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2,6-Dimethylphenyl)ethan-1,2-Diamin (178)



N-(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2,6-Dimethylphenyl)oxalamid (2.8 g, 6.49 mmol) werden in Boran (Lösung in THF), (39 ml, 1 M, 39 mmol) über Nacht bei 71 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Methanol (20 ml) versetzt. Es werden 10 Tropfen konzentrierte Salzsäure zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Diethylether (30 ml) versetzt. Mit Natronlauge (0.5 M) wird der pH-Wert basisch eingestellt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und über MgSO₄ getrocknet. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der braune Rückstand wird in Diethylether gelöst und langsam mit einigen Tropfen HCl in Dioxan versetzt, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Die Reaktionsmischung wird für 2 Stunden gerührt und über Nacht im Kühlschrank gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es werden 1.3 g des weißen Produktes erhalten. Ausbeute: 42%. $^1\text{H-NMR}$: (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ [ppm]=1.16 (s, 6H, CH₃), 1.18 (s, 6H, CH₃), 2.53 (s, 6H, CH₃), 3.33 (m, 2H, CH), 3.53 (m, 2H, CH₂), 3.77 (m, 2H, CH₂), 7.08 (m, 2H, CH), 7.15 (s, 1H, CH), 7.21 (s, 2H, CH).

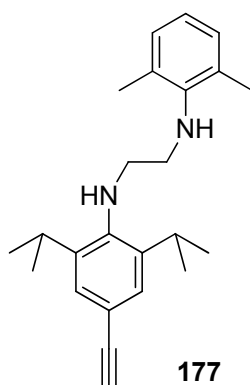
6.13. Synthese von *N*-(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2,6-Diisopropylphenyl)ethan-1,2-Diamin (176)



N-(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2,6-Diisopropylphenyl)oxalamid (19.1 g, 39.2 mmol) wird in Boran (Lösung in THF) (235 ml, 1 M, 235 mmol) über Nacht bei 71 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Methanol (100 ml) versetzt. Es wird bis zur vollendeten Fällung konzentrierte Salzsäure zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Das

Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Diethylether (100 ml) versetzt. Mit Natronlauge (1 M) wird der pH-Wert basisch eingestellt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase 2 x mit Diethylether (20 ml) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und über MgSO₄ getrocknet. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatografie (Cyclohexan : Essigester 5:1) aufgereinigt. Es werden 10 g an Produkt erhalten. Ausbeute: 48 %. ¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ [ppm]=1.29 (s, 6H, CH₃), 1.31(s, 6H, CH₃), 1.34 (s, 6H, CH₃), 1.35 (s, 6H, CH₃), 3.20 (s, 4H, CH₂), 3.39 (m, 4H, CH), 7.17 (s, 1H, CH), 7.20 (s, 1H, CH), 7.21 (s, 1H, CH), 7.27 (s, 2H, CH). ¹³C-NMR: (CDCl₃, 75 MHz) δ [ppm]=24.16, 24.37, 27.87, 28.04, 52.28, 52.41, 117.32, 123.72, 123.94, 124.10, 126.88, 142.60, 143.16, 144.97. HRMS: Berechnet für [M-H]⁺ C₂₆H₃₉BrN₂ 458.2297; gefunden 458.23042.

6.14. Synthese von *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-Ethynyl-2,6-Diisopropylphenyl)ethan-1,2-Diamin (**177**) mit Anlehnung an eine Literaturvorschrift von *Schilz und Plenio*^[217]



N-(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2,6-Dimethylphenyl)ethan-1,2-Diamin (1 g, 2.1 mmol) wird in Diisopropylamin (30 ml) gerührt. Die Katalysatorstammlösung wird zugegeben (3 mol% an Pd) und die Reaktionsmischung 3x mittels *Freeze and Thaw* – Methode entgast. Die Reaktionsmischung wird zunächst auf Raumtemperatur und anschließend für 10 Minuten auf 80 °C erwärmt. Anschließend wird die Temperatur auf 60 °C eingestellt und TMSA (2.31 mmol 227 mg) wird zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf 60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung

wird auf Raumtemperatur abgekühlt und durch einen 4er Glasfiltertiegel filtriert. Der Filterkuchen wird mit Diisopropylamin und Diethylether nachgewaschen. Das Filtrat wird mit Wasser (20 ml) extrahiert und die Phasen werden getrennt. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Diethylether gelöst. Die Reaktionslösung wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das braune, zähflüssige Öl wird in einer 1:1-Mischung aus THF/Methanol (20 ml) gelöst. Es wird 15%ige Natronlauge (10 ml) unter starkem Rühren zugegeben. Es wird Diethylether (20 ml) zur Reaktionslösung zugefügt und die Reaktionslösung wird für 30 Minuten auf Raumtemperatur gerührt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase mit Diethylether gewaschen und die organischen Phasen werden vereinigt. In die organische, dunkelbraune Lösung wird HCl gasförmig eingeleitet, wobei ein Farbwechsel in Richtung gelb beobachtet wird. Der ausfallende beige Feststoff wird abfiltriert und mit Diethylether (10 ml) und Pentan (10 ml) gewaschen. Das Produkt wird unter vermindertem Druck vom restlichen Lösungsmittel entfernt um 620 mg an beigem Feststoff zu erhalten. Ausbeute: 70 %. ¹H-NMR: (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ [ppm]=1.14 (d, 12H, CH₃, *J* = 6.67 Hz),

2.54 (s, 6H, CH₃), 3.32-3.44 (m, 4H, CH₂), 3.69 (t, 2H, CH, *J* = 6.8 Hz), 4.13 (s, 1H, CH), 7.16-7.21 (m, 3H, CH), 7.25 (s, 2H, CH). ¹³C-NMR: (DMSO-*d*₆, 75 MHz) δ [ppm] = 18.18, 24.20, 27.15, 27.41, 47.48, 48.19, 80.30, 83.66, 127.26, 127.80, 128.62, 129.96, 132.21, 133.81, 143.19, 145.86.

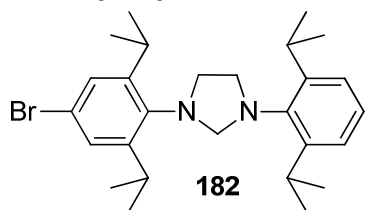
6.15. Allgemeine Synthese von Imidazolidinen aus Diaminen angelehnt an literaturbekannte Vorschriften nach *Salerno*,^[108] sowie *Egert* und *Plenio*^[117]

1.0 Äquivalente des jeweiligen Diamins werden in konzentrierter Essigsäure gelöst. Formaldehyd in wässriger Lösung (37 %, 2.5 Äquivalente) wird zugegeben und die Reaktionslösung wird für 12 Stunden auf Raumtemperatur gerührt. Wasser und Diethylether werden zugegeben und die Essigsäure langsam unter Zugabe von Kaliumcarbonat neutralisiert. Die Lösung wird im Anschluss zweimal mit Diethylether extrahiert, die organischen Phasen werden vereinigt, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand kann aus Ethanol umkristallisiert werden.

6.16. Literaturbekannte Synthesevorschrift zur Reduktion von Imidazoliniumsalzen zu Imidazolidinen nach *Arduengo*^[109]

2.6 Äquivalente Lithiumaluminiumhydrid werden in Ether suspendiert. 1 Äquivalent Imidazoliniumsalz wird zugegeben und die Reaktionsmischung 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der verbliebene Feststoff wird abfiltriert und die Mutterlauge unter vermindertem Druck eingengt.

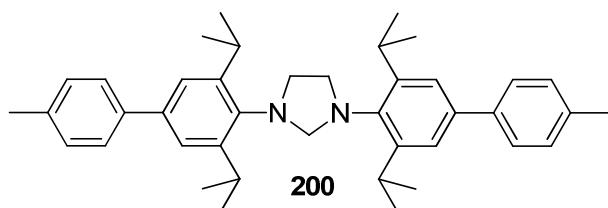
6.17. Synthese von 1-(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)-3-(2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin (182)



Die Synthese erfolgt laut der allgemeinen Vorschrift zur Synthese von Imidazolidinen aus Diaminen. Verwendet werden: *N*-(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2,6-Diisopropylphenyl)ethan-1,2-Diamin (5.0 g, 0.011 mol) und Formaldehyd (2.5 Äquivalente, 35 % in wässriger Lösung,

2.16 ml, 0.0275 mol). Der erhaltene braune Feststoff wird mit kaltem Ethanol behandelt. Das Produkt fällt als weißer Feststoff aus. Ausbeute: 1.9 g, 37 %. ¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ [ppm] = 7.23-7.21 (m, 3H, Ar), 7.16-7.13 (m, 2H, Ar), 4.36 (s, 2H, CH₂), 3.57 (m, 4H, CH₂), 3.49 (m, *J* = 7.0 Hz, 4H, CH), 1.27 (d, *J* = 6.4 Hz, 12H, CH₃), 1.28 (d, *J* = 6.5 Hz, 12H, CH₃). ¹³C-NMR: (CDCl₃, 75 MHz) δ [ppm] = 152.73, 150.17, 140.59, 140.10, 127.66, 127.16, 124.34, 121.06, 73.98, 53.36, 53.30, 28.45, 28.32, 24.63, 24.48. HRMS: Berechnet für [M-H]⁺ C₂₇H₃₉BrN₂ 469.2219; gefunden 469.21960.

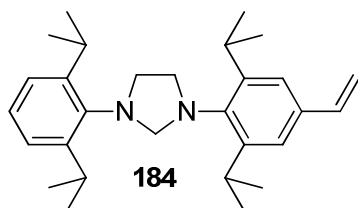
6.18. Synthese von 1,3-Bis(3,5-Diisopropyl-4'-Methyl-[1,1'-Biphenyl]-4-yl)imidazolidin (200)



1,3-Bis(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin (200 mg, 0.363 mmol), Dicyclohexyl(9-Ethyl-9H-Fluoren-9-yl)phosphin•HBF (6.9 mg, 0.0145 mmol) und Pd(OAc)₂ (0.0036 mmol, 0.8 mg) werden in einem trockenen Schlenkkolben entgast. Triethyl-

amin (5 ml) und Toluol (5 ml) werden zugegeben und die Lösung zweimal entgast. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung auf 40 °C erhitzt. Tolyboronsäure (99 mg, 0.727 mmol) wird in Triethylamin gelöst und zur Reaktionslösung gegeben. Die Reaktionslösung wird für 12 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der gebildete Niederschlag abfiltriert und mit Triethylamin gewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wird mit Diethylether versetzt und zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration der Suspension wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 200 mg als grünlicher Feststoff erhalten. Ausbeute: 96 %. ¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ [ppm]= 1.34 (d, *J* = 6.8 Hz, 24H, CH₃), 2.41 (s, 6H, CH₃), 3.60 (sept., *J* = 6.8 Hz, 4H, CH), 3.65 (s, 4H, CH₂), 4.47 (s, 2H, CH₂), 7.26 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, CH), 7.35 (s, 4H, CH), 7.51 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H, CH). ¹³C-NMR: (CDCl₃, 75 MHz) δ [ppm]= 21.26, 24.71, 28.50, 53.53, 74.17, 123.20, 127.21, 129.50, 136.86, 139.10, 139.78, 140.15, 150.43. HRMS: berechnet für [M-H]⁺ C₄₁H₅₁N₂ 571.4053; gefunden 571.40874.

6.19. Synthese von 1-(2,6-Diisopropyl-4-Vinylphenyl)-3-(2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin (184)



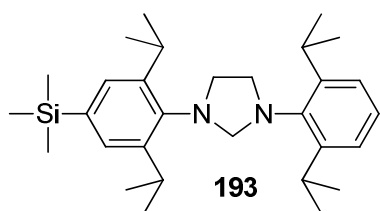
Kaliumvinyltrifluorborat (57 mg, 0.425 mmol), Pd(OAc)₂ (2.0 mg, 8.9 μmol), PPh₃ (6.7 mg, 0.0254 mmol), Cs₂CO₃ (414 mg, 1.27 mmol) und 1-(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)-3-(2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin (200 mg, 0.424 mmol) werden in einer Mischung aus THF/H₂O (9:1, 4 ml) über Nacht auf 85 °C gerührt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird Wasser (3 ml) zugegeben und die Reaktionslösung mit DCM (3 x 5 ml) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird über basischem Aluminiumoxid säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyclohexan/Essigester 80:1). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 170 mg Produkt als beiger Feststoff erhalten. Ausbeute: 96 %. ¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ [ppm]= 1.28 (m, 24H, CH₃), 3.53 (sept., *J* = 6.8 Hz, 2H, CH), 3.54 (sept., *J* = 6.8 Hz, 2H, CH), 3.59 (m, 4H, CH₂), 4.40 (s, 2H, CH₂), 5.23 (dd, *J* = 1.0, *J* = 10.9 Hz,

1H, CH₂), 5.72 (dd, $J = 1.0$, $J = 17.6$ Hz, 1H, CH₂), 6.72 (dd, $J = 17.6$, $J = 10.9$ Hz, 1H, CH), 7.14-7.24 (m, 5H, CH). ¹³C-NMR: (CDCl₃, 75 MHz) δ [ppm]= 24.61, 24.65, 28.31, 53.43, 74.10, 122.27, 124.31, 127.07, 133.37, 136.04, 137.21, 140.86, 140.90, 150.24, 150.30. HRMS: berechnet für C₂₉H₄₂N₂ 418.3348; gefunden: 418.33105.

6.20. Synthese von 1-[2,6-Diisopropyl-4-(Trimethylsilyl)phenyl]-3-(2,6-Diisopropylphenyl)-imidazolidin (193)

1-(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)-3-(2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin (200 mg, 0.424 mmol) wird in trockenem THF (15 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. *n*BuLi (0.54 ml, 2.5 M in Hexan, 1.36 mmol) wird vorsichtig zugegeben und die gelbe Lösung wird für 2 Stunden auf -78 °C gerührt. Es wird frisch destilliertes ClSiMe₃ (0.174 ml, 1.36 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die

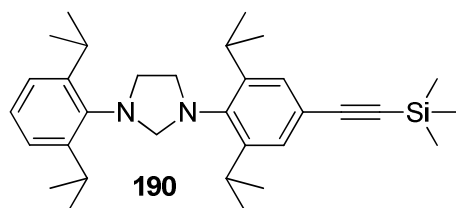


beige Lösung wird mit Pentan versetzt, filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt um 150 mg Produkt zu erhalten. Ausbeute: 71 %. ¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ [ppm]= 0.29 (s, 9H, CH₃), 1.28 (m, 24H, CH₃), 3.54 (sept., $J = 6.5$ Hz, 2H, CH), 3.59 (s, 4H, CH₂), 4.41 (s, 2H, CH₂), 7.15 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH), 7.23 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H, CH), 7.31 (s, 2H, CH). ¹³C-NMR: (CDCl₃, 75 MHz) δ [ppm]= -0.77, 24.68, 28.30, 53.49, 74.12, 124.30, 127.05, 129.40, 138.45, 140.94, 141.83, 149.05, 150.25. HRMS: Berechnet für C₃₀H₄₈N₂Si 464.3587; gefunden: 464.35698.

beige Lösung wird mit Pentan versetzt, filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt um 150 mg Produkt zu erhalten. Ausbeute: 71 %. ¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ [ppm]= 0.29 (s, 9H, CH₃), 1.28 (m, 24H, CH₃), 3.54 (sept., $J = 6.5$ Hz, 2H, CH), 3.59 (s, 4H, CH₂), 4.41 (s, 2H, CH₂), 7.15 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH), 7.23 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H, CH), 7.31 (s, 2H, CH). ¹³C-NMR: (CDCl₃, 75 MHz) δ [ppm]= -0.77, 24.68, 28.30, 53.49, 74.12, 124.30, 127.05, 129.40, 138.45, 140.94, 141.83, 149.05, 150.25. HRMS: Berechnet für C₃₀H₄₈N₂Si 464.3587; gefunden: 464.35698.

6.21. Synthese von 1-[2,6-Diisopropyl-4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]phenyl]-3-[(2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin] (190)

1-(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)-3-(2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin (220 mg, 0.467 mol) wird in *i*Pr₂NH gelöst. Die Katalysatorstammlösung (3.75 ml) wird zugegeben und die Reaktionsmischung

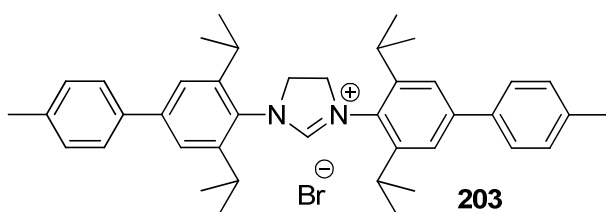


zweimal entgast, bevor sie für 15 Minuten auf 80 °C erwärmt wird. Die Reaktionslösung wird auf 60 °C abgekühlt und Trimethylsilylacetylen (68.6 μ l, 0.486 mmol) wird zugegeben. Die Bildung eines Niederschlages ist charakteristisch für die Initiierung der Reaktion. Die Mischung wird für 12 Stunden auf

60 °C gerührt, der gebildete Niederschlag abfiltriert und mit *i*Pr₂NH nachgewaschen. Die vereinigten *i*Pr₂NH-Lösungen werden unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird in Diethylether gelöst und für 12 Stunden bei -30 °C gelagert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wird wiederum in Diethylether gelöst und mit Wasser gewaschen. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt um 160 mg an braunem Produkt

als Feststoff zu erhalten. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert. **Ausbeute: 70 %**. **¹H-NMR:** (CDCl₃, 300 MHz) δ [ppm] = 0.28 (s, 9H, CH₃), 1.28 (m, 24H, CH₃), 3.46-3.60 (m, 8H, CH₂ und CH), 4.38 (s, 2H, CH₂), 7.15-7.17 (m, 2H, CH), 7.23-7.28 (m, 3H, CH). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 75 MHz) δ [ppm] = 0.25, 24.49, 24.64, 28.26, 28.33, 53.37, 74.06, 93.28, 106.02, 121.52, 124.32, 127.13, 128.23, 140.70, 141.79, 150.23, 150.39. **¹H-NMR:** (Toluol-*d*₈, 300 MHz) δ [ppm] = 0.29 (s, 9H, CH₃), 1.25-1.30 (m, 24H, CH₃), 3.44-3.62 (m, 8H, CH und CH₂), 4.44 (s, 2H, CH₂), 6.97-7.18 (m, CH), 7.48 (s, 2H, CH). **¹³C-NMR:** (Toluol-*d*₈, 300 MHz) δ [ppm] = 0.15, 1.35, 24.32, 24.63, 28.40, 28.49, 53.59, 74.50, 93.40, 106.88, 122.56, 124.50, 128.60, 140.67, 141.88, 150.00, 150.49. **HRMS:** Berechnet für [M-H]⁺ C₃₂H₄₇N₂Si 487.3509, gefunden: 487.34654.

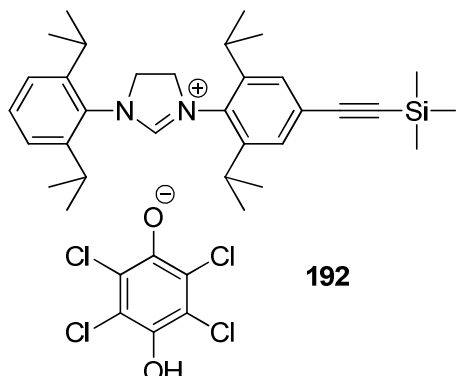
6.22. Synthese von 1,3-Bis(3,5-Diisopropyl-4'-Methyl-[1,1'-Biphenyl]-4-yl)-4,5-Dihydro-1H-Imidazol-3-iumbromid (203)



Zu einer Lösung aus 1,3-Bis(3,5-Diisopropyl-4'-Methyl-[1,1'-Biphenyl]-4-yl)imidazolidin (100 mg, 0.175 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (3 ml) wird langsam unter Lichtausschluss eine Lösung aus NBS (62.14 mg, 0.349 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan

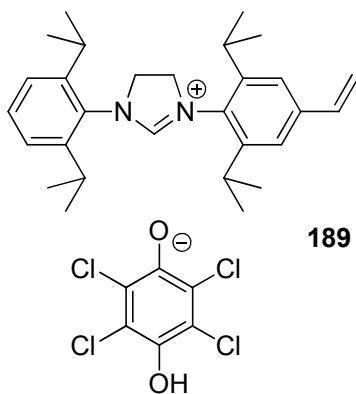
(3 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit 1,2-Dimethoxyethan (4 ml), Pentan (5 ml) und Diethylether (5 ml) nachgewaschen. Der weiße Feststoff wird getrocknet um 80 mg an Produkt zu erhalten. **Ausbeute: 70 %**. **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ [ppm] = 1.32 (d, J = 6.71 Hz, 12H, CH₃), 1.42 (d, J = 6.52 Hz, 12H, CH₃), 2.37 (s, 6H, CH₃), 3.02 (sept., J = 6.70 Hz, 4H, CH), 4.68 (s, 4H, CH₂), 7.32 (d, J = 8.11 Hz, 4H, CH), 7.67 (m, 8H, CH). **¹³C-NMR:** (DMSO-*d*₆, 75 MHz) δ [ppm] = 21.19, 24.33, 24.82, 29.23, 54.27, 123.93, 127.53, 129.73, 130.03, 136.66, 138.18, 143.86, 146.97, 154.62. **HRMS:** Berechnet für C₄₁H₅₁N₂ 571.4053, gefunden: 571.4019. Es wurde eine Oxidation mit Chloranil durchgeführt, da das Azolium-H mit Bromid als Gegenion im ¹H-Spektrum nicht zu erkennen ist. Mit 2,3,5,6-Tetrachloro-4-Hydroxyphenolat als Gegenion ist das Azolium-H-Signal bei einer Verschiebung von 9.52 ppm zu erkennen. **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ [ppm] = 1.27 (d, J = 6.7 Hz, 12H, CH₃), 1.43 (d, J = 6.6 Hz, 12H, CH₃), 2.37 (s, 6H, CH₃), 3.14 (sept., J = 6.6 Hz, 4H, CH), 4.59 (s, 4H, CH₂), 7.32 (d, J = 7.9 Hz, 4H, CH), 7.63 (m, 8H, CH), 9.52 (s, 1H, CH), 10.27 (s, 1H, OH).

6.23. Synthese von 3-[2,6-Diisopropyl-4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]phenyl]-1-(2,6-Diisopropylphenyl)-4,5-Dihydro-1H-Imidazol-3-ium 2,3,5,6-Tetrachlor-4-Hydroxyphenolat (192)



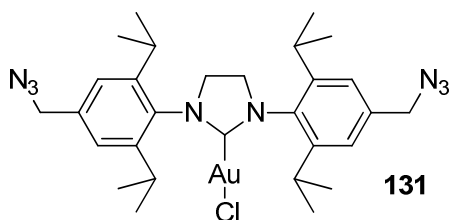
1-[2,6-Diisopropyl-4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]phenyl]-3-[(2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin] (30 mg, 0.0614 mmol) wird in Toluol gelöst. Chloranil (22.6 mg, 0.0921 mmol) wird zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Pentan wird zugegeben und die Reaktionsmischung bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht gelagert. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum von restlichen Lösungsmittelrückständen befreit. Es werden 30 mg an Produkt erhalten. Ausbeute: 71 %. $^1\text{H-NMR}$: (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ [ppm]=0.25 (s, 9H, CH₃), 1.19 (d, $J = 6.7$ Hz, 12H, CH₃), 1.34 (d, $J = 6.6$ Hz, 12H, CH₃), 3.06 (sept. $J = 6.7$ Hz, 4H, CH), 4.53 (s, 4H, CH₂), 7.42 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH), 7.47 (s, 2H, CH), 7.55 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, CH), 9.47 (s, 1H, CH), 10.20 (s, 1H, OH). Mittels HSQC wurden die $^{13}\text{C-NMR}$ Signalverschiebungen ermittelt (DMSO- d_6 , 75 MHz) δ [ppm]= -0.58, 24.40, 22.78, 28.04, 53.34, 124.50, 127.64, 130.91, 159.62. Die quartären Kohlenstoffe wurden mittels HMBC bestimmt. 95.83, 103.97, 120.77, 128.04, 129.72, 130.17, 145.88, 147.07. **HRMS**: Berechnet für $[\text{M}]^+$ C₃₂H₄₆N₂Si 486.343, gefunden 486.34348.

6.24. Synthese von 3-(2,6-Diisopropyl-4-Vinylphenyl)-1-(2,6-Diisopropylphenyl)-4,5-Dihydro-1H-Imidazol-3-ium 2,3,5,6-Tetrachlor-4-Hydroxyphenolat (189)



1-(2,6-Diisopropyl-4-Vinylphenyl)-3-(2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin (165 mg, 0.394 mmol) wird in Toluol (5 ml) gelöst. Chloranil (145 mg, 0.591 mmol) wird zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Pentan wird zugegeben und die Lösung über Nacht bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und die Lösungsmittelreste werden unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 165 mg Produkt erhalten. Ausbeute: 63 %. $^1\text{H-NMR}$: (DMSO- d_6 :CDCl₃4:1, 300 MHz) δ [ppm]=1.20 (m, 12H, CH₃), 1.36 (m, 12H, CH₃), 3.07 (sept., $J = 4.1$ Hz, 4H, CH), 4.52 (s, 4H, CH₂), 5.37 (d, $J = 11.1$ Hz, 1H, CH₂), 5.98 (d, $J = 17.9$ Hz, 1H, CH₂), 6.78 (dd, $J = 11.1, 17.9$ Hz, 1H, CH), 7.38-7.40 (m, 2H, CH), 7.45 (s, 2H, CH), 7.51-7.56 (m, 1H, CH), 9.46 (s, 1H, CH), 10.10 (s, 1H, OH_{An}). $^{13}\text{C-NMR}$: (DMSO- d_6 :CDCl₃4:1, 300 MHz) δ [ppm]= 23.07, 23.15, 24.59, 24.66, 28.21, 53.46, 115.93, 120.25, 121.96, 124.35, 127.71, 128.45, 130.73, 135.34, 139.50, 143.74, 145.70, 145.95, 160.30. **HRMS**: Berechnet für $[\text{M}]^+$ C₂₉H₄₁N₂ 417.327; gefunden 417.32266.

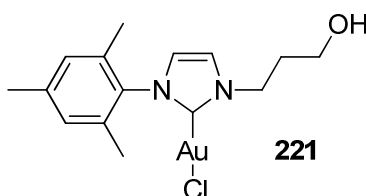
6.25. Synthese von (1,3-Bis(4-(Azidomethyl)-2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden) Gold(I) Chlorid (131)



1,3-Bis(4-(Azidomethyl)-2,6-Diisopropylphenyl)-4,5-Dihydro-1H-Imidazol-3-ium Chlorid (73 mg, 0.136 mmol) wird zusammen mit Kaliumcarbonat (18.8 mg, 0.136 mmol) und (DMS)AuCl (40 mg, 0.136 mmol) in technischem Aceton für zwei Stunden auf 60 °C erhitzt. Die schwarze Suspension wird anschließend heiß über

einen Celite-Plug filtriert. Die gelbe Lösung wird unter vermindertem Druck fast bis zur Trockne eingengt und mit einer Mischung aus Pentan und Ether (1:1) versetzt. Die Suspension wird über Nacht bei 5 °C gelagert und der gebildete weiße Feststoff am nächsten Tag abfiltriert. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet. Es werden 44.9 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 45 %. ¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ [ppm]=1.35 (d, 12H, CH₃, J = 6.8 Hz), 1.40 (t, 12H, CH₃, J = 7.0 Hz), 3.03 (m, 4H, CH), 4.05 (s, 4H, CH₂), 4.41 (d, 4H, CH₂, J = 7.1 Hz), 7.16 (d, 4H, CH₂, J = 7.2 Hz). ¹³C-NMR: (CDCl₃, 75 MHz) δ [ppm]= 24.21, 25.16, 29.20, 53.53, 53.56, 54.88, 124.40, 124.45, 133.88, 134.00, 137.59, 137.65, 147.37, 196.48. HRMS: berechnet für C₂₉H₄₀AuN₈ [M-Cl]: 697.3044 gefunden: 697.30190.

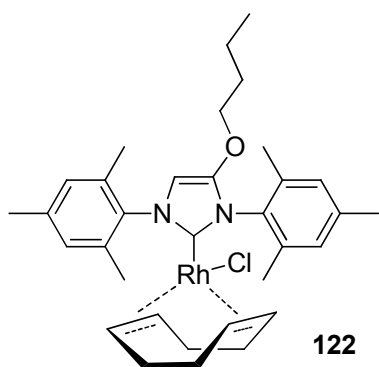
6.26. Synthese von 3-(3-Hydroxypropyl)-1-Mesityl-NHC Gold(I) Chlorid (221)



3-(3-Hydroxypropyl)-1-Mesityl-1H-Imidazol-3-ium Chlorid (40 mg, 0.142 mmol) wird zusammen mit Kaliumcarbonat (23.55 mg, 0.1704 mmol) und DMSAuCl (42 mg, 0.142 mmol) in technischem Aceton über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur wird die Suspension über einen Celite-Plug filtriert und mit DCM nachgewaschen, bis das Filtrat farblos erscheint. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in einer minimalen Menge an Aceton aufgenommen und diese Lösung wird in einer Diethylether/Pentan – Atmosphäre über Nacht gelagert. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt, um 38 mg eines weißen Feststoffes zu erhalten. Ausbeute: 56 %. ¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃) δ [ppm]= 2.00 (s, 6H, CH₃), 2.18 (m, 2H, CH₂), 2.32 (s, 3H, CH₃), 3.72 (t, 2H, CH₂, J = 5.8 Hz), 4.43 (t, 2H, CH₂, J = 6.8 Hz), 6.87 (d, 1H, CH, J = 1.9 Hz), 6.95 (s, 2H, CH), 7.24 (d, 1H, CH, J = 1.9 Hz). ¹³C-NMR: (500 MHz, CDCl₃) δ [ppm]= 17.91, 21.23, 33.76, 48.24, 58.72, 121.35, 122.13, 129.55, 134.87, 139.81, 171.96 ppm. HRMS: berechnet für C₁₅H₂₀AuClN₂O: 476.0924 gefunden: 476.0932.

6.27. Synthese des 4-Butoxy-1,3-Dimesityl-Imidazol-3-ium Rh(I)(COD) Komplexes (122) angelehnt an die Synthese nach *Bergmann, Egert und Plenio*^[220]

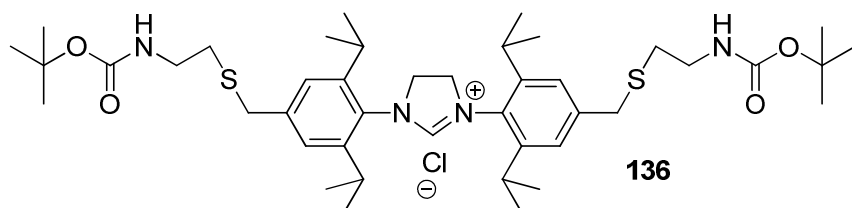


4-Hydroxy-1,3-Dimesityl-1*H*-Imidazol-3-ium Chlorid (41 mg, 0.0995 mmol) wird zusammen mit K_2CO_3 (41.25 mg, 0.299 mmol) und $[RhCl(COD)]_2$ (30 mg, 0.0597 mmol) in technischem Aceton (4 ml) auf 60 °C über Nacht gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyclohexan/ Essigester 6:1). Es werden 26 mg eines gelben Feststoffes erhalten. Ausbeute: 40 %. 1H -NMR: (500 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]=0.84 (t, 3H, CH_3 , $J = 7.4$ Hz), 1.26 (m, 2H, CH_2), 1.39 (m,

4H, COD), 1.60 (m, 2H, CH_2), 1.83 (m, 4H, COD), 2.15 (s, 3H, CH_3), 2.20 (s, 3H, CH_3), 2.36 (s, 3H, CH_3), 2.37 (s, 3H, CH_3), 2.39 (s, 3H, CH_3), 2.46 (s, 3H, CH_3), 3.49 (m, 1H, COD), 3.56 (m, 1H, COD), 3.83 (t, 2H, CH_2 , $J = 6.5$ Hz), 4.78 (m, 2H, COD), 6.21 (s, 1H, CH), 6.97 (s, 2H, CH), 6.99 (s, 2H, CH).

6.28. Synthese von 1,3-Bis(4-(((2-((Tertbutoxycarbonyl)amino)ethyl)thio)methyl)-2,6-Diisopropylphenyl)-4,5-Dihydro-1*H*-Imidazol-3-iumchlorid (136)

Unter Stickstoffatmosphäre werden 1,3-Bis(2,6-Diisopropyl-4-(Chloromethyl)phenyl)-4,5-Dihydro-1*H*-Imidazol-3-iumchlorid (200 mg, 0.38 mmol), 2-(Boc-Amino)ethanthiol (149 mg, 0.84 mmol),



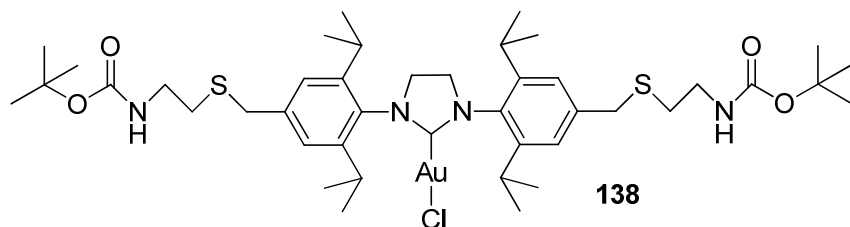
Diisopropylethylamin (217 mg, 1.68 mmol) und Natriumiodid (126 mg, 0.84 mmol) in trockenem DMF (50 ml) suspendiert und über Nacht auf 80 °C gerührt.

Wasser (50 ml) wird zugegeben und die Mischung mit DCM (3 x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (3 x 50 ml) extrahiert, um das restliche DMF zu entfernen. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, um einen leicht orangefarbenen Feststoff als Rohprodukt zu erhalten. Dieser wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyclohexan/Essigester 6:1, um die Verunreinigungen zu eluieren). Die leicht orangefarbige Fraktion wird unter Verwendung von Methanol eluiert. Es werden 150 mg Produkt als leicht orangefarbener Feststoff erhalten. Ausbeute: 49 %. 1H -NMR: (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ [ppm]= 1.19 (d, 12H, CH_3 , $J = 6.8$ Hz), 1.35 (d, 12H, CH_3 , $J = 6.7$ Hz), 1.38 (s, 18H, CH_3), 2.47 (m, 4H, CH_2), 3.05 (dt, 4H, CH, $J = 13.5, 6.7$ Hz), 3.12 (dd, 4H, CH_2 , $J = 14.0, 6.3$ Hz), 3.79 (s, 4H, CH_2), 4.52 (s, 4H, CH_2), 6.96 (s, 2H, NH), 7.35 (s, 4H, CH), 9.39 (s, 1H, CH) ppm. ^{13}C -NMR: (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ [ppm]= 23.22, 24.81, 28.19,

30.45, 34.27, 53.63, 77.68, 125.13, 128.39, 141.94, 146.01, 155.47, 160.09 ppm. **ESI:** berechnet für $[C_{43}H_{69}N_4O_4S_2^+]$ 769.48, gefunden: 769.5.

6.29. Synthese des (S*Pr*-S-Boc) Gold (I) Chlorids (138)

1,3-Bis(4-(((2-((Tertbutoxycarbonyl)amino)ethyl)thio)methyl)-2,6-Diisopropylphenyl)-4,5-Dihydro-



1*H*-Imidazol-3-iumchlorid

(340 mg, 0.44 mmol),

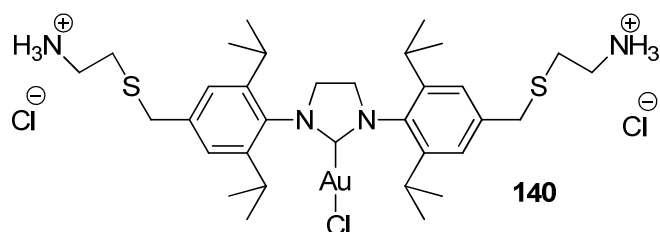
[AuCl(DMS)] (130 mg,

0.44 mmol) und Kaliumcarbonat

(70 mg, 0.44 mmol) werden in

Aceton (6 ml) gelöst und für 3 Stunden auf 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung durch einen mit DCM vorgewaschenen Celit-Plug filtriert. Der Plug wird gut mit DCM nachgewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Zum Rückstand wird Pentan zugegeben. Der gebildete, orangefarbige Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es werden 342 mg in Form von leicht orangefarbenen Kristallen erhalten. Ausbeute: 77 %. $^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3) δ [ppm]=1.33 (d, 12H, CH_3 , $J = 6.9$ Hz), 1.40 (d, 12H, CH_3 , $J = 6.8$ Hz), 1.44 (s, 18H, CH_3), 2.54 (t, 4H, CH_2 , $J = 6.7$ Hz), 3.03 (dt, 4H, CH, $J = 13.7, 6.8$ Hz), 3.26 (dd, 4H, CH_2 , $J = 12.7, 6.4$ Hz), 3.74 (s, 4H, CH_2), 4.04 (s, 4H, CH_2), 4.88 (s, 2H, NH), 7.17 (s, 4H, CH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, CDCl_3) δ [ppm]=24.31, 25.10, 28.59, 29.14, 31.64, 36.11, 39.70, 53.57, 79.48, 125.24, 132.87, 140.00, 147.01, 155.98, 204.91.

6.30. Synthese des (S*Pr*-S- NH_3^+Cl^-) Gold (I) - Chlorids (140)



(S*Pr*-S-Boc-NHC)Gold(I) Chlorid (100 mg,

0.1 mmol) wird in Methanol (5 ml) gelöst. HCl

in Dioxan (2 ml, entspricht ca. 1.6 M HCl) wird

bis pH = 1 zugegeben und die Lösung wird über

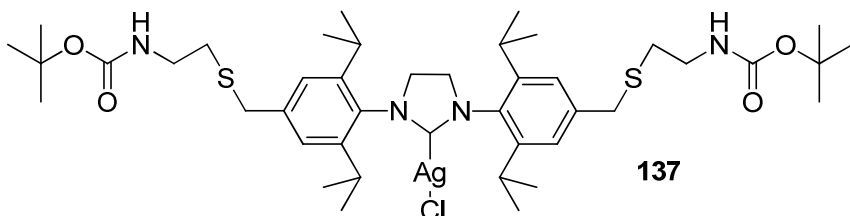
Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird unter

vermindertem Druck entfernt. Zum Rückstand wird Diethylether zugegeben, bis die Bildung eines gelbweißen Feststoffes beobachtet wird. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether (2 x 2 ml) nachgewaschen und getrocknet. Das Produkt wird als gold schimmernder Feststoff erhalten. Die Diethyletherphasen werden eingengt und über Nacht im Kühlschrank gelagert, um eine zweite Portion Produkt zu erhalten. Die Gesamtmasse beträgt 39 mg. Ausbeute: 45 %. $^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ [ppm]= 1.31 (d, 24H, CH_3 , $J = 6.6$ Hz), 2.73 (t, 4H, CH_2 , $J = 7.0$ Hz), 3.05 (m, 8H, CH, CH_2), 3.85 (s, 4H, CH_2), 4.11 (s, 4H, CH_2), 7.29 (s, 4H, CH), 8.05 (bs, 6H, NH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$:

(500 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 23.70, 24.75, 28.16, 28.46, 34.77, 38.17, 53.44, 66.34, 124.85, 133.01, 139.60, 146.19, 146.52 ppm.

6.31. Synthese des (S/Pr-S- Boc) Silber (I) Chlorids (137)

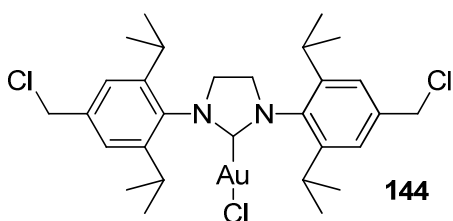
1,3-Bis(4-(((2-((Tertbutoxycarbonyl)amino)ethyl)thio)methyl)-2,6-Diisopropylphenyl)-4,5-Dihydro-



1*H*-Imidazol-3-iumchlorid (1.46 g, 1.81 mmol) wird in DCM(10 ml) unter Lichtausschluss gelöst. Ag₂O (1.26 g, 5.44 mmol) wird zugegeben und die Suspension wird

über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird durch einen mit DCM gewaschenen Celit-Plug filtriert und dieser ausgiebig mit DCM nachgewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Es wird 1.0 g Produkt als hellbrauner Feststoff erhalten. Ausbeute: 61 %. ¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.33 (d, 24H, CH₃, *J* = 6.90 Hz), 1.44 (s, 18H, CH₃), 2.56 (t, 4H, CH₂, *J* = 6.69 Hz), 3.02 (dt, 4H, CH, *J* = 6.86, 13.74 Hz), 3.28 (dd, 4H, CH₂, *J* = 6.27, 12.55 Hz), 3.74 (s, 4H, CH₂), 4.06 (s, 4H, CH₂), 7.19 (s, 4H, CH_{arom.}) ppm. ¹³C-NMR: (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 24.19, 25.50, 28.57, 29.03, 31.65, 35.98, 39.63, 54.05, 125.30, 133.40, 140.05, 146.98, 155.97 ppm.

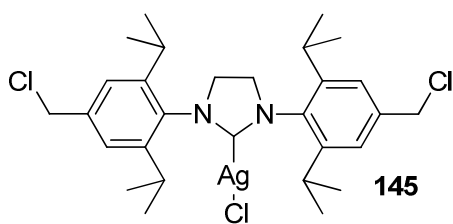
6.32. Synthese des (S/Pr-CH₂-Cl) Gold (I) Chlorids (144)



1,3-Bis(2,6-Diisopropyl-4-(Chloromethyl)phenyl)-4,5-Dihydro-1*H*-Imidazol-3-iumchlorid (104 mg, 0.19 mmol) wird in technischem Aceton (3 ml) suspendiert. K₂CO₃ (27.4 mg, 0.198 mmol) wird zugegeben. Chloro(dimethylsulfid)gold(I) (58.3 mg, 0.198 mg) wird zugegeben und die Reaktionsmischung wird für 2 Stunden

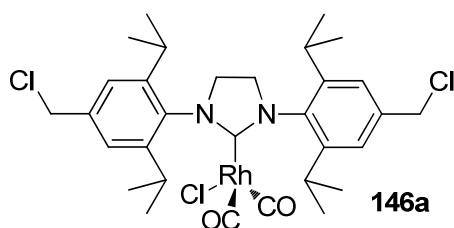
auf 60 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und über einen mit DCM gewaschenen Celit-Plug filtriert. Dieser wird sorgfältig mit DCM nachgewaschen und die organischen Phasen werden vereinigt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Zum Rückstand werden Pentan und Diethylether (je 2 ml) gegeben. Der Reaktionskolben wird über Nacht im Kühlschrank gelagert. Der gebildete weiße Feststoff wird abfiltriert und getrocknet um 110 mg Produkt zu erhalten. Ausbeute: 76 %. ¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.35 (d, 12H, CH₃, *J* = 6.9 Hz), 1.41 (d, 12H, CH₃, *J* = 6.8 Hz), 3.04 (dt, 4H, CH, *J* = 13.7, 6.9 Hz), 4.04 (s, 4H, CH₂), 4.61 (s, 4H, CH₂), 7.24 (s, 4H, CH) ppm. ¹³C-NMR: (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 24.19, 25.19, 29.24, 46.16, 53.54, 125.05, 134.12, 139.35, 147.24, 196.46 ppm. HRMS: berechnet für C₂₉H₄₀N₂Cl₃Au₁: 718.191 gefunden: 718.18976.

6.33. Synthese des (S/Pr-CH₂-Cl) Silber(I) Chlorids (145)



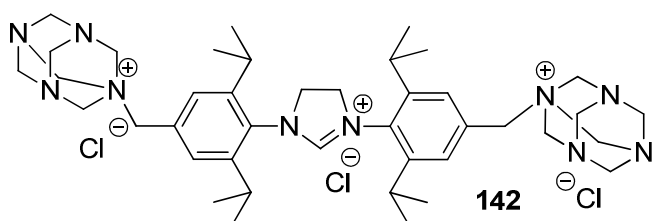
1,3-Bis(2,6-Diisopropyl-4-(Chloromethyl)phenyl)-4,5-Dihydro-1H-Imidazol-3-iumchlorid (206 mg, 0.393 mmol) wird in trockenem DCM suspendiert. Unter Lichtausschluss wird Ag₂O (274 mg, 1.182 mmol) zugegeben und die Suspension über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird durch einen mit DCM gewaschenen Celit-Plug filtriert und dieser anschließend ausgiebig mit DCM nachgewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 200 mg eines hellbraunen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 81 %. ¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.35 (t, 24H, CH₃, J = 6.4 Hz), 3.04 (dt, 4H, CH, J = 13.7, 6.8 Hz), 4.06 (s, 4H, CH₂), 4.61 (s, 4H, CH₂), 7.25 (s, 4H, CH) ppm. ¹³C-NMR: (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 24.11, 25.50, 29.14, 46.07, 53.94, 125.12, 134.55, 139.42, 147.27 ppm. HRMS: berechnet für [M-Cl] C₂₉H₄₀N₂Cl₂Ag: 593.1611 gefunden: 593.16214.

6.34. Synthese des [(S/Pr-CH₂-Cl)RhCl(CO)₂]-Komplexes (146, 146a)



1,3-Bis(2,6-Diisopropyl-4-(Chloromethyl)phenyl)-4,5-Dihydro-1H-Imidazol-3-iumchlorid (100 mg, 0.191 mmol), K₂CO₃ (79 mg, 0.573 mmol) und Rh₂(COD)₂Cl₂ (47 mg, 0.095 mmol) werden in technischem Aceton suspendiert und über Nacht auf 60 °C erwärmt. Für 40 Minuten wird CO-Gas durch die gelbe Suspension geleitet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der braune Rückstand wird in DCM suspendiert und durch einen Celit-Plug filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, das erhaltene Rohprodukt mit Pentan versetzt und für 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Die gelbe Lösung wird dekantiert und im Kühlschrank gelagert, wobei sich das Produkt abscheidet. Dieses wird abfiltriert und getrocknet um 51 mg gelben Feststoffes zu erhalten. Ausbeute: 40 %. ¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.27 (d, 12H, CH₃, J = 6.9 Hz), 1.45 (d, 12H, CH₃, J = 6.7 Hz), 3.36 (dt, 4H, CH, J = 13.5, 6.7 Hz), 4.05 (s, 4H, CH₂), 4.63 (s, 4H, CH₂), 7.27 (s, 4H, CH) ppm. ¹³C-NMR: (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 23.73, 26.89, 29.05, 46.28, 54.28, 124.94, 135.29, 139.69, 147.77, 182.59, 183.18, 184.78, 185.21, 208.90, 209.23 ppm.

6.35. Synthese eines (S/Pr-CH₂-Urotropin⁺Cl⁻) Chlorids (142)

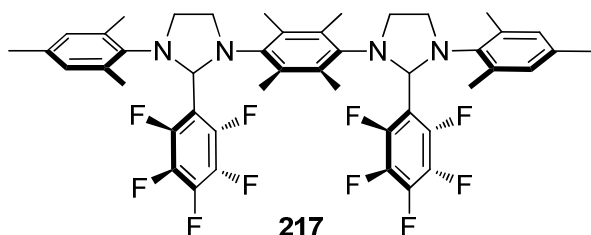


1,3-Bis(2,6-Diisopropyl-4-(Chloromethyl)phenyl)-4,5-Dihydro-1H-Imidazol-3-iumchlorid (200 mg, 0.382 mmol) wird zusammen mit Urotropin

(107 mg, 0.764 mg) in technischem Aceton über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Ethanol versetzt. 8-10 Tropfen konzentrierte Salzsäure werden zugegeben und die Reaktionsmischung für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in wenig Methanol gelöst. Unter Zugabe von Diethylether fällt ein beiger Feststoff aus. Die Suspension wird zur Vervollständigung der Fällung über Nacht im Kühlschrank gelagert und anschließend filtriert. Es werden 61 mg eines beigen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 20 %. $^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ [ppm]=1.24 (m, 12H, CH_3), 1.38 (m, 12H, CH_3), 3.11 (m, 4H, CH_2), 4.26 (s, 4H, CH_2), 4.48 (m, 6H, CH_2), 4.59 (m, 10H, CH_2), 5.18 (s, 12H, CH_2), 7.60 (s, 4H, CH), 9.96 (s, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$: (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ [ppm]= 23.30, 24.80, 28.28, 48.52, 53.70, 58.58, 64.87, 69.79, 71.17, 77.83, 128.83, 129.01, 131.30, 146.90, 160.27.

6.36. Synthese von 3,3'-(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-Phenylen)bis(1-Mesityl-2-(Perfluorophenyl)imidazolidin) (217)

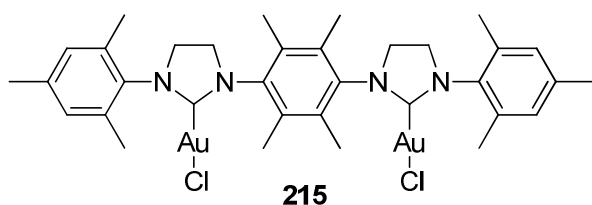
Variante 1: $N^1,N^{1'}$ -(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-Phenylen)bis(N^2 -Mesitylethan-1,2-Diamin) (80 mg, 0.16 mmol) wird in einer minimalen Menge an konzentrierter Essigsäure gelöst.



Pentafluorobenzaldehyd (116 mg, 0.59 mmol) wird zugegeben und die Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Der gebildete weiße Niederschlag wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Es werden 20 mg des weißen Produktes

erhalten. Ausbeute: 15 %. Variante 2: $N^1,N^{1'}$ -(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-Phenylen)bis(N^2 -Mesitylethan-1,2-Diamin) (125 mg, 0.257 mmol) wird in *secBuOH* (8 ml) suspendiert. Pentafluorobenzaldehyd (201.4 mg, 1.027 mmol) wird zugegeben und die Reaktionslösung für 2 Stunden auf Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird in Cyclohexan suspendiert und 2 N KOH wird zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 80 mg Produkt erhalten. Ausbeute: 37 %. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm]=2.20-2.41 (m, 30H, CH_3), 3.48-3.60 (m, 4H, CH_2), 3.85 (dd, 2H, CH_2), 3.95 (dd, 2H, CH_2 , $J= 11.8, 6.4$ Hz), 6.26 (bs, 2H, CH), 6.79 (s, 4H, CH). $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 282 MHz): δ [ppm]=-167.05 (d, 1F, CF), -166.51 (td, 1F, $J=21.4, 7.0$ Hz, CF), -159.17 (t, 1F, $J= 20.6$ Hz, CF), -152.84 (d, 1F, $J= 275.7$ Hz, CF), -139.21 (d, 1F, $J=185.9$ Hz, CF).

6.37. Synthese des doppelten Gold-Komplexes (215)

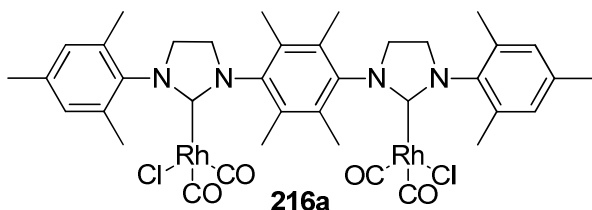


3,3'-(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-Phenylen)bis(1-Mesityl-4,5-Dihydro-1*H*-Imidazol-3-ium) Chlorid (51.6 mg, 0.089 mmol), Me₂SAuCl (65.6 mg, 0.22 mmol) und K₂CO₃ (184.5 mg, 1.34 mmol) werden in Aceton suspendiert und für 4 Stunden auf 60 °C erhitzt. Die

violettfarbige Suspension wird über einen Celit-Plug filtriert, der mit DCM gewaschen wurde. Der Plug wird mit DCM nachgespült und die organischen Phasen werden vereinigt. Die gelbe Lösung wird unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wird in einer minimalen Menge an DCM gelöst und das Produkt mit einer Mischung aus Pentan und Diethylether ausgefällt. Es werden 20 mg Produkt erhalten. Ausbeute: 23 %. ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 2.28 (s, 12H, CH₃), 2.31 (s, 6H, CH₃), 2.35 (s, 12H, CH₃), 4.03 (s, 8H, CH₂), 6.97 (s, 4H, CH). ¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 14.19, 15.54, 18.18, 21.22, 50.84, 51.58, 130.02, 130.64, 133.95, 134.81, 135.53, 141.46, 162.49.

6.38. Synthese des doppelten Rhodium-Komplexes (216/216a)

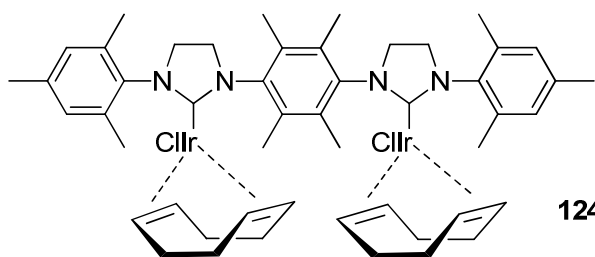
Variante 1: 3,3'-(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-Phenylen)bis(1-Mesityl-4,5-Dihydro-1*H*-Imidazol-3-ium) Tetrafluoroborat (52 mg, 0.076 mmol), [RhCl(COD)]₂ (45.1 mg, 0.091 mmol) und K₂CO₃ (158 mg,



1.14 mmol) werden in technischem Aceton (2 ml) suspendiert und auf 60 °C über Nacht gerührt. Die Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt und CO-Gas wird für 20 Minuten durch die Reaktionslösung geleitet. Das Lösungsmittel wird

unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in einer minimalen Menge an Chloroform aufgenommen und in einer Pentankammer über zwei Tage gelagert. Die gebildeten Kristalle stellen das Produkt dar. Es werden 13.7 mg an goldgelben Kristallen erhalten. Ausbeute: 20 %. Variante 2: 3,3'-(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-Phenylen)bis(1-Mesityl-2-(Perfluorophenyl)imidazolidin) (28.5 mg, 0.034 mmol) und [RhCl(COD)]₂ (20 mg, 0.04 mmol) werden zusammen in wasserfreiem, entgastem Toluol für 2 Stunden auf 70 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in DCM aufgenommen und CO-Gas wird für 20 Minuten durch die Reaktionslösung geleitet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt analog zu Methode 1 auskristallisiert. Es werden 10 mg goldgelber Kristalle erhalten. Ausbeute: 33 %. ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ [ppm] = 2.34 (s, 6H, CH₃), 2.36 (s, 12H, CH₃), 2.46 (s, 12H, CH₃), 4.05 (s, 8H, CH₂), 6.99 (s, 4H, CH). ¹³C-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ [ppm] = 16.98, 18.80, 21.27, 51.66, 52.79, 129.77, 133.96, 135.06, 136.20, 137.87, 138.84, 182.85, 183.44, 185.09, 185.51, 205.42, 205.75.

6.39. Synthese des doppelten Ir-COD-Komplexes (124)

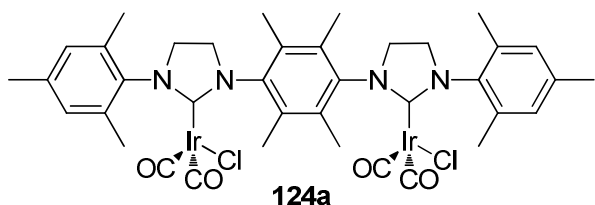


124

3,3'-(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-Phenylene)bis(1-Mesityl-2-(Perfluorophenyl)imidazolidin) (107 mg, 0.127 mmol) und $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ (102.3 mg, 0.152 mmol) werden zusammen in Toluol (30 ml) für zwei Stunden auf 70°C erhitzt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert und mit Toluol (2 x 10 ml) und anschließend

mit Diethylether (2 x 10 ml) gewaschen. Der Feststoff wird unter vermindertem Druck getrocknet, um 122 mg gelbes Produkt zu erhalten. Ausbeute: 81 %. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm]=1.22 (m, 3H, COD), 1.31 (m, 2H, COD), 1.40 (m, 2H, COD), 1.59 (m, 11 H, COD), 2.34 (dd, 18 H, CH_3 , $J = 13.1, 5.7$ Hz), 2.46 (d, 6H, CH_3 , $J = 11$ Hz), 2.59 (d, 6H, CH_3 , $J = 2.2$ Hz), 3.03 (m, 2H, COD), 3.17 (m, 2H, COD), 3.94 (m, 8H, CH_2), 4.03 (m, 2H, COD), 4.11 (m, 2H, COD), 6.95 (s, 2H, CH), 7.00 (s, 2H, CH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm]=18.40, 18.61, 19.98, 21.20, 27.96, 28.01, 29.74, 29.82, 32.81, 34.37, 34.44, 50.36, 50.70, 51.98, 52.61, 52.67, 52.71, 82.75, 82.81, 84.06, 84.13, 128.53, 128.62, 130.04, 130.12, 131.65, 133.18, 134.74, 135.21, 135.34, 136.23, 136.32, 136.38, 137.98, 138.09, 138.41, 207.31, 207.45 ppm.

6.40. Synthese des doppelten Ir-CO-Komplexes (124a)



124a

3,3'-(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-Phenylene)bis(1-Mesityl-4,5-Dihydro-1H-Imidazol-3-ium) Chlorid (47 mg, 0.081 mmol), $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ (65.4 mg, 0.097 mmol) und K_2CO_3 (168 mg, 1.22 mmol) werden in technischem Aceton (2 ml) suspendiert und über Nacht auf 60°C

erhitzt. Die Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt und CO-Gas wird für 20 Minuten durch die Suspension geleitet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen. Die Reaktionsmischung wird durch einen mit DCM gewaschenen Celite-Plug filtriert. Der Celite-Plug wird mit DCM nachgewaschen und die organischen Phasen werden vereinigt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel: Cyclohexan / Essigester 2:1), um 18 mg des Produktes zu erhalten. Ausbeute: 21 %. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm]= 2.30 (s, 6H, CH_3), 2.35 (s, 12H, CH_3), 2.47 (s, 12H, CH_3), 4.08 (s, 8H, CH_2), 6.95 (s, 4H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz): δ [ppm]= 16.15, 18.01, 18.18, 20.47, 28.95, 51.23, 51.27, 51.63, 52.14, 124.82, 125.90, 128.86, 128.88, 129.89, 133.01, 133.04, 133.93, 134.02, 135.22, 135.25, 136.89, 137.17, 137.69, 137.86, 167.57, 167.91, 179.74, 180.08, 200.53, 201.28.

7. Abkürzungsverzeichnis

bzw	beziehungsweise
ca.	circa
CDCl ₃	deutერიertes Chloroform
CFK	Coburn-Forster-Kane
CO	Kohlenstoffmonoxid
COD	Cyclooctadien
COHb	CO-belegtes Hämoglobin
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDX	Energiedispersive Röntgenstrahlen
EI	Elektronenstoßionisation
ES	Elektronensprayionisation
Hb	Hämoglobin
I	Transmission [%]
IR	Infrarot
LiAlH ₄	Lithiumaluminiumhydrid
<i>m</i>	Anzahl der verbrückten Metallatome
MHz	Megahertz
MOS	Metalloxid-Halbleiter
MS	Massenspektrometrie
NBS	N-Bromsuccinimid
NHC	N-heterocyclisches Carben
PCy ₃	Tricyclohexylphosphin
ppm	parts per million
PTSA	Para-Toluolsulfonsäure
R	Rest
SIMes	<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-Trimethylphenyl)Imidazolinylden
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl-Rest
TMSA	Trimethylsilylacetylen
WHO	World Health Organisation
wt%	Gewichtsprozent
z. B.	zum Beispiel
η^n	Haptizität
μ_m	Verbrückung

8. Literaturverzeichnis

- [1] D. G. Penney, *Carbon Monoxide Toxicity*, **2000**.
- [2] F. M. Wuketits, *Außenseiter in der Wissenschaft - Pioniere - Wegweiser - Reformier*, Springer Spektrum, **2015**.
- [3] R. E. Schofield, *The Enlightened Joseph Priestley: A Study of His Life and Work from 1773 to 1804*, USA, **2009**.
- [4] W. Cruikshank, *Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts*, Vol. 5, **April 1801**.
- [5] H. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102 ed., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [6] A. Abelsohn, M. D. Sanborn, B. J. Jessiman, E. Weir, *CMAJ*, **2002**, 166, 1685-1690.
- [7] L. D. Prockop, R. I. Chichkova, *J. Neurol. Sci.*, **2007**, 262, 122-130.
- [8] U. Müller, C. E. Mortimer, *Chemie*, Vol. 8, Thieme, Stuttgart, **2003**.
- [9] F.-X. Reichl, *Taschenatlas der Toxikologie*, 2., aktualisierte Auflage ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1997**.
- [10] N. Cobb, R. A. Etzel, *JAMA*, **1991**, 266, 659-663.
- [11] C. S. Breathnach, *Ir. J. Med. Sci.*, **2014**, 183, 139-146.
- [12] J. M. D. Olmsted, E. H. Olmsted, *Claude Bernard and the experimental method in medicine*, H. Schuman, **1952**.
- [13] a) J. Haldane, *J. Physiol.*, **1895**, 18, 430-462; b) C. G. Douglas, J. S. Haldane, J. B. Haldane, *J. Physiol.*, **1912**, 44, 275-304.
- [14] C. G. Douglas, *J. Physiol.*, **1910**, 40, 472-479.
- [15] L. Stryer, *Biochemistry*, Third ed., W. H. Freeman and Company, New York, **1975**.
- [16] A. Schmeling, I. Wirth, H. Strauch, (Ed.: V. Kriminalstatistik), **2012**, 196-198.
- [17] J. Alam, W. Ryter, A. M. Choi, *Physiol. Rev.*, **2006**, 86, 583-650.
- [18] G. S. Lipman, *Wilderness Environment. Med.*, **2006**, 17, 144-146.
- [19] R. F. Guy Crépat, Faculty of Pharmacy, Université de Bourgogne, Dijon, France, 3-4 July **1998**, *Indoor Built Environ, Satellite Meeting of IUTOX VIIIth International Congress of Toxicology*, 7, 237-238.
- [20] a) J. A. Sokal, E. Kralkowska, *Arch. Toxicol.*, **1985**, 57, 196-199; b) C. R. Henry, D. Satran, B. Lindgren, C. Adkinson, C. I. Nicholson, T. D. Henry, *JAMA*, **2006**, 295, 398-402.
- [21] J. E. Peterson, E. D. Stewart, *J. Appl. Physiol.*, **1975**, 39, 633-638.
- [22] *WHO, Geneva*, **1979**.
- [23] M. Goldstein, *J. Emerg. Nur.*, **2008**, 34, 538-542.
- [24] A. Ernst, J. D. Zibrak, *N. Engl. J. Med.*, **1998**, 339, 1603-1608.
- [25] L. K. Weaver, K. J. Valentine, R. O. Hopkins, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, **2007**, 176, 491-497.
- [26] L. K. Weaver, R. O. Hopkins, K. J. Chan, S. Churchill, C. G. Elliott, T. P. Clemmer, J. F. Jr. Orme, F. O. Thomas, A. H. Morris, *N. Engl. J. Med.*, **2002**, 347, 1057-1067.
- [27] P. Gründler, *Chemische Sensoren: Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Ingenieure*, Springer Verlag, **2004**.
- [28] D. Air Traffic Organization NextGen & Operations Planning Office of Research and Technology Development Washington, *Vol. Final Report* (Ed.: F. A. Administration), Air Traffic Organization, Springfield, Virginia, **2009**.
- [29] P. K. Clifford, Mosaic Industries, Inc. Newark, *GRI-02/0112*, Final Report, **2002**.
- [30] C. C. Austin, B. Roberge, N. Goyer, *J. Environ. Monit.*, **2006**, 8, 161-166.
- [31] J.-P. Ge, J. Wang, H.-X. Zhang, X. Wang, Q. Peng, Y.-D. Li, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2006**, 113, 937-943.
- [32] A. Ratna Phani, S. Manorama, V. J. Rao, *App. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 3489-3491.
- [33] C. M. Carney, S. Yoo, S. A. Akbar, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2005**, 108, 29-33.
- [34] A. Kolmakov, M. Moskovits, *Ann. Rev. Mater. Res.*, **2004**, 34, 151-180.
- [35] B. Wang, Y. Zhao, L. Hu, J. Cao, F. Gao, Y. Liu, L. Wang, *Chin. Sci. Bull.*, **2010**, 55, 228-232.
- [36] H. Ge, J. Liu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2006**, 117, 408-414.
- [37] L. D. Birkefeld, A. M. Azad, S. A. Akbar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, 75, 2964-2968.

- [38] M. Fleischer, *Phys. J.*, **2006**, 5, 6.
- [39] M. Fleischer, H. Meixner, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **1997**, 43, 1-10.
- [40] J. Esteban, J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, M. Moragues, J. Soto, F. Sancenón, *Angew. Chem.*, **2010**, 122, 5054-5057.
- [41] M. Itou, Y. Araki, O. Ito, H. Kido, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 6114-6116.
- [42] A. Gulino, T. Gupta, M. Altman, S. Lo Schiavo, P. G. Mineo, I. L. Fragala, G. Evmenenko, P. Dutta, M. E. van der Boom, *Chem. Commun.*, **2008**, 0, 2900-2902.
- [43] D. Benito-Garagorri, M. Puchberger, K. Mereiter, K. Kirchner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 9142-9145.
- [44] J.-M. Barbe, G. Canard, S. Brandès, R. Guillard, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 2118-2129.
- [45] Quantum Group Inc., San Diego, CA 92121 (858)566-9959, *Technical Document No. 060396* May 9, **2011**, Rev. 8.
- [46] G. Marnie, E. M. Dolnick, I. J. Nelson, *United States Patent Vol. 5,573,953*, G01N 21/01 ed., Quantum Group, Inc, San Diego, Calif., United States, **1996**.
- [47] M. K. Goldstein, J. Ryu, G. N. Schrauzer, L. Scripca, *United States Patent Vol. US 6,429,019 B1*, G01N 33/00 ed., Quantum Group, Inc., San Diego, CA (US), United States, **2002**.
- [48] R. Visbal, M. C. Gimeno, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 3551-3574.
- [49] C. Marín-Hernández, A. Toscani, F. Sancenón, J. D. E. T. Wilton-Ely, R. Martínez-Máñez, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 5902-5911.
- [50] L. Yuan, W. Lin, L. Tan, K. Zheng, W. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 1628-1630.
- [51] B. W. Michel, A. R. Lippert, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 15668-15671.
- [52] P. Kos, H. Plenio, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 1088-1095.
- [53] P. Kos, H. Plenio, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 13293-13296.
- [54] J. Fan, M. Hu, P. Zhan, X. Peng, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 29-43.
- [55] I. Pochorovski, B. Breiten, W. B. Schweizer, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 12590-12602.
- [56] T. Förster, *Ann. Phys.*, **1948**, 437, 55-75.
- [57] L. Stryer, *Ann. Rev. Biochem.*, **1978**, 47, 819-846.
- [58] I. L. Medintz, N. Hildebrandt, *FRET-Förster Resonance Energy Transfer: From Theory to Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, **2013**.
- [59] O. Halter, I. Fernández, H. Plenio, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 711-719.
- [60] H. Werner, *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 1109-1121.
- [61] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc. Trans.*, **1890**, 57, 749-753.
- [62] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc. Trans.*, **1891**, 59, 1090-1093.
- [63] P. Schuetzenberger, *Annales de Chimie et de Physique*, **1868**, xxi(4), 350.
- [64] a) W. Hieber, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1931**, 201, 329-336; b) W. Hieber, G. Bader, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1930**, 190, 193-214; c) W. Hieber, H. Kaufmann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1932**, 204, 174-183; d) W. Hieber, K. Ries, G. Bader, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1930**, 190, 215-226.
- [65] E. W. Abel, F. G. A. Stone, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1970**, 24, 498-552.
- [66] M. D. Vargas, J. N. Nicholls, *Adv. Inorg. Chem.*, **1986**, Vol. 30 (Ed.: H. J. Emeléus), Academic Press, 123-222.
- [67] F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 6230-6232.
- [68] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [69] A. D. Allian, Y. Wang, M. Saeys, G. M. Kuramshina, M. Garland, *Vibr. Spectrosc.*, **2006**, 41, 101-111.
- [70] B. E. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 6442-6443.
- [71] C. P. G. Butcher, P. J. Dyson, B. F. G. Johnson, T. Khimyak, J. S. McIndoe, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 944-950.
- [72] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2007**.
- [73] W. A. Herrmann, *Chem. unserer Zeit*, **1988**, 22, 113-122.

- [74] H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [75] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1973**, *12*, 564-565.
- [76] H. Pfeiffer, A. Rojas, J. Niesel, U. Schatzschneider, *Dalton Trans.*, **2009**, *2009*, 4292-4298.
- [77] A. Mittasch, *Angew. Chem.*, **1928**, *41*, 827-833.
- [78] E. Roland, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **1985**, *118*, 1133-1142.
- [79] G. Winkhaus, H. Singer, *Chem. Ber.*, **1966**, *99*, 3610-3618.
- [80] R. Savka, H. Plenio, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 891-893.
- [81] a) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 3122-3172; b) Satzpassagen aus: M. Egert, Masterthesis, TU Darmstadt (Darmstadt), **2013**.
- [82] G. B. Schuster, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1986**, *22*, 311-361.
- [83] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 1485-1499.
- [84] C. W. Bauschlicher Jr., H. F. Schaefer III, P. S. Bagus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 7106-7110.
- [85] N. C. Baird, K. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 1333-1338.
- [86] a) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2705-2733; b) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6940-6952.
- [87] R. I. Kaiser, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 1309-1358.
- [88] H. P. Reisenauer, G. Maier, A. Riemann, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1984**, *23*, 641-641.
- [89] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.*, **1960**, *72*, 494-494.
- [90] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 2518-2519.
- [91] H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 2055-2056.
- [92] H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Liebigs Ann. Chem.*, **1970**, *731*, 176-179.
- [93] a) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *12*, 42-43; b) H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1968**, *7*, 141-142.
- [94] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Chem. Ber.*, **1970**, *103*, 1037-1046.
- [95] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361-363.
- [96] G. Xu, S. R. Gilbertson, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 4605-4608.
- [97] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2546-2558.
- [98] K. Hirano, S. Urban, C. Wang, F. Glorius, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 1019-1022.
- [99] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis*, **1993**, *6*, 561-562.
- [100] M. Otto, S. Conejero, Y. Canac, V. D. Romanenko, V. Rudzевич, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1016-1017.
- [101] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 2256-2282.
- [102] C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10182-10183.
- [103] K. E. Krahulic, G. D. Enright, M. Parvez, R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 4142-4143.
- [104] E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 10198-10199.
- [105] D. M. Khramov, E. L. Rosen, J. A. V. Er, P. D. Vu, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 6853-6862.
- [106] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 1021-1023.
- [107] H. V. R. Dias, W. Jin, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 1365-1366.
- [108] A. Salerno, C. Caterina, I. A. Perillo, *Synth. Commun.*, **2000**, *30*, 3369-3382.
- [109] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 14523-14534.
- [110] R. Savka, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, *710*, 68-74.
- [111] V. Sashuk, D. Schoeps, H. Plenio, *Chem. Commun.*, **2009**, *0*, 770-772.
- [112] S. Dastgir, K. S. Coleman, A. R. Cowley, M. L. H. Green, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4858-4870.
- [113] S. Leuthäuser, V. Schmidts, C. M. Thiele, H. Plenio, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 5465-5481.

- [114] D. Schoeps, K. Buhr, M. Dijkstra, K. Ebert, H. Plenio, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 2960-2965.
- [115] A. Salerno, M. E. Hedrera, I. A. Perillo, N. B. D'Accorso, M. M. Alho, *J. Heterocyclic Chem.*, **2000**, *37*, 57-62.
- [116] H. Valdés, M. Poyatos, E. Peris, *Organometallics*, **2013**, *32*, 6445-6451.
- [117] M. Egert, S. Walther, H. Plenio, *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, *2014*, 4362-4369.
- [118] M. Poyatos, A. Prades, S. Gonell, D. G. Gusev, E. Peris, *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 1300-1303.
- [119] M. K. Denk, S. Gupta, J. Brownie, S. Tajammul, A. J. Lough, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 4477-4486.
- [120] a) H.-W. Wanzlick, B. Lachmann, E. Schikora, *Chem. Ber.*, **1965**, *98*, 3170-3177; b) J. B. Lambert, D. E. Huseland, G.-t. Wang, *Synthesis*, **1986**, *1986*, 657-658.
- [121] H. Zhang, J. Liu, J. Chen, J. Zhao, Y. Zhao, L. Li, *Synthesis*, **2003**, *2003*, 2661-2666.
- [122] D.-H. Lee, J.-H. Kim, B.-H. Jun, H. Kang, J. Park, Y.-S. Lee, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 1609-1612.
- [123] B. J. Truscott, R. Klein, P. T. Kaye, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 5041-5043.
- [124] S. Prühs, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Organometallics*, **2004**, *23*, 280-287.
- [125] L. Wang, Z.-C. Chen, *J. Chem. Res.*, **2000**, *2000*, 367-369.
- [126] T. Lv, Z. Wang, J. You, J. Lan, G. Gao, *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 5723-5730.
- [127] S.-K. Kang, S.-H. Lee, D. Lee, *Synlett*, **2000**, *7*, 1022-1024.
- [128] Z. Q. Zhu, S. Xiang, Q. Y. Chen, C. Chen, Z. Zeng, Y. P. Cui, J. C. Xiao, *Chem. Commun.*, **2008**, *0*, 5016-5018.
- [129] H. Yoshida, S. Sugiura, A. Kunai, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 2767-2769.
- [130] K. M. Kuhn, R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 2075-2077.
- [131] a) L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics*, **2010**, *29*, 2616-2630; b) E. M. McGarrigle, S. P. Fritz, L. Favereau, M. Yar, V. K. Aggarwal, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 3060-3063.
- [132] M. Braun, W. Frank, G. J. Reiss, C. Ganter, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4418-4420.
- [133] A. G. Tennyson, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 9420-9429.
- [134] J. Elbert, J. Mersini, N. Vilbrandt, C. Lederle, M. Kraska, M. Gallei, B. Stühn, H. Plenio, M. Rehahn, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 4255-4267.
- [135] L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak, M. Skanawy-Grigorjewa, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1925**, *148*, 37-42.
- [136] A. Burke, A. L. Balch, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 2555-2557.
- [137] a) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *34*, 18-29; b) R. H. Grubbs, M. B. France, D. V. McGrath, R. A. Paciello, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 4742-4747.; c) R. H. Grubbs, R. A. Paciello, M. B. France, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 4739-4741.; d) R. H. Grubbs, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 7117-7140.
- [138] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 2485-2495.
- [139] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 953-956.
- [140] J. P. Jordan, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 5152-5155.
- [141] D. J. Nelson, A. Collado, S. Manzini, S. Meiries, A. M. Z. Slawin, D. B. Cordes, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2014**, *33*, 2048-2058.
- [142] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 841-861.
- [143] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1663-1667.
- [144] A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2004**, *23*, 2461-2468.
- [145] R. Visbal, A. Laguna, M. C. Gimeno, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 5642-5644.
- [146] Y. Koto, F. Shibahara, T. Murai, *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, *15*, 1810-1820.
- [147] M. R. Uehling, A. M. Suess, G. Lalic, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 1424-1427.
- [148] M. J. Doyle, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, *0*, 679-680.
- [149] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 772-780.

- [150] L. Oehninger, S. Spreckelmeyer, P. Holenya, S. M. Meier, S. Can, H. Alborzinia, J. Schur, B. K. Keppler, S. Wölfl, I. Ott, *J. Med. Chem.*, **2015**, *58*, 9591-9600.
- [151] L. Oehninger, L. N. Küster, C. Schmidt, A. Muñoz-Castro, A. Prokop, I. Ott, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 17871-17880.
- [152] J. R. McConnell, D. P. Rananaware, D. M. Ramsey, K. N. Buys, M. L. Cole, S. R. McAlpine, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2013**, *23*, 2527-2531.
- [153] O. Santoro, A. Collado, A. M. Slawin, S. P. Nolan, C. S. Cazin, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 10483-10485.
- [154] B. Liu, X. Ma, F. Wu, W. Chen, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 1836-1844.
- [155] A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Organometallics*, **1993**, *12*, 3405-3409.
- [156] A. Collado, A. Gomez-Suarez, A. R. Martin, A. M. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 5541-5543.
- [157] A. Stephen, K. Hashmi, Y. Yu, F. Rominger, *Organometallics*, **2012**, *31*, 895-904.
- [158] M. Muehlhofer, T. Strassner, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *660*, 121-126.
- [159] S. Ahrens, E. Herdtweck, S. Goutal, T. Strassner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, *2006*, 1268-1274.
- [160] C. D. Abernethy, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *596*, 3-5.
- [161] A. P. Prakasham, P. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, *431*, 61-100.
- [162] Y. Ohki, T. Hatanaka, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 17174-17186.
- [163] B. Eguillor, M. A. Esteruelas, M. Oliván, M. Puerta, *Organometallics*, **2008**, *27*, 445-450.
- [164] A. A. Danopoulos, P. Braunstein, N. Stylianides, M. Wesolek, *Organometallics*, **2011**, *30*, 6514-6517.
- [165] M. Poyatos, J. A. Mata, E. Falomir, R. H. Crabtree, E. Peris, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1110-1114.
- [166] M. Poyatos, W. McNamara, C. Incarvito, E. Clot, E. Peris, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2008**, *27*, 2128-2136.
- [167] a) E. Tzur, A. Ben-Asuly, C. E. Diesendruck, I. Goldberg, N. G. Lemcoff, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 6422-6425; b) M. Bessel, F. Rominger, B. F. Straub, *Synthesis*, **2010**, *2010*, 1459-1466.
- [168] F. He, L. Ruhlmann, J.-P. Gisselbrecht, S. Choua, M. Orio, M. Wesolek, A. A. Danopoulos, P. Braunstein, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 17030-17044.
- [169] A. Poater, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2016**, *12*, 117-124.
- [170] F. He, M. Wesolek, A. A. Danopoulos, P. Braunstein, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 2658-2671.
- [171] A. Plikhta, A. Pöthig, E. Herdtweck, B. Rieger, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 9517-9528.
- [172] a) P. Gu, J. Zhang, Q. Xu, M. Shi, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 13599-13606; b) Y. Kita, S. Hida, K. Higashihara, H. S. Jena, K. Higashida, K. Mashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 8299-8303.
- [173] a) E. Bappert, G. Helmchen, *Synlett.*, **2004**, *2004*, 1789-1793; b) C.-C. Lee, W.-C. Ke, K.-T. Chan, C.-L. Lai, C.-H. Hu, H. M. Lee, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 582-591; c) G. Song, X. Li, Z. Song, J. Zhao, H. Zhang, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 5535-5544; d) J. A. Cabeza, M. Damonte, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, E. Pérez-Carreño, *Organometallics*, **2011**, *30*, 826-833.
- [174] J. Brugos, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, E. Pérez-Carreño, J. F. Van der Maelen, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 8905-8912.
- [175] a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 5705-5709; b) R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadieu, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2899-2902.
- [176] B. Rao, H. Tang, X. Zeng, L. Liu, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 14915-14919.
- [177] T. Sato, Y. Hirose, D. Yoshioka, T. Shimojo, S. Oi *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 15710-15718.
- [178] Hiroshima Prefectural Environment Center, http://orea.or.jp/PDF/Odor_Threshold_Table.pdf.

- [179] B. A. Johnson, J. Ong, K. Lee, S. L. Ho, S. Arguello, M. Leon, *J. comp. neurol.*, **2007**, *500*, 720-733.
- [180] E. Müller-Erlwein, *Chemische Reaktionstechnik*, Springer Fachmedien Wiesbaden, **2015**.
- [181] E. Vinaricky, K. H. Schröder, J. Weiser, *Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen: Grundlagen, Technologien, Prüfverfahren*, Springer Berlin Heidelberg, **2016**.
- [182] P. Wörfel, M. Bitzer, U. Claus, H. Felber, M. Hübel, B. Vollenweider, *Laborpraxis: 4 Analytische Methoden*, Birkhäuser Basel, Basel, **1990**, 179-215.
- [183] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage ed., Wiley VCH, **2002**.
- [184] V. Thiel, M. Hendann, K.-J. Wannowius, H. Plenio, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 1104-1114.
- [185] D. S. Christen, *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*, 2. Auflage, Springer Verlag, Schweiz, **2010**.
- [186] S. Garcia-Gallego, G. J. Bernardes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 9712-9721.
- [187] D. Roberto, E. Cariati, R. Psaro, R. Ugo, *Organometallics*, **1994**, *13*, 4227-4231.
- [188] K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *649*, 219-224.
- [189] S. K. Schneider, P. Roembke, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking, W. A. Herrmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, *2005*, 2973-2977.
- [190] P. A. Tipler, G. Mosca, *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*, 2. deutsche Auflage, Elsevier GmbH, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2003**.
- [191] J. O'M. Bockris, A. K. M. Reddy, *Modern Electrochemistry, Vol. 1*, Plenum Rosetta, New York, **1973**.
- [192] T. Clerc, E. Pretsch, *Kernresonanzspektroskopie*, Prof. Dr. Wolfgang Walter, Hamburg, **1970**.
- [193] K. Kuehn, *A Student's Guide Through the Great Physics Texts*, Springer Verlag, **2015**.
- [194] H. G. Thode, C. C. McMullen, K. Fritze, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 2* (Eds.: H. J. Emeleus, A. G. Sharpe), Academic Press, **1960**, 315-363.
- [195] K. Jousten, *Wutz Handbuch Vakuumtechnik*, Springer-Verlag, **2013**.
- [196] D. R. Williams, *Earth Fact Sheet, NASA*, **2009**, *Greenbelt*.
- [197] E. Andrzejewska, *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, *26*, 605-665.
- [198] A. Cooke, A. Anderson, K. Buchanan, A. Byford, D. Gemmell, N. Hamilton, P. McPhail, S. Miller, H. Sundaram, P. Vijn, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2001**, *11*, 927-930.
- [199] M. Adelhardt, M. J. Chalkley, F. W. Heinemann, J. Sutter, A. Scheurer, K. Meyer, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 2763-2765.
- [200] S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 3898-3901.
- [201] M. Mayr, B. Mayr, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 3839-3842.
- [202] Z.-L. Lu, A. Mayr, K.-K. Cheung, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *284*, 205-214.
- [203] T. Makino, H. Masu, K. Katagiri, R. Yamasaki, I. Azumaya, S. Saito, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *2008*, 4861-4865.
- [204] A. W. Waltman, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3105-3107.
- [205] F. R. Fortea-Pérez, I. Schlegel, M. Julve, D. Armentano, G. De Munno, S.-E. Stiriba, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *743*, 102-108.
- [206] L. El Kaim, L. Gaultier, L. Grimaud, E. Vieu, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 8047-8048.
- [207] M. Basauri-Molina, D. G. A. Verhoeven, A. J. van Schaik, H. Kleijn, R. J. M. Klein Gebbink, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 15676-15685.
- [208] D. Ma, W. Zhou, M. Fan, H. Wu, J. Yin, S. Xia, Vol. WO/2017/012379, B01J31/22(2006.01), C07C233/56(2006.01), C07C231/02(2006.01) ed., China, **2017**.
- [209] F. Troisi, A. Russo, C. Gaeta, G. Bifulco, P. Neri, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 7986-7989.
- [210] a) M. Schmid, R. Eberhardt, J. Kukral, B. Rieger, *Z. Naturforsch.*, **2002**, *57b*, 1141-1146; b) D. Jia, W. Zhang, W. Liu, L. Wang, C. Redshaw, W.-H. Sun, *Catal. Sci. Tech.*, **2013**, *3*, 2737.
- [211] S. Leuthäuser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 7195-7203.
- [212] H. Zou, S. Hu, H. Huang, F. Zhu, Q. Wu, *Eur. Polym. J.*, **2007**, *43*, 3882-3891.
- [213] M. Helldörfer, J. Backhaus, H. G. Alt, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *351*, 34-42.
- [214] M. Süßner, H. Plenio, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6885-6888.

-
- [215] G. A. Molander, A. R. Brown, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 9681-9686.
[216] M. B. Dinger, P. Nieczypor, J. C. Mol, *Organometallics*, **2003**, *22*, 5291-5296.
[217] M. Schilz, H. Plenio, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 2798-2807.
[218] L. Jaenicke, E. Brode, *Liebigs Ann. Chem.*, **1959**, *624*, 120-136.
[219] A. P. Blum, T. Ritter, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **2007**, *26*, 2122-2124.
[220] M. Bergmann, M. Egert, H. Plenio, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 1-5.
[221] R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2008**, *27*, 202-210.
[222] R. Savka, S. Foro, H. Plenio, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 11015-11024.

9. Anhang

9.1. UV-Vis-Untersuchungen

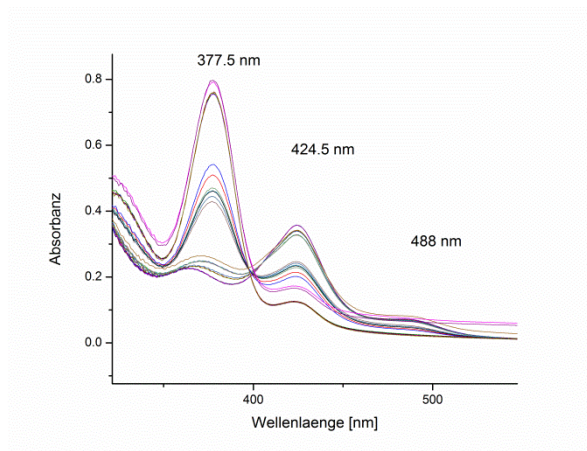
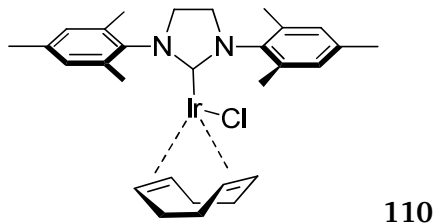


Abbildung 87: UV-Vis-Spektrum des [(S)IrCl(COD)]-Komplexes **110** (424.5 nm), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **110a** (377.5 nm).

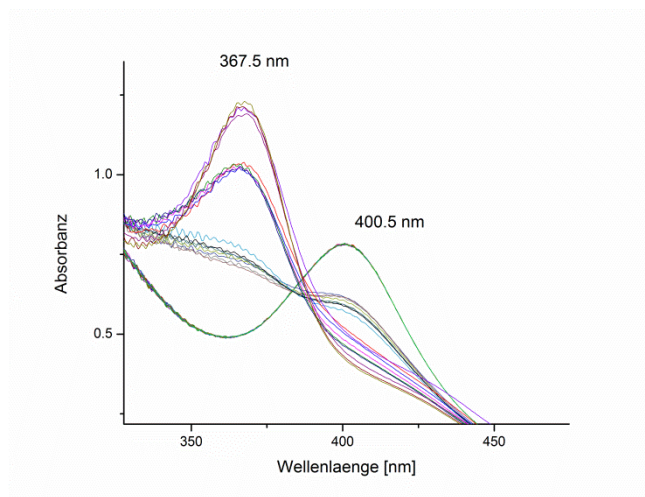
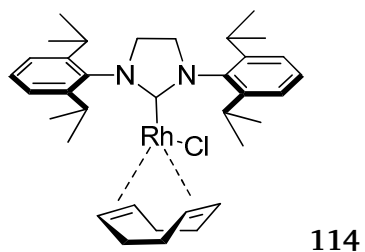
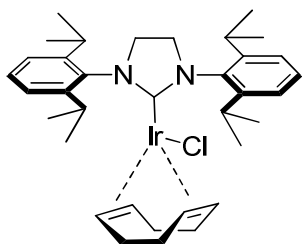


Abbildung 88: UV-Vis-Spektrum des [(S)PrRhCl(COD)]-Komplexes **114** (400.5 nm), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **114a** (367.5 nm).



115

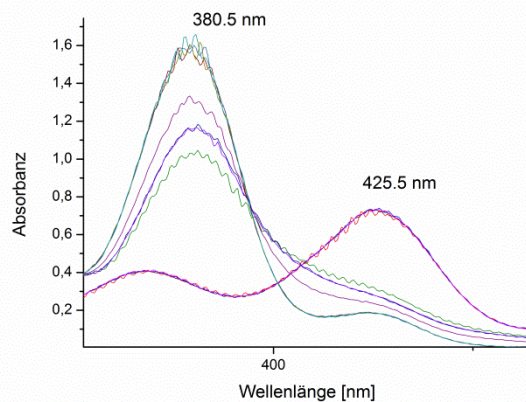
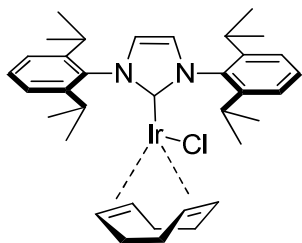


Abbildung 89: UV-Vis-Spektrum des $[(S\text{Pr})\text{IrCl}(\text{COD})]$ -Komplexes **115** (425.5 nm), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **115a** (380.5 nm).



116

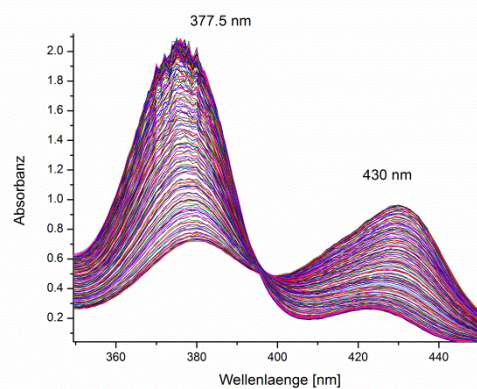
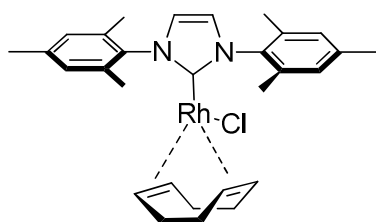


Abbildung 90: UV-Vis Spektrum des $[(P\text{r})\text{IrCl}(\text{COD})]$ -Komplexes **116** (430 nm) sowie des entsprechenden CO-Komplexes **116a** (377.5 nm).



111

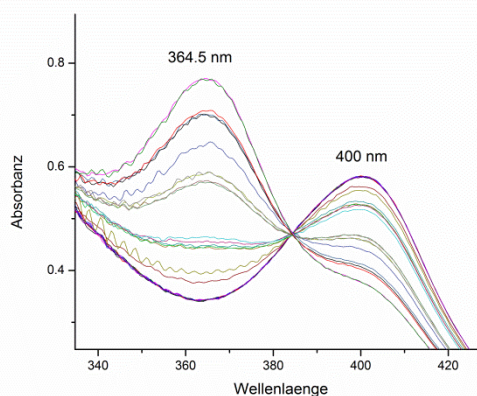
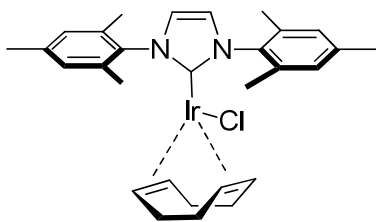


Abbildung 91: UV-Vis Spektrum des $[(\text{IMes})\text{RhCl}(\text{COD})]$ -Komplexes **111** (400 nm), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **111a** (364.5 nm).



112

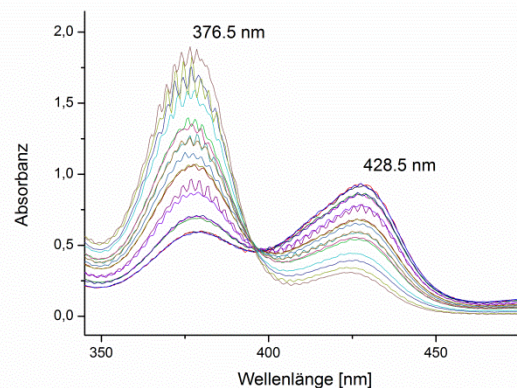
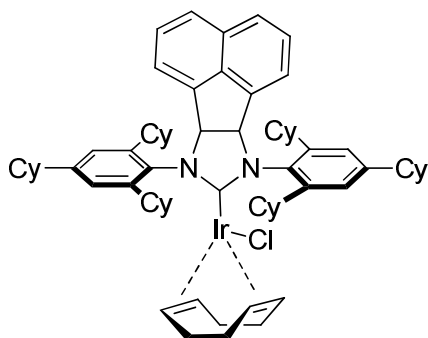


Abbildung 92: UV-Vis-Spektrum des [(IMes)IrCl(COD)]-Komplexes **112** (428.5 nm), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **112a** (376.5 nm).



118

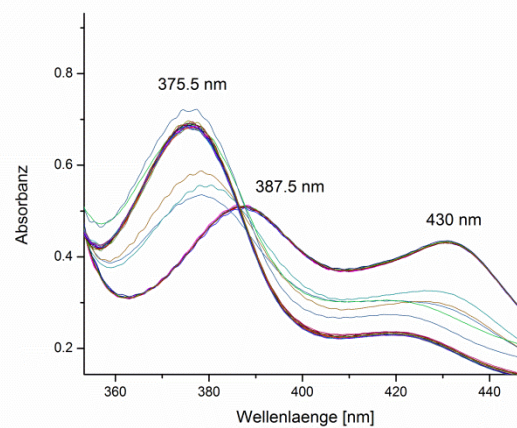
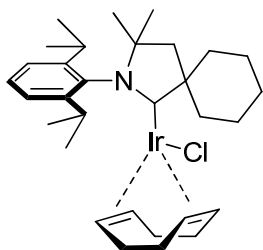


Abbildung 93: UV-Vis-Spektrum des sterisch anspruchsvollen [(Bulky)IrCl(COD)]-Komplexes **118** (430 nm, 387.5 nm), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **118a** (375.5 nm).



117

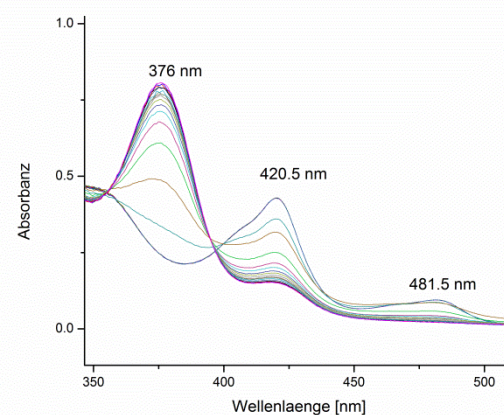
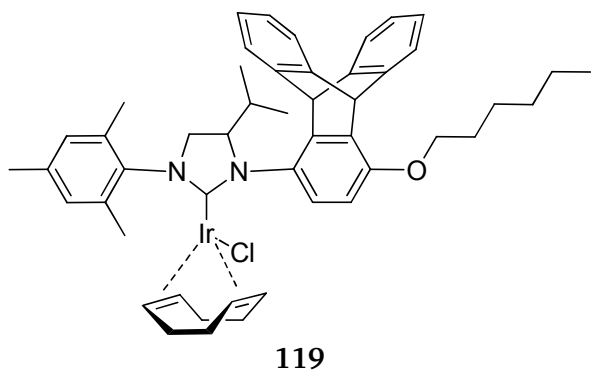


Abbildung 94: UV-Vis Spektrum des [(CAAC)IrCl(COD)]-Komplexes **117** (420.5 nm, 481.5 nm), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **117a** (376 nm).



119

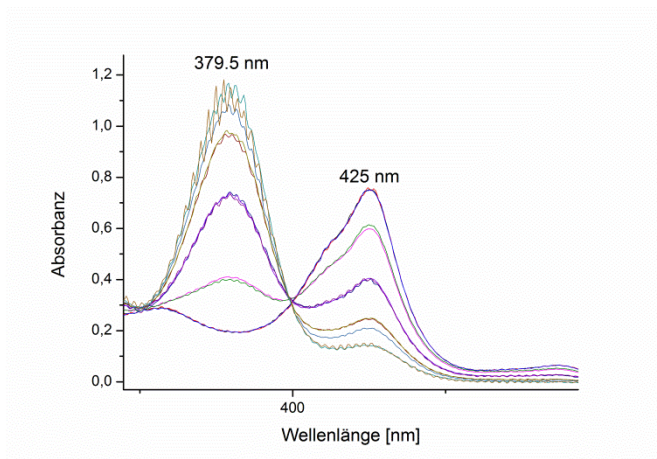
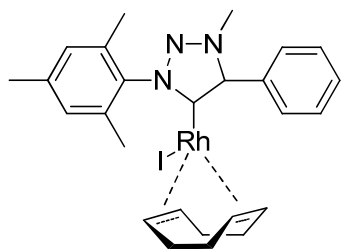


Abbildung 95: UV-Vis-Spektrum des valinartigen [(Valin)IrCl(COD)]-Komplexes **119** (425 nm), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **119a** (379.5 nm).



120

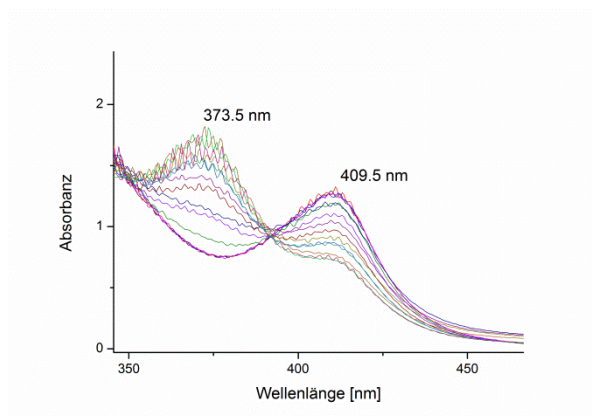
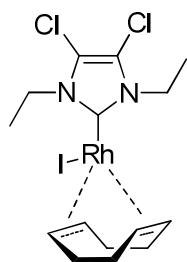


Abbildung 96: UV-Vis Spektrum [(Triazol)RhI(COD)]-Komplexes **120** (409.5 nm), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **120a** (373.5 nm).



121

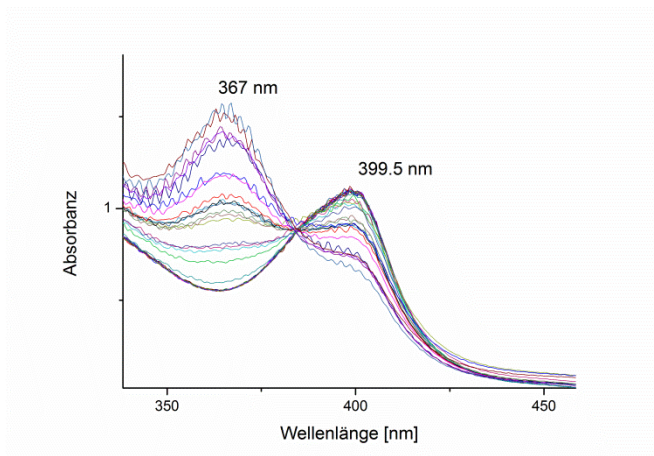


Abbildung 97: UV-Vis Spektrum des chlosubstituierten Rh-COD Komplexes **121** (399.5 nm), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **121a** (367 nm).

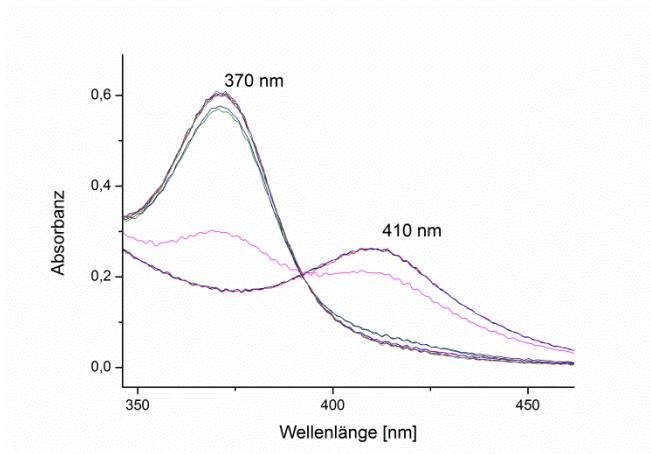
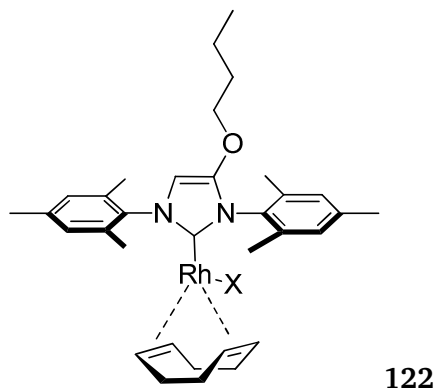


Abbildung 98: UV-Vis-Spektrum des alkylierten Rh-COD Komplexes **122** (410 nm), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **122a** (370 nm).

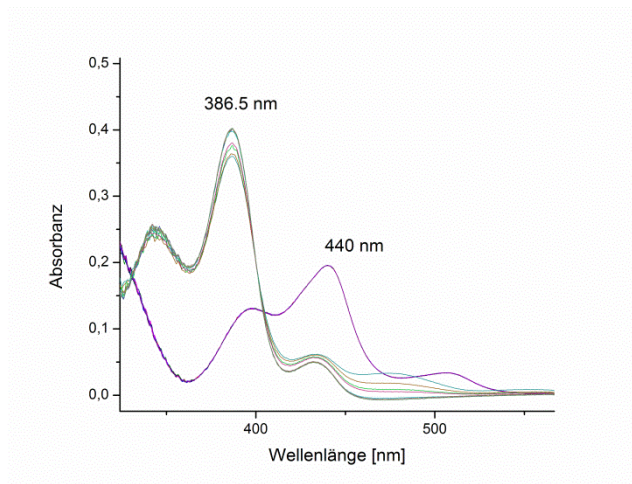
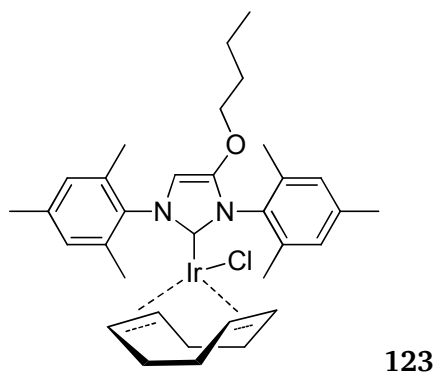


Abbildung 99: UV-Vis Spektrum des alkylierten [(IMes)IrCl(COD)]- Komplexes **123** (440 nm) sowie des entsprechenden CO-Komplexes **123a** (386.5 nm).

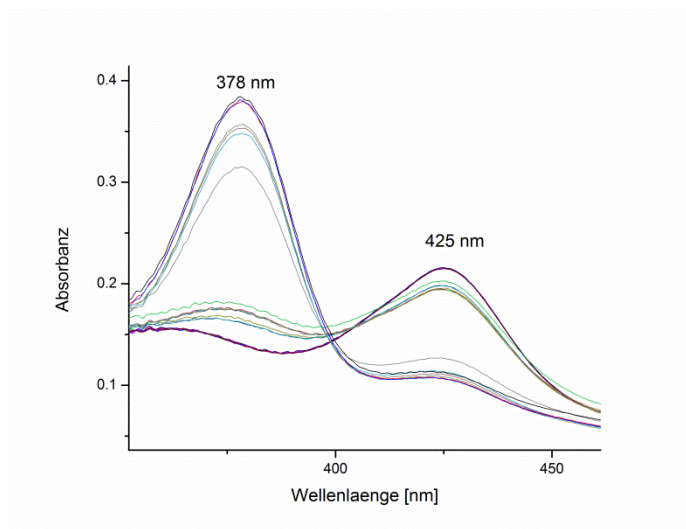
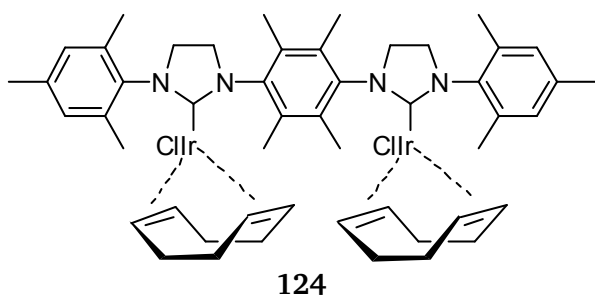


Abbildung 100: UV-Vis Spektrum des Bis[(SIMes)IrCl(COD)]- Komplexes **124** (425 nm), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **124a** (378 nm).

9.2. NMR-Untersuchungen

Alle aufgeführten Komplexe werden sowohl für 4, als auch für 12 Stunden einer Atmosphäre von 4800 ppm CO-Gas ausgesetzt und NMR-spektrometrisch untersucht.

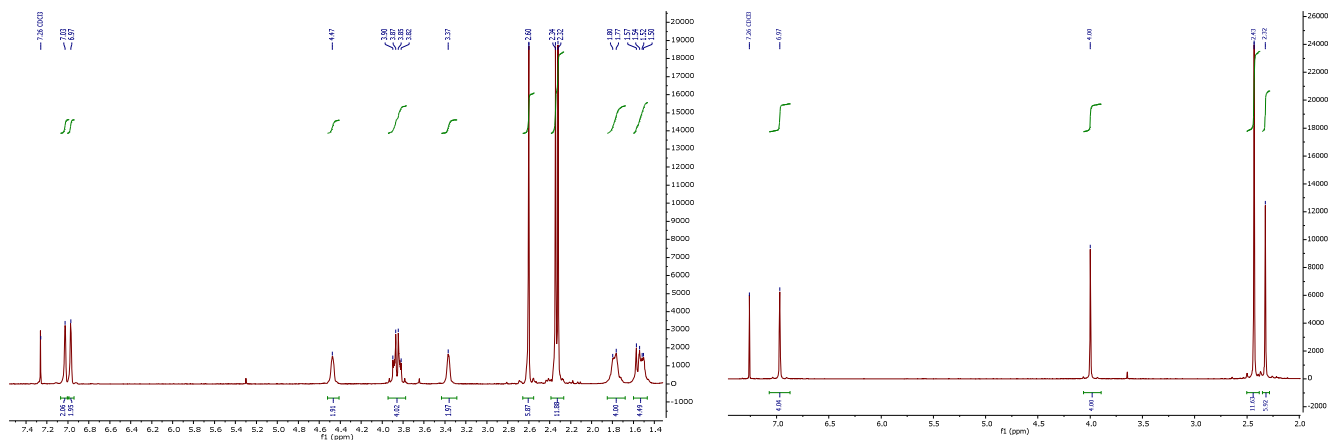
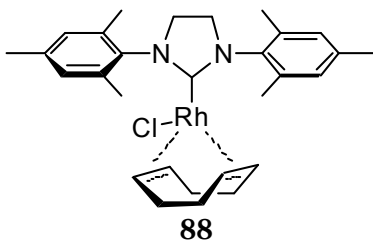


Abbildung 101: ¹H-NMR-Spektren des [(SIMes)RhCl(COD)]-Komplexes **88** (links), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **88a** (rechts).

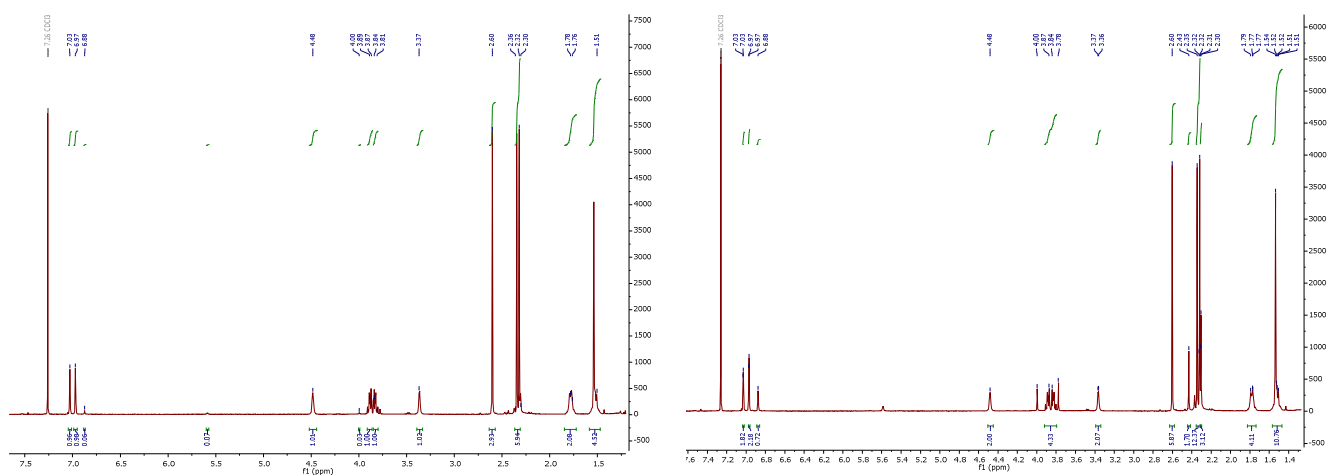


Abbildung 102: ¹H-NMR-Spektren zur Umsatzverfolgung des [(SIMes)RhCl(COD)]-Komplexes **88**. Links: 4 Stunden, Rechts: 12 Stunden bei 4800 ppm CO-Gas.

4 Stunden: Umsatz ca. 2 %

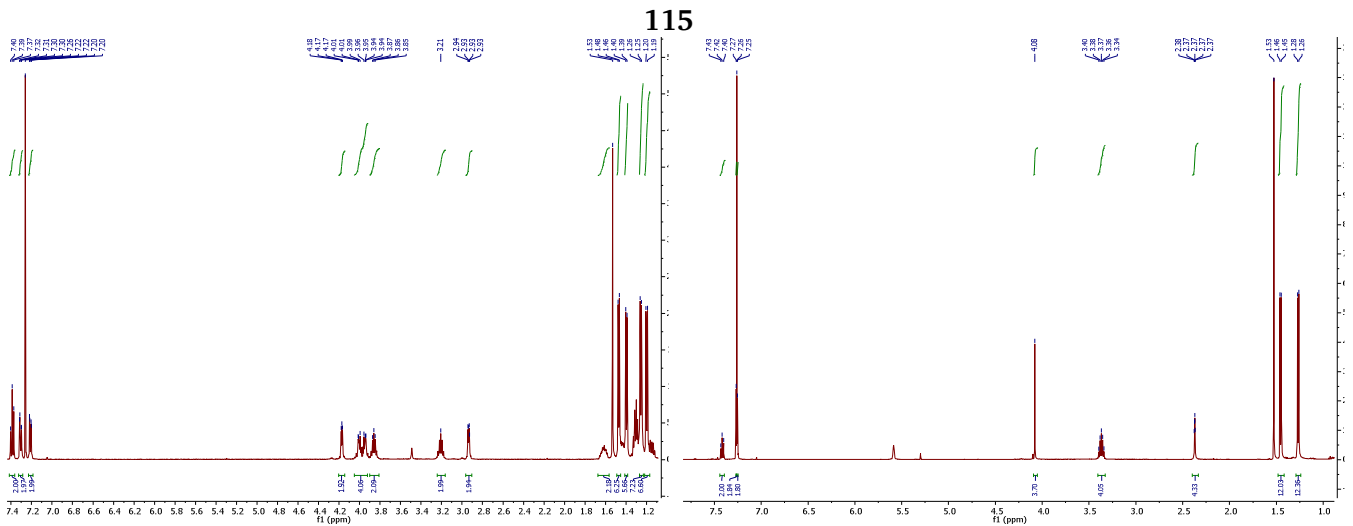
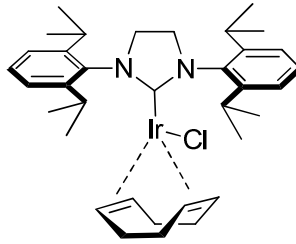


Abbildung 107: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des $[(S/Pr)\text{IrCl}(\text{COD})]$ -Komplexes **115** (links), sowie des $[(S/Pr)\text{IrCl}(\text{CO})_2]$ -Komplexes **115a** (rechts).

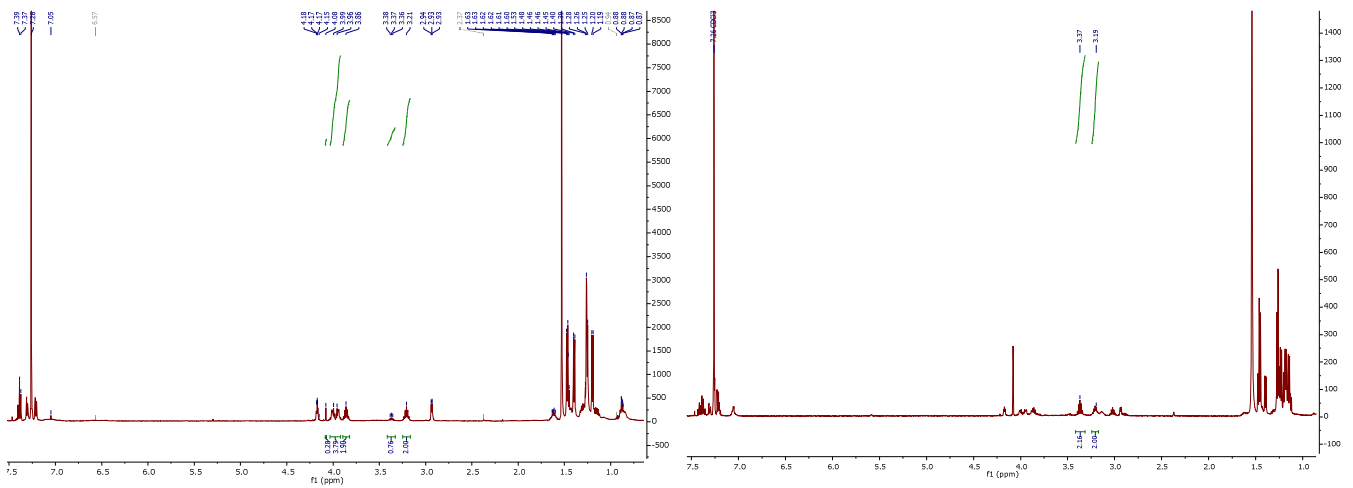
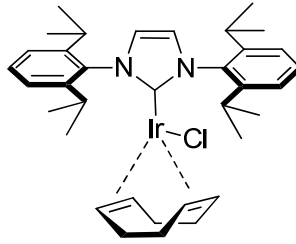


Abbildung 108: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zur Umsatzverfolgung des $[(S/Pr)\text{IrCl}(\text{COD})]$ -Komplexes **115** nach 4 Stunden (links), und nach 12 Stunden (rechts) in 4800 ppm CO-Gas.

4 Stunden: Umsatz 23 %

12 Stunden: Umsatz 34 %

Zur Umsatzberechnung werden die Isopropylprotonen herangezogen.



116

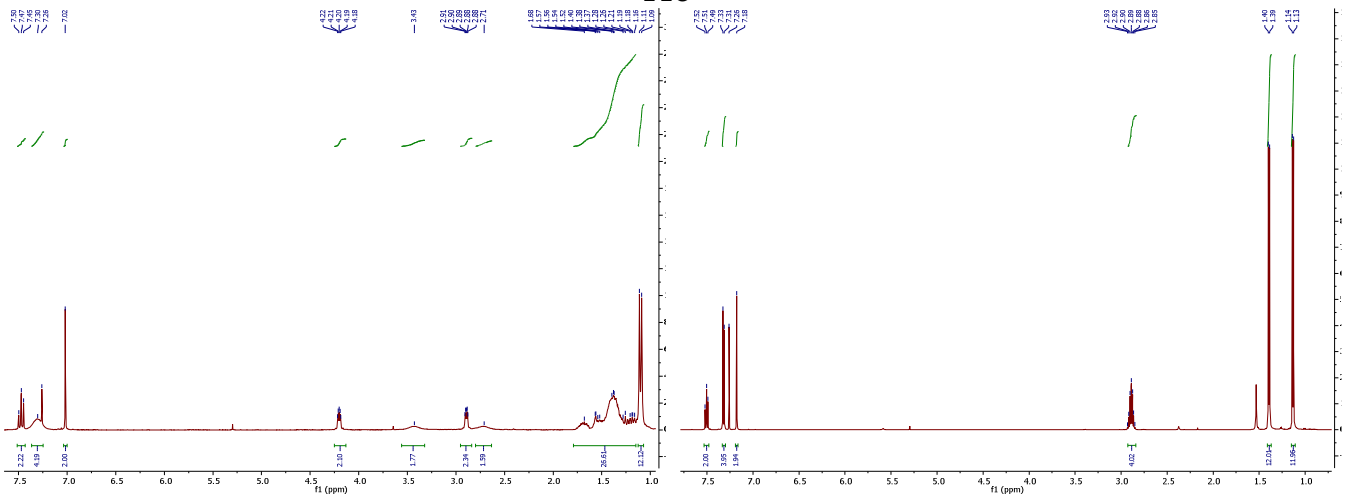


Abbildung 109: $^1\text{H-NMR}$ Spektren: $[(i\text{Pr})\text{IrCl}(\text{COD})]$ -Komplex **116** links, rechts der entsprechende CO-Komplex **116a**.

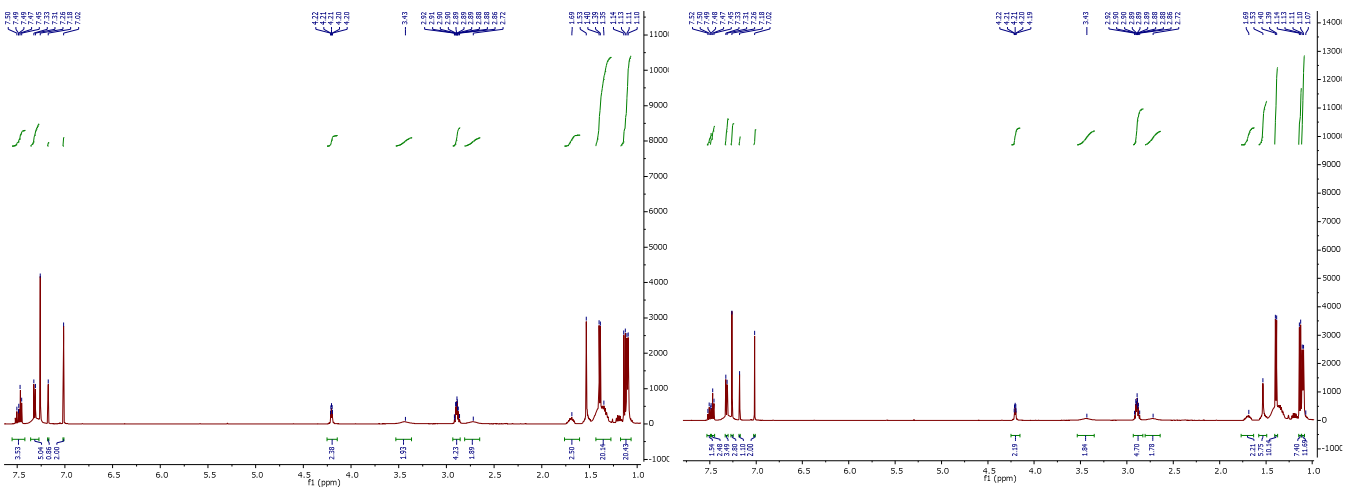


Abbildung 110: $^1\text{H-NMR}$ Spektren zur Umsatzverfolgung des $[(i\text{Pr})\text{IrCl}(\text{COD})]$ -Komplexes **116**. Links: 4 Stunden in 4800 ppm CO-Gas. Rechts: 12 Stunden in 4800 ppm CO-Gas.

4 Stunden: Umsatz 35 %

12 Stunden: Umsatz 36 %

Der extrem kleine Unterschied, der innerhalb der Fehlergrenzen der Messmethode liegt, wirft die Frage auf, ob der $[(i\text{Pr})\text{IrCl}(\text{COD})]$ -Komplex **116** bereits nach 4 Stunden seinen maximalen Umsatz erreicht hat. Ein Umsatz zu 100 % ist ohne Durchmischen oder Lösen der Proben nicht zu erwarten, da

aufgrund von gebildeten Kristalliten und kleinen Agglomeraten Kohlenmonoxid nicht alle Komplexmoleküle erreichen kann. Die Umsatzberechnung geschieht unter Zuhilfenahme der Brückenprotonen bei 7.02 ppm (COD-Komplex **116**) und 7.18 ppm (CO-Komplex **116a**).

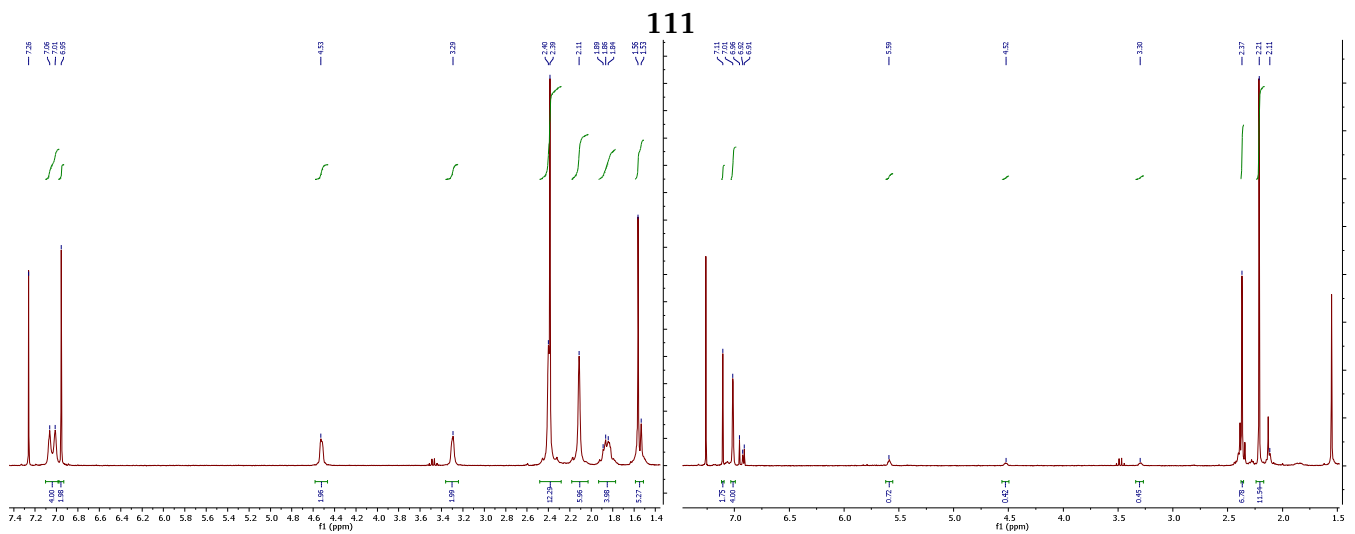
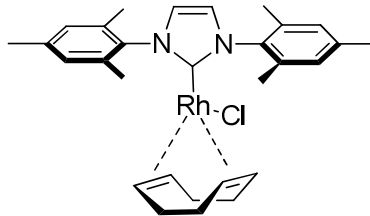


Abbildung 111: ¹H-NMR Spektren des [(IMes)RhCl(COD)] **111**- (links), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **111a** (rechts).

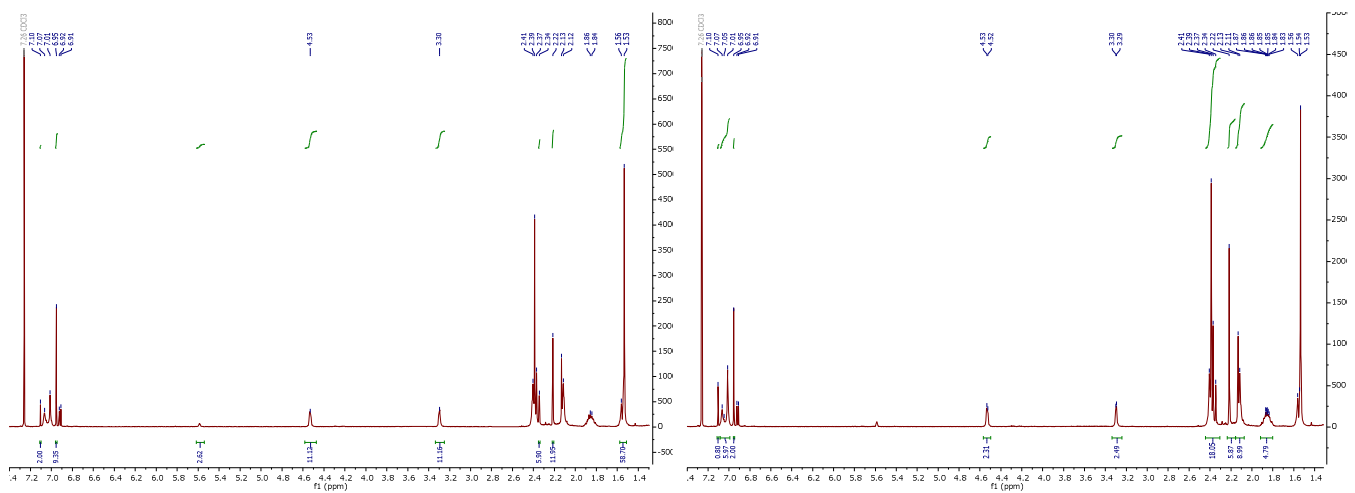


Abbildung 112: ¹H-NMR Spektren zur Umsatzverfolgung des [(IMes)RhCl(COD)]-Komplexes **111** nach 4 Stunden (links) und nach 12 Stunden (rechts) in 4800 ppm CO-Gasatmosphäre.

4 Stunden: Umsatz 18 %

12 Stunden: Umsatz 29 %

Die Brückenprotonen mit einer Verschiebung von 6.95 ppm (COD-Komplex **112**) und 7.10 ppm (CO-Komplex **112a**) werden zur Umsatzbestimmung herangezogen.

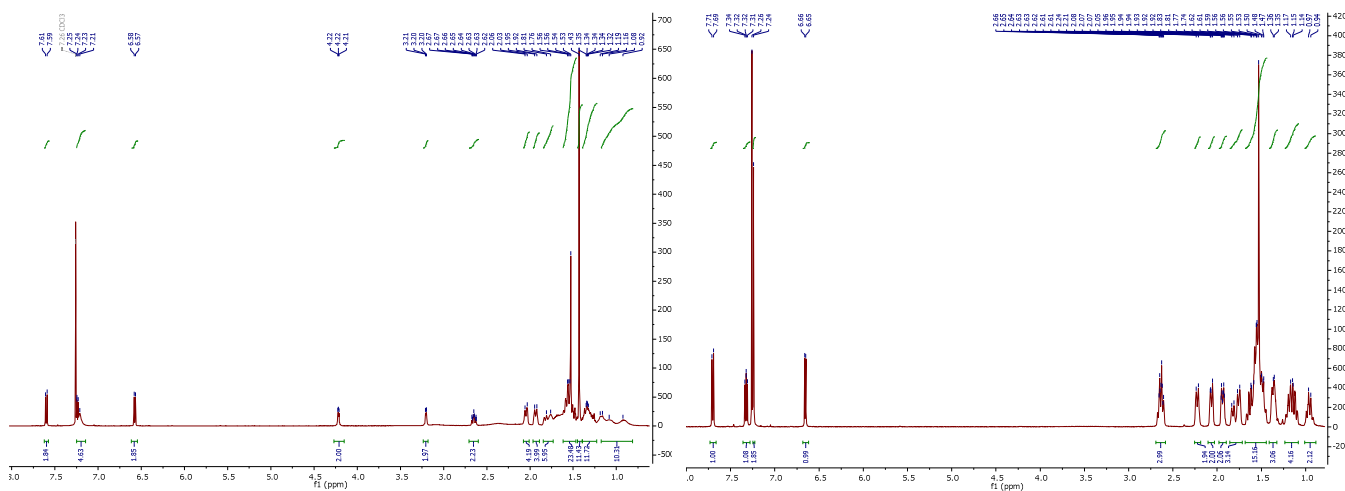
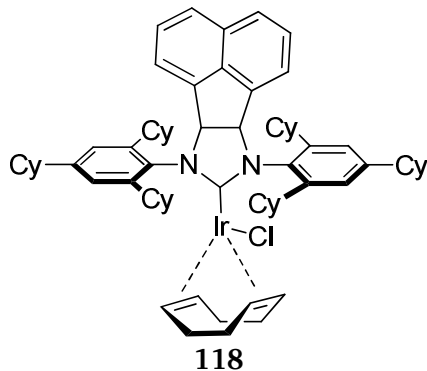


Abbildung 115: ^1H -NMR-Spektren des sterisch anspruchsvollen $[(\text{Bulky})\text{IrCl}(\text{COD})]$ -Komplexes **118** (links), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **118a** (rechts).

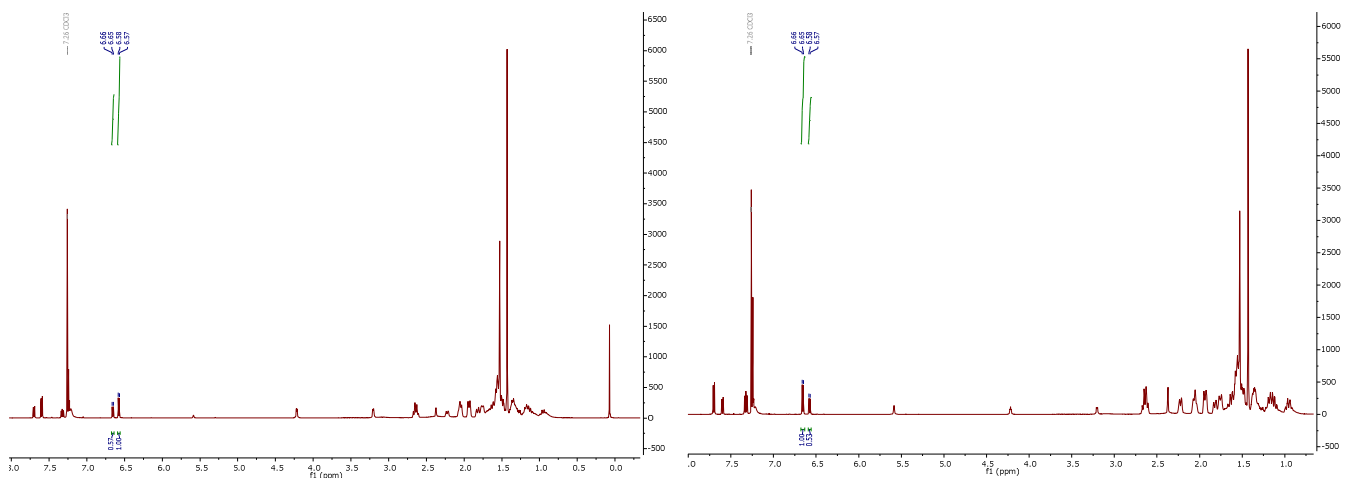
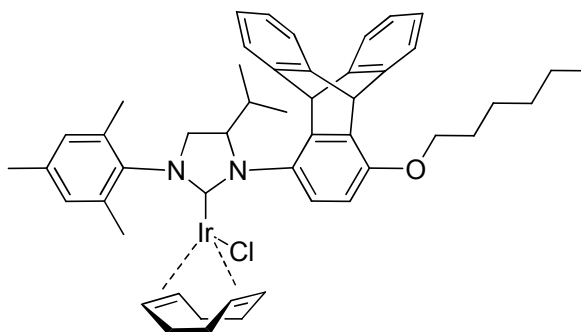


Abbildung 116: ^1H -NMR-Spektren zur Umsatzverfolgung des sterisch anspruchsvollen $[(\text{Bulky})\text{IrCl}(\text{COD})]$ -Komplexes **118** nach 4 Stunden (links), sowie nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden (rechts) in einer Atmosphäre von 4800 ppm CO-Gas.

4 Stunden: Umsatz 40 %

12 Stunden: Umsatz 65 %

Zur Umsatzbestimmung werden die beiden Dubletts bei 6.57 ppm (COD-Komplex **118**) und 6.65 ppm (CO-Komplex **118a**) herangezogen.



119

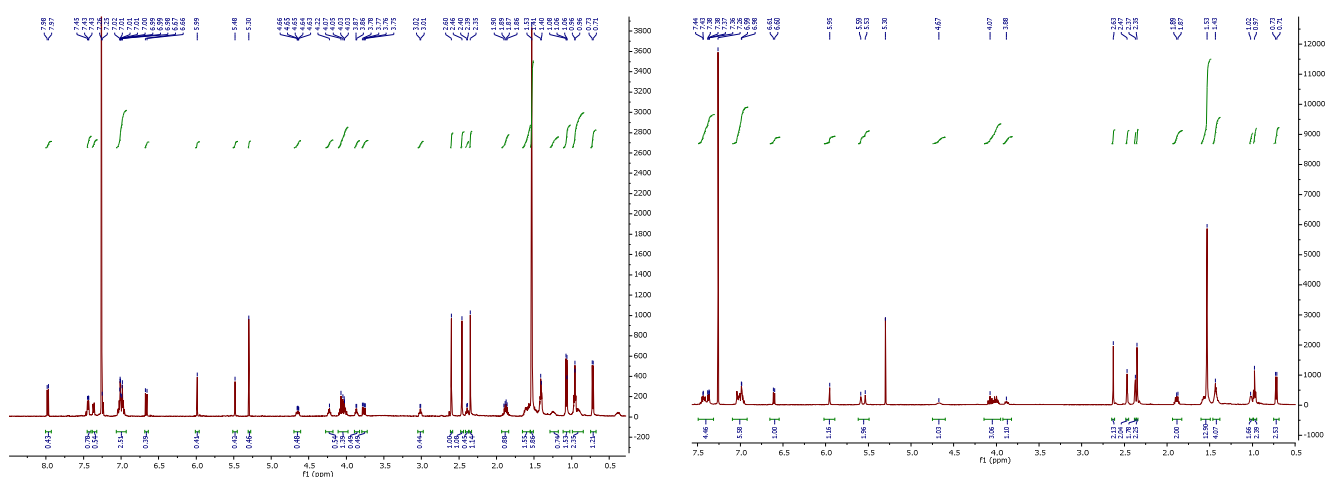


Abbildung 117: ^1H -NMR Spektren des [(Valin)IrCl(COD)]- **119** (links), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **119a** (rechts).

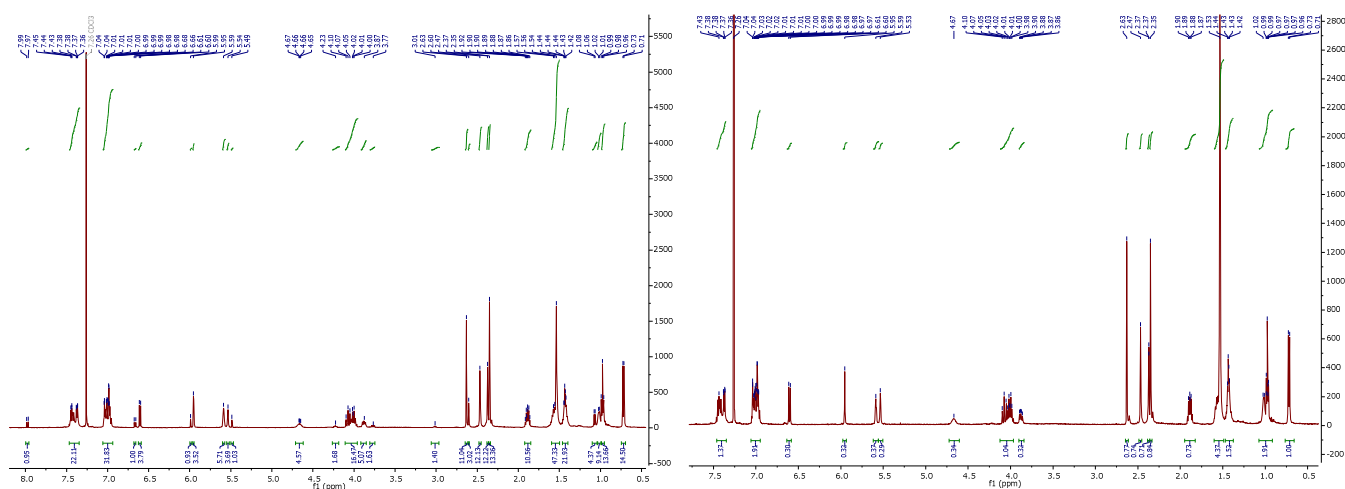
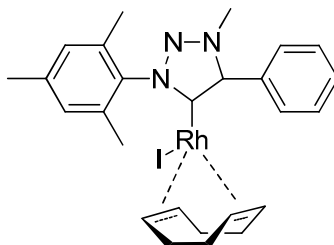


Abbildung 118: ^1H -NMR Spektren zur Umsatzverfolgung des valinartigen Iridiumkomplexes **119** nach 4 Stunden (links) und nach 12 Stunden (rechts) in 4800 ppm CO-Gasatmosphäre.

4 Stunden: Umsatz 66 %

12 Stunden: Umsatz quantitativ

Quantitativer Umsatz ist überraschend, da aufgrund der Feststoffreaktion eine Durchmischung der Probe nicht gegeben ist. Zur Umsatzbestimmung werden die beiden Dubletts bei einer Verschiebung von 6.67 ppm (COD-Komplex **119**) und 6.60 ppm (CO-Komplex **119a**) herangezogen.



120

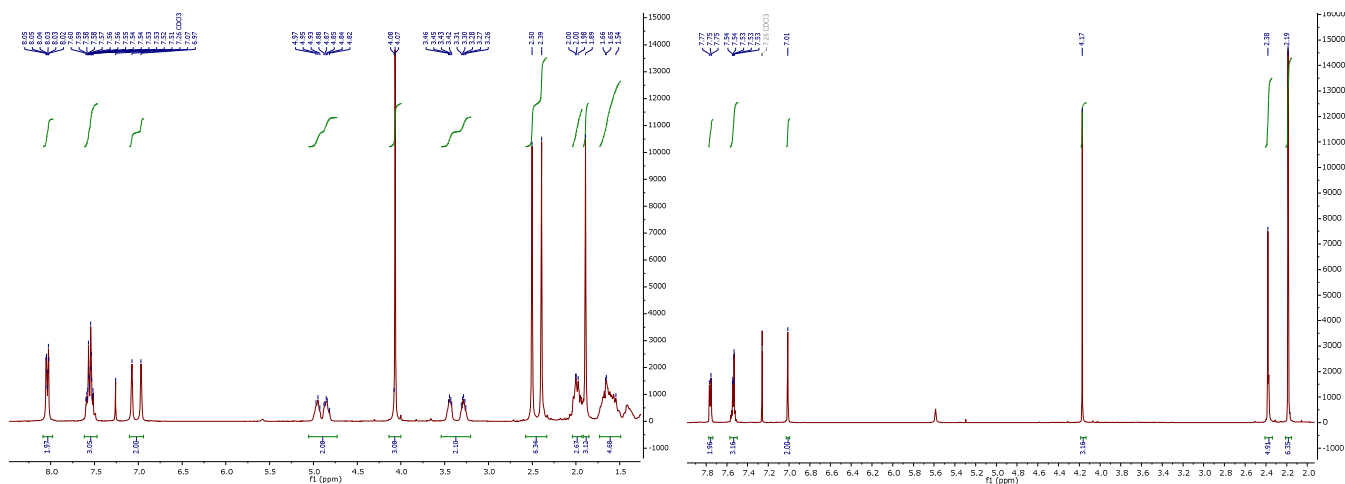


Abbildung 119: $^1\text{H-NMR}$ Spektren des $[(\text{Triazol})\text{RhI}(\text{COD})]$ -Komplexes **120** (links), sowie des $[(\text{Triazol})\text{RhI}(\text{CO})_2]$ -Komplexes **120a** (rechts).

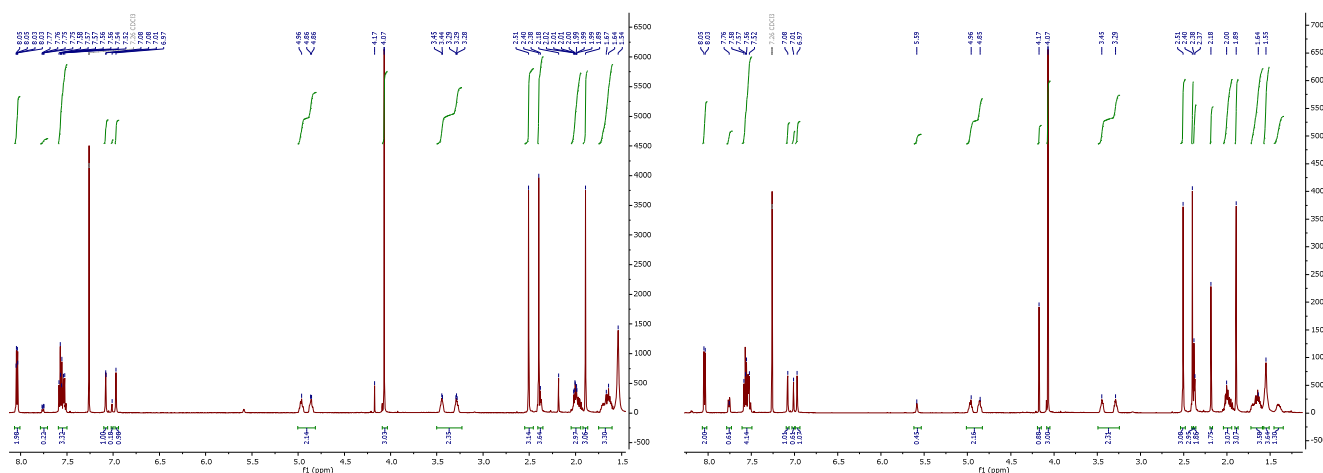
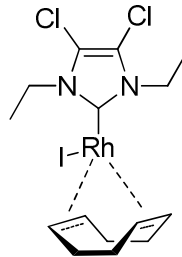


Abbildung 120: $^1\text{H-NMR}$ Spektren zur Umsatzverfolgung des triazolartigen Rhodiumkomplexes **120** sowohl nach 4 Stunden (links) als auch nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden (rechts) in einer CO-Gasatmosphäre zu 4800 ppm.

4 Stunden: Umsatz 7 %

12 Stunden: Umsatz 23 %

Zur Umsatzbestimmung werden die Methylprotonen bei einer Verschiebung von 4.07 ppm (COD-Komplex **120**) und 4.17 ppm (CO-Komplex **120a**) herangezogen



121

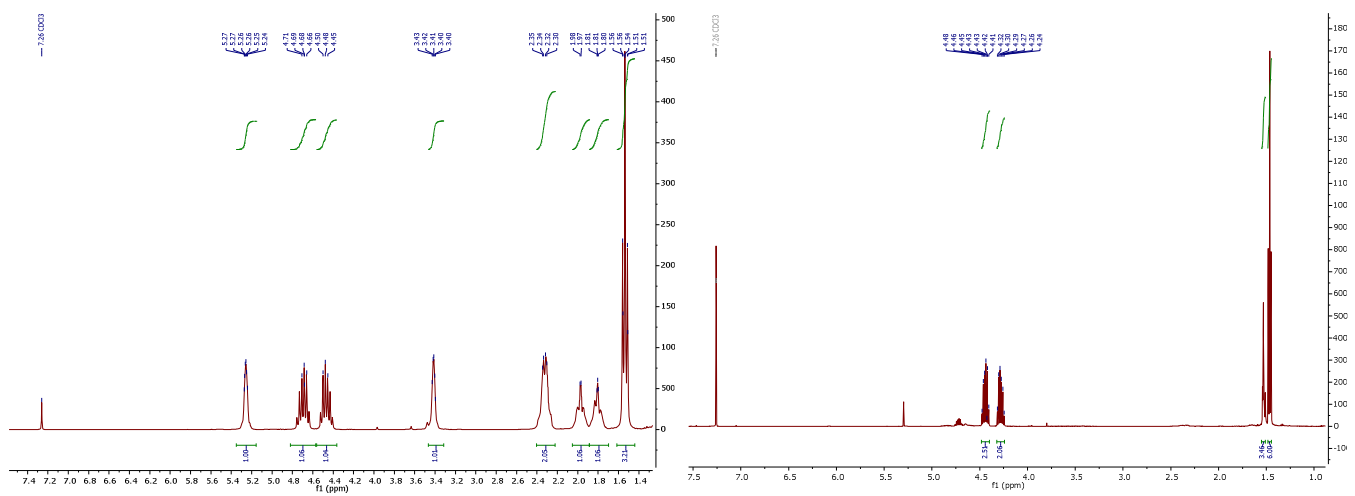


Abbildung 121: ¹H-NMR Spektren des chlosubstituierten [(NHC)Rh(COD)]-Komplexes **121** (links), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **121a** (rechts).

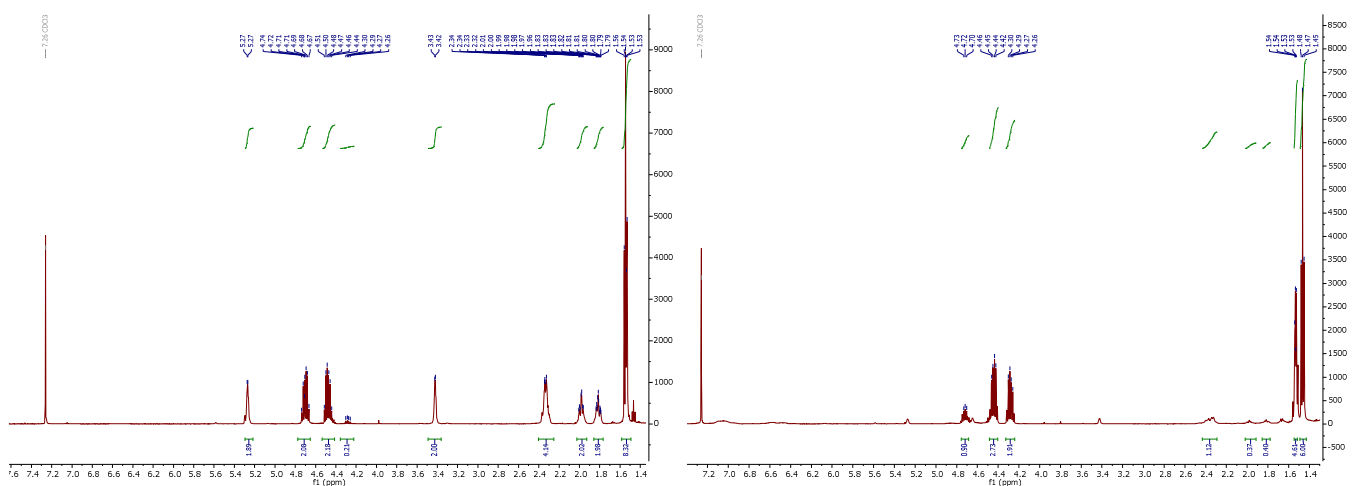


Abbildung 122: ¹H-NMR Spektren zur Umsatzverfolgung des chlosubstituierten Rhodiumkomplexes **121** nach 4 Stunden (links) und nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden (rechts) in einer Atmosphäre von 4800 ppm CO-Gas in Luft.

4 Stunden: Umsatz 6 %

12 Stunden: Umsatz 55 %

Die aliphatischen Multipletts bei einer Verschiebung von 4.27 ppm (COD-Komplex **121**) und 4.27 ppm (CO-Komplex **121a**) werden zur Umsatzbestimmung herangezogen.

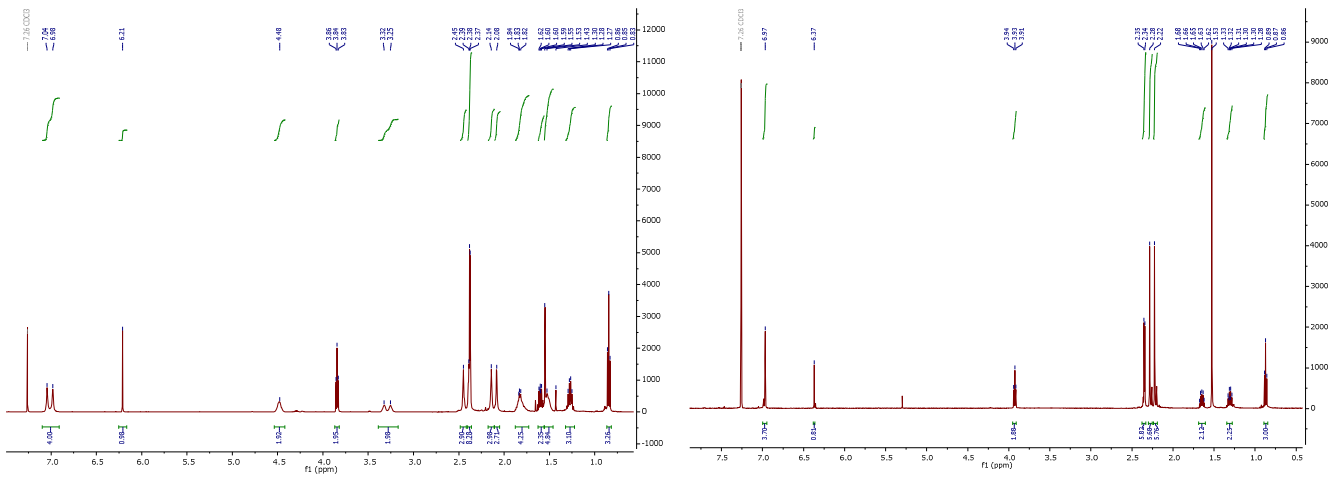
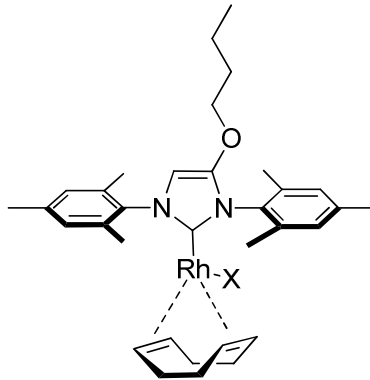


Abbildung 123: ¹H-NMR-Spektren des im Rückgrat alkylierten [(IMes)RhCl(COD)]-Komplexes **122** (links), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **122a** (rechts).

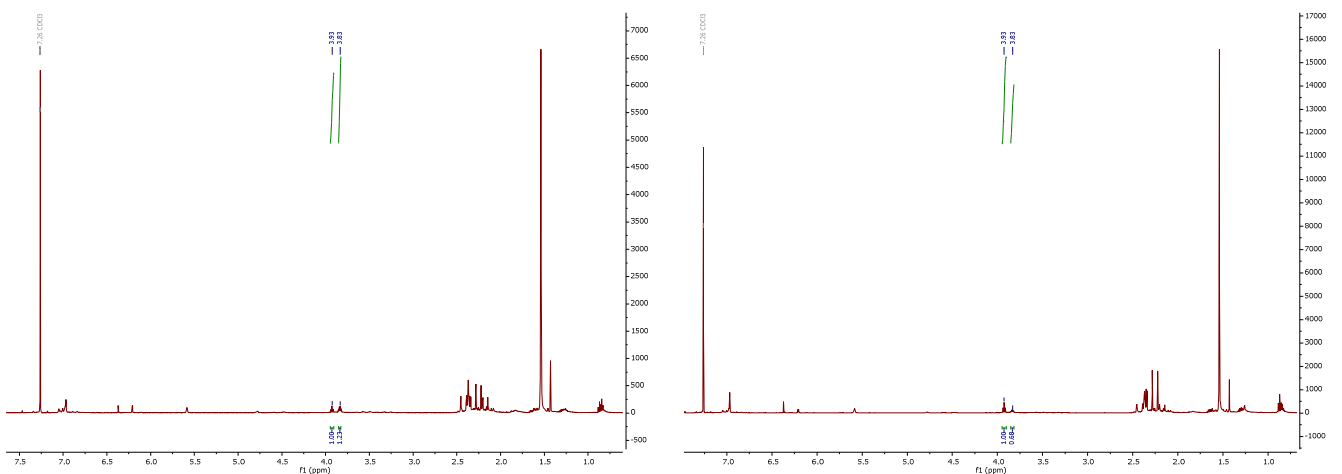


Abbildung 124: ¹H-NMR-Spektren zur Umsatzverfolgung des im Rückgrat alkylierten [(IMes)RhCl(COD)]-Komplexes **122** nach 4 Stunden (links), sowie nach 12 Stunden (rechts) in 4800 ppm CO-Gasatmosphäre.

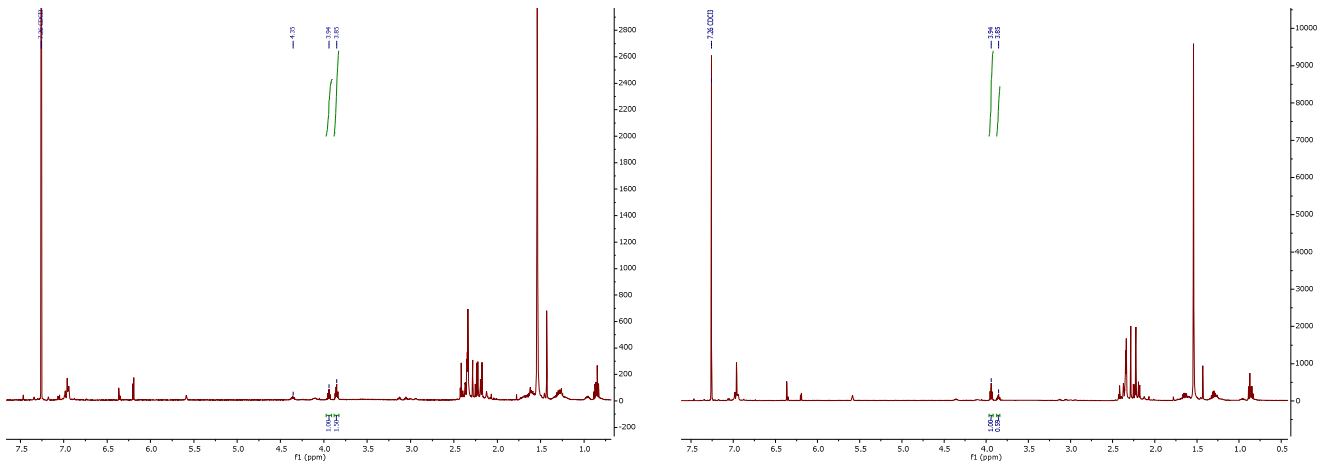
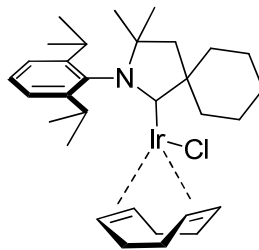


Abbildung 126: ^1H -NMR Spektren zur Umsatzverfolgung des alkylierten $[(\text{IMes})\text{IrCl}(\text{COD})]$ -Komplexes **123** in einer Atmosphäre von 4800 ppm CO-Gas. Messung nach 4 Stunden (links) und 12 Stunden (rechts).

Nach 4 Stunden in einer Atmosphäre von 4800 ppm CO-Gas wird für den im Rückgrat alkylierten Iridiumkomplex **123** ein Umsatz von durchschnittlich 41 % erhalten. Innerhalb von 12 Stunden kann dieser auf ca. 63 % gesteigert werden. Die Umsätze liegen nur minimal höher als die des entsprechenden Rhodiumkomplexes **122**. Zur Umsatzbestimmung wird das Triplett herangezogen, welches im COD-Komplex **123** eine Verschiebung von 3.85 ppm aufweist, im CO-Komplex **123a** dagegen von 3.94 ppm.



117

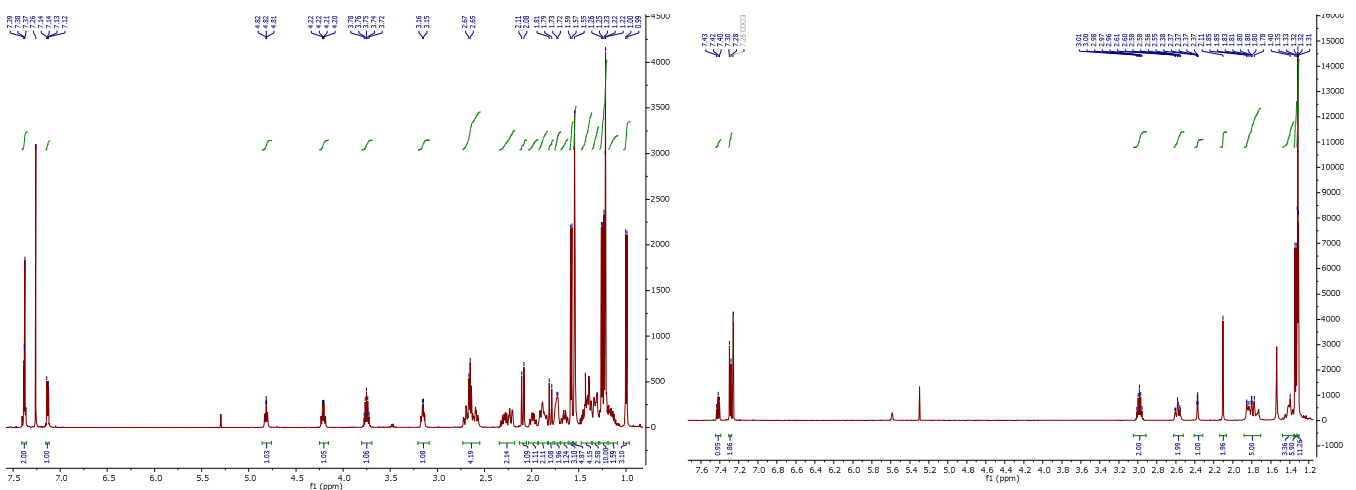
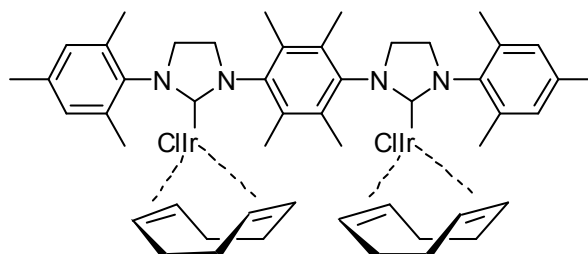


Abbildung 127: ^1H -NMR-Spektren des $[(\text{CAAC})\text{IrCl}(\text{COD})]$ - **117** (links), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **117a** (rechts).

4 Stunden: keinerlei Umsatz

12 Stunden: keinerlei Umsatz

Dies deutet darauf hin, dass der [(CAAC)IrCl(COD)]-Komplex **117** nur in Lösung eine schnelle Umsetzung zum CO-Komplex **117a** erfährt. Diese Verbindung ist somit als Detektormaterial ungeeignet.



124

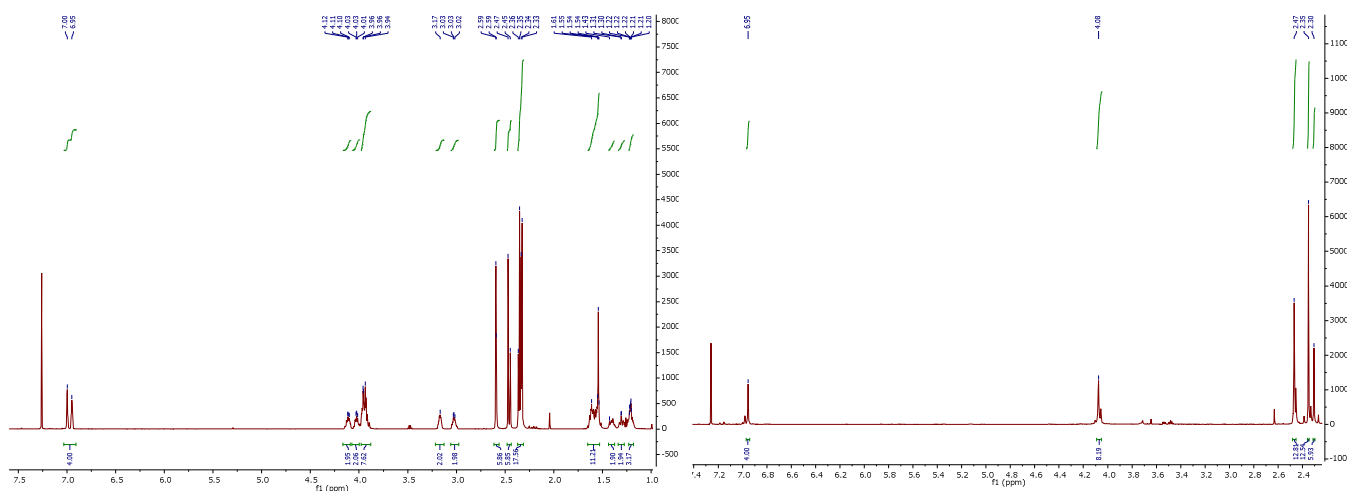


Abbildung 128: ^1H -NMR Spektren des Bis[(S)Me]IrCl(COD)- **124** (links), sowie des entsprechenden CO-Komplexes **124a** (rechts).

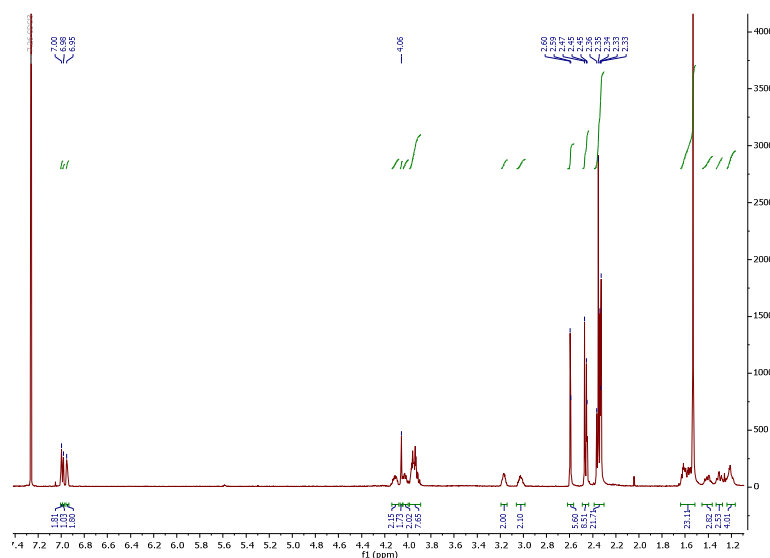


Abbildung 129: ^1H -NMR-Spektrum zur Umsatzverfolgung des Komplexes **124** in 4800 ppm CO-Gas nach 4 Stunden.

4 Stunden: Umsatz 18 %

Aufgrund des im Vergleich zu den einzähnigen Metallkomplexen stark erhöhten Syntheseaufwandes wird der doppelte Iridiumkomplex **124** nur beispielhaft betrachtet, um zu belegen, dass auch mit den Bis-Komplexen der CO-Nachweis erfolgen kann. Die Brückenprotonen bei einer Verschiebung von 3.95 ppm (COD-Komplex **124**) und 4.08 ppm (CO-Komplex **124a**) können für die Umsatzuntersuchungen herangezogen werden.

9.3. Massenspektrometrische Untersuchungen

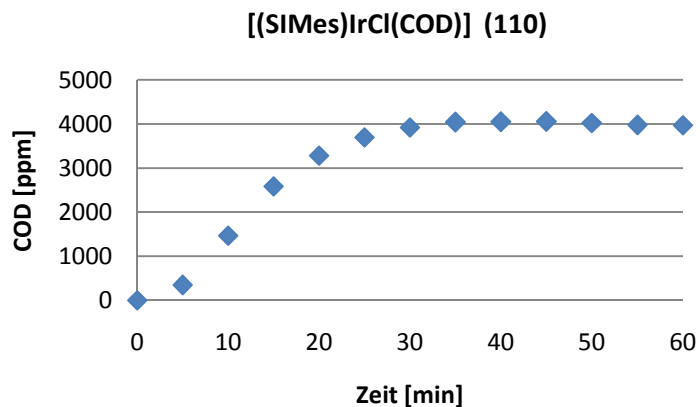
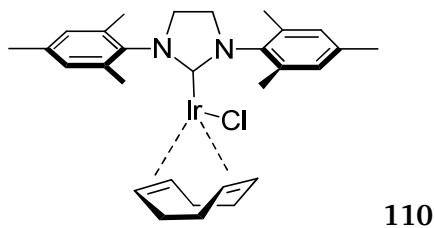


Abbildung 130: Verlauf der Freisetzung von COD **32** in die Gasphase. Massenspektrometrische Untersuchung des [(SiMes)IrCl(COD)]-Komplexes **110** bei 100000 ppm CO-Gas.

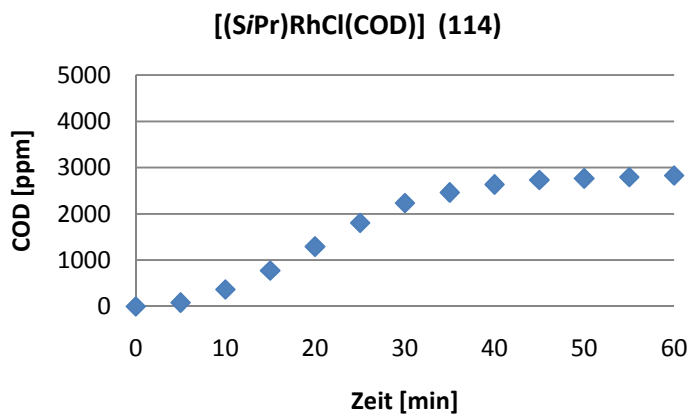
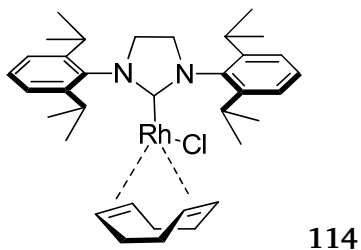
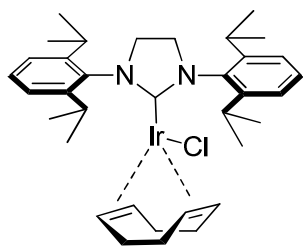


Abbildung 131: Verlauf der Freisetzung von COD **32** in die Gasphase. Massenspektrometrische Untersuchung des [(SiPr)RhCl(COD)]-Komplexes **114** bei 100000 ppm CO-Gas.



115

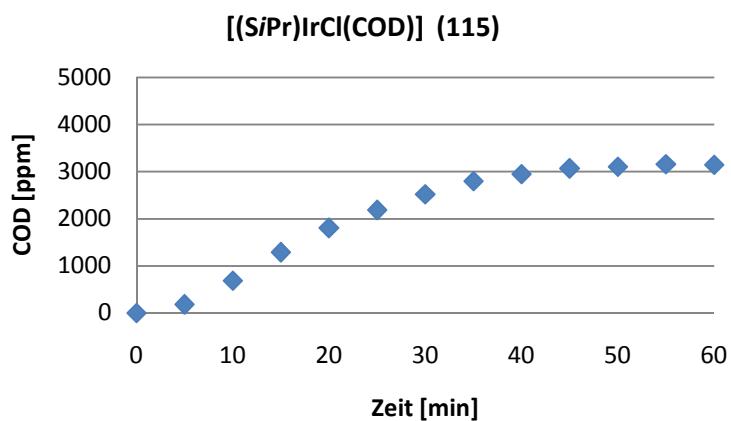
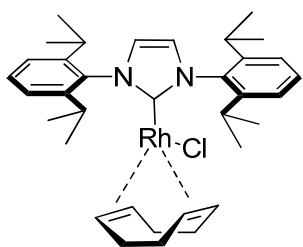


Abbildung 132: Verlauf der Freisetzung von COD **32** in die Gasphase. Massenspektrometrische Untersuchung des [(S/Pr)IrCl(COD)]-Komplexes **115** bei 100000 ppm CO-Gas.



113

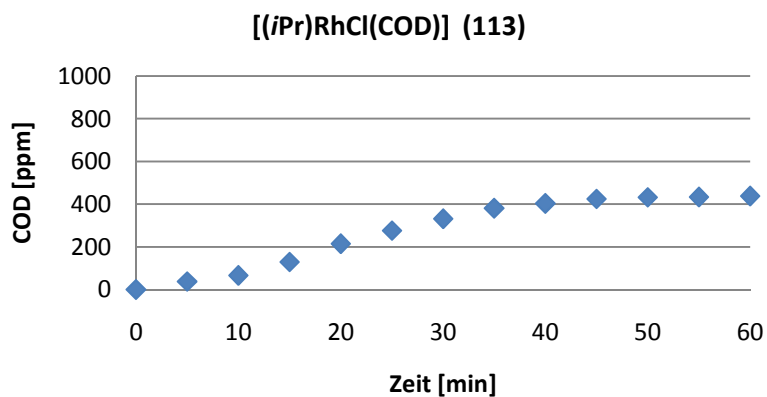
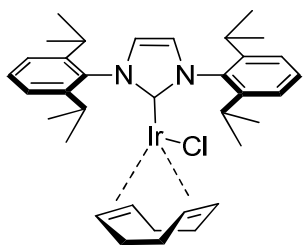


Abbildung 133: Verlauf der Freisetzung von COD **32** in die Gasphase. Massenspektrometrische Untersuchung des [(i/Pr)RhCl(COD)]-Komplexes **113** bei 100000 ppm CO-Gas.



116

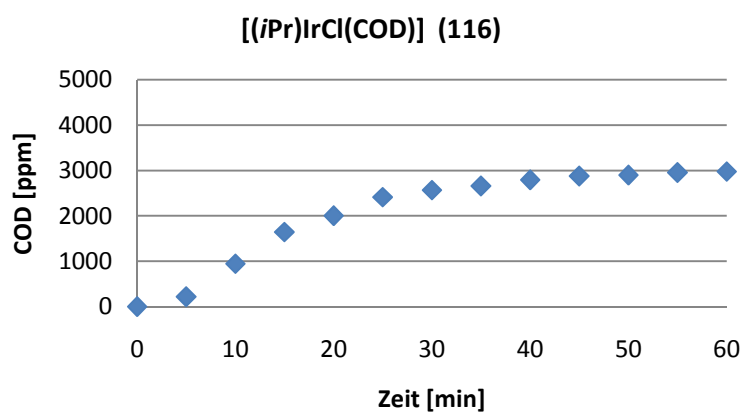
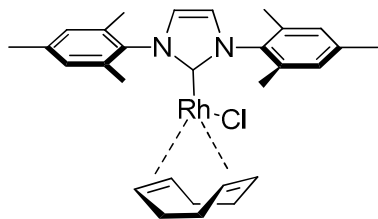


Abbildung 134: Verlauf der Freisetzung von COD **32** in die Gasphase. Massenspektrometrische Untersuchung des [(i/Pr)IrCl(COD)]-Komplexes **116** bei 100000 ppm CO-Gas.



111

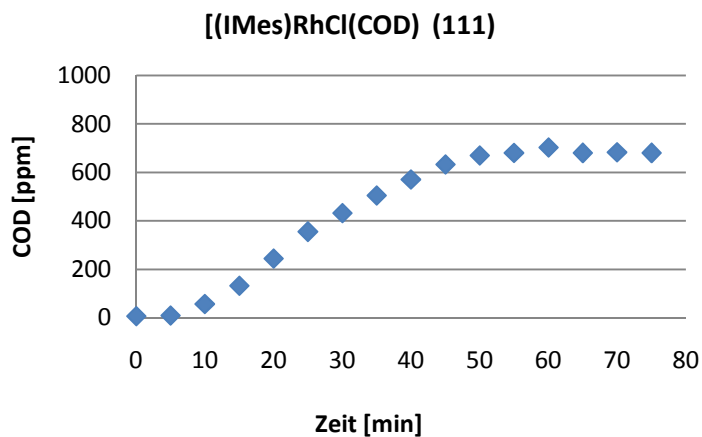
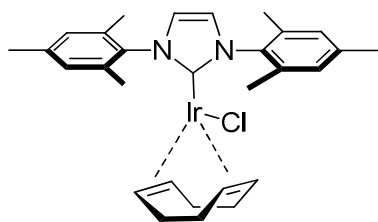


Abbildung 135: Verlauf der Freisetzung von COD 32 in die Gasphase. Massenspektrometrische Untersuchung des [(IMes)RhCl(COD)]-Komplexes 111 bei 100000 ppm CO-Gas.



112

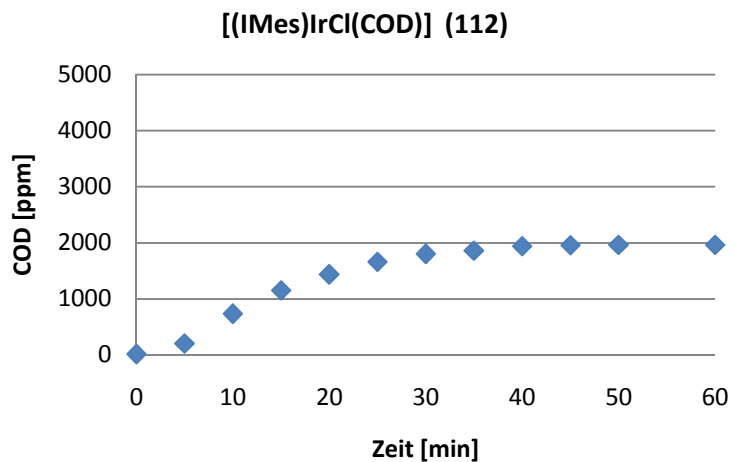


Abbildung 136: Verlauf der Freisetzung von COD 32 in die Gasphase. Massenspektrometrische Untersuchung des [(IMes)IrCl(COD)]-Komplexes 112 bei 100000 ppm CO-Gas.

9.4. NMR-Spektren synthetisierter Verbindungen

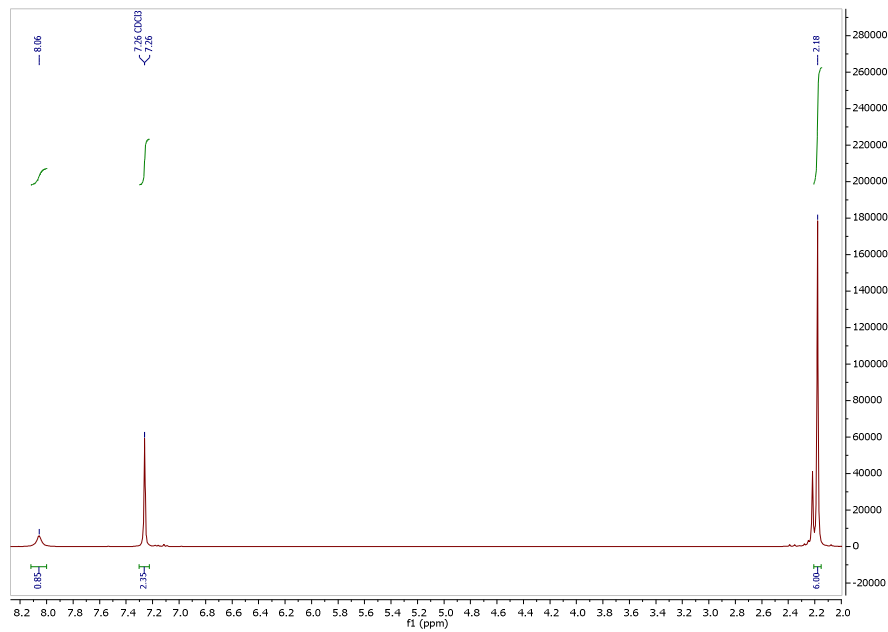
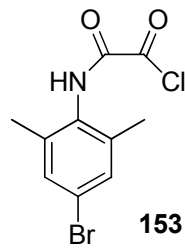


Abbildung 137: ^1H -NMR-Spektrum von 2-((4-Brom-2,6-Dimethylphenyl)amino)-2-Oxoacetyl Chlorid (**153**).

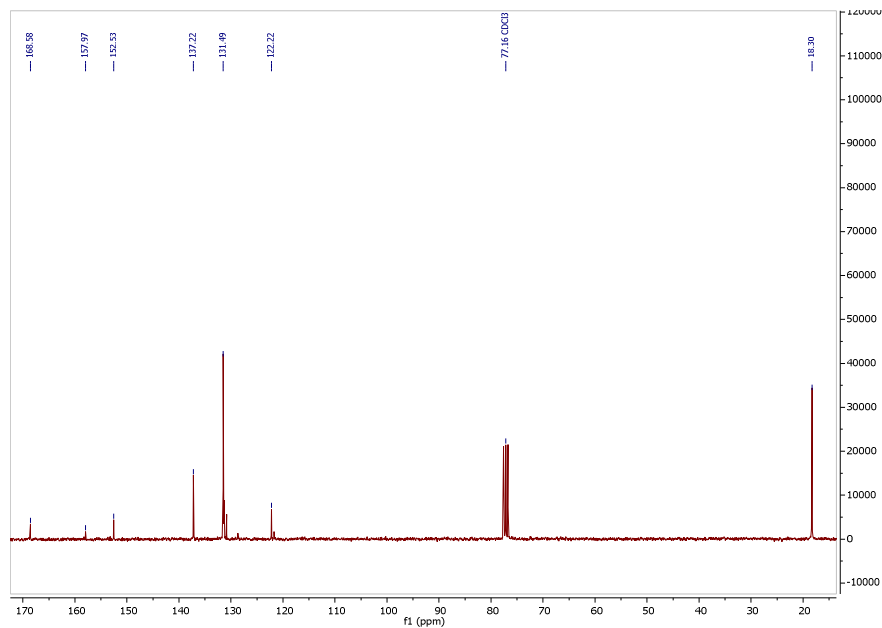


Abbildung 138: ^{13}C -NMR-Spektrum von 2-((4-Brom-2,6-Dimethylphenyl)amino)-2-Oxoacetyl Chlorid (**153**).

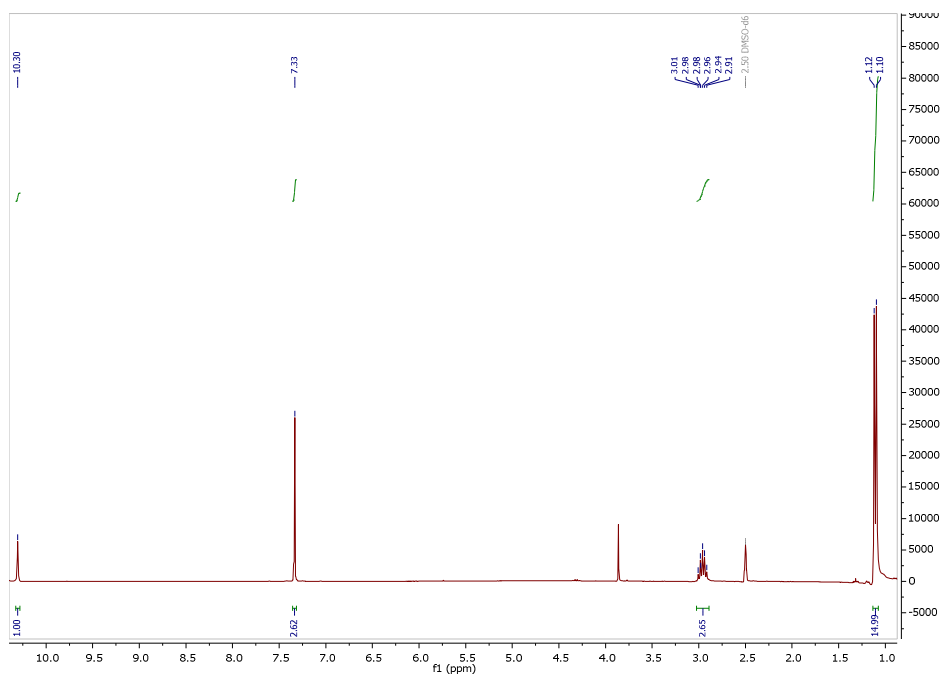
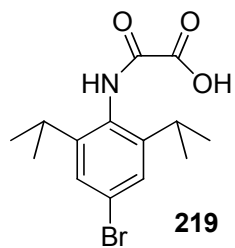


Abbildung 139: ^1H -NMR-Spektrum von 2-((4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)amino)-2-Oxo-Essigsäure (**219**).

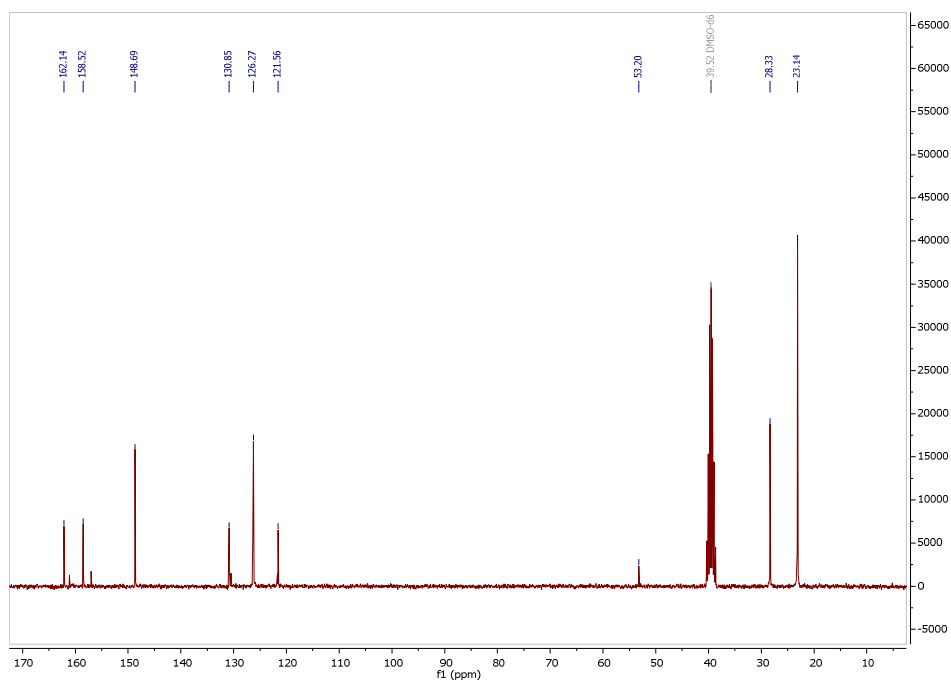


Abbildung 140: ^{13}C -NMR-Spektrum von 2-((4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)amino)-2-Oxo-Essigsäure (**219**).

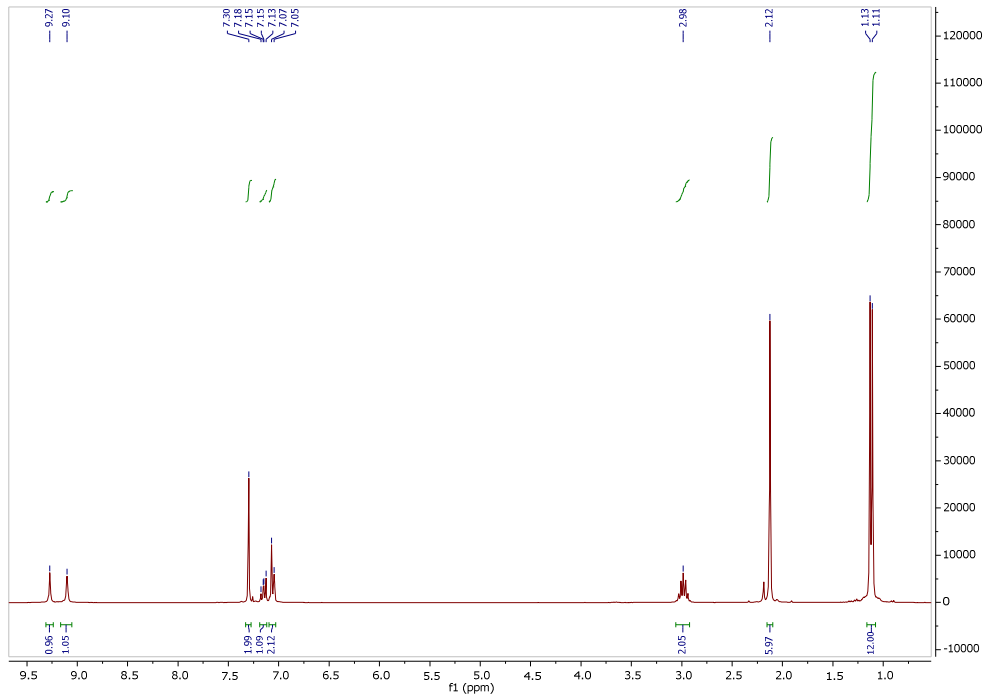
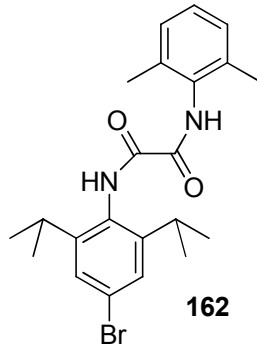


Abbildung 141: ^1H -NMR-Spektrum von *N*-(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2,6-Dimethylphenyl)oxalamid (**162**)

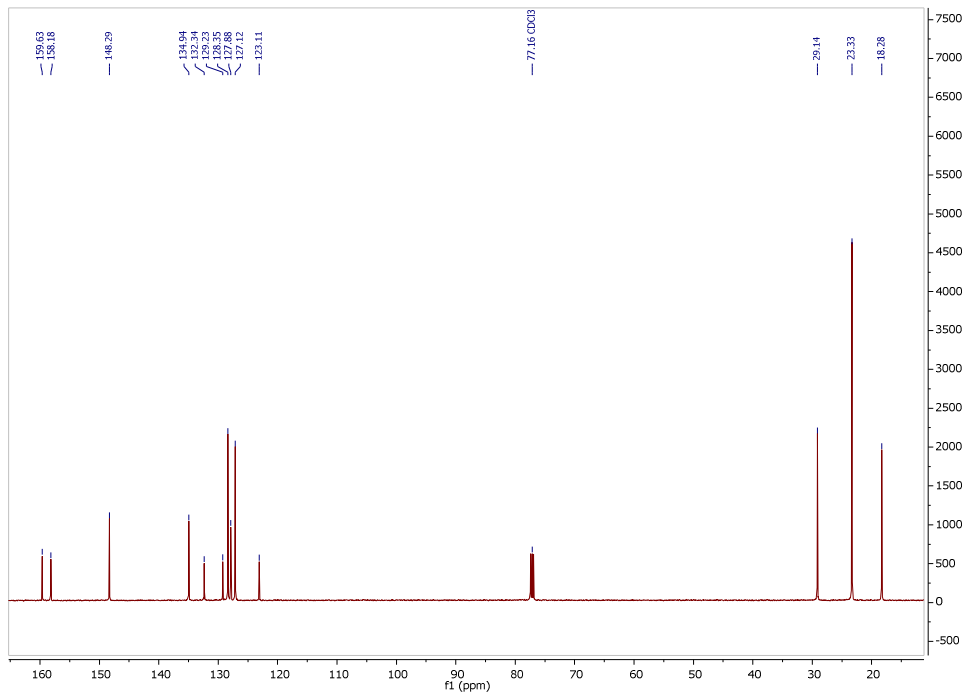


Abbildung 142: ^{13}C -NMR-Spektrum von *N*-(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2,6-Dimethylphenyl)oxalamid (**162**).

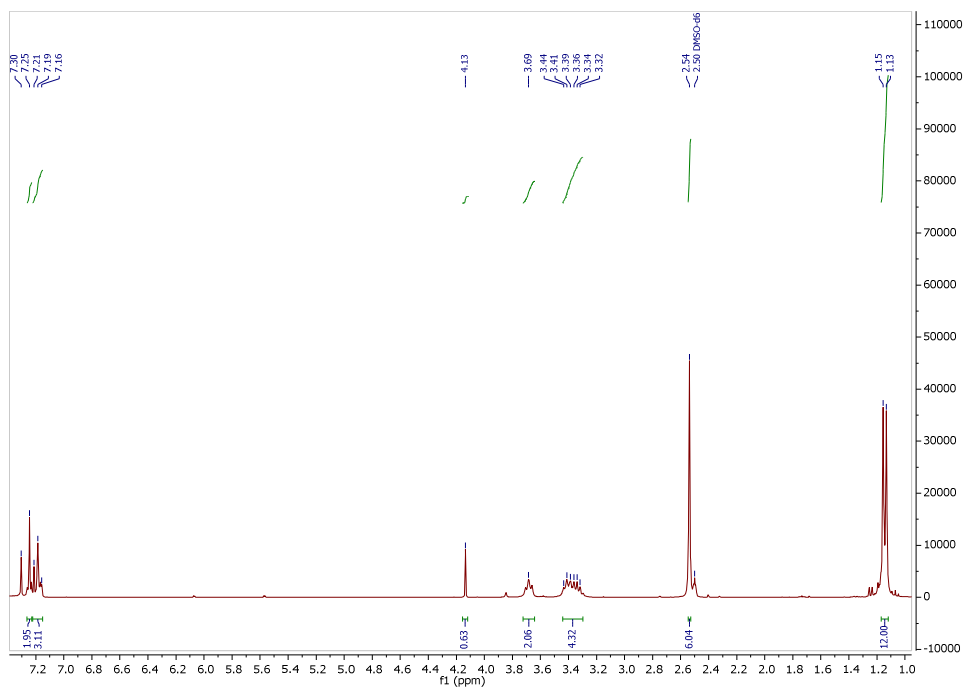
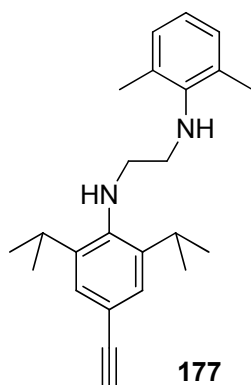


Abbildung 143: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-Ethynyl-2,6-Diisopropylphenyl)ethan-1,2-Diamin (**177**).

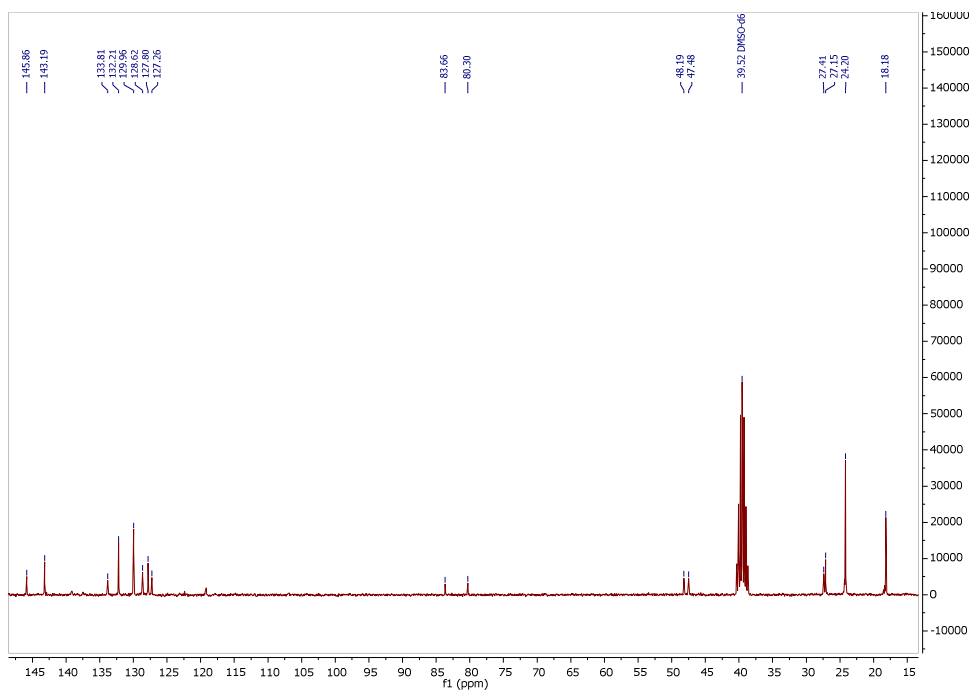


Abbildung 144: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-Ethynyl-2,6-Diisopropylphenyl)ethan-1,2-Diamin (**177**).

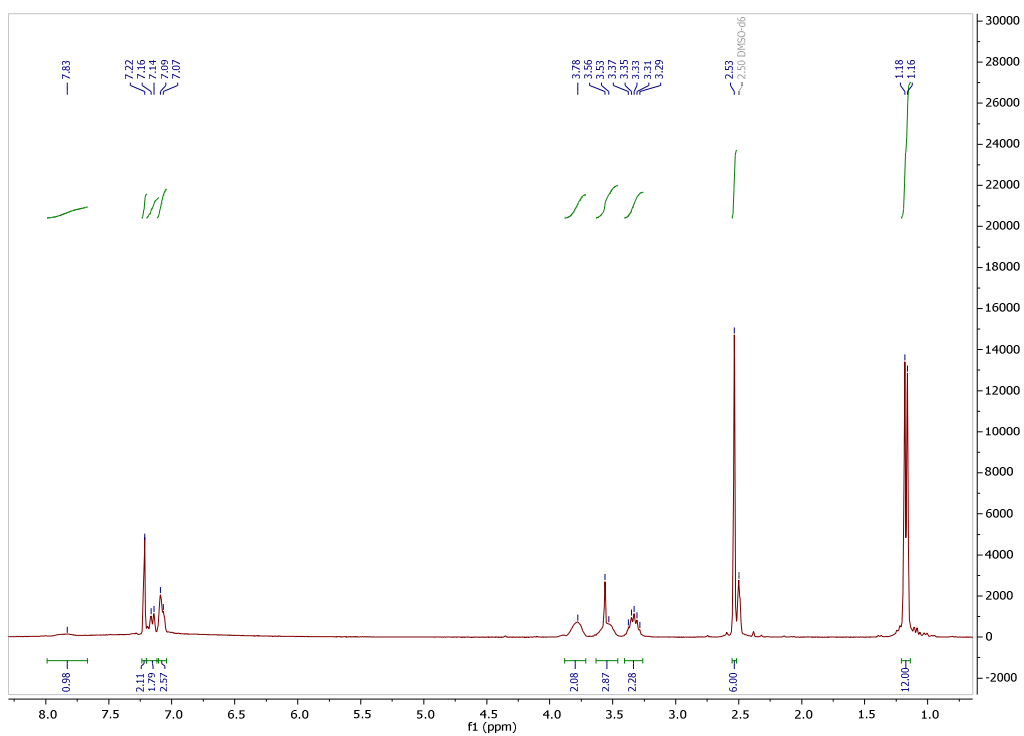
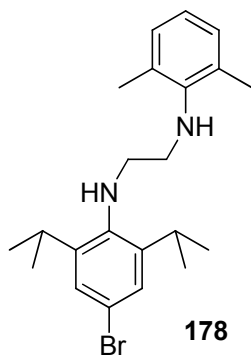
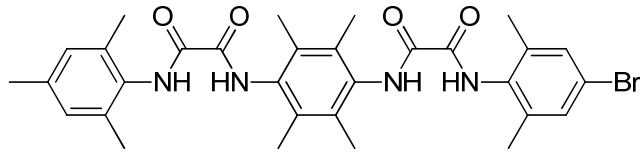


Abbildung 145: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *N*-(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2,6-Dimethylphenyl)ethan-1,2-Diamin (**178**).



168

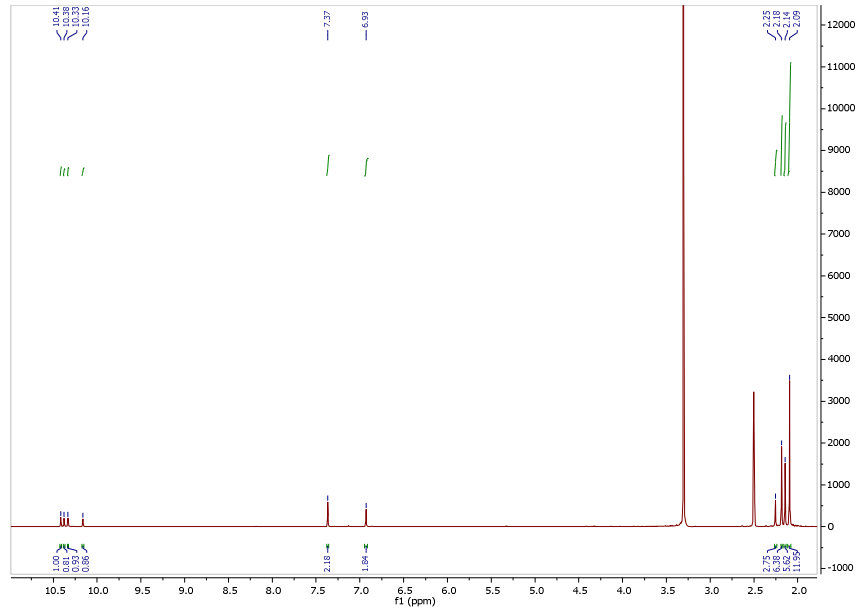
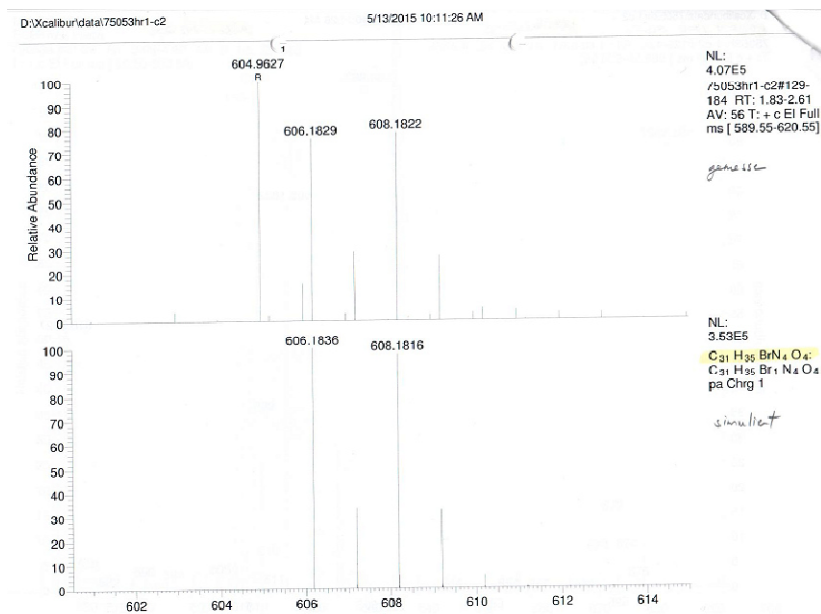


Abbildung 146: ^1H -NMR-Spektrum von *N*-(4-Brom-2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-(2-(Mesitylamino)-2-Oxoacetamido)-2,3,5,6-Tetramethylphenyl)oxalamid (**168**).



Elemental composition search on mass 606.1829

m/z= 601.1829-611.1829

m/z	Theo. Mass	Delta (mmu)	RDB equiv.	Composition
606.1829	606.1836	-0.73	16.0	$\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{N}_4\text{ }^{79}\text{Br}_1$
	606.1791	3.80	24.5	$\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{N}_1\text{ }^{79}\text{Br}_1$
	606.1876	-4.75	20.0	$\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{N}_2\text{ }^{79}\text{Br}_1$

Abbildung 147: HRMS von *N*-(4-Brom-2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-(2-(Mesitylamino)-2-Oxoacetamido)-2,3,5,6-Tetramethylphenyl)oxalamid (**168**).

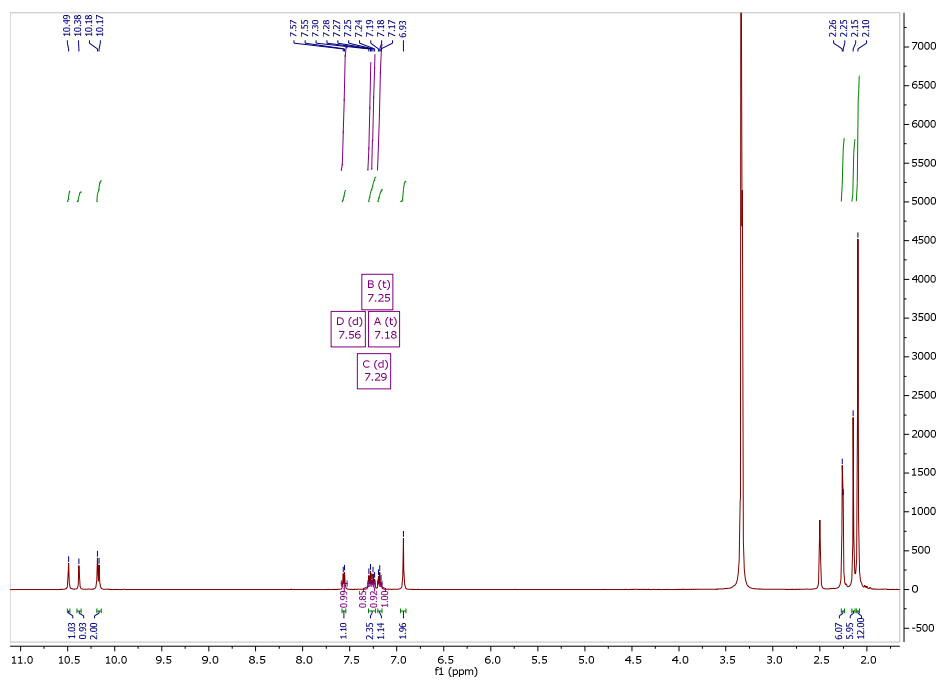
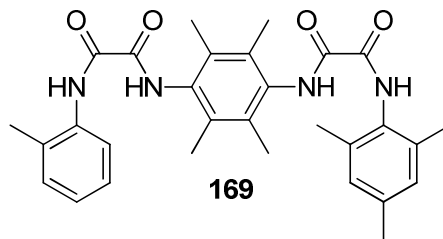


Abbildung 148: ^1H -NMR-Spektrum von *N*-Mesityl-*N'*-(2,3,5,6-Tetramethyl-4-(2-Oxo-2-(*o*-Tolylamino)acetamido)phenyl)oxalamid (**169**).

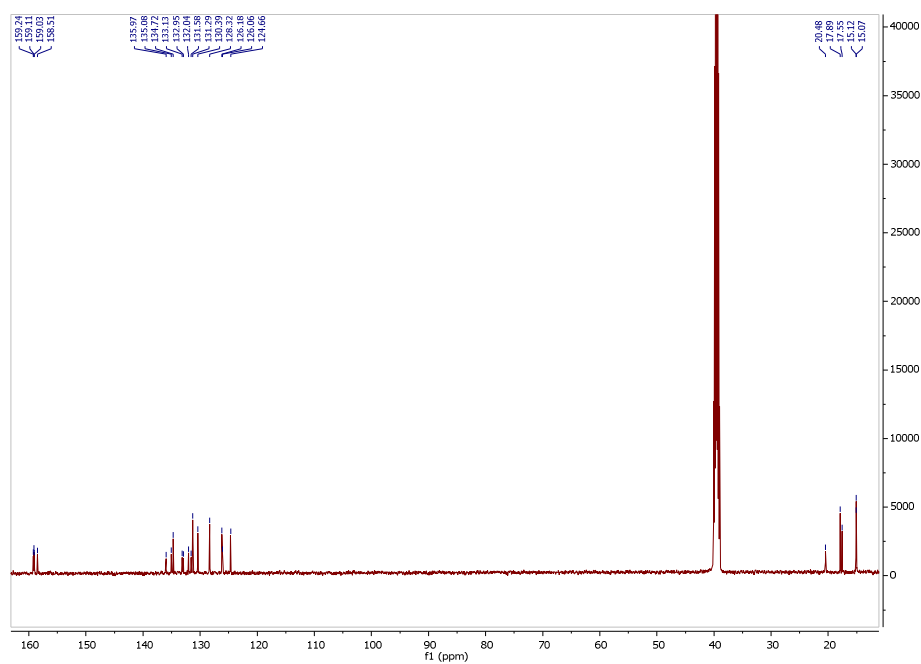
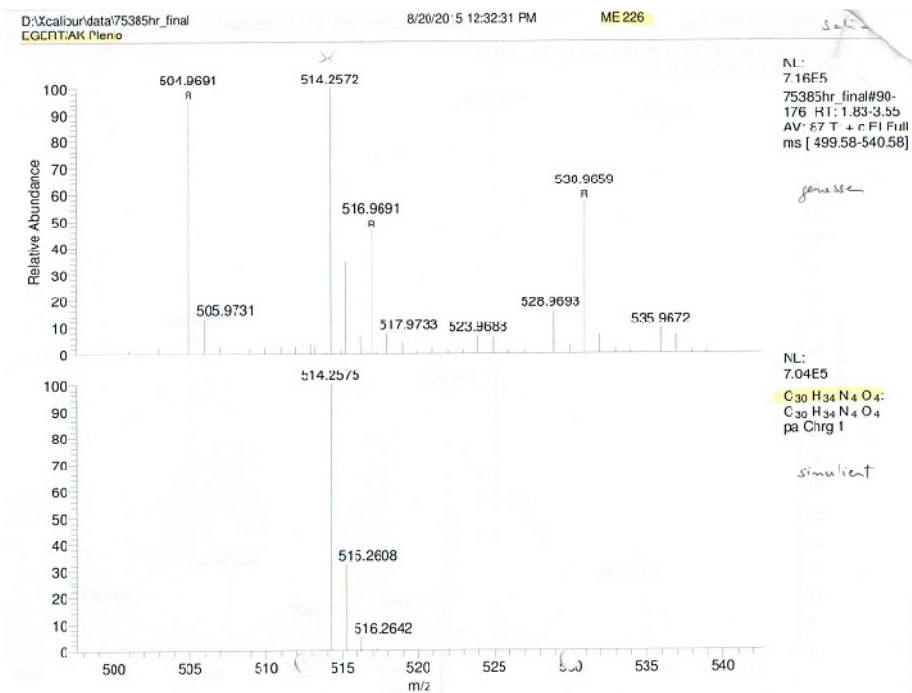


Abbildung 149: ^{13}C -NMR-Spektrum von *N*-Mesityl-*N'*-(2,3,5,6-Tetramethyl-4-(2-Oxo-2-(*o*-Tolylamino)acetamido)phenyl)oxalamid (**169**).



Elemental composition search on mass 514.2572 , ME 226 , EGERT/AK Plenio , 75385hr_final

m/z = 509.2572-519.2572

m/z	Theo. Mass	Delta (mmu)	RDB equiv.	Composition
514.2572	514.2575	-0.22	16.0	C ₃₀ H ₃₄ N ₄ O ₄

Abbildung 150: HRMS von *N*-Mesityl-*N'*-(2,3,5,6-Tetramethyl-4-(2-Oxo-2-(*o*-Tolylamino)acetamido)phenyl)oxalamid (169).

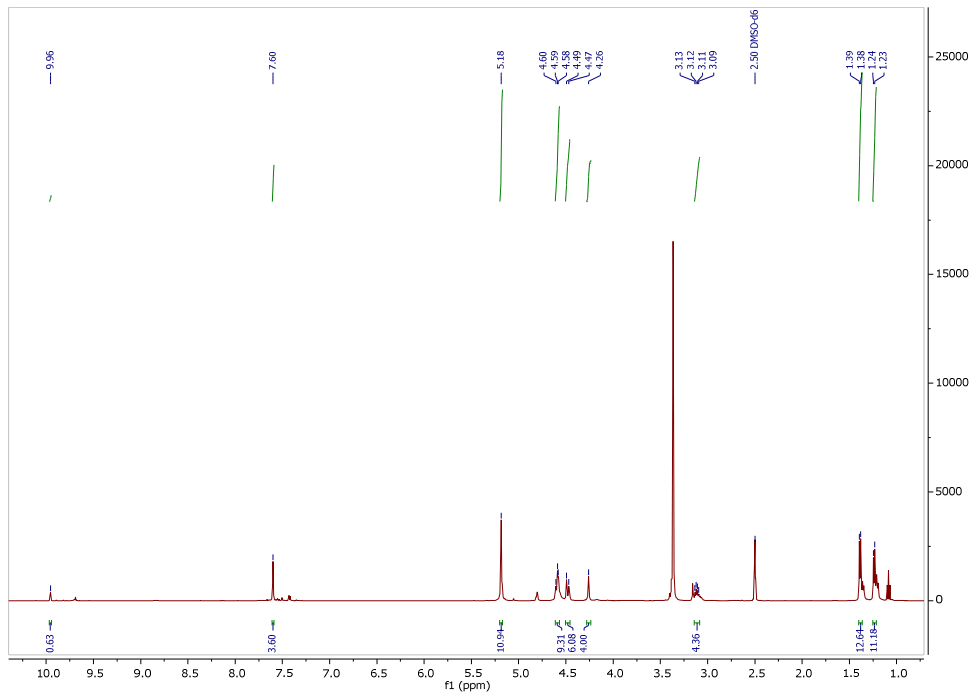
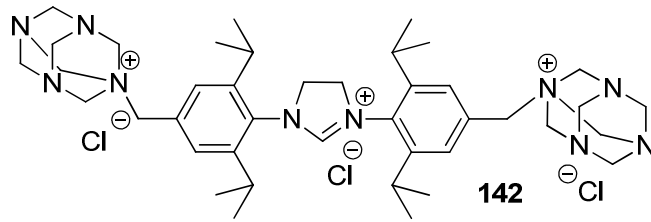


Abbildung 151: ^1H -NMR-Spektrum des (*S*)-Pr-CH₂-Urotropin⁺Cl⁻ Chlorids (**142**).

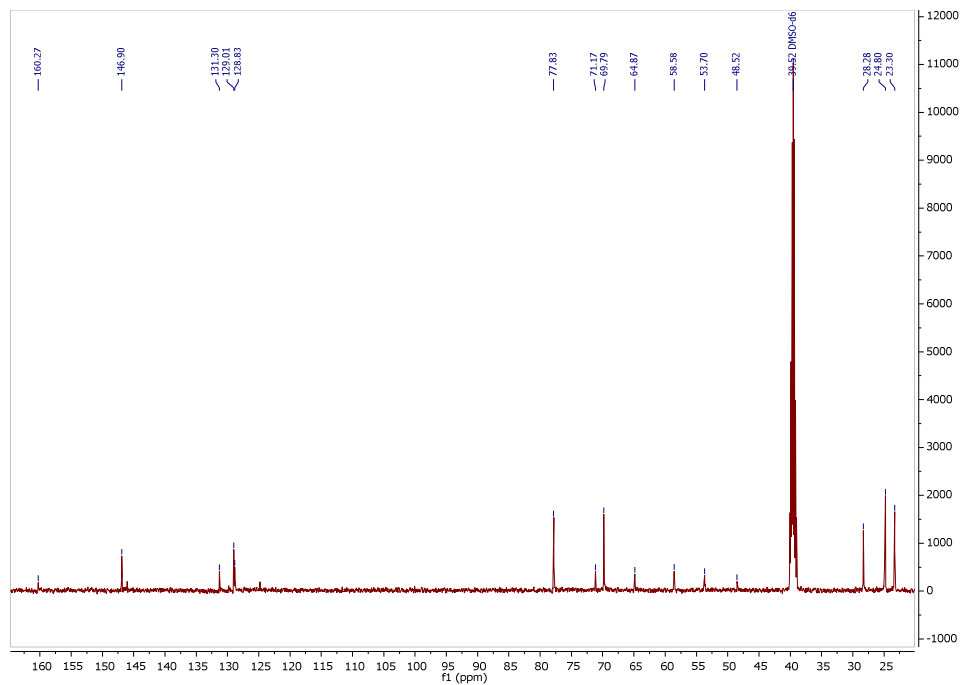


Abbildung 152: ^{13}C -NMR-Spektrum des (*S*)-Pr-CH₂-Urotropin⁺Cl⁻ Chlorids (**142**).

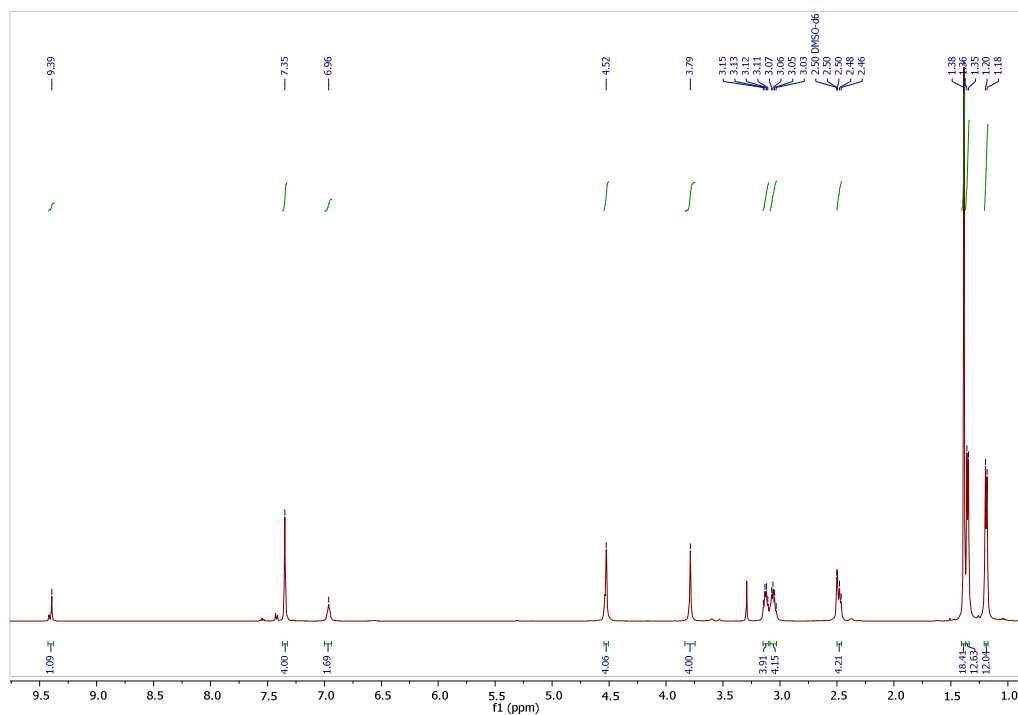
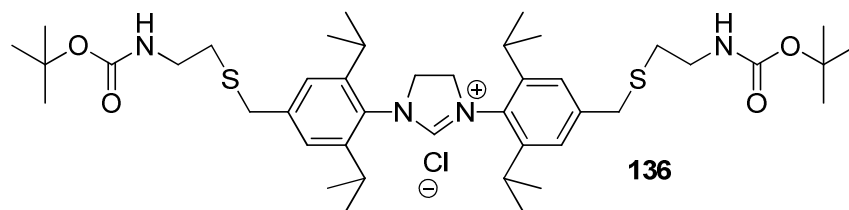


Abbildung 153: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,3-Bis(4-(((2-((Tertbutoxycarbonyl)amino)ethyl)thio)methyl)-2,6-Diisopropylphenyl)-4,5-Dihydro-1H-Imidazol-3-iumchlorid (**136**).

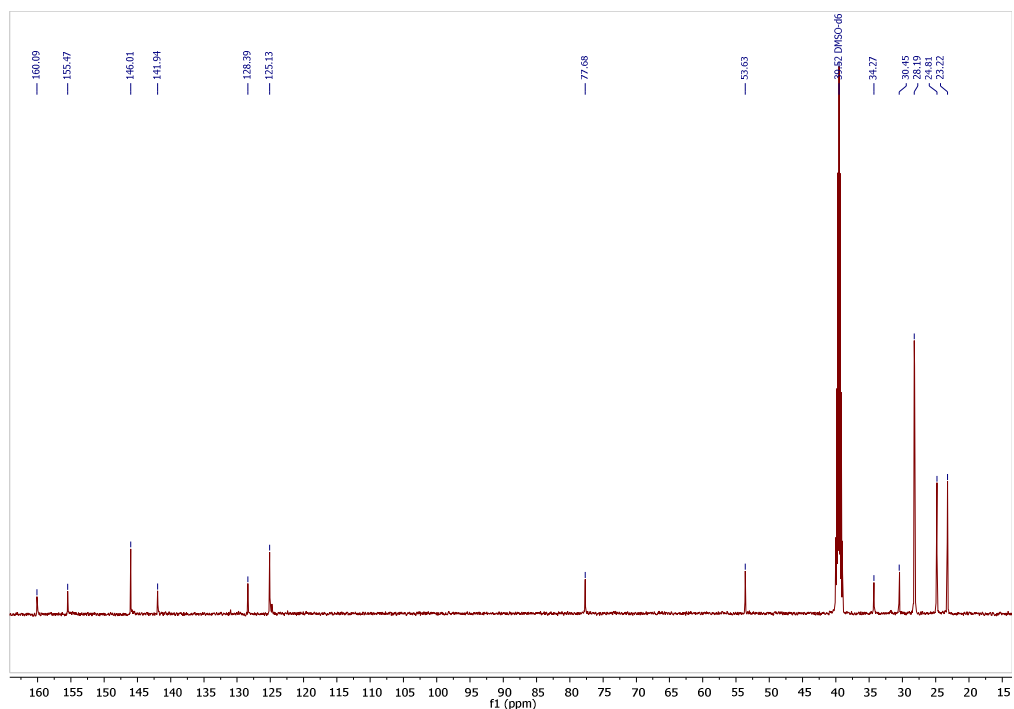


Abbildung 154: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 1,3-Bis(4-(((2-((Tertbutoxycarbonyl)amino)ethyl)thio)methyl)-2,6-Diisopropylphenyl)-4,5-Dihydro-1H-Imidazol-3-iumchlorid (**136**).

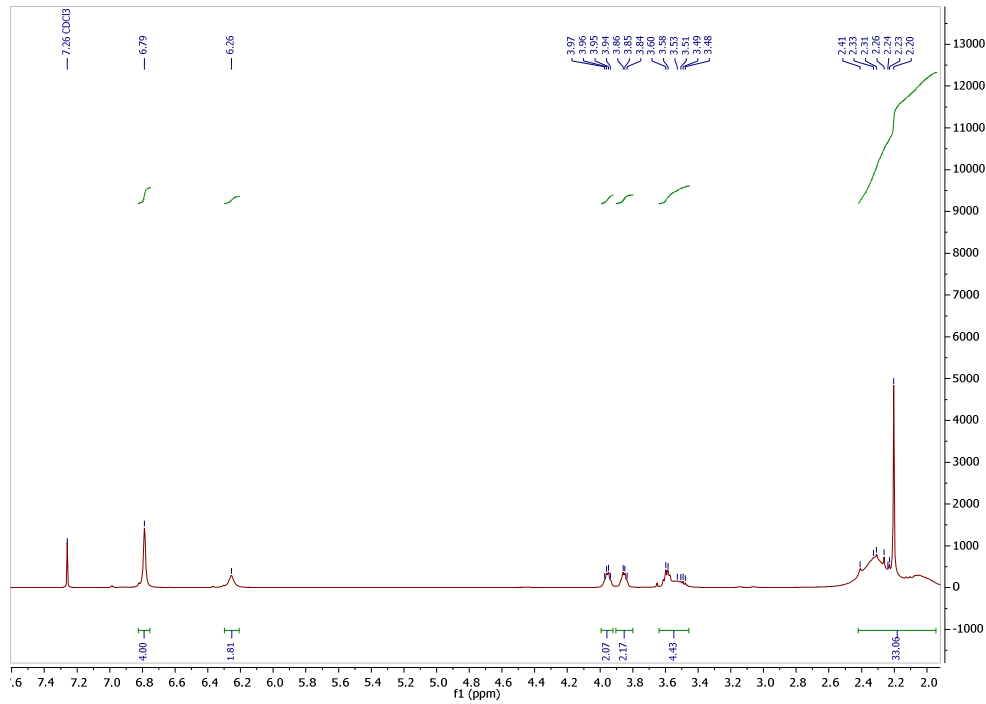
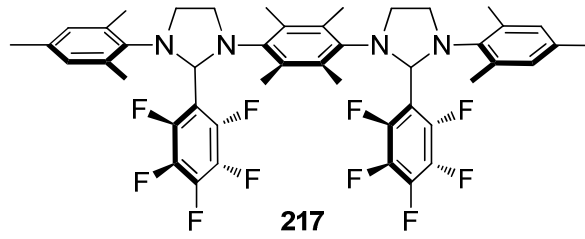


Abbildung 155: ^1H -NMR-Spektrum von 3,3'-(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-Phenylen)bis(1-Mesityl-2-(Perfluorophenyl)imidazolidin) (**217**).

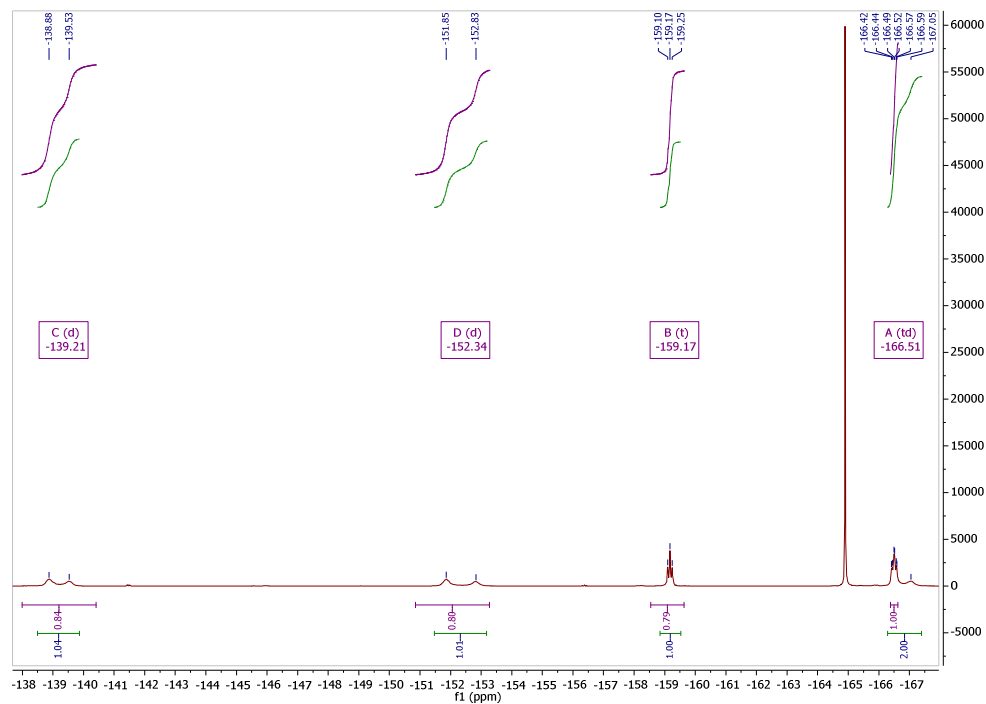


Abbildung 156: ^{19}F -Spektrum von 3,3'-(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-Phenylen)bis(1-Mesityl-2-(Perfluorophenyl)imidazolidin) (**217**).

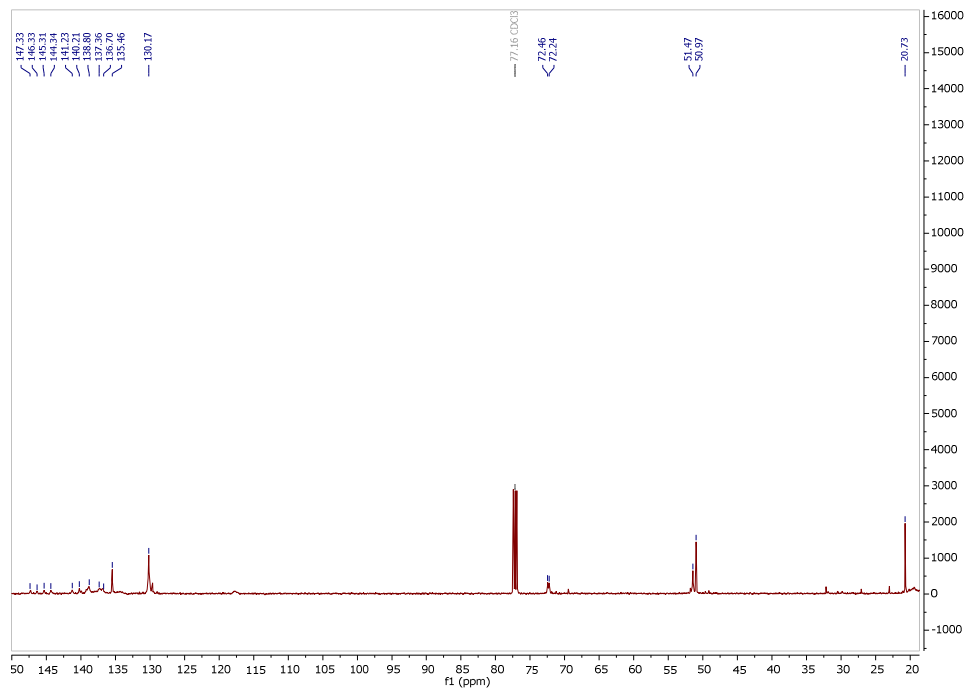


Abbildung 157: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 3,3'-(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-Phenylen)bis(1-Mesityl-2-(Perfluorophenyl)imidazolidin) (217).

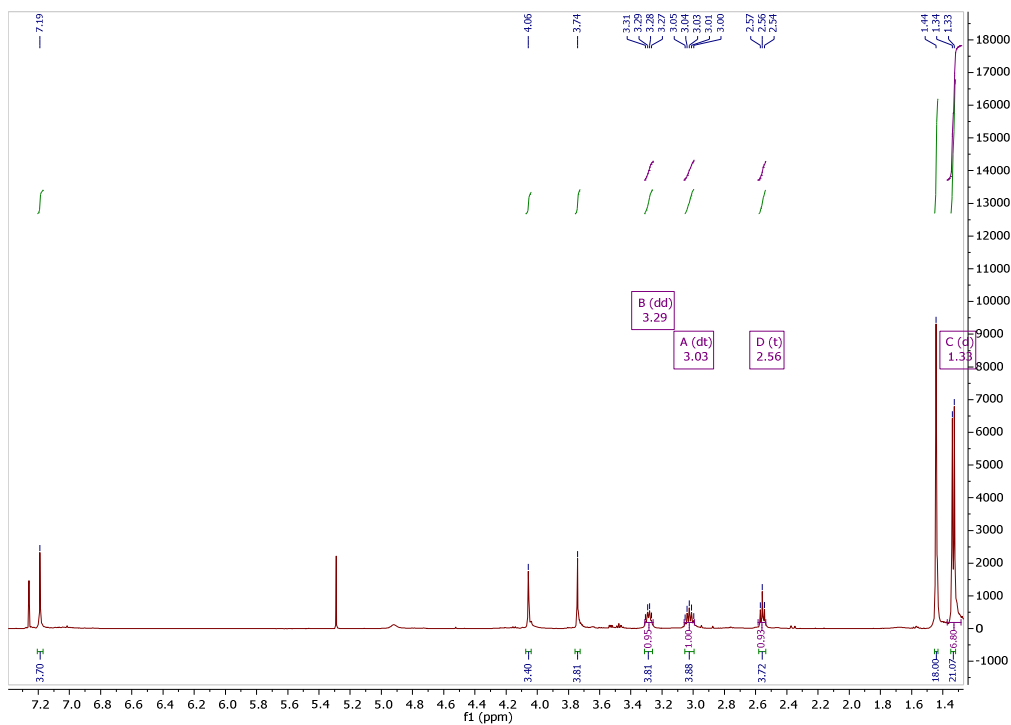
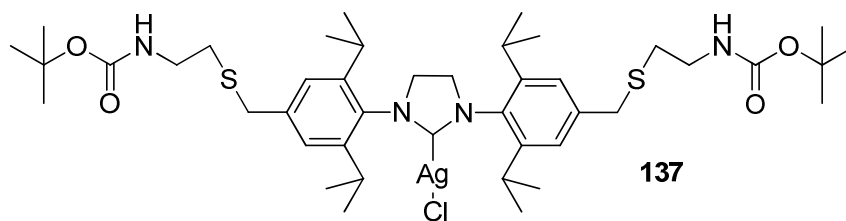


Abbildung 158: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (S/Pr-S-Boc) Silber (I) Chlorid (137).

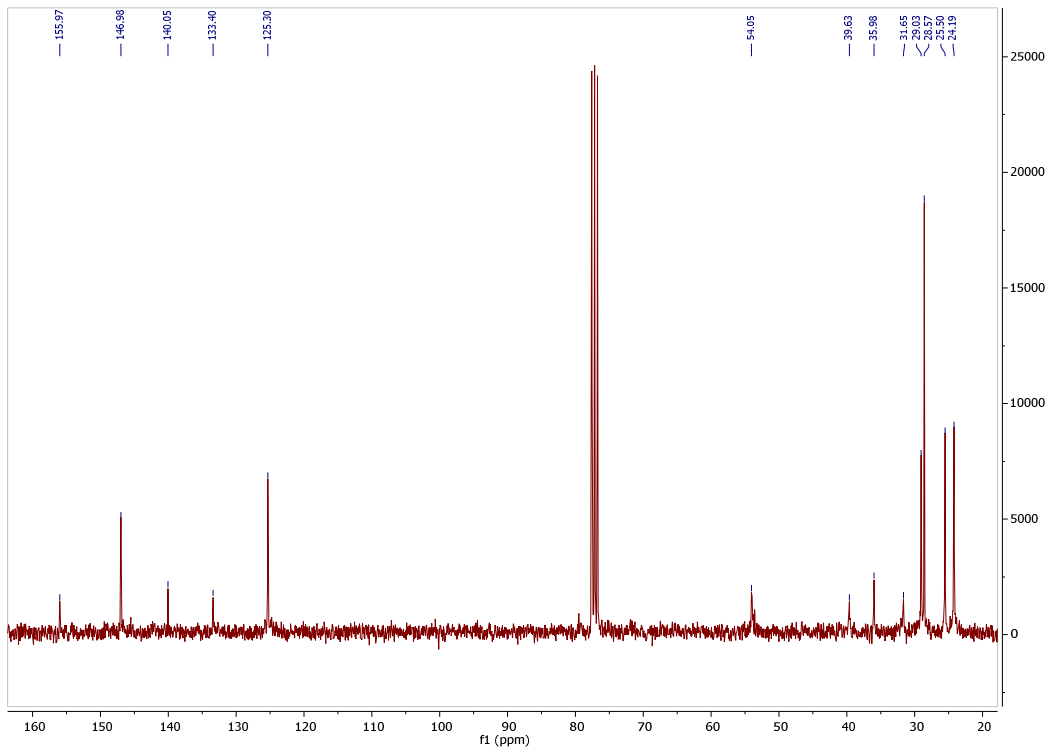


Abbildung 159: ^{13}C -NMR-Spektrum von (*S*)-Pr-S- Boc Silber (I) Chlorid (**137**).

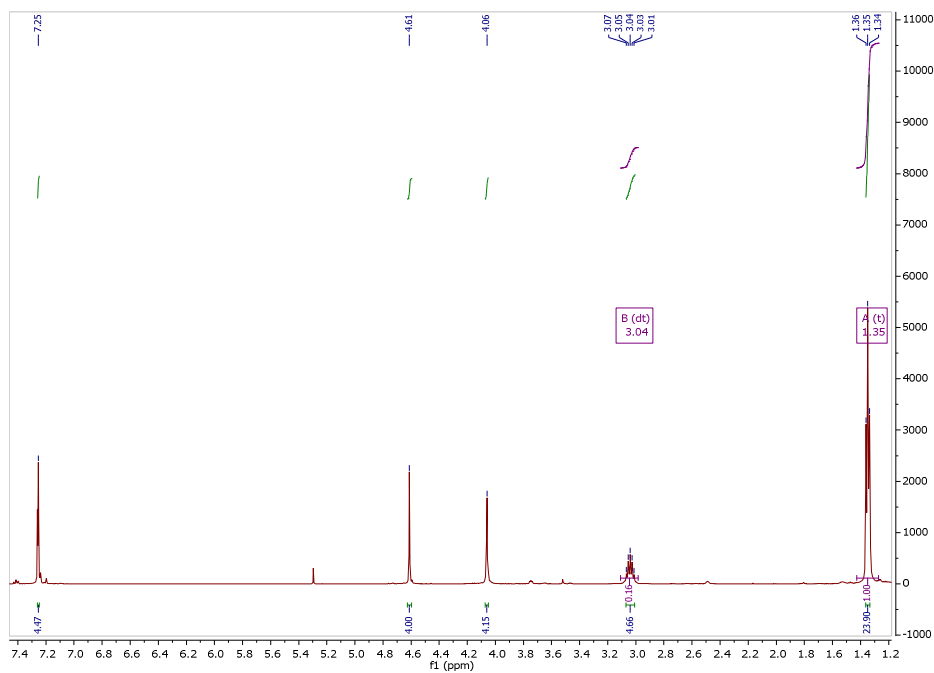
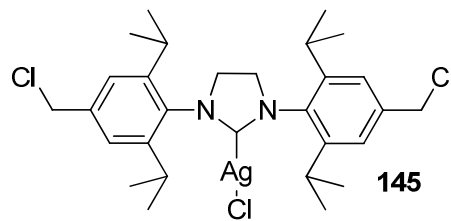


Abbildung 160: ^1H -NMR-Spektrum von (*S*)-Pr- $\text{CH}_2\text{-Cl}$ Silber(I) Chlorid (**145**).

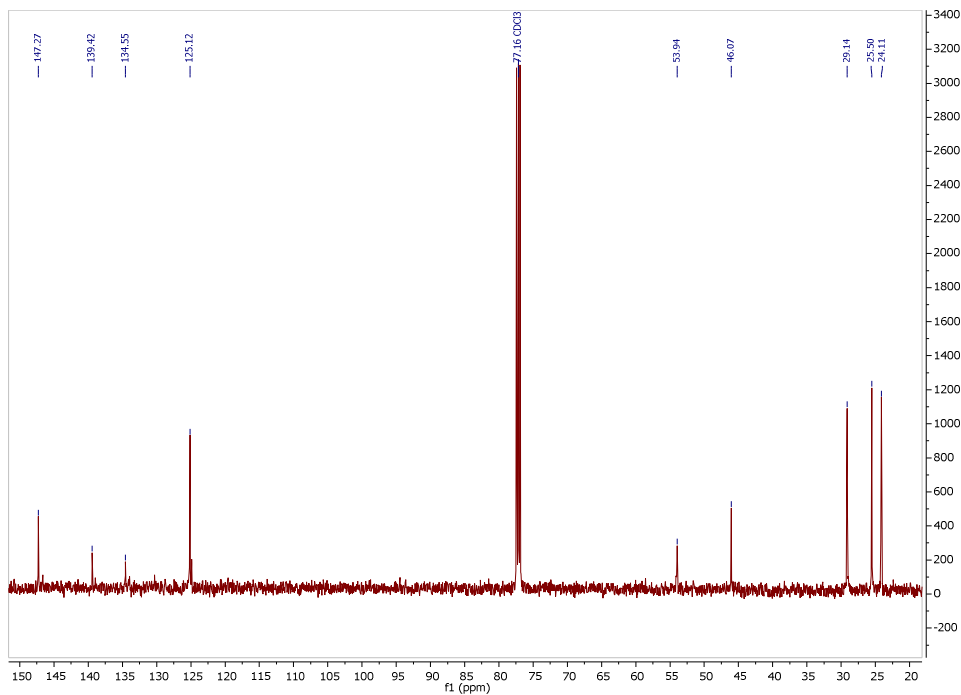


Abbildung 161: ^{13}C -NMR-Spektrum von (S/Pr-CH₂-Cl) Silber(I) Chlorid (**145**).

Massenspektrometrie Hochauflösung

Auftraggeber:

Probe:

Aufnahme Nr.:

Gemessene Masse: 593.16214

Zulässige Abweichung: 5 (mmu)

Berücksichtigte Elemente (max):

40 C, 5 N, 3 Cl, 1 Ag

Summenformel	Abweichung (mmu)	Ber. Masse
C ₂₈ H ₄₅ Cl ₃ Ag ₁	-0.3	593.1624
C ₂₉ H ₄₀ N ₂ Cl ₂ Ag ₁	1	593.1611
C ₃₀ H ₃₅ N ₄ Cl ₁ Ag ₁	2.3	593.1598
C ₄₀ H ₂₉ N ₁ Cl ₂	-4.7	593.1668

* [M-Cl]

30.01.15
J. S. Kämpf

Abbildung 162: HRMS von (S/Pr-CH₂-Cl) Silber(I) Chlorid (**145**).

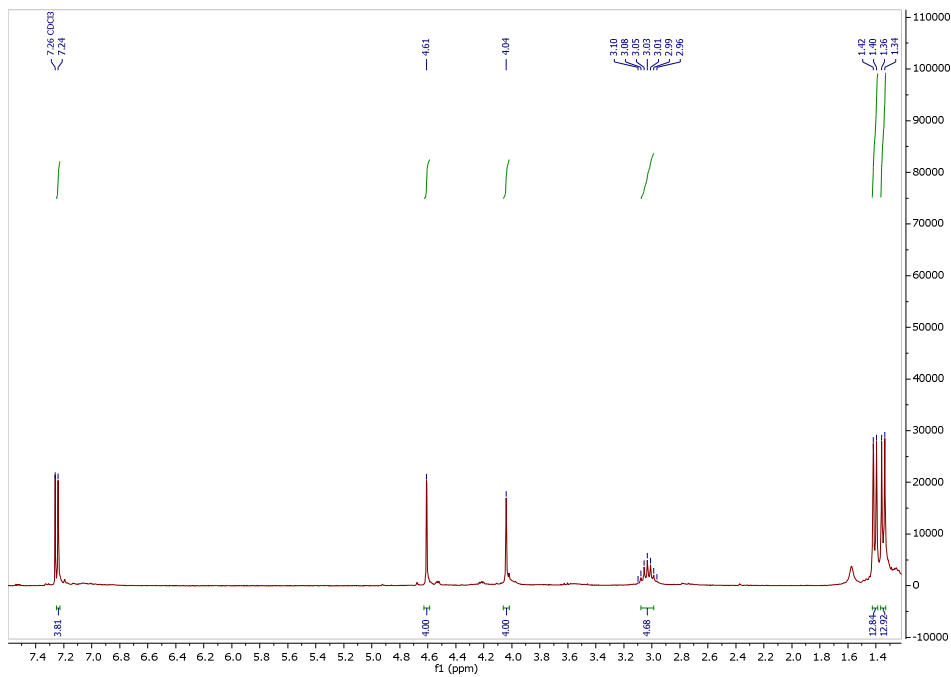
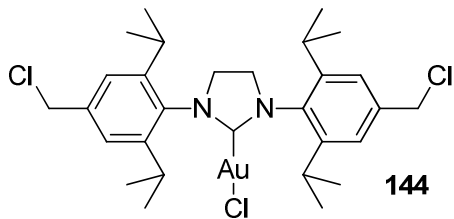


Abbildung 163: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (*S*)- $\text{Pr-CH}_2\text{-Cl}$ Gold (I) Chlorid (**144**).

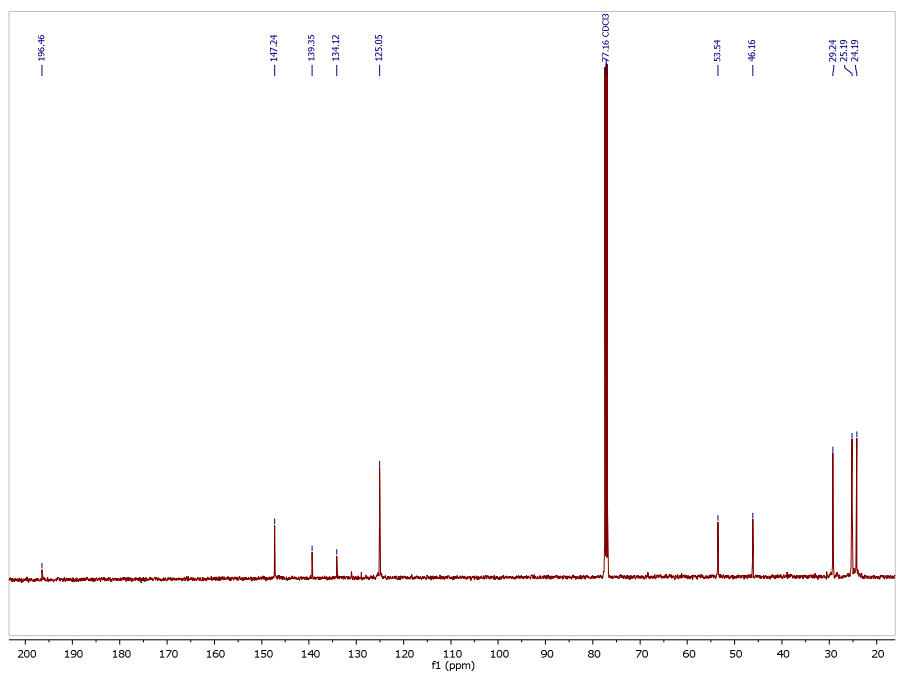


Abbildung 164: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von (*S*)- $\text{Pr-CH}_2\text{-Cl}$ Gold (I) Chlorid (**144**).

Massenspektrometrie
Hochauflösung

Auftraggeber: EGERT

Probe: ME 160/2

Aufnahme Nr.: 74201

Gemessene Masse: 718.18976

Zulässige Abweichung: 5 (mmu)

Berücksichtigte Elemente (max):

40 C, 5 N, 3 Cl, 1 Au

Summenformel	Abweichung (mmu)	Ber. Masse
* C ₂₉ H ₄₀ N ₂ Cl ₃ Au ₁	-1.2	718.191
C ₃₀ H ₃₅ N ₄ Cl ₂ Au ₁	0.1	718.1897

11.12.14

J. Schmalz

Abbildung 165: HRMS von (S/Pr-CH₂-Cl) Gold (I) Chlorid (**144**).

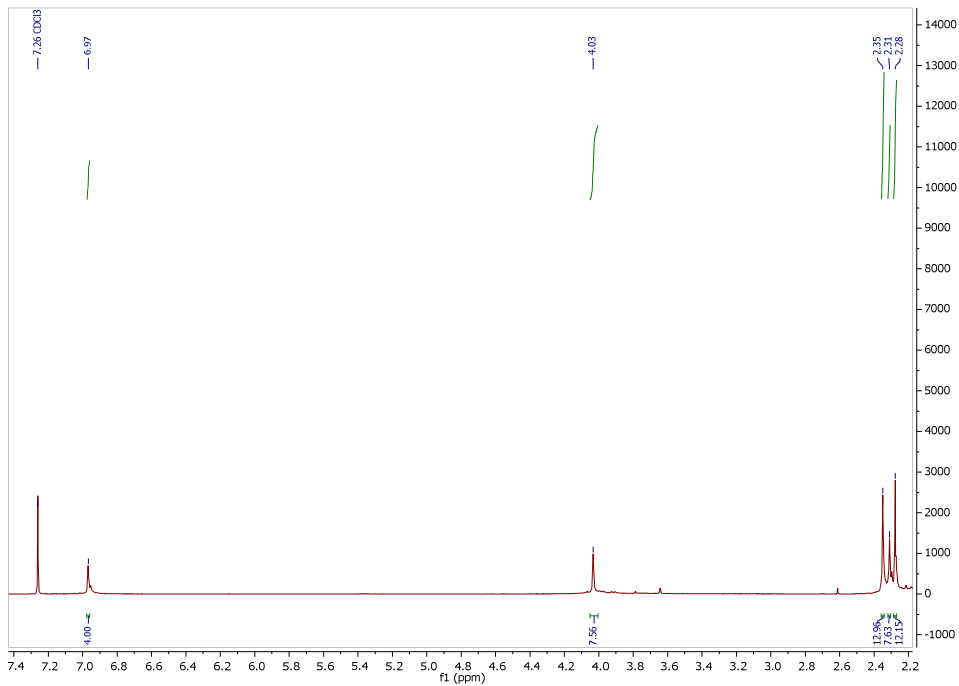
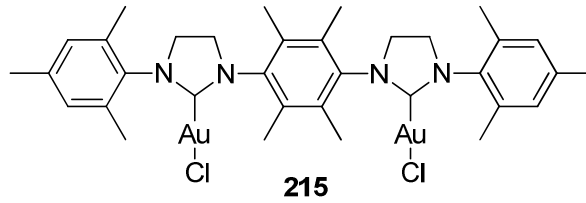


Abbildung 166: ¹H-NMR-Spektrum des doppelten Gold (I) Chlorids (**215**).

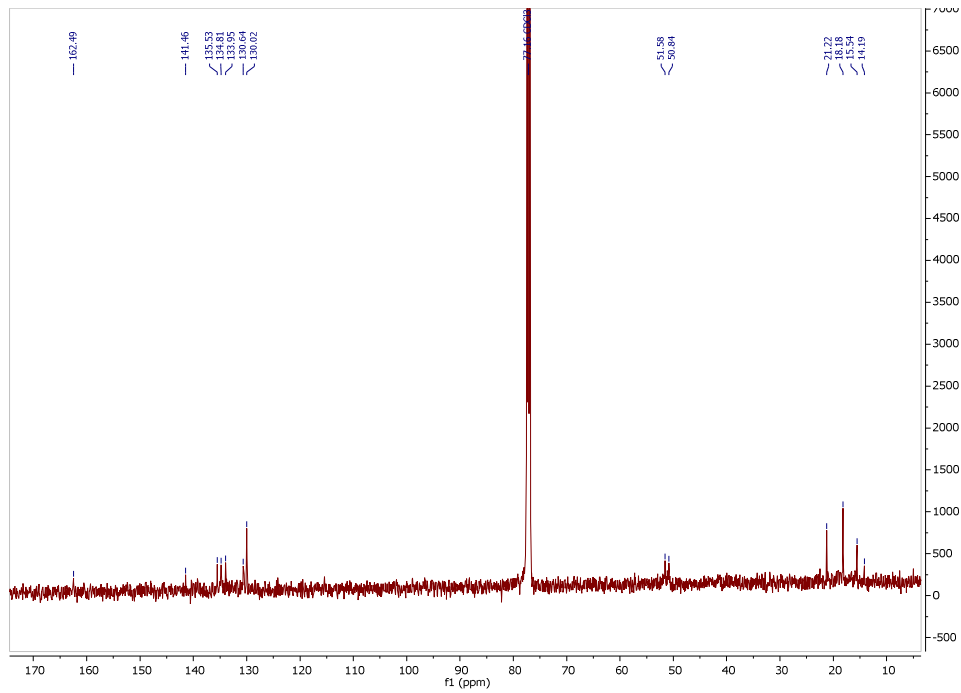


Abbildung 167: ^{13}C -NMR-Spektrum des doppelten Gold (I) Chlorids (215).

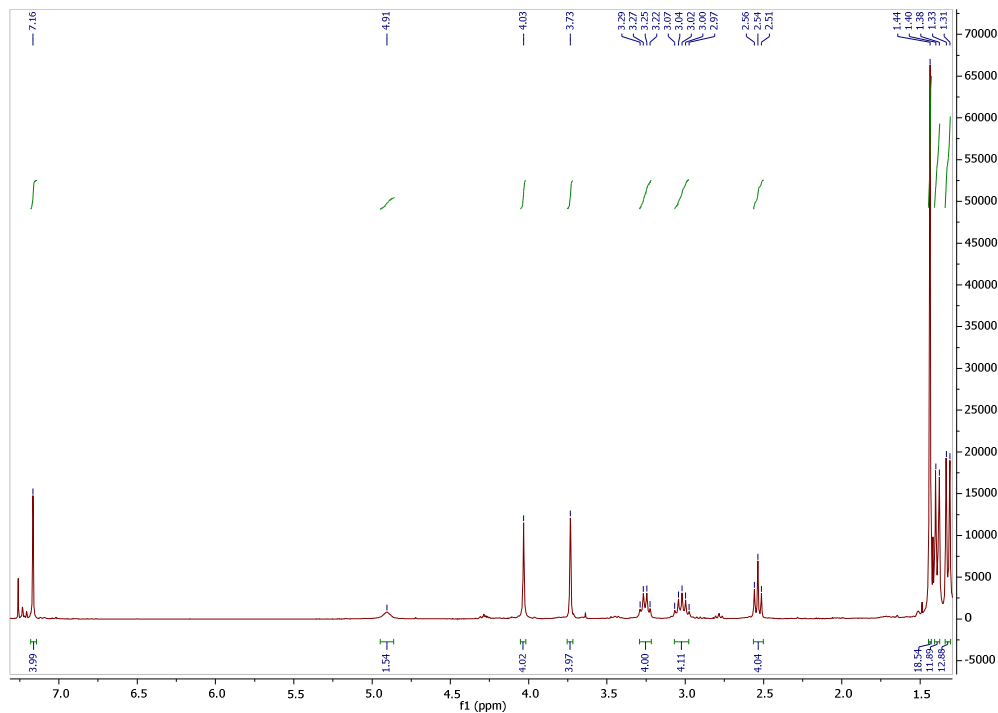
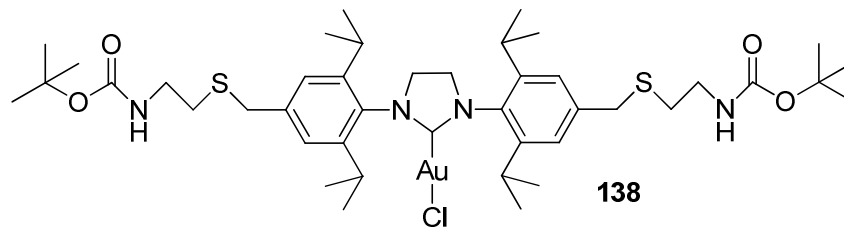


Abbildung 168: ^1H -NMR-Spektrum von (*S/Pr*-*S*-Boc) Gold (I) Chlorid (138).

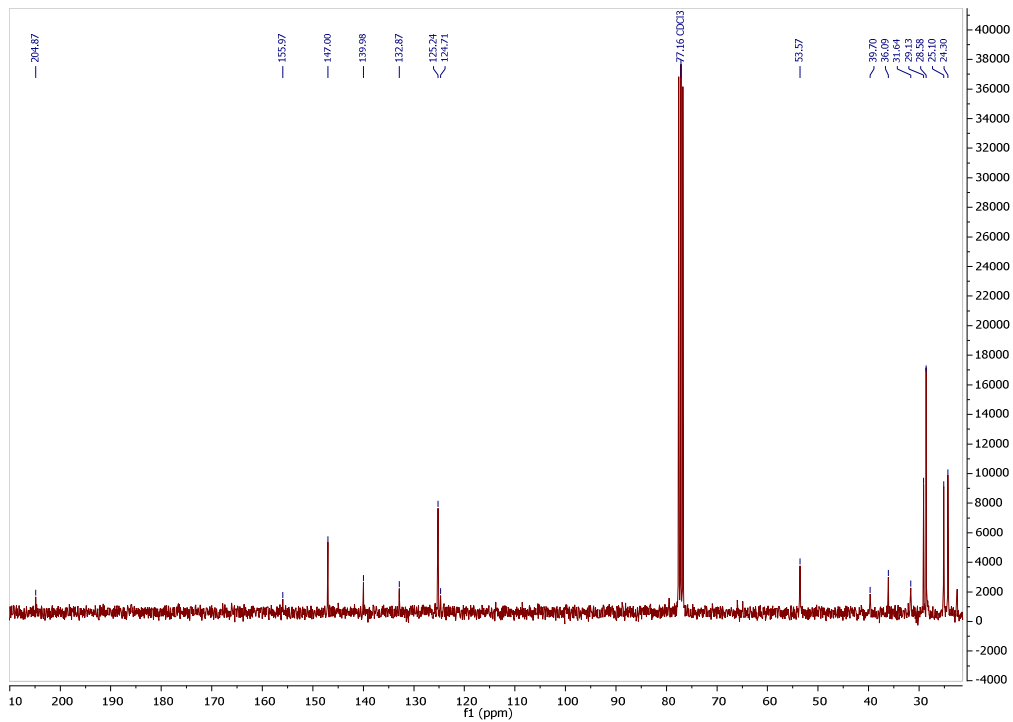


Abbildung 169: ^{13}C -NMR-Spektrum von (*S*)Pr-S-Boc Gold (I) Chlorid (**138**).

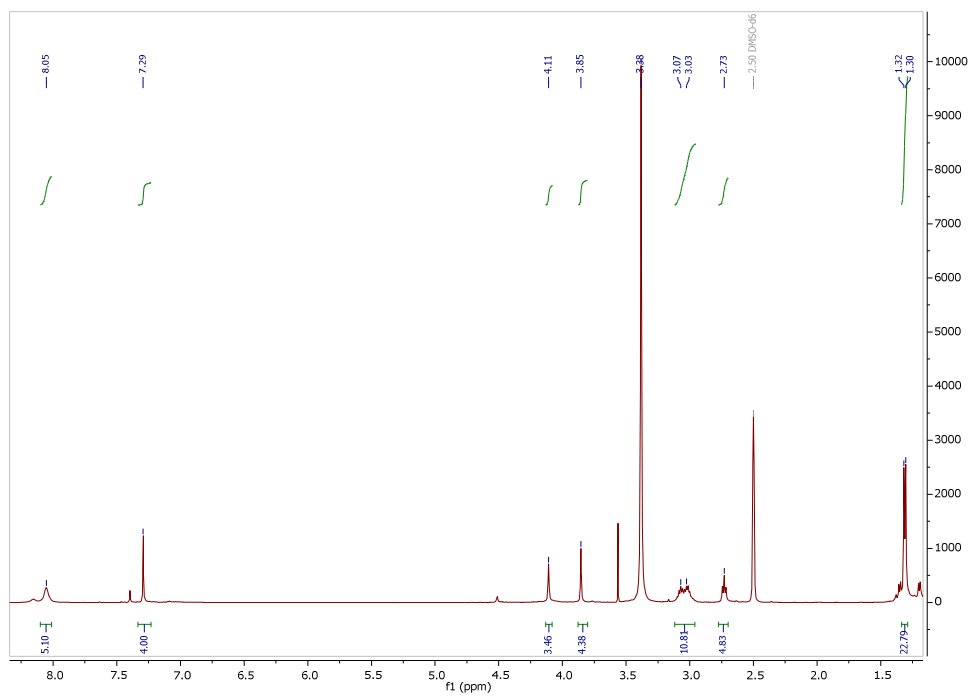
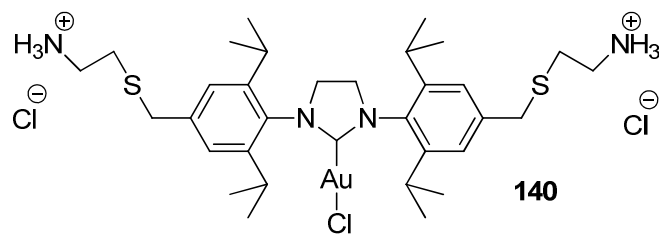


Abbildung 170: ^1H -NMR-Spektrum von (*S*)Pr-S-NH $_3^+$ Cl $^-$ Gold (I) Chlorid (**140**).

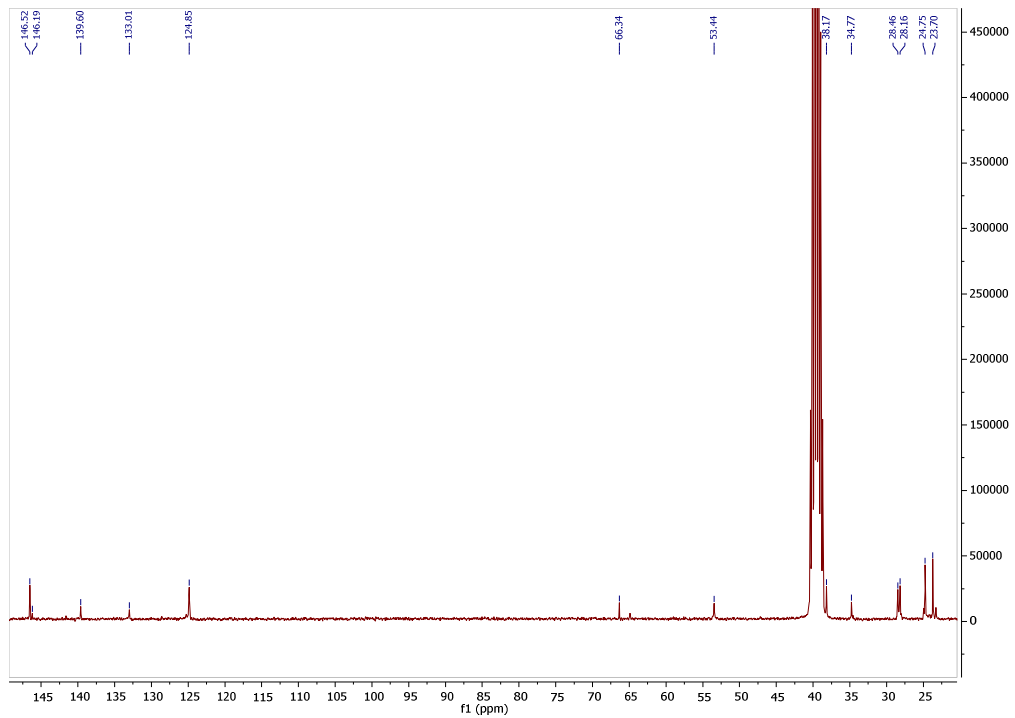


Abbildung 171: ^{13}C -NMR-Spektrum von (S/Pr-S-NH $_3^+$ Cl) Gold (I) Chlorid (**140**).

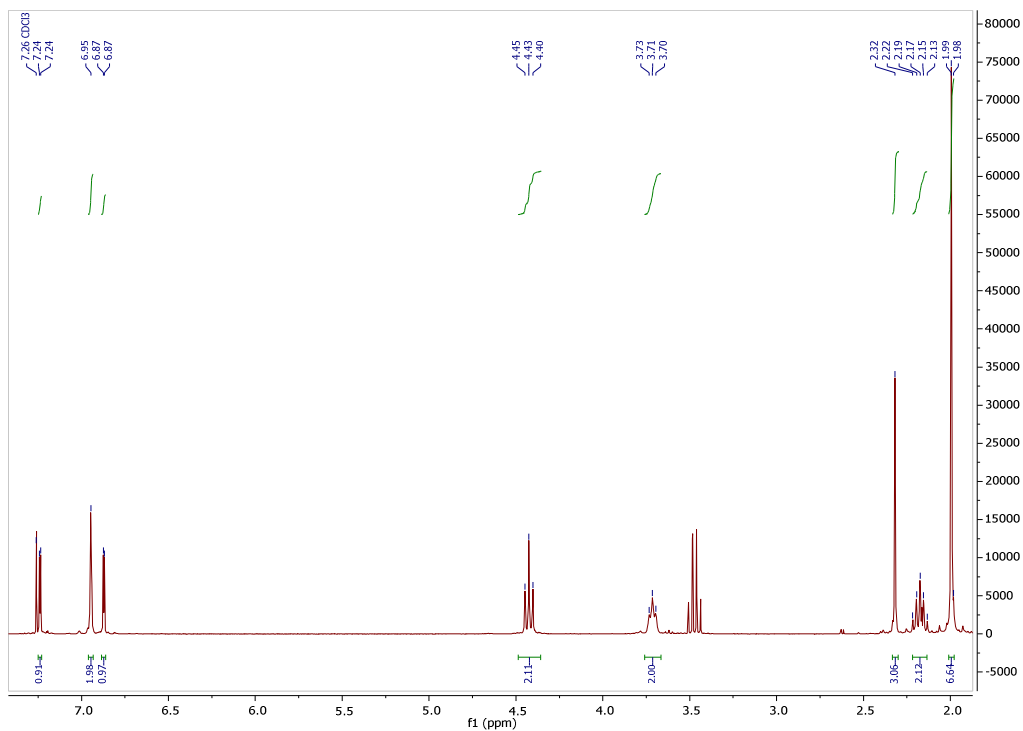
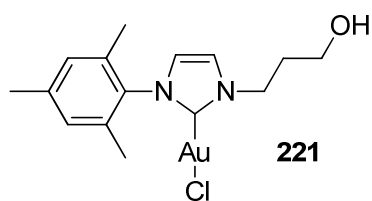


Abbildung 172: ^1H -NMR-Spektrum von 3-(3-Hydroxypropyl)-1-Mesityl-NHC Gold(I) Chlorid (**221**).

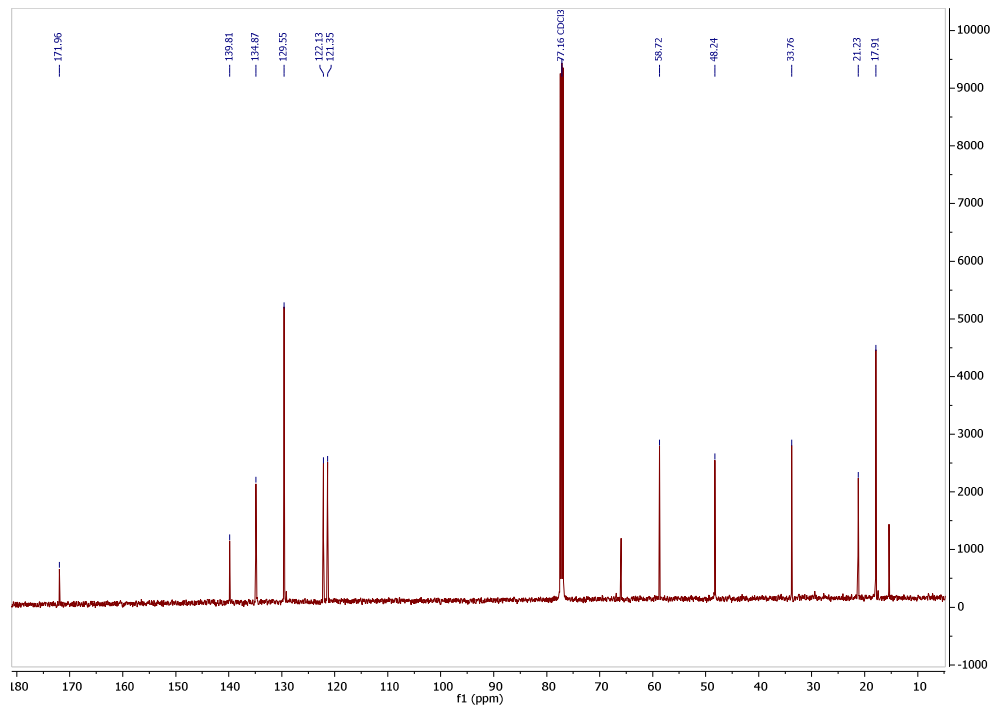


Abbildung 173: ^{13}C -NMR-Spektrum von 3-(3-Hydroxypropyl)-1-Mesityl-NHC Gold(I) Chlorid (**221**).

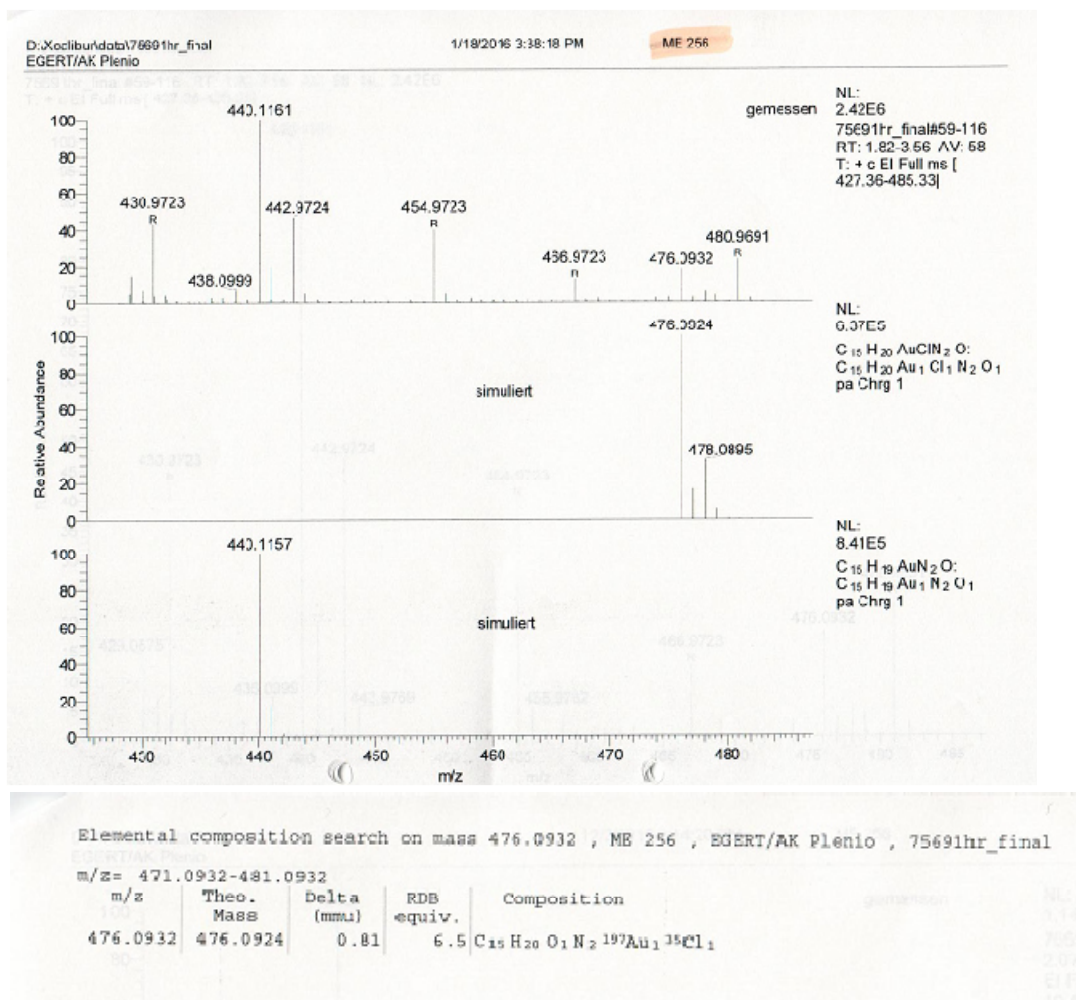


Abbildung 174: HRMS von 3-(3-Hydroxypropyl)-1-Mesityl-NHC Gold(I) Chlorid (**221**).

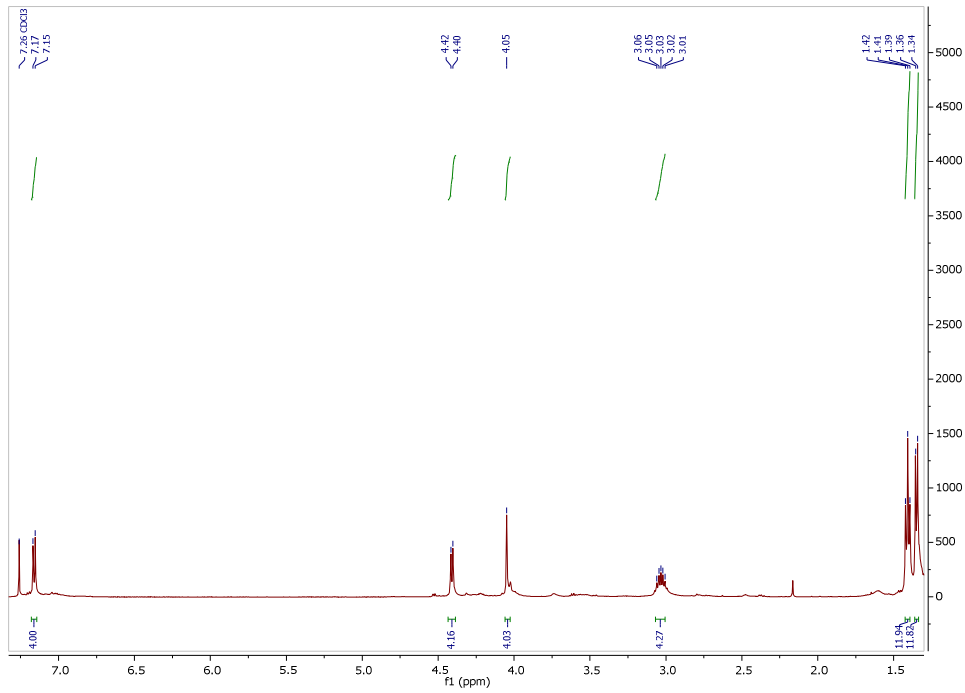
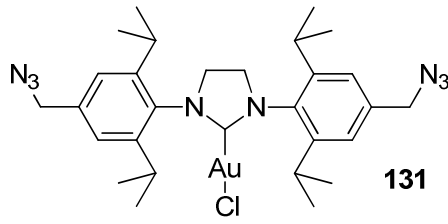


Abbildung 175: ^1H -NMR-Spektrum von (1,3-Bis(4-(Azidomethyl)-2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden) Gold(I) Chlorid (**131**).

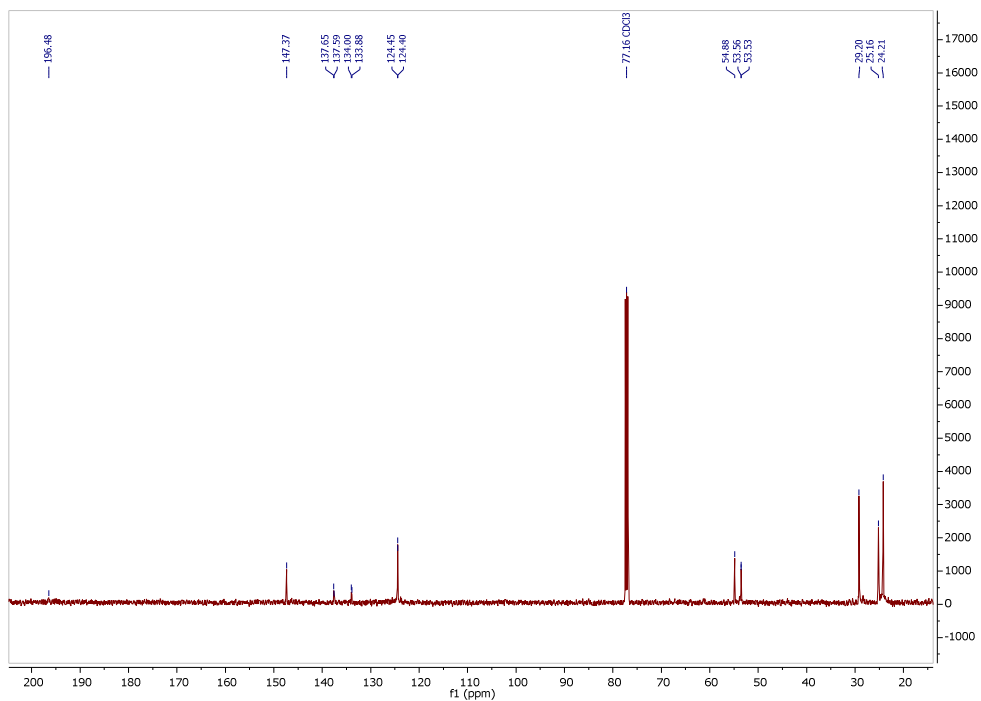


Abbildung 176: ^{13}C -NMR-Spektrum von (1,3-Bis(4-(Azidomethyl)-2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden) Gold(I) Chlorid (**131**).

Hochauflösung

Auftraggeber: EGERT

Probe: ME 162

Aufnahme Nr.: 73903

Gemessene Masse: 897.30190

Zulässige Abweichung: 5 (mmu)

Berücksichtigte Elemente (max):

40 C, 10 N, 1 Cl, 1 Au

Summenformel	Abweichung (mmu)	Ber. Masse
C ₂₈ H ₄₅ N ₆ Cl ₁ Au ₁	-3.8	897.3057
C ₂₉ H ₄₀ N ₈ Au ₁	-2.5	897.3044
C ₃₇ H ₄₂ N ₁ Au ₁	3.6	897.2983

* [M - Cl]

23.05.14

f. J. J. J.

Abbildung 177: HRMS von (1,3-Bis(4-(Azidomethyl)-2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden) Gold(I) Chlorid (**131**).

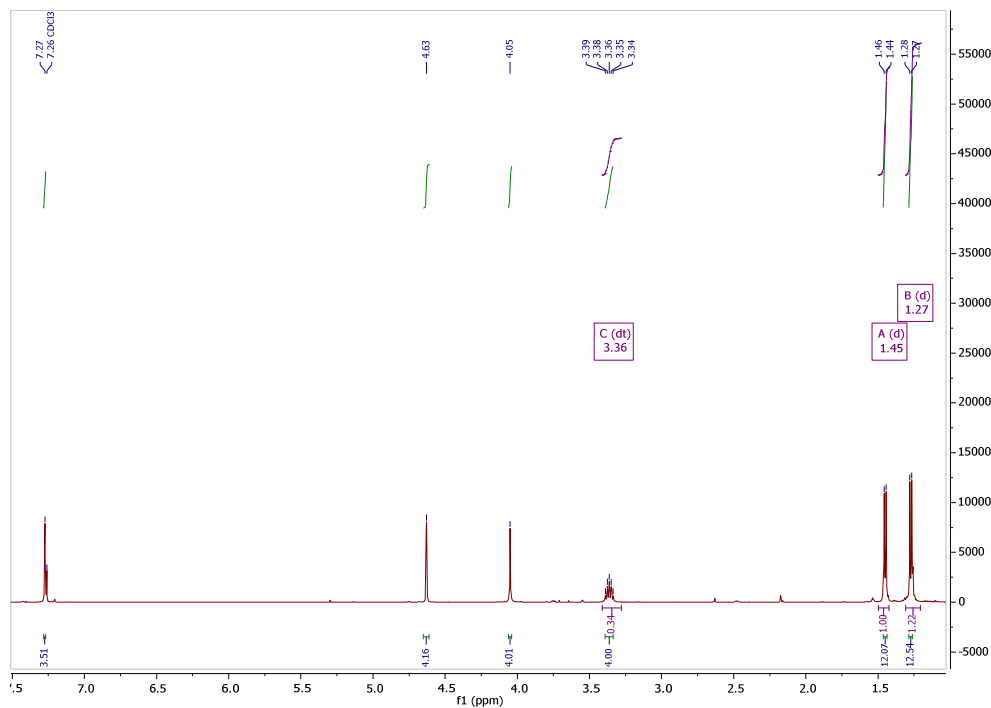
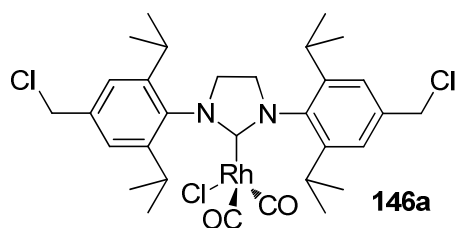


Abbildung 178: ¹H-NMR-Spektrum von [(SPr-CH₂-Cl)RhCl(CO)₂] (**146a**).

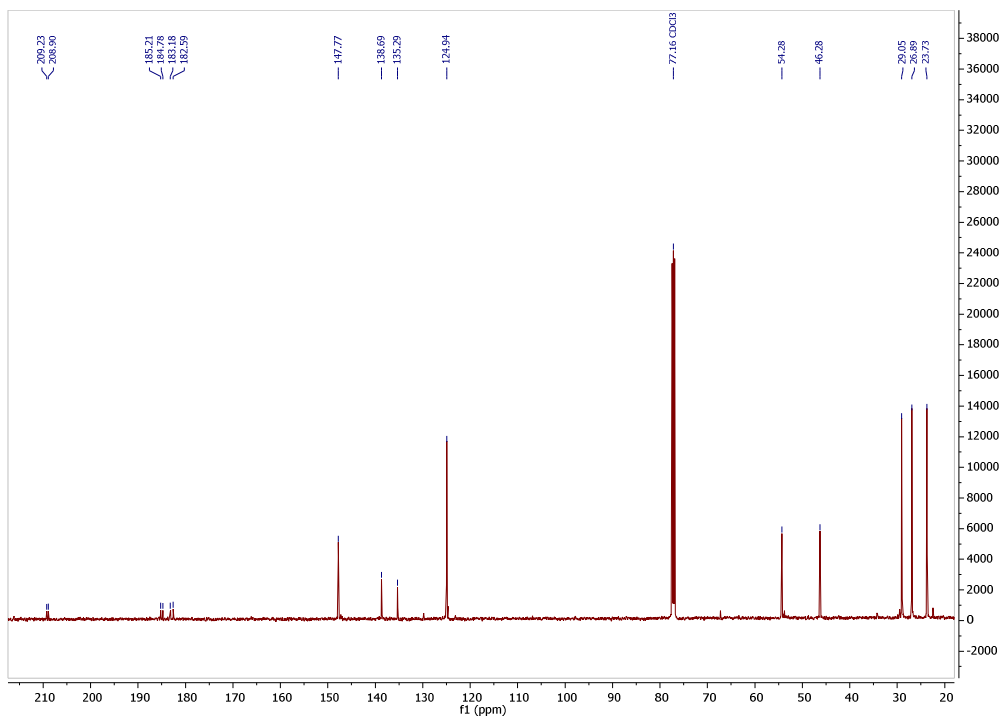


Abbildung 179: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(S\text{-Pr-CH}_2\text{-Cl})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ (**146a**).

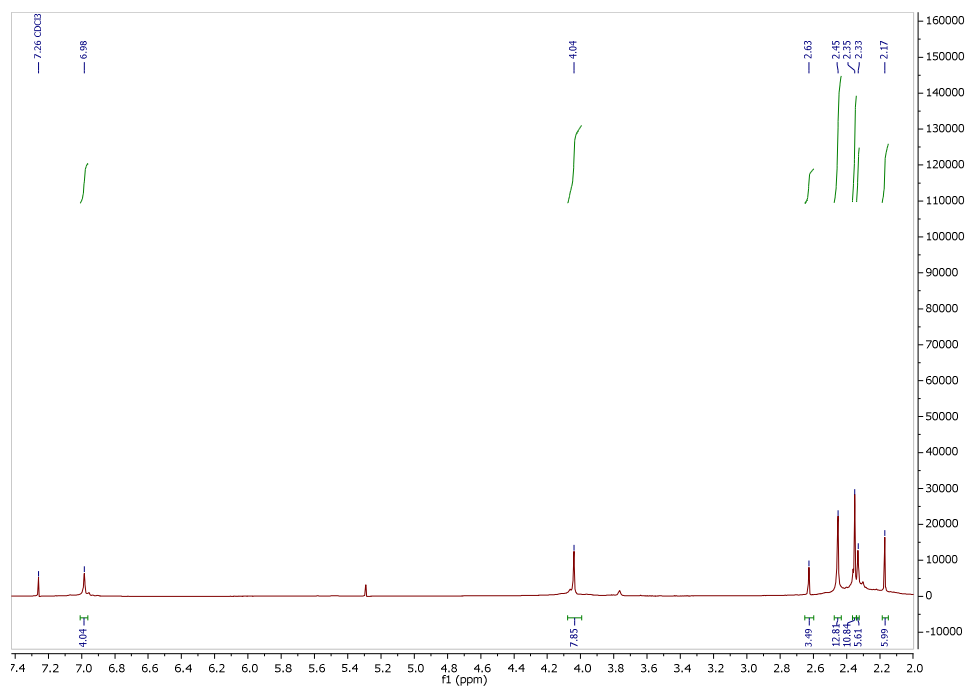
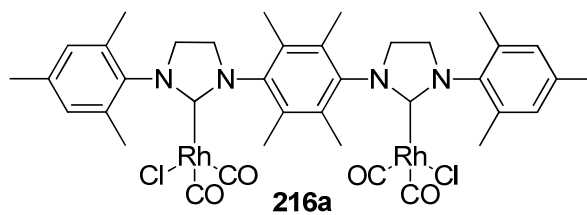


Abbildung 180: ^1H -NMR-Spektrum des doppelten Rhodium-CO-Komplexes (**216a**).

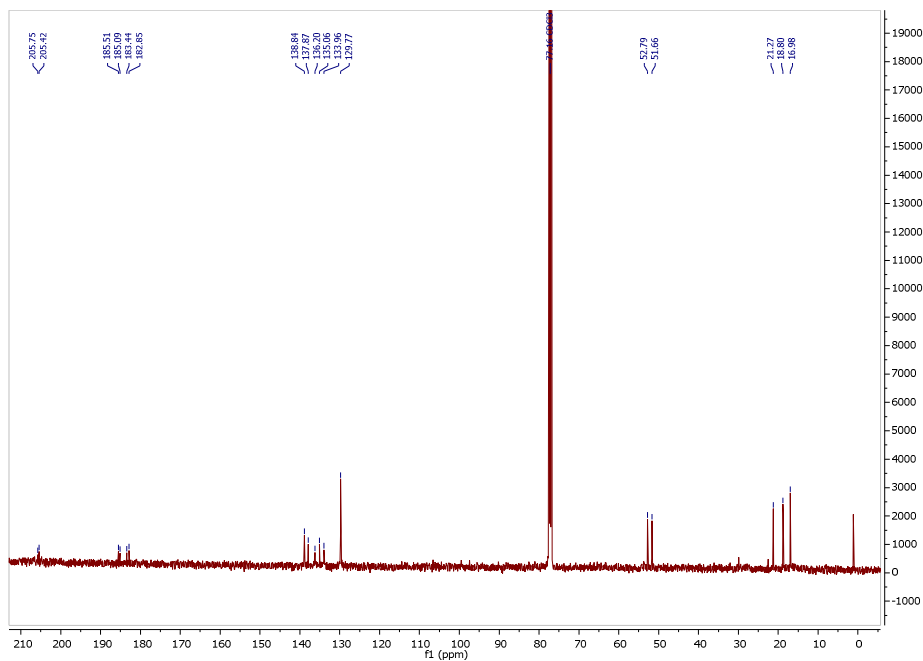


Abbildung 181: ^{13}C -NMR-Spektrum des doppelten Rhodium-CO-Komplexes (**216a**).

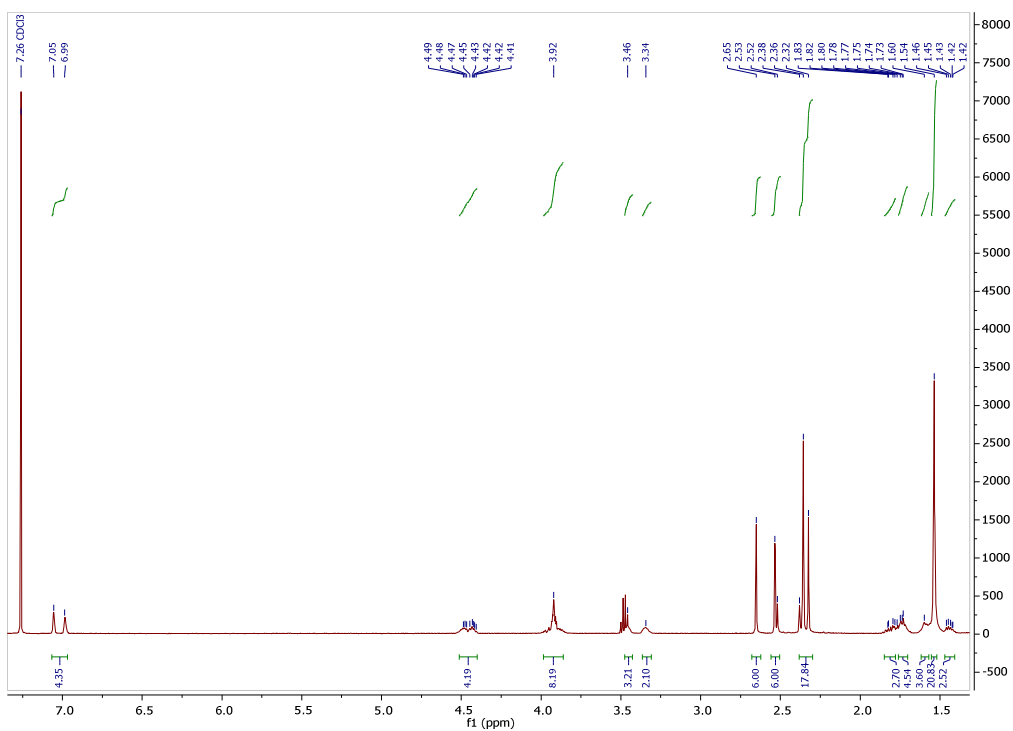
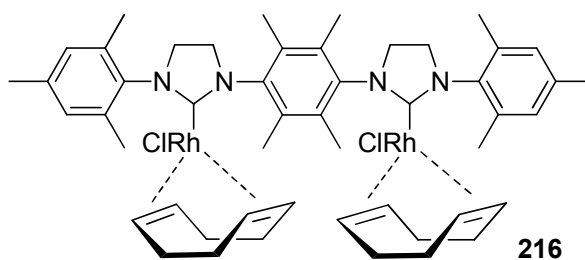
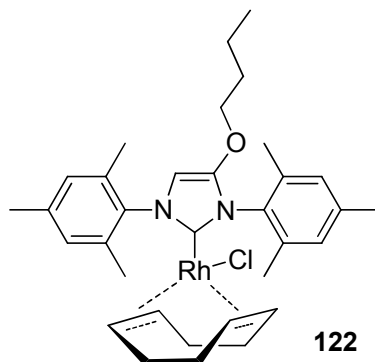


Abbildung 182: ^1H -NMR-Spektrum des doppelten Rhodium-COD-Komplexes (**216**).



122

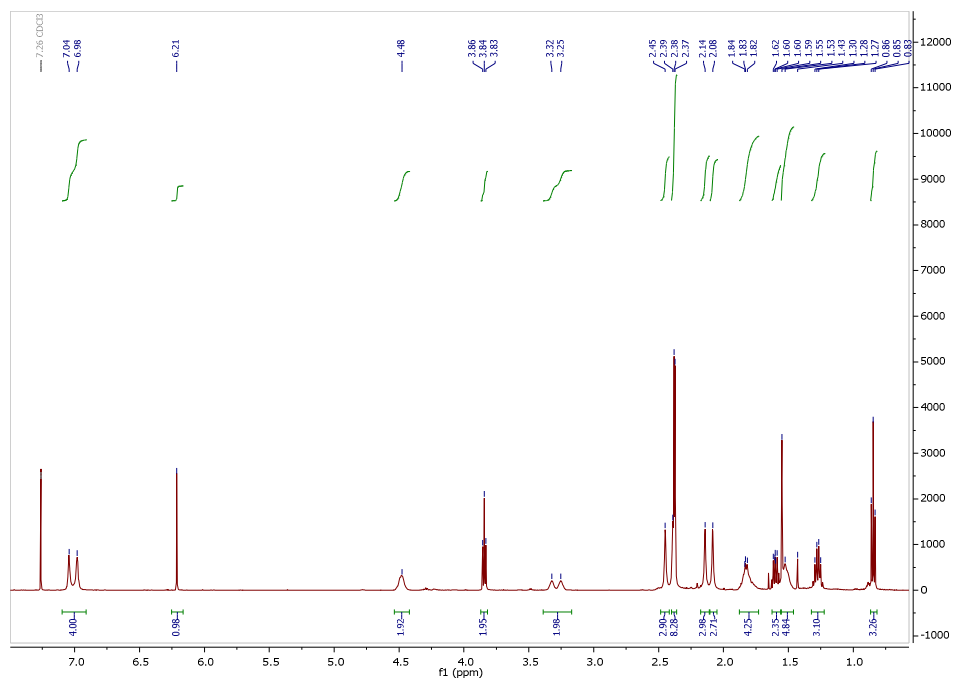


Abbildung 183: ¹H-NMR-Spektrum des [(4-Butoxy-1,3-Dimesityl-Imidazol-3-ium)RhCl(COD)]-Komplexes (122).

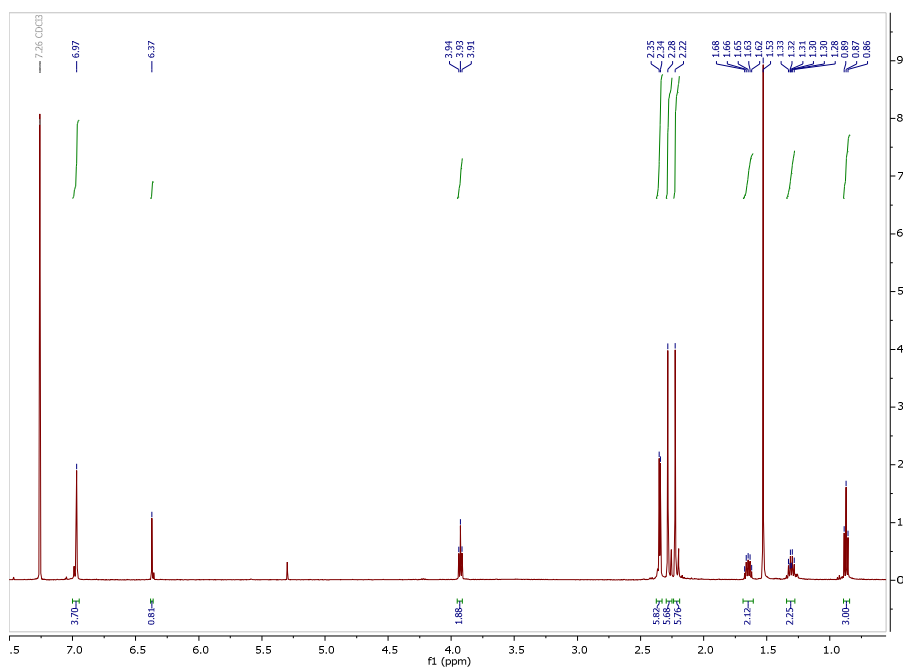
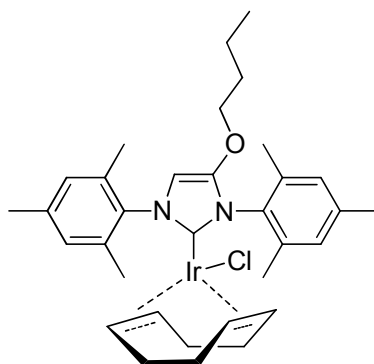


Abbildung 184: ¹H-NMR-Spektrum des [(4-Butoxy-1,3-dimesityl-imidazol-3-ium)RhCl(CO)₂]-Komplexes (122a).



123

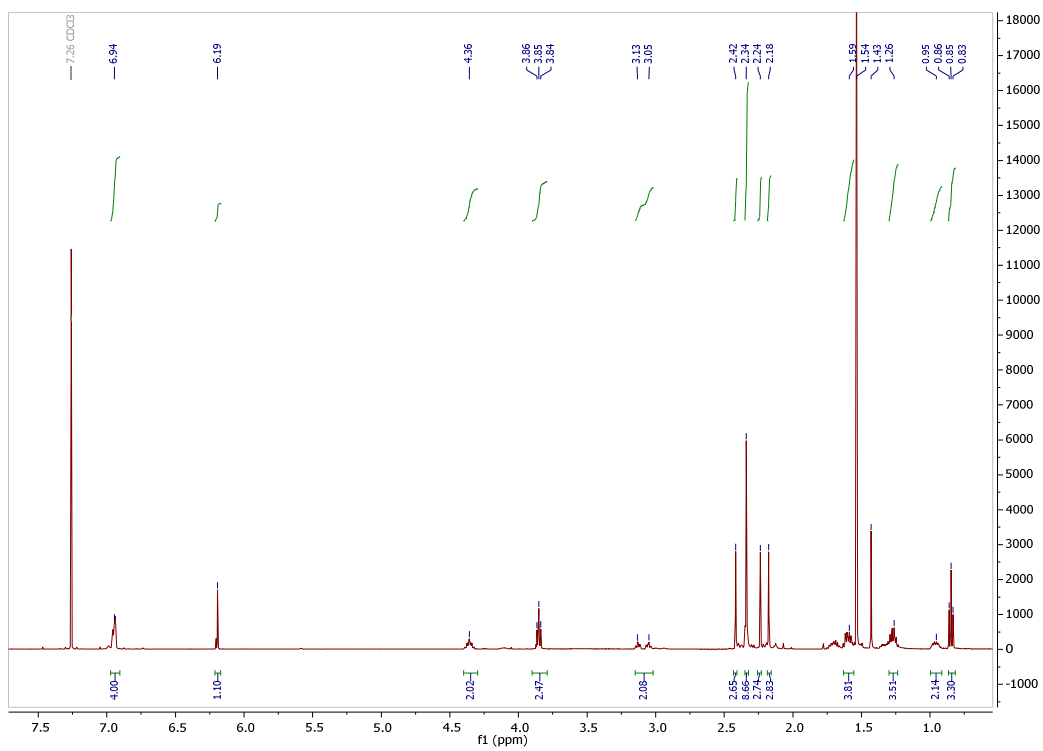


Abbildung 185: ^1H -NMR-Spektrum des [(4-Butoxy-1,3-Dimesityl-Imidazol-3-ium)IrCl(COD)]-Komplexes (123).

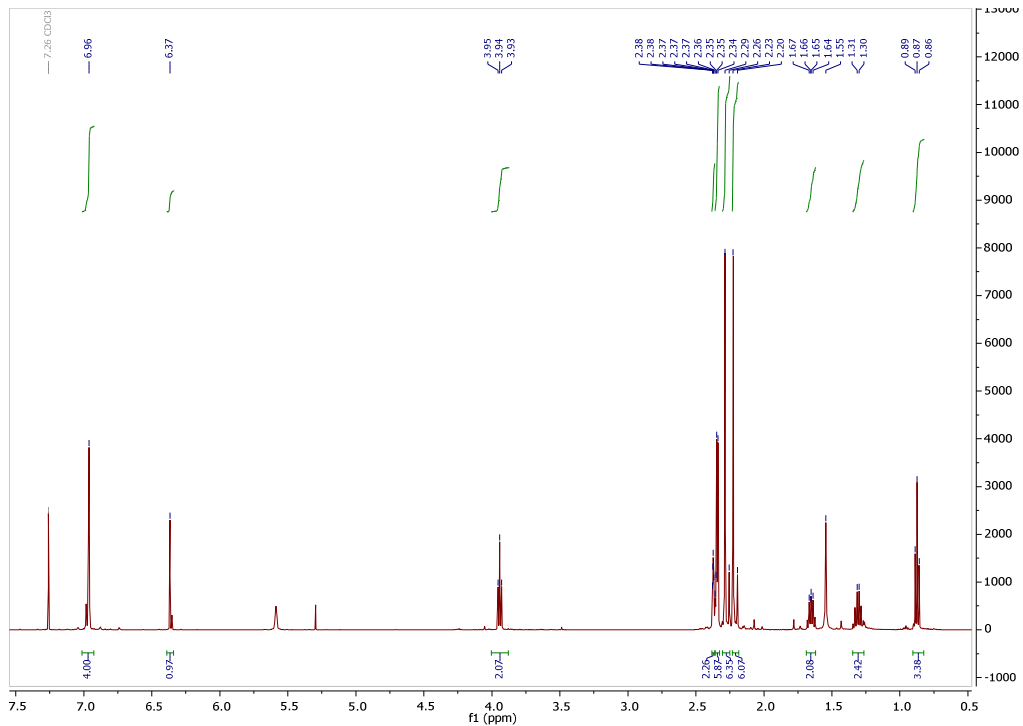


Abbildung 186: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des [(4-Butoxy-1,3-Dimesityl-Imidazol-3-ium)IrCl(CO) $_2$]-Komplexes (**123**).

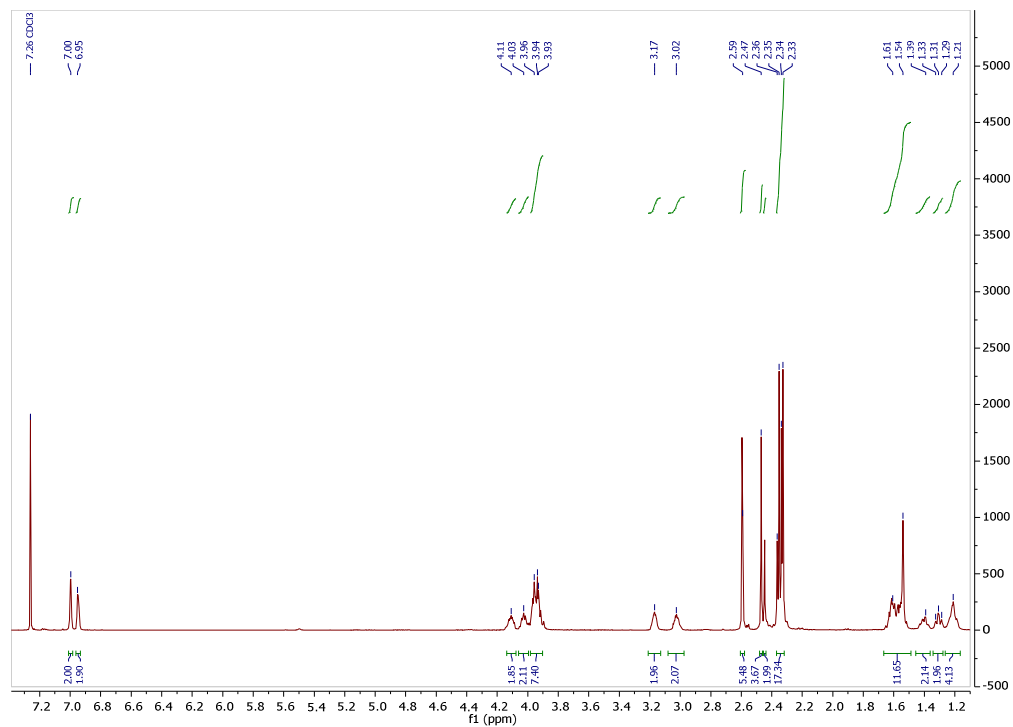
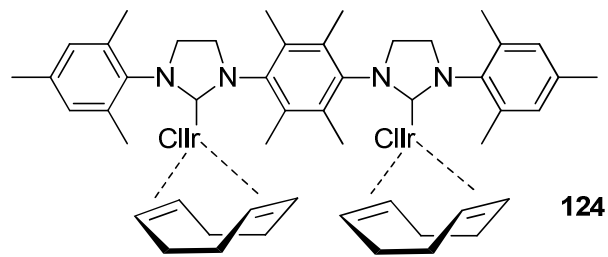


Abbildung 187: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des doppelten Iridium-COD-Komplexes (**124**).

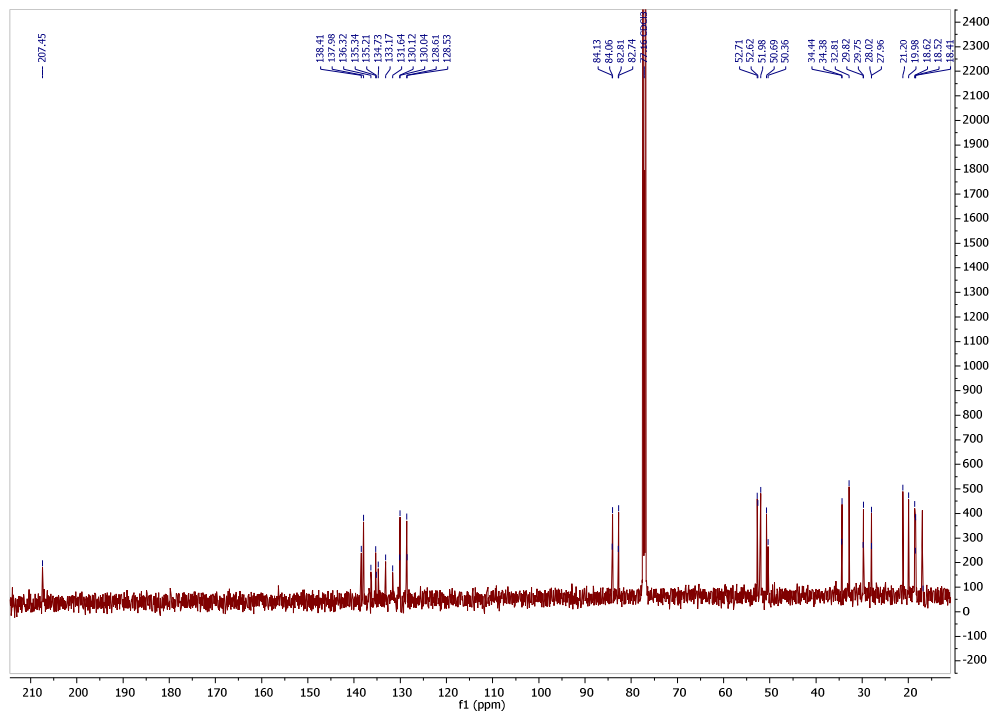


Abbildung 188: ^{13}C -NMR-Spektrum des doppelten Iridium-COD-Komplexes (**124**).

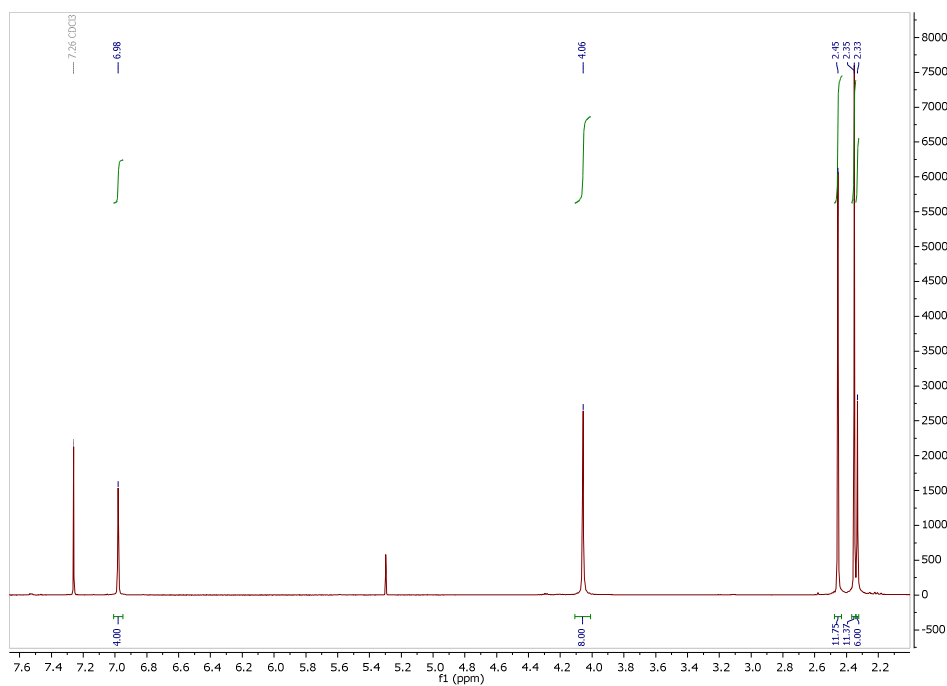
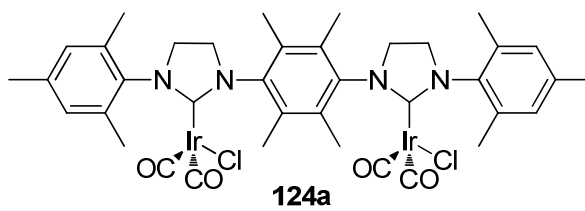


Abbildung 189: ^1H -NMR-Spektrum des doppelten Iridium-CO-Komplexes (**124a**).

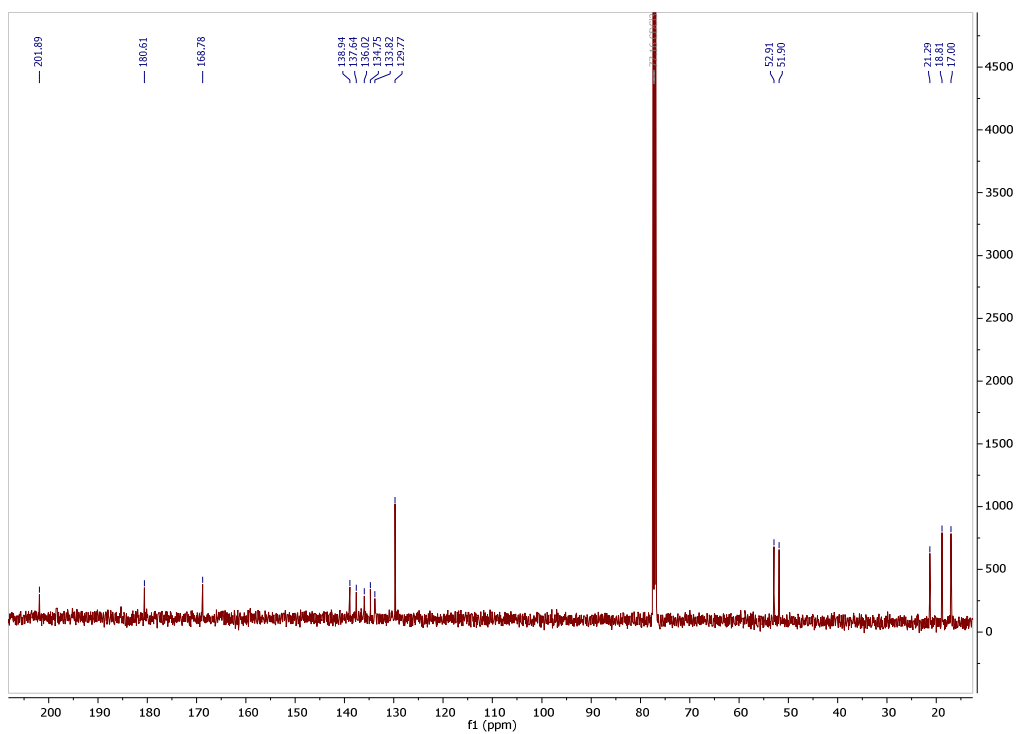


Abbildung 190: ^{13}C -NMR-Spektrum des doppelten Iridium-CO-Komplexes (**124a**).

10. Erklärung

Meike Egert

12.11.2017

Bahnhofstraße 11

97859 Wiesthal

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

.....

Meike Egert

12.11.2017

Bahnhofstraße 11

97859 Wiesthal

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

.....