

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Aufbau eines
1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-
Ligandensystems
und dessen Koordination zu
polynuklearen Komplexen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
am Institut für Chemie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von Nils Pardemann, geboren am 19.10.1994 in Bad Saarow

Rostock, 22.05.2023

https://doi.org/10.18453/rosdok_id00004449

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 2019 bis Mai 2023 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfram W. Seidel angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Wolfram Seidel, Universität Rostock, Institut für Chemie

2. Gutachter: Prof. Dr. Thorsten Glaser, Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie

Jahr der Einreichung/ Verteidigung: 2023

Erklärung

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.

2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 22.05.2023

Nils Pardemann

Danksagungen

Mein größter Dank geht an *Herrn Prof. Dr. Wolfram W. Seidel* für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Möglichkeit an einem sehr interessanten Thema arbeiten zu dürfen. Die fachliche Betreuung, die vielen Denkanstöße und auch den Freiraum, selbst seinen Weg zu gehen, haben zu dem erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen.

Auch möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Thorsten Glaser für die Übernahme der Zweitkorrektur bedanken.

Des Weiteren geht ein großer Dank an die Analytikabteilung. Für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren gilt mein Dank *Herrn Dr. Dirk Michalik* und *Frau Heike Borgwaldt*, die mir auch bei Sondermessungen stets mit Rat und Tat zur Seite standen. Für die Durchführung und Auswertung der Röntgenstrukturanalysen gilt mein Dank *Herrn Dr. habil. Alexander Villinger* und *Frau Isabel Schicht*, die mir stets geholfen haben. Auch für die Durchführung vieler massenspektroskopischen und elementanalytischen Messungen gilt mein Dank *Frau Jana Pittner*, *Frau Angela Weihs* und *Frau Sigrun Roßmeisl*.

Auch gilt mein Dank dem Arbeitskreis von *Herrn Prof. Dr. Björn Corzilius* für die Aufnahme der EPR-spektroskopischen Messungen.

Ein besonderer Dank gilt den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Seidels und der Abteilung für Anorganische Chemie, wobei ich besonders *M.Sc. Paula Thiem*, *Dr. Mareike Hüttenschmidt* und *M.Sc. Malte-Joseph Borwin Reihwald* hervorheben und mich für die schöne und hilfreiche Zeit im und um dem Labor herum bedanken möchte. Einen Dank gilt auch meinen B.Sc.-Schützlingen *B.Sc. Lene Zabojsnik* und *B.Sc. Ailina Guljam* für die sehr angenehme und spannende Zeit während eurer Bachelorarbeit.

Mein wichtigster Dank gilt meiner Frau Lisa, die mich immer unterstützte und in schwierigen Zeiten auffing.

Vielen Dank euch allen!

Zusammenfassung

In dieser Dissertationsschrift werden neue Methoden zur Synthese und Charakterisierung eines 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolats als verbrückendes Ligandensystem diskutiert. Zum Aufbau des Systems werden in einer regioselektiven kupferkatalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition organische Azide mit *terminalen* Thioalkyne umgesetzt. Es zeigte sich, dass für quantitative Ausbeuten teilweise auf Schlenk-Bedingungen, sowie auf komplexe Katalysatoren verzichtet werden können. Nach erfolgter Deprotonierung an 5-Position des 1,2,3-Triazols wird der zweite Schwefel für die Dithioleneinheit oder andere Donoren eingeführt. Ausgehend vom geschützten 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-bis(benzylsulfanyl) wurden Untersuchungen zu den Schutzgruppenentfernungen durchgeführt. Das Dithiolat koordiniert heteroleptisch zu Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II} und Co^{III} und homoleptisch zu Ni^{II}. In der Umsetzung mit [CpCo(CO)I₂] zeigte sich eine Dimerisierung, die mittels X-Ray, CV, NMR und UV/Vis untersucht wurde. Zusätzlich konnten Nebenprodukte aus den Koordinationsversuchen charakterisiert werden, aus denen die reduktive Benzylgruppenentfernung am Schwefel besser verstanden wurde. Durch die Einführung von Triethylsilyl am N-Atom des 1,2,3-Triazol-4,5-bis(benzylsulfanyl) konnte eine labile orthogonale Schutzgruppe eingeführt werden, wodurch eine sukzessive Schutzgruppenentfernung am 1,2,3-Triazol zugänglich und nach erfolgter Dithiolat-Koordination der NH-Komplex isoliert wurde. Zahlreiche NH-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Komplexe konnten spektroskopisch und elektronisch charakterisiert und verglichen werden. Weitgehend unbekannt ist eine zusätzliche Koordination über den Stickstoff des 1,2,3-Triazol-Ringes. In dieser Arbeit werden erste Koordinationen über das 1,2,3-Triazol mit Fe^{II}, Fe^{III}, Co^{III}, Ni^{II} und Cu^{II} zum Aufbau di- bis ikosanuklearer Komplexe gezeigt. In diesem Zusammenhang wird nicht nur die Rolle des 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolats als Brückenligand, sondern auch die unterschiedlichen Koordinationsmodii am 1,2,3-Triazol diskutiert und charakterisiert.

Summary

In this dissertation new methods for the synthesis and characterisation of a 1,2,3-triazole-4,5-dithiolate bridging ligand system are discussed. To construct the system, organic azides are reacted with terminal thioalkynes in a copper-catalysed azide-alkyne cycloaddition. It was shown, that for regioselective products and quantitative yields, Schlenk conditions as well as complex catalysts can be partially omitted. In the 1,2,3-triazole the second sulphur for the dithiolene or other donors are introduced after deprotonation of 5-position. Starting from the protected 1*H*-1,2,3-triazole-4,5-bis(benzylsulfanyl), studies on the deprotection were carried out. The dithiolate could be coordinated heteroleptically to the metals Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II} and Co^{III} and homoleptically to Ni^{II}. Interestingly, the reaction with [CpCo(CO)I₂] showed formation of a dimer, which was investigated electronically and spectroscopically. In addition, by-products from the coordination experiments could be characterised, from which the reductive benzyl group removal at the sulphur is better understood. The introduction of triethylsilyl at the N atom of 1,2,3-triazole-4,5-bis(benzylsulfanyl) allowed the introduction of a labile orthogonal protecting group, making successive deprotection at 1,2,3-triazole accessible. With the following dithiolate coordination the NH complex could be isolated. Numerous NH-1,2,3-triazole-4,5-dithiolate complexes could be spectroscopically and electronically characterised and compared. Largely unknown is an additional coordination via the nitrogen of the 1,2,3-triazole ring. In this work, first coordinations via the 1,2,3-triazole with Fe^{II}, Fe^{III}, Co^{III}, Ni^{II} and Cu^{II} to build di- to icosanuclear complexes are shown. In this context, not only the role of the 1,2,3-triazole-4,5-dithiolate as a bridging ligand, but also the different coordination modii of the 1,2,3-triazole are discussed and characterised.

You can't always get what you want
But if you try sometime you'll find
You get what you need

- The Rolling Stones –

Abkürzungsverzeichnis

COD	Cyclooctadien	MS	Massenspektrometrie
NHC	<i>N</i> -Heterocyclische Carbene	THF	Tetrahydrofuran
NaAsc.	Natriumascorbat	dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
Xy	2,6-Dimethylphenyl	Ph	Phenyl
TMS	Trimethylsilyl	Cp	Cyclopentadienyl
TMSEt	2-(Trimethylsilyl)ethyl	en	Ethylendiamin
<i>n</i> -Bu/Bu	<i>n</i> -Butyl	TFA	Trifluoressigsäure
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	NMR	Nuclear magnetic resonance
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid	DFT	Diskrete Fourier-Transformation
CuAAC	kupferkatalysierte Azid-Alkin-Zykloaddition	Bn	Benzyl
Fmoc	Fluorenylmethoxycarbonyl	Me	Methyl
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	s/br (NMR)	Singulett/ breites Singulett
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	d (NMR)	Dublett
m(NMR)	Multiplett	py	Pyridin
RuAAC	rutheniumkatalysierte Azid-Alkin-Zykloaddition	LM	Lösungsmittel
IrAAC	iridiumkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition	oxddt	<i>o</i> -Xylenyldithioethylen-1,2,-dithiolat
AgAAC	silberkatalysierte Azid-Alkin-cycloaddition	CNT	Zentroid im η^5 -C ₅ H ₅ -Ring
AuAAC	goldkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition	TD	time-depent
NiAAC	nickelkatalysierte-Azid-Alkin-Cycloaddition	rfx	reflux
ZnAAC	zinkkatalysierte-Azid-Alkin-Cycloaddition	exc	excess
LnAAC	lanthanoidkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition	IR/NIR	Infrarot/ Nahinfrarot
bdtodt	Benzo[1,3]dithiol-2-one-5,6-dithiolato	EPR	electron paramagnetic resonance
^t Bu	tert-Butyl	Ar	Aromat
OTf	Triflat	UV/Vis	ultraviolett/visible
CV	Zyklovoltammetrie	ESI	elektronische Spray-Ionisation
APCI	atmospheric-pressure chemical ionisation	TOF	time-of-flight
MOF	Metall Organic Framework	TP'	Hydridotris{3,5-dimethylpyrazolyl}borat
4-MOB	4-Methoxybenzyl	qdtH ₂	Quinoxaline-6,7-dithiol
2,4-MOB	2,4-Dimethoxybenzyl	ppm	parts per million
tazdt	1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat	D	Donor/Deuterium
qd (NMR)	quadriertes Dublett	phendt	1,10-Phenanthrolin-5,6-dithiolat
pdtH ₂	Pyrazin-2,3-dithiol	RT	Raumtemperatur
taz	1,2,3-Triazol	H ₃ BTtri	1,3,5-Tris(1H-1,2,3-triazol-5-yl)benzen
HIV	Human Immunodeficiency Virus	DCM	Dichlormethan
DMF	N,N-Dimethylformamid	mnt	Maleonitrildithiolat
ecda	1-(Ethoxycarbonyl)-1-cyanoethylen-2,2-dithiolat	dmobdt	Dimethoxybenzoldithiolat
bdt	Benzol-1,2-dithiolat	dmit	1,3-Dithiole-3-thione-4,5-dithiolat
dddt	5,6-dihydro-1,4-dithiin-2,3-dithiolat	LMCT	ligand metal charge transfer
dmid	1,3-Dithiol-2-one-4,5-dithiolat	Ox./Red.	Oxidation/ Reduktion
irrev./rev.	irreversible/ reversibel	salen	N,N'-Ethylenbis(salicylimin)
tpm	tris(pyrazolyl)methan	SOMO	singly occupied molecular orbital
Et	Ethyl	dt (NMR)	dubliertes Triplett
BenzIm	Benzimidazol	bbtr	1,4-Bis(1,2,3-triazol-1-yl)butan
BTA	Benzotriazol	td (NMR)	tripliertes Dublett
acac	Acetylacetonat	tfpbd	4,4,4-Trifluoro-1-phenyl-1,3-butandion
TMEDA	Tetramethylethylendiamin	DMSO	Dimethylsulfoxid
q (NMR)	Quatett	abs.	absolut
entg.	entgast	Äq.	Äquivalente
ention.	entionisiert	EtOAc	Ethylacetat
getr.	getrocknet	k.	konzentriert
m (NMR)	Multiplett	t (NMR)	Triplett
dd (NMR)	Doppeldublett	[B.M.]	Bohrsche Magneton

Einheiten, die von den SI-Einheiten abweichen

Größe	Einheit	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheiten
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
	nm	Nanometer	$1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$
elektrisches Potential	V	Volt	$1 \text{ V} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-3} \text{ A}^{-1}$
elektrische Leitfähigkeit	$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Siemens durch Zentimeter	$1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} = 1 \cdot 10^2 \text{ s}^3 \text{ A}^2 \text{ m}^{-3} \text{ kg}$
magnetische Feldstärke	G	Gauß	$1 \text{ G} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ T} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-2} \text{ A}^{-1}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$\theta/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$
Volumen	mL	Milliliter	$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 1 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
magnetische Moment	[B.M.]	Bohrsche Magneton	$9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	d	Tag	$1 \text{ d} = 8.64 \cdot 10^4 \text{ s}$
	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3.6 \cdot 10^3 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	V
Summary	V
1. Einleitung	1
1.1 Entwicklung der 1,2,3-Triazol-Synthese.....	1
1.2 Dithiolene und die Koordination des Dithiolats zu einem Metallzentrum.....	5
1.3 Koordinationen zum 1,2,3-Triazol – Das donorsubstituierte 1,2,3-Triazol als Brückenligand	16
1.4 Zielsetzung.....	11
2. Diskussion.....	12
2.1 Ligandensynthese der geschützten 1 <i>H</i> -1,2,3-Triazol-4,5-dithiolene.....	12
2.2 Einführung weiterer Donoren in das 1 <i>H</i> -1,2,3-Triazol-System zum Aufbau von Koordinationsverbindungen.....	20
2.2.1 Einführung einer 2-Picolyl-Schutzgruppe als zusätzliche Stickstoffkoordinationsstelle	21
2.2.2 Einführung eines Phosphans an fünfter Position und erste Koordinationsversuche über die Monothiolen-Phosphan-Einheit	23
2.3 Versuche zur Entfernung der Schutzgruppen und den anschließenden Koordinationsversuchen der 1 <i>H</i> -1,2,3-Triazole	26
2.3.1 Entfernung der Schutzgruppen am Stickstoff	26
2.3.2 Entfernung der Schutzgruppen an der Dithiolen-Einheit und erste entsprechende Koordinationen mit Ni ^{II} , Pd ^{II} und Pt ^{II}	28
2.3.3 Synthese und Charakterisierung von Co ^{III} -dithiolat-Komplexen	40
2.3.4 Charakterisierung von Nebenprodukten aus der reduktiven Entfernung der Benzylgruppen.....	49
2.3.5 Aufbau und Charakterisierung eines homoleptischen Komplexes	53
2.3.6 Entfernung der Schutzgruppen am 1 <i>H</i> -1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen.....	58
2.4 Synthese des ungeschützten Triazols und die Koordination zu mononuklearen Koordinationsverbindungen.....	60
2.4.1 Triethylsilyl als Schutzgruppe, deren Eigenschaften und deren Einsatz am Triazol	60
2.4.2 Synthese mononuklearer Koordinationsverbindungen ohne Schutzgruppe am Stickstoff... ..	62
2.5 Aufbau und Synthese mehrkerniger Komplexe und deren Charakterisierung	71
2.5.1 Koordination zum dinuklearen Komplex	71
2.5.2 Koordination zu trinuklearen Koordinationsverbindungen	76
2.5.3 Koordinationen zu pentanuklearen Koordinationsverbindungen.....	81
2.5.4 Synthese und Charakterisierung von makromolekularen Koordinationsverbindungen ...	89
3. Zusammenfassung.....	94
4. Anhang	99
4.1 Allgemeine Arbeitstechniken, Analysenmethoden und verwendete Geräte.....	99
4.2 Literatursynthesen	102
4.3 Synthesevorschriften und Charakterisierungen der Verbindungen.....	103
5. Kristallographische Daten.....	148
6. Angehängte Rechnungen und Spektren	157
6.1 TD-DFT-Rechnungen der Metallkomplexe 16-19 , H-26 und H-29	157
6.2 Temperaturabhängige und konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von 20a und 20b .	167
7. Literaturverzeichnis.....	168

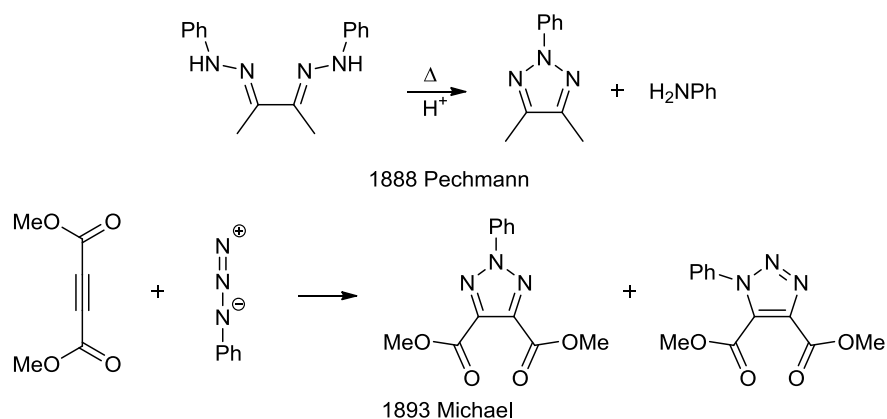
1. Einleitung

Elektronen- und Energietransferprozesse in Komplexverbindungen rücken seit einigen Jahren immer stärker in den Fokus der aktuellen Forschung. Ein häufig entscheidender Faktor für eine Wechselwirkung zwischen mehreren Metallzentren und den Aufbau von polynuklearen Koordinationsverbindungen ist das Vorliegen eines Brückenliganden.

In der vorliegenden Arbeit wird das 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat (tazdt) als neuer Brückenligand für den Aufbau von polynuklearen Koordinationsverbindungen eingesetzt und die entsprechende Koordinationsweise diskutiert. Mit der folgenden Einleitung wird die aktuelle Entwicklung der Synthese und die Charakterisierung von donorhaltigen 1,2,3-Triazolen zusammengefasst dargestellt.

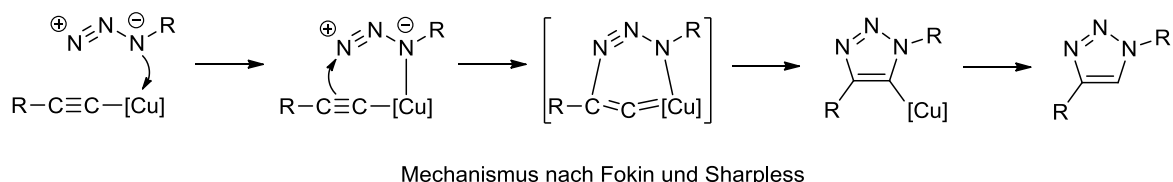
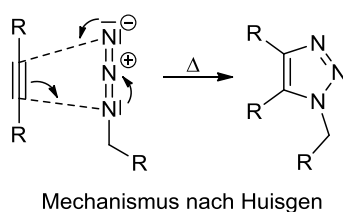
1.1 Entwicklung der 1,2,3-Triazol-Synthese

Spätestens seit der Verleihung des Nobelpreises an *Sharpless, Meldal* und *Bertozzi* im Jahr 2022 ist die *click*-Chemie über die Grenzen der organischen Chemie bekannt.^[1] Unter dem Konzept der *click*-Chemie, das bereits seit 2001 in der Literatur diskutiert wird, ist eine schnelle und zielgenaue Synthese von Molekülen zu verstehen. Das Konzept zeichnet sich durch hohe Ausbeuten mit wenig Nebenprodukten, einfache Reaktionsbedingungen, eine hohe Atomeffizienz, einen geringen Chemikalienaufwand und kurze Reaktionszeiten aus.^[2] Klassischerweise zählen *Diels-Alder*-Reaktionen, Additionsreaktionen an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen und vor allem die kupferkatalysierte *Huisgen*-Cycloaddition zur *click*-Chemie, zu der auch die Synthese des 1*H*-1,2,3-Triazols gehört.^[3,4]



Schema 1. Reaktionsschema zu den ersten 1,2,3-Triazol-Synthesen.

Die Entwicklung des 1,2,3-Triazols blickt auf eine 130 Jahre lange Forschung zurück. Die ersten 1,2,3-Triazole wurden bereits 1888 durch *Pechmann* beschrieben, welcher das 1,2,3-Triazol noch als Osotriazon bezeichnete. *Pechmann* synthetisierte es erstmals in einer Reaktion von Osotetrazon mit verdünnter Säure (Schema 1).^[5] 1891 erfolgte die gezielte Synthese des 1*H*-1,2,3-Triazols aus einer Azoxy-Verbindung.^[6] *Michael* beschrieb die erste Cycloaddition eines Azides mit einem Acetylen. Aufgrund einer Unsicherheit in der Addition des Azides postulierte *Michael* sowohl das 1*H*- als auch das 2*H*-Tautomer des 1,2,3-Triazols (Schema 1).^[7] Ein gewaltiger Sprung gelang *Huisgen*, der erste Einblicke in den entsprechenden Reaktionsmechanismus hinter der 1,3-dipolaren Cycloaddition eines 1,2,3-Triazols vorstellte.^[8] Hierbei werden die π -Elektronen des Alkyls (Dipolarophil) und die Elektronen des Azids (dipolare Verbindung) in einer konzertierten Cycloaddition pericyclisch zueinander verschoben, sodass die [3+2]-Addition in einer suprafacialen Weise abläuft (Schema 2).^[9] Die Vorteile der *Huisgen*-Cycloaddition bestehen vor allem in der Bandbreite verwendbarer Alkine und Azide, aus deren Cycloaddition eine sehr gute Ausbeute des Triazols hervorgeht. Nachteilig sind die hohen Temperaturen, die aufgrund der hohen Aktivierungsenergie notwendig sind und speziell beim Einsatz von Aziden zu Problemen führen können (Explosionsgefahr!). Zu bedenken sind außerdem die fehlende Regioselektivität und die lange Reaktionszeit in der Cycloaddition von *internen* Alkylen mit Aziden.^[10] Dennoch konnte auf dieser Grundlage, die heute wichtige *click* Chemie in der 1,2,3-Triazol-Synthese eingeführt und weiterentwickelt werden.



Schema 2. Schematische Darstellung des Mechanismus einer *Huisgen*-Cycloaddition und einer *click*-basierten CuAAC nach *Fokin* und *Sharpless*.^[11,10]

Ein wesentlicher Unterschied zur *Huisgen*-Cycloaddition ist der Einsatz von Katalysatoren, die nicht zu einer konzertierten [3+2]-Azid-Alkin-Cycloaddition führen.^[10] Die bewährte [3+2]-kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) zur Synthese von 1*H*-1,2,3-Triazolen erfüllt durch das Ausbleiben von störenden Nebenprodukten, einer hohen Ausbeute und einfache Reaktionsbedingungen mittels Synthesen an der Luft bzw. die Verwendung gesundheitlich unbedenklicher Chemikalien die Erfordernisse einer *click*-Chemie.^[12] *Sharpless et al.* gelang die Umsetzung von *terminalen* Alkinen mit Aziden unter *click*-artigen Reaktionsbedingungen.^[4] Hervorzuheben ist die Regioselektivität, durch die das 1*H*-1,2,3-Triazol mit einem Substituenten an vierter Position in der kupferaktivierenden Azid-Alkin-Cycloaddition bevorzugt gebildet wird. Alternativ zur CuAAC sind in der Literatur auch andere metallkatalysierte Azid-Alkin-Cycloadditionen bekannt, in welchen Nickel (NiAAC), Ruthenium (RuAAC), Silber (AgAAC), Gold (AuAAC), Iridium (IrAAC), Zink (ZnAAC) und seltene Erden (LnAAC) katalysierend wirken.^[13–17]

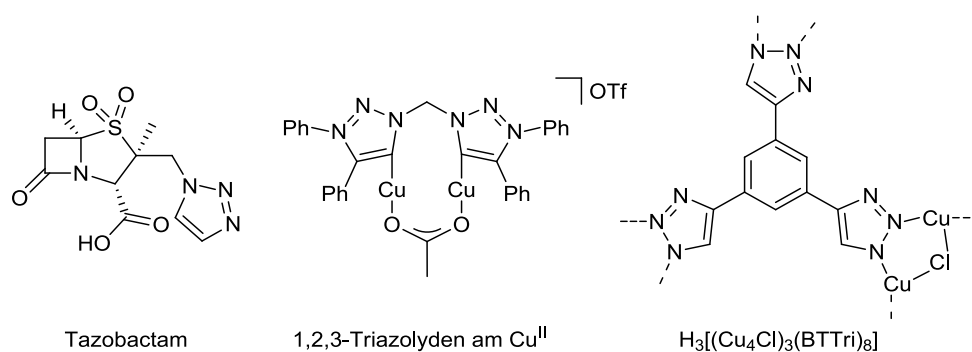
Tabelle 1. Auflistung einiger Vor- und Nachteile der wichtigsten metallkatalysierten AAC im Vergleich zur *Huisgen*-Cycloaddition

Methode	Vorteile	Nachteile
CuAAC ^[10,18,19]	<ul style="list-style-type: none"> - regioselektiv (1,4-Isomer) - kurze Reaktionszeit - hohe Ausbeuten - einfache Katalysatoren - milde Reaktionsbedingungen - toleriert viele funkt. Gruppen - viele Lösungsmittel nutzbar - gute Atomökonomie 	<ul style="list-style-type: none"> - nur <i>terminale</i> Alkine - kein 1,5-Isomer
RuAAC ^[13,15,18,20]	<ul style="list-style-type: none"> - hohe Ausbeuten - <i>terminale</i> und <i>interne</i> Alkine - regioselektiv (1,5- und 1,4-Isomer) - kurze Reaktionszeiten - geringe Katalysatorkonzentration 	<ul style="list-style-type: none"> - empfindlicher gegenüber H₂O/ O₂ - teure Katalysatoren - hohe Temperaturen
<i>Huisgen</i> ^[18,21]	<ul style="list-style-type: none"> - kein Katalysator notwendig - toleriert viele Azide und Alkine 	<ul style="list-style-type: none"> - hohe Temperaturen - lange Reaktionszeit - keine Regioselektivität

Im Gegensatz zur CuAAC kann in einer rutheniumkatalysierten Umsetzung eines *terminalen* Alkins mit einem Azid die Einführung des Substituenten an der fünften Position statt an der vierten Position des 1*H*-1,2,3-Triazols beobachtet werden. Die RuAAC ist deutlich

empfindlicher gegenüber Wasser und Luft als die CuAAC. Der Vorteil der RuAAC liegt vielmehr in der Möglichkeit der Cycloaddition zahlreicher Alkine. So können nicht nur *terminale* Alkine, sondern auch *interne* Alkine in der RuAAC cyclisiert werden.^[13,15]

Die zahlreichen Synthesemöglichkeiten kennzeichnen die industrielle Bedeutung der 1*H*-1,2,3-Triazole, die auch als Bestandteil in medizinischen Wirkstoffen relevant sind.^[22] Einer der bekanntesten Vertreter ist das 1982 patentierte Antibiotikum Tazobactam, welches zur Gruppe der β -Lactamase-Inhibitoren zählt.^[23] Auch in Medikamenten zur Behandlung von Krebs- und HIV-Erkrankungen finden 1*H*-1,2,3-Triazole als funktionelle Gruppen Anwendung, sie kommen beispielsweise im Protein-Kinase-Inhibitor Mubritimb und im HIV-1-Inhibitor *RN-18* zum Einsatz.^[24]



Schema 3. Darstellung anwendungsbezogener 1,2,3-Triazol-Verbindungen.

1*H*-1,2,3-Triazole finden nicht nur als funktionelle Gruppe in Arzneistoffen Anwendung, sondern auch in der Katalyse als *N*-heterocyclisches Carben. *Mathew et al.* konnten die ersten 1,2,3-Triazolylidene isolieren und über das Carben an der vierten Position zu einem Pd-, Ag-, Rh- oder Ir-Zentrum koordinieren.^[25] Die mesoionischen Carbene werden über einen zusätzlichen Substituenten an der dritten Stickstoffposition stabilisiert.^[26] Aufgrund der flexiblen Ligandensynthese, der starken Donorwirkung und der großen Bandbreite an Substituenten am 1,2,3-Triazolyliden finden die Carbene breite Anwendung in der Katalyse, wie beispielgebend in einer CuAAC als Cu^I-Ligand oder in einer Palladium-freien *Sonogashira*-Kupplung.^[27]

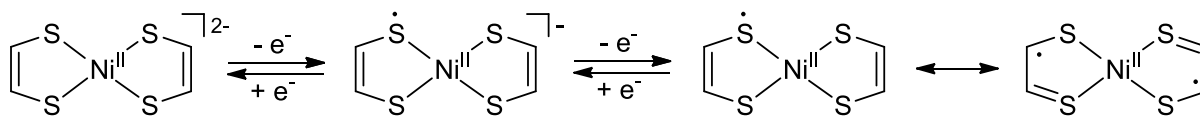
Neben dem Einsatz in der Katalyse werden in der Literatur auch Anwendungen in *Metall Organic Frameworks* (MOFs) diskutiert. Das Anwendungsgebiet der 1,2,3-Triazol-beladenen MOFs ist breit aufgestellt und reicht von Anwendungen in der Laser-Technologie über den Einsatz als Biomaterial für Blutkonserven bis hin zur Anwendung in der Gas-Adsorption.^[28] *Demessence et al.* zeigten, dass in dem wasser- und luftstabilen MOF H₃[(Cu₄Cl)₃(BTTri)₈]

{H₃BTri = 1,3,5-tris(1*H*-1,2,3-triazol-5-yl)benzen} eine hohe Affinität gegenüber der Bindung von CO₂ besteht.^[29] Wird *N,N'*-Dimethylethylendiamin in der Cu^{II}-Verbindung eingelagert, liegt eine Porosität im MOF vor, die zu einer stärkeren CO₂-Adsorption führt. Durch das Erhitzen der Kupfer-Triazol-Gerüstverbindung auf 60 °C kann eine vollständige Resorption beobachtet werden, wobei ein Zyklus von Ad- und Resorption des Kohlenstoffdioxids lediglich 27 min dauert und ohne Abnahme in der CO₂-Adsorption bis zu 72-mal wiederholt werden kann.^[30] Die Vielzahl von Anwendungen, in denen 1*H*-1,2,3-Triazol als Ligand oder als funktionelle Gruppe wirkt, kann mit den vielschichtigen Eigenschaften erklärt werden. 1*H*-1,2,3-Triazole zählen aufgrund der Kombination aus drei Stickstoffatomen und einer ungesättigten C-C-Bindung zu den Aromaten, die nicht nur eine planare Struktur aufweisen, sondern auch in der NMR-Spektroskopie einen messbaren Ringstromeffekt zeigen.^[31,32] Im nicht substituierten 1,2,3-Triazol sind zwei Tautomere als 1*H*- und 2*H*-Isomer möglich, deren Gleichgewicht sich je nach Aggregatzustand verlagert. Während in der Gasphase das 2*H*-Tautomer vorliegt, kann in einer Lösung aufgrund des höheren Dipolmoments das 1*H*-Tautomer beobachtet werden.^[32] Im Feststoff liegt ein Verhältnis von 1:1 vor.^[33] Das nicht substituierte 1*H*-1,2,3-Triazol kann aufgrund der drei Stickstoff-Donoren als schwache Base ($pK_s = 1.17$) und als schwache Säure ($pK_s = 9.4$) fungieren.^[34] Durch die Einführung von Substituenten am 1,2,3-Triazolring werden die Acidität und die Basizität stark beeinflusst, die sich auf die chemische Stabilität des 1*H*-1,2,3-Triazols auswirken.^[33] Das nicht substituierte 1*H*-1,2,3-Triazol zeigt eine Stabilität gegenüber der Hydrolyse und der Redoxprozesse. Lediglich bei erhöhten Temperaturen kann eine Ringöffnung mit der Abspaltung von N₂ beobachtet werden.^[33] Werden die charakteristischen Eigenschaften eines 1*H*-1,2,3-Triazols mit den Eigenschaften einer Dithiolen-Einheit kombiniert, ergeben sich neue Anwendungsgebiete, die es in dieser Arbeit zu untersuchen gilt.

1.2 Dithiolen und die Koordination des Dithiolats zu einem Metallzentrum

Im Gegensatz zu der 130 Jahre alten Synthese des 1,2,3-Triazols wurden Dithiolen-Komplexe erst seit den 1960er Jahren im Labormaßstab untersucht.^[35] Zu den ersten Dithiolen-Komplexen gehört der Bis(dithiolen)-Komplex [Bis(1,2-diphenylethen-1,2-dithiolato)-nickel(II)], der eine quadratisch-planare Struktur mit einem kleinen Schwefel-Schwefel-Torsionswinkel aufweist. In diesen Untersuchungen sorgte die Oxidationsstufe am Metall

lange Zeit für Kontroverse. Die Aufklärung der uneindeutigen Elektronendichteverteilung zwischen den Dithiolen-Liganden und dem Metallzentrum erforderte moderne spektroskopische Techniken. Für Redoxprozesse in Komplexen, die nicht ausschließlich metallbasiert sind, sondern auch die Liganden betreffen, hat *Jørgensen* den Begriff *non-innocence* bzw. *non-innocent ligand* geprägt.^[36] Aufgrund der ähnlichen energetischen Lage des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) des Dithiolen-Liganden und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) im Metallzentrum sind die maßgeblichen elektronischen Zustände zwischen der Dithiolen-Einheit und dem Metallzentrum delokalisiert.^[37] Eine Oxidationsstufe am Metallzentrum konnte nicht eindeutig definiert werden. Nach umfassenden theoretischen und spektroskopischen Untersuchungen von *Wieghardt* und *Nesse* liegen die Nickel-bis(dithiolen)-Komplexe als Ni^{II}-Komplexe vor, wobei die Redoxreaktionen überwiegend den Dithiolen-Liganden betreffen.^[38,39] Vor allem in der IR-Spektroskopie wird bei einer Oxidation des Nickel-bis(dithiolen)-Komplexes zum Monoanion eine intensive C-S-Streckschwingung ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{S}) \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$) und im NIR-Bereich der UV/Vis-Spektroskopie eine *intervalence charge-transfer*-Bande ($\lambda \approx 900 \text{ nm}$) beobachtet, die auf eine Oxidation im Dithiolen-Liganden verweist.^[38,39]



Schema 4. Schematische Darstellung der Resonanzstrukturen eines Nickel-bis(dithiolen)-Komplexes während einer Oxidation.

Durch die dargestellten Resonanzformeln (Schema 4) wird die zweifache Oxidation einer Bis(dithiolen)-Einheit verdeutlicht. Die mit dem *non-innocence*-Charakter verbundene Delokalisierung der elektronischen Zustände bildet die Basis dafür, dass die Bis(dithiolen)-Komplexe in mehreren Oxidationsstufen stabil sind und eine Art molekulares Elektronenreservoir bilden.^[40] Im Rahmen einer Interpretation von Delokalisierung als ständigem ultraschnellen Elektronentransfer zwischen dem HOMO des Liganden und dem LUMO des Metallzentrums sind Komplexe mit einem *non-innocent* Liganden für die Materialforschung mit dem Hintergrund besonderer elektrischer Eigenschaften interessant.^[40,41] *Kobayashi et al.* zeigten, dass der Komplex $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ (pdt^{2-} = Pyrazin-2,3-dithiolat) strukturell in einer metallorganischen Gerüstverbindung vorliegt, bei der über die

Dithiolat-Einheit ein Ni^{II} und über das Pyrazin ein Cu^{II} koordiniert.^[42] Dieses MOF zeigt nicht nur Porosität, sondern charakteristische Eigenschaften eines *p*-artigen Halbleiters, dessen Leitfähigkeit stark durch Redoxprozesse im homoleptischen Bis(dithiolen)-Ni-Komplex beeinflusst wird. Besonders für nanoskalige Elektronik ist dieser Effekt interessant.^[42] Vor allem Dithiolen-Einheiten in delokalisierten π -Systemen, wie z.B. an Aromaten, eignen sich gut als Elektronenspeicher. In Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass durch die Veränderung der Substituenten ein großer Einfluss auf das Redox-Potential des Dithiolen-Komplexes bei gleichbleibendem Metallzentrum ausgeübt wird. Im Gegensatz zeigt ein Komplex mit wechselndem Metallzentrum und gleichen Substituenten lediglich einen geringen Einfluss auf das Redox-Potential des Komplexes, wie *Williams et al.* am koordinierten Liganden Bis(toluen-3,4-dithiolat) an einem Cu-, Au-, Ni-, Pt-, Co- und Fe-Zentrum beschrieben.^[43]

1.3 Koordinationen zum 1,2,3-Triazol – Das donorsubstituierte 1,2,3-Triazol als Brückenligand

Durch die Kombination eines 1,2,3-Triazol-Systems mit einer Dithiolen-Einheit stehen dem Ligandensystem neben den beiden S-Atomen drei zusätzliche Stickstoff-Donoren zur Verfügung, die koordinative Bindungen eingehen können. Das entsprechende 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen fungiert somit als Brückenligand zwischen mehreren Metallzentren. Zusätzlich zu dem 1,2,3-Triazol-4,5-dithiol (*tazdtH₂*) sind in der Literatur noch weitere N-Donor-Systeme bekannt, die über eine Dithiol-Einheit verfügen (Abbildung 1).^[42,44–49,50,51]

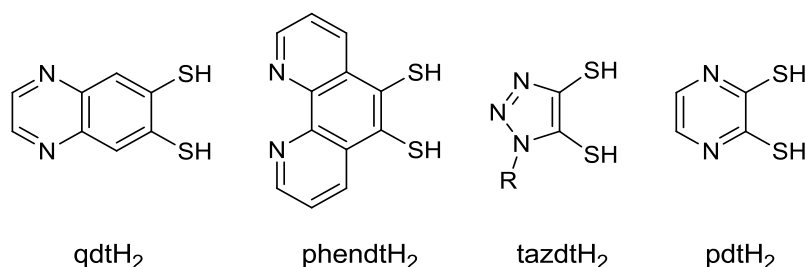
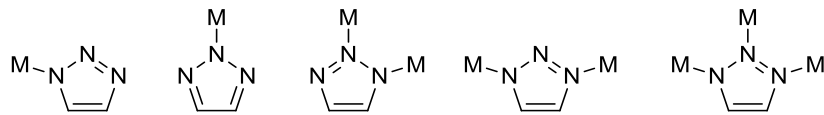


Abbildung 1. Darstellung einiger N-Donor-haltiger Systeme kombiniert mit einer Dithiol-Einheit (*qdtH₂* = Quinoxaline-6,7-dithiol^[49]; *phendtH₂* = Phenanthroline-5,6-dithiol^[50,51]; *tazdtH₂* = 1H-1,2,3-Triazol-4,5-dithiol; *pdtH₂* = Pyrazin-2,3-dithiol^[42,44–48]).

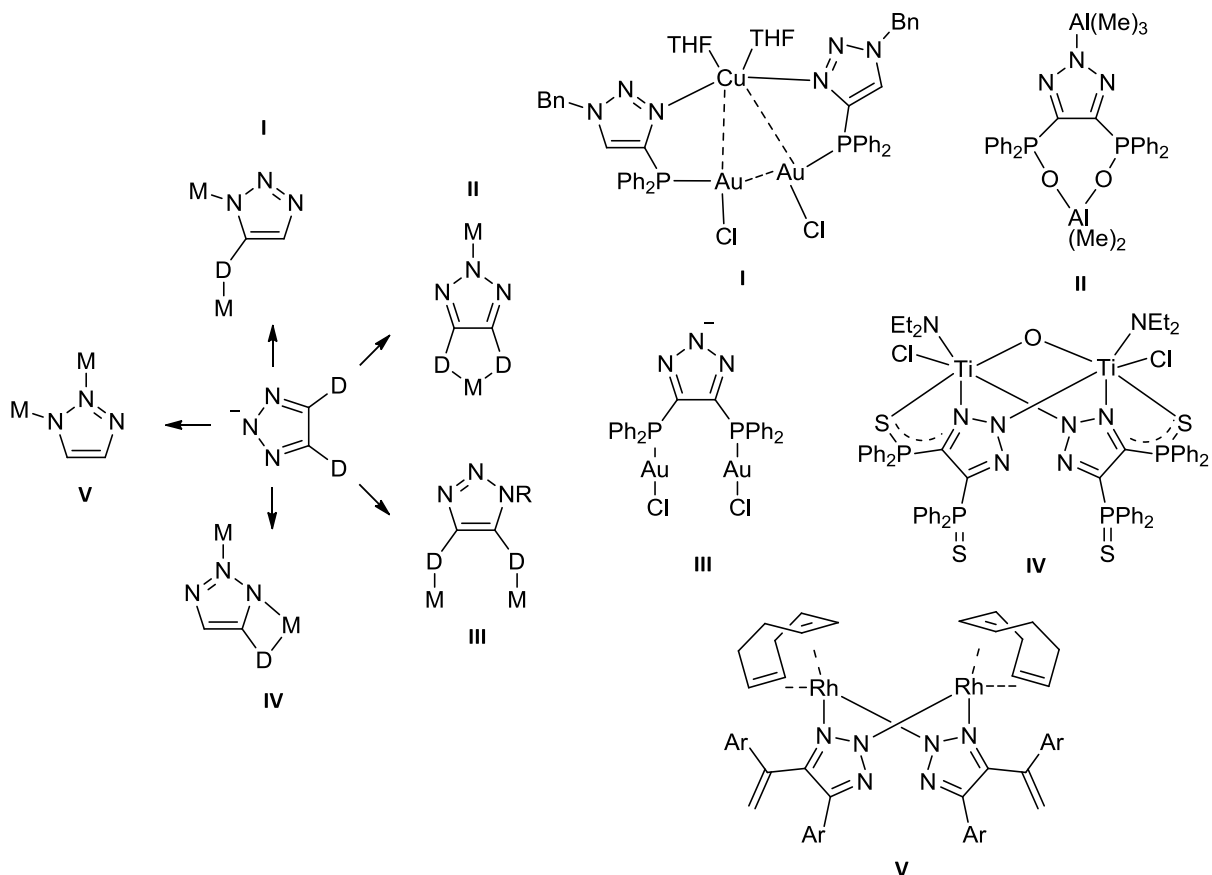
Im Gegensatz zum Phenanthroline-5,6-dithiol (*phendtH₂*) ist die Koordination zum Metallzentrum im 1,2,3-Triazol-4,5-dithiol nicht auf eine Position beschränkt. Die

Metallkoordination erfolgt spontan und reversibel an einer Koordinationsstelle, aus der die thermodynamisch bevorzugte Struktur hervorgeht (*self-assembly* Prinzip).^[52]



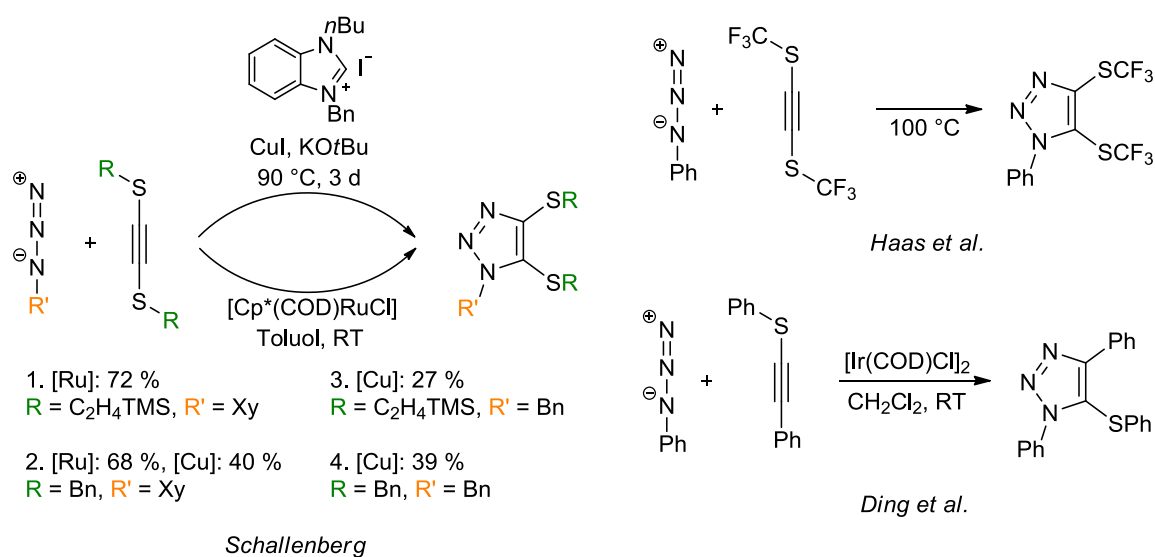
Schema 5. Mögliche Koordinationsstellen am Stickstoff des 1,2,3-Triazols.

Duan et al. beobachteten in der Koordination eines 4,5-disubstituierten 1,2,3-Triazols (TRIA) zu einem Rh-Präkursor eine *self-assembly*-Anordnung, bei der das Dimer $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{TRIA})]_2$ gebildet wird. Die Koordination erfolgte über den Stickstoff-Donor an der zweiten und an der dritten Position.^[53] Wird die elektronische Situation eines Substituenten am 1,2,3-Triazol leicht verändert, erfolgt die Rh-Koordination über die Stickstoff-Donoren an der ersten und an der zweiten Position (Modus **V**, Schema 6).



Schema 6. Schematische Darstellung und einige Beispiele der verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten.

Bei einer Koordination von zwei Metallen an ein 4,5-Donor-substituiertes 1,2,3-Triazol werden im Wesentlichen die Modi I bis V beobachtet.^[54-57] Häufig liegt hierbei eine Koordination nach dem Modus IV vor, bei der das 1,2,3-Triazol über eine η^2 - und einer η^1 -Koordination bindet, wie u.a. *Bernabé-Pablo et al.* an dinuklearen Ti^{IV}-Komplexen beobachtete.^[55] Zudem sind Koordinationen nach dem Modus I und III bekannt, wie u.a. *Seifert et al.* in der μ -Koordination von Cu^I und Au^I am phosphansubstituierten 1,2,3-Triazol bzw. *Yao et al.* in einer μ -Koordination eines diphosphansubstituierten 1,2,3-Triazols zu zwei Au^I-Zentren zeigten.^[56,57] Eine Seltenheit bildet die Verbindung [AlMe₂{ κ^2 -O,O'-[4,5-(P(O)Ph₂)₂taz]}(N'-AlMe₃)], in der ein Aluminiumzentrum chelatartig über das 4,5-Bis(phosphanoxid) und ein Aluminiumzentrum über den Stickstoff des 1,2,3-Triazols zu einer dinuklearen metallorganischen Verbindung koordiniert (Modus II).^[58] Neben zahlreicher Beispiele von phosphansubstituierten 1,2,3-Triazolen existieren bisher wenige Anwendungen von Schwefel als Substituent am 1,2,3-Triazol. Eine Ausnahme bildet die Veröffentlichung von *Haas et al.* (1988), in der das 1-Phenyl-4,5-trifluormethylthio-1*H*-1,2,3-triazol betrachtet wurde.^[59] *Ding et al.* konnten in neueren Untersuchungen zeigen, dass *interne* Thioalkine nicht nur mittels 1,3-*Huisgen*-Cycloaddition sondern auch mittels IrAAC zum entsprechenden 1,2,3-Triazole-5-thiolen aufgebaut werden können.^[17] Erst durch *Schallenberg* aus dem Arbeitskreis *Seidel* wurden Untersuchungen zum 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen als Ligandensystem durchgeführt.^[60-62]



Schema 7. Literaturbekannte Synthesen vom 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen und 1*H*-1,2,3-Triazol-5-thiolen.

Hierbei konnte *Schallenberg* unterschiedliche Alkine und Azide mittels einer ruthenium- und einer kupferkatalysierten Cycloaddition zu den ersten 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-sulfiden cyclisieren (Schema 7) und nach Folgereaktionen die isolierte Dithiolat-Einheit erstmals koordinieren.^[60,61] Mit einem Ti^{IV}-, Ni^{II}- oder Pd^{II}-Präkursor wurden die Koordinationsverbindungen [(L_n)M(tazdt-R)] (tazdt = 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat; R = Benzyl, 2,6-Dimethylphenyl (Xy); M = Ni^{II}, Pd^{II} und Ti^{IV}; L_n = dppe, Cp₂) und der homoleptische Dithiolat-Komplex (NEt₄)₂[Ni(tazdt-Xy)₂] synthetisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse, UV/Vis-Spektroskopie und Zyklovoltammetrie charakterisiert.^[60,61] Bis auf [Cp₂Ti(tazdt-Xy)] weisen alle Koordinationsverbindungen eine quadratisch-planare Struktur auf, weshalb die 1*H*-1,2,3-Triazol-Systeme mit einer Dithiolen-Einheit prädestiniert für eine hohe Delokalisierung zwischen Metallzentrum und Ligand sind. Der aromatische Charakter des 1,2,3-Triazols und die hohe Elektronendichte des Dithiols weisen auf eine erhöhte Delokalisierung hin. Über die Koordination an der Dithiolat-Einheit hinaus, gelang es *Schallenberg* nicht, eine zusätzliche Koordination am Stickstoff und die entsprechende Umsetzung zu polynuklearen Komplexen zu erreichen. Eine sukzessive Entfernung der Schutzgruppen am Triazol-Dithiolen-Grundgerüst wurde bisher nicht synthetisch umgesetzt. *Schallenberg* begründete das Ausbleiben der sukzessiven Schutzgruppenentfernung mit einer zu hohen Stabilität der eingesetzten Schutzgruppen.^[60]

Eine schrittweise Erhöhung der Koordinationen des 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Brückenliganden mit einer zunehmenden Anzahl von Metallzentren kann eine Häufung von intermolekularen Wechselwirkungen, wie π -stacking, begünstigen. Es kommt zu einer Steigerung der elektronischen Leitfähigkeit.^[63] Eine uneingeschränkte Verbrückung führt zu einem Koordinationspolymer aus Dithiolat- und anderen Donor-Einheiten mit makroskopisch messbaren elektronischen Eigenschaften, wie es bereits in anderen Koordinationspolymeren beobachtet wurde.^[64] In einer Umsetzung von 6,7-Quinoxalindithiolat (qdt²⁻) mit einem Cu^{II}- und einem Cu^{III}-Präkursor konnten *Henfling et al.* die Koordinationsverbindung [Cu(qdt)]⁻²⁻ und das 2D-Koordinationspolymer Cu[Cu(Hqdt)(qdt)] synthetisieren.^[49] Mittels Röntgenstrukturanalyse zeigte das Koordinationspolymer durch die Kombination eines *N*-Heterocycles und einer Dithiolat-Einheit deutliche Wechselwirkungen mittels π -stacking, die in Leitfähigkeitsmessungen zu einer Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-7}$ S/cm führen und damit einem Halbleiter entspricht.^[49]

1.4 Zielsetzung

Ausgehend vom bisherigen Forschungsstand zum 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen schließt das Untersuchungsvorhaben insbesondere an die Koordinationsweise und die Bildung polynuklearer Koordinationsverbindungen mit verschiedenen Metallzentren an. Einen Fokus bildet dabei der Einfluss der eingeführten Schutzgruppen am Stickstoff auf die koordinierte Dithiolat-Einheit. Dazu soll zunächst die Synthese der geschützten 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolene verbessert und auf mildere Reaktionsbedingungen umgestellt werden. Es soll untersucht werden, ob Alternativen zu den aufwendigen und sensiblen Katalysatorsystemen [Cp*Ru(COD)Cl] und [Cu(NHC)] (NHC = 1-Benzyl-3-*n*-butyl-1*H*-benzo[*d*]imidazoliumiodid) zugänglich sind, um eine Dithiolen-Einheit am 1*H*-1,2,3-Triazol aufzubauen. Darüber hinaus soll geprüft werden, ob neue orthogonale Schutzgruppen am Stickstoff des 1,2,3-Triazols eingeführt werden können. Durch Koordinationsversuche unterschiedlicher Metallzentren am Dithiolat soll der Einfluss der neuen Schutzgruppen auf die elektronische Situation der Dithiolat-Einheit mittels NMR- und UV/Vis-Spektroskopie, Zyklovoltammetrie und Röntgenstrukturanalyse untersucht und mit literaturbekannten Verbindungen verglichen werden. Anschließend gilt es zu überprüfen, ob eine sukzessive Entfernung der Schutzgruppen am 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen möglich ist. Weiterhin sollen Untersuchungen zu einer Koordination am 1,2,3-Triazol und dessen Koordinationsweise stattfinden. Es gilt zu prüfen, welchen Einfluss die Koordination am 1,2,3-Triazol auf die elektronische Situation im 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat nimmt. Dabei werden speziell polynukleare Koordinationsverbindungen mit dem Brückenliganden 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat mit unterschiedlichen Koordinationsmodii herausgestellt.

2. Diskussion

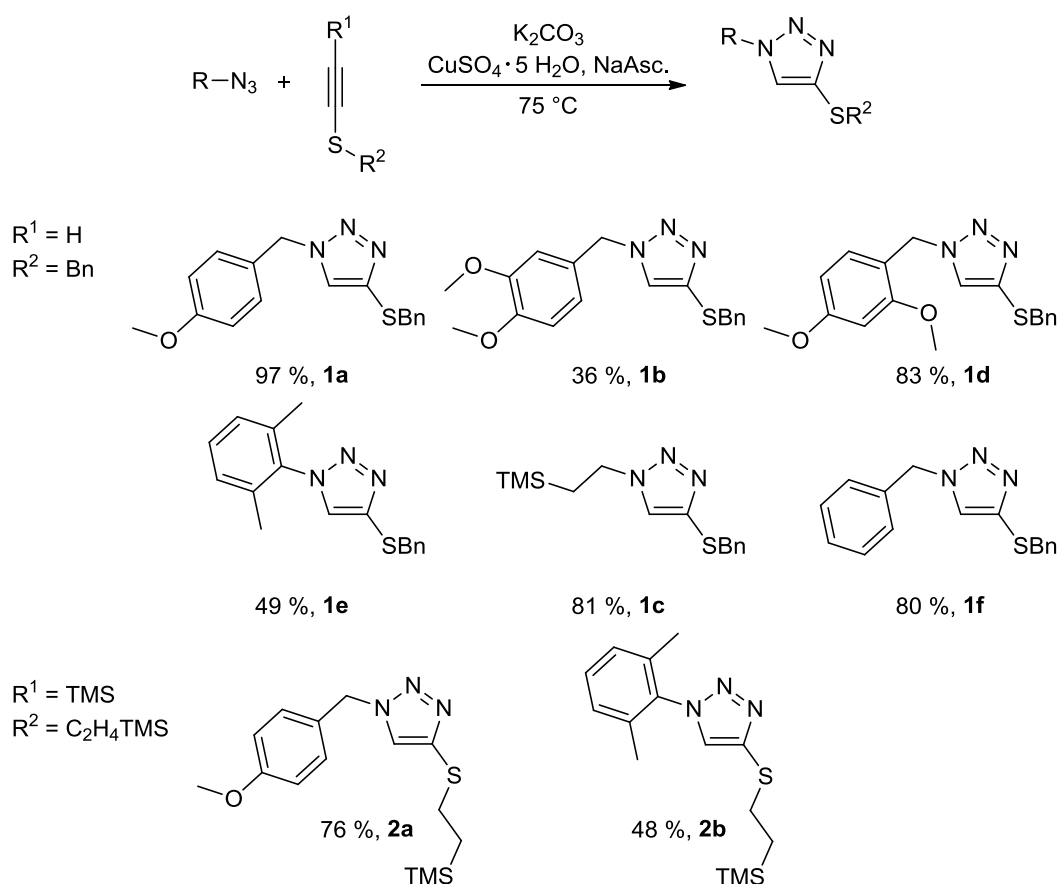
2.1 Ligandensynthese der geschützten 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolene

Eine weitere Möglichkeit, den Liganden 1,2,3-Triazol-4,5-dithiol (tazdtH_2) zu synthetisieren, ist die Einführung einer orthogonalen Schutzgruppe am Stickstoff. Die von *Schallenberg* genutzten Benzylschutzgruppen an der Dithiolen-Einheit sollten hierzu beibehalten werden, da sie zu einem späteren Zeitpunkt verlässlich entfernt werden können. Die 2-(TMS) C_2H_4 -Schutzgruppe am Schwefel zeigte in *Schallenberg's* Untersuchungen diesbezüglich Probleme.^[60]

Neben den bisher eingesetzten Schutzgruppen am Stickstoff gibt es die Möglichkeit, Benzylschutzgruppen in Verbindung mit Methoxy-Substituenten einzusetzen. Durch die Substitution von einer oder mehreren Methoxy-Gruppen am Benzyl wird eine Erhöhung der elektronenziehenden Wirkung erreicht. Eine Entfernung der entsprechenden Schutzgruppe ist zu einem späteren Zeitpunkt unter milderen Reaktionsbedingungen möglich. *Iddon et al.* untersuchten am 4-Methoxybenzyl-1*H*-1,2,3-Triazol die Entfernung der 4-Methoxybenzyl-Gruppe bei einem Überschuss von Trifluoressigsäure in der Siedehitze.^[65] Das 1*H*-1,2,3-Triazol konnte hierbei mit einer Ausbeute von 78 % isoliert werden. Durch einen zweiten Methoxy-Substituenten an der Benzylschutzgruppe wird die elektronenziehende Wirkung weiter verstärkt. Neben der *para*-Position ist ein Methoxy-Substituent an der *ortho*- oder an der *meta*-Position literaturbekannt.^[66–68] So verglichen *Reuillon et al.* am Beispiel des N-geschützten *O*-Arylsulfamats die Schutzgruppen 4-Methoxybenzyl, 2,3-Dimethoxybenzyl und 2,4-Dimethoxybenzyl mit dem nicht substituierten Benzyl.^[67] Es wurde beobachtet, dass die Zunahme der elektronenziehenden Substituenten eine Entfernung bei milderen Bedingungen (mit TFA bei Raumtemperatur) und sehr guten Ausbeuten ermöglicht. Besonders die 2,4-Dimethoxybenzyl-Schutzgruppe zeigte eine selektive Entfernung durch Trifluoressigsäure und eine Stabilität gegenüber Basen, Nukleophile und anderen Reagenzien, wodurch eine Orthogonalität zu den Benzylschutzgruppen an der Dithiolen-Einheit gegeben ist.^[67] Aufbauend auf die verbesserte Orthogonalität wurde im Folgenden die Zugänglichkeit des 1,2,3-Triazol-4,5-dithiols mit einer Methoxybenzyl-Schutzgruppe untersucht.

Um das 1*H*-1,2,3-Triazol-Ligandensystem synthetisch aufzubauen, sollte die literaturbekannte Synthese nach *Schallenberg* vereinfacht werden, indem auf komplexe sowie auf wasser- und luftempfindliche Katalysatorensysteme verzichtet wird.^[60] Neben der Ru^{II} - oder der Cu^{I} -NHC-

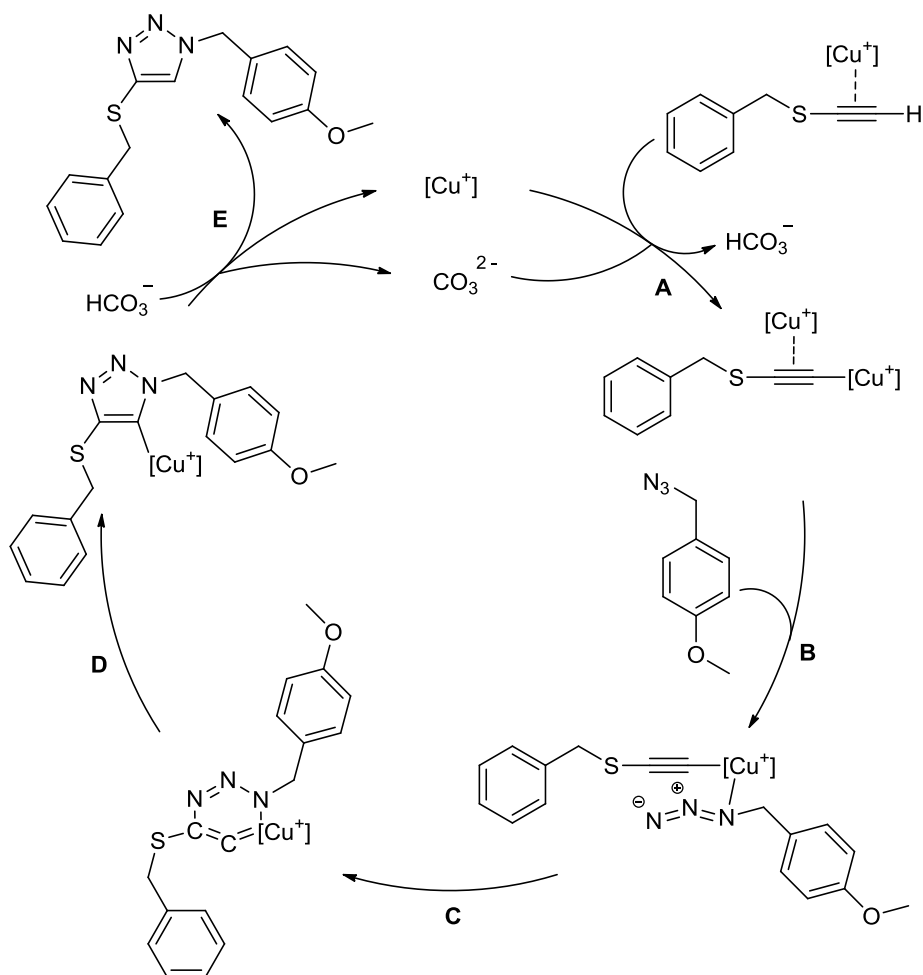
Katalyse finden in der [3+2]-Azid-Alkin-Cycloaddition häufig einfachere Kupfer(II)-Salze, wie $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ oder CuCl_2 , Verwendung, die *in-situ* zum katalytisch aktiven Cu^I reduziert werden.^[69] Im Gegensatz zu den Untersuchungen von *Schallenberg* werden in der CuAAC anstelle *interner* Alkine *terminale* Alkine mit Aziden in einer [3+2]-Cycloaddition umgesetzt. Der Grund hierfür liegt in der notwendigen Koordination des Cu^I -Katalysators an der *end-on* Position des Alkins und dessen Aktivierung.^[70] Dementsprechend wurde statt des *internen* Bis(benzylsulfanyl)acetylen das literaturbekannte *terminale* Benzylethynylsulfid in einer kupferkatalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition mit unterschiedlichen Aziden umgesetzt (Schema 8).^[71]



Schema 8. Allgemeines Reaktionsschema zur kupferkatalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition von unterschiedlichen Aziden mit Benzylethynylsulfid.

Als katalytisches System wurde $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, welches sich *in situ* durch Natriumascorbat (NaAsc.) zu dem katalytisch aktiven Cu^I -Zentrum reduzieren lässt. Neben unterschiedlichen Methoxybenzylaziden wurden auch andere Azide {2,6-Dimethylphenyl, 2-(Trimethylsilyl)ethyl und Benzyl} mit diesem katalytischen System bei erhöhten Temperaturen umgesetzt.^[71,72] Nach chromatographischer Aufreinigung lagen Ausbeuten zwischen 36 % für

das 3,4-Dimethoxybenzyl- und quantitative Ausbeuten für das 4-Methoxybenzylderivat vor. Mittels ^1H -, ^{13}C - und 2D-NMR-Spektroskopie konnten die Verbindungen **1a** bis **1f** eindeutig charakterisiert werden. **1a-f** zeigten in der ^1H -NMR-Spektroskopie zwischen $\delta = 4.03$ ppm und 4.14 ppm ein Methylen-Singulett für das Benzylsulfanyl an 4-Position des Triazols auf. Zwischen $\delta = 7.04$ und 7.68 ppm ist das entsprechende Triazolproton an der 5-Position zu beobachten. Um zu zeigen, dass unter vergleichbaren CuAAC-Bedingungen auch andere schwefelsubstituierte Alkine in einer [3+2]-Cycloaddition umgesetzt werden, wurde zusätzlich zum Benzylethynylsulfid das 1-(Trimethylsilylethylthio)-2-(trimethylsilyl)acetylen mit 4-Methoxybenzylazid und 2,6-Dimethylphenylazid cyclisiert (Schema 8, unten). Die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie weist in der Umsetzung zu **2a** und **2b** lediglich ein Signal für die 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Schutzgruppe auf. Aufgrund der Instabilität des Trimethylsilyls gegenüber wässriger CuAAC erfolgte eine Entfernung des TMS-Substituenten am Alkin, sodass nach der Aufreinigung lediglich das 1,4-substituierte 1,2,3-Triazol zu beobachten war.^[73] In der



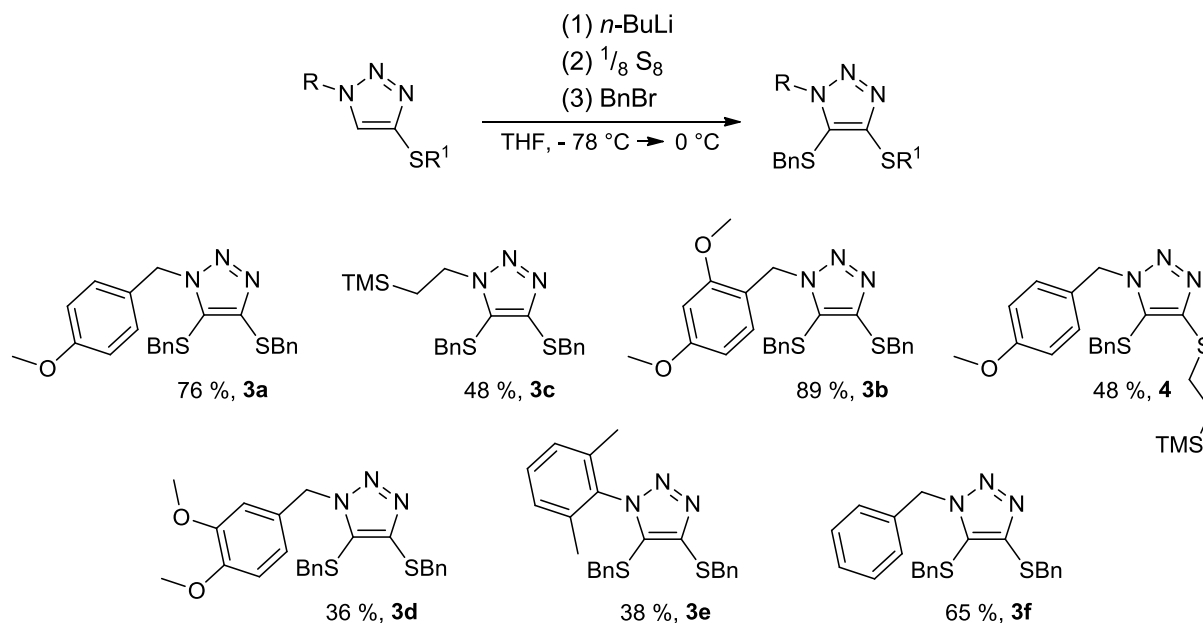
Schema 9. Anzunehmender katalytischer Cyclus der kupferkatalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition von 4-Methoxybenzylazid und Benzylethynylsulfid zum geschützten 1H-1,2,3-triazol **1a**.

CuAAC-Umsetzung des *internen* Bis(benzylsulfanyl)alkins mit 4-Methoxybenzylazid und CuSO₄/NaAsc. als Katalysatorensystem wurde eine Umsetzung zum entsprechenden 1,2,3-Triazol **3a** lediglich in Spuren beobachtet.

Der Mechanismus der kupferkatalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition eines *terminalen* Alkins wurde durch *Hein et al.* aufgeklärt.^[70] Schema 9 bildet den anzunehmenden Mechanismus der CuAAC beispielgebend zwischen 4-Methoxybenzylazid und Benzylethynylsulfid ab. Ausgehend vom *in situ* erzeugten Cu^I-Zentrum erfolgt eine *side on*-Koordinierung über die π -Bindung des Alkins, wodurch das *terminale* Proton aktiviert und deprotoniert wird (**A**). Rechnungen von *Hein et al.* legen nahe, dass im Reaktionsmechanismus der CuAAC zwei Cu^I-Zentren beteiligt sind, sodass in der darauffolgenden Cyclisierung neben der Cu^I-*end-on*-Koordinierung ein Cu^I-Zentrum das Alkin über die π -Bindung aktiviert (was entscheidend für die beobachtete Regioselektivität ist).^[70] Aufgrund der partiell negativen Ladung des inneren Azid-Stickstoffes findet eine Koordinierung an das *end on* gebundene Cu^I-Zentrum statt (**B**). Aus theoretischen Beobachtungen wiesen *Meldal et al.* nach, dass eine Koordinierung über das *terminale* Stickstoff-Atom energetisch ungünstig ist.^[74] Durch die koordinationsbedingte Aktivierung des Azids und des Acetylids erfolgt eine Bindungsknüpfung, die zu einem Kupfer(I)-Metallacyclus führt (**C**), bei dem das Cu^I-Zentrum am Stickstoff und carbenartig an das Kohlenstoff koordiniert. *Hein et al.* zeigten, dass bei der Bildung des Metallacycluses eine Bindungsbarriere vorliegt. Die darauffolgende Umlagerung des Metallacycluses zum Kupfer(I)-Triazolid ist jedoch energetisch bevorzugt (**D**).^[70] Das Kupfer(I)-Triazolid wird durch das Hydrogencarbonat protoniert, wodurch Cu^I erneut in den katalytischen Kreislauf eintritt, während das 1-(4-Methoxybenzyl)-4-(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol **1a** den katalytischen Kreislauf verlässt (**E**). Im Gegensatz zum Syntheseweg von *Schallenberg* können in der beschriebenen Cu^I-katalysierten Cycloaddition mit unterschiedlichen Aziden und *terminalen* Alkinen die Bedingungen der *click*-Chemie eingehalten werden. Die Reaktionen sind weder luft- noch wasserempfindlich, es wird eine quantitative Ausbeute erreicht, Nebenreaktionen bleiben aus und die Reaktionszeit ist bei erhöhten Temperaturen relativ kurz.

Um an fünfter Position des Triazols **1a-f** den für die Dithiolen-Einheit fehlenden Schwefel einzuführen, wurde auf die Alkylsynthese des Bis(benzylsulfanyl)acetyls zurückgegriffen.^[71] Hierzu wurden die geschützten 4-(Benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazole **1a** bis **1f** in der Kälte mit *n*-Butyllithium deprotoniert, mit elementarem Schwefel umgesetzt und abschließend mit Benzylbromid alkyliert (Schema 10). Um die Bandbreite dieser Reaktion zu untersuchen,

wurde in der Verbindung **2a** neben dem Benzylsulfanyl ein 2-(Trimethylsilyl)ethylsulfanyl eingeführt.



Schema 10. Allgemeines Reaktionsschema zur Einführung des zweiten Schwefelsubstituenten zur Bis(benzylsulfanyl)-Einheit am 1*H*-1,2,3-Triazol.

Durch chromatographische Aufreinigungen wurden gelbliche Öle isoliert, welche mittels NMR-Spektroskopie untersucht wurden. Ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der Edukte **1a-f** und der Reaktionsprodukte **3a-f** lässt ein weiteres Methylen-Signal ($\delta = 3.54$ bis 3.71 ppm) für das Benzylsulfanyl an der 5-Position erkennen, das vorherige Protonen-Signal ($\delta \approx 7.08$ ppm) tritt hingegen nicht mehr in Erscheinung. In Abbildung 2 führt die spektroskopischen Änderungen der Verbindung **3a** auf. Das Methylen-Signal an der 5-Position wird bei 3.54 ppm beobachtet, während das Methylen-Signal an der 4-Position bei 4.31 ppm (im Vergleich zum Edukt **1a** mit 4.05 ppm) vorliegt.

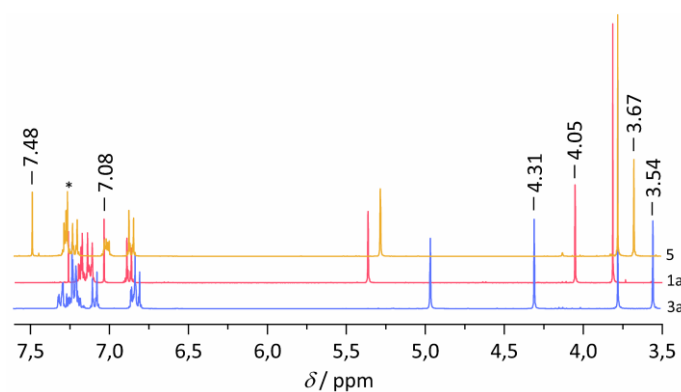


Abbildung 2. ¹H-NMR-Spektrum von **1a** (rotes Spektrum, CDCl₃ (*), 250 MHz) im Vergleich mit den ¹H-NMR-Spektren von **3a** (blaues Spektrum, CDCl₃ (*), 300 MHz) und **5** (gelbes Spektrum, CDCl₃ (*), 300 MHz).

Mithilfe gesättigter Et₂O-Lösungen wurden die Verbindungen **1e**, **2a** und **3b** (Abbildung 3) kristallisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht. Neben der NMR-Spektroskopie ist damit ein weiterer Beweis für die Regioselektivität der CuAAC-Reaktion und die nachträgliche Einführung eines Schwefelsubstituenten an der fünften Position erbracht.

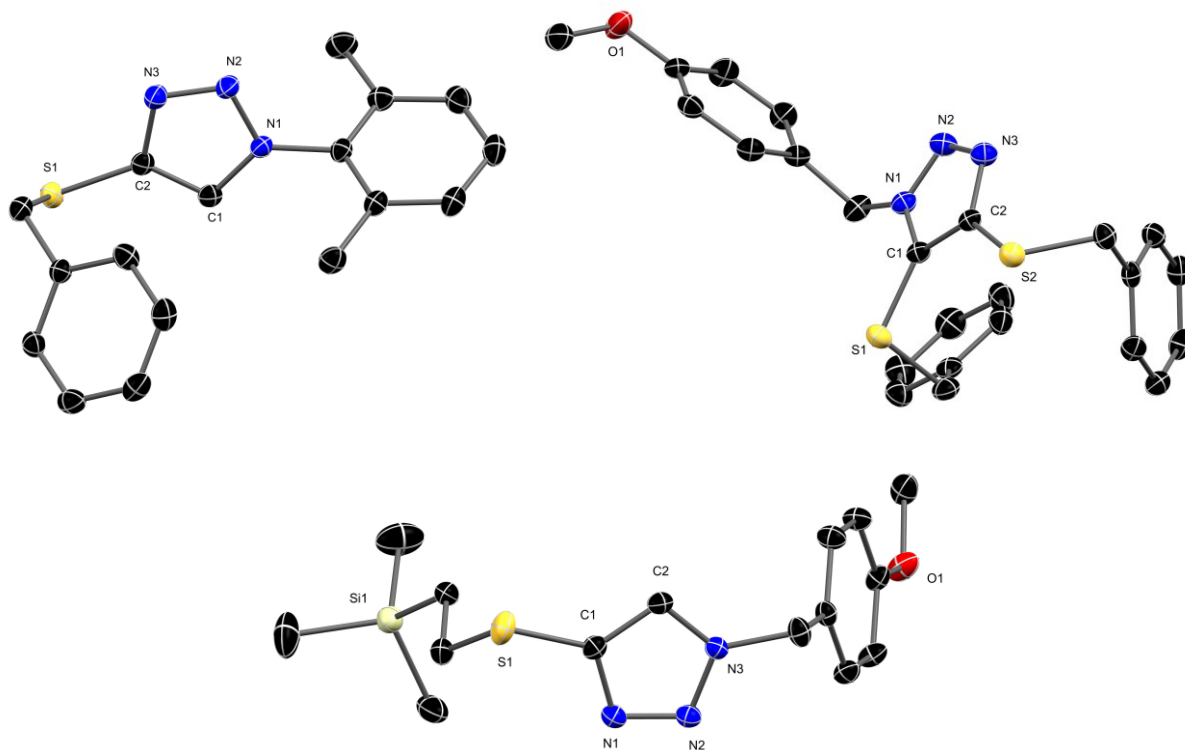


Abbildung 3. Molekülstrukturen der Verbindungen **1e** (oben links), **3b** (oben rechts) und **2a** (unten) im Einkristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome und co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle entfernt.

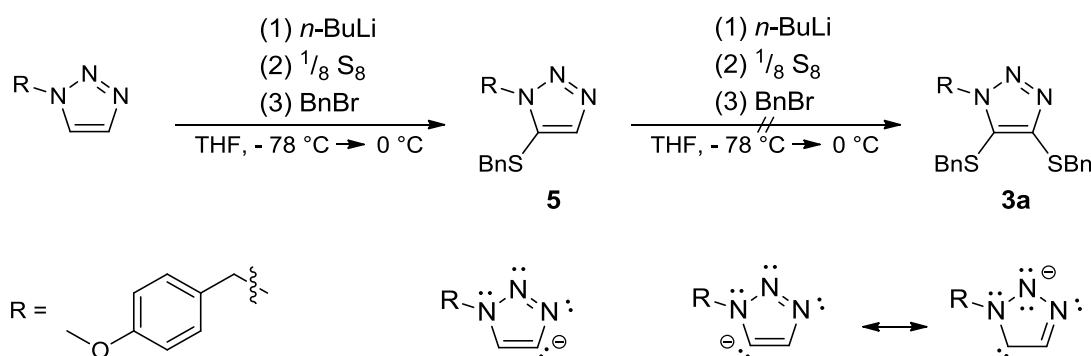
In den Molekülstrukturen der monosubstituierten Verbindungen **1e** und **2a** ist zu beobachten, dass die Bindungslängen innerhalb der Monothiolen-Einheit (C1-C2 und C1-S1) in Übereinstimmung mit den Bindungslängen der literaturbekannten Dithiolen-Einheiten am 1,2,3-Triazol stehen.^[61] So zeigen die C-C-S-Winkel in den Verbindungen **1e**, **2a** und **3b** Bindungswinkel von 127.5(1) ° bis 131.1(2) °, die mit der literaturbekannten Verbindung **3e** {C-C-S mit 128.23(9) ° und 133.34(9) °} vergleichbar sind.^[61] Aufgrund der Innenwinkel von 108 ° im regulären Fünfeck (Innenwinkelsumme 540 °) entstehen Winkel von 126 ° in der trigonalen Ebene des terminalen Substituenten, welche grundsätzlich zu einem größeren Bisswinkel führen als im 6-Ring-basierten Liganden wie Benzol-1,2-dithiolat. Die Innenwinkel im Fünfring von **1e** und **3e** liegen in der Tat zwischen 103.6(2) ° und 111.23(8) °.^[75]

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von den Verbindungen **1e**, **2a** und **3a**

[Å] / [°]	1e	2a	3a	3e ^[61]
C1-C2	1.377(2)	1.378(1)	1.375(3)	1.383(2)
C1-S1/C2-S2	1.751(1)	1.748(1)	1.746(2)/1.743(2)	1.741(1)/1.746(1)
C2-C1-S1/C1-C2-S2	130.42(9)	128.06(8)	131.1(2)/127.5(1)	133.34(9)/128.23(9)
S2-C2-C1-S1	-	-	-1.4(3)	-1.5(2)

Wird die angepasste Syntheseroute zur Einführung von Schwefelsubstituenten mit der Syntheseroute aus Arbeiten von *Schallenberg* verglichen, liegen mit kumulierten Ausbeuten zwischen 19 % für die 2,6-Dimethylphenyl- und 74 % für die 4-Methoxybenzyl-Schutzgruppe vergleichbar hohe Ausbeuten (zwischen 39 % für die Benzyl- und 68 % für die 2,6-Dimethylphenyl-Schutzgruppe bei gleichen Schwefel-Schutzgruppen) vor.^[60] Der essentielle Vorteil der hier dargestellten Syntheseroute ist die einfachere Durchführbarkeit. Es ist weder ein komplexes und empfindliches Katalysatorsystem notwendig, noch muss die Reaktion vollständig unter Argon-Schutzatmosphäre durchgeführt werden. Stattdessen können in der [3+2]-Cycloaddition Bedingungen der *click*-Chemie eingehalten werden.

Neben der nachträglichen Einführung des Schwefel-Substituenten an der fünften Position in **3a-f** stellt sich die Frage, ob direkt ein Schwefel-Substituent an vierter und anschließend an fünfter Position des nicht substituierten 1*H*-1,2,3-Triazols eingeführt werden kann. Dies erübrigte eine vorherige Synthese des Benzylethynylsulfids und sparte damit in der 1*H*-1,2,3-Triazol-Synthese Ressourcen und Synthesezeit ein. Aufbauend auf frühere Ergebnisse wurde zur Überprüfung einer direkten Substitution als Ausgangsverbindung das literaturbekannte 1-(4-Methoxybenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol eingesetzt, welches mit den hier untersuchten Verbindungen vergleichbar ist (Schema 11).^[73]



Schema 11. Einführung eines Schwefel-Substituenten an der 5-Position (oben) mit anschließender Delokalisierung der negativen Ladung über den Triazol-Ring (unten).

In Analogie zur Einführung des Schwefel-Substituenten an der 5-Position wurde das 1-(4-Methoxybenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol in der Kälte deprotoniert, mit elementarem Schwefel umgesetzt und mit Benzylbromid alkyliert (Schema 11). Aus der chromatographischen Aufreinigung ergab sich ein gelbliches Öl, welches durch NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde. Entgegen der vorherigen Erwartungen wurde kein Substituent an der 4-Position eingeführt. Die Einführung der ersten Benzylsulfanylgruppe erfolgt regioselektiv in 5-Position. Das Proton in 4-Position findet sich bei tieffeldverschobenen 7.48 ppm im Vergleich mit dem Proton der Verbindung **1a** (7.04 ppm, Abbildung 2). Durch das Fehlen eines Methylen-Singuletts bei 3.54 ppm (blaues Spektrum, Abbildung 2) im Vergleich zu **1a** und das Auftauchen eines Methylen-Signals bei 3.67 ppm (gelbes Spektrum) wird eindeutig die Substitution an der 5-Position bewiesen.

In der Literatur konnte dieses Substitutionsverhalten schon am Beispiel der Einführung eines Methylsubstituenten in der Verbindung 1-Phenyl-1*H*-1,2,3-triazol beobachtet werden.^[76,77] Ein Grund für die Einführung an 5- statt an 4-Position ist das geringere elektrostatische Potential am C-Atom in 5-Position. *Chuprakov et al.* ermittelten durch DFT-Berechnungen (B3LYP/6-311+G**), dass im 1-Methyl-1*H*-1,2,3-triazol am C-4 ein elektrostatisches Potential von 0.13 und am C-5 ein elektrostatisches Potential von -0.45 vorliegt.^[78] Die Berechnungen (B3LYP, 6-31g) zu Untersuchungen an dem System **1a** und **5** stützen die Beobachtung der Substitution an 5- statt an 4-Position von *Chuprakov et al.*^[78] Die hier durchgeführten DFT-Rechnungen zeigen zwischen der Deprotonierung an der 5- und an der 4-Position eine Differenz von $\Delta G^{\circ}_{298} = 265$ kJ/mol in der freien Enthalpie. Eine Deprotonierung an der 5-Position ist damit energetisch günstiger als ein Carbanion an 4-Position. Dieses Ergebnis lässt sich im Rahmen möglicher mesomerer Grenzstrukturen des Carbanions verstehen. Das Carbanion an 5-Position (zwei mesomere Grenzstrukturen) wird im Vergleich zur 4-Position (keine mesomere Grenzstrukturen) bevorzugt (Schema 11, unten). Dies legt eine Benzylsulfanyl-Einführung an der 5-Position nahe.

Diese Beobachtungen bieten eine gute Ergänzung zu der literaturbekannten RuAAC, in der ein Azid mit einem *terminalen* Alkin zu einem 1,5-substituierten 1,2,3-Triazol cyclisiert.^[14,13,15] Der Nachteil der RuAAC ist der Einsatz kostspieliger und empfindlicher Ru-Katalysatoren.

Ausgehend von der Verbindung **5** sollte nach erfolgter Deprotonierung ein weiterer Benzylsulfanyl-Substituent an der vierten Position eingeführt werden (Schema 11). Die Reaktion zum 1-(4-Methoxybenzyl)-4,5-bis(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol **3a** gelang nicht,

das Edukt **5** wurde stattdessen teilweise reisoliert. Der Grund für die ausbleibende Substitution zu **3a** kann mit der ungünstigen Resonanzstrukturverteilung, die in Analogie zur Synthese von **5** steht, begründet werden.

In den nachführenden Untersuchungen wurde die kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition mit anschließender Benzylsulfanyl-Einführung an der fünften Position eingesetzt, um 1*H*-1,2,3-Triazole-4,5-dithiolate zu synthetisieren. Die CuAAC mit CuSO₄ als Katalysator ersetzt die aufwändigen, teuren und sensiblen Katalysatoren [(NHC)Cu] und [Cp*(COD)RuCl] in der [3+2]-Cycloaddition zum schwefelsubstituierten 1,2,3-Triazol. Mit der CuAAC und der anschließenden Schwefelsubstitution an 5-Position mit *n*-BuLi, elementarem Schwefel und Benzylbromid können regioselektiv unterschiedliche Substituenten in sehr guten Ausbeuten eingeführt werden.

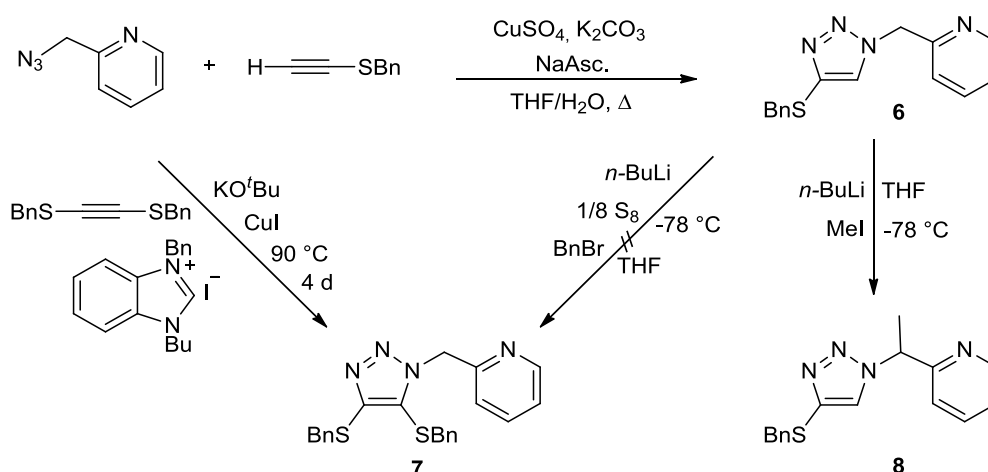
2.2 Einführung weiterer Donoren in das 1*H*-1,2,3-Triazol-System zum Aufbau von Koordinationsverbindungen

Auf der Basis des Triazol-Ringsystems wurden bisher eine Vielzahl von Liganden mit unterschiedlichen Donoren entwickelt.^[77,79–81] Im folgenden Abschnitt soll untersucht werden, ob neben der Dithiolen-Einheit weitere Donoren eingeführt werden können, die zusätzlich zu einem Thiolat bzw. Dithiolat eine Koordination zu einem Metallzentrum eingehen. In der Literatur fanden häufig Phosphane und Amine Anwendung, die entweder direkt als Substituent oder indirekt über eine organische Gruppe am 1*H*-1,2,3-Triazol gebunden sind. Beispielgebend konnten *Radhakrishna et al.* Phosphane direkt durch eine Lithierung am 1,2,3-Triazol-Ring oder indirekt am Substituenten des 1*H*-1,2,3-Triazols einführen.^[79,80] Die Donorkombinationen lassen das 1*H*-1,2,3-Triazol als einen μ - und μ_3 -Brückenliganden fungieren. Neben Phosphanen wurden auch Amine am 1*H*-1,2,3-Triazol eingeführt. Speziell das Pyridin findet als Substituent am Triazolstickstoff Anwendung, wofür eine chelatartige Koordination vom Pyridin-Substituenten und dem 1,2,3-Triazol-Stickstoff literaturbekannt ist.^[82,83] Die Kombination eines Phosphans und eines Pyridins im 1*H*-1,2,3-Triazol fanden als Liganden in der Katalyse Verwendung.^[80] Neben den literaturbekannten N-, P- und den hier beschriebenen S-Donoren führten *Beerhues et al.* jüngst Selen an der fünften Position eines 1*H*-1,2,3-Triazolylidens ein und koordinierten einen Gold-Präkursor über das Selen.^[84]

2.2.1 Einführung einer 2-Picolyl-Schutzgruppe als zusätzliche Stickstoffkoordinationsstelle

Um neben der Dithiolen-Einheit einen separaten potenziellen Stickstoff-Donor zu untersuchen, sollte in ähnlicher Herangehensweise wie bei *Herzigkeit et al.* an 1-N-Position des 1*H*-1,2,3-Triazols der 2-Picolylrest als Substituent eingeführt werden.^[83] Mit der Methylengruppe zwischen dem Pyridin und dem 1*H*-1,2,3-Triazol ist eine Flexibilität in der Koordination als Chelat-Liganden gegeben, die bei einem direkt gebundenen Pyridin-Substituenten nicht vorliegt.

Durch die Anwesenheit der zusätzlichen Dithiolen-Einheit an der vierten und der fünften Position des 1,2,3-Triazols ist es denkbar, dass sowohl eine Koordination über die Stickstoff-Donoren (Pyridin und 1*H*-1,2,3-Triazol) als auch über die Dithiolat-Einheit möglich ist. Das 1*H*-1,2,3-Triazol könnte somit als Brückenligand zwischen mehreren Metallzentren fungieren. Ein zusätzlicher Vorteil des donorhaltigen Substituenten am 1*H*-1,2,3-Triazol-Stickstoff ist die Vermeidung einer potentiell problematischen Schutzgruppenentfernung zur Verwendung des 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Kerns als Brückenliganden.



Schema 12. Kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition mit 2-Picolylazid und anschließender Substitution.

Zur Einführung des 2-Picolyl-Substituenten am Stickstoff wurden 2-Picolylazid und Benzylethynylsulfid in Analogie zu den Verbindungen **1a** bis **1f** in einer kupferkatalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition cyclisiert. Das entsprechende 1-(2-Picolyl)-4-benzylsulfanyl-1*H*-1,2,3-triazol **6** konnte mit einer nahezu quantitativen Ausbeute von 96 % isoliert und aus einer gesättigten Diethylether-Lösung kristallisiert werden. In Abbildung 4 ist die zugehörige Molekülstruktur des Triazols **6** abgebildet, welche die Identität von **6** und damit die

Regioselektivität der Cyclisierung beweist. Im nachfolgenden Schritt wurde die Einführung eines zweiten Benzylsulfanyl-Substituenten zum Aufbau der Dithiolen-Einheit untersucht. Verbindung **6** wurde in ähnlicher Vorgehensweise wie bereits bei der Benzylsulfanylinführung bei **3a-f** in der Kälte deprotoniert und mit elementarem Schwefel und Benzylbromid umgesetzt (Schema 12). Nach der Aufreinigung wurde trotz erfolgtem Farbumschlag bei Zugabe der *n*-BuLi-Lösung zur Reaktionslösung (von farblos zu dunkelrot) und anschließendem Verbrauch des elementaren Schwefels lediglich die Ausgangsverbindung **6** reisoliert.

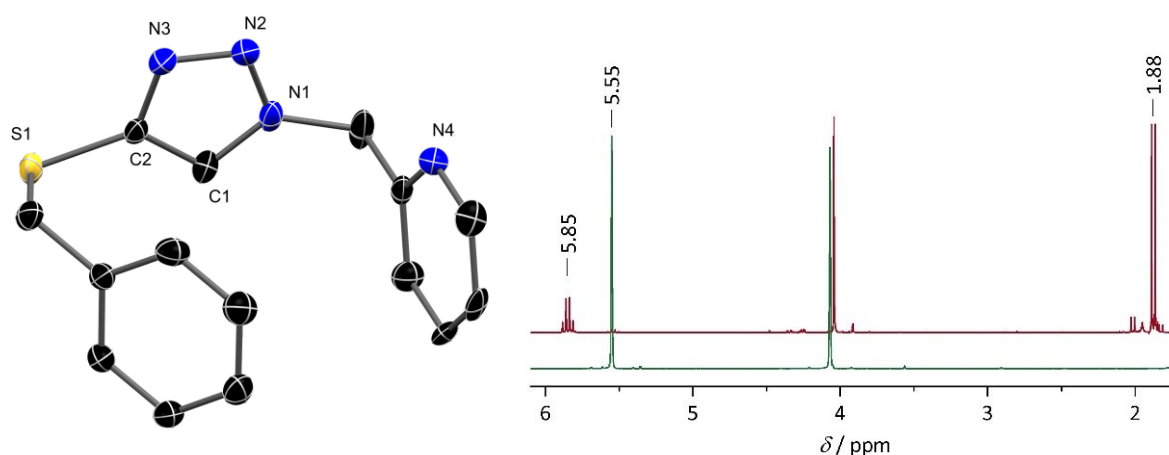


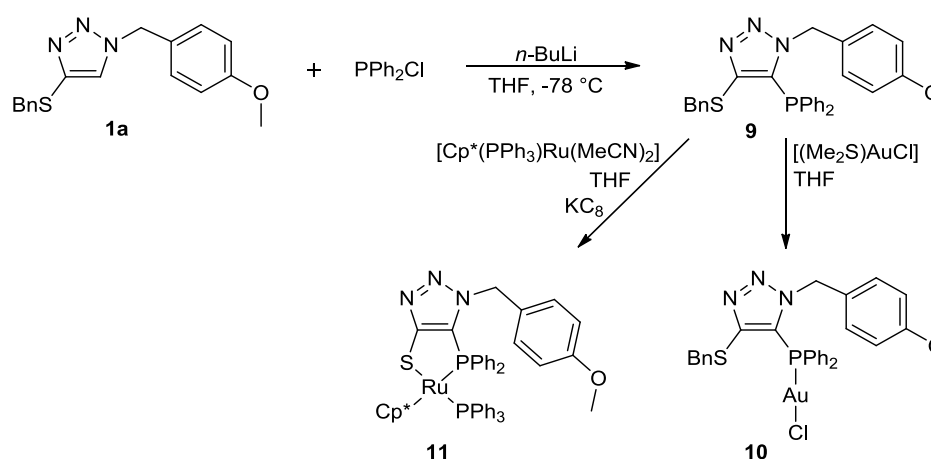
Abbildung 4: Links: Molekülstruktur vom **6** im Einkristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungselipsoiden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome und co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C2 1.370(1), C1-N1 1.359(2), N1-N2 1.316(1), N2-N3 1.346(2), N3-C2 1.338(2), C1-S1 1.745(1), S1-C1-C2 127.78(9), C1-C2-N3 104.7(1), N1-N2-N3 107.3(1), C2-C1-N1 108.6(1). Rechts: Ausschnitt aus den Spektren der ¹H-NMR-Spektroskopie der Verbindungen **6** (grün, CDCl₃, 300 MHz) und **8** (rot, CDCl₃, 300 MHz).

Zur Aufklärung des beobachteten Reaktionsverlaufes wurde in einem separaten Versuch die Verbindung **6** erneut deprotoniert und mit einem Überschuss an Methyljodid versetzt. Aus einer Chromatographie wurde das Produkt **8** isoliert, welches in der ¹H-NMR-Spektroskopie ähnliche chemische Signal-Verschiebungen wie die Ausgangsverbindung **6** aufwies (Abbildung 4). Anstelle eines Singuletts ($\delta = 5.56$ ppm) wurde eine Aufspaltung zu einem Quartett ($\delta = 5.85$ ppm) und einem Duplett ($\delta = 1.88$ ppm) beobachtet. Aufgrund der identifizierten NMR-spektroskopischen-Daten kann von einer Substituierung an der Methylenheit des 2-Picolyl-Substituenten und nicht an der 5-Position des 1*H*-1,2,3-Triazol-Ringes ausgegangen werden. Der Grund für die beobachtete Substitution in dem 2-Picolyl-Substituenten liegt in der höheren Azidität dieser Gruppe, welche über den induktiven Effekt des 1,2,3-Triazols und die Resonanzstabilisierung des Carbanions über das Pyridin erklärt werden kann. Der Aufbau

einer Dithiolen-Einheit konnte auf diesem Weg nicht ermöglicht werden. Ausgehend vom *internen* Bis(benzylsulfanyl)acetylen, das in Anlehnung an eine Syntheseroute von *Schallenberg* eingesetzt wurde, konnte das Produkt **7** in einer kupferkatalysierten Cycloaddition lediglich in Spuren isoliert werden (Schema 12).^[61] Aufgrund der sehr schlechten Zugänglichkeit der Dithiolen-Einheit im 2-Picolylderivat wurde von weiteren Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit abgesehen.

2.2.2 Einführung eines Phosphans an fünfter Position und erste Koordinationsversuche über die Monothiolen-Phosphan-Einheit

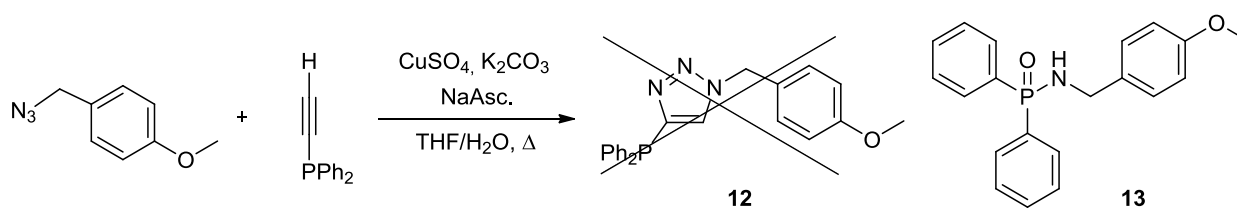
Als Alternative zu einem zusätzlichen Stickstoff-Donor wurde in Anlehnung an Synthesen von u.a. *Choubey et al.* angestrebt, weitere Phosphor-Donoren an der fünften Position des 1*H*-1,2,3-Triazols einzuführen.^[79-81] Durch den Benzylsulfanylrest an der vierten Position und die Einführung eines Phosphans wird eine Einheit mit zwei unterschiedlichen Donor-Zentren angestrebt, aus der sich vielfältige Koordinationseigenschaften mit dem 1,2,3-Triazol-System ergeben. Im Vergleich zur Koordination zweiwertiger Metalle über die Dithiolat-Einheit können über einen Phosphan-Thiolat-Chelat-Liganden auch einwertige Metalle koordiniert werden. Ausgehend von früheren Ergebnissen zum 1*H*-1,2,3-Triazol **1a** wurde das Phosphan an der fünften Position des 1*H*-1,2,3-Triazols durch eine vorherige Deprotonierung und einer anschließenden Umsetzung mit $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$ eingeführt (Schema 13).^[72]



Schema 13. Einführung eines Phosphans an der fünften Position des 1,2,3-triazols **1a** und anschließende Koordinationsversuche mit $[(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}]$ und $[\text{Cp}^*(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{MeCN})_2]$.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum des isolierten Produkts **9** wurde ein Singulett bei -36.1 ppm beobachtet (Abbildung 6), während das Signal des aromatischen 1,2,3-Triazol-Protons im ^1H -NMR-Spektrum fehlte. Diese NMR-Spektren stehen im Einklang mit einer erfolgreichen Phosphan-Einführung in 5-Stellung des 1*H*-1,2,3-Triazols.

Der Versuch, den Diphenylphosphan-Substituenten in 4-Position des 1*H*-1,2,3-Triazols in einer CuAAC mit einem Ethinyldiphenylphosphin einzuführen, zeigte anstatt einer Cyclisierung zum 1*H*-1,2,3-Triazol eine *Staudinger-Reaktion* mit der Synthese eines sekundären Amins (Schema 14). Das isolierte *N*-(4-Methoxybenzyl)-*P,P*-diphenylphosphinamid **13** als Produkt der *Staudinger-Reaktion* wurde eindeutig mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abbildung 5).^[85]



Schema 14. Versuch einer kupferkatalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition von Ethinyldiphenylphosphin.

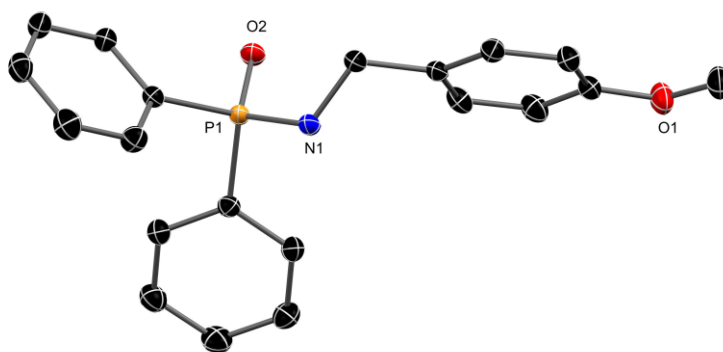


Abbildung 5. Molekülstruktur vom **13** im Einkristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-N1 1.629(1), P1-O2 1.493(1), O2-P1-N1 112.32(6).

Nach ersten Koordinationsversuchen mit dem isolierten 1*H*-1,2,3-Triazols **9** und $[(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}]$ konnte das farblose Produkt **10** isoliert werden, das mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht wurde (Abbildung 6). Im Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren der Ausgangsverbindung **9** und der Umsetzung mit $[(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}]$ (**10**) ist eine Tieffeldverschiebung von -36.1 ppm auf 6.9 ppm zu beobachten. Die deutliche Verschiebung spricht für eine Koordination der Verbindung **9** zum Goldzentrum. Die Literaturwerte eines ähnlich aufgebauten Gold-Komplexes $\{[\text{AuCl}\{\text{C}_6\text{H}_5\{1,2,3\text{-N}_3\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{PPh}_2)\}\text{-}\kappa\text{-P}\}], \delta = 12.3$ ppm} stützen die Bildung der Au^{I} -

Koordination.^[81] Die unwesentliche Differenz ($\Delta\delta = 5.4$ ppm) zum Literaturwert der Verbindung $[\text{AuCl}\{\text{C}_6\text{H}_5\{1,2,3\text{-N}_3\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{PPh}_2)\}\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ kann mit dem elektronischen Einfluss des benachbarten Benzylsulfanyls in der Verbindung **10** und der daraus resultierenden geringeren Entschirmung erklärt werden.

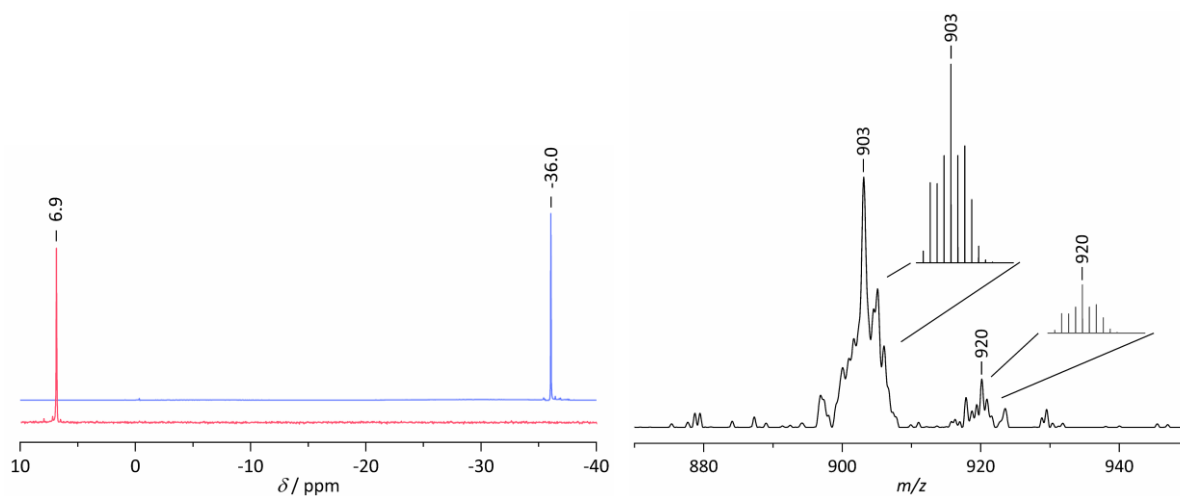


Abbildung 6. Links: ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindung **9** (blau) und der Verbindung **10** (rot) nach der Au^{I} -Koordination über das Phosphan. Rechts: Ausschnitt aus der Massenspektrometrie (ESI+ in THF) von der Verbindung **11**. Dargestellt sind zusätzlich die theoretischen Isotopenmuster der Signale bei 903 m/z und 920 m/z .

Um im nächsten Schritt zu untersuchen, ob neben der Phosphan-Koordination eine Koordination über das Schwefelatom möglich ist, wurde die Phosphan-Verbindung **9** mit $[\text{Cp}^*(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{MeCN})_2]$ umgesetzt (Schema 13). Ähnlich der literaturbekannten Umsetzung von $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})\text{Br}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{PPh}_2)(\text{SBn})\}]$ ($\text{Tp}' = \text{Hydridotris}\{3,5\text{-dimethylpyrazolyl}\}\text{borat}$) mit $[\text{Cp}^*(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{MeCN})_2]$ ist es denkbar, dass im ersten Schritt eine Koordination des Ru^{I} -Präkursors über das Phosphan stattfindet.^[86] Im Gegensatz zu der Literatursynthese wurde in dem Koordinationsversuch der Verbindung **9** kein charakteristischer Farbwechsel beobachtet. Anschließend wurde zur Entfernung der Benzylschutzgruppe das Reduktionsmittel KC_8 hinzugegeben. Durch Untersuchungen der Reaktionslösung mittels Massenspektrometrie wurden nach der Reduktion mit KC_8 bei 903 m/z Signale gemessen, die dem angestrebten Komplex **11** mit einer chelatartigen Koordination des Phosphan-Thiolat-Triazols zum Rutheniumzentrum entsprechen (Abbildung 6). Der Vergleich des theoretischen Isotopenmusters mit den Signalen der Zielverbindung **11** bestätigt die erfolgreiche Synthetisierung des Ruthenium-Komplexes **11**. Neben dem Molekülsignal bei 903 m/z ist in der Massenspektrometrie (ESI+) bei 920 m/z ein zweites intensitätsschwächeres Signal zu

beobachten. Unter der Berücksichtigung des Isotopenmusters kann dieses Signal einer oxidierten Form der Verbindung **11** zugeordnet werden.

Erste Untersuchungen zu einem gemischten 1*H*-1,2,3-Triazol-4-thiolen-5-phosphan zeigten, dass ein zusätzlicher Phosphan-Donor an der fünften Position des 1*H*-1,2,3-Triazols eingeführt wurde. Hierbei gelangen Koordinationen über das Phosphan und über den gemischten Phosphan-Thiolat-Liganden.

2.3 Versuche zur Entfernung der Schutzgruppen und den anschließenden Koordinationsversuchen der 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolate

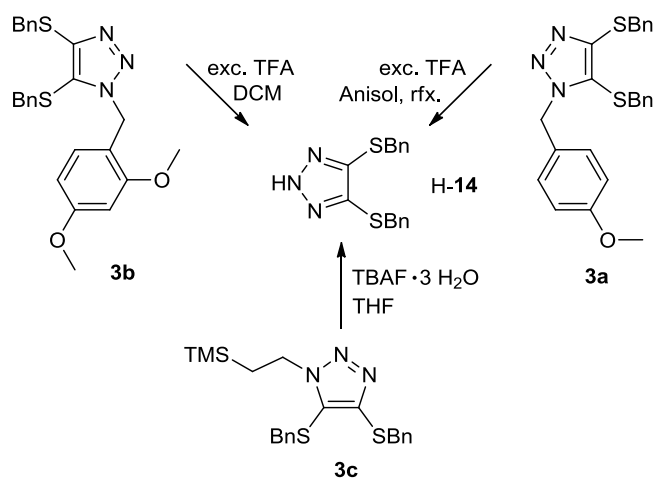
Um Koordinationen mit dem Liganden 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen als κ^2 -S, κ^x -N Brückenligand durchführen zu können, müssen vorab die Schutzgruppen an der Dithiolen-Einheit und am Stickstoff des 1*H*-1,2,3-Triazol-Rings entfernt werden. Aus Untersuchungen von *Schallenberg* ging hervor, dass eine sukzessive Entfernung der bisher verwendeten Schutzgruppen am Stickstoff als auch an der Dithiolen-Einheit nicht möglich war.^[62] Durch die beschriebene Einführung (Kapitel 2.1) von neuen orthogonalen Schutzgruppen {4-Methoxybenzyl (4-MOB), 2,4-Dimethoxybenzyl (2,4-MOB), 2-(Trimethylsilyl)ethyl (2-(TMS)C₂H₄)} wird eine sukzessive Entfernung der Schutzgruppen sowie eine Koordination über die freien Donoren angestrebt.

2.3.1 Entfernung der Schutzgruppen am Stickstoff

Schallenberg beschrieb im Rahmen seiner Dissertation eine Entfernung der Schutzgruppe am Stickstoff-Donor.^[60] Als Schutzgruppen kamen dabei Benzyl, 2,6-Dimethylphenyl und das Fluorenylmethoxycarbonyl (Fmoc) zum Einsatz. Hierbei konnte er sowohl das Benzyl reaktiv durch *in situ* generiertes Natriumnaphthalid als auch die Fmoc-Schutzgruppe durch eine Umsetzung mit Pyridin entfernen und die entsprechende NH-Verbindung H-**14** mit Schutzgruppen am Dithiolen synthetisieren.^[60]

Eine darauffolgende Entfernung der Schutzgruppen am Dithiolen erwies sich als problematisch. Ausgehend vom Amin H-**14** gelang weder die Entfernung der Benzylschutzgruppen noch die Abspaltung der 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Schutzgruppen an der Dithiolen-Einheit.

Mit dem Einsatz der neu eingeführten orthogonalen Schutzgruppen 4-Methoxybenzyl (4-MOB), 2,4-Dimethoxybenzyl (2,4-MOB) und 2-(Trimethylsilyl)ethyl (2-(TMS)C₂H₄) wurde im ersten Schritt untersucht, unter welchen Reaktionsbedingungen eine Entfernung der Schutzgruppen zur Synthese desamins H-**14** möglich ist. In ähnlicher Herangehensweise zu den strukturverwandten Systemen aus der Literatur wurden die Verbindungen **3a** (4-MOB als Schutzgruppe am N) und **3b** (2,4-MOB als Schutzgruppe am N) mit Trifluoressigsäure umgesetzt (Schema 15), ähnlich der Literaturangaben wurde ein elektronischer Einfluss auf die Schutzgruppenentfernung durch die Zunahme an Methoxy-Substituenten zwischen **3a** und **3b** identifiziert.^[65,66]



Schema 15: Entfernung der Schutzgruppen am Stickstoff zur Synthese der Verbindung 1H-1,2,3-Triazol-4,5-bis(benzylsulfanyl) H-**14**.

Wie in den Untersuchungen zu dem Olmesartan Meoxomil-System durch *Seki* gezeigt wurde, sind scharfe Reaktionsbedingungen (Erhitzen mit einem Überschuss an Trifluoressigsäure) für die Entfernung der 4-Methoxybenzyl-Schutzgruppe in der Verbindung **3a** notwendig. Für die Entfernung der 2,4-Dimethoxybenzyl-Schutzgruppe (**3b**) ergaben sich unter milden Bedingungen (rühren bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an Trifluoressigsäure) gute Ausbeuten von etwa 80%.^[68] Ähnliche Ausbeuten zeigen die Untersuchungen zur Entfernung der 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Schutzgruppe in der Verbindung **3c**. Die 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Schutzgruppe wurde in der Siedehitze mit TBAF entfernt. Durch eine wässrige und eine chromatographische Aufreinigung konnte das Amin H-**14** mit einer Ausbeute von 81 % isoliert und u.a. mittels ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden (Schema 15 und Abbildung 7).

Damit ergeben sich unter einfacheren Synthesebedingungen ähnliche Ausbeuten wie bei *Schallenberg*.^[62]

Aufgrund des dynamischen Gleichgewichtes zwischen den N-Positionen am 1,2,3-Triazol liegt das Proton (NH) als verbreitertes Signal (12.85 ppm) vor. Die Benzylsulfanyl-Substituenten werden dagegen bei 7.23 ppm (*H*-Ph) und 4.12 ppm (*CH*₂Ph) charakterisiert. Die entsprechende Analytik der Verbindung **H-14** stimmt mit der Literaturangabe überein.^[62]

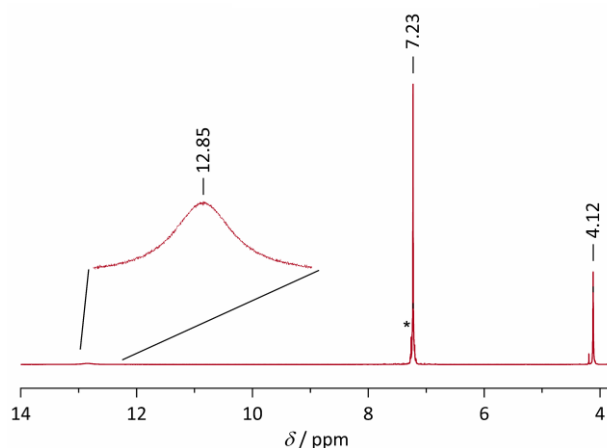


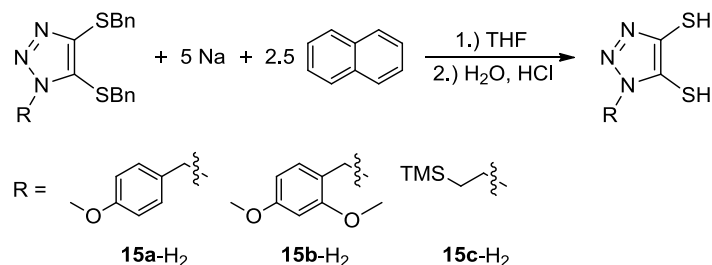
Abbildung 7: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **H-14** (CDCl₃, 300 MHz).

Es zeigte sich, dass mit 4-Methoxybenzyl, 2,4-Dimethoxybenzyl und 2-(Trimethylsilyl)ethyl ideale Schutzgruppen eingeführt wurden, die unter relativ milden Bedingungen entfernt werden können, um Untersuchungen zum 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat durchzuführen.

2.3.2 Entfernung der Schutzgruppen an der Dithiolen-Einheit und erste Koordinationen mit Ni^{II}, Pd^{II} und Pt^{II}

Neben den Untersuchungen zur Schutzgruppenentfernung am Stickstoff wurde die Entfernung der Benzylgruppen an der Dithiolen-Einheit genauer betrachtet und hinsichtlich einer Syntheseoptimierung untersucht. *Schallenberg* zeigte, dass eine reduktive Entfernung der Benzylschutzgruppen möglich ist, wobei das Dithiol jedoch nur in Ausbeuten zwischen 25 % und 46 % anfiel. Neben der Benzylschutzgruppenentfernung mittels *in-situ* generiertem Natriumnaphthalid konnte das Dithiol aus einer Umsetzung mit AlCl₃ (*Friedel-Craft-Alkylierung*) synthetisiert werden.^[60,61] In ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen dieser Verbindungen zeigte sich, dass die Isolierung analysenreiner Proben der Dithiol-Verbindungen schwierig ist.^[61,62]

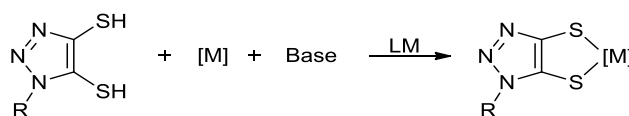
Ausgehend von den Verbindungen **3a-c** wurde untersucht, ob die Schutzgruppe am Stickstoff einen Einfluss auf die reduktive Entfernung der Benzylgruppen am Dithiolen hat. In einer ähnlichen Herangehensweise wie bei den Untersuchungen von *Schallenberg* wurde *in-situ* generiertes Natriumnaphthalid aus 5 Äq. Natrium und 2.5 Äq. Naphthalin eingesetzt.^[61] Nach einer sauren Aufreinigung wurden die gewünschten Dithiol-Verbindungen (**15a-c**)-H₂ isoliert (Schema 16).^[72]



Schema 16: Synthetischer Weg zur Entfernung der Benzylschutzgruppen mittels Natriumnaphthalid.

Das Rohprodukt der Verbindungen (**15a-c**)-H₂ lag mit Ausbeuten zwischen 28 % und 76 % vor, ein Wechsel der Schutzgruppe am Stickstoff nahm dabei keinen wesentlichen Einfluss auf die Höhe der Ausbeuten. Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wurde eine vollständige Entfernung der Benzylgruppen beobachtet, mehrere Signalsätze der Schutzgruppe am Stickstoff deuteten jedoch auf nicht eindeutig charakterisierbare Verbindungen neben dem Hauptprodukt (**15a-c**)-H₂ hin.

Zur Untersuchung der Koordinationsweise der isolierten Dithiol-Verbindungen (**15a-c**)-H₂ wurden Koordinationsversuche über die Dithiolat-Einheit durchgeführt und im Hinblick auf die unterschiedlichen Schutzgruppen am Stickstoff untersucht.



Schema 17: Allgemeines Schema zur Koordination eines Präkursors über die Dithiolat-Einheit.

Im Schema 17 ist die Reaktion eines Metallpräkursors über die Dithiolat-Einheit allgemein formuliert, die dazugehörigen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3 aufgelistet. Zur Untersuchung einer Koordination über die Dithiolat-Einheit wurden ausgehend von früheren Ergebnissen [(dppe)MCl₂] (M = Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}), [(PPh₃)₂PtCl₂] und [CpCo(CO)I₂] als Präkursoren

eingesetzt.^[72] Da sich eine Bandbreite an Koordinationsmöglichkeiten ergibt, wird neben dem Einfluss der unterschiedlichen Schutzgruppen auch der Einfluss unterschiedlicher Metallzentren auf die elektronische Situation der Dithiolat-Einheit untersucht. Die farbigen Komplexe Ni (grün), Pd (rot) und Pt (gelb) wurden nach einer chromatographischen Aufreinigung als luftstabile Verbindungen im Festkörper isoliert und vollständig charakterisiert.

Tabelle 3. Reaktionsbedingungen zur Koordination über die Dithiolat-Einheit.

R	[M]	Base	LM	Produkt
	[(dppe)NiCl ₂]	KOH	H ₂ O/CH ₂ Cl ₂	[(dppe)Ni(15a)] (16a)
	[CpCo(CO)I ₂]	NEt ₃	THF	[CpCo(15a)] (20a)
	[(PPh ₃) ₂ PtCl ₂]	NaOMe	MeOH/CH ₂ Cl ₂	[(PPh ₃) ₂ Pt(15a)] (19a)
	[(dppe)NiCl ₂]	KOH	H ₂ O/CH ₂ Cl ₂	[(dppe)Ni(15b)] (16b)
	[(dppe)PdCl ₂]	KOH	H ₂ O/CH ₂ Cl ₂	[(dppe)Pd(15b)] (17)
	[(dppe)PtCl ₂]	NaOMe	MeOH/CH ₂ Cl ₂	[(dppe)Pt(15b)] (18)
	[CpCo(CO)I ₂]	NEt ₃	THF	[CpCo(15b)] (20b)
	[(PPh ₃) ₂ PtCl ₂]	NaOMe	MeOH/CH ₂ Cl ₂	[(PPh ₃) ₂ Pt(15b)] (19b)
	[(dppe)NiCl ₂]	KOH	H ₂ O/CH ₂ Cl ₂	[(dppe)Ni(15c)] (16c)
	[CpCo(CO)I ₂]	NEt ₃	THF	[CpCo(15c)] (20c)
	[(PPh ₃) ₂ PtCl ₂]	NaOMe	MeOH/CH ₂ Cl ₂	[(PPh ₃) ₂ Pt(15c)] (19c)

Die Stabilität der 16-Valenzelektronen-Komplexe hängt im Wesentlichen von den Phosphan-Liganden ab. Werden die Lösungen an der Luft stehen gelassen, können in der ³¹P-NMR-Spektroskopie freie Phosphan-Signale beobachtet werden. Aus Untersuchungen zur Stabilität von Dithiolat-Komplexen stellten *Bevilacqua et al.* den Trend auf, dass κ^2 -Diphosphane mit aromatischen Substituenten (z.B. dppe) stabiler sind als κ^1 -Phosphane mit aromatischen Substituenten (z.B. PPh₃).^[87] Der Trend bildet sich auch in den hier untersuchten Komplexen **16-19** ab. Zur Charakterisierung der synthetisierten Komplexe **16-19** wurde insbesondere die ³¹P-NMR-Spektroskopie genutzt (Abbildung 8 und Abbildung 9).

Die Ni^{II}-Verbindungen **16a-c** zeigen im Bereich zwischen $\delta = 58.7$ ppm und 60.7 ppm zwei Dubletts, die aufgrund der C₁-Symmetrie und der damit einhergehenden chemischen Inäquivalenz der Phosphor-Atome zu beobachten sind.^[72] Hierbei beträgt die Kopplungskonstante zwischen den Phosphor-Atomen in den Ni^{II}-Verbindungen **16a-c** $J_{P,P} = 46.5$ bis 47.9 Hz (Abbildung 8).^[72]

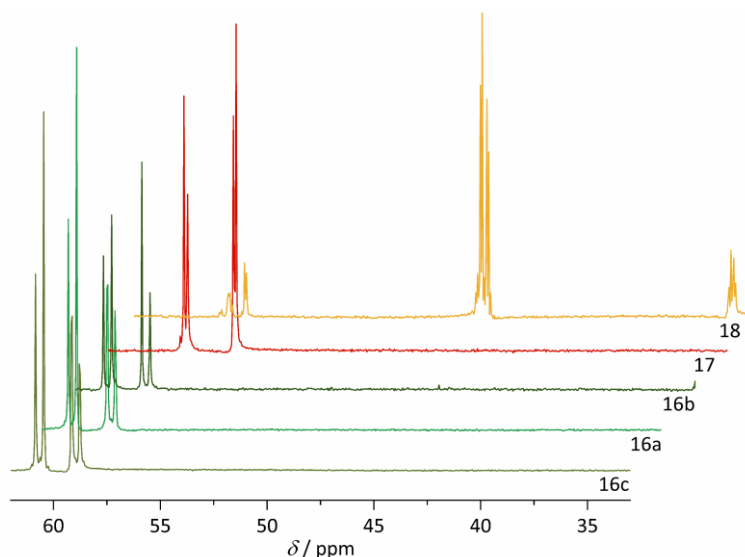


Abbildung 8. Untersuchungen der Verbindungen **16c** (unten, CDCl_3 , 122 MHz), **16a** (zweite von unten, CDCl_3 , 122 MHz), **16b** (mitte, CDCl_3 , 122 MHz), **17** (zweite von oben, DMF-D_7 , 122 MHz) und **18** (oben, CD_2Cl_2 , 122 MHz) mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie.

Die Pd^{II} -Verbindung **17** und die Pt^{II} -Verbindung **18** weisen ebenfalls eine C_1 -Symmetrie auf, die zu zwei Dubletts im Bereich zwischen $\delta = 56.1$ und 58.4 ppm bzw. $\delta = 45.4$ und 45.7 ppm mit den Kopplungskonstanten $J_{\text{P,P}} = 18.0$ Hz (**17**) und $J_{\text{P,P}} = 10.5$ Hz (**18**) führen. Sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten stimmen mit den literaturbekannten Werten für Ni^{II} -, Pd^{II} - und Pt^{II} -Komplexe mit ähnlichen 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat- (tazdt) oder Dithiolen-Liganden überein (Tabelle 4 und Tabelle 5).^[61,88–90]

Tabelle 4. Auflistung der chemischen Verschiebungen der Verbindungen **16a-c**, **17** und **18**.

	^{31}P -NMR-Shift [ppm]	$J_{\text{P,P}}$ [Hz]
16a ^[72]	59.7 / 60.5	46.5
16b	58.7 / 60.5	47.9
16c	60.0 / 60.7	47.0
17	56.1 / 58.4	18.0
18	45.4 / 45.7	10.5
$[(\text{dppe})\text{Ni}(\text{tazdt-Bn})]$ ^[61]	58.9 / 60.8	48.6
$[(\text{dppe})\text{Pd}(\text{tazdt-Bn})]$ ^[61]	53.7 / 56.3	18.2
$[(\text{dppe})\text{Pt}(\text{mnt})]$ ^[87]	45.6	-

Der Trend der chemischen Verschiebungen $\{\delta(\text{Ni}^{\text{II}}, \mathbf{16b}) > \delta(\text{Pd}^{\text{II}}, \mathbf{17}) > \delta(\text{Pt}^{\text{II}}, \mathbf{18})\}$ bestätigt sich und wird zudem durch die Kopplungskonstanten $\{J_{\text{P,P}}(\text{Ni}^{\text{II}}, \mathbf{16b}) > J_{\text{P,P}}(\text{Pd}^{\text{II}}, \mathbf{17}) > J_{\text{P,P}}(\text{Pt}^{\text{II}}, \mathbf{18})\}$ gestützt. Einen ähnlichen Trend zu den schwereren Homologen stellten *Landis et al.* in den Dithiolen-Komplexen $[(\text{dppe})\text{M}(\text{mnt})]$ ($\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$; $\text{mnt} = \text{Maleonitrildithiolat}$) fest.^[91,92]

Als bestimmender Faktor für den beobachteten Trend gilt die wachsende Größe der Ionen und der abnehmende s-Charakter der Bindungen zum Metall.^[93]

Die chemische Verschiebung der ³¹P-Kerne tritt in den Verbindungen **16** bis **18** im Vergleich zu **19a-c**, in denen das tazdt mit dem Metallpräkursor [(PPh₃)₂PtCl₂] ($\delta = 16.7$ bis 17.5 ppm) koordiniert, tieffeldverschoben auf. Dies wurde bereits in den Verbindungen [(dppe)Pt(ecda)] {ecda = 1-(Ethoxycarbonyl)-1-cyanoethylen-2,2-dithiolat} mit $\delta = 40.7$ bis 41.6 ppm und [(PPh₃)₂Pt(ecda)] mit $\delta = 18.3$ bis 19.0 ppm festgestellt.^[87,94] Die Koordinationsverschiebung ist mit $\Delta\delta = 58.2$ ppm zwischen dem freien dppe ($\delta = -12.6$ ppm) und der chemischen Verschiebung im Komplex **18** deutlich höher als beim Komplex [(PPh₃)₂Pt(tazdt-2,4-MOB)] (**19b**) mit $\Delta\delta = 22.5$ ppm (das freie PPh₃ liegt in der Literatur mit $\delta = -5.4$ ppm vor).^[95] Neben den Aufspaltungen zum Dublett (aufgrund der P-Atom-Inäquivalenz) konnten in den Verbindungen **18** und **19** Platinsatelliten beobachtet werden, die durch eine Kopplung des ³¹P-Kernes zum NMR-aktiven ¹⁹⁵Pt-Kern zustande kommen.

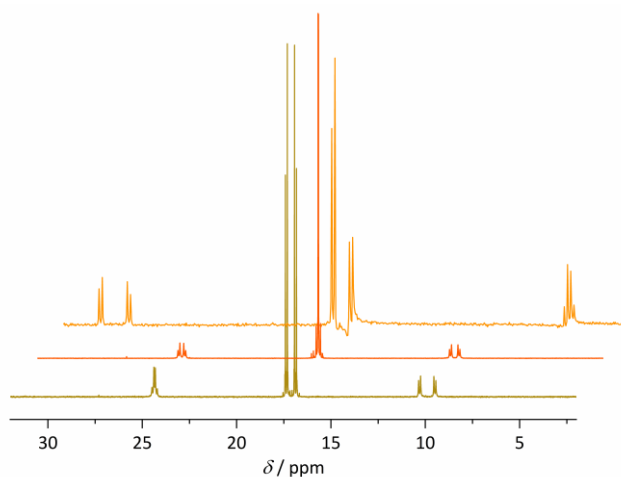


Abbildung 9. Untersuchungen der Verbindungen **19c** (unten, CD₂Cl₂, 202 MHz), **19a** (Mitte, CD₂Cl₂, 202 MHz) und **19b** (oben, CD₂Cl₂, 122 MHz) mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie.

In der Tabelle 5 sind die Kopplungskonstanten zwischen den Phosphorkernen und dem Platinkern aufgelistet. Die durchschnittlichen Kopplungskonstanten der Verbindung **19a** (4-MOB, $\emptyset J_{P,Pt} \approx 2930$ Hz) und **19b** (2,4-MOB, $\emptyset J_{P,Pt} \approx 2930$ Hz) stimmen überein. Der Pt^{II}-Komplex mit der 2-(TMS)C₂H₄-Schutzgruppe (**19c**) zeigt hingegen eine geringere durchschnittliche Kopplungskonstante ($\emptyset J_{P,Pt} \approx 2925$ Hz) auf, sodass ein Trend mit $\emptyset J_{P,Pt}(2,4-MOB, \mathbf{19b}) = \emptyset J_{P,Pt}(4-MOB, \mathbf{19a}) > \emptyset J_{P,Pt}(2-(TMS)C_2H_4, \mathbf{19c})$ zu beobachten ist. Der Trend entspricht annähernd der Stärke der elektronenziehenden Schutzgruppeneigenschaften. Auf der Basis dieses Maßstabs lässt sich das Triazol-4,5-dithiolat hinsichtlich seiner Donorstärke zwischen

dem mnt ($J_{P,Pt} = 2913$ Hz) und dem dmobdt (dmobdt = 4,5-Dimethoxybenzol-1,2-dithiolat; $J_{P,Pt} = 3573$ Hz) einordnen.^[96] Die niedrigere ^{195}Pt - ^{31}P -Kopplungskonstante in der Verbindung **18** ($\emptyset J_{P,Pt} = 2769$ Hz) ist mit der größeren Donorstärke des dppe-Liganden im Vergleich zu dem Triphenylphosphan zu erklären. Ergänzend zu den Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie konnten die Verbindungen **16** bis **19** auch durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildung 10 und Abbildung 11).

Tabelle 5. Auflistung der ^{195}Pt - ^{31}P -Kopplungskonstanten.

	Lösungsmittel	$^1J_{P,Pt}$ [Hz]	$^1J_{P,P}$ [Hz]	^{31}P -NMR-Shift [ppm]
19a	CD_2Cl_2	2915 / 2943	21.0	17.1 / 17.2
19b	CD_2Cl_2	2862 / 2998	21.0	16.7 / 17.7
19c	CD_2Cl_2	2861 / 2988	21.0	16.9 / 17.4
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{tazdt-NH})]$ (28)	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{MeOD}$	2942	-	17.0
18	CD_2Cl_2	2760 / 2778	10.5	45.7/45.4
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{mnt})]$ ^[97]	CDCl_3	2913	-	16.2
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{dmobdt})]$ ^[96]	CDCl_3	3573	-	19.7
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(5,6\text{-CN-4,7-Et-bdt})]$ ^[98]	CDCl_3	2900	-	18.5
$[(\text{dppe})\text{Pt}(\text{ecda})]$ ^[87]	CDCl_3	3034/2896	10.7	41.6/40.7
$[(\text{dppe})\text{Pt}(\text{mnt})]$ ^[87]	CDCl_3	2794	-	45.6

Aus dem Vergleich der Bindungsparameter lässt sich schließen, dass die unterschiedlichen Schutzgruppen am Stickstoff lediglich einen geringfügigen Einfluss auf die Bindungslängen der Dithiolat-Einheiten ausüben (Tabelle 6).

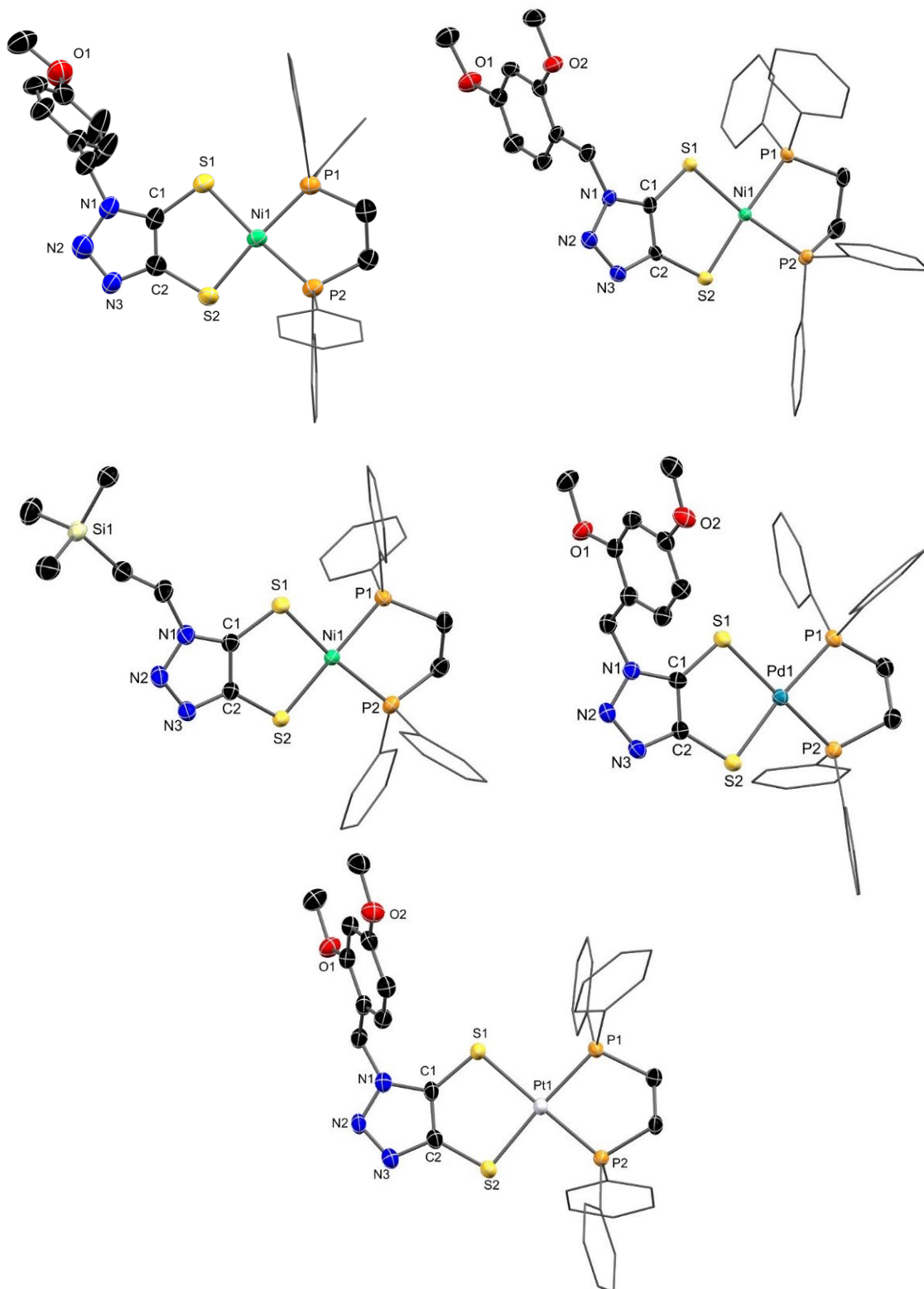


Abbildung 10. Molekülstrukturen der Komplexe **16a** (links oben), **16b** (rechts oben), **16c** (links mitte), **17** (rechts mitte) und **18** (unten) im Einkristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Phenylsubstituenten wurden als *wireframe* abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome und die kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle entfernt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 6 aufgelistet.

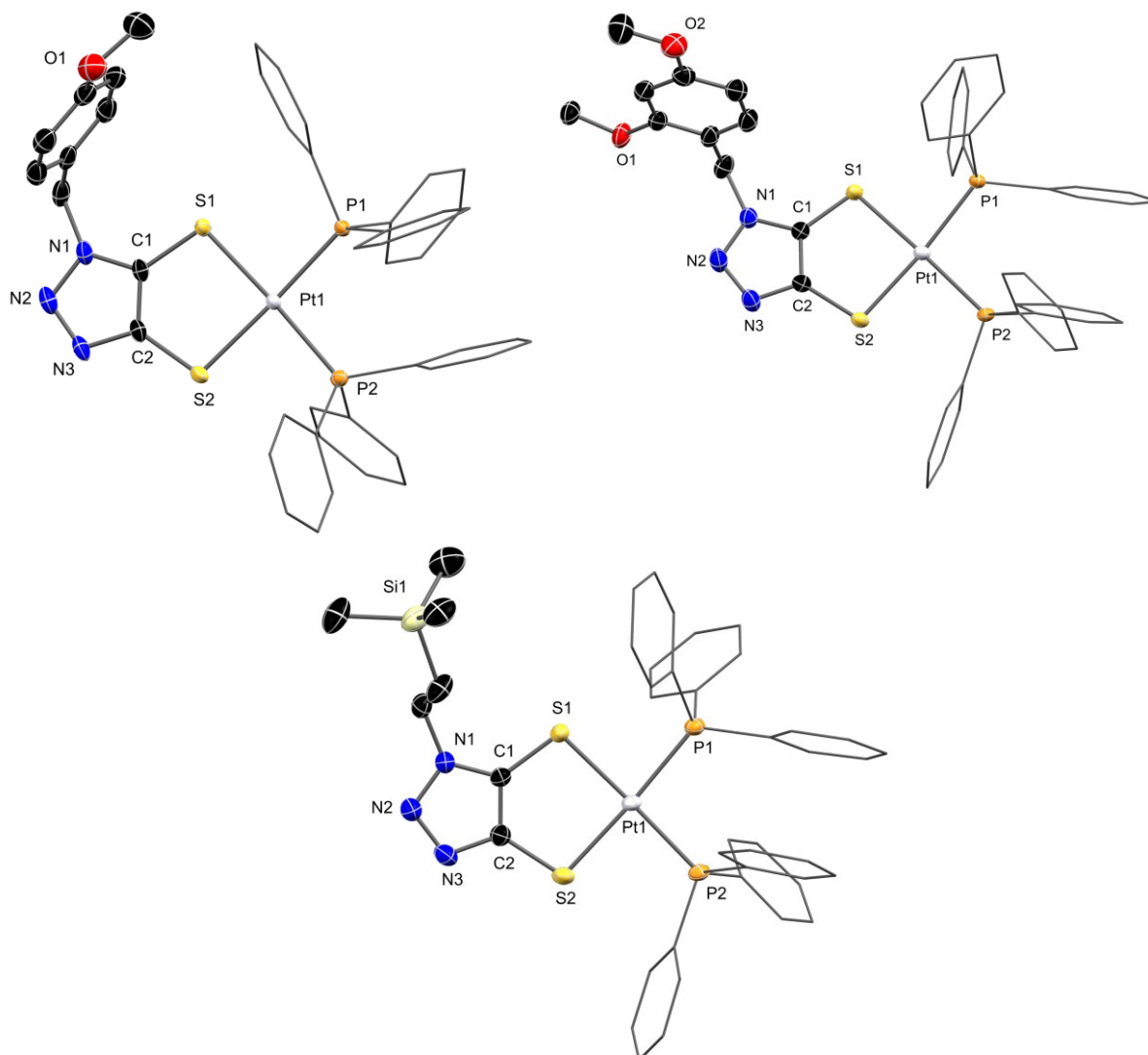


Abbildung 11. Molekülstrukturen der Komplexe **19a** (oben links), **19b** (oben rechts) und **19c** (unten) im Einkristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Phenylsubstituenten wurden als *wireframe* abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome und die co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle entfernt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 6 aufgelistet.

So stimmen die Bindungslängen C-C und C-S im Rahmen ihrer Genauigkeit mit den äquivalenten Bindungen aus den literaturbekannten Verbindungen überein.^[61] Im Vergleich mit den Kovalenzradien einer C-S-Einfachbindung (1.78 Å) und einer C-S-Doppelbindung (1.61 Å) liegt hier, ähnlich wie es aus der Literatur in anderen Dithiolat-Komplexen bekannt ist, mit C-S-Bindungslängen zwischen 1.719(3) Å und 1.752(3) Å eine σ -Bindung mit einem geringeren Anteil einer π -Bindung zwischen dem Schwefel- und dem Kohlenstoff-Atom vor.^[91,99] Somit besitzt das 1H-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat tendenziell stärkere Eigenschaften einer Dithiolat- statt einer Dithiolen-Gruppe. Die S1-C1-C2-S2-Torsionswinkel der Dithiolat-Einheiten entsprechen mit $-3.5(3)^\circ$ bis $2.4(5)^\circ$ einem planaren System. Unter der

Berücksichtigung des dppe- bzw. der PPh₃-Liganden liegt ein quadratisch-planares System vor. Die berechneten Geometrie-Indizes (τ -Parameter) für die Verbindungen **16** bis **19** betragen zwischen 0.05 und 0.12 (Tabelle 6). Es ist ein Trend von $\tau(\text{Ni}^{\text{II}}) \geq \tau(\text{Pd}^{\text{II}}) > \tau(\text{Pt}^{\text{II}})$ zu beobachten, sodass die schwereren Pt^{II}-Homologe eine größere Tendenz zu einem quadratisch-planaren System aufweisen.^[100]

Tabelle 6. Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel aus den Molekülstrukturen der Verbindungen **16a-c**, **17**, **18** und **19a-c** im Einkristall.

[Å]/ [°]	C-C	C-S	M-S	S-M-S	S-C-C-S	τ
16a	1.352(6)	1.732(5)/ 1.743(5)	2.207(1)/ 2.189(1)	95.89(5)	-1.4(6)	0.11
16b	1.368(6)	1.726(4)/ 1.747(4)	2.199(1)/ 2.187(1)	95.80(4)	-1.0(5)	0.10
16c	1.365(3)	1.734(2)/ 1.746(3)	2.202(1)/ 2.1994(9)	94.89(3)	-3.5(3)	0.12
[(dppe)Ni(tazdt-Bn)] ^[61]	1.370(4)	1.719(3)/ 1.750(3)	2.1982(8)/ 2.1925(8)	96.09(3)	-	-
[(dppe)Ni(tazdt-Xy)] ^[61]	1.368(2)	1.7221(15)/ 1.7351(15)	2.2014(5)/ 2.1845(4)	96.35(2)	-	-
17	1.381(5)	1.725(5)/ 1.748(6)	2.354(2)/ 2.334(1)	92.99(5)	1.3(7)	0.09
[(dppe)Pd(tazdt-Bn)] ^[61]	1.377(2)	1.7333(15)/ 1.7400(17)	2.3475(4)/ 2.3397(4)	92.90(1)	-	-
18	1.369(5)	1.736(4)/ 1.741(6)	2.349(1)/ 2.335(1)	92.15(4)	0.6(6)	0.08
[(dppe)Pt(dmit)] ^[101]	1.366(16)	1.710(11)/ 1.716(11)	2.315(3)/ 2.308(3)	90.0(1)	-	-
[(dppe)Pt(dddt)] ^[102]	-	-	2.3157(13)/ 2.325(15)	88.25(5)	-	-
19a	1.373(3)	1.724(3)/ 1.739(3)	2.3344(7)/ 2.3487(7)	90.82(2)	3.1(3)	0.05
19b	1.369(6)	1.725(5)/ 1.752(3)	2.3536(9)/ 2.336(1)	91.08(4)	2.4(5)	0.08
19c	1.365(9)	1.715(5)/ 1.747(5)	2.341(1)/ 2.337(2)	90.94(5)	2.6(7)	0.05
[(PPh ₃) ₂ Pt(dmit)] ^[103]	1.349(6)	1.722(4)/ 1.750(4)	2.3319(11)/ 2.3192(11)	89.22(4)	-	-

Im Gegensatz zu den Verbindungen **16a-c** und **19a-c** mit unterschiedlichen Substituenten am 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat zeigen die Verbindungen **16b**, **17** und **18** (jeweils 2,4-MOB als Substituent am N) mit unterschiedlichen Metallzentren, dass die Metall-Schwefel-Bindungen bei einem zunehmendem Metallatomradius ansteigen. So sind die Pd-S-Bindungen (**17**) mit

2.354(2) Å und 2.334(1) Å deutlich länger als die Ni-S-Bindungen (**16b**) mit 2.187(1) Å und 2.199(1) Å. Die M-S-Bindungen stimmen dagegen in der Pt^{II}-Verbindung **18** {Pt-S mit 2.349(1) Å und 2.335(1) Å} mit der Pd^{II}-Verbindung **17** überein. Der Grund hierfür ist der gleichbleibende Atomradius zwischen dem Pd^{II}- und dem Pt^{II}-Zentrum, der mit dem relativistischen Verhalten des Platins begründet wird.^[99] Die C-C- und C-S-Bindungen der Dithiolat-Einheiten zwischen den Verbindungen **16b**, **17** und **18** zeigen dagegen keine wesentlichen Unterschiede, wie schon durch *Nihei et al.* und *Wrixon et al.* an den Systemen [(dppe)M(4-(4-Methylphenyl)-azo-1,2-benzoldithiolato-κ-S,κ-S′)] (M = Ni, Pd, Pt) und [(dmobd)M(dppe)] (dmobd = Dimethoxybenzoldithiolat, M = Ni, Pd, Pt) beobachtet wurde.^[104]

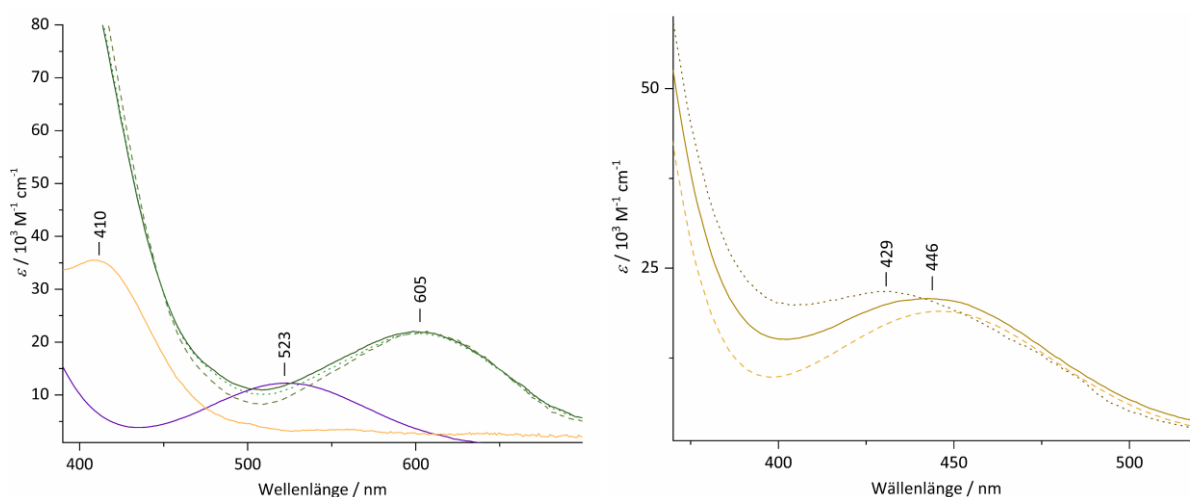


Abbildung 12. Oben: UV/Vis-Spektroskopie mit **16c** (grün liniert, CH₂Cl₂), **16a** (grün gepunktet, CH₂Cl₂), **16b** (links, grün kompakt, CH₂Cl₂), **17** (violett kompakt, MeOH/CH₂Cl₂) und **18** (gelb kompakt, CH₂Cl₂). Unten: UV/Vis-Spektroskopie mit **19c** (gelb gestrichelt, CH₂Cl₂), **19a** (gelb gepunktet, CH₂Cl₂) und **19b** (gelb kompakt, CH₂Cl₂).

Zur Untersuchung des Einflusses der Substituenten am Stickstoff und der verschiedenen Metallzentren auf die elektronischen Eigenschaften des 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Komplexes wurden die Verbindung **16** bis **19** mittels UV/Vis-Spektroskopie und Zyklovoltammetrie vermessen.

Die isolierten Komplexe **16** bis **19** zeigten in der UV/Vis-Spektroskopie (zwischen 430 nm und 610 nm) charakteristische Absorptionsbanden, die mit der Farbigkeit der Koordinationsverbindungen übereinstimmen. Die Absorptionsbanden der Pt^{II}-Verbindungen **18** und **19** liegen im Bereich zwischen 430 nm und 450 nm vor, die Absorptionsbanden der Pd^{II}-Verbindung **17** und die der Ni^{II}-Verbindungen **16** finden sich hingegen bei 523 nm bzw. 605 nm (Abbildung 12).

Analog zu den vorherigen Untersuchungen zeigen die Verbindungen **16a-c** und **19a-c** mit gleichbleibenden Pt^{II}- oder Ni^{II}-Zentrum und unterschiedlichen Substituenten am tazdt-Liganden lediglich einen geringen Einfluss auf die Lage und die Intensität der Absorptionsbanden. Um den Anregungscharakter der Absorptionsbanden bestimmen zu können, wurden TD-DFT-Rechnungen für die Komplexe **16** bis **19** durchgeführt. Während die HOMO-Energieniveaus auf dem tazdt-Liganden und dem Metallzentrum lokalisiert sind, befinden sich die LUMO-Energieniveaus zum größten Teil am Metallzentrum und im Phosphan-Liganden. Die Anregung erfolgt von den symmetrischen und antisymmetrischen π -Orbitalen des Dithiolats in das antibindende $d_{x^2-y^2}$ -Orbital am Metallzentrum mit Phosphan-Beiträgen. Eine direkte Beteiligung der Schutzgruppen im 1*H*-1,2,3-Triazol ist eher ausgeschlossen. Jedoch wird das Liganden-basierte HOMO-Energieniveau durch die unterschiedlichen Substituenten am 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat leicht beeinflusst, wodurch geringe Abweichungen zwischen den Maxima der Absorptionsbanden in der UV/Vis-Spektroskopie festgestellt wurden (Abbildung 12). Interessanterweise zeigen auch die unterschiedlichen Phosphan-Liganden in den Verbindungen [(dppe)Pt(tazdt-2,4-MOB)] **18** und [(PPh₃)₂Pt(tazdt-2,4-MOB)] **19b** einen geringen Effekt auf die Lage und Intensität der Absorptionsbanden, woraus auf den dominanten Charakter der LMCT geschlossen werden kann (siehe Anhang S46 bis S61).

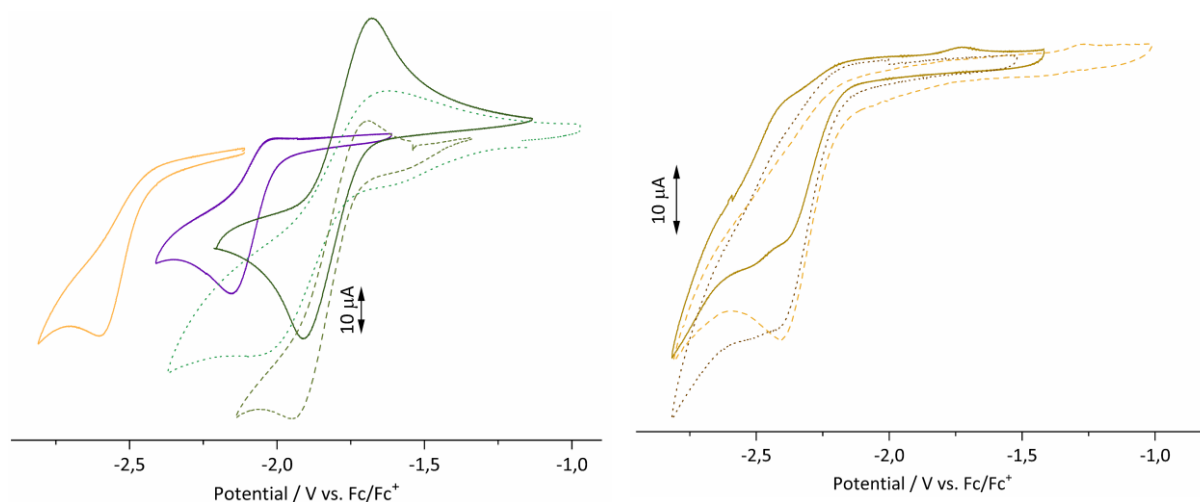


Abbildung 13. Elektrochemische Untersuchungen der Verbindungen **16** bis **19**. Zyklovoltammetrie von **16c** (links, gestrichelt, CH₂Cl₂), **16a** (links, gepunktet, CH₂Cl₂), **16b** (links, grün kompakt, CH₂Cl₂), **17** (links, violett kompakt, DMF), **18** (links, gelb kompakt, DMF), **19c** (rechts, gestrichelt, DMF), **19a** (rechts, gepunktet, DMF) und **19b** (rechts, kompakt, DMF) jeweils mit 0.1 M TBAPF₆ als Leitsalz.

Im Gegensatz zu den unterschiedlichen Schutzgruppen am Stickstoff ist bei gleichbleibender Schutzgruppe und wechselndem Metallzentrum (Ni^{II} **16b**, Pd^{II} **17** und Pt^{II} **18**) eine starke hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbanden zu beobachten. Mittels TD-DFT-Berechnungen konnte in strukturähnlichen Verbindungen gezeigt werden, dass das HOMO-Energieniveau energetisch keine große Differenz zwischen den unterschiedlichen Metallzentren aufweist.^[61] Ein energetischer Unterschied wird dagegen zwischen den LUMO-Energieniveaus festgestellt, wobei die Pd^{II}- das höchste und Ni^{II}-Verbindung das niedrigste LUMO-Energieniveau besitzt.^[61]

Die Zunahme des LUMO-Energieniveaus bei den schwereren Metallhomologen kann nicht nur mittels UV/Vis-Spektroskopie, sondern auch durch Zyklovoltammetrie bestimmt werden. Für die Pd^{II}- und Pt^{II}-Verbindungen **17** bis **19** kann bei einem Potential von -2.14 V für Pd^{II/I} und -2.44 V bis -2.60 V für Pt^{II/I} eine irreversible Reduktion beobachtet werden (Abbildung 13, Tabelle 7). Für die Ni^{II}-Verbindungen **16a-c** wird hingegen bei den Halbstufenpotentialen zwischen -1.79 V und -1.85 V (Ni^{II/I}) eine reversible Reduktion gemessen, die jeweils einer Reduktion am Metallzentrum entspricht. Aufgrund unterschiedlicher Konzentrationen wurden die reversiblen Reduktionen in **16a-c** teilweise unterschiedlich stark detektiert. Aus TD-DFT-Rechnungen ist ersichtlich, dass mit der Reduktion des Metallzentrums von M^{II} (d⁸) zu M^I (d⁹) ein Wechsel in der Komplexgeometrie von quadratisch-planar zu tetraedrisch zu erwarten ist.^[61]

Tabelle 7. Auflistung der Redoxprozesse von den Verbindungen **16** bis **19**.

	Oxidation [V]	Reduktion [V]
16a	0.34 (irrev.), 1.04 (irrev.)	-1.85 (rev.), -1.45 (irrev.)
16b	0.22 (irrev.), 0.96 (irrev.)	-1.79 (rev.), -1.53 (irrev.)
16c	0.28 (irrev.), 0.90 (irrev.)	-1.82 (rev.), -1.49 (irrev.)
[(dppe)Ni(tazdt-Bn)] ^[61]	0.35 (irrev.)	-1.65 (rev.), -1.35 (irrev.)
[(dppe)Ni(tazdt-Xy)] ^[61]	0.29 (irrev.)	-1.77 (rev.), -1.32 (irrev.)
17	-1.04 (irrev.), 0.23 (irrev.)	-2.14 (irrev.)
[(dppe)Pd(tazdt-Bn)] ^[61]	0.28 (irrev.)	-2.06 (irrev.), -1.51 (irrev.)
18	0.33 (irrev.)	-2.60 (irrev.)
19a	-0.49 (irrev.), -0.21 (irrev.), 0.35 (irrev.)	-2.49 (irrev.)
19b	-0.21 (irrev.), 0.32 (irrev.)	-2.50 (irrev.), -2.00 (irrev.)
19c	-0.23 (irrev.), 0.35 (irrev.)	-2.44 (irrev.), -2.00 (irrev.)

Diese Geometrieänderung ist beim Ni^{II}-Zentrum am stärksten und beim Pt^{II}-Zentrum am schwächsten ausgeprägt. Dementsprechend besitzen die Ni^{II}-Verbindungen **16a-c** mit dem geringsten Reduktionpotential den stärksten Ligandeneffekt im Vergleich zu der Pd^{II}-Verbindung (**17**) und den Pt^{II}-Verbindungen (**18** und **19a-c**). Ein ähnlicher Trend (Ni^{II} > Pd^{II} > Pt^{II}) konnte schon in den Verbindungen [(dppe)M(tazdt-Bn)] (M = Ni^{II}, Pd^{II}; Bn = Benzyl) und an den Geometrie-Indizes der Verbindungen **16** bis **19** (Tabelle 6) aus den Röntgenstrukturanalysen bestimmt werden.^[61] Neben den metallbasierenden Redoxprozessen kann im Bereich von 0.22 V bis 1.04 V eine irreversible Oxidation nachgewiesen werden, die einer Oxidation am Dithiolat des tazdt-Liganden zugeordnet wird. Eine Betrachtung der Molekülorbitale bestätigt die Lage des HOMO-Energieniveaus auf dem Dithiolat des Liganden (siehe Anhang S46 bis S61).

2.3.3 Synthese und Charakterisierung von Co^{III}-dithiolat-Komplexen

Neben den Koordinationsversuchen mit Ni^{II}-, Pd^{II}- und Pt^{II}-Präkursoren wurde nach dem Schema in der Abbildung 14 ein Cobaltzentrum an den 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolaten mit den Substituenten 4-MOB (**15a**)²⁻, 2,4-MOB (**15b**)²⁻ und 2-(TMS)C₂H₄ (**15c**)²⁻ eingeführt. Als Präkursor wurde [CpCo(CO)I₂] eingesetzt, welcher eine IR-spektroskopische Reaktionsverfolgung mit einem Carbonyl-Liganden ermöglicht. Nachdem die Reaktion einige Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte in der IR-Spektroskopie eine vollständige Abnahme der CO-Bande bei 2069 cm⁻¹ beobachtet werden (Abbildung 14, rechts), ein Indiz für eine Koordination über die Dithiolat-Einheit und die damit einhergehende Verdrängung des CO-Liganden.

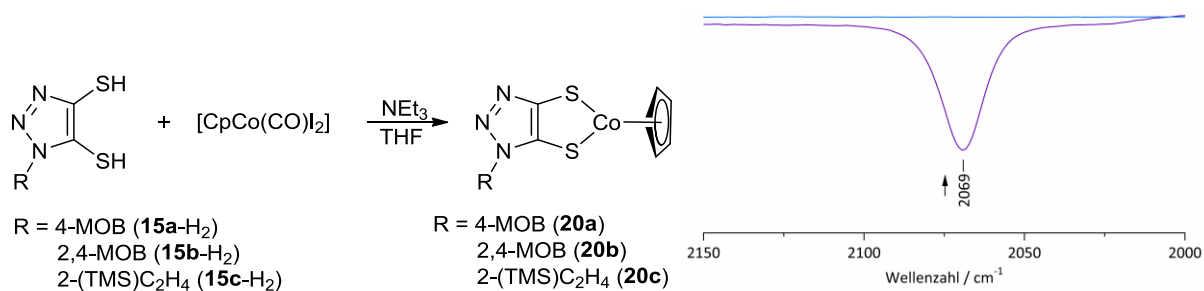


Abbildung 14. Links: Reaktionsschema zur Koordination von Co^{III} an der Dithiolat-Einheit. Rechts: IR-Verfolgung der Reaktion von (**15c**)²⁻ mit [CpCo(CO)I₂] nach der direkten Zugabe (violett, in THF) und nach der erfolgten Koordination zu **20c** (blau, in CH₂Cl₂).

Durch säulenchromatographische Aufreinigungen konnten die Koordinationsverbindungen **20a-c** isoliert werden, welche mithilfe der NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie charakterisiert wurden. Durch langsame Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine CH₂Cl₂-Lösung konnten violette Kristalle aus der Umsetzung des Dithiolats (**15c**)²⁻ erhalten werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden (Abbildung 15).

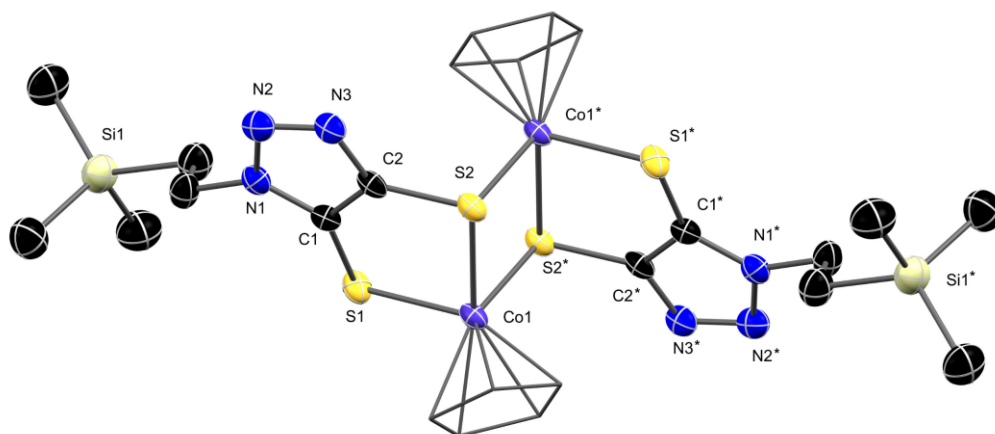


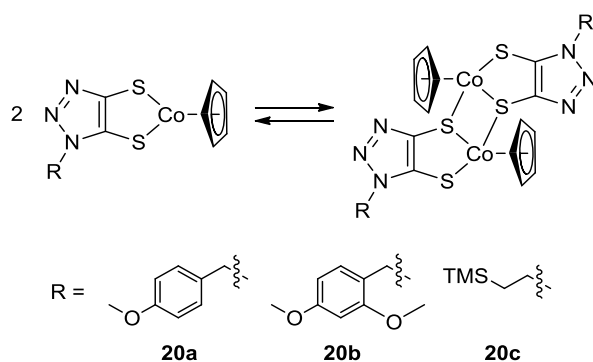
Abbildung 15. Molekülstruktur des Komplexes [CpCo(tazdt-2-(TMS)C₂H₄)]₂ (**20c**)₂ im Einkristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Das Cyclopentadienyl wurde als *wireframe* abgebildet. Aus Gründen der Übersicht wurden die Wasserstoffatome und die co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle entfernt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 8 aufgelistet.

Die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur (Abbildung 15) entsprach nicht der massenspektroskopisch detektierten Verbindung [CpCo(tazdt-2-(TMS)C₂H₄)], stattdessen wurde die Verbindung als Dimer [CpCo(tazdt-2-(TMS)C₂H₄)]₂ (**20c**)₂ auskristallisiert. Im Gegensatz zum 16-Valenzelektronen-Monomer besitzt das Dimer 18-Valenzelektronen und eine daraus resultierende erhöhte Stabilität. Neben der κ^2 -S,S-Koordination der Dithiolat-Einheit bindet eine zusätzliche Dithiolat-Einheit über ein η^2 -Schwefelatom an das Metallzentrum, wobei die Bindungslängen der drei Co-S-Bindungen zwischen 2.269(1) Å und 2.278(2) Å liegen. Die Co-S-Bindungen sind somit länger als der Kovalenzradius einer Co-S-Einfachbindung (2.14 Å) oder von Co^{III}-Dithiolat-Komplexen aus der Literatur (2.1090(12) Å bis 2.1316(5) Å).^[99,105] Die leichte Verlängerung der Co-S-Bindungen liegt an einem geringeren π -Donor-Effekt der Dimer-Dithiolat-Einheit in (**20c**)₂. *Nomura et al.* konnten diesen π -Donor-Effekt durch Untersuchungen des kristallisierten Monomers [CpCo(bdt)] und des Dimers [CpCo(Cl₃bdt)]₂ bestätigen.^[106] Aufgrund der Bindungslängen von 1.380(8) Å (C1-C2) und 1.718(5) Å bzw. 1.751(7) Å (C1-S1 bzw. C2-S2) liegt analog zu den Verbindungen **16** bis **19** eine Dithiolat-Einheiten vor.

Tabelle 8. Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel von der Verbindung (**20c**)₂ im Vergleich zu literaturbekannten Co^{III}-Dithiolat-Dimeren.

[Å] / [°]	(20c) ₂	[CpCo(bdt)] ₂ ^[107]	[CpCo(Cl ₃ bdt)] ₂ ^[106]
C1-C2	1.380(8)	-	1.384(18)
C1-S1/ C2-S2	1.718(5)/ 1.751(7)	1.757(4)/ 1.783(3)	1.734(11)/ 1.765(11)
M-S1/ M-S2/ M-S2*	2.278(2)/ 2.271(1)/ 2.269(1)	2.246(1)/ 2.230(1)/ 2.272(1)	2.211(2)/ 2.214(3)/ 2.270(3)
Co1-Co1*	3.3044(9)	3.2893(4)	3.212(2)
S1-Co1-S2/ S2-Co1-S2*/ S2*-Co1-S1	93.81(5)/ 86.32(5)/ 90.88(5)	89.73(4)/ 90.31(4)/ 86.09(4)	89.61(12)/ 86.38(12)/ 88.40(10)
S1-Co1-CNT/ S2-Co1-CNT/ S2*-Co1-CNT	122.2/ 127.07/ 125.85	123.4(1)/ 126.9(1)/ 128.3(1)	124.54/ 126.01/ 129.13
τ	0.76	0.74	0.73
S1-C1-C2-S2	-0.8(7)	-	-7(1)

Mit den sich aufspannenden S-Co-S-Bindungswinkeln zwischen 86.32(5) ° und 93.81(5) ° und einem S-Co-CNT-Bindungswinkel (CNT = Zentroid im η⁵-C₅H₅-Ring) zwischen 122.2 ° und 127.07 ° kann die Koordinationsgeometrie um das Co^{III}-Zentrum annähernd mit einem Tetraeder verglichen werden. Dies legt auch der Geometrie-Index (τ-Parameter) von τ = 0.76 (τ = 1 entspricht einem Tetraeder) nahe.^[100,108] Es ergibt sich ein Co1-Co1*-Abstand von 3.3044(9) Å, der über dem Erwartungswert von 2.22 Å für eine direkte Kobalt-Kobalt-Bindung liegt.^[99]



Schema 18. Dimerisierungsgleichgewicht der Cobalt-Komplexe **20a-c**.

Um genauere Aussagen über die Dimerisierung der Co^{III}-Verbindungen **20a-c** treffen zu können, wurden die Co^{III}-Verbindungen mittels Zyklovoltammetrie, UV/Vis- und NMR-Spektroskopie untersucht. In der UV/Vis-Spektroskopie können neben wichtige Aussagen

über elektronische Anregungen erste Aussagen zu dem Gleichgewicht der Dimerisierung getroffen werden (Schema 18).

Durch die Veränderung der jeweiligen Messtemperaturen auf 0 °C bis 40 °C (in 10 Grad-Schritten) zeigte sich anhand der Zu- und Abnahme der Absorptionsbanden, dass das chemische Gleichgewicht zwischen dem Monomer und dem Dimer temperaturabhängig ist. Um die identifizierten Absorptionsbanden (Abbildung 17, Anhang S66) zuordnen zu können, wurde neben der temperaturabhängigen UV/Vis-Spektroskopie auch ein UV/Vis-Spektrum des Festkörpers der untersuchten Verbindungen (**20a-c**)₂ in Reflexion aufgenommen (Abbildung 16), da die Molekülstruktur im Festkörper zweifelsfrei ein Dimer ist. In der Festkörper-UV/Vis-Spektroskopie werden zwei wesentliche Absorptionsbanden bei 350 nm und 510 nm identifiziert (Abbildung 16). Mit einer geringen lösungsmittelabhängigen Abweichung von 20 nm zu den Absorptionsbanden bei 365 nm und 485 nm in der lösungsmittelabhängigen UV/Vis-Spektroskopie können die Absorptionsbanden dem Dimer zugeordnet werden. Dies spiegelt sich auch im Temperaturverlauf wieder.

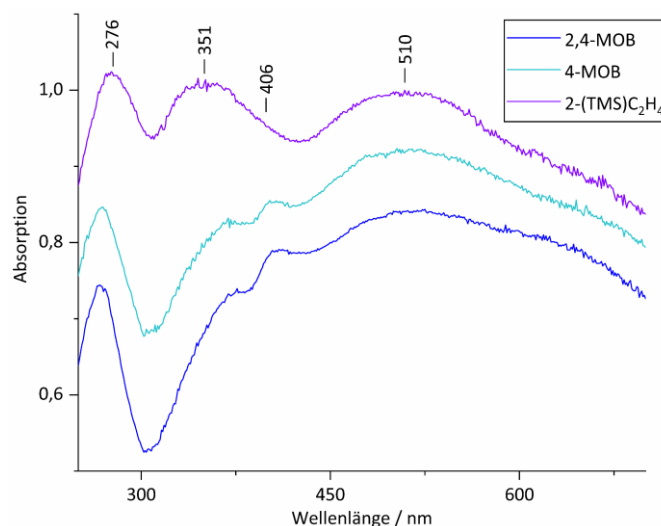


Abbildung 16. Festkörper-UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen (**20a**)₂ (4-MOB, hellblau), (**20b**)₂ (2,4-MOB, dunkelblau) und (**20c**)₂ (2-(TMS)C₂H₄, violett).

Unter Temperaturniedrigung steigen die Intensitäten der Dimer-Absorptionsbanden (365 nm und 485 nm), während die Absorptionsbanden bei 620 nm und 815 nm durch eine Temperaturerhöhung an Intensität zugewinnen.^[107,109] Aufgrund des entropischen Effekts führt die Temperaturerhöhung zu einer Verschiebung des Monomer-Dimer-Gleichgewichts zugunsten des Monomers. Die Konzentration des Monomers nimmt bei erhöhten

Temperaturen zu, wodurch die Absorptionsbanden bei 620 nm und 815 nm dem Monomer zugeordnet werden können. Neben Untersuchungen bei unterschiedlichen Messtemperaturen wurde eine Beeinflussung des Monomer-Dimer-Gleichgewichtes bei unterschiedlichen Konzentrationen beobachtet (Abbildung 17 und Anhang S67).

Literaturbekannte [CpCo(dithiolat)]-Komplexe besitzen im Bereich von 550 nm bis 600 nm analoge Absorptionsbanden.^[51,106,110,111] Die beobachteten Absorptionsbanden in der Verbindung **20c** liegen im Vergleich mit dem Komplex [CpCo(bdt)] ($\lambda = 566$ nm) um etwa 1500 cm^{-1} zu bathochromen Wellenlängen verschoben vor.^[112] Der Grund für diese deutliche Abweichung liegt in dem stärkeren Dithiolat-Charakter des 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Liganden im Vergleich zum Benzol-1,2-dithiolat, welches durch eine passendere Elektronegativität eine stärkere Konjugation zum aromatischen System zeigt. Die Anregung im Monomer ergibt sich im Wesentlichen aus einem *Ligand-Metal-Charge-Transfer* (LMCT) der π -Dithiolat-Einheit in das Co^{III} -Zentrum.^[113] Auch in anderen halbsandwichartigen Komplexen mit einem Cobaltdithiolen kann ein entsprechender LMCT beobachtet werden.^[114]

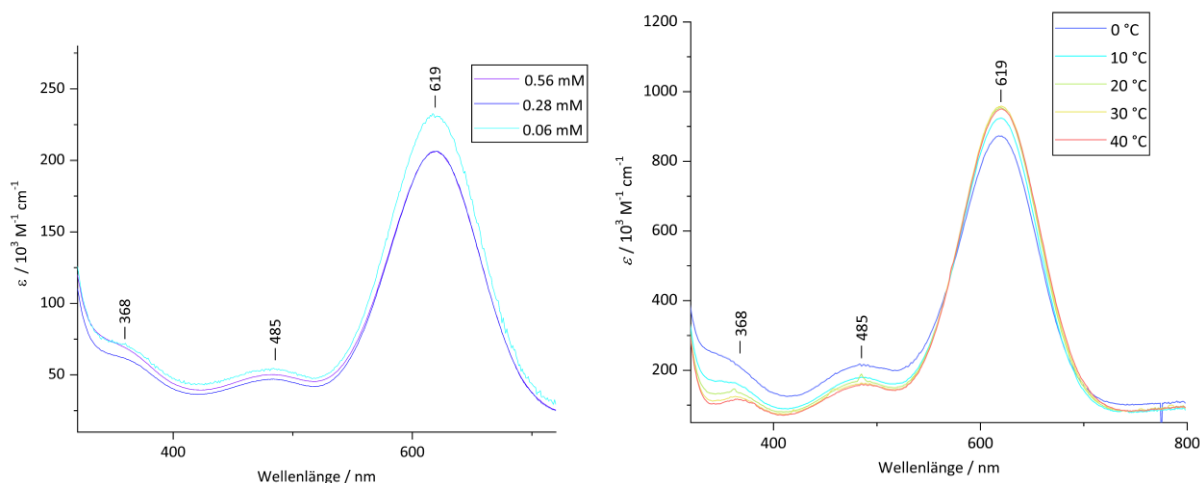


Abbildung 17. Konzentrationsabhängige (oben) und temperaturabhängige (unten) UV/Vis-Spektren der Verbindungen **20c** (in CH_2Cl_2).

Im Vergleich zur UV/Vis-Spektroskopie zeigen Untersuchungen mittels der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie intensitätsstarke Signale des Dimers (0.16 ppm, 1.42 ppm, 4.35 ppm und 4.79 ppm), während die Signale des Monomers (0.06 ppm und 5.48 ppm) deutlich geringere Intensitäten aufweisen (Abbildung 18).

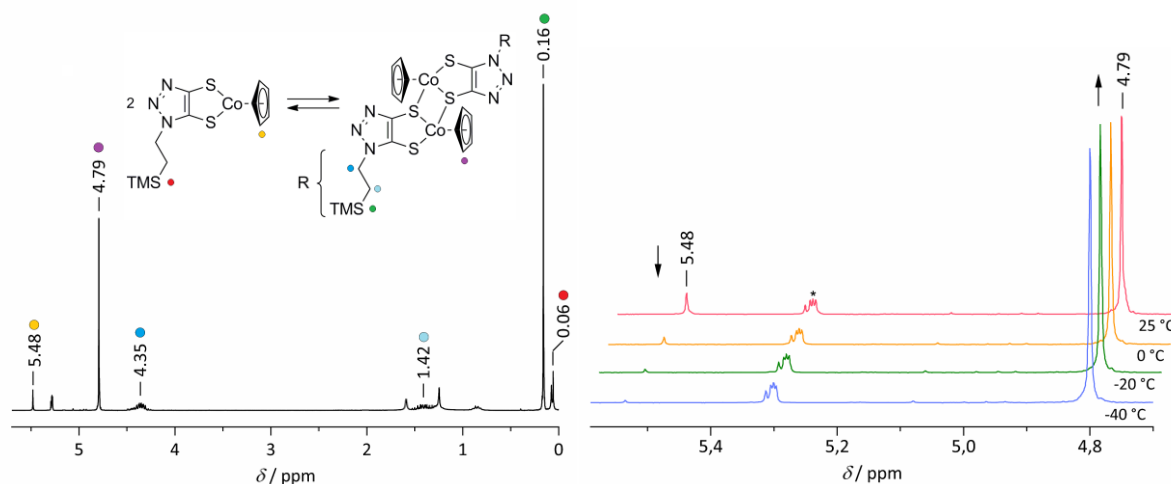


Abbildung 18. ^1H -NMR-Spektroskopie der Verbindung $(20\text{c})_2$ ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (*)) zur Untersuchung des Monomer-Dimer-Gleichgewichtes bei Raumtemperatur (oben) und bei weiteren unterschiedlichen Temperaturen (unten, 25 °C, 0 °C, -20 °C und -40 °C).

Der wesentliche Faktor für die gegenteilige Beobachtung im Bezug zur UV/Vis-Spektroskopie liegt in den unterschiedlichen Messkonzentrationen, die in der NMR-Spektroskopie bei 49.2 mM und in der UV/Vis-Spektroskopie bei 0.6 mM liegen und somit die Beobachtungen aus den konzentrationsabhängigen Untersuchungen mittels UV/Vis-Spektroskopie stützten (Abbildung 17). Bei erhöhter Konzentration überwiegt das Dimer während bei geringeren Konzentrationen das Monomer dominiert. Auch die entsprechenden NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei niedrigeren Messtemperaturen (25 °C, 0 °C, -20 °C und -40 °C) zeigen analog zur UV/Vis-Spektroskopie eine Zunahme der Dimer-Signalintensitäten bzw. Konzentrationen bei niedrigeren Messtemperaturen.

Aus dem Verhältnis der Signalintensitäten (M:D-Verhältnis) lässt sich unter Kenntnis der Gesamtkonzentration die Dimerisierungskonstante (K_{Dim}) bestimmen. K_{Dim} ist in der Formel 1 aus der Konzentration des Monomers [M] und des Dimers [D] definiert.

$$K_{\text{Dim}} = \frac{[\text{D}]}{[\text{M}]^2} \quad (1)$$

Aufgrund der direkten Proportionalität des ^1H -NMR-Flächenintegrals der Cp-Signale bei 5.48 ppm (Monomer) und 4.79 ppm (Dimer) zur Konzentration, können aus den Protonenintegralen die Konzentrationen bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt werden (Tabelle 9).

Tabelle 9. Auflistung der Parameter zur Bestimmung der Dimerisierungskonstante von **20c**.

T	M:D-Verhältnis	[M]	[D]	K_{Dim}
25 °C	1:4.9	8.4 mM	20.4 mM	290 M ⁻¹
0 °C	1:16.0	2.9 mM	23.2 mM	2770 M ⁻¹
-20 °C	1:40.7	1.2 mM	24.0 mM	17000 M ⁻¹
-40 °C	1:75.8	0.6 mM	24.3 mM	59000 M ⁻¹
-50 °C	1:116.3	0.4 mM	24.4 mM	138000 M ⁻¹

Aus den bestimmten Monomer- und Dimerkonzentrationen ergeben sich Dimerisierungskonstanten zwischen 290 M⁻¹ bei 25 °C und 59000 M⁻¹ bei einer Messtemperatur von -40 °C. Bei tiefen Temperaturen liegt das Monomer-Dimer-Gleichgewicht zugunsten des Dimers verschoben vor.

Durch das Auftragen des natürlichen Logarithmus der Dimerisierungskonstante gegen 1/T konnte eine *Van't Hoff*-Gleichung als Gerade aufgetragen werden, mit der für das Monomer-Dimer-Gleichgewicht der Verbindung **20c** eine Dissoziationsenthalpie von $\Delta H = 44.5$ kJ/mol und eine Dissoziationsentropie von $\Delta S = 98.7$ J/mol · K bestimmt wurde (Abbildung 19).

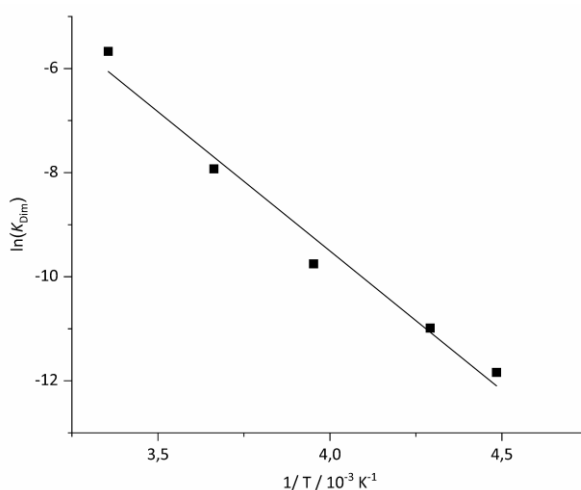


Abbildung 19. Darstellung der *Van't-Hoff*-Gleichung aus den Dimerisierungskonstanten des Monomer-Dimer-Gleichgewichtes der Verbindung **20c**.

Im Vergleich zu dem 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat konnten *Miller et al.* für die Verbindung [CpCo(bdt)] mittels dynamischer Differenzkalorimetrie eine Dissoziationsenthalpie von $\Delta H = 18.9$ kJ/mol bestimmen, die mit einer Differenz von etwa $\Delta H \approx 25.5$ kJ/mol geringer als im 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat ausfällt.^[107] Zusätzlich zu den Beobachtungen mittels UV/Vis-

Spektroskopie spricht diese Differenz in der Dissoziationsenthalpie für einen stärkeren Dithiolat-Charakter im 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat als im Benzol-1,2-dithiolat.^[109]

Zusätzlich zur UV/Vis- und NMR-Spektroskopie wurde eine Zyklovoltammetrie von der Verbindung **20c** in CH₂Cl₂ mit 0.3 M TBAPF₆ als Leitsalz durchgeführt (Abbildung 20). Aufgrund der vorliegenden Konzentration von 39.4 mM lag in der Zyklovoltammetrie die Dimer-Spezies der Verbindung (**20c**)₂ vor.

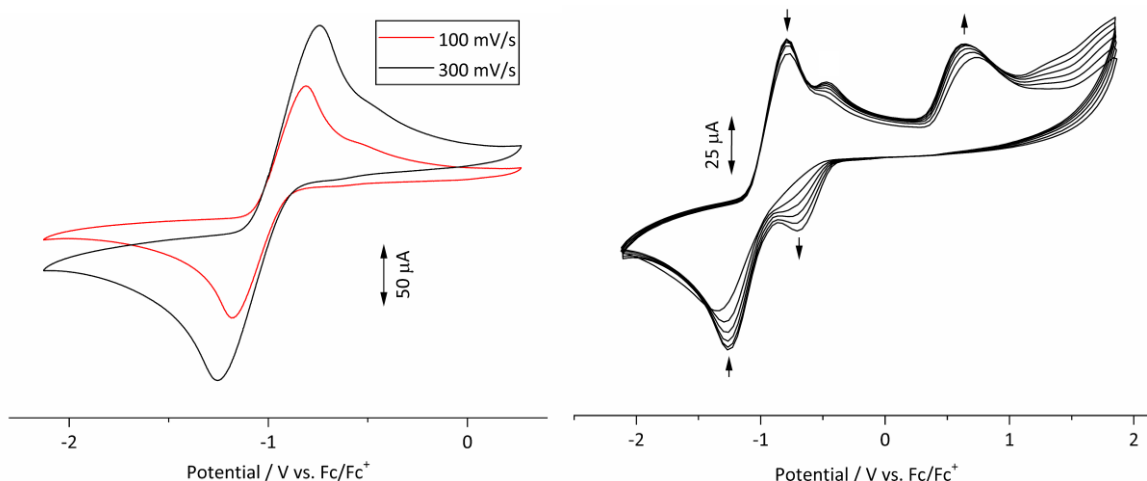
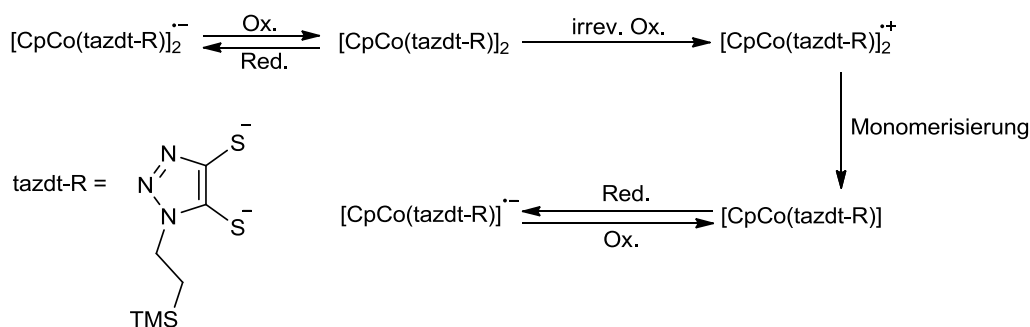


Abbildung 20. Untersuchung der Verbindung (**20c**)₂ in CH₂Cl₂ mittels Zyklovoltammetrie (0.3 M TBAPF₆).

Aus dem Zyklovoltammogramm der Verbindung (**20c**)₂ kann bei $E_{1/2} = -0.99$ V die quasi-reversible Reduktion Co^{III/II} im Dimer identifiziert werden (Abbildung 20).^[113,115] Literaturbekannte CpCo-Dithiolat-Verbindungen zeigen entsprechende Reduktionen im Bereich zwischen -0.67 V und -1.33 V.^[106,110,111,115-117] Aufgrund der ansteigenden Peakdifferenz von 370 mV zu 520 mV bei den Scanraten von 100 mV/s zu 300 mV/s ist von einem schwach gekoppelten Zwei-Elektronen-Prozess im Dimer (**20c**)₂ auszugehen. Zusätzlich zu dem Redoxpaar des Dimers kann bei einem Potential zwischen 0.63 V und 0.74 V eine irreversible Oxidation der vorherrschenden Dimer-Spezies beobachtet werden, die zur Freisetzung des Dimers zum Monomer führt. Im Vergleich mit der Literatur wird zwischen 0.33 V und 1.01 V eine irrev. Oxidation der dominierenden Monomer-Spezies identifiziert.^[50,51,106,110,111,115-119]



Schema 19. Beobachteter Redoxprozess der Verbindung **(20c)₂**.

Mit der Freisetzung zum Monomer (Schema 19) ist im Vergleich zum $\text{Co}^{\text{III/II}}$ -Redoxpaar des Dimers bei einem leicht höheren Potential ($E_{1/2} \approx 0.58 \text{ V}$) ein zweites reversibles Signal zu beobachten, welches dem $\text{Co}^{\text{III/II}}$ -Redoxpaar des Monomers zugeordnet wird. Durch das Vorliegen eines 16 Valenzelektronenkomplexes wird die Monomer-Spezies bei einem höheren Potential oxidiert und reduziert, weswegen bei etwa -0.58 V die reversible Reduktion $\text{Co}^{\text{III/II}}$ des Monomers erfolgt.

Tabelle 10. Auflistung der Redoxprozesse unterschiedlicher CpCo-Dithiolat-Komplexen.

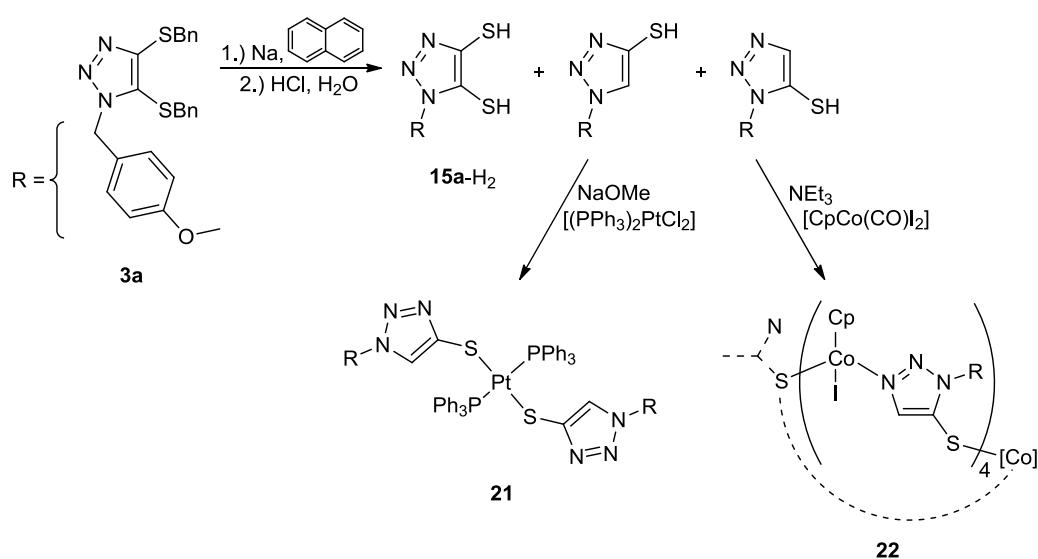
[V]	1. Ox. [V]	1. Red. [V]	2. Red. [V]
(20c)₂	0.63 bis 0.74 (irrev.)	-0.71 (rev.)	-1.03 bis -1.08 (rev.)
$[\text{CpCo}(\text{dddt})]^{[116]}$	0.33 (irrev.)	-0.07 (irrev.)	-1.25 (rev.)
$[\text{CpCo}(\text{dmid})]^{[116]}$	0.54 (irrev.)	0.36 (irrev.)	-1.03 (rev.)
$[\text{CpCo}(\text{oxddt})]^{[118]}$	0.58 (irrev.)	0.00 (irrev.)	-1.24 (rev.)
$[\text{CpCo}(\text{bdtodt})]^{[111]}$	0.62 (irrev.)	0.10 (irrev.)	-0.97 (rev.)
$[\text{CpCo}(\text{Cl}_3\text{bdt})]^{[106]}$	0.74 (irrev.)	0.29 (irrev.)	-0.89 (rev.)

Nomura et al. beschrieben Redoxprozesse an den Verbindungen $[\text{CpCo}(\text{dddt})]$ (dddt = 5,6-dihydro-1,4-dithiin-2,3-dithiolat) und $[\text{CpCo}(\text{dmid})]$ (dmid = 1,3-Dithiol-2-one-4,5-dithiolat), wobei in den Messungen mittels Zyklovoltammetrie primär die Monomer-Spezies vorlag.^[116] Auch andere literaturbekannte CpCo-Dithiolat-Komplexe wurden mittels Zyklovoltammetrie untersucht (einige sind in der Tabelle 10 aufgeführt).^[106,111,118,119]

2.3.4 Charakterisierung von Nebenprodukten aus der reduktiven Entfernung der Benzylgruppen

Wie schon an den Syntheseausbeuten der koordinierten 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiole (**15a-c**)-H₂ (zwischen 28 % und 76 %, bezogen auf das Rohprodukt) zu erkennen ist, treten während der reduktiven Entfernung der Benzylschutzgruppen unter den beschriebenen Bedingungen Nebenreaktionen ein. Die Schutzgruppe am Stickstoff übt keinen Einfluss auf die reduktive Schutzgruppenentfernung aus, da auch durch den Wechsel der Schutzgruppen am Stickstoff keine Steigerung der Ausbeute beobachtet wurde.^[60,61] Bislang wurden durch *Schallenberg* keine detaillierteren Untersuchungen zu möglichen Nebenreaktionen durchgeführt.

Im Rahmen der Synthese der Dithiol-Verbindung **15a**-H₂ und sich anschließender Koordinationsversuche gelang die Isolierung und Charakterisierung unerwarteter Nebenprodukte, die sich auf Nebenreaktionen bei der reduktiven Entfernung der Benzylgruppen zurückführen ließen. So konnten bei der Umsetzung des Produktgemisches von (**15a**)²⁻ nach erfolgter Deprotonierung mit dem Präkursor [(PPh₃)₂PtCl₂] zwei Produkte isoliert werden. Neben der gewünschten Koordination über die Dithiolat-Einheit zum Hauptprodukt **19a** wurde die Koordination eines einzelnen Thiolat-Zentrums an der 4-Position des 1*H*-1,2,3-Triazols beobachtet (Schema 20).



Schema 20. Mögliche Nebenreaktionen durch die reduktive Entfernung der Benzylschutzgruppen an der Dithiolat-Einheit.

In der Umsetzung des selbigen Produktgemisches von (**15a**)²⁻ mit dem Präkursor [CpCo(CO)I₂] konnte neben dem Hauptprodukt **20a** eine zusätzliche Verbindung isoliert werden, bei der die Koordination über das einzelne Thiolat-Zentrum an der 5-Position des 1*H*-1,2,3-Triazols vorliegt (Schema 20).

Röntgenstrukturanalysen der kristallisierten Nebenprodukte **21** und **22** verdeutlichen, dass die jeweils benachbarte Kohlenstoffposition im 1*H*-1,2,3-Triazol (5-Position in der Verbindung **21**, 4-Position in der Verbindung **22**) nicht substituiert vorliegt (Abbildung 21). Der entsprechende Benzylsulfanyl-Substituent wurde während der reduktiven Schutzgruppenentfernung vollständig entfernt. So ist nicht von einer einseitigen Entfernung der Benzylschutzgruppe an der Dithiolen-Einheit zu einem 1*H*-1,2,3-Triazol-4-benzylsulfanyl-5-thiol auszugehen, wie es *Schallenberg* in seiner Dissertation postulierte.^[60]

Neben dem Pt^{II}-Hauptprodukt **19a** konnte der Pt^{II}-Komplex **21** chromatographisch isoliert und kristallisiert werden. In der Molekülstruktur der Verbindung **21** liegt ein quadratisch-planarer Komplex vor, in dem zwei 1*H*-1,2,3-Triazol-Liganden in *trans*-Stellung zueinanderstehen (Abbildung 21). Im Vergleich mit dem Dithiolat-Komplex **19a** (Tabelle 6) wird in der Monothiolat-Verbindung **21** eine kürzere Pt-S-Bindung mit einem Pt1-S1-Abstand von 2.3274(7) Å gefunden, der mit einem ausbleibenden *trans*-Effekt zum Phosphan zu erklären ist, während eine längere Pt1-P1-Bindung mit 2.3220(8) Å im Vergleich zur Verbindung **19a** (Pt-P mit 2.2853(7) Å bzw. 2.2944(7) Å) vorliegt.

Zudem zeigt sich in der räumlichen Anordnung des 1*H*-1,2,3-Triazols-4-thiolat-Liganden ein deutlicher Unterschied zum vergleichbaren Dithiolat-Komplex **19a**. Während durch die chelatartige Koordination der Dithiolat-Einheit eine Planarität zwischen dem Pt^{II}-Zentrum und dem 1*H*-1,2,3-Triazol-Ring erzwungen wurde (S2-S2-Pt1-P2 mit 177.76(3) °), liegt bei der Verbindung **21** keine planare Struktur vor. Stattdessen ragt der Heterocyclus mit einem Torsionswinkel von 61.45 ° aus der Ebene heraus, wobei der 1*H*-1,2,3-Triazol-Ring über π - π -Wechselwirkungen zu einem Phenyl-Substituenten des Triphenylphosphan-Liganden stabilisiert wird.

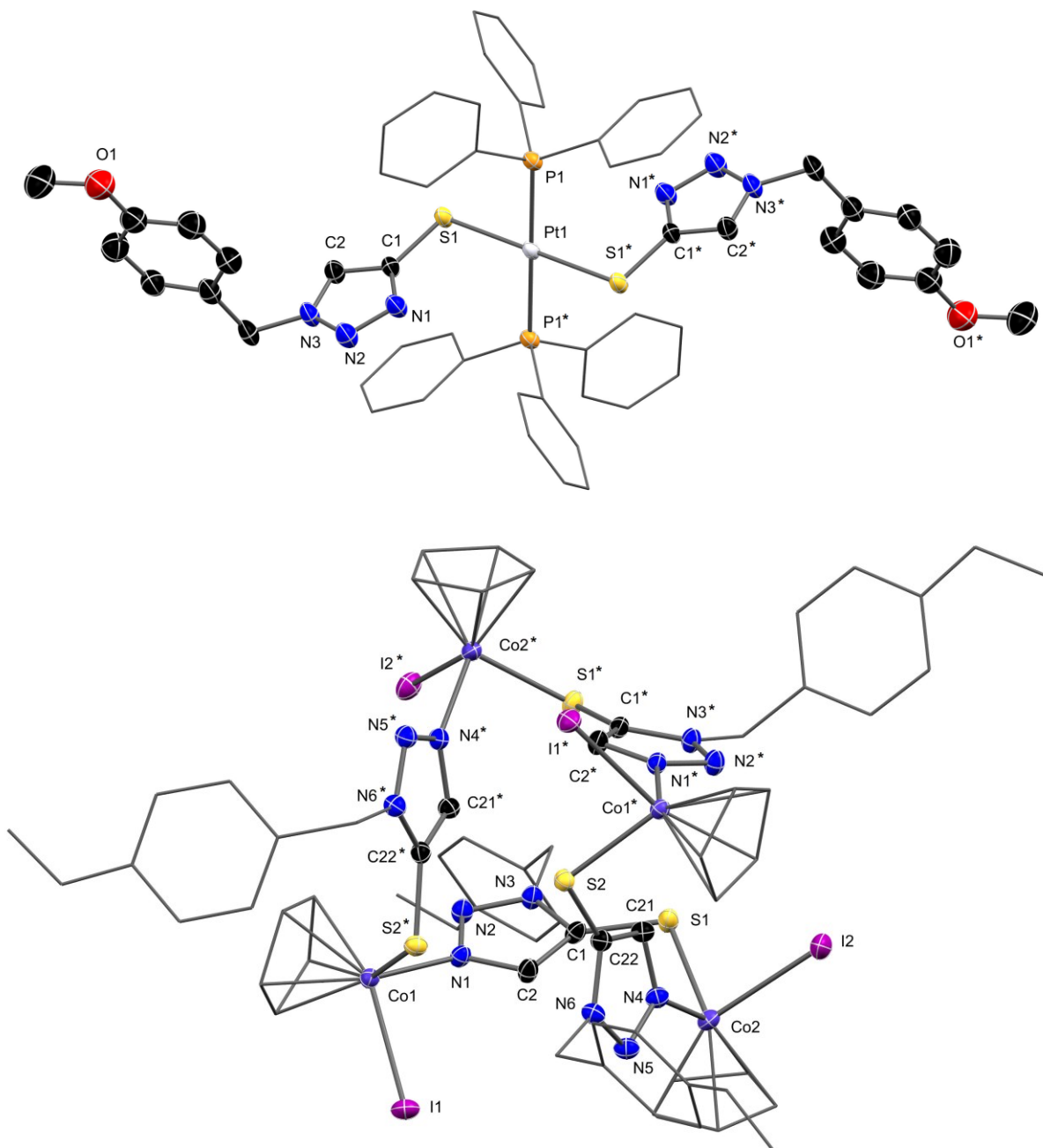


Abbildung 21. Molekülstrukturen der isolierten Nebenprodukte **21** (oben) und **22** (unten) im jeweiligen Einkristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungselipsoiden. Phenylsubstituenten, Cyclopentadienyl und 4-Methoxybenzylsubstituenten wurden als wireframe abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle entfernt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 11 aufgelistet.

Neben der Verbindung **21** wurde die Verbindung **22** kristallisiert (Abbildung 21). Durch die Molekülstruktur der Verbindung **22** wird ersichtlich, dass eine Koordination der Monothiolat-Einheit an der 5-Position des 1*H*-1,2,3-Triazols zum Co^{III}-Zentrum zustande kommt (Abbildung 21). Zusätzlich zur Thiolat-Koordination ergibt sich eine Stickstoff-Koordination aus dem 1*H*-

1,2,3-Triazol-Ring mit dem Co^{III}-Zentrum. Aus diesem Koordinationsmuster bildet sich ein Makrocyclus aus vier Co^{III}-Zentren und vier Einheiten 1*H*-1,2,3-Triazol-5-thiolat. Zur Stabilisierung des Co^{III}-Zentrums liegt zusätzlich ein koordiniertes Iodid vor, sodass analog zur Verbindung (**20c**)₂ ein 18-Valenzelektronenkomplex entsteht. Aufgrund der Koordination zum Stickstoff als auch zum Thiolat entstehen an den Co^{III}-Zentren tetraederartige Geometrien von $\tau = 0.96$ und $\tau = 1.00$.^[108]

Zwischen den Co^{III}-Zentren liegt ein Abstand von 6.3547(7) Å bis 8.1679(9) Å vor, der aufgrund der Größe des Makrocycluses deutlich länger ist als die Kobalt-Kobalt-Distanz im Co^{III}-Dimer (**20c**)₂ (Co-Co mit 3.3055(9) Å).

Tabelle 11. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **21** und **22**.

[Å] / [°]	21	[(phen)Pd(tazmt) ₂] ^[72]	22
C-C	1.379(4)	1.377(4)	1.379(2)/1.379(3)
C-S	1.747(3)	1.733(3)	1.739(2)/1.739(2)
M-S	2.3274(7)	2.2861(8)	2.2601(7)/2.2721(6)
M-N	-	-	1.956(2)/1.956(2)
Co-Co	-	-	6.3547(7)/ 6.3762(7)/ 7.8774(7)/ 8.1679(9)

tazmt = 1-(4-Methoxybenzyl)-4-(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol-5-thiolat

Analog zu den vorherigen Verbindungen können die Monothiolat-Einheiten der Verbindungen **21** und **22** zwischen einer Thioketo- und einer Thiolat-Struktur eingeordnet werden. Die C-S-Bindungen liegen mit 1.747(3) Å (**21**) und 1.739(2) Å (**22**) bzw. die C-C-Bindungen liegen mit 1.379(4) Å (**21**) und 1.379(3) Å (**22**) tendenziell als Thiolat (C=C mit 1.30 – 1.36 Å und C-S mit 1.71 – 1.75 Å) und nicht als Thioketon (C-C mit 1.43 – 1.48 Å und C=S mit 1.67 – 1.68 Å) vor.^[120] Auch in der Literatur wird ein entsprechendes Verhalten beschrieben. So stellten *Lobana et al.* in ihren kristallographischen Untersuchungen der Komplex-Verbindung [(PPh₃)₂Pt(SPh)₂] eine C-S-Bindungslänge von 1.739(6) Å und eine angrenzende C-C-Bindungslänge von 1.416(9) Å fest, die einer Thiolat-Einheit entspricht.^[121]

Die Co-S-Bindungen des Komplexes **22** liegen bei 2.2601(7) Å bzw. 2.2721(6) Å und stimmen mit den Co-S-Bindungen des Co^{III}-Dimers (**20c**)₂ (Tabelle 8) überein. Dagegen besitzt die koordinative Bindung zwischen dem Co^{III}-Zentrum und dem N des 1*H*-1,2,3-Triazol-Ringes (Co-N) eine Bindungslänge von 1.956(2) Å, die im Vergleich zur tetraedrisch elektronenreicheren

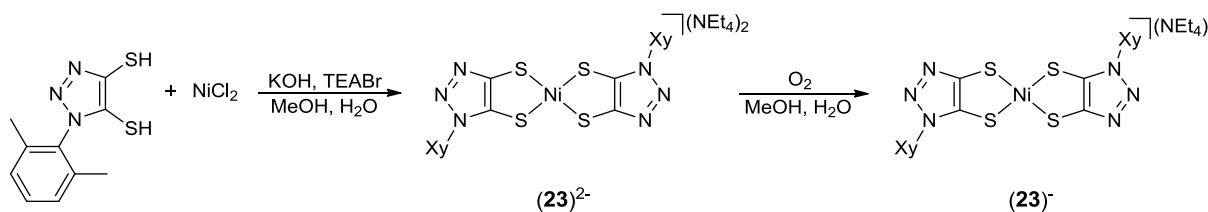
Co^{II}-Verbindung [CoCl₃(BTA-H)] · (BTA-H₂)⁺ (BTA-H = Benzotriazol) (Co-N: 2.0167(19) – 2.028(3) Å) kürzer vorliegt.^[122,123]

Um dennoch die beobachteten Nebenreaktionen zu vermeiden und lediglich Koordinationen über die Dithiolat-Einheit zu erhalten, konnte *Fokken* im Rahmen seiner Masterarbeit Versuche zur Verbesserung der Ausbeuten des Dithiols durchführen.^[124] Es konnte gezeigt werden, dass die Verringerung der Lösungsmittelkonzentration bei einem gleichzeitigen Überschuss an Natrium und Naphthalin eine deutliche Steigerung der Reaktivität hervorruft. Bei diesen Untersuchungen konnte allerdings kein reines Produkt isoliert werden. Es wurde ein Produktgemisch des Dithiolats (**15b**)²⁻ und eines unbekanntes Produktes erhalten.

2.3.5 Aufbau und Charakterisierung eines homoleptischen Komplexes

Nachdem im Kapitel 2.3.2 gezeigt wurde, dass Koordinationen über die Dithiolat-Einheit erfolgen können, sollte ein homoleptischer Komplex aufgebaut und analytisch charakterisiert werden. *Schallenberg* zeigte, dass eine Biskoordination in der homoleptischen Koordinationsverbindung (Et₄N)₂[Ni(tazdt-Xy)₂] (Xy = 2,6-Dimethylphenyl) möglich ist.^[60] Aufgrund der zweifach negativen Ladung der Komplexverbindung (**23**)²⁻ liegen zwei Äquivalente Tetraethylammonium als Gegenanion vor. Neben einer Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse wurde der homoleptische Komplex (**23**)²⁻ mittels NMR-Spektroskopie und Zyklovoltammetrie analysiert.

Um Aussagen zu einem möglichen *non-innocence* Charakter des 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolats in einer homoleptischen Koordinationsverbindung zu gewinnen, wurden Untersuchungen zu den Oxidationszuständen und deren elektronische Situation an der Dithiolat-Einheit der Verbindung (Et₄N)₂[Ni(tazdt-Xy)₂] (**23**)²⁻ vorgenommen. Die Synthese der Verbindung (**23**)²⁻ erfolgte in Anlehnung an eine Synthesvorschrift von *Schallenberg*, in der das 1-(2,6-Dimethylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiol deprotoniert, mit NiCl₂ und darauffolgend mit Et₄NBr umgesetzt wurde (Schema 21).^[61] Der homoleptische Komplex (**23**)²⁻ wurde in guten Ausbeuten als brauner und luftempfindlicher Feststoff isoliert.



Schema 21. Synthese des Dianions $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ni}(\text{tazdt-Xy})_2]$ $(\mathbf{23})^{2-}$, ausgehend vom literaturbekannten 1-(2,6-Phenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiol und anschließende Oxidation zum Monoanion $(\text{NEt}_4)[\text{Ni}(\text{tazdt-Xy})_2]$ $(\mathbf{23})^-$.

Zur Untersuchung der Reaktivität der Verbindung $(\mathbf{23})^{2-}$ mit molekularem Sauerstoff wurde das gelöste Produkt einige Tage bei offenem Kolben der Luft ausgesetzt. Nach kurzer Zeit konnte eine grüne Färbung der Lösung beobachtet werden, aus der grüne Kristalle isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden.

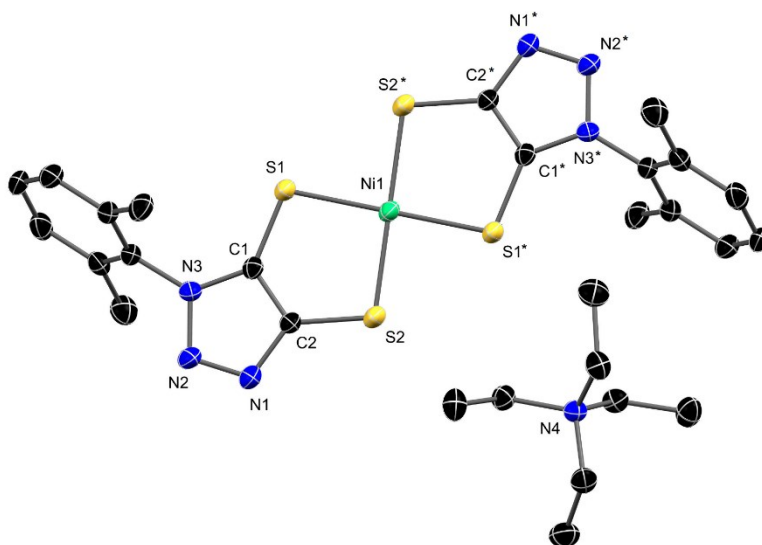


Abbildung 22. Molekülstruktur des Komplexes $(\mathbf{23})^-$ im Einkristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Aus Gründen der Übersicht wurden die Wasserstoffatome entfernt.

Die isolierte Verbindung $(\mathbf{23})^-$ kristallisierte in einem monoklinen System mit der Raumgruppe $C2/c$ und einem Äquivalent Et_4N^+ als Gegenion aus (Abbildung 22). Ähnlich des literaturbekannten Dianions $(\mathbf{23})^{2-}$ kann in der Verbindung $(\mathbf{23})^-$ keine Verzerrung am Ni^{II} -Zentrum beobachtet werden. Mit einem Geometrie-Index von $\tau = 1$ liegt eine ideal quadratisch-planare Koordination vor. Zudem stehen beide Dithiolat-Liganden co-planar zueinander. Bei der Betrachtung der C-C- und C-S-Bindungslängen ist der höhere Anteil des Dithiolat-Charakters zu beachten, der anstelle des Dithiolen-Charakters vorliegt, wie ein Vergleich mit strukturähnlichen Verbindungen bestätigt (Tabelle 12).

Tabelle 12. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **(23)⁻** im Vergleich mit literaturbekannten homoleptischen Bis(dithiolat)-Ni^{II}-Komplexen

	C-C [Å]	C-S [Å]	Ni-S [Å]	S-Ni-S [°]
(23)²⁻ [61]	1.370(4)	1.715(3)/ 1.751(3)	2.2132(6)/ 2.2139(7)	94.81(2)
(23)⁻	1.373(6)	1.715(4)/ 1.719(4)	2.1867(9)/ 2.1812(10)	94.70(4)
(AsPh ₄) ₂ [Ni(<i>t</i> -Bu ₂ bdt) ₂] ^[125]	1.401(3)	1.770(2)/ 1.755(2)	2.1750(8)/ 2.1715(9)	89.63(3)
(AsPh ₄)[Ni(<i>t</i> -Bu ₂ bdt) ₂] ^[125]	1.407(5)	1.752(4)/ 1.744(4)	2.1442(12)/ 2.1400(12)	90.98(4)
[Ni(<i>t</i> -Bu ₂ bdt) ₂] ^[125]	1.419(3)	1.731(2)/ 1.723(2)	2.1240(8)/ 2.1267(8)	91.57(3)
[Ni(Me ₂ C ₂ S ₂) ₂] ²⁻ [126]	1.337(7)	1.761(4)	2.179(4)	90.1(2)
[Ni(Me ₂ C ₂ S ₂) ₂] ⁻ [126]	1.342(6)	1.737(4)	2.143(1)	90.64(4)
[Ni(Me ₂ C ₂ S ₂) ₂] ^[126]	1.365(9)	1.714(1)	2.128(1)	91.35(6)

Im Vergleich zu dem Dianion **(23)²⁻** ist hervorzuheben, dass durch die eintretende Oxidation zum Monoanion **(23)⁻** lediglich marginale Veränderungen in der Bindungssituation der Dithiolat-Einheit zu beobachten sind. Mit einer C-C-Bindungslänge von 1.373(6) Å und einer C-S-Bindungslänge von 1.715(4) Å bzw. 1.719(4) Å stimmen die Bindungslängen weitgehend mit dem Dianion **(23)²⁻** überein (Tabelle 12).^[61] Auch im Vergleich mit dem zweifach-oxidierten homoleptischen Ni-Dithiolat-Komplex [Ni(Me₂C₂S₂)₂] {C-C mit 1.365(9) Å und C-S mit 1.714(1) Å} können keine wesentlichen Abweichungen festgestellt werden.^[126]

Dagegen werden die Ni-S-Bindungen mit 2.1867(9) Å und 2.1812(10) Å bestimmt und nehmen um etwa 1.3 % im Vergleich zu den Ni-S-Bindungslängen des Dianions **(23)²⁻** {2.2132(6) Å und 2.2139(7) Å} ab.^[61] Einen ähnlichen Trend identifizierten auch *Lim et al.* in einer Oxidationsreihe von den homoleptischen Dithiolat-Verbindungen [Ni(S₂C₂Me₂)₂]^{2-/-/0}, wo eine Verkürzung von 1.7 % der Ni-S-Bindungslängen zwischen [Ni(S₂C₂Me₂)₂]²⁻ und [Ni(S₂C₂Me₂)₂]⁻ bestimmt wurde.^[126] Im Vergleich mit den Ni-Bis(dithiolat)-Komplexen [Ni(*t*-Bu₂bdt)₂]⁻ {Ni-S mit 2.1442(12) Å und 2.1400(12) Å} und [Ni(Me₂C₂S₂)₂]⁻ {Ni-S mit 2.143(1) Å} ist die Ni-S-Bindung der Verbindung **(23)²⁻** signifikant länger.^[125,126] Der Grund liegt in den Innenwinkeln des 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolates, die mit 104.8(3) ° (C2-C1-N3) bis 109.5(3) ° (C1-C2-N1) einem typischen 5-Ring entsprechen und deutlich geringer ausfallen als in einem 6-Ring (mit einem Innenwinkel von über 120 °). Die geometrische Anordnung im 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat führt zu einer Aufweitung des C-C-S-Bindungswinkels {mit 121.1(3) ° bis 131.7(3) °} wodurch der Bisswinkel S1-Ni1-S2 (94.70(4) °) des Monoanions **(23)⁻** im Vergleich mit der

Literatur aufgespannter ist (Tabelle 12), während der Bindungswinkel (S1-Ni1-S2*) zwischen den benachbarten Dithiolaten mit $85.30(4)^\circ$ geringer ausfällt. Somit befinden sich die *inter-ligand* stehenden Schwefel-Atome des Monoanions (**23**)⁻ in einem Abstand von $2.9593(15) \text{ \AA}$ zueinander deutlich dichter als bei der *intra-ligand* Distanz zwischen S1-S2 mit $3.2125(15) \text{ \AA}$. Um Erkenntnisse über die Lokalisierung der Spindichte zu erlangen, wurde eine EPR-Spektroskopie durchgeführt (Abbildung 23). Die EPR-Spektroskopie verdeutlicht, ob die Oxidation an der Dithiolat-Einheit des Liganden oder am Nickelzentrum abläuft. Hierzu wurde eine geringe Probenmenge in CHCl_3 und DMF gelöst und bei einer Temperatur von 100 K untersucht.

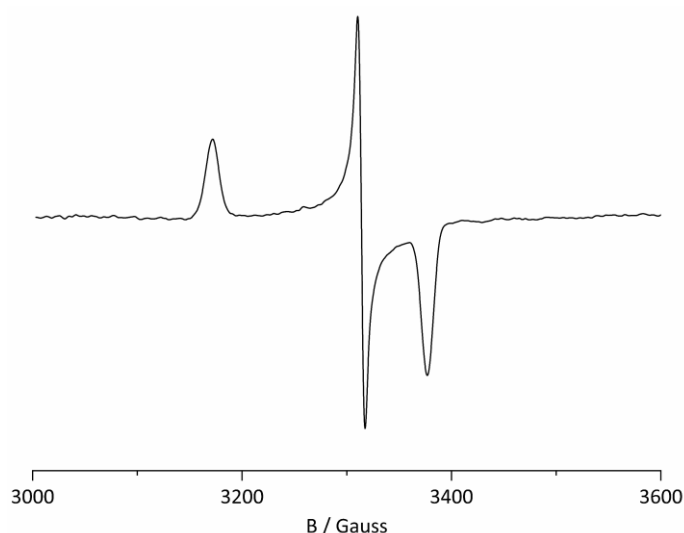


Abbildung 23. EPR-Spektrum der Verbindung (**23**)⁻ in gefrorenem CHCl_3/DMF .

Tabelle 13. Auflistung literaturbekannter g -Werte für Dithiolat-Komplexe im Vergleich mit den EPR-Parametern der Verbindung (**23**)⁻.

	g_1	g_2	g_3	Δg
$(\text{NEt}_4)[\text{Ni}(\text{tazdt-Xy})_2]$ (23) ⁻	2.137	2.045	2.006	0.131
$(\text{PPh}_4)[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}_2]$ ^[127]	2.13	2.04	2.00	0.13
$(\text{AsPh}_4)[\text{Ni}(t\text{-Bu}_2\text{bdt})_2]$ ^[125]	2.18	2.04	2.01	0.17
$(\text{NBu}_4)[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_2]$ ^[128]	2.122	2.041	1.999	0.123
$[\text{Ni}(\text{salen})(\text{DMF})_2](\text{ClO}_4)$ ^[129]	2.266	2.222	2.021	0.245
$[\text{Ni}(\text{tpm})(\text{py})(\kappa^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{CH}_2)](\text{BF}_4)$ ^[130]	2.23	2.22	2.01	0.22

Das Monoanion (**23**)⁻ zeigt in der EPR-Spektroskopie (Abbildung 23) ein rhombisches Signal mit g -Werten von $g_1 = 2.137$, $g_2 = 2.045$ und $g_3 = 2.006$. Die g -Wert-Anisotropie beträgt damit $\Delta g = 0.131$, welche mit vergleichbaren Werten in ethylenbasierenden Dithiolat-Komplexen

(PPh₄)[Ni{S₂C₂-(CO₂Me)₂}₂] ($\Delta g = 0.13$) und (NBu₄)[Ni(S₂C₂Ph₂)₂] ($\Delta g = 0.122$) in Beziehung stehen.^[127,128] Dagegen zeigt die Koordinationsverbindung (AsPh₄)[Ni(*t*-Bu₂bdt)₂] mit einem benzoldithiolat-basierenden Liganden ($\Delta g = 0.17$) eine leicht höhere Anisotropie der *g*-Werte.^[125] In Ni^{III}-Verbindungen mit härteren Donoren wie beispielsweise in den Verbindungen [Ni(salen)(DMF)₂](ClO₄) (salen = *N,N'*-Ethylenbis(salicylimin)) und [Ni(tpm)(py)(κ^2 -C₆H₄CMe₂CH₂)](BF₄) (tpm = tris(pyrazolyl)methan) werden mit $\Delta g = 0.245$ und $\Delta g = 0.22$ größere Werte gefunden.^[129,130] Durch den Vergleich des EPR-Spektrums des Monoanions (**23**)⁻ zu den Verbindungen von *Freire et al.* und *Roberts et al.* kann gefolgert werden, dass der Anteil des Nickels an der Oxidation in dem Dithiolat-Komplex geringer ist als in Komplexen mit aromatischen N-Liganden.^[129,130]

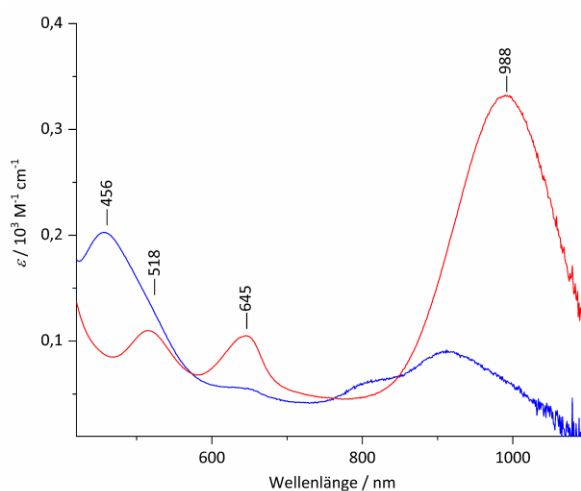


Abbildung 24. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen (**23**)⁻ (rot, MeOH) und (**23**)²⁻ (blau, MeOH).

Neben der EPR-Spektroskopie und der Röntgenstrukturanalyse wurde die elektronische Situation des Monoanions (**23**)⁻ mit der UV/Vis-Spektroskopie untersucht (Abbildung 24). Das Dianion (**23**)²⁻ zeigt mit 456 nm eine intensive Absorptionsbande im sichtbaren UV/Vis-Bereich, während im Monoanion (**23**)⁻ eine intensive Anregung bei 988 nm erfolgt. Aus *time-dependent* DFT-Rechnungen mit dem Dianion (**23**)²⁻ konnte gefolgert werden, dass ein *charge transfer* des Komplexzentrums (NiS₄) zum π^* -System der Schutzgruppe 2,6-Dimethylphenyl zugrunde liegt.^[61] Die elektronische Anregung bei 988 nm im Monoanion ist dagegen den Ergebnissen zur Folge einer intensiven *intervalence charge-transfer* Anregung aus dem SOMO-1- in das SOMO-Energieniveau des π -Systems im 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat zuzuordnen.^[61]

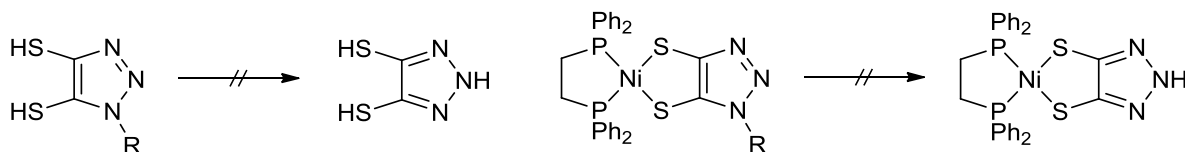
Mit den gesammelten Ergebnissen aus der Einkristallstrukturanalyse, der EPR- und der UV/Vis-Spektroskopie des homoleptischen Monoanions **23**⁻ konnte gezeigt werden, dass das Nickelzentrum lediglich einen geringen Beitrag am HOMO-Energieniveau des homoleptischen Komplexes besitzt. Die Oxidation im homoleptischen Komplex erfolgt überwiegend in der Dithiolat-Einheit, wodurch die Einordnung des 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolats im Komplex (**23**)^{2-/} dem *non-innocent* Konzept folgt.

2.3.6 Entfernung der Schutzgruppen am 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen

Um das 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat als Brückenligand zwischen mehreren Metallzentren einsetzen zu können, sollte neben der diskutierten Entfernung der Benzylschutzgruppen an der Sulfanyl-Einheit gleichzeitig die am Stickstoff orthogonale Schutzgruppe {4-Methoxybenzyl, 2,4-Dimethoxybenzyl oder 2-(Trimethylsilyl)ethyl} entfernt werden. In Experimenten ergab sich, dass die 4-Methoxybenzyl- (**3a**) und die 2,4-Dimethoxybenzyl-Schutzgruppe (**3b**) durch einen Überschuss an Trifluoressigsäure entfernt wurden, während die 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Schutzgruppe (**3c**) durch eine Fluorid-Quelle entfernt wird. Das Amin **H-14** wurde mit sehr guten Ausbeuten isoliert (Schema 15, Kapitel 2.3.1). In der Literatur ist an den Dithiol-Verbindungen (**15a-c**)-H₂ bisher keine Entfernung der Schutzgruppe am Stickstoff bekannt. In Anlehnung an die Amin-Synthese (Schema 15) wurden die Dithiol-Verbindungen **15a**-H₂ und **15c**-H₂ mit einem Überschuss an Trifluoressigsäure bzw. mit einer Fluorid-Quelle umgesetzt (Schema 22, links). Die Schutzgruppen wurden weder mit Trifluoressigsäure noch mit (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆] entfernt. Sowohl der Versuch einer Hydrierung (Pd(OH)₂/C in einer H₂-Atmosphäre) als auch der Einsatz unterschiedlicher Fluorid-Quellen (TBAF, KF, CsF) führten zu keiner Schutzgruppenentfernung.^[131] Problematisch bei der Entfernung der 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Schutzgruppe mit einer Fluorid-Quelle ist der hohe pK_B-Wert des Fluorid-Anions (10.83).^[132] Durch Kristallwasser in den Fluoridquellen ist es denkbar, dass Hydroxid-Ionen entstehen, die zu einer Deprotonierung der Dithiol-Einheit führen. Der Angriff des Fluorid-Ions bzw. HF₂-Ions am negativ geladenen 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat ist nicht begünstigt.

Eine alternative Möglichkeit zur Schutzgruppenentfernung am Stickstoff ist die Verwendung einer anderen Ausgangsverbindung. Aufgrund der zuvor beschriebenen Probleme des geschützten 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiols lag es nahe, anstelle des Dithiols ein koordiniertes

Dithiolat als Ausgangsverbindung einzusetzen. Das Metallzentrum fungiert als Schutzgruppe der Dithiolate.



Schema 22. Versuch der Schutzgruppenentfernung am Stickstoff ausgehend vom Dithiol und vom koordinierten Dithiolat. Reaktionsbedingungen sind in der Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14. Auflistung der Reaktionsbedingungen zur Entfernung der Schutzgruppe am Stickstoff ausgehend vom Dithiol (**15a,c**)-H₂ (linke Tabelle) und vom koordinierten Dithiolat **16a-c** (rechte Tabelle).

R	Reaktionsbedingungen	
4-MOB	TFA, Anisol, ΔT	-
	(NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆]	CH ₃ CN, H ₂ O, CH ₃ OH
	Pd(OH) ₂ /C, H ₂	THF
2-(TMS)C ₂ H ₄	F ⁻	THF

R	Reaktionsbedingungen	
4-MOB	TFA, Anisol, ΔT	-
2,4-MOB	TFA	CH ₂ Cl ₂
2-(TMS)C ₂ H ₄	F ⁻	THF

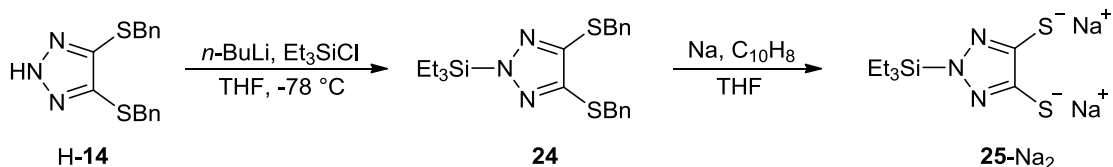
Die Bildung neutraler Komplexe in Analogie zu den neutralen Disulfiden **3a-c** begünstigt die anschließende Entfernung der Schutzgruppe am Stickstoff, sodass ausgehend vom koordinierten 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat polynukleare Komplexe zugänglich werden. Für entsprechende Versuche zur Entfernung der diskutierten Schutzgruppen wurden die Ni^{II}-Komplexe **16a-c** eingesetzt. Wie bereits bei der Amin-Synthese H-**14** wurden die Koordinationsverbindungen entweder mit Trifluoressigsäure oder mit einer Fluorid-Quelle umgesetzt (Schema 22, Tabelle 14). Nach der Aufreinigung der Reaktionslösungen konnte allerdings kein Produkt isoliert werden, stattdessen wurden die Edukte (**16a-c**) reisoliert. Der konkrete Grund für das Ausbleiben der Schutzgruppenentfernung im Komplex konnte bislang nicht geklärt werden. Aus diesem Grund galt es zu untersuchen, ob eine labilere orthogonale Schutzgruppe am Stickstoff eingeführt werden kann, deren Entfernung unter milderen Bedingungen möglich ist.

2.4 Synthese des ungeschützten Triazols und die Koordination zu mononuklearen Koordinationsverbindungen

In der Literatur dominieren Silyl-Substituenten als leicht entfernbare Schutzgruppen am Stickstoff. Silyl-Schutzgruppen erwiesen sich als besonders stabil gegenüber reduktiven Bedingungen, was bereits an der 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Schutzgruppe bestätigt wurde (Kapitel 2.3.2). Die Entfernung von Silyl-Schutzgruppen gelingt insbesondere in wässrigen Lösungen mit Fluorid-Quellen sowie unter sauren bzw. basischen Bedingungen. Je nach Art der Reste in den Silyl-Schutzgruppen ist eine andere Stabilität zu beobachten. Die Trimethylsilyl-Schutzgruppe kann schon durch Wasser entfernt werden, während das *tert*-Butyldiphenylsilyl erst nach längerer Reaktionsdauer durch eine Fluoridquelle entfernbar ist.^[133] In der Literatur findet zudem die Triethylsilyl-Schutzgruppe Anwendung. So setzten *Metallinos et al.* die Triethylsilyl-Schutzgruppe ein, um ein Imidazol-Derivat am freiliegenden Stickstoff vor weiterführenden Reaktionen zu schützen. Die Triethylsilyl-Schutzgruppe wurde abschließend durch einen Überschuss an Säure entfernt.^[134] Im Gegensatz zur TMS-Schutzgruppe zeigt das Et₃Si eine erhöhte Stabilität gegen Wasser, Säure und Base, ihre Stabilität ist jedoch geringer als die des *tert*-Butyldiphenylsilyls.^[133] Aufgrund dieser Vorzüge soll im Folgenden die Einführung der Triethylsilyl-Schutzgruppe als neue orthogonale Schutzgruppe am Stickstoff vorgestellt werden.

2.4.1 Triethylsilyl als Schutzgruppe, deren Eigenschaften und deren Einsatz am Triazol

Im Gegensatz zu den bisherigen untersuchten Schutzgruppen kann das Triethylsilyl aufgrund der Instabilität gegenüber Wasser und basischen Bedingungen nicht durch eine CuAAC eingeführt werden. Ausgehend von der deprotonierten Verbindung (**14**)⁻ wurde die Triethylsilyl-Schutzgruppe in einer Umsetzung mit Triethylchlorsilan eingeführt (Schema 23). Die vollständige Umsetzung mit dem Et₃SiCl ist nicht nur gut am Farbverlauf der Reaktion zu erkennen (erst farblos, dann tiefrot durch die Deprotonierung, anschließend Entfärbung durch die Reaktion am Stickstoff), sondern auch analytisch durch ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie zu zeigen.



Schema 23. Einführung von Triethylsilyl als Schutzgruppe am Stickstoff.

In der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie (Abbildung 25) wird ein Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 24.1 ppm detektiert. Dieses Signal liegt im Vergleich zum Edukt (Et_3SiCl) um etwa 12 ppm hochfeldverschoben vor. Im ^1H -NMR-Spektrum werden neben den Signalen der Ethyl-Substituenten bei etwa 0.98 ppm und 0.85 ppm, bei 4.14 ppm ein verbreitertes Singulett für die Methylen-Einheiten der Benzylsulfanyl-Substituenten beobachtet. Aufgrund der Tatsache, dass sich lediglich ein einzelnes Methylen-Signal findet, ist von einer Substituierung an der zweiten Position des Triazols (N2) auszugehen. Die Benzylsulfanyl-Substituenten sind somit chemisch äquivalent.

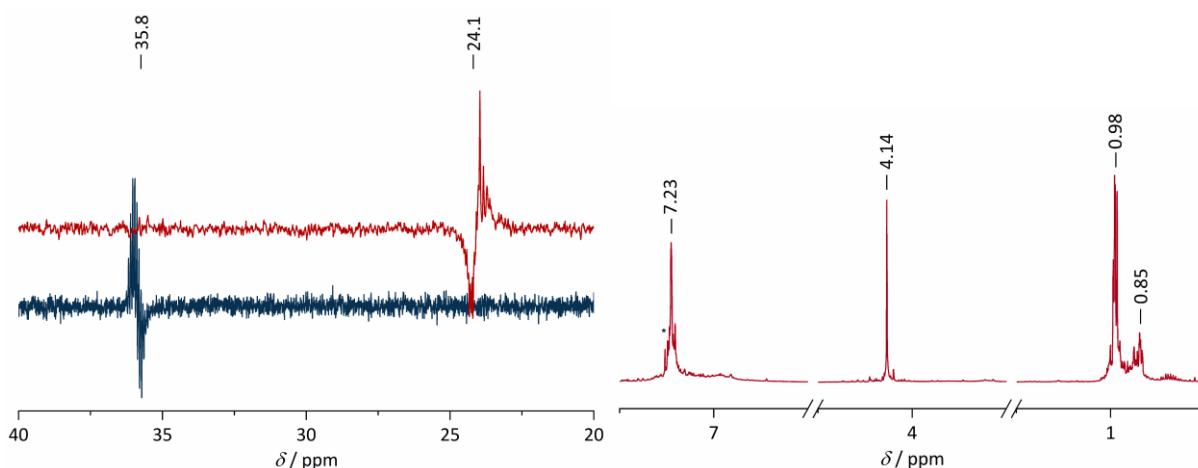
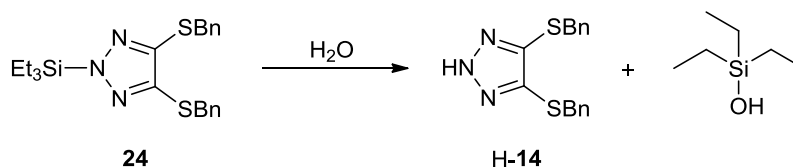


Abbildung 25. Untersuchungen der Verbindung **24** mittels NMR-Spektroskopie. Links: Vergleich der chemischen Verschiebung der Verbindung **24** (rotes Spektrum, THF-D_8 , 60 MHz) zu dem Edukt ClSiEt_3 (blaues Spektrum, THF-D_8 , 99 MHz) in der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie. Rechts: Abbildung des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung **24** (CDCl_3 (*), 300 MHz).

Neben den charakteristischen Produktsignalen in der ^1H -NMR-Spektroskopie sind in der Abbildung 25 (rechtes Spektrum) zusätzliche Signale ersichtlich, deren Intensitäten bei wiederholten Messungen über einen längeren Zeitraum zunehmen. Ein Vergleich mit der Ausgangsverbindung **H-14** bestätigt die Instabilität der Triethylsilyl-Schutzgruppe.



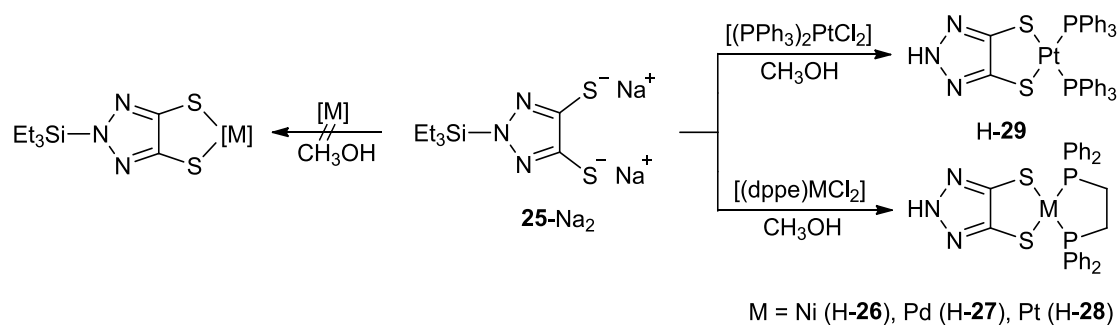
Schema 24. Entfernung der Triethylsilyl-Schutzgruppe am Stickstoff.

Es reichen kleinste Mengen Wasser aus, um eine Entfernung der Triethylsilyl-Schutzgruppe zum entsprechenden Triethylsilylalkohol und der Ausgangsverbindung **H-14** herbeizuführen (Schema 24).

Um die Orthogonalität der eingeführten Silyl-Schutzgruppe zu überprüfen, wurde anschließend die Verbindung **24** mit einem Überschuss Natrium und Naphthalin (*in-situ*-Generierung von Natriumnaphthalid) versetzt, um eine reduktive Entfernung der Benzylschutzgruppen an der Dithiolen-Einheit zu bewirken (Schema 24). In gleicher Weise zu den Synthesen der Verbindungen (**15a-c**)-H₂ konnte nach einigen Stunden eine dunkelrote Färbung beobachtet werden. Der Rückstand des Reaktionsgemisches wurde nach der Entfernung des überschüssigen Natriums mit Diethylether gewaschen und als Dithiolat **25-Na₂** für die nachfolgenden Koordinationsversuche eingesetzt.

2.4.2 Synthese mononuklearer Koordinationsverbindungen ohne Schutzgruppe am Stickstoff

Ausgehend von dem Dithiolat **25-Na₂** wurden in Zusammenarbeit mit *Zabojnik* erste Koordinationsversuche über die freie Dithiolat-Gruppe und eine anschließende Schutzgruppenentfernung am Stickstoff des Triazols vorgenommen.^[135]



Schema 25. Einführung eines Metallzentrums über die Dithiolat-Gruppe der Verbindung **25-Na₂**.

In Anlehnung an die Synthesen der Verbindungen **16** bis **19** wurden [(dppe)MCl₂] (M = Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) und [(PPh₃)₂PtCl₂] als Startverbindungen eingesetzt. Unter Zugabe des

entsprechenden Metallpräkursors zu einer Methanol-Dithiolat-Lösung ergaben sich sofortige Farbumschläge von rot zu dunkelgrün {mit [(dppe)NiCl₂], **26**}, von farblos zu violett {mit [(dppe)PdCl₂], **27**} und von farblos zu orange {mit [(PPh₃)₂PtCl₂], **29** bzw. [(dppe)PtCl₂], **28**}. Nach der säulenchromatischen Aufreinigung ergaben sich erneute Farbumschläge (**26**: grün -> rot, **27**: violett -> rotorange, **28, 29**: orange -> gelb). Die isolierten Komplexverbindungen H-**26**, H-**27** und H-**29** wurden mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Entgegen der Erwartungen zeigt die ¹H-NMR-Spektroskopie lediglich Signale des Phosphanliganden. Für die Triethylsilyl-Schutzgruppe liegen keine Signale in der ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie vor. Es kann somit von einer Entfernung der Triethylsilyl-Schutzgruppe ausgegangen werden, wobei der genaue Zeitpunkt der Schutzgruppenentfernung am N bisher nicht aufgeklärt wurde. Es stellt sich die Frage, ob die Entfernung der Et₃Si-Gruppe während der Aufreinigung des Dithiolats **25**-Na₂ oder unter den wässrigen Bedingungen der Chromatographie eintrat.

Im Gegensatz zu den Komplexverbindungen **16** bis **19** wird in der ³¹P-NMR-Spektroskopie ein einzelnes Phosphor-Singulett beobachtet (Abbildung 26). Die Phosphor-Atome sind somit chemisch äquivalent. Dabei zeigt die Ni^{II}-Verbindung H-**26** (grünes Spektrum) mit $\delta = 60.2$ ppm eine ähnliche Verschiebung zu den Ni^{II}-Komplexen **16a-c** (Tabelle 4). Ähnliche Werte liegen für die Pd^{II}-Verbindung H-**27** vor, dessen Singulett in der ³¹P-NMR-Spektroskopie bei $\delta = 55.5$ ppm liegt und damit in Übereinstimmung mit der untersuchten Pd^{II}-Verbindung **17** steht. Die geringfügige Abweichung in den chemischen Verschiebungen ist mit der Verwendung eines anderen Lösungsmittels zu erklären, welches aufgrund der geringeren Löslichkeit aus einem CD₃OD/CD₂Cl₂-Gemisch bestand.

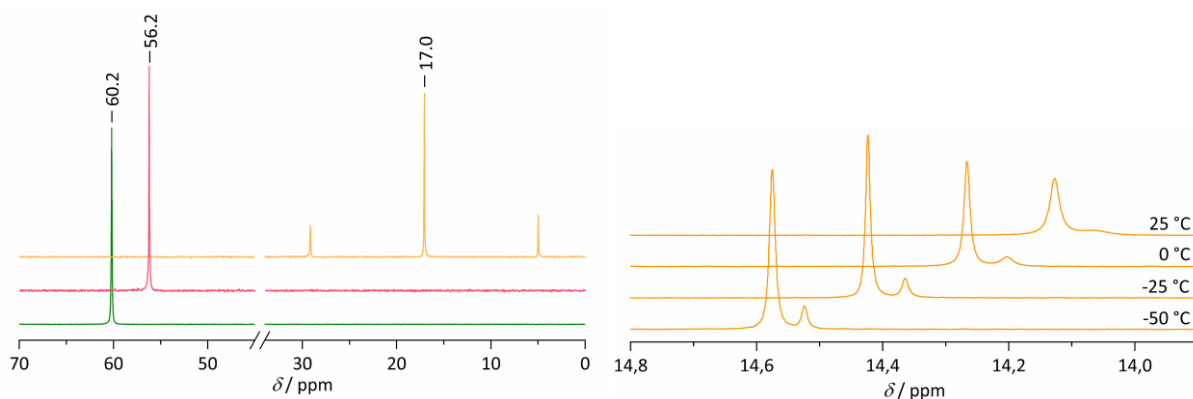


Abbildung 26. Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie. Links: Abbildung von Ausschnitten der ³¹P-NMR-Spektren der Verbindungen H-**26**, H-**27** und H-**29**. Rechts: Abbildung des NH-Signals der Verbindung H-**29** aufgenommen im Temperaturbereich zwischen -50 °C und 25 °C (in DMF-D₇ bei 202.5 MHz).

Durch den Wechsel des Phosphan-Liganden von dppe zu PPh₃ in der isolierten Pt^{II}-Verbindung H-**29** ($\delta = 17.0$ ppm) stimmt das beobachtete Singulett in der ³¹P-NMR-Spektroskopie mit den Pt^{II}-Verbindungen (**19a-c**) überein, sodass die ³¹P-¹⁹⁵Pt-Kopplungskonstante ($^1J_{\text{PPt}} = 2941$ Hz) mit den Kopplungskonstanten der Pt^{II}-Verbindungen **19a-c** ($^1J_{\text{PPt}} = 2861$ Hz bis 2998 Hz) vergleichbar ist.

Um Klarheit über die Molekülstrukturen der Verbindungen H-**26** bis H-**29** zu erlangen, wurden Röntgenstrukturanalysen der erhaltenen Einkristalle durchgeführt (Abbildung 27). Wie aus der NMR-spektroskopischen Analyse vermutet wurde, erhalten die Molekülstrukturen der Verbindungen H-**26** bis H-**29** keine Triethylsilyl-Schutzgruppe am Stickstoff. Stattdessen wurde ein Proton aus der Restelektronendichte am Triazol-Ring verfeinert. Aufgrund der fehlenden Schutzgruppe am Stickstoff liegt eine C₂-Symmetrie vor, die zu einer chemischen Äquivalenz der Phosphor-Atome und somit zu einem Singulett in der ³¹P-NMR-Spektroskopie führt. Ausgehend von der Pt^{II}-Verbindung H-**29** wurden temperaturabhängige ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, um das dynamische Gleichgewicht des Protons am 1,2,3-Triazol zu untersuchen (Abbildung 26, rechtes NMR-Spektrum). Für den mononuklearen Komplex H-**29** wird für das Proton am Stickstoff ein breites Singulett bei $\delta = 14.0$ ppm bis 14.6 ppm identifiziert, dessen chemische Verschiebung mit den NH-Signalen der Verbindung H-**14** ($\delta = 11.02$ ppm bis 12.50 ppm) und der Verbindung [Cp*^tBuRh(^tBuPNH)Cl₂] (^tBuPNH = 1*H*-1,2,3-Triazol-4-(*tert*-butyl)-5-(diphenylphosphan)) ($\delta = 14.16$ ppm) vergleichbar ist.^[60,136] Bei einer Temperatur von 25 °C tritt das NH-Signal der Verbindung H-**29** als ein verbreitertes Singulett auf, welches bei der Herabsetzung der Messtemperatur aufgrund der Tautomerie in zwei Signale unterschiedlicher Intensität zerfällt. Bei einer Temperatur von -50 °C liegen die beiden Tautomerie-Formen des 1,2,3-Triazols (1*H*- und 2*H*-Form) in einem Verhältnis von 7.5:1 nebeneinander vor, wobei keine Zuordnung erfolgen konnte. Trotz NH-Funktion konnten die kristallisierten Verbindungen H-**26** bis H-**29** mit den Verbindungen **16** bis **19** bezüglich ihrer Bindungslängen und -winkel verglichen werden.

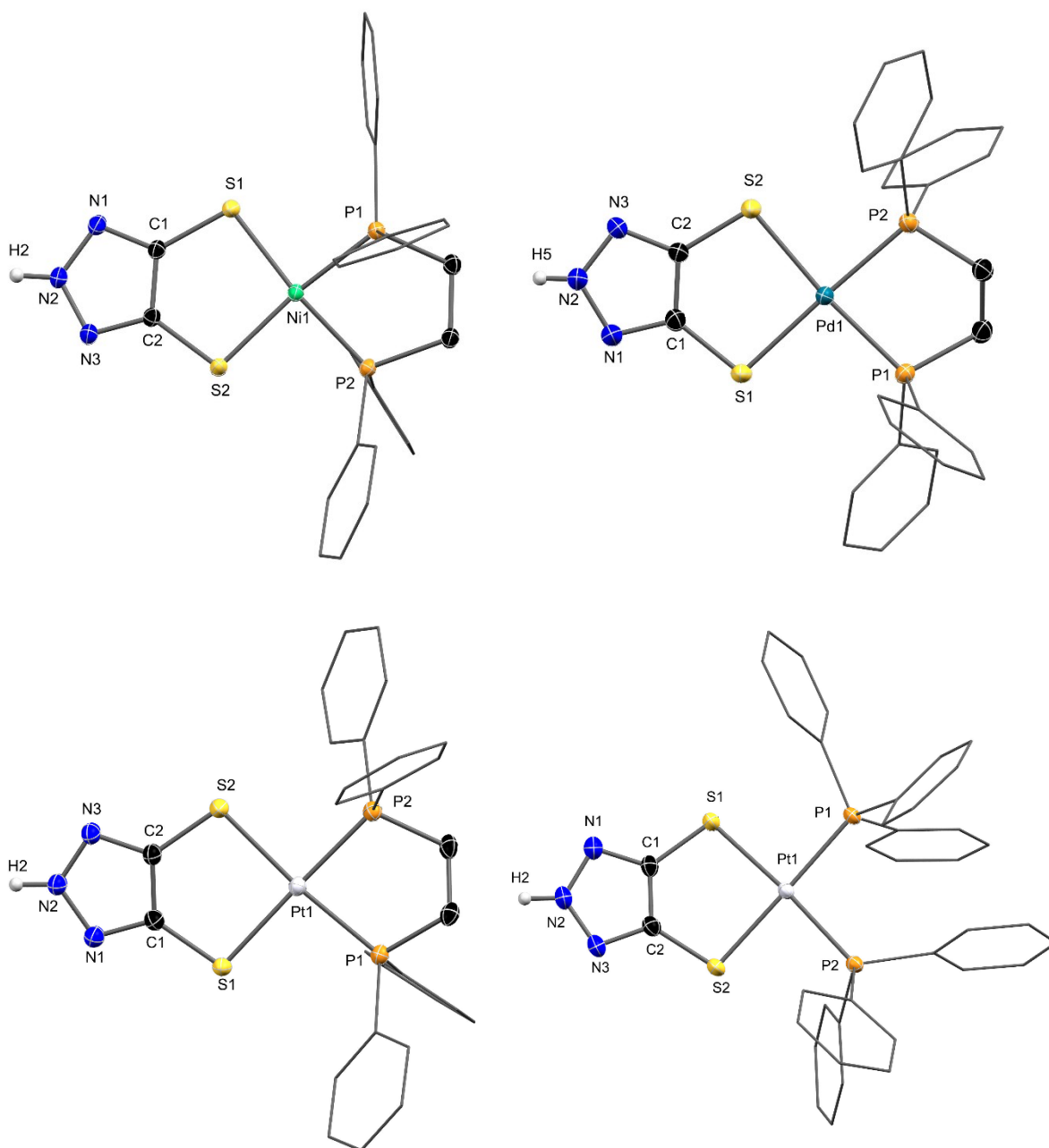


Abbildung 27. Molekülstrukturen der Komplexe H-26 (links oben), H-27 (rechts oben), H-28 (unten links) und H-29 (unten rechts) im Einkristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome (bis auf NH) und die co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle entfernt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 15 aufgeführt. Der Kristall der Verbindung **28** war mehrfach rotationsverzwillingt und konnte nur als mosaischer Einkristall berechnet werden. Auch der Einkristall der Verbindung **29** war mosaisch, sodass in der Abbildung die Fehlordnungen entfernt wurden.

Die Bindungslängen und -winkel der Dithiolat-Einheiten der Komplexe H-26 bis H-29 zeigen in den Strukturdaten eine Übereinstimmung mit den am Stickstoff geschützten Ni^{II}-, Pd^{II}- und Pt^{II}-Verbindungen **16** bis **19** (Tabelle 15). Dies zeigt nochmals, dass die Schutzgruppe am Stickstoff lediglich einen marginalen Einfluss auf die Bindungssituation in der Dithiolat-Einheit

ausübt. Die Entfernung der Schutzgruppe am Stickstoff führt nicht zu einer wesentlichen Änderung in der Bindung zwischen dem Metallzentrum und dem Dithiolat.

Tabelle 15. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von den Verbindungen H-26 bis H-29.

[Å] / [°]	C-C	C-S	M-S	M-P	S-M-S	S-C-C-S	τ
H-26	1.400(2)	1.739(1)/ 1.737(1)	2.1897(5)/ 2.2007(5)	2.1491(5)/ 2.1564(5)	96.88(2)	-0.0(2)	0.24
H-27	1.387(3)	1.737(2)/ 1.738(2)	2.3424(7)/ 2.3340(7)	2.2824(6)/ 2.2703(7)	92.91(2)	-2.7(3)	0.06
H-28	1.398(7)	1.737(5)/ 1.727(5)	2.343(2)/ 2.340(1)	2.270(1)/ 2.262(2)	92.05(5)	1.8(7)	0.05
H-29	1.384(4)	1.724(4)/ 1.733(4)	2.328(1)/ 2.352(1)	2.2738(9)/ 2.298(1)	90.76(4)	-4.4(6)	0.05

Aus den Strukturdaten der Verbindungen H-26 bis H-29 geht hervor, dass in der Koordinationssphäre zum Metallzentrum eine M-S-Bindung etwas verlängert vorliegt. In den Phosphan-Metall-Bindungen werden ebenfalls unterschiedliche Bindungslängen festgestellt. Aufgrund der vorliegenden C_2 -Symmetrie (entgegen der C_1 -Symmetrie in den Verbindungen 16 bis 19) ließen sich identische kristallographische Daten innerhalb der Koordinationssphäre des Metallzentrums erwarten. Die Elementarzellen der Verbindungen H-26 bis H-28 sowie H-14 zeigen jedoch, dass die 1,2,3-Triazolringe Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden.^[60] In der Abbildung 28 sind Ausschnitte aus den kleinsten asymmetrischen Einheiten zur Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen aufgeführt. Bei der Betrachtung der Pd^{II}-Verbindung H-27 wird ersichtlich, dass sich über den 1,2,3-Triazolring zwei Komplexe zueinander ausrichten. Auch in der entsprechenden Pt^{II}-Verbindung (H-28) wird eine gleiche Ausrichtung mit einer Wasserstoffbrückenbindung identifiziert. Zwischen den Stickstoff-Atomen wurde eine Wasserstoffbrückenbindung von 2.785(3) Å (H-27) und 2.81(2) Å (H-28) ermittelt. Die Bindungslängen stehen in Übereinstimmung mit dem nicht substituierten 2H-1,2,3-Triazol {mit 2.779(2) Å und 2.935(3) Å} und der von Schallenberg kristallographisch untersuchten Verbindung H-14 {mit 2.904(2) Å und 2.918(2) Å}.^[60,137] Im Gegensatz zu den Verbindungen H-26 bis H-28 zeigen das literaturbekannte nicht substituierte 2H-1,2,3-Triazol und das Amin H-14 zwei Wasserstoffbrückenbindungen. Im nicht substituierten 2H-1,2,3-Triazol liegt an N1 und N2 und in der Verbindung H-14 an N1 und N3 eine Wasserstoffbrückenbindung vor.^[60,137] Die Wasserstoffbrückenbindungen weisen erneut eine Tautomerie zwischen der ersten und der zweiten Stickstoff-Position auf.

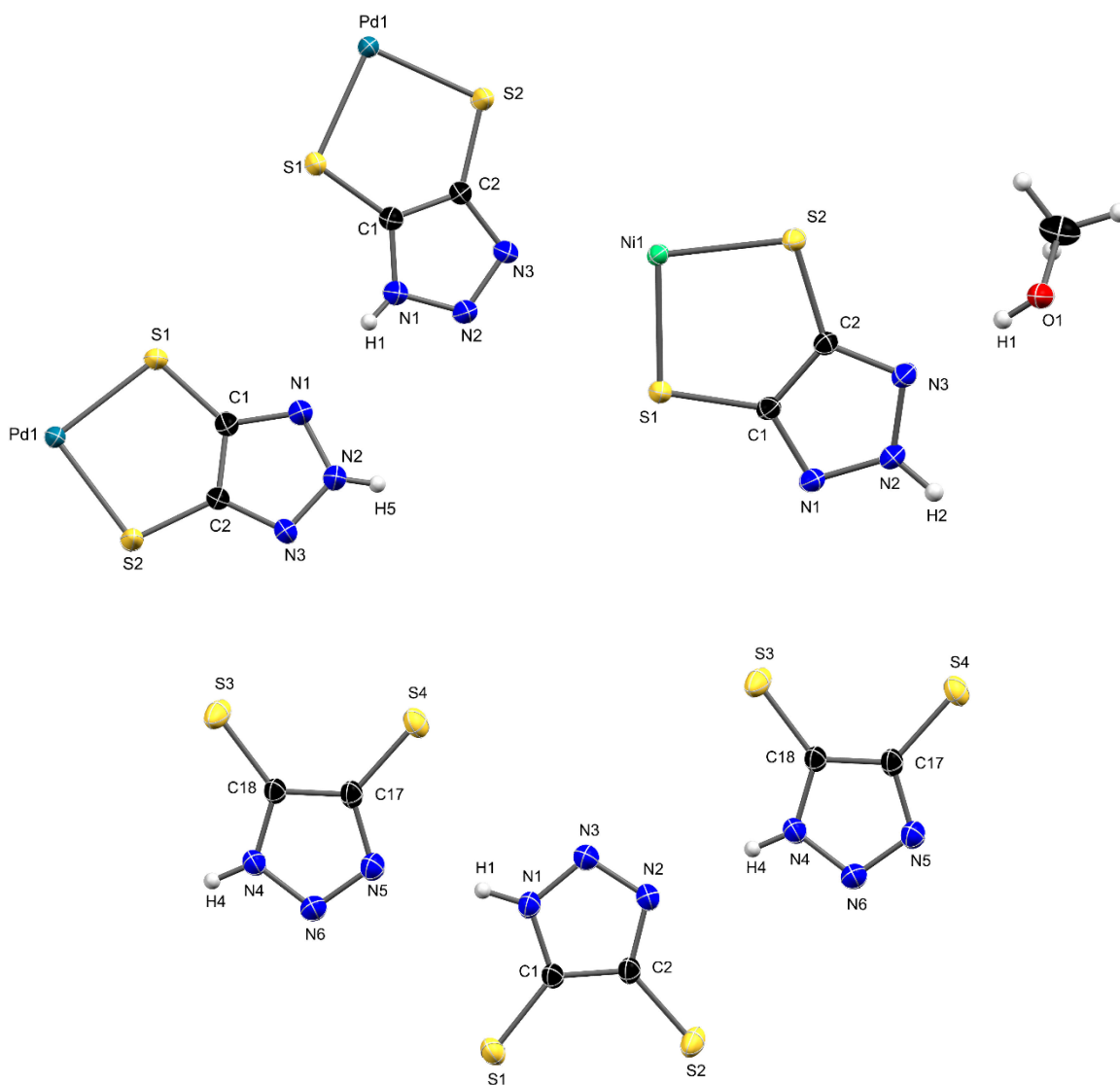


Abbildung 28: Zur Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen ist ein Ausschnitt aus den kleinsten asymmetrischen Einheiten der Verbindungen H-27 (links oben), H-26 (rechts oben) und der von Schallenberg untersuchten Verbindung H-14 (unten) abgebildet.^[60]

In der Pt^{II}-Verbindung H-28 kann ein Proton an der zweiten Stickstoffposition bestimmt werden. Aufgrund der räumlichen Nähe von zwei H-28-Triazolringen zeigt die Pt^{II}-Verbindung ebenfalls einen Protonenanteil am 1-N-Stickstoff. Aus dem gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen und dem daraus resultierenden elektronischen Anspruch ist die Thiolat-Metall-Bindung M-S1 länger als in der benachbarten M-S2-Bindung. Hieraus resultieren eine verlängerte M-P2-Bindung und eine verkürzte M-P1-Bindung (Tabelle 15), die an die bereits diskutierten Verbindungen 16 bis 19 erinnern.

Tabelle 16. Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen.

	betroffene Atome	Bindungslänge [Å]
H-26	N···H-O	2.742(2)
H-27	N-H···N	2.785(3)
H-28	N-H···N	2.81(2)
H-14 ^[60]	N-H···N	2.904(2)/ 2.918(2)
2 <i>H</i> -1,2,3-Triazol ^[137]	N-H···N	2.779(2) / 2.935(3)
[Cp*Rh(^t -BuPNH)Cl ₂] ^[136]	N-H···Cl	2.895(3)/ 2.982(3)
30	N-H···Cl	3.039(4)
34	N···H-O	2.724(6)/ 2.745(4)

Aus den Strukturdaten der Ni^{II}-Verbindung **H-26** kann ebenfalls eine Wasserstoffbrückenbindung (2.742(2) Å) bestimmt werden, die im Vergleich mit **H-27** und **H-28** kürzer ausfällt. Der entscheidende Grund ist die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zu einem co-kristallisierten Methanolmolekül, welches aus dem Kristallisationsansatz stammt. Die Bindung eines Methanols in der Ni^{II}-Verbindung führt ebenfalls in der Molekülstruktur zu einer C₂-Symmetrie. Eine ähnliche Situation liegt bei der Pt^{II} Verbindung **H-29** mit zwei PPh₃-Liganden vor. Aus den Strukturdaten selbst kann keine direkte Wasserstoffbrückenbindung zu einem benachbarten Triazol-Dithiolat-Komplex oder einem Lösungsmittelmolekül abgeleitet werden. Dennoch weisen die Kristalldaten der kleinsten asymmetrischen Einheit 2.75 Methanol- und 0.25 Dichlormethanmoleküle auf, die vor der Kristallstrukturbetrachtung mittels Platon/SQUEEZE entfernt wurden. Es ist denkbar, dass die entfernten Methanolmoleküle ebenfalls eine Wasserstoffbrückenbindung zum Pt^{II}-Komplex **H-29** bildeten.

Um die elektronische Situation in den mononuklearen Komplexen nachzuvollziehen, wurden Untersuchungen mittels UV/Vis-Spektroskopie und Zyklovoltammetrie durchgeführt. In der UV/Vis-Spektroskopie zeigen die drei mononuklearen Verbindungen **H-26**, **H-27** und **H-29** zwischen 400 nm und 550 nm eine charakteristische Anregung. Im Vergleich zu **16** bis **19** (Abbildung 12) ist zu erkennen, dass eine hypsochrome Verschiebung vorliegt, die mit dem Wegfall der Schutzgruppe am Stickstoff und der daraus resultierenden Veränderung des Liganden-basierten HOMO-Energieniveaus zu erklären ist. Bei den strukturähnlichen Metall-Dithiolat-Komplexen [(dppe)M{S₂C₂(Py)(H)}] (M = Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) konnten *Kaiwar et al.* beobachten, dass die Substituenten am Dithiolat-Liganden Einfluss auf die Elektronendichte im Komplex nehmen.^[89,90]

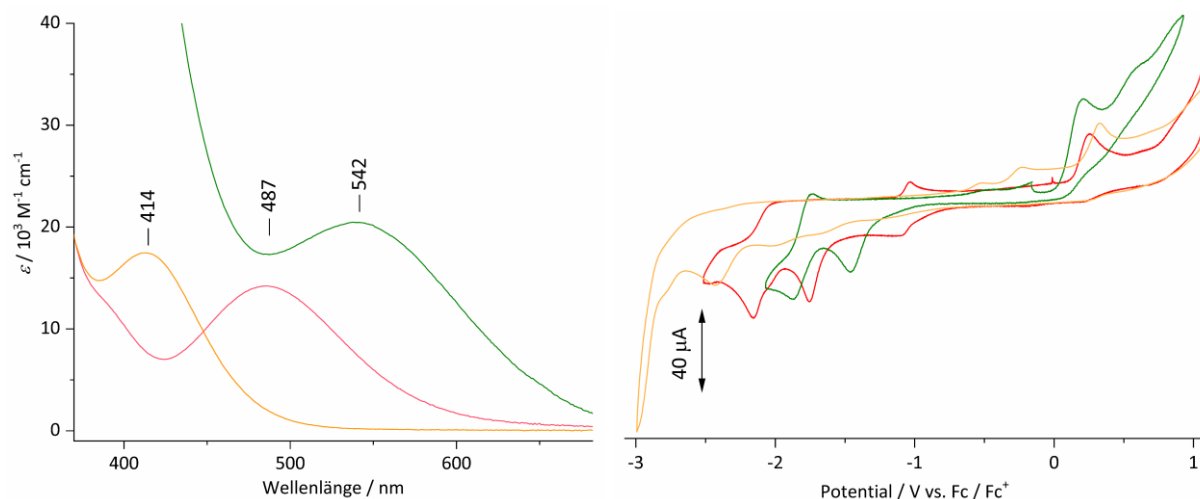


Abbildung 29. Oben: UV/Vis-Spektren (jeweils in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) der Ni^{II} - (H-26, grün), Pd^{II} - (H-27, rot) und der Pt^{II} -Verbindung (H-29, gelb). Unten: Zyklovoltammetrie (jeweils mit 0.1 M TBAPF_6 in DMF) der Ni^{II} - (H-26, grün), Pd^{II} - (H-27, rot) und der Pt^{II} -Verbindung (H-29, gelb), mit einem Ausschnitt aus dem Bereich der irrev. Reduktionen (unten rechts).

Aus *time-dependent* DFT-Rechnungen zu H-26 und H-29 konnte entnommen werden (Anhang S62 bis S65), dass die charakteristischen Absorptionsbanden bei 414 nm, 487 nm und 542 nm aus unterschiedlichen *Charge-Transfer*-Prozessen zwischen dem antibindenden Dithiolat- π und dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des jeweiligen Metallzentrums stammen, wobei die Phosphan-Liganden einen gewissen Anteil besitzen. Der hypsochrome Effekt zwischen den unterschiedlichen Metallzentren (Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II}) in den mononuklearen Komplexen wird mit den unterschiedlichen Energieniveaus der Metall- d -Orbitale begründet.

Neben der UV/Vis-Spektroskopie wurden die Verbindungen H-26, H-27 und H-29 mittels Zyklovoltammetrie untersucht. Auch hier zeigt sich im direkten Vergleich eine Ähnlichkeit zu den Verbindungen 16 bis 19.

Tabelle 17. Auflistung der Redoxprozesse der Verbindungen H-26, H-27 und H-29.

	Oxidation [V]	Reduktion [V]
H-26, [(dppe) Ni^{II} (tazdt-NH)]	0.21 (irrev.), 0.58 (irrev.)	-1.80 (irrev.), -1.45 (irrev.)
H-27, [(dppe) Pd^{II} (tazdt-NH)]	-1.05 (irrev.), 0.25 (irrev.)	-2.16 (irrev.), -1.75 (irrev.), -1.08 (irrev.)
H-29, [(PPh ₃) ₂ Pt^{II} (tazdt-NH)]	-0.52 (irrev.), -0.22 (irrev.), 0.32 (irrev.)	-2.43 (irrev.), -2.00 (irrev.)

Die Zyklovoltammogramme der Pd^{II}- und Pt^{II}-Verbindungen zeigen je ein irreversibles Signal bei -2.16 V (H-27) und -2.48 V (H-29), das einer Reduktion am Metallzentrum Pd^{II/I} und Pt^{II/I} entspricht (Abbildung 29). Dagegen liegt am Nickelzentrum (H-26) eine irreversible Reduktion bei -1.80 V (Ni^{II/I}) vor (Abbildung 29). Sowohl in der Ni^{II}-, als auch in der Pd^{II}- und in der Pt^{II}-Verbindung weisen die Reduktionspotentiale eine Übereinstimmung mit den Koordinationsverbindungen **16**, **17** und **19** auf, die am Stickstoff eine Schutzgruppe besitzen. Aufgrund der vergleichbaren Reduktionspotentiale ist in den Verbindungen H-26, H-27 und H-29 eine ähnliche Verzerrung der jeweiligen reduzierten Form von einer quadratisch-planaren zu einer tetraedrischen Geometrie zu vermuten. So ergibt sich zwischen den NH-Komplexen ein Trend von Ni^{II} (H-26) > Pd^{II} (H-27) > Pt^{II} (H-29) für die geometrischen Verzerrungen. Ein ähnlicher Trend ergab sich bereits für die Verbindungen **16**, **17** und **19**. Dies stützt die Beobachtungen aus der Röntgenstrukturanalyse, der NMR- und UV/Vis-Spektroskopie. Die Schutzgruppe am Stickstoff übt lediglich einen marginalen Einfluss auf das Metallzentrum in den Verbindungen **16**, **17** und **19** aus. Gleiches gilt für die irreversiblen Oxidationen der NH-Komplexe H-26, H-27 und H-29, die im oxidativen Bereich zwischen 0.2 V bis 0.6 V (Ni: 0.21 V bis 0.58 V, Pd: 0.25 V, Pt: 0.32 V) zu beobachten sind. Gestützt von der Literatur zeigen die mononuklearen Verbindungen eine irreversible Oxidation, die am Schwefel der Dithiolat-Einheit erfolgt.^[61]

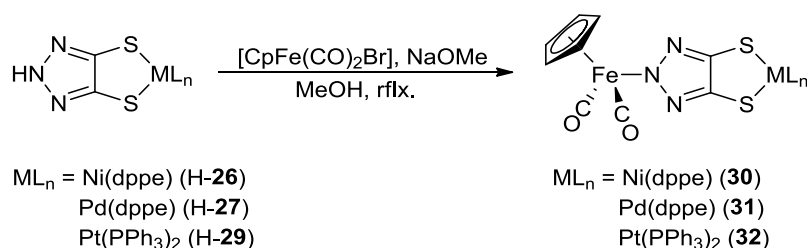
Neben den beschriebenen Redoxprozessen zeigen die mononuklearen NH-Komplexe eine irreversible Reduktion zwischen -1.45 V und -2.00 V, die in den Verbindungen **16** bis **19** nicht identifiziert wurde. *Treimer et al.* bestimmten in elektrochemischen Untersuchungen zum nicht substituierten 1H-1,2,3-Triazol eine irreversible Reduktion von -1.73 V, die der Reduktion des 1,2,3-Triazol-Protons zum Wasserstoff entspricht.^[138] Aufgrund der vorliegenden NH-Funktion in den Verbindungen H-26, H-27 und H-29, sowie einer Übereinstimmung der chemischen Potentiale, ist es denkbar, dass in den NH-Komplexen ebenfalls eine Reduktion des Protons zu H₂ erfolgt.

2.5 Aufbau und Synthese mehrkerniger Komplexe und deren Charakterisierung

2.5.1 Koordination zum dinuklearen Komplex

Nach der Synthese und Charakterisierung der Verbindungen $[(dppe)M(tazdt)]$ ($M = Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}$) und $[(PPh_3)_2Pt(tazdt)]$ **H-26** bis **H-29** ohne eine Schutzgruppe am Stickstoff wurde im nächsten Schritt überprüft, ob mit einer Koordination über den freien Stickstoff-Donor polynukleare Koordinationsverbindungen aufgebaut werden können. Im Gegensatz zu einer Dithiolat-Koordination im 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat sind in der Literatur Koordinationen über das Amid des 1*H*-1,2,3-Triazols bekannt und vielschichtig untersucht. Unter anderem konnten *Nesmeyanov et al.* in ihren Arbeiten zeigen, dass ein 1,2,3-Triazol zu dem Eisenzentrum des Präkursor $[CpFe(CO)_2Br]$ koordiniert.^[139] Neben einer Koordination über den Stickstoff an der 1-N-Position konnten *Nesmeyanov et al.* eine Koordination über den Stickstoff an der 2-N-Position beobachten und die Koordinationsvielfalt des 1*H*-1,2,3-Triazols zeigen. Beide Stickstoff-Donoren sind energetisch ähnlich, sodass eine Koordination in beiden Positionen möglich ist. Aufgrund der Carbonyl-Liganden im $[CpFe(CO)_2Br]$ kann eine mögliche Koordination des Amids durch die Verschiebung der CO-Bande in der IR-Spektroskopie verfolgt werden, weswegen an dieser Stelle ebenfalls Koordinationen zu $[CpFe(CO)_2Br]$ untersucht wurden.

Zum Aufbau von dinuklearen Koordinationsverbindungen wurden die mononuklearen Metallkomplexe **H-26**, **H-27** und **H-29** mit Natriummethanolat deprotoniert und mit $[CpFe(CO)_2Br]$ in der Siedehitze umgesetzt (Schema 26). Nach einigen Tagen konnte mittels IR-Spektroskopie eine Verschiebung der CO-Banden von $\tilde{\nu} = 2004\text{ cm}^{-1}$ und 2049 cm^{-1} zu $\tilde{\nu}_1 = 2012\text{ bis }2019\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_2 = 2058\text{ bis }2064\text{ cm}^{-1}$ in **30-32** beobachtet werden (Abbildung 30).



Schema 26. Einführung eines Fe-Zentrums am deprotonierten Stickstoff des 1*H*-1,2,3-Triazolats durch die Umsetzung mit $[CpFe(CO)_2Br]$.

Verglichen mit dem Ni^{II}- **30** bzw. dem Pd^{II}-Derivat **31** zeigt das Pt^{II}-Derivat **32** die geringste Verschiebung der CO-Banden. Interessanterweise wird für das Pd^{II}-Derivat **31** im Vergleich zur Ni^{II}-Verbindung **30** kein Unterschied beobachtet. Die deutlichen CO-Bandenverschiebungen zu höheren Frequenzen sprechen für eine schwächere Donorwirkung der 1,2,3-Triazolate im Vergleich mit dem Bromid. Aufgrund der Elektronendichteverringerung am Fe^{II}-Zentrum wird die Rückbindung zu den antibindenden Orbitalen des Carbonyls geschwächt, es wird eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen beobachtet.^[140] Selbst ein Vergleich mit dem Chlorid-Derivat [CpFe(CO)₂Cl] ($\tilde{\nu}_1 = 2012 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 2058 \text{ cm}^{-1}$) zeigt, dass das 1,2,3-Triazolol einen höheren induktiven Effekt auf das Fe^{II}-Zentrum ausübt.^[141] Im Gegensatz zu den π -Donoreigenschaften der Halogenide besitzt das 1,2,3-Triazolol π -Akzeptoreigenschaften. Eine Zunahme der CO-Valenzschwingung wurde ebenfalls für andere Triazolol-Fe(CO)₂-Komplexe beschrieben.^[139,141–143]

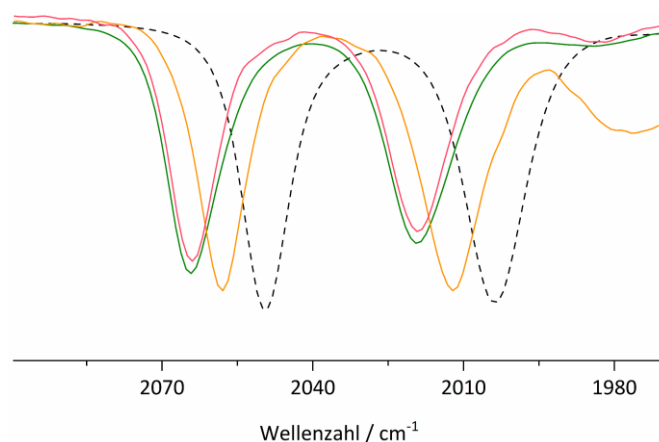


Abbildung 30. Ausschnitte zu den Untersuchungen der Verbindungen **30** (grün), **31** (rot) und **32** (orange) mittels IR-Spektroskopie (links, jeweils in CH₂Cl₂) im Vergleich mit dem Edukt [CpFe(CO)₂Br] (schwarz gestrichelt).

Nicht substituierte 1,2,3-Triazolate zeigen in einer Koordination über den Stickstoff CO-Schwingungen zwischen 2013 cm⁻¹ und 2063 cm⁻¹ (in THF gemessen). Die Koordination des 1,2,3-Benzotriazolats führt zu CO-Schwingungen bei 2006 cm⁻¹ und 2062 cm⁻¹, während das 1,2,3-Triazolol-4,5-diacetat CO-Banden bei 2015 cm⁻¹ und 2075 cm⁻¹ (jeweils in KBr-Presslingen) aufweist.^[139,142,143] Darüber hinaus werden im Bereich zwischen 3000 cm⁻¹ und 3500 cm⁻¹ keine N-H-Schwingungen für die Metallkomplexe **30** bis **32** beobachtet, was eine 1,2,3-Triazolol-Koordination am Fe^{II}-Zentrum stützt.

Tabelle 18. Auflistung der CO-Streckschwingungen aus der IR-Spektroskopie im Vergleich mit der Literatur.

	$\tilde{\nu}_1(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_2(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$
30	2019	2064
31	2019	2064
32	2012	2058
[CpFe(CO) ₂ Br]	2004	2049
[CpFe(CO) ₂ Cl] ^[141]	2012	2058
[CpFe(CO) ₂ (Htaz-4-Ph)(H ₂ O)](BPh ₄) ^[142]	2009	2062
[CpFe(CO) ₂ (HBtaz)](BPh ₄) ^[142]	2006	2062
[CpFe(CO) ₂ (taz-4,5-COOCH ₃)] ^[143]	2015	2075
[CpFe(CO) ₂ -1N-(taz)] ^[139]	2013	2063
[CpFe(CO) ₂ -2N-(taz)] ^[139]	2014	2062

Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung der Reaktionsgemische wurde eine Massenspektrometrie durchgeführt, in der Molekülpeaks der Verbindungen **30** und **32** festgestellt wurden. Aus der Umsetzung mit der Pd^{II}-Ausgangsverbindung H-**27** konnte nach erfolgter Aufreinigung kein Produkt isoliert und mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Trotz einer begrenzten Stabilität in der Koordination des 1,2,3-Triazolats zum Fe^{II}-Zentrum wurden die Ni^{II}- und Pt^{II}-Verbindungen **30** und **32** isoliert, wovon die Ni^{II}-Verbindung **30** aus einer CH₂Cl₂-Lösung durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan auskristallisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurde (Abbildung 31).

Die Molekülstruktur des dinuklearen Komplexes **30** zeigt neben der Fe^{II}-Koordination eine Protonierung am Stickstoff, die zu einem positiven Charakter im Heterocyclus führt. Aufgrund der Kristallisation aus CH₂Cl₂ ist es denkbar, dass die Protonierung des 1,2,3-Triazol-Ringes durch HCl, einem Zersetzungsprodukt aus Dichlormethan, erfolgte.

Zwischen dem 1,2,3-Triazol und dem Fe^{II}-Zentrum (Fe1-N1) liegt eine Bindungslänge von 1.955(3) Å vor, deren Fe-N-Einfachbindung im Vergleich zu der Summe der kovalenten Radii (1.87 Å) verlängert ist.^[99] Kusz *et al.* bestimmten für die Verbindung [Fe(bbtr)₃]²⁺ (bbtr = 1,4-Bis(1,2,3-triazol-1-yl)butan) Fe-N-Bindungslängen zwischen 2.1692(6) Å und 2.1959(12) Å (je nach Gegenanion und Messtemperatur).^[99,144] Dagegen zeigt die Koordination eines Benzimidazols (BenzIm) in der protonierten Verbindung [CpFe(CO)₂(BenzIm-H)]⁺ · Aceton (Fe-N mit 1.970(7) Å) eine Übereinstimmung der Fe-N-Bindungslänge zu der dinuklearen Koordinationsverbindung **30**.^[142]

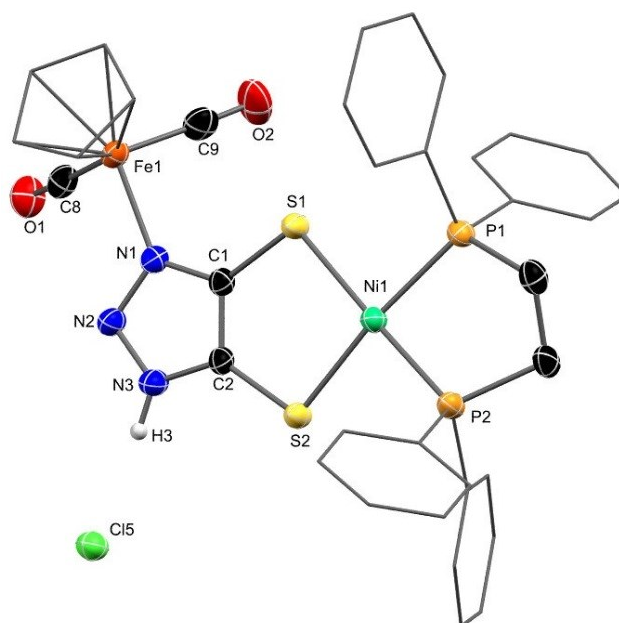


Abbildung 31. Molekülstruktur der Verbindung **30** im Einkristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Die Phenylsubstituenten und das Cyclopentadienyl sind als *wireframe* abgebildet. Wasserstoffatome (mit der Ausnahme von H3) und co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt worden. Ausgewählte Bindungslängen sind in der Tabelle 19 aufgeführt.

Als entsprechendes Gegenanion konnte ein Chloridion auskristallisiert werden, welches Wechselwirkungen zum 1,2,3-Triazol eingeht und mit einer Distanz von 3.039(4) Å eine Wasserstoffbrückenbindung zum Stickstoff N3 aufweist. Im Vergleich zum dinuklearen Komplex **30** besitzt die Verbindung $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{t-BuPNH})\text{Cl}_2]$ ($\text{t-BuPNH} = 4\text{-}(tert\text{-Butyl})\text{-5}\text{-}(\text{diphenylphosphanyl-}2H\text{-}1,2,3\text{-triazol})$) zwei Wasserstoffbrücken zwischen dem Proton am 1,2,3-Triazol und dem Chlorid-Anion (*inter-molekular*) bzw. einem am Rhodium koordinierten Chlorid-Liganden (*intra-molekular*) mit den jeweiligen Distanzen von 2.895(3) Å und 2.982(3) Å. Die Wasserstoffbrückenbindungen fallen in der Literatur etwas kürzer aus als im Komplex **30**.^[136]

Durch die Koordination des 1,2,3-Triazolats vom Stickstoff (N1) zum Fe^{II}-Zentrum kann zwischen dem Fe^{II}- und dem Ni^{II}-Zentrum eine Distanz von 5.7399(3) Å bestimmt werden.

Die Planarität in der Dithiolat-Einheit (S1-C1-C2-S2 = -6.9(5) °) wird durch die Koordination des Fe^{II}-Zentrums nicht gestört. Auch hier liegt mit einem Torsionswinkel von Fe1-N1-C1-S1 = -1.4(6) ° zwischen dem Fe^{II}-Zentrum und der Dithiolat-Einheit eine ideale Planarität vor.

Tabelle 19. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **30**.

[Å] / [°]	30
C1-C2	1.358(5)
C1-S1/C2-S2	1.734(4)/1.734(4)
Ni1-S1/Ni1-S2	2.202(1)/2.200(1)
Ni1-P1/Ni1-P2	2.168(1)/2.199(1)
Fe1-N1	1.955(3)
Fe1-C8/Fe1-C9	1.805(4)/1.782(5)
Fe1-Ni1	5.7399(7)
S1-Ni1-S2	95.61(4)
S1-C1-C2-S2	-6.9(5)

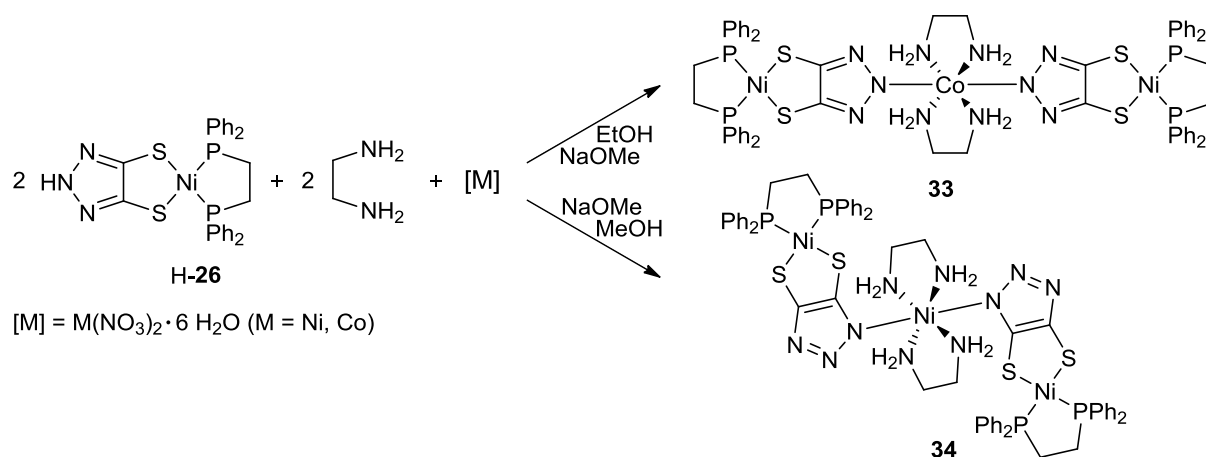
Mit einem τ -Parameter von 0.80 am Fe^{II}-Zentrum ist eine tetraedrische Geometrie zu beobachten, während am Ni^{II}-Zentrum mit 0.11 eine quadratisch-planare Geometrie vorliegt.^[108] Der bestimmte Geometrie-Index des Ni^{II}-Zentrums weicht deutlich von der mononuklearen Ni^{II}-Verbindung H-**26** ($\tau = 0.24$) ab, sodass der Grad der Planarität in der Koordination zu einem dinuklearen Komplex zunimmt. Trotz der Geometrieänderung am Ni^{II}-Zentrum in der Verbindung **30** weist die Dithiolat-Einheit mit Bindungslängen von 1.358(5) Å (C1-C2) und jeweils 1.734(4) Å (C1-S1 bzw. C2-S2) eine Übereinstimmung mit dem mononuklearen Komplex H-**26** (Tabelle 15) auf. Damit liegt eher ein Dithiolat als ein Dithiolen vor. Die Koordination des 1,2,3-Triazolats zu dem Fe^{II}-Zentrum besitzt lediglich einen marginalen Einfluss auf die Bindungslängen in der Dithiolat-Einheit. Eine ähnliche Beobachtung ergab sich zwischen den Ni-S-Bindungen mit 2.202(1) Å bzw. 2.200(1) Å des dinuklearen Komplexes **30** und der mononuklearen Verbindung H-**26** (Ni1-S1 = 2.2007(5) Å bzw. Ni2-S2 = 2.1897(5) Å). Interessanterweise sind die Ni-S-Bindungen im dinuklearen Komplex **30** untereinander beinahe gleichlang, während das dppe keine Deckungsgleichheit in den ermittelten Ni-P-Bindungslängen (2.168(1) Å bzw. 2.199(1) Å) zeigt. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung H-**26** (Ni-P mit 2.1491(5) Å und 2.1564(5) Å) liegen die Ni-P-Bindungen in der Verbindung **30** signifikant verlängert vor (Tabelle 19). Der Grund hierfür liegt in der Koordination zum Fe^{II}-Zentrum, die dazu führt, dass die Elektronendichte am Ni^{II}-Zentrum abnimmt.

Aufgrund der beschriebenen Instabilität und den daraus resultierenden niedrigen Ausbeuten konnten bislang keine weiterführenden Untersuchungen zu der elektronischen Situation in den dinuklearen Koordinationsverbindungen **30** bis **32** durchgeführt werden.

2.5.2 Koordination zu trinuklearen Koordinationsverbindungen

Neben der Koordination des 1,2,3-Triazolats zu den dinuklearen Komplexen **30** bis **32** wurde untersucht, ob polynukleare Metallkomplexe mit mehr als zwei Metallzentren aufgebaut werden können.

Angelehnt an eine Synthesevorschrift von *Maldonado et al.* zur homoleptischen Koordination des Liganden 4,6-Dimethyl-1,2,3-triazol-[4,5-*d*]pyrimidin-5,7-dionat (dmax) an einem Cu^{II}- oder einem Ni^{II}-Zentrum wurde die Ni^{II}-Verbindung H-**26** deprotoniert und mit den Metallnitraten Ni(NO₃)₂ und Co(NO₃)₂ umgesetzt (Schema 27).^[145] Zur Sättigung der Ni^{II}- und Co^{II}-Ligandensphäre wurde zusätzlich Ethylendiamin hinzugegeben. Hierbei stellte sich in der Umsetzung mit Ni(NO₃)₂ eine grüne und in der Umsetzung mit Co(NO₃)₂ eine rote Färbung ein.



Schema 27. Aufbau eines trinuklearen Komplexes in der Umsetzung von H-**26** mit Ni(NO₃)₂ und Co(NO₃)₂.

Durch wiederholtes Umfällen konnten aus den jeweiligen Reaktionslösungen Einkristalle gewonnen werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden.

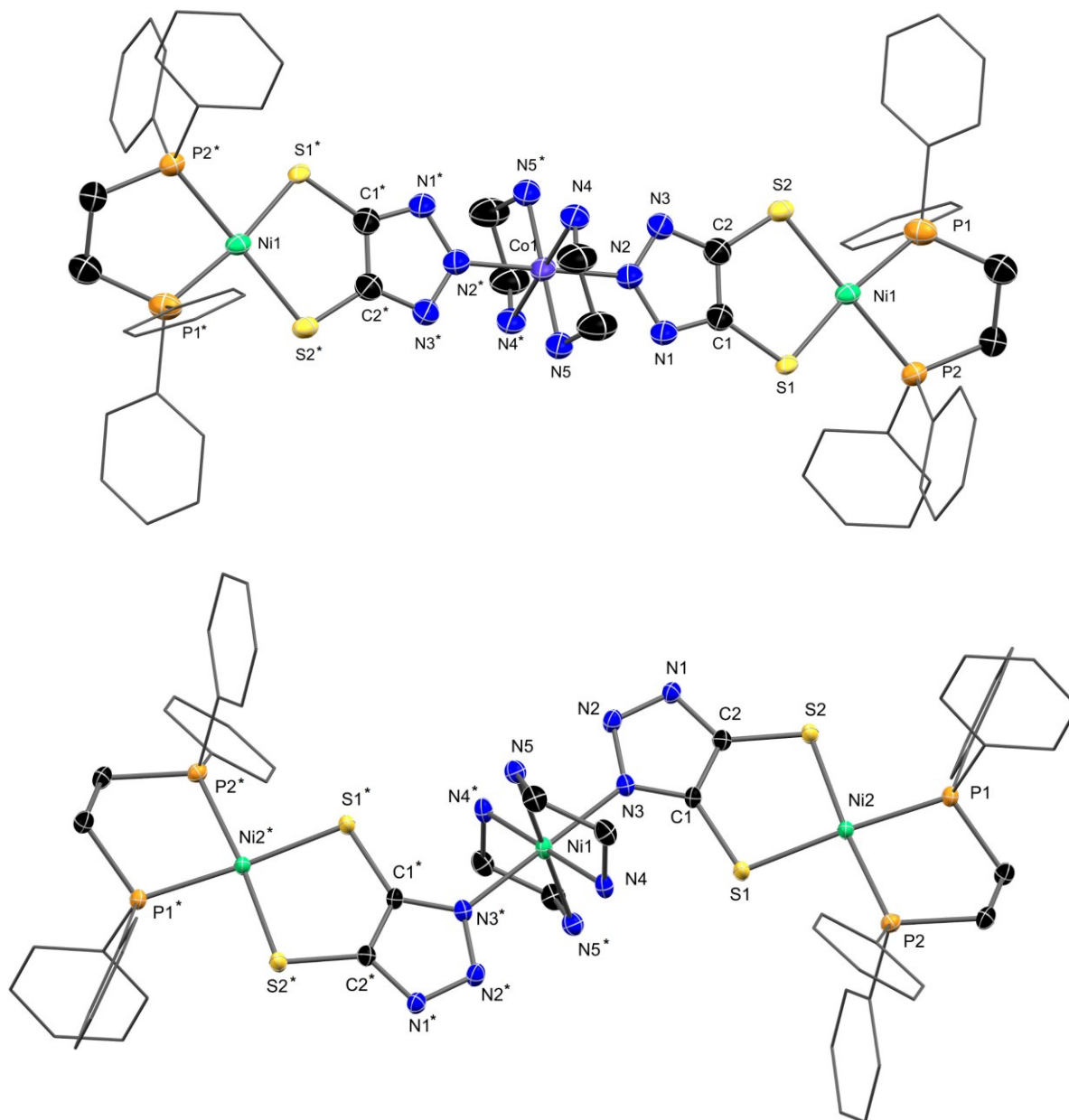


Abbildung 32. Molekülstrukturen der Komplexe **33** (oben) und **34** (unten) im Einkristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Die Phenylsubstituenten sind als wireframe abgebildet. Die Wasserstoffatome und die co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt worden. Ausgewählte Bindungslängen sind in der Tabelle 20 aufgeführt.

Die Molekülstrukturen im Kristall (Abbildung 32) beweisen, dass über das 1,2,3-Triazol eine Koordination der mononuklearen Ausgangsverbindung (**26**)⁻ zu einem Ni- bzw. zu einem Co-Metallzentrum erfolgt. Hierbei liegt das zentrale Nickel-Zentrum in einer Oxidationsstufe von +2 vor, während das zentrale Cobalt-Zentrum einer Oxidation unterliegt und in der *low-spin*-Verbindung **33** mit einem Oxidationszustand von +3 vorliegt. Als entsprechendes Gegenanion liegt Chlorid vor, welches aus dem Dichlormethan stammt und aufgrund neun fehlgeordneter co-kristallisierter CH₂Cl₂-Moleküle nicht eindeutig lokalisiert wurde.

Neben zwei Äquivalenten der Ni^{II}-Verbindung (**26**) koordinieren zwei Äquivalente Ethylendiamin am Ni^{II}- und am Co^{III}-Zentrum, sodass in **33** am zentralen oktaedrischen Co^{III}-Zentrum ein 18-Valenzelektronenkomplex und am zentralen Ni^{II}-Ion ein 20-Valenzelektronenkomplex (**34**) gebildet wird. Am *terminalen* Ni^{II}-Zentrum, das am Dithiolat koordiniert wurde, liegen dagegen 16 Valenzelektronen vor.

Die Wahl des eingesetzten Metallnitrats nimmt entscheidend Einfluss auf die entstehenden Koordinationsmuster. Während in der trinuklearen Ni-Co-Ni-Verbindung **33** eine Koordination über den Stickstoff-Donor an der zweiten Position (N2) zum zentralen Co^{III}-Zentrum erfolgt, wird in der Trinickel-Verbindung **34** eine Koordination über den Stickstoff-Donor an der ersten Position des 1,2,3-Triazolats (N1) zum Ni^{II}-Zentrum beobachtet. Zusätzlich zu der 1-N-Koordination in der Ni^{II}-Verbindung **34** wird über den Stickstoff an der zweiten und der dritten Position des 1,2,3-Triazolats eine Wasserstoffbrückenbindung zum co-kristallisiertem Methanol gebildet. Mit einer Distanz von 2.745(4) Å und 2.724(6) Å liegen die Wasserstoffbrückenbindungen in **34** in einer ähnlichen Größenordnung wie in dem mononuklearen Ni^{II}-Komplex H-**26** (NH⁺⋯N: 2.742(2) Å).

Aufgrund der koordinationsbedingten Abwinkelung der *terminal* stehenden Ni^{II}-Zentren ergibt sich für die Ni^{II}-Verbindung **34** ein Ni^{II}-Ni^{II}-Abstand von 5.9226 Å, während für die Co^{III}-Verbindung **33** ein Co^{III}-Ni^{II}-Abstand von 6.860 Å bestimmt wird. Hierbei liegen die Koordinationen in den Verbindungen **33** und **34** symmetrisch in einer C₂-Symmetrie vor, sodass die 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Liganden und die Ethylendiamin-Liganden identische Bindungslängen und -winkel aufweisen, die zu einer ideal oktaedrischen Ligandensphäre am zentralen Ni^{II}- und Co^{III}-Metallzentrum führen. Dagegen zeigen die *terminal* stehenden Ni^{II}-Zentren mit einem Geometrie-Index von $\tau = 0.06$ (**34**) und $\tau = 0.10$ (**33**) eine quadratisch-planare Ligandensphäre.^[108] Im Vergleich zu der mononuklearen Ausgangsverbindung H-**26** ($\tau = 0.25$) und zum dinuklearen Fe-Ni-Komplex **30** ($\tau = 0.11$) ist auffällig, dass die Koordination in polynuklearen Komplexen zur Zunahme der Planarität führt ($\tau = \mathbf{26} > \mathbf{30} > \mathbf{33} > \mathbf{34}$). Dies ist besonders für ein koordinatives Polymer interessant. Auch die Torsionswinkel S1-C1-C2-S2 im Dithiolat weisen mit -3.2(4) ° in der Ni^{II}-Verbindung **34** und -0.8(6) ° in der Co^{III}-Verbindung **33** auf eine Planarität hin.

Tabelle 20. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **33** und **34**.

[Å] / [°]	33 (Co ^{III})	34 (Ni ^{II})
C1-C2	1.382(6)	1.371(4)
C1-S1/C2-S2	1.715(6)/1.740(6)	1.746(4)/1.747(4)
Ni-S1/Ni-S2	2.196(4)/2.198(5)	2.203(1)/2.1973(8)
Ni-P1/Ni-P2	2.173(3)/2.159(4)	2.1779(8)/2.157(1)
Co1-N2/Ni1-N1	1.917(4)	2.106(2)
Ni1-Co1/Ni1-Ni2	6.860	5.9226
N2-Co1-N2/N1-Ni1-N1	180.0	180.0
S1-Ni-S2	95.4(2)	95.16(3)
S1-C1-C2-S2	-0.8(6)	-3.2(4)

Die M-N-Bindung zwischen dem 1,2,3-Triazolot und dem Ni^{II}-Zentrum (**34**) zeigt mit 2.106(2) Å (N1-Ni1) eine Bindungslänge auf, die im Einklang mit literaturbekannten Ni-Triazolot-Bindungslängen stehen. So identifizierten *Maldonado et al.* für die Verbindungen [(dmax)₂NiPy₂(H₂O)₂] und [(dmax)₂Ni(phen)₂] eine Ni-N-Bindungslänge von 2.0637(12) Å und 2.092(5) Å bzw. 2.079(4) Å.^[146,147] Auch *Wang et al.* bestimmten für die Verbindung [(BTA)₂M(H₂O)₄] (M = Ni, Co; BTA = 2-(1H-Benzotriazol-1-yl)essigsäure) eine Ni-Triazolot-Bindungslänge von 2.0923(16) Å, die mit der Ni^{II}-Verbindung **34** vergleichbar ist.^[148]

Im Gegensatz zu der Ni^{II}-Verbindung **34** zeigt die Co^{III}-Verbindung **33** mit 1.917(4) Å bzw. 1.912(4) Å (aufgrund von zwei leicht unterschiedlichen Molekülen in der kleinsten asymmetrischen Einheit) eine kürzere Co-N-Bindungslänge zum 1,2,3-Triazolot.

In literaturbekannten Co-Triazolot-Koordinationen konnten *Wang et al.* und *Brede et al.* Co-N-Bindungslängen zwischen 2.145(1) Å und 2.1653(12) Å bestimmen, die aufgrund der Koordination zu einem Co^{II}-Zentrum im Vergleich zu dem Co^{III}-Zentrum in **33** deutlich länger vorliegen.^[123,148] Aufgrund dieser kurzen Bindung, auch im Vergleich zu anderen Co^{II}-Koordinationen unterschiedlicher Komplexgeometrien, wird die Oxidation zu einem Co^{III}-Zentrum in der Verbindung **33** gestützt.^[123,124,149] Besonders in den Bindungslängen zum Ethylendiamin (Co-N_{en}) mit 1.936 Å und 1.955 Å ist eine Übereinstimmung zu anderen oktaedrischen Co^{III}-Komplexen ersichtlich, wie ein Vergleich zu den Komplexen [Co(en)₂Cl₂](X) (X = NO₃⁻, S-Hydroxymethylthiosulfat) zeigt.^[150,151] Analog zu der Verbindung **33** stehen die anionischen Liganden in einer *trans*-Stellung zu einander. Mit Co-N_{en}-Bindungslängen zwischen 1.9455(30) Å und 1.963(3) Å liegt eine Vergleichbarkeit zur Verbindung **33** vor.^[150,151]

Aufgrund der Vergleichbarkeit der Co-N_{tazdt}- und Co-N_{en}-Bindungslängen ist kein ausgeprägter *Jahn-Teller*-Effekt am oktaedrischen Co^{III}-Zentrum zu beobachten. Es liegt somit bevorzugt eine *low-spin*-Konfiguration mit einem Co^{III}-Zentrum vor.

Die Dithiolat-Einheiten in der Ni^{II}-Verbindung **34** {C1-C2 mit 1.371(4) Å, C-S mit 1.746(4) Å und 1.747(4) Å} und in der Co^{III}-Verbindung **33** {C1-C2 mit 1.382(6) Å, C-S mit 1.715(6) Å und 1.740(6) Å} stehen im Einklang mit der mononuklearen Ausgangsverbindung H-**26** (Tabelle 15) und dem dinuklearen Fe-Ni-Komplex **30** (Tabelle 19). Auch die Ni-S-Bindungen zwischen dem koordinierten Dithiolat und dem Nickelzentrum in der Ni^{II}-Verbindung **34** {Ni-S mit 2.203(1) Å und 2.1973(8) Å} und in der Co^{III}-Verbindung **33** {Ni-S mit 2.196(4) Å und 2.198(5) Å} sind mit den vorherigen Komplexen vergleichbar.

Tabelle 21. Auflistung und der Vergleich unterschiedlicher M-N-Bindungslängen

Verbindung	Bindung	Bindungslänge [Å]
30	Fe-N	1.955(3)
[Fe(bbtr) ₃] ²⁺ [144]		2.692(6)/ 2.1959(12)
[CpFe(CO) ₂ (BenzIm-H)] ⁺ · Aceton [142]		1.970(7)
34	Ni-N	2.106(2)
[(dmax) ₂ NiPy ₂ (H ₂ O) ₂] [146]		2.0637(12)
[(BTA) ₂ Ni(H ₂ O) ₄] [148]		2.0923(16)
[Ni ₅ (acac) ₄ (14) ₆] [124]		2.020(3) – 2.057(3)
33	Co-N	1.917(4)
[(BTA) ₂ Co(H ₂ O) ₄] [148]		2.145(1)
[Co ₅ (acac) ₄ (14) ₆] [124]		2.052(2) – 2.167(2)
22		1.956(2)
36	Cu-N	1.984(8) – 2.148(7)
[Cu(taz) ₂]-MOF [152]		2.021(5) – 2.348(6)
[Cu ₅ (bta) ₆ (tfpbd) ₄] [153]		1.97(1) – 2.31(2)
[Cu ₅ (acac) ₄ (14) ₆] [124]		1.995(3) – 2.236(3)

Wie *Fokken* mit der Verbindung [Co₅(acac)₄(**14**)₆] zeigte, finden Koordinationen in Co-Triazolot-Komplexen häufig nicht nur über einen, sondern über mehrere Stickstoff-Donoren gleichzeitig statt. [124] Vor allem bei kleineren 1,2,3-Triazol-Ligandensystemen baut sich schnell ein mehrdimensionales Netzwerk auf. Die sich dabei bildenden *metal organic frameworks* (MOFs) können vielschichtig genutzt werden, sie finden u.a. in der photokatalytischen Reduktion von CO₂ Anwendung. [154]

Kupferzentren ausgemacht werden, die zusammen eine pentanukleare Koordinationsverbindung bilden. Alle Kupferzentren liegen in einem Oxidationszustand von +2 vor. Im Gegensatz zu den trinuklearen Koordinationsverbindungen **33** (Ni-Co-Ni) und **34** (Ni-Ni-Ni) liegt in den Verbindungen **35**-OMe und **36**-NO₃ eine μ -Koordination über zwei Stickstoff-Donoren (N1 und N2) vor. Die Koordinationssphäre des Kupfers wird neben den drei 1,2,3-Triazol-N-Atomen durch je ein Molekül Ethylendiamin komplettiert, wodurch an den Cu-Zentren eine Fünfachkoordination vorliegt. In ähnlicher Herangehensweise wie bei den quadratisch-planaren Pd^{II}- ($\tau = 0.07$ bis 0.16 in **35**-OMe) und Pt^{II}-Zentren ($\tau = 0.04$ bis 0.08 in **36**-NO₃) konnten Addison *et al.* für Komplexe mit einer Koordinationszahl von fünf einen Geometrie-Index einführen.^[155] Liegt der berechnete τ -Wert bei null, ist von einer quadratisch-pyramidalen Anordnung am Metallzentrum auszugehen, während bei einem τ -Wert von 1 eine trigonal-bipyramidale Geometrie vorliegt. Für das Cu1- und das Cu2-Zentrum der Pd^{II}-Verbindung **35**-OMe wurden τ -Werte von etwa 0.03 und 0.15 bestimmt, die eine leicht verzerrte quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre belegen. Interessanterweise weist die beschriebene Koordinationsgeometrie in der pentanuklearen Pt^{II}-Verbindung **36**-NO₃ ($\tau \approx 0.37$ und 0.26) eine deutlich verzerrte quadratisch-pyramidale Anordnung an den Cu^{II}-Zentren auf. Im Vergleich zu den Verbindungen **35**-OMe und **36**-NO₃ zeigen literaturbekannte N-koordinierte Kupfer(II)-Verbindungen ebenfalls eine Annäherung an die quadratisch-pyramidale Geometrie.^[156] So konnten Garcia *et al.* bei einem 1,2,3-Triazol-Komplex mit zwei Kupfer(II)-Zentren τ -Parameter von 0.27 und 0.22 bestimmen.^[157] Die unterschiedlichen geometrischen Verzerrungen ergeben sich aus den koordinierten Phosphanen an den *terminal* stehenden Pd^{II}- oder Pt^{II}-Zentren. Während das Triphenylphosphan der Verbindung **36**-NO₃ einen relativ großen Tolman-Winkel (145°) am Platinzentrum aufweist, besitzt der dppe-Ligand der Verbindung **35**-OMe einen geringeren Ligandenkegelwinkel (125°), der zu einem geringeren sterischen Anspruch in der Verbindung **35**-OMe führt.^[158]

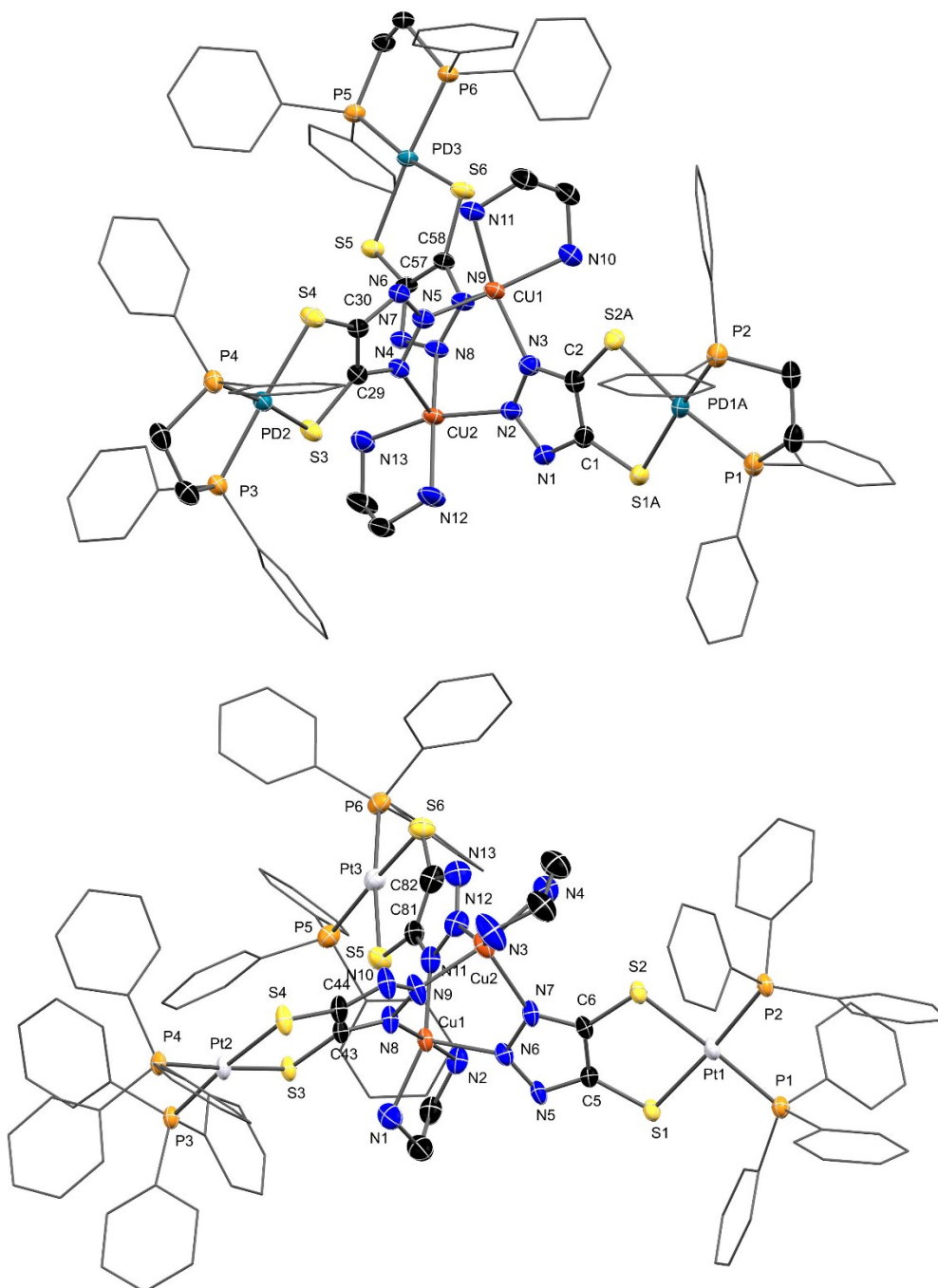


Abbildung 33. Molekülstrukturen der Komplexe **35** (oben) und **36** (unten) im Einkristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Phenylsubstituenten sind im *wireframe* abgebildet. Die Wasserstoffatome, die co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle und das Nitrat-Gegenanion wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Aus Gründen der mosaikischen Verzwilligung der Einkristalle von **35** ist hier lediglich eine nicht finalisierte Kristallstruktur abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen sind in der Tabelle 22 aufgeführt.

In der pentanuklearen Pt^{II}-Verbindung **36-NO₃** konnten am ersten Kupferzentrum Bindungslängen von 1.986(6) Å, 1.984(8) Å und 2.124(5) Å zum Triazolot-N bestimmt werden. Am zweiten Kupferzentrum wurden Bindungslängen von 1.999(7) Å, 2.029(6) Å und 2.148(7) Å bestimmt. Die Werte stimmen mit anderen Cu-N-Bindungen (1.90 Å bis 2.45 Å) aus

vergleichbaren Koordinationen überein.^[152,153,159,160] Bei der Betrachtung der Cu-N-Bindung innerhalb der [Cu₂Pt₃]-Verbindung **36**-NO₃ ist jedoch festzustellen, dass die Bindungen Cu1-N6 und Cu2-N7 deutlich länger sind als die Cu-N-Bindungen der benachbarten Triazolate (Tabelle 22). Der Grund hierfür ist die asymmetrische Anordnung der 1,2,3-Triazolate an den Cu^{II}-Zentren.

Das Kupferion Cu1 wird zweimal durch das Triazol-N-Atom in 1-Stellung (Cu1-N8, Cu1-N11) und einmal durch das Triazol-N-Atom in 2-Stellung (Cu1-N6) koordiniert. Das Kupferion Cu2 wird dagegen zweimal durch das Triazol-N-Atom in 2-Stellung (Cu2-N9, Cu2-N12) und einmal durch das Triazol-N-Atom in 1-Stellung (Cu2-N7) koordiniert. Die Cu-N-Bindungen zum tazdt-Pt1-Liganden sind beide vergleichsweise lang, da sie jeweils die *apicale* Position in den Cu-Polyedern einnehmen (Abbildung 34). Aufgrund der geometrischen Verzerrung kann in der Pt^{II}-Verbindung **36**-NO₃ eine Distanz von 3.535(1) Å zwischen den beiden Kupferzentren bestimmt werden, die typisch für Kupfer-Triazolot-Verbindungen mit einer Koordinationszahl von fünf ist. Ein Vergleich mit den Verbindungen [Cu₃(BTA)₄(TMEDA)₂Cl₂] (BTA = Benzotriazol, TMEDA = Tetramethylethylendiamin) und [Cu₃(BTA-5,6-Me)₄(TMEDA)₂Cl₂] (BTA-5,6-Me = 5,6-Dimethylbenzotriazol) zeigt Cu-Cu-Distanzen von 3.531 Å und 3.567 Å.^[160]

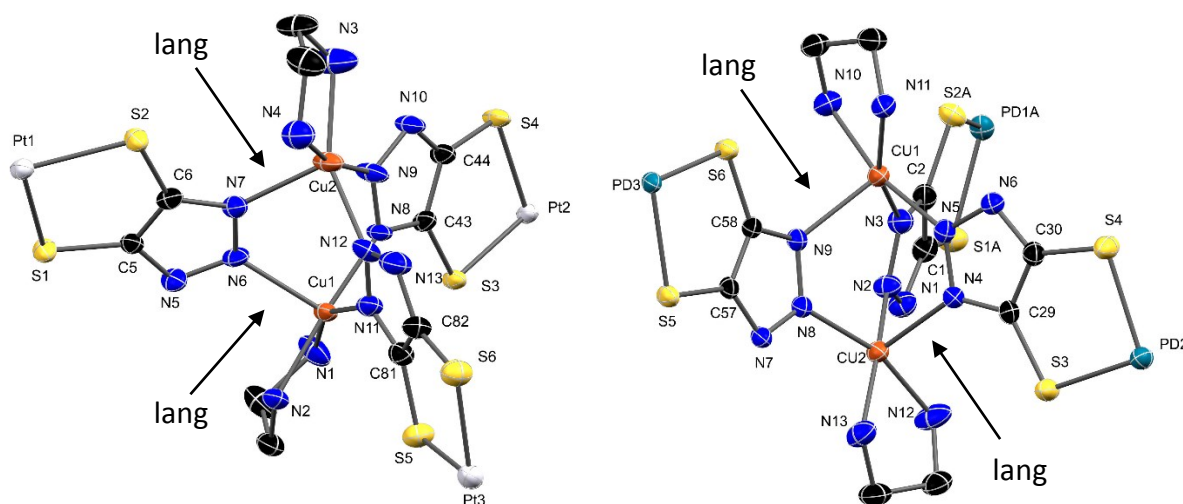


Abbildung 34. Ausschnitt aus dem Koordinationszentrum der Molekülstrukturen von **36** (links) und **35** (rechts) im Einkristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Die Wasserstoffatome, die co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle und das Nitrat-Gegenanion wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Aus Gründen einer mosaikartigen Verzerrung im Einkristall von **35** ist hier lediglich eine nicht finalisierte Kristallstruktur abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen sind in der Tabelle 22 aufgeführt.

Im Gegensatz zum Cu-Cu-Abstand können zwischen den Pt^{II}- und den Cu^{II}-Zentren Abstände von 5.828(1) Å bis 7.165(1) Å bestimmt werden, die mit den Metall-Metall-Abständen in den

trinuklearen Verbindungen **33** (Ni-Co mit 6.860 Å bei einer Koordination über N2) und **34** (Ni-Ni mit 5.9226 Å bei einer Koordination über N1) vergleichbar sind.

Auch die Bindungslängen der Dithiolat-Einheiten in der Pt^{II}-Verbindung **36-NO₃** {C-C: 1.37(1) Å bis 1.38(1) Å ; C-S: 1.728(7) Å bis 1.751(8) Å; S-Pt: 2.316(2) Å bis 2.344(2) Å} sind mit den bisher untersuchten Koordinationsverbindungen vergleichbar.

In Analogie zu der [Cu₂Pt₃]-Verbindung **36-NO₃** können in der pentanuklearen Pd^{II}-Verbindung **35-OMe** vergleichbare Cu-N-Bindungslängen zwischen 1.99 Å und 2.23 Å und eine ähnliche Koordinationsweise der 1,2,3-Triazolot-Liganden zu den Cu^{II}-Zentren bestimmt werden. Interessanterweise sind in der Verbindung **35-OMe** die *apicalen* Positionen der quadratisch-pyramidalen Kupferzentren auf zwei tazdt-Liganden verteilt, wodurch die Cu1-N9- und die Cu2-N4-Bindung in der Pd^{II}-Verbindung **35-OMe** im Vergleich zu den anderen Cu-N-Bindungen signifikant länger ist (Abbildung 34). Der Grund hierfür liegt im unterschiedlichen sterischen Anspruch des dppe-Liganden am *terminalen* Pd^{II}-Zentrum im Vergleich zu den PPh₃-Liganden in der Pt^{II}-Verbindung **36-NO₃**.

Tabelle 22. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von der Verbindung **36-NO₃** im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen.

[Å] / [°]	36-NO₃	[Cu ₃ (BTA) ₄ (TMEDA) ₂ Cl ₂] ^[160]	[Cu ₂ (L) ₂ (NO ₃) ₄] ^[157]
Cu1-N11/ Cu1-N8/ Cu1-N6	1.984(8)/ 1.986(6)/ 2.124(5)	1.992/ 2.141	2.016(5)/ 2.010(5)
Cu2-N12/ Cu2-N9/ Cu2-N7	2.029(6)/ 1.999(7)/ 2.148(7)	2.057(9)/ 2.057(8)	1.987(5)/ 1.995(5)
Pt1-Cu1/ Pt2-Cu1/ Pt3-Cu1	7.165(1)/ 5.9107(9)/ 5.828(1)	-	-
Pt1-Cu2/ Pt2-Cu2/ Pt3-Cu2	6.128(1)/ 7.072(1)/ 7.136(1)	-	-
Cu1-Cu2	3.535(1)	3.531	3.9495(13)

L = 3,5-Dideoxy-3,5-di(pyridin-2'-yl-1,2,3-triazol-1-yl)-1,2-O-isopropylidene- α -D-xylofuranose

Die unterschiedlichen Koordinationen der Kupferzentren führten zu unterschiedlichen Bindungslängen und -winkeln. Es ist zudem davon auszugehen, dass dies Auswirkungen auf die elektronischen Situationen an den einzelnen Zentren mit sich zieht. Diesbezüglich wurden die Verbindungen **35-OMe** und **36-NO₃** mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht (Abbildung 35). Die Pt^{II}-Verbindung **36-NO₃** zeigt im sichtbaren Absorptionsbereich bei 435 nm und 581 nm intensitätsstarke Anregungen (Abbildung 35). Im Vergleich zum entsprechenden mononuklearen Pt^{II}-Komplex (**H-29**) zeigt die pentanukleare Verbindung **36-NO₃** nicht nur die

Aufspaltung zu zwei Absorptionsbanden, sondern auch eine *bathochrome* Verschiebung der Absorptionsbande bei 414 nm mit etwa 1100 cm^{-1} . Das Auftreten mehrerer elektronischer Anregungen deutet auf zusätzliche *charge-transfer*-Prozesse unter der Teilnahme der Kupferzentren im mehrkernigen Komplex hin.

Auch die Pd^{II}-Verbindung **35-OMe** zeigt in der UV/Vis-Spektroskopie mit 497 nm eine intensitätsstarke Absorptionsbande im sichtbaren Bereich, die mit einer Verschiebung von etwa 400 cm^{-1} mit der Lage der Anregung der mononuklearen Pd-NH-Verbindung H-**27** vergleichbar ist (Abbildung 35). Eine erwartbare zweite Absorptionsbande für die *charge-transfer*-Prozesse zwischen den Kupfer(II)-Zentren und den Triazolol-Liganden ist vermutlich durch die tazdt-Pd^{II}-gebundene Absorptionsbande verdeckt.

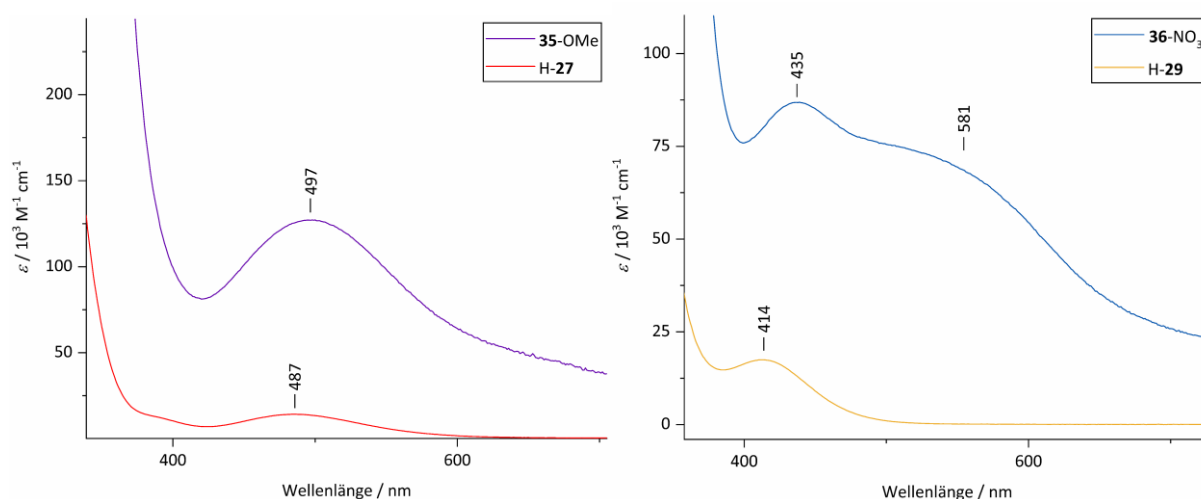


Abbildung 35. Links: UV/Vis-Spektren der mononuklearen Pd-NH-Verbindung (H-**27**, rot, in CH₂Cl₂/MeOH) und der pentanuklearen Verbindung **35-OMe** (violett, in CH₂Cl₂/MeOH). Rechts: UV/Vis-Spektren der mononuklearen Pt-NH-Verbindung (H-**29**, gelb, in CH₂Cl₂/MeOH) und der pentanuklearen Verbindung **36-NO₃** (blau, in CH₂Cl₂).

Aufgrund des Oxidationszustandes der zentralen Cu^{II}-Atome liegen zwei d⁹-Systeme vor, die paramagnetische Eigenschaften aufweisen. Zur Untersuchung der Stärke der paramagnetischen Eigenschaften wurden NMR-spektroskopische Messungen nach der *Evans*-Methode durchgeführt.^[161] Hierzu wurden NMR-Proben von **35-OMe** und **36-NO₃** mit einer Kapillare (befüllt mit einer ähnlichen Lösungsmittelzusammensetzung) versetzt. Mit der eintretenden paramagnetischen Verschiebung in der ¹H-NMR-Spektroskopie wurde ein Abstand zwischen den Lösungsmittelsignalen aus der Probe und der Kapillare bestimmt, aus der das effektive magnetische Moment (μ_{eff}) berechnet wurde (Tabelle 23).

Tabelle 23. Auflistung von μ_{eff} für **35-OMe** und **36-NO₃** bei unterschiedlichen Temperaturen

T	μ_{eff} (35-OMe) [B.M.]	μ_{eff} (36-NO₃) [B.M.]
25 °C	2.50	1.83
0 °C	2.47	1.81
-25 °C	2.46	1.76
-50 °C	2.45	1.73
-75 °C	2.42	1.66

Zusätzlich zur *Evans*-Messung bei Raumtemperatur wurden auch temperaturabhängige Messungen zwischen 25 °C und -75 °C (jeweils in 25 °C-Schritten) durchgeführt. Es zeigte sich, dass die [Cu₂Pd₃]-Verbindung **35-OMe** bei 25 °C eine geringere antiferromagnetische Wechselwirkung der Kupfer(II)-Zentren aufweist ($\mu_{\text{eff}} = 2.50$ [B.M.]) als in der [Cu₂Pt₃]-Verbindung **36-NO₃** ($\mu_{\text{eff}} = 1.83$ [B.M.]) bestimmt wurde. Durch das Messen bei niedrigeren Temperaturen zeigten sich zudem die erwartungsgemäßen Abfälle der magnetischen Momente.

Um weiterführende Informationen über den elektronischen Zustand der nicht äquivalenten Cu^{II}-Zentren sowie deren Spin-Zustände zu bekommen, wurden die pentanuklearen Koordinationsverbindungen **35-OMe** und **36-NO₃** mittels EPR-Spektroskopie untersucht. Aufgrund des Oxidationszustandes von Cu^{II} liegen zwei d⁹-Systeme vor, die für EPR-spektroskopische Messungen geeignet sind. Die *terminalen* Pt^{II}- und Pd^{II}-Zentren sind als quadratisch-planare d⁸-Systeme als EPR-*silent* zu betrachten.

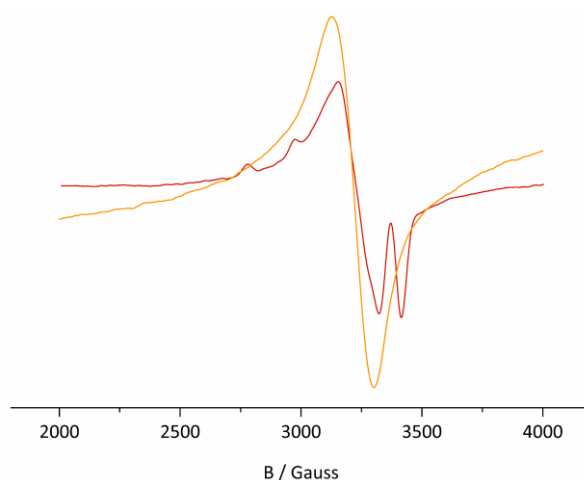


Abbildung 36. Untersuchungen zu den fünfkernigen Komplexen **36-NO₃** (orange) und **35-OMe** (rot) mittels EPR-Spektroskopie. Die Messungen wurden mit $c = 0.6$ mmol/l in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (**36-NO₃**) und 6:1 1,1,2,2-Tetrachlorethan:MeOH (**35-OMe**) im gefrorenen Zustand bei 100 K angefertigt.

Für die entsprechenden Messungen wurden Konzentrationen von 0.6 mmol/l in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (**36-NO₃**) oder 1,1,2,2-Tetrachlorethan/Methanol (**35-OMe**) eingestellt, die in gefrorener Lösung bei 100 K vermessen wurden. Die EPR-Spektren der Verbindungen **35-OMe** und **36-NO₃** zeigen deutliche Unterschiede in ihren Aufspaltungsmustern und in den *g*-Werten der Signale (Abbildung 36).

So zeigt der pentanukleare Pt^{II}-Komplex **36-NO₃** mit einem *g*-Wert von 2.103 ein sehr breites isotropes Signal (Abbildung 36, gelbes Spektrum). Aufgrund der fehlenden Symmetrie in der Verbindung **36-NO₃** sollten die beiden Cu^{II}-Zentren leicht unterschiedliche *g*-Tensoren aufweisen. Mit der erwartbaren antiferromagnetischen Kopplung der Kupfer(II)-Zentren über die verbrückenden 1,2,3-Triazol-Liganden sollte zusätzlich zu den unterschiedlichen *g*-Tensoren eine Nullfeldaufspaltung in der EPR-Spektroskopie zu beobachten sein. In den Messungen im gefrorenen 1,1,2,2-Tetrachlorethan konnten die zu erwartenden Effekte nicht aufgelöst werden. In Untersuchungen von *Garcia et al.* an einer strukturähnlichen Koordinationsverbindung [Cu₂(L)₂(NO₃)₄] · 2 H₂O (L = 3,5-Dideoxy-3,5-di(pyridin-2'-yl)-1,2,3-triazol-1-yl)-1,2-*O*-isopropyl-iden- α -D-xylofuranose), bei der die 1,2,3-Triazol-Liganden nicht verbrückend zwischen den Cu^{II}-Ionen wirken, konnte in der EPR-Spektroskopie ein Spektrum (gemessen bei 5 K in 3:3:4 Toluol:Aceton:DMSO) mit einem Signal bei einem *g*-Wert von 2.09 bestimmt werden, welches mit der Pt^{II}-Verbindung **36-NO₃** vergleichbar ist.^[157] Dieses Signal ist charakteristisch für Cu^{II}-Zentren mit einer gestörten quadratisch-pyramidalen Umgebung.^[155,157,162] Mit dem relativ breiten isotropen Signal der Pt^{II}-Verbindung **36-NO₃** liegt eine geringe Kopplung zwischen den beiden Kupferzentren vor, wodurch die Cu^{II}-Zentren als zwei unabhängige mononukleare Kupferzentren betrachtet werden können.^[163]

Tabelle 24. Auflistung der *g*-Werte der Verbindungen **35-OMe** und **36-NO₃**.

	Lösungsmittel	<i>g</i> -Werte
35-OMe	6:1 1,1,2,2-Tetrachlorethan:MeOH	1.978/ 2.035/ 2.068/ 2.143
36-NO₃	1,1,2,2-Tetrachlorethan	2.103

Bestünde eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Kupferzentren Cu1 und Cu2, läge in einem dinuklearem Kupfersystem eine Kopplung zweier Spinsysteme mit $S = \frac{1}{2}$ vor, die einem Spinsystem mit $S = 1$ entsprächen und durch deutliche Cu^{II}-Cu^{II}-Kopplungen im EPR-Spektrum sichtbar würden.^[157,164] Im Vergleich zu der Pt^{II}-Verbindung konnte in Untersuchungen zu der

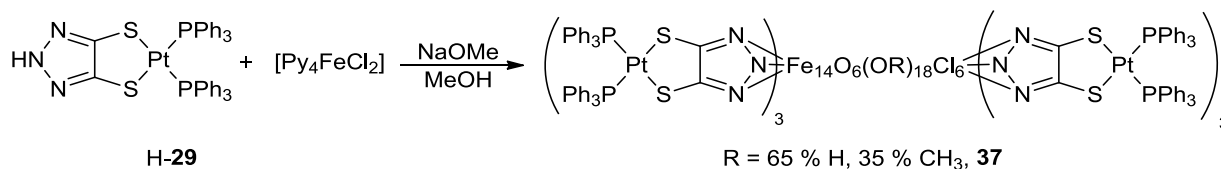
Pd^{II}-Verbindung **35**-OMe mittels EPR-Spektroskopie eine *g*-Wert-Anisotropie beobachtet werden, die auf ein rhombisches System hindeuten (Abbildung 36, rotes Spektrum). Aufgrund der vorliegenden *g*-Wert-Anisotropie mit *g*-Werten von 1.978, 2.035, 2.068 und 2.143 liegt eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Kupfer(II)-Zentren vor. Allerdings ist auch in der Pd^{II}-Verbindung **35**-OMe zu beobachten, dass eine zusätzliche Nullfeldaufspaltung und ein Halbfeldsignal nicht aufgelöst wurden. Im Gegensatz zur Verbindung **36**-NO₃ deuten die Signale bei 2780 Gauss und 2970 Gauss auf eine beobachtbare Hyperfeinkopplung hin (Abbildung 36, rotes Spektrum).

In anderen Verbindungen mit einem polynuklearen Kupferzentrum konnten ähnliche EPR-Spektren beobachtet werden, die auf eine Kopplung zwischen den Kupferzentren hinweisen.^[165] In Untersuchungen zu der dinuklearen Cu^{II}-Verbindung [Cu₂(L)₂(NO₃)₄] · 2 H₂O, in der das 1,2,3-Triazol nicht verbrückend wirkt, konnten *Garcia et al.* durch die Hinzugabe von H₂O in der EPR-Messung eine Wasserkoordination zu den Cu^{II}-Zentren nachweisen, die zu einer Cu^{II}-Cu^{II}-Wechselwirkung und zu einer starken Aufspaltung in der EPR-Spektroskopie führt.^[157] Das Wassermolekül wirkt hierbei verbrückend zwischen den Cu^{II}-Zentren, wodurch eine antiferromagnetische Kopplung beobachtet wurde.

2.5.4 Synthese und Charakterisierung von makromolekularen Koordinationsverbindungen

Um zu überprüfen, ob Komplexe mit mehreren Metallzentren synthetisiert werden können, werden Untersuchungen zu möglichen polynuklearen Koordinationsverbindungen mit einer höheren Anzahl an Metallzentren vorgenommen. Aufgrund der Vielzahl an koordinierbaren Metallzentren ergeben sich für polynukleare Koordinationsverbindungen interessante Eigenschaften. Ausgehend von einem Ferrocen substituierten Benzotriazol bzw. einem 1,2,4-Triazol synthetisierten *Sakano et al.* durch die Koordination von Ag^I-Zentren supramolekulare Strukturen, *Rapakousiou et al.* bauten durch kupferkatalysieren *click*-Chemie makromolekulare Dendrime mit bis zu 81 Triazolcobaltoicinium-Einheiten auf.^[166,167] In früheren Arbeiten berichteten *Zhang et al.* von sulfanyl-verbundenen Polyltriazolen, die eine *aggregation-induced emission* aufweisen und Anwendung als funktionale Materialien finden.^[168] Auf Grundlage der vielversprechenden Synthese des pentanuklearen Komplexes **36** und der Literaturlage wurde die mononukleare Koordinationsverbindung H-**29** als Ausgangsverbindung für die Untersuchung möglicher Makromoleküle eingesetzt. Als zusätzlicher Präkursor

zur Verbrückung der Pt^{II}-Einheiten und zum Aufbau von Makromolekülen findet in der Untersuchung [Py₄FeCl₂] Anwendung. Aufgrund der Pyridin-Liganden wird ein kontrollierter Ligandenaustausch erwartet. Im Schema 29 ist die Umsetzung von H-29 mit dem Fe^{II}-Präkursor [Py₄FeCl₂] abgebildet.



Schema 29: Aufbau eines Makromoleküls in der Umsetzung von H-29 mit [Py₄FeCl₂].

Durch die Aufreinigung der Reaktionslösung infolge einer Umfällung konnte aus einer CH₂Cl₂-Lösung Einkristalle einer Neutralverbindung **37** erhalten werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurde (Abbildung 37). Die Identität von **37** geht eindeutig aus der Röntgenstrukturanalyse der Einkristalle hervor, für eine darüberhinausgehende Bestimmung der Bindungslängen und -winkel ist der erhaltene Datensatz jedoch unzureichend.

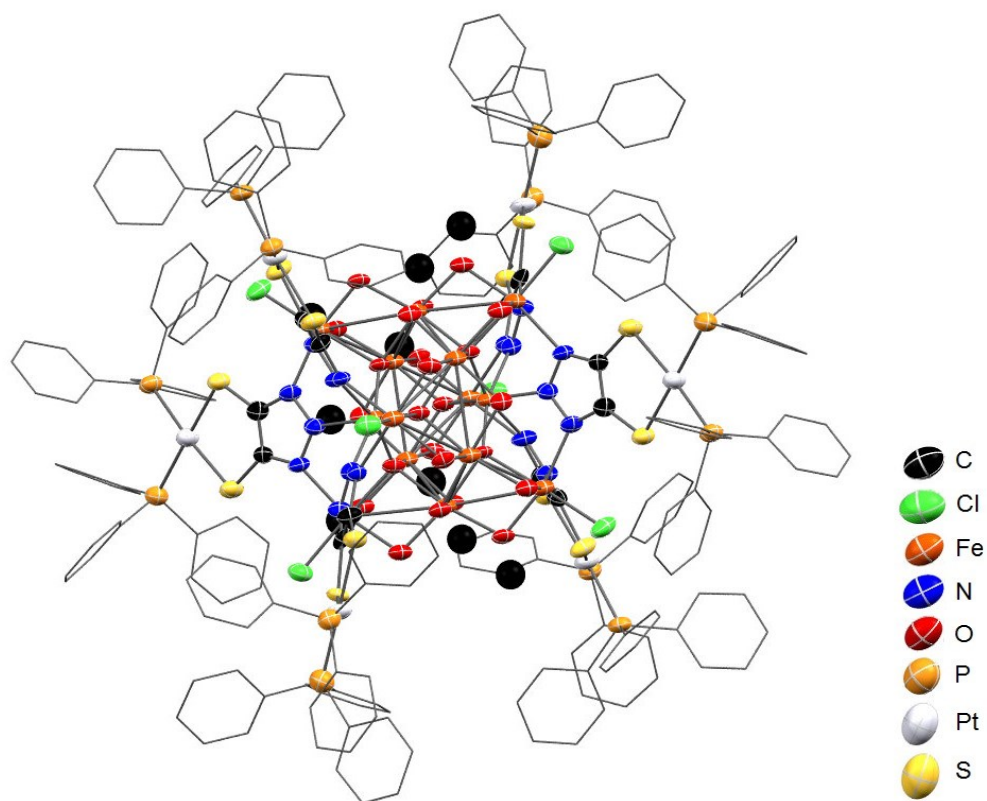


Abbildung 37. Molekülstruktur von dem Komplex **37** im Einkristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Phenylsubstituenten sind als *wireframe* abgebildet. Die Wasserstoffatome und die co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Alle 18 OH-Positionen sind zu ca. 35 % partiell mit Methanolat besetzt.

Interessanterweise bildete sich in der beschriebenen Umsetzung eine polynukleare Koordinationsverbindung aus 14 Eisenatomen, an die wiederum sechs Äquivalente von (29)⁻ über die 1,2,3-Triazol-N-Atome koordinieren. Die 14 Eisenzentren sind über 24 Sauerstoffatome miteinander verbunden, wovon die äußeren 18 Sauerstoffatome mit circa 65 % Protonen (zu einer Hydroxid-Einheit) und mit circa 35 % Methyl-Resten (zu Methanolat-Einheiten) besetzt sind. Die restlichen freien Koordinationsstellen an den Eisenzentren sind mit sechs Chloridionen besetzt. Aufgrund ihrer Besetzung liegen alle Eisenzentren in einer oktaedrischen Ligandensphäre in einem Oxidationszustand von Fe^{III} vor.

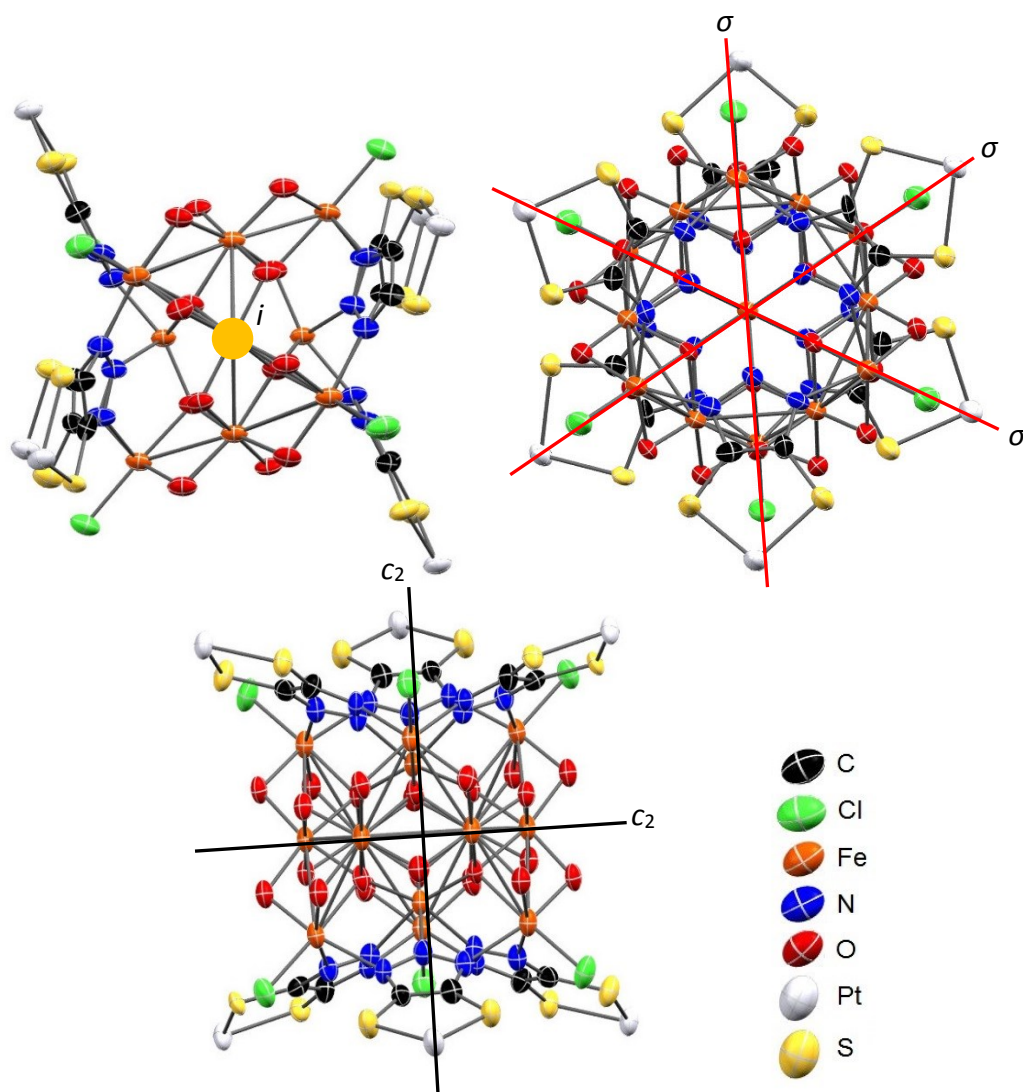


Abbildung 38. Ausschnitte aus den Molekülstrukturen der hochsymmetrischen [Fe₁₄Pt₆]-Koordinationsverbindung **37** im Einkristall. Aus Gründen der Übersicht wurden die Phosphane und partiellbesetzten Methanolat- und Hydroxid-Liganden entfernt.

Die Symmetrie der isolierten Koordinationsverbindung **37** kann mit einer hexagonalen-bipyramidalen Struktur beschrieben werden, in der die sechs tazdt-Pt-Liganden alternierend zueinanderstehen. Neben einer C_2 - und einer C_3 -Drehachse wird eine Spiegelebene und eine Drehspiegelebene in dem Komplex **37** identifiziert (Abbildung 38), sodass eine hochsymmetrische $[Fe_{14}Pt_6]$ -Koordinationsverbindung mit einem Inversionszentrum vorliegt, die einer idealisierten D_{3d} -Symmetrie entspricht.

Im Vergleich zu den bisherigen Koordinationsverbindungen mit mehreren Metallzentren liegt in der Verbindung **37** keine μ -Koordination der 1,2,3-Triazol-N-Atome vor. In der hochsymmetrischen $[Fe_{14}Pt_6]$ -Koordinationsverbindung **37** koordiniert das 1,2,3-Triazol über drei Stickstoff-Donoren (μ_3) zu drei unterschiedlichen Eisenzentren mit Fe-N-Bindungen von etwa 2.11(1) Å bis 2.17(1) Å, die im Vergleich zur dinuklearen Fe^{II} - Ni^{II} -Verbindung **30** {Fe-N: 1.955(3) Å} und zum pentanuklearen $[Cu_2Pt_3]$ -Komplex **36** {Cu-N: 1.984(8) Å bis 2.148(7) Å} tendenziell länger vorliegen. Im Gegensatz zu den bisherigen polynuklearen Koordinationsverbindungen liegt in der Verbindung **37** ein Fe-Fe-Abstand von etwa 3.018 Å bis 3.105 Å zwischen den Eisen-Atomen in direkter Nachbarschaft, 3.423 Å bis 3.776 Å zu der nächsten Ebene an Eisenatomen und 5.193 Å bis 8.458 Å zu den außenstehenden Eisenatomen vor. Somit kann nicht von einer Fe-Fe-Bindung ausgegangen werden, die in der Literatur mit 2.198(2) Å bis 2.6869(6) Å beschrieben wird.^[169]

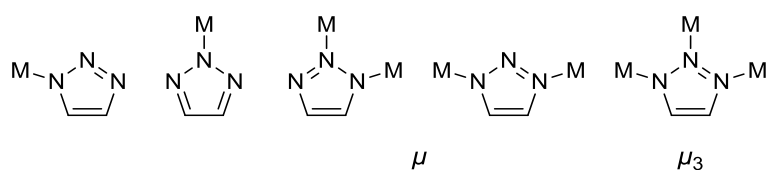


Abbildung 39. Unterschiedliche Koordinationsmodi am Stickstoff des 1,2,3-Triazols.

Ähnlich der Verbindung **37** isolierten *Low et al.* in einer solvothermalen Synthese aus einem Fe^{II} -Präkursor und Benzotriazol (bta) als Liganden die strukturähnliche Koordinationsverbindung $[Fe_{14}(bta)_6O_6(OMe)_{18}Cl_6]$.^[170] Aufgrund ihrer verwandten Strukturbilder zeigt die Koordinationsverbindung $[Fe_{14}(bta)_6O_6(OMe)_{18}Cl_6]$ eine ähnliche Symmetrie und vergleichbare Fe-N-Bindungslängen {2.103(3) Å bis 2.194(3) Å} wie die Fe^{III} - Pt^{II} -Verbindung **37**, sodass mit den PPh_3 -Liganden in der Verbindung **37** keine wesentliche Spannung in der Sterik eingeführt wird.^[171]

Die Isolierung der hochsymmetrischen $[\text{Fe}_{14}\text{Pt}_6]$ -Koordinationsverbindung **37** ist vielversprechend für weitere Untersuchungen in der Synthese von Koordinationspolymeren, in denen das 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat nicht nur homoleptische Koordinationen über die Dithiolat-Einheit, sondern auch Koordinationen über den Stickstoff eingeht. Hierzu sollten weiterführende und tiefgründige elektrochemische und magnetische Untersuchungen an der Verbindung **37** einen Einblick in mögliche Eigenschaften der polynuklearen Netzwerke auf der Basis von 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat als Brückenligand geben.

3. Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsvorhabens konnte gezeigt werden, dass mit dem 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat (tazdt) ein Ligand synthetisiert wurde, der als Brückenligand zum Aufbau polynuklearer Koordinationsverbindungen geeignet ist. Hierbei nahmen besonders die Wahl der orthogonalen Schutzgruppen am Stickstoff als auch am Schwefel und deren sukzessive Entfernung einen besonderen Stellenwert ein.

Für die Darstellung des Liganden wurde eine neue, effektive Synthesestrategie entwickelt, die der literaturbekannten Vorgehensweise überlegen ist.^[61] Durch CuSO_4 als günstige Katalysatoralternative wurden in der kupferkatalysierten Cycloaddition (Abbildung 1) zwischen einem Azid und einem Sulfonylacetylen annähernd quantitative Ausbeuten der 1,2,3-Triazole **1** und **2** isoliert. Der Sulfonyl-Substituent liegt regioselektiv an 4-Position des 1,2,3-Triazols vor. Zum Aufbau der Dithiolen-Einheit wurde in der Umsetzung des monosubstituierten 1,2,3-Triazols (**1a-f**) mit *n*-BuLi und S_8 ein zweiter Schwefel-Donor zur Dithiolen-Einheit (**3a-f**) eingeführt (Abbildung 40). Erfolgt die Schwefel-Einführung dagegen direkt über *n*-BuLi und S_8 am 1-(4-Methoxy-benzyl)-1*H*-1,2,3-triazol, ist eine Substitution an der 5-Position (zur Verbindung **5**) statt an der 4-Position zu beobachten.

Neben der Schwefel-Einführung wurde an der fünften Position PPh_2 als weiterer Donor eingeführt. Das P,S-substituierte 1,2,3-Triazol (**9**) koordinierte in ersten Untersuchungen zu einem κ -P-Au^I-Komplex (**10**) sowie zu einem κ^2 -P,S-Ru^{II}-Komplex (**11**).

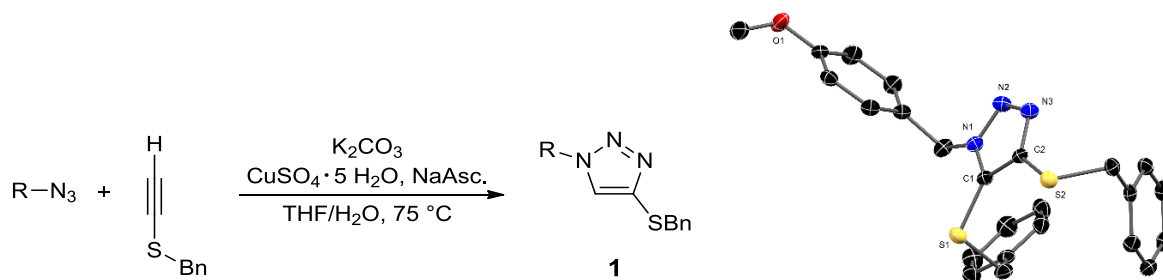


Abbildung 40. Links: Allgemeines Reaktionsschema zur CuAAC. Rechts: Molekülstruktur der Verbindung **3a** im Einkristall.

Um das tazdt als Brückenligand zugänglich zu machen, wurde eine sukzessive Schutzgruppenentfernung vorgenommen. Am einfachsten ließ sich die 2,4-Methoxybenzyl-Gruppe (**3b**) entfernen, wobei eine Isolierung des Amins H-**14** unter milden Bedingungen erfolgte. Im Rahmen der Untersuchungen konnten in der Verbindung H-**14** die Benzylschutzgruppen am Schwefel nicht entfernt werden.^[60]

Komplementär hierzu wurden die Benzylgruppen der Bis(benzylsulfanyl)-Verbindungen **3a-c** reaktiv durch Natriumnaphthalid entfernt, sodass die Dithiole (**15a-c**)-H₂ isoliert vorliegen. Abspaltungen der Schutzgruppen am Stickstoff der Dithiol-Verbindungen (**15a-c**)-H₂ führten jedoch nicht zum angestrebten 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat (tazdt).

Zur Betrachtung der Dithiolat-Einheit am 1,2,3-Triazol wurden Koordinationsversuche mit [L_nMCl₂] (L_n = dppe, (PPh₃)₂; M = Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) und [CpCo(CO)I₂] unternommen. Die chelatartigen Koordinationen der Dithiolate führen zu den Ni^{II}- (**16a-c**), Pd^{II}- (**17**), Pt^{II}- (**18**, **19a-c**) und Co^{III}-Komplexen (**20a-c**), die mittels X-Ray, CV, NMR- und UV/Vis-Spektroskopie untersucht wurden. Die strukturelle Flexibilität und das elektronische Verhalten der Dithiolat-Einheiten der Komplexe (**16-20**) wurden durch die Koordination unterschiedlicher Metallzentren (**16b**, **17**, **18**), durch unterschiedlich substituierte tazdt-Liganden (**16a-c**, **19a-c**) sowie durch unterschiedliche Phosphane (**18**, **19b**) am Metallzentrum untersucht. In allen Untersuchungen bestätigte sich der klassische Dithiolat-Charakter am tazdt.

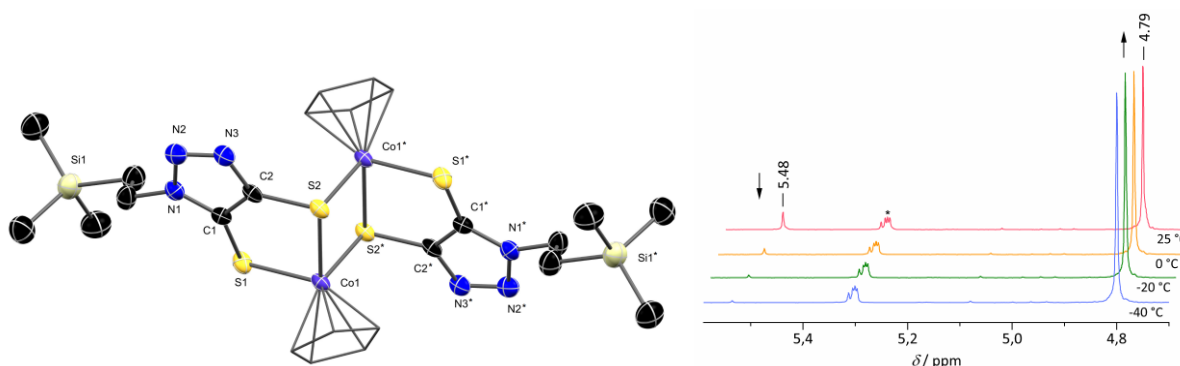


Abbildung 41. Molekülstruktur der Dimer-Verbindung (**20c**)₂ (links) im Einkristall und das dazugehörige temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektrum (rechts) in CD₂Cl₂.

Im Gegensatz zu den Ni^{II}-, Pd^{II}- und Pt^{II}-Verbindungen **16-19** zeigen die Co^{III}-Komplexe **20a-c** ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht. Das Gleichgewicht wurde mittels CV, Festkörper- und temperaturabhängiger UV/Vis-Spektroskopie sowie der temperaturabhängigen NMR-Spektroskopie (Abbildung 41) untersucht. Das Monomer-Dimer-Verhältnis von **20c** ist stark temperaturabhängig, die Dimerisierungskonstanten spiegeln das Vorherrschen des Dimers bereits bei Raumtemperatur wider.

Zusätzlich zu den chelatartigen Koordinationen des Dithiolats (**15a**)²⁻ zu Pt^{II} (**19a**) und Co^{III} (**20a**) wurden Nebenprodukte isoliert. Die Charakterisierung von Monothiolat-Koordinationen zu einem Pt^{II}-Zentrum (**21**) und einem Co^{III}-Vierkerner (**22**) zeigt den Charakter der Nebenreaktionen bei der reduktiven Entfernung der Benzylgruppen, in denen die Selektivität der Bindungsspaltungen zwar für den Synthesezweck hinreichend aber nicht absolut ist.

Neben der heteroleptischen Koordination der Dithiolat-Einheit wurden neue Erkenntnisse der homoleptischen Koordination zu Ni^{II} im Komplex **(23)**²⁻ erlangt. Ausgehend von der Verbindung (NEt₄)₂**23** wurden weiterführende Untersuchungen zur Einordnung des tazdt als *non-innocence*-Ligand durchgeführt.^[60,61] UV/Vis- und EPR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten (Abbildung 42), dass die Oxidation der Verbindung **(23)**²⁻ zur Verbindung **(23)**⁻ überwiegend im Dithiolat-Liganden und nur begrenzt am zentralen Ni-Zentrum stattfindet.

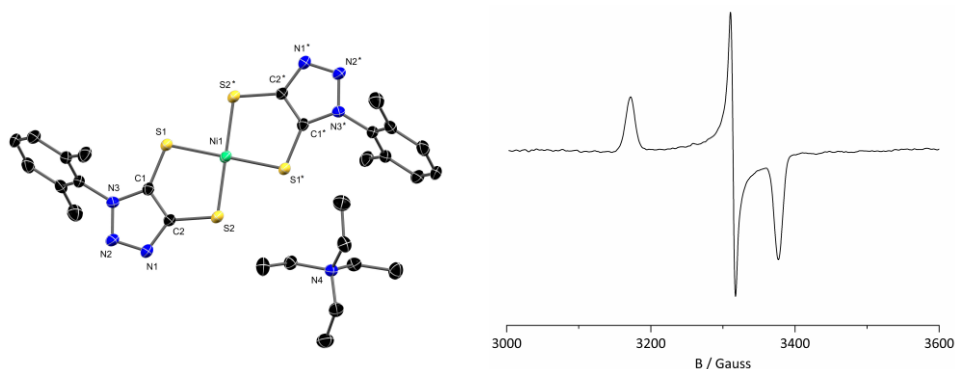


Abbildung 42. Molekülstruktur der oxidierten Verbindung (NEt₄)**23** (links) im Einkristall und das entsprechenden EPR-Spektrum (rechts) der Verbindung **(23)** in DMF/CHCl₃ bei 100 K.

Mit der Einführung des Et₃Si-Substituenten in Verbindung **24** wurde am Stickstoff eine labile, zu den Benzylschutzgruppen am Schwefel orthogonale Schutzgruppe eingeführt, deren Entfernung nicht reduktiv, sondern unter basischen oder sauren Bedingungen erfolgt. Bei der sukzessiven Schutzgruppenentfernung von **24** wurde das isolierte Dithiolat **25**-Na₂ direkt mit [(dppe)MCl₂] {M = Ni^{II} (H-**26**), Pd^{II} (H-**27**), Pt^{II} (H-**28**)} und [(PPh₃)₂PtCl₂] (H-**29**) umgesetzt. Mittels NMR-Spektroskopie wurden keine C₁-typischen Signale für die isolierten Komplexe beobachtet. Stattdessen konnte analytisch eine Entfernung des Et₃Si-Substituenten zu den entsprechenden quadratisch-planaren NH-Komplexen H-**26** bis H-**29** bestätigt werden (Abbildung 43). Das tautomere Gleichgewicht des Protons in 1- bzw. 2-Stellung am Triazol wurde in der Aufspaltung zu zwei Signalen in temperaturabhängigen Messungen mittels NMR-Spektroskopie als dynamisch beobachtet (Abbildung 43). Zur vollständigen Charakterisierung der NH-Komplexe H-**26**, H-**27** und H-**29** wurden Untersuchungen mittels UV/Vis-Spektroskopie und CV durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse bestätigten erneut den klassischen Dithiolat-Charakter am tazdt.

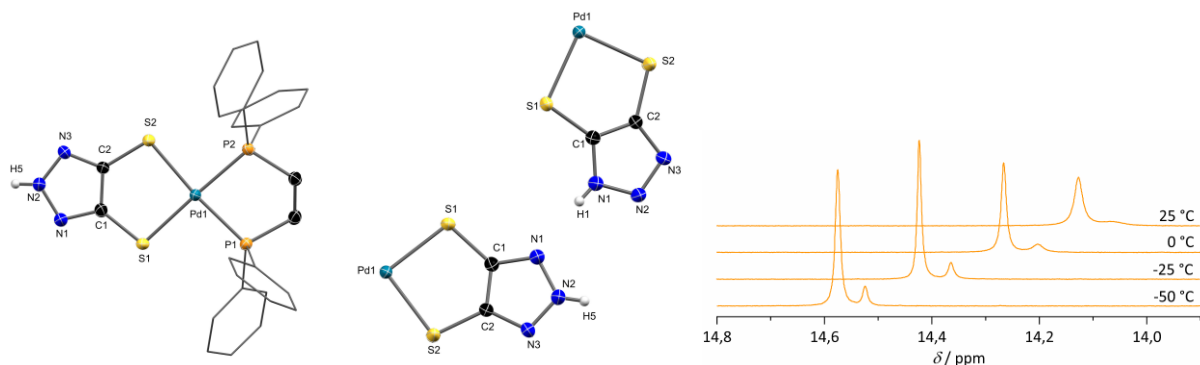


Abbildung 43. Molekülstruktur von H-27 (links) und ein Ausschnitt der Wasserstoffbrückenbindung (mitte) im Einkristall. In der rechten Abbildung ist das NH-Signal der Verbindung H-29 aus der temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektroskopie abgebildet (202.5 MHz, DMF-D₇).

Mit der Isolierung der NH-Komplexe H-26 bis H-29 konnten erste Untersuchungen zu einer Koordination des tazdt als Brückenligand durchgeführt werden. Entsprechende N-Koordinationen zu $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ wurden IR-spektroskopisch in einer Verschiebung der CO-Schwingungen zu höheren Wellenzahlen verfolgt.

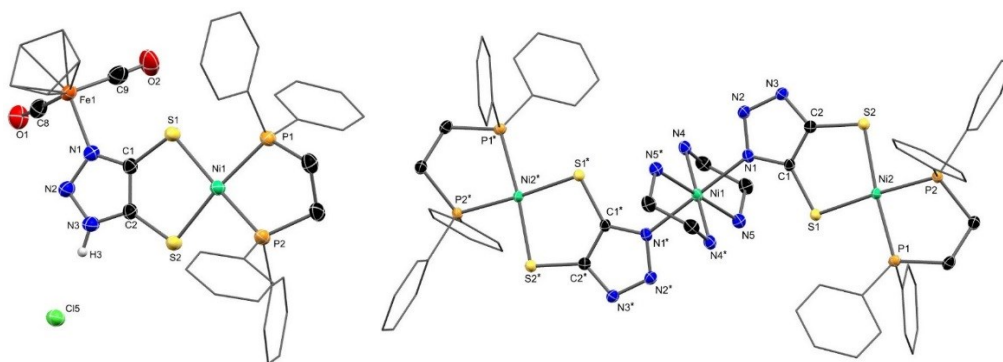


Abbildung 44. Molekülstrukturen der Verbindungen **30** (links) und **34** (rechts) im Einkristall.

Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte eine eindeutige Koordination des Ni^{II} -Einkerners (**26**) zum Fe^{II} -Zentrum im dinuklearen Fe^{II} - Ni^{II} -Komplex **30** bestätigt werden (Abbildung 44). Mit 1.955(3) Å liegt in **30** eine Fe-N-Koordination über 1-N-Position des Triazolats vor.

Durch die Umsetzung der Ni^{II} -Verbindung (H-26) mit $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ (M = Ni, Co) erfolgt eine Koordination von zwei Äquivalenten des Ni^{II} -Einkerners (**26**) an ein oktaedrisch-gebundenes Ni^{II} - oder ein Co^{III} -Zentrum. Während in der trinuklearen Ni^{II} - Ni^{II} - Ni^{II} -Verbindung **34** eine Koordination über die 1-N-Position erfolgte (Abbildung 44), lag in der *low-spin* Ni^{II} - Co^{III} - Ni^{II} -Verbindung **33** eine Triazolatkoordination über die 2-N-Position vor. Mit M-N-Bindungslängen von 2.106(2) Å (Ni-N) und 1.917(4) Å (Co-N) wurden typische Metall-Triazolatkoordinationen gefunden.

Entgegen der Erwartungen wurde in den Umsetzungen der mononuklearen Verbindungen H-**27** (Pd^{II}) und H-**29** (Pt^{II}) mit Cu(NO₃)₃ eine μ -Koordination des 1,2,3-Triazolats zu zwei Cu^{II}-Zentren charakterisiert. An zwei zentrale Cu^{II}-Zentren koordinieren drei 1,2,3-Triazolatligenanden zu den pentanuklearen Komplexen **35-OMe** (Pd^{II}) und **36-NO₃** (Pt^{II}) (Abbildung 45). Aufgrund der unterschiedlichen N-Koordinationen der 1,2,3-Triazolats liegen zwei nicht äquivalente Cu^{II}-Zentren jeweils in einer verzerrten quadratisch-pyramidalen Geometrie vor.

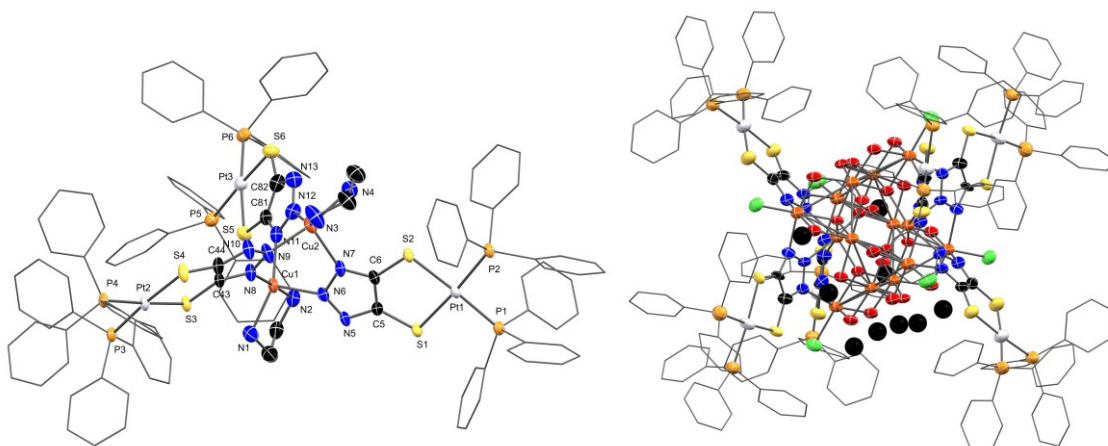


Abbildung 45. Molekülstrukturen der Verbindungen **36-NO₃** (links) und **37** (rechts) im Einkristall.

Aus weiterführenden Untersuchungen zu den pentanuklearen Komplexen mittels UV/Vis-, Evans-NMR- und EPR-Spektroskopie wurde ersichtlich, dass eine durch die 1,2,3-Triazolatligenanden vermittelte antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Cu^{II}-Zentren vorliegt.

Zusätzlich zu der Charakterisierung der polynuklearen Koordinationsverbindungen wurden erste Untersuchungen zu makromolekularen Verbindungen mit tazdt als Brückenligand durchgeführt. Aus einer Umsetzung der Pt^{II}-Verbindung H-**29** mit [Fe(py)₄Cl₂] wurde die hochsymmetrische Pt^{II}-Fe^{III}-Verbindung **37** isoliert. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte einen Komplex mit 20 Metallzentren (Abbildung 45). Im Gegensatz zu den Komplexen **30** bis **36-NO₃** konnte in der Verbindung **37** eine Triazolats- μ_3 -Koordination zu den Fe^{III}-Zentren beobachtet werden.

Mit neuartigen Koordinationen über die Dithiolat-Einheit als auch über die Stickstoff-Donoren des tazdt-Ligandensystems wurden Synthesewege und Charakterisierungen von polynuklearen Komplexen präsentiert. Die Ergebnisse regen zur Synthese hochdimensionaler Koordinationsverbindungen und koordinativer Polymere an, welche anwendungsorientierte Eigenschaften versprechen.

4. Anhang

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken, Analysemethoden und verwendete Geräte

Wenn nicht anders aufgeführt, wurden die durchgeführten Reaktionen unter einer Argon-Schutzatmosphäre mit der Verwendung von Schlenk-Techniken oder der Nutzung einer *Glovebox* durchgeführt. Vor der Verwendung wurde das entsprechende Argon-Schutzgas über aktivierte 4 Å-Mollesiebe bei etwa 150 °C über einen Cu-Mischoxid-Katalysator (*BASF, R3-11*) und über P₄O₁₀ getrocknet.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturangaben getrocknet und aufbewahrt.^[172] THF, *n*-Pentan, Toluol und Diethylether wurden über Natrium und Benzophenon getrocknet und abdestilliert. Zur besseren Löslichkeit des Benzophenons wurde bei *n*-Pentan zusätzlich Bis(2-methoxyethyl)ether hinzugegeben. Acetonitril und Dichlormethan wurden über Calciumhydrid getrocknet, während Ethanol und Methanol über Natrium oder Magnesium-Späne destilliert wurden. Alle Lösungsmittel wurden vor der Verwendung unter Argon aufdestilliert. Die verwendeten Lösungsmittel Wasser, Aceton, Ethylacetat und *n*-Hexan wurden im Vakuum entgast, mit Argon gesättigt und anschließend ggf. über Mollesiebe gelagert. Das verwendete DMF wurde getrocknet, entgast und über von der Firma *Fisher.Scientific* bezogene Mollesiebe gelagert. Die benutzten Mollesiebe wurden für mehrere Stunden bei 240 °C im Vakuum aktiviert.

Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes und des Verlaufs der entsprechenden Aufreinigung wurden Dünnschichtchromatographien durchgeführt. Hierzu wurden Folien mit einer Beschichtung von Kieselgel 60 *F₂₅₄* von der Firma *Merck* genutzt. Für säulenchromatographische Aufreinigungen wurde als stationäre Phase Kieselgel 60 mit einer Korngröße von 0.063 - 0.200 mm von der Firma *Merck* genutzt. Die entsprechenden Laufmittel für die mobile Phase wurden als Fassware verwendet.

Röntgenkristallstrukturanalyse

Die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle wurden in *Fomblin YR-1800* (*Alfa Aesar*) aufgenommen und bei Raumtemperatur selektiert. Aufgrund einkristallisierter Lösungsmittel erfolgte die Selektion einiger Kristalle bei tiefen Temperaturen (123 K). Die Messungen wurden auf einem *Bruker D8 QUEST* oder einem *Bruker Apex Kappa-II* Diffraktometer mit monochromatischer Mo-*K_α*-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die

Messtemperatur betrug bei allen Messungen entweder 123(2) K, 153(2) K oder 173(2) K. Zur Lösung der Kristallstrukturen wurde die direkte Methode (*SHELXS-2013*)^[173] verwendet, zur anschließenden Verfeinerung wurde die *full-matrix least squares* Prozedur (*SHELXL-2013*)^[174] eingesetzt.

NMR-Spektroskopie

Die eindimensionalen oder zweidimensionalen Messungen der hier verwendeten NMR-Kerne (¹H, ¹³C, ²⁹Si und ³¹P) erfolgten alle auf den NMR-Geräten *AVANCE 250 II*, *AVANCE 300 III* oder *AVANCE 500 NEO*. Ein Referenzieren der NMR-Spektren erfolgte intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel (¹H/ ppm: 1.72, 3.58 (THF-D₈); 5.32 (CD₂Cl₂); 7.26 (CDCl₃); 2.50 (Aceton-D₆); 2.75, 2.92, 8.03 (DMF-D₇); 3.31 (MeOH-D₄); ¹³C/ ppm: 25.31, 67.21 (THF-D₈); 53.84 (CD₂Cl₂); 77.16 (CDCl₃); 29.84, 206.26 (Aceton-D₆); 29.76, 34.89, 163.15 (DMF-D₇); 49.00 (MeOH-D₄)) oder extern auf typische Referenzverbindungen (H₃PO₄ für ³¹P, (CH₃)₄Si für ²⁹Si). In der Regel wurde bei einer Temperatur von 298.1 K gemessen, eine Ausnahme bilden die temperaturabhängigen Messungen. Hier wurden bei den Temperaturen -75 °C, -50 °C, -25 °C, 0 °C und 25 °C gemessen.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden allesamt in Lösung mit dem Gerät Bruker *ALPHA T* aufgenommen. Die verwendete Zelle bestand aus klaren KBr-Zellfenstern. Eine Kalibrierung erfolgte intern auf das genutzte Lösungsmittel.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Messungen wurden an dem Spektrometer *Agilent Cary 60* durchgeführt. Bis auf die temperaturabhängigen UV/Vis-Messungen durch das *Single Cell Peltier Accessory Cary* (im Bereich von 0 °C bis 40 °C) wurden alle Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Proben wurden in Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm vermessen. Die gemessenen Spektren wurden mit den Signalen der verwendeten Lösungsmittel korrigiert. Zur Aufnahme der Spektren mittels Festkörper-UV/Vis-Spektroskopie wurde zusätzlich die Videokamera und Sonde *VideoBarrelino* von der Firma *Harrick* eingesetzt.

Massenspektrometrie

Die Untersuchungen mittels Massenspektrometrie wurden mit dem Tischmassenspektrometer *expression L Compact Mass Spectrometer* von der Firma *Advion* (mit den Methoden ESI und APCI) als auch mit den Massenspektrometern *Finnigan MAT 95-XP* der Firma *Thermo Electron* (mit den Methoden EI, CI und FAB in Hoch- und Niederauflösungsmessungen) durchgeführt.

Zyklovoltammetrie

Die Messungen mittels Zyklovoltammetrie wurden am *VersaStat 3* der Firma *Ametek* aufgenommen. Hierbei wurde ein Drei-Elektroden-Aufbau bestehend aus einer Platin-Gegenelektrode, einer Graphit-Arbeits Elektrode und einer Ag/AgBF₄-Referenzelektrode in CH₃CN eingesetzt. Als Leitsalzlösung wurden 0.1 M oder 0.3 M (*n*-Bu)₄PF₆ im entsprechenden Lösungsmittel verwendet. Die Kalibrierung des Zyklovoltammograms ist abhängig von der Lage der Redoxpotentiale der untersuchten Probe, wobei der interne Standard zwischen Fc/Fc⁺ und AcFc/AcFc⁺ gewählt wurde. Zur besseren Vergleichbarkeit der Messungen wurden anschließend alle Werte auf das Fc/Fc⁺-Redoxpaar korrigiert.^[175]

Elementaranalyse

Messungen zur Bestimmung der Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *Vario Micro Cube* der Firma *Elementar* durchgeführt. Hierbei konnte aus den Proben der Anteil an C, H, N und S bestimmt werden.

EPR-Spektroskopie

Für die Aufnahme von EPR-Spektren wurden Messungen am Tischgerät *Magnettech ESR 5000* der Firma *Bruker* durchgeführt. Die Proben wurden in einem Röhrchen aus Quarzglas bei 100 K vermessen. Die EPR-Spektren wurden nach der Aufnahme bezüglich der Frequenz und der Basislinie korrigiert. Zur Bearbeitung der Basislinien wurde das *python*-Paket *cwepr* genutzt.^[176]

DFT-Berechnungen

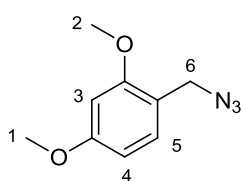
Für die durchgeführten DFT-Rechnungen wurden die *Gaussian*-Versionen *G09RevD.01* und *G09RevE.01* genutzt.^[177] Die entsprechenden Geometrieoptimierungen wurden ohne Abbruch der Optimierung und Geometrie einschränkung in der Gasphase durchgeführt, wobei B3LYP^[178], MPW1MPW91^[179], B3PW91,^[180] pbe1pbe1^[181] oder SVWN5^[182] als Funktionale in der Kombination mit 6-31G, 6-31g(d,p), 6-31G**^[183], Def2TZVP^[184] oder SDD^[185] genutzt wurden.

4.2 Literatursynthesen

Die nicht kommerziell zu erstehenden oder sehr teuren Syntheseeedukte wurden nach folgenden Literaturvorschriften synthetisiert: Trimethylsilylbenzylsulfanylacetylen^[71], Benzylsulfanylacetylen^[71], 1-(Trimethylsilylethyl)-2-(trimethylsilyl)acetylen^[71], 4-Methoxybenzylchlorid^[186], 4-Methoxybenzylazid^[187], 2,4-Dimethoxybenzylalkohol^[188], 2,4-Dimethoxybenzylchlorid^[189], 2-(Trimethylsilyl)ethylbromid^[190], 3,4-Dimethoxybenzylalkohol^[188], 3,4-Dimethoxybenzylchlorid^[191], 3,4-Dimethoxybenzylazid^[191], 2,6-Dimethylphenylazid^[192], Benzylazid^[193], 2-Methylazidpyridin^[194], 1-(4-Methoxybenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol^[73], [(dppe)NiCl₂]^[195], [(dppe)PdCl₂]^[196], [(dppe)PtCl₂]^[197], [(PPh₃)PtCl₂]^[198], [CpFe(CO)₂Br]^[199], [CpCo(CO)₂]^[200], [(Py)₄FeCl₂]^[201], Ethinyldiphenylphosphin^[202], 1-(2,6-Dimethylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiol.^[61]

4.3 Synthesevorschriften und Charakterisierungen der Verbindungen

Synthese von 2,4-Dimethoxybenzylazid



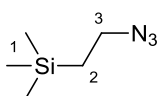
In einem 250 ml-Schlenkkolben werden 6.085 g (32.487 mmol) 2,4-Dimethoxybenzylchlorid in 80 ml abs. DMF gelöst und mit 2.534 g (39.116 mmol) Natriumazid versetzt. Nach 2 d rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit 70 ml Eiswasser verdünnt und fünf Mal mit 50 ml Et₂O extrahiert. Abschließend werden die organischen Fraktionen zweimal mit 50 ml H₂O und einmal mit 50 ml BRINE gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert, mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die entsprechenden Analysendaten stimmen mit der Literatur überein.^[203]

Summenformel: C₉H₉N₃O₂

Ausbeute: 4.533 g (72 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K), δ/ppm: 7.15 (dd, ³J_{H,H} = 7.93 Hz, J_{H,H} = 0.42 Hz, 1 H, H-4), 6.51-6.49 (m, 1 H, H-5), 6.48-6.46 (m, 1 H, H-3), 4.28 (s, 2 H, H-6), 3.84 (s, 3 H, H-1), 3.82 (s, 3 H, H-2).

Synthese von 2-(Trimethylsilyl)ethylazid



In einem 100 ml-Schlenkkolben werden 3.593 g (19.834 mmol) Trimethylsilylethylbromid in 60 ml abs. DMF gelöst und mit 1.934 g (29.752 mmol) NaN₃ versetzt. Die gräuliche Suspension wird für 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufreinigung des Produktes wird die Reaktionslösung mit 200 ml H₂O verdünnt und sechs Mal mit 50 ml *n*-Hexan extrahiert. Anschließend wird die organische Phase mit 50 ml H₂O und 50 ml BRINE gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und mit *n*-Hexan gewaschen. Im Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel entfernt.

Summenformel: C₅H₁₃SiN₃

Ausbeute: 1.456 g (50 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 3.26-3.32 (m, 2 H, H-3), 0.93-0.99 (m, 2 H, H-2), 0.05 (s, 9 H, H-1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, 298 K), δ/ppm: 48.3 (C-3), 16.5 (C-2), -1.6 (C-1).

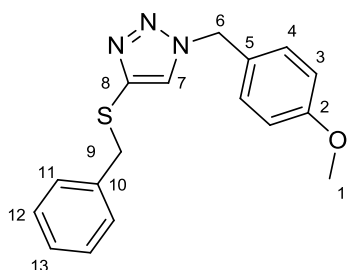
²⁹Si-NMR (CDCl₃, 60 MHz, 298 K), δ/ppm: 1.0-0.1 (m, ³J_{SiH} = 3.4 Hz, Si-TMS).

IR-Spektroskopie (DMF), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 2092 (s, N₃).

Synthesevorschrift zur [3+2]-kupferkatalysierten Azid-Benzylthioacetylen-Cycloaddition

1.4 Äq. Benzylthioacetylen und 1 Äq. Azid werden an der Luft in einem Rundkolben in einem THF/H₂O-Gemisch gelöst. Zu der Lösung werden 0.2 Äq. CuSO₄ · 5 H₂O, 1.4 Äq. K₂CO₃ und 0.4 Äq. Natriumascorbat gegeben. Die orangene Suspension wird einige Tage bei erhöhten Temperaturen erhitzt. Die Produktaufreinigung erfolgt nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum säulenchromatographisch mit EtOAc und *n*-Hexan als Laufmittelgemisch.

Synthese von 1-(4-Methoxybenzyl)-4-(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol (1a)



Die Synthese der literaturbekannten Verbindung **1a** wird hier in leicht abgewandelter Form angewandt.^[72]

Es werden 1.010 g (6.194 mmol) 4-Methoxybenzylazid, 1.388 g (9.364 mmol) Benzylthioacetylen, 0.308 g (1.233 mmol) CuSO₄ · 5 H₂O, 1.287 g (9.312 mmol) K₂CO₃ und 0.491 g

(2.478 mmol) Natriumascorbat in 50 ml THF bzw. 5 ml ention. H₂O suspendiert und 1 d bei 60 °C erhitzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit einem Laufmittelgemisch von 4:1 *n*-Hexan:EtOAc (R_F = 0.13) bzw. später 1:2 *n*-Hexan:EtOAc.

Summenformel: C₁₇H₁₇N₃SO

Ausbeute: 1.870 g (97 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K), δ/ppm : 7.18-7.16 (m, 3 H, *H*-12, *H*-13), 7.12-7.10 (m, 4 H, *H*-4, *H*-11), 7.05 (s, 1 H, *H*-7), 6.86 (d, ³J_{H,H} = 8.75 Hz, 2 H, *H*-3), 5.34 (s, 2 H, *H*-6), 4.03 (s, 2 H, *H*-9), 3.79 (s, 3 H, *H*-1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, 298 K), δ/ppm : 160.0 (*C*-2), 139.2 (*C*-8), 137.7 (*C*-10), 129.6 (*C*-4), 129.0 (*C*-11), 128.4 (*C*-12), 127.2 (*C*-13), 126.3 (*C*-5), 126.1 (*C*-7), 114.5 (*C*-3), 55.4 (*C*-1), 53.8 (*C*-6), 39.7 (*C*-9).

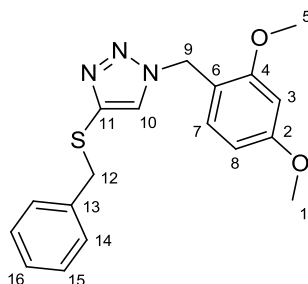
Elementaranalyse/ %:

berechnet: C: 65.57 H: 5.50 N: 13.49 S: 10.30

gefunden: C: 65.94 H: 5.62 N: 13.35 S: 10.67

Massenspektrometrie (ESI-TOF, MeOH/ 0.1 % HCOOH in H₂O 9:1): *m/z* 312 (*M*+H⁺), 334 (*M*+Na⁺).

Synthese von 1-(2,4-Dimethoxybenzyl)-4-(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol (1b)



Es werden 4.863 g (32.809 mmol) Benzylthioacetylen, 4.510 g (23.357 mmol) 2,4-Dimethoxybenzylazid, 4.522 g (32.719 mmol) K₂CO₃, 1.166 g (4.670 mmol) CuSO₄ · 5 H₂O und 1.847 g (9.323 mmol) Natriumascorbat in 160 ml THF und 32 ml ention. H₂O für 4 d bei 75 °C erhitzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit 4:1 *n*-Hexan:EtOAc.

Summenformel: C₁₈H₁₉N₃SO₂

Ausbeute: 6.605 g (83 %)

¹H-NMR (Aceton-D₆, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.54 (s, 1 H, *H*-10), 7.22-7.18 (m, 5 H, *H*-14, *H*-15, *H*-16), 7.12 (d, ³*J*_{H,H} = 8.30 Hz, 1 H, *H*-7), 6.60 (d, *J*_{H,H} = 2.40 Hz, 1 H, *H*-3), 6.52 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.30 Hz, *J*_{H,H} = 2.40 Hz, 1 H, *H*-8), 5.41 (s, 2 H, *H*-9), 4.07 (s, 2 H, *H*-12), 3.84 (s, 3 H, *H*-1), 3.81 (s, 3 H, *H*-5).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, 298 K), δ/ppm: 161.8 (*C*-2), 158.4 (*C*-4), 138.7 (*C*-11), 137.9 (*C*-13), 131.5 (*C*-7), 129.1 (*C*-16), 128.4 (*C*-14), 127.2 (*C*-15), 126.4 (*C*-10), 115.2 (*C*-6), 104.6 (*C*-3), 98.8 (*C*-8), 55.6 (*C*-1), 55.6 (*C*-5), 49.1 (*C*-9), 39.9 (*C*-12).

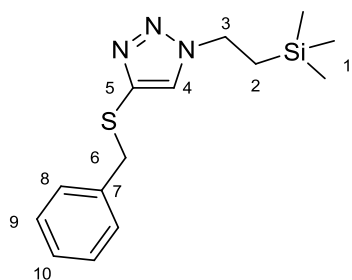
Elementaranalyse/ %:

berechnet: C: 63.32 H: 5.61 N: 12.31 S: 9.39

gefunden: C: 62.92 H: 5.63 N: 11.93 S: 9.16

Massenspektrometrie (ESI-TOF, MeOH/ 0.1 % HCOOH in H₂O 9:1): *m/z* 342 (*M*+H⁺), 364 (*M*+Na⁺).

Synthese von 1-(Trimethylsilylethyl)-4-(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**1c**)



Es werden 0.727 g (5.081 mmol) Trimethylsilylethylazid, 1.089 g (7.347 mmol) Benzylsulfanylacetylen, 0.276 g (1.105 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 0.406 g (2.049 mmol) Natriumascorbat und 0.983 g (7.113 mmol) K_2CO_3 in 40 ml abs. THF und 6 ml ention. H_2O für 3 d bei 75 °C suspendiert. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch bei einem Laufmittelgemisch von 4:1 *n*-Hexan:EtOAc.

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{SiN}_3\text{S}$

Ausbeute: 0.710 g (48 %)

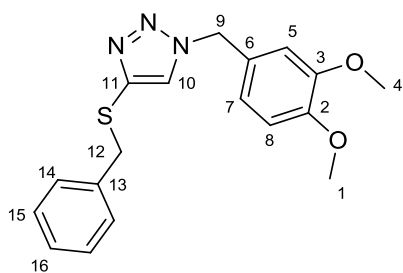
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K), δ/ppm : 7.25-7.20 (m, 6 H, *H*-10, *H*-9, *H*-8, *H*-4), 4.34-4.28 (m, 2 H, *H*-3), 4.09 (s, 2 H, *H*-6), 1.18-1.12 (m, 2 H, *H*-2), 0.05 (s, 9 H, *H*-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, 298 K), δ/ppm : 138.9 (*C*-5), 137.9 (*C*-7), 129.1 (*C*-8), 128.5 (*C*-10), 127.4 (*C*-9), 125.4 (*C*-4), 47.4 (*C*-3), 39.9 (*C*-6), 18.9 (*C*-2), -1.7 (*C*-1).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K), δ/ppm : 1.0-0.1 (m, *Si*-TMS)

Massenspektrometrie (ESI+, MeCN/ MeOH 9:1) m/z : 292 ($M+H^+$).

Synthese von 1-(3,4-Dimethoxybenzyl)-4-(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**1d**)



Die Synthese der literaturbekannten Verbindung **1d** wird hier in leicht abgewandelter Form synthetisiert.^[72] Es werden 2.049 g (10.612 mmol) 3,4-Dimethoxybenzylazid, 2.364 g (15.949 mmol) Benzylthioacetylen, 0.532 g (2.131 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 0.841 g (4.245 mmol) Natriumascorbat und 2.204 g

(15.947 mmol) K_2CO_3 in 100 ml THF und 15 ml H_2O für 2 d bei 65 °C erhitzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit 1:1 *n*-Hexan:EtOAc.

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{SO}_2$

Ausbeute: 1.643 g (36 %)

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- D_6 , 300 MHz, 298 K), δ/ppm : 7.68 (s, 1 H, *H*-10), 7.23-7.16 (m, 5 H, *H*-Ph), 6.98 (d, $J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1 H, *H*-5), 6.93 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1 H, *H*-8), 6.84 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 2.0$, 1 H, *H*-7), 5.47 (s, 2 H, *H*-9), 4.08 (s, 2 H, *H*-12), 3.81 (s, 3 H, *H*-1), 3.78 (s, 3 H, *H*-4).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 298 K), δ/ppm: 150.5 (C-2), 150.5 (C-3), 140.1 (C-11), 139.4 (C-13), 130.0 (C-14), 125.9 (C-10), 56.1 (C-4), 56.0 (C-1), 54.3 (C-9), 39.7 (C-12).

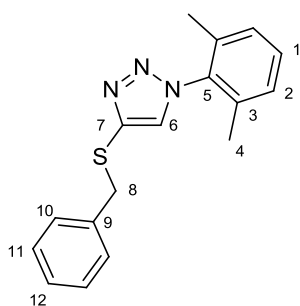
Elementaranalyse/ %:

berechnet: C: 63.32 H: 5.61 N: 12.31 S: 9.39

gefunden: C: 63.28 H: 5.80 N: 12.08 S: 9.52

Massenspektrometrie (ESI-TOF, MeOH/ 0.1 % HCOOH in H₂O 9:1): *m/z* 342 (*M*+H⁺), 364 (*M*+Na⁺).

Synthese von 1-(2,6-Dimethylphenyl)-4,5-(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol (1e)



Es werden 0.995 g (6.760 mmol) 2,6-Dimethylphenylazid, 1.512 g (10.201 mmol) Benzylthioacetylen, 0.342 g (1.369 mmol) CuSO₄ · 5 H₂O, 0.539 g (2.721 mmol) Natriumascorbat und 1.409 g (10.195 mmol) K₂CO₃ in 120 ml abs. THF und 26 ml ention. H₂O für 4 d bei 60 °C suspendiert. Zur säulenchromatographischen Aufreinigung wird ein Laufmittelgemisch von 4:1 *n*-Hexan:EtOAc

verwendet (*R_f* = 0.46). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden durch langsames Verdampfen einer EtOAc-*n*-Hexan-Lösung erhalten.

Summenformel: C₁₇H₁₇N₃S

Ausbeute: 0.981 g (49 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.31-7.26 (m, 1 H, *H*-1), 7.24-7.18 (m, 5 H, *H*-Ph), 7.22 (s, 1 H, *H*-6), 7.15-7.12 (m, 2 H, *H*-2), 4.14 (s, 2 H, *H*-8), 1.89 (s, 6 H, *H*-4).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, 298 K), δ/ppm: 138.4 (C-7), 137.8 (C-9), 135.6 (C-5), 135.4 (C-3), 130.2 (C-1), 129.1 (C-10), 128.5 (C-11), 128.5 (C-2), 128.5 (C-6), 127.3 (C-12), 39.8 (C-8), 17.4 (C-4).

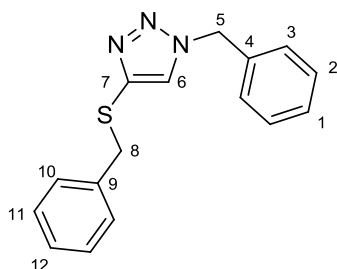
Elementaranalyse/ %:

berechnet: C: 69.12 H: 5.80 N: 14.22 S: 10.85

gefunden: C: 69.08 H: 5.79 N: 14.09 S: 11.44

Massenspektrometrie (ESI-TOF, MeOH/ 0.1 % HCOOH in H₂O 98:2): *m/z* 296 ([*M*+H]⁺), 318 ([*M*+Na]⁺).

Synthese von 1-(Benzyl)-4-(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol (1f)



Es werden 0.800 g (5.991 mmol) Benzylazid, 1.245 g (8.400 mmol) Benzylthioacetylen, 0.300 g (1.201 mmol) CuSO₄ · 5 H₂O, 1.063 g (7.691 mmol) K₂CO₃ und 0.477 g (2.408 mmol) Natriumascorbat in 65 ml abs. THF und 15 ml H₂O für 30 h bei 65 °C suspendiert. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch bei einem Laufmittel-Gemisch von 3:1 *n*-Hexan:EtOAc.

Summenformel: C₁₆H₁₅N₃S

Ausbeute: 1.352 g (80 %)

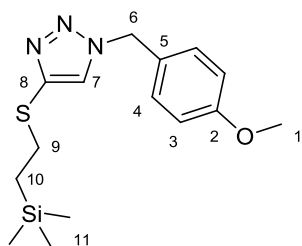
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.38-7.35 (m, 5 H, *H*-Ph), 7.19-7.15 (m, 5 H, *H*-Ph), 7.06 (s, 1 H, *H*-6), 5.43 (s, 2 H, *H*-5), 4.05 (s, 2 H, *H*-8).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K), δ/ppm: 139.4 (*C*-7), 137.8 (*C*-9), 134.4 (*C*-4), 129.2 (*C*-10), 129.1 (*C*-2), 128.4 (*C*-11), 128.1 (*C*-3), 127.2 (*C*-12), 127.1 (*C*-1), 126.4 (*C*-6), 54.4 (*C*-5), 39.7 (*C*-8).

Synthesevorschrift zur [3+2]-kupferkatalysierten Azid-Trimethylsilylacetylen-Cycloaddition

An der Luft werden in einem Rundkolben 1.4 mmol 1-(Trimethylsilylethyl)-2-(trimethylsilyl)-acetylen und 1 mmol Azid in einem MeOH:H₂O-Gemisch gelöst. Zu der Lösung werden 0.2 mmol CuSO₄ · 5 H₂O, 1.4 mmol K₂CO₃ und 0.4 mmol Natriumascorbat zugegeben. Die orangene 2-Phasen-Suspension wird mehrere Tage bei erhöhten Temperaturen erhitzt. Nach der Entfernung der Lösungsmittel erfolgt die Aufreinigung säulenchromatographisch mit EtOAc und *n*-Hexan aus Laufmittelgemisch.

Synthese von 1-(4-Methoxybenzyl)-4-(trimethylsilylethylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol (2a)



Es werden 0.203 g (0.882 mmol) 1-(Trimethylsilylethyl)-2-(trimethylsilyl)acetylen, 0.103 g (0.632 mmol) 4-Methoxybenzylazid, 0.030 g (0.120 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 0.127 g (0.919 mmol) K_2CO_3 und 0.047 g (0.237 mmol) Natriumascorbat eingewogen und in 29 ml MeOH und 10 ml H_2O für 3 d bei 60 °C suspendiert. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit einem Laufmittelgemisch aus 4:1 *n*-Hexan:EtOAc.

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{OSi}$

Ausbeute: 0.154 g (76 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K), δ/ppm : 7.36 (s, 1 H, *H*-7), 7.19 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.75 \text{ Hz}$, 2 H, *H*-4), 6.86 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.75 \text{ Hz}$, 2 H, *H*-3), 5.41 (s, 2 H, *H*-6), 3.77 (s, 3 H, *H*-1), 2.93-2.89 (m, 2 H, *H*-9), 0.87-0.83 (m, 2 H, *H*-10), -0.04 (s, 9 H, *H*-11).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 298 K), δ/ppm : 160.0 (*C*-2), 140.7 (*C*-8), 129.7 (*C*-4), 126.4 (*C*-5), 125.0 (*C*-7), 114.5 (*C*-3), 55.4 (*C*-1), 53.9 (*C*-6), 31.4 (*C*-9), 17.9 (*C*-10), -1.8 (*C*-11).

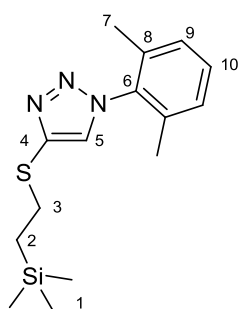
$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , 99 MHz, 298 K), δ/ppm : 1.6-1.0 (m, $^2J_{\text{Si,H}} = 3.4 \text{ Hz}$, *Si*-TMS)

Elementaranalyse/ %:

berechnet: C: 56.04 H: 7.21 N: 13.07 S: 9.97

gefunden: C: 56.10 H: 6.92 N: 12.97 S: 9.56

Synthese von 1-(2,6-Dimethylphenyl)-4-(trimethylsilylethylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol (2b)



Es werden 0.724 g (3.146 mmol) 1-(Trimethylsilylethyl)-2-(trimethylsilyl)acetylen, 0.298 g (2.028 mmol) 2,6-Dimethylphenylazid, 0.102 g (0.409 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 0.419 g (3.032 mmol) K_2CO_3 und 0.160 g (0.808 mmol) Natriumascorbat in 100 ml MeOH und 25 ml H_2O für 6 d bei 60 °C suspendiert. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit einem Laufmittelgemisch aus 4:1 *n*-Hexan:EtOAc.

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{SSi}$

Ausbeute: 0.287 g (48 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.56 (s, 1 H, *H*-5), 7.29 (t, ³*J*_{H,H} = 7.68 Hz, 2 H, *H*-10), 7.15 (d, ³*J*_{H,H} = 7.68 Hz, 2 H, *H*-9), 3.05-3.01 (m, 2 H, *H*-3), 1.98 (s, 6 H, *H*-6), 0.94-0.91 (m, 2 H, *H*-2), 0.00 (s, 9 H, *H*-1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 298 K), δ/ppm: 140.5 (*C*-4), 135.9 (*C*-6), 135.7 (*C*-8), 130.3 (*C*-10), 128.6 (*C*-9), 127.0 (*C*-5), 31.5 (*C*-3), 17.8 (*C*-2), 17.5 (*C*-7), -1.6 (*C*-1).

²⁹Si-NMR (CDCl₃, 99 MHz, 298 K), δ/ppm: 1.7-1.1 (m, ²*J*_{Si,H} = 3.4 Hz, *Si*-TMS)

Elementaranalyse/ %:

berechnet: C: 58.97 H: 7.59 N: 13.75 S: 10.50

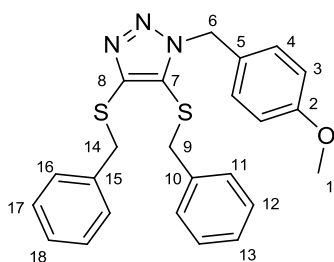
gefunden: C: 58.77 H: 7.23 N: 13.45 S: 10.06

Massenspektrometrie (ESI-TOF, MeOH/ 0.1 % HCOOH in H₂O 98:2): *m/z* 306 (*M*+*H*⁺), 328 (*M*+*Na*⁺).

Synthesevorschrift zur Einführung eines zweiten Benzylsulfanylsubstituenten

Es werden 1.0 Äq. **1a-f** in abs. THF gelöst, auf -80 °C gekühlt und mit 1.3 Äq. *n*-BuLi-Hexan-Lösung (2.5 M) versetzt. Zur dunkelroten kalten Lösung werden anschließend 0.135 Äq. getr. S₈ gegeben, im auftauenden Kältebad 2 h und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wird die Lösung auf 0 °C gekühlt, mit 1.1 Äq. Benzylbromid versetzt und 16 h im auftauenden Kältebad gerührt. Die Aufreinigung erfolgt nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum säulenchromatographisch mit EtOAc und *n*-Hexan als Laufmittelgemisch.

Synthese von 1-(4-Methoxybenzyl)-4,5-bis(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**3a**)



Die Synthese der literaturbekannten Verbindung **3a** wird hier in abgewandelter Form synthetisiert.^[72] Bei -78 °C werden in 20 ml abs. THF 0.200 g (0.642 mmol) **1a** mit 0.34 ml *n*-BuLi-Hexan-Lösung (2.5 M), 0.026 g (0.102 mmol) getr. S₈ und 0.1 ml (0.842 mmol) Benzylbromid versetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (3:1 *n*-Hexan:EtOAc, *R*_F = 0.32). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden bei -40 °C aus einer gesättigten Et₂O-Lösung erhalten.

Summenformel: C₂₄H₂₃N₃S₂O

Ausbeute: 0.212 g (76 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.28-7.19 (m, 10 H, *H*-Ph), 7.08 (d, ³*J*_{H,H} = 8.80 Hz, 2 H, *H*-4), 6.81 (d, ³*J*_{H,H} = 8.80 Hz, 2 H, *H*-3), 4.98 (s, 2 H, *H*-6), 4.30 (s, 2 H, *H*-14), 3.77 (s, 3 H, *H*-1), 3.55 (s, 2 H, *H*-9).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K), δ/ppm: 159.7 (C-2), 146.1 (C-8), 137.8 (C-15), 136.7 (C-10), 129.4 (C-4), 129.3 (C-16), 128.9 (C-12), 128.8 (C-11), 128.7 (C-7), 128.5 (C-17), 127.8 (C-13), 127.4 (C-18), 127.1 (C-5), 114.2 (C-3), 55.4 (C-1), 51.8 (C-6), 39.8 (C-9), 38.1 (C-14).

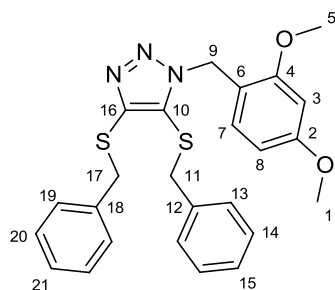
Elementaranalyse/ %:

berechnet: C: 66.48 H: 5.35 N: 9.69 S: 14.79

gefunden: C: 66.91 H: 5.22 N: 9.43 S: 14.63

Massenspektrometrie (ESI-TOF, MeOH/ 0.1 % HCOOH in H₂O 9:1): *m/z* 434 (*M*+H⁺), 456 (*M*+Na⁺).

Synthese von 1-(2,4-Dimethoxybenzyl)-4,5-bis(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol (3b)



40 ml abs. THF werden bei -78 °C in 3.004 g (8.806 mmol) **1b** mit 4.6 ml (2.5 M) *n*-BuLi-Hexan-Lösung, 0.367 g (11.448 mmol) elementarem Schwefel und 1.2 ml (10.103 mmol) Benzylbromid versetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit einem Laufmittel von 2:1 *n*-Hexan/EtOAc (*R*_F = 0.62).

Summenformel: C₂₅H₂₅N₃S₂O₂

Ausbeute: 3.644 g (89 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.34-7.18 (m, 8 H, *H*-Ph), 6.87-6.84 (m, 2 H, *H*-Ph), 6.73 (d, ³*J*_{H,H} = 8.21 Hz, 1 H, *H*-7), 6.40 (d, *J*_{H,H} = 2.31 Hz, 1 H, *H*-8), 6.37 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.21 Hz, *J*_{H,H} = 2.31 Hz, 1 H, *H*-3), 5.02 (s, 2 H, *H*-9), 4.30 (s, 2 H, *H*-17), 3.77 (s, 3 H, *H*-1), 3.76 (s, 3 H, *H*-5), 3.60 (s, 2 H, *H*-11).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, 298 K), δ/ppm: 161.1 (C-2), 158.0 (C-4), 145.5 (C-16), 138.0 (C-18), 136.8 (C-12), 130.0 (C-7), 129.3 (C-19), 129.1 (C-10), 128.9 (C-13), 128.8 (C-15), 128.5 (C-21), 127.7 (C-14), 127.4 (C-20), 116.1 (C-6), 104.4 (C-3), 98.6 (C-8), 55.6 (C-1), 55.5 (C-5), 46.8 (C-9), 39.7 (C-11), 38.1 (C-17).

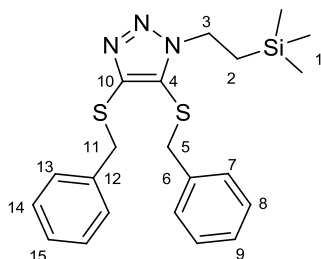
Elementaranalyse/ %:

berechnet: C: 64.77 H: 5.44 N: 9.06 S: 13.83

gefunden: C: 64.93 H: 5.17 N: 8.70 S: 13.34

Massenspektrometrie (ESI+, MeCN/MeOH 9:1): m/z 464 ($M+H^+$).

Synthese von 1-(Trimethylsilyl)ethyl-4,5-bis(benzylsulfanyl)-1H-1,2,3-triazol (3c)



Bei -78 °C werden in 60 ml abs. THF 0.935 g (3.208 mmol) von **1c** mit 1.7 ml *n*-BuLi-Hexan-Lösung (2.5 M), 0.112 g (0.438 mmol) elementarem Schwefel und 0.42 ml (3.531 mmol) Benzylbromid versetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit einem Laufmittelgemisch von 4:1 *n*-Hexan:EtOAc ($R_f = 0.61$).

Summenformel: $C_{21}H_{27}N_3S_2Si$

Ausbeute: 0.632 g (48 %)

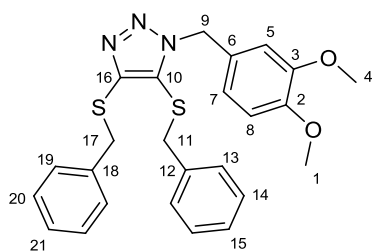
1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K), δ/ppm : 7.38-7.16 (m, 8 H, *H*-Ph), 6.79-6.76 (m, 2 H, *H*-Ph), 4.35 (s, 2 H, *H*-11), 3.73-3.67 (m, 2 H, *H*-3), 3.71 (s, 2 H, *H*-5), 0.84-0.78 (m, 2 H, *H*-2), -0.04 (s, 9 H, *H*-1).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 298 K), δ/ppm : 145.5 (C-10), 138.0 (C-12), 137.3 (C-6), 129.3 (C-13), 128.8 (C-14), 128.8 (C-8), 128.6 (C-7), 127.7 (C-9), 127.4 (C-15), 127.4 (C-4), 45.5 (C-3), 39.7 (C-5), 37.9 (C-11), 18.6 (C-2), -1.9 (C-1).

^{29}Si -NMR ($CDCl_3$, 60 MHz, 298 K), δ/ppm : -0.1-0.7 (m, $^2J_{Si,H} = 3.4$ Hz, *Si*-TMS).

Massenspektrometrie (APCI+, THF): m/z 414 ($M+H^+$).

Synthese von 1-(3,4-Dimethoxybenzyl)-4,5-bis(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol (3d)



Bei -78 °C werden in 30 ml abs. THF 0.204 g (0.597 mmol) von **1d** mit 0.31 ml (0.777 mmol) *n*-BuLi-Hexan-Lösung (2.5 M), 0.021 g (0.081 mmol) elementarem Schwefel und 0.08 ml (0.657 mmol) Benzylbromid versetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit einem Laufmittel von 2:1 *n*-Hexan/EtOAc.

Summenformel: C₂₅H₂₅N₃S₂O₂

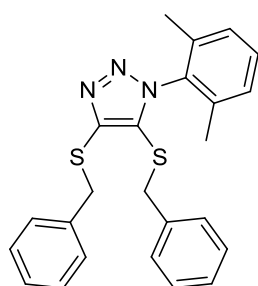
Ausbeute: 0.099 g (36 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.29-7.16 (m, 8 H, *H*-Ph), 6.83-6.82 (m, 2 H, *H*-Ph), 6.77-6.71 (m, 3 H, *H*-Ph), 4.95 (s, 2 H, *H*-9), 4.29 (s, 2 H, *H*-17), 3.84 (s, 3 H, *H*-1), 3.81 (s, 3 H, *H*-4), 3.57 (s, 2 H, *H*-11).

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz, 298 K), δ/ppm: 149.2 (C-2), 149.1 (C-3), 146.1 (C-10), 137.7 (C-18), 136.6 (C-12), 129.2 (C-Ph), 128.8 (C-Ph), 128.8 (C-Ph); 128.7 (C-16), 128.5 (C-Ph), 127.8 (C-Ph), 127.3 (C-6), 127.3 (C-Ph), 120.7 (C-Ph), 111.1 (C-Ph), 111.1 (C-Ph), 56.0 (C-4, C-1), 52.0 (C-9), 39.7 (C-11), 38.0 (C-17).

Massenspektrometrie (ESI+, MeCN/MeOH 9:1): *m/z* 464 (*M*+*H*⁺).

Synthese von 1-(2,6-Dimethylphenyl)-4,5-bis(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol (3e)



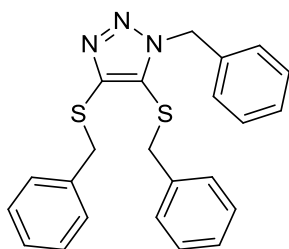
Bei -78 °C werden in 60 ml abs. THF 0.981 g (3.321 mmol) von **1e** mit 1.73 ml (4.317 mmol) *n*-BuLi-Hexan-Lösung (2.5 M), 0.115 g (0.448 mmol) elementarem Schwefel und 0.43 ml (3.653 mmol) Benzylbromid versetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit einem Laufmittel von 4:1 *n*-Hexan:EtOAc. Entsprechende analytische Daten stimmen mit der Literatur überein.^[61]

Summenformel: C₂₄H₂₃N₃S₂

Ausbeute: 0.531 g (38 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.34-7.18 (m, 10 H, *H*-Ar), 7.14-7.12 (m, 2 H, *H*-Ar), 7.00-6.97 (m, 2 H, *H*-Ar), 4.35 (s, 2 H, CH₂-Bn), 3.71 (s, 2 H, CH₂-Bn), 1.74 (s, 6 H, CH₃-Xy).

Synthese von 1-(Benzyl)-4,5-bis(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol (3f)



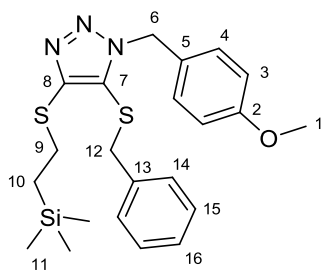
Bei -78 °C werden in 60 ml abs. THF 1.271 g (4.517 mmol) von **1f** mit 2.40 ml (6.000 mmol) *n*-BuLi-Hexan-Lösung (2.5 M), 0.158 g (0.616 mmol) elementarem Schwefel und 0.61 ml (5.136 mmol) Benzylbromid versetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit einem Laufmittel von 4:1 *n*-Hexan:EtOAc. Entsprechende analytische Daten stimmen mit der Literatur überein.^[61]

Summenformel: C₂₃H₂₁N₃S₂

Ausbeute: 1.186 g (65 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.33-7.21 (m, 11 H, *H*-Ph), 7.12-7.09 (m, 2 H, *H*-Ph), 6.90-6.86 (m, 2 H, *H*-Ph), 5.08 (s, 2 H, CH₂-Bn), 4.28 (s, 2 H, CH₂-Bn), 3.56 (s, 2 H, CH₂-Bn).

Synthese von 1-(4-Methoxybenzyl)-4-(2-(trimethylsilyl)ethylsulfanyl)-5-(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazole (4)



In einem 50 ml-Schlenkkolben werden 0.119 g (0.371 mmol) **2a** in 10 ml abs. THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zur kalten Lösung werden 0.59 ml (1.6 M) *n*-BuLi-Hexan-Lösung zugegeben und 15 min gerührt. Zur roten Lösung werden 0.026 g (0.102 mmol) elementarer Schwefel gegeben, der über 5 h im auftauenden Kältebad und 20 min bei Raumtemperatur vollständig konsumiert wird. Anschließend wird die Lösung auf 0 °C gekühlt, mit 0.11 ml (0.886 mmol) Benzylbromid versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufreinigung wird die Reaktionslösung auf Kieselgel getrocknet und säulenchromatographisch bei einem Laufmittelgemisch von 5:1 *n*-Hexan:EtOAc aufgereinigt.

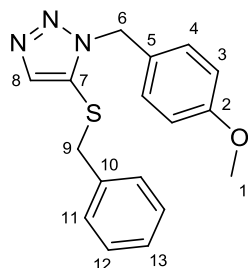
Summenformel: C₂₂H₂₉N₃S₂Si

Ausbeute: 0.078 g (48 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.24-7.25 (m, 3 H, *H*-15, *H*-16), 7.14 (d, ³J_{H,H} = 8.72 Hz, 2 H, *H*-4), 6.99-7.01 (m, 2 H, *H*-14), 6.81 (d, ³J_{H,H} = 8.72 Hz, 2 H, *H*-3), 5.04 (s, 2 H, *H*-6), 3.79 (s, 3 H, *H*-1), 3.76 (s, 2 H, *H*-12), 3.13-3.16 (m, 2 H, *H*-9), 0.95-0.99 (m, 2 H, *H*-10), 0.03 (s, 9 H, *H*-11).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K), δ/ppm: 159.7 (C-2), 147.6 (C-8); 136.8 (C-13), 129.5 (C-4), 129.0 (C-15), 128.9 (C-14), 127.9 (C-15), 127.2 (C-7), 127.2 (C-5), 114.2 (C-3), 55.4 (C-1), 51.7 (C-6), 39.7 (C-12), 29.8 (C-9), 17.8 (C-10), -1.6 (C-11).

Synthese von 1-(4-Methoxybenzyl)-5-(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol (5)



Die Synthese der literaturbekannten Verbindung **5** wird hier in leicht abgewandelter Form synthetisiert.^[72] In einem 100 ml-Schlenkkolben werden 0.301 g (1.592 mmol) 1-(4-Methoxybenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol in 40 ml abs. THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nach kurzem Rühren werden 0.83 ml einer *n*-BuLi-Hexan-Lösung (2.5 M) hinzugegeben, wobei eine deutliche Rotverfärbung und ein farbloser Niederschlag eintreten. Zu der Suspension werden 0.056 g (0.219 mmol) elementarer Schwefel gegeben. Die Suspension wird weitere 10 min in der Kälte und anschließend bei Raumtemperatur gerührt, wodurch der Schwefel vollständig konsumiert wird. Bei 0 °C wird die orangene Lösung mit 0.23 ml (1.910 mmol) Benzylbromid versetzt und über Nacht im auftauenden Kältebad gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt die Aufreinigung säulenchromatographisch mit einem Laufmittelgemisch von 2:1 *n*-Hexan:EtOAc (*R_F* = 0.35).

Summenformel: C₁₇H₁₇N₃SO

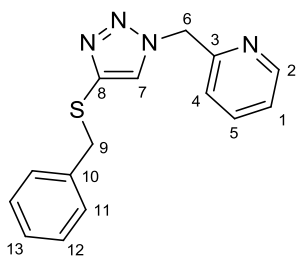
Ausbeute: 0.309 g (62 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.48 (s, 1 H, *H*-8), 7.29-7.27 (m, 3 H, *H*-Ph), 7.21 (d, ³*J*_{H,H} = 8.82 Hz, 2 H, *H*-4), 7.03-7.01 (m, 2 H, *H*-Ph), 6.84 (d, ³*J*_{H,H} = 8.82 Hz, 2 H, *H*-3), 5.28 (s, 2 H, *H*-6), 3.77 (s, 3 H, *H*-1), 3.67 (s, 2 H, *H*-8).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K), δ/ppm: 159.6 (C-2), 139.1 (C-8), 136.4 (C-10), 129.4 (C-4), 128.9 (C-12), 128.8 (C-11), 128.6 (C-7), 127.9 (C-13), 127.2 (C-5), 114.2 (C-3), 55.3 (C-1), 51.2 (C-6), 41.0 (C-9).

Massenspektrometrie (ESI-TOF, MeOH/ 0.1 % HCOOH in H₂O 9:1): *m/z* 312 (*M*+*H*⁺), 334 (*M*+*Na*⁺).

Synthese von 1-(2-Methylpyridyl)-4-(benzylsulfanyl)-1H-1,2,3-triazol (6)



Die Verbindung **6** wird analog zu der Verbindung **1** synthetisiert. Es werden 1.664 g (11.227 mmol) Benzylthioacetylen, 1.007 g (7.512 mmol) 2-Methylazidpyridin, 0.375 g (1.502 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 1.552 g (11.230 mmol) K_2CO_3 und 0.592 g (2.988 mmol) Natriumascorbat in 40 ml abs. THF bzw. 6 ml

ention. H_2O suspendiert und 1 d bei 65 °C erhitzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit 1:1 *n*-Hexan:EtOAc bzw. später mit reinem EtOAc. Einkristalle können bei -25 °C aus einer ges. Et_2O -Lösung erhalten werden und mittels Röntgenstrukturanalyse vermessen werden.

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$

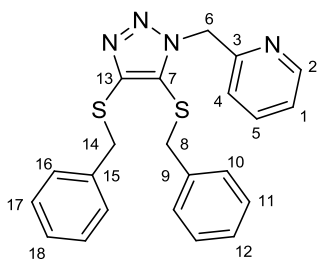
Ausbeute: 1.928 g (91 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K), δ/ppm : 8.56 (qd, $^3J_{\text{H,H}} = 4.88 \text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 1.03 \text{ Hz}$, 1 H, *H*-2), 7.66 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.66 \text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 1.78 \text{ Hz}$, 1 H, *H*-1), 7.34 (s, 1 H, *H*-7), 7.25 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 4.88 \text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 1.03 \text{ Hz}$, 1 H, *H*-5), 7.13-7.18 (m, 5 H, *H*-Ph), 7.05 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.66 \text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 1.01 \text{ Hz}$, 1 H, *H*-4), 5.55 (s, 2 H, *H*-6), 4.07 (s, 2 H, *H*-9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, 298 K), δ/ppm : 154.29 (C-3), 149.86 (C-2), 139.56 (C-8), 137.71 (C-10), 137.39 (C-1), 129.08 (C-11), 128.43 (C-13), 127.24 (C-12), 126.84 (C-7), 123.51 (C-5), 122.31 (C-4), 55.81 (C-6), 39.68 (C-9).

Massenspektrometrie (APCI+): m/z 283.35 ($M+\text{H}^+$).

Synthese von 1-(2-Picolyl)-4,5-bis(benzylsulfanyl)-1H-1,2,3-triazol (7)



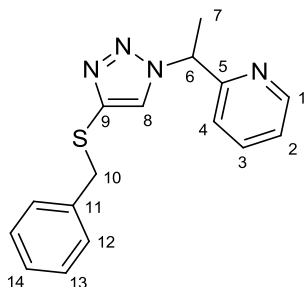
In einem 10 ml-Schlenkkolben werden 0.303 g (2.260 mmol) 2-Methylazidpyridin und 0.796 g (2.944 mmol) Bis(benzylsulfanyl)acetylen mit 0.027 g (0.007 mmol) 1-Benzyl-3-*n*-butyl-1*H*-benzo[*d*]imidazoliumiodid, 0.017 g (0.009 mmol) CuI und 0.0145 g (0.129 mmol) KOtBu eingewogen. Die Suspension wird für

4 d bei einer Ölbadtemperatur von 90 °C erhitzt. Nach leichtem Abkühlen werden 5 ml abs. CH_2Cl_2 hinzugegeben. Nach der Entfernung des Lösungsmittels erfolgt keine Aufreinigung.

Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$

Massenspektrometrie (ESI-TOF, MeOH/ 0.1 % HCOOH in H₂O 9:1): *m/z* 405 (*M*+H⁺), 427 (*M*+Na⁺).

Synthese von 1-(2-Pyridylethyl)-4,5-bis(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol (8)



In einem 80 ml-Schlenkrohr werden 0.196 g (0.695 mmol) **7** in 30 ml abs. THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zur kalten Lösung werden 0.36 ml (2.5 M) *n*-BuLi-Hexan-Lösung gegeben, woraufhin eine dunkelrote Verfärbung eintritt. Nach kurzer Zeit werden 0.09 ml (1.390 mmol) Methyljodid hinzugegeben. Die Lösung wird 30 min in der Kälte und 3 d bei Raumtemperatur gerührt, wodurch eine Entfärbung eintritt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch bei einem Laufmittelgemisch von 1:1 *n*-Hexan:EtOAc.

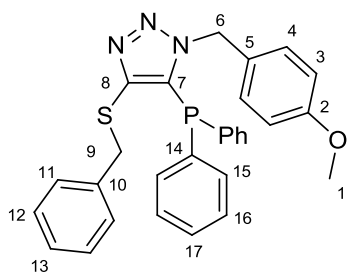
Summenformel: C₁₆H₁₆N₄S

Ausbeute: 0.202 g (98 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 8.55 (dd, ³*J*_{H,H} = 1.85 Hz, *J*_{H,H} = 4.88 Hz, 1 H, *H*-1), 7.63 (dd, ³*J*_{H,H} = 1.85 Hz, *J*_{H,H} = 7.73 Hz, 1 H, *H*-2), 7.38 (s, 1 H, *H*-7), 7.22 (td, ³*J*_{H,H} = 1.13 Hz, *J*_{H,H} = 4.88 Hz, 1 H, *H*-3), 7.13-7.17 (m, 5 H, *H*-Ph), 7.05 (dt, ³*J*_{H,H} = 1.13 Hz, *J*_{H,H} = 7.73 Hz, 1 H, *H*-4), 5.85 (q, ³*J*_{H,H} = 7.15 Hz, 1 H, *H*-6), 4.04 (s, 2 H, *H*-10), 1.88 (d, ³*J*_{H,H} = 7.15 Hz, 3 H, *H*-7).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K), δ/ppm: 158.2 (*C*-5), 149.7 (*C*-1), 138.9 (*C*-9), 137.8 (*C*-11), 137.3 (*C*-2), 129.1 (*C*-12), 128.4 (*C*-14), 127.2 (*C*-13), 125.6 (*C*-8), 123.4 (*C*-3), 121.5 (*C*-4), 61.8 (*C*-6), 39.8 (*C*-10), 20.6 (*C*-7).

Synthese von 1-(4-Methoxybenzyl)-4-(benzylsulfanyl)-5-(diphenylphosphan)-1*H*-1,2,3-triazol (9)



Die Synthese der literaturbekannten Verbindung **9** wird in leicht abgewandelter Form durchgeführt.^[72] In einem 50 ml-Schlenkkolben werden 0.200 g (0.642 mmol) von **1a** in 30 ml abs. THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. In der Kälte werden 0.34 ml (2.5 M) *n*-BuLi-Hexan-Lösung zugegeben. Nach 10 min werden in der dunkelroten Lösung 0.13 ml (5.42 M) Chlordiphenylphosphan gelöst. Die Lösung wird im auftauenden Kältebad über Nacht gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt eine säulenchromatographische Aufreinigung mit einem Laufmittelgemisch von 2:1 *n*-Hexan:EtOAc.

Summenformel: C₂₉H₂₆N₃SOP

Ausbeute: 0.208 g (65 %)

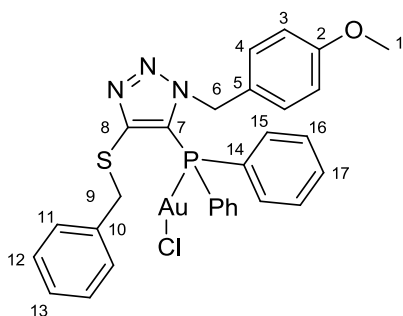
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.13-7.36 (m, 15 H, *H*-Ph), 7.08 (d, ³*J*_{H,H} = 8.77 Hz, 2 H, *H*-4), 6.70 (d, ³*J*_{H,H} = 8.77 Hz, 2 H, *H*-3), 5.70 (s, 2 H, *H*-6), 4.20 (s, 2 H, *H*-9), 3.76 (s, 3 H, *H*-1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz, 298 K), δ/ppm: 159.4 (s, C-2), 147.8 (d, ²*J*_{C,P} = 1.9 Hz, C-8), 137.8 (s, C-10), 133.3 (s, C-11), 132.9 (s, C-4), 132.0 (d, ¹*J*_{C,P} = 4.1 Hz, C-14), 129.9 (d, ¹*J*_{C,P} = 20.8 Hz, C-7), 129.3 (d, *J*_{C,P} = 1.8 Hz, C-17), 129.1 (d, ³*J*_{C,P} = 2.1 Hz, C-16), 128.6 (d, ²*J*_{C,P} = 7.3 Hz, C-15), 128.3 (s, C-12), 127.4 (s, C-5), 127.1 (s, C-13), 113.9 (s, C-3), 55.3 (s, C-1), 53.2 (d, ³*J*_{C,P} = 10.2 Hz, C-6), 37.4 (s, C-9).

³¹P-NMR (CDCl₃, 202 MHz, 298 K), δ/ppm: -36.1 (s, *P*-PPh₂).

Massenspektrometrie (ESI-TOF, MeOH/ 0.1 % HCOOH in H₂O 9:1): *m/z* 496 (*M*+H⁺).

Synthese von [(1-(4-Methoxybenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-(benzylsulfanyl)-5-(diphenylphosphan))(chlorido)gold(I)] (10)



Die Synthese der literaturbekannten Verbindung **10** wird hier in abgewandelter Form dargestellt.^[72] In einem 50 ml-Schlenkcolben werden 0.045 g (0.151 mmol) von **9** und 0.079 g (0.159 mmol) [Au(SMe₂)Cl] in 20 ml abs. THF gelöst. Nach 1 d rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird nicht weiter aufgearbeitet.

Summenformel: C₂₉H₂₆N₃SOPAuCl

Ausbeute: 0.116 mg (98 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.46-7.43 (m, 2 H, *H*-Ph), 7.29-7.24 (m, 7 H, *H*-Ph), 7.16-7.12 (m, 6 H, *H*-Ph), 6.79 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2 H, *H*-4), 6.43 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2 H, *H*-3), 5.98 (s, 2 H, *H*-6), 4.26 (s, 2 H, *H*-9), 3.66 (s, 3 H, *H*-1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz, 298 K), δ/ppm: 159.4 (s, C-2), 150.0 (d, ²J_{C,P} = 9.7 Hz, C-8), 137.4 (s, C-10), 133.8 (d, ²J_{C,P} = 14.7 Hz, C-15), 132.4 (d, J_{C,P} = 2.7 Hz, C-17), 129.4 (d, ³J_{C,P} = 13.0 Hz, C-16), 129.1 (s, C-11), 129.0 (s, C-4), 128.5 (s, C-12), 127.4 (s, C-13), 125.6 (s, C-5), 124.9 (d, ¹J_{C,P} = 68.0 Hz, C-14), 121.7 (d, ¹J_{C,P} = 70.0 Hz, C-7), 114.0 (s, C-3), 55.2 (s, C-1), 54.9 (d, ³J_{C,P} = 3.3 Hz, C-6), 37.4 (s, C-9).

³¹P-NMR (CDCl₃, 101 MHz, 298 K), δ/ppm: 6.93 (s, *P*-PPh₂).

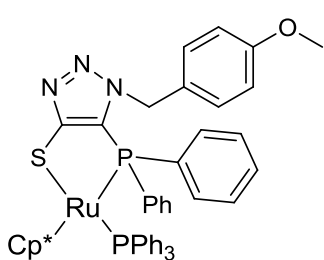
Elementaranalyse/ %:

berechnet: C: 47.85 H: 3.60 N: 5.77 S: 4.40

gefunden: C: 48.66 H: 4.02 N: 5.04 S: 3.78

Massenspektrometrie (ESI-TOF, MeOH/ 0.1 % HCCOH in H₂O 9:1): m/z 750 (*M*+Na⁺).

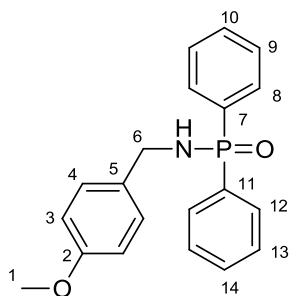
Synthese von [η^2 -(1-(4-Methoxybenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-(thiolat)-5-(diphenylphosphan))- η^5 -(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ruthenium(II)] (11)



In der *Glovebox* werden in einem 50 ml Schlenkkolben 0.138 g (0.276 mmol) $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ mit 0.071 g (0.271 mmol) PPh_3 in 10 ml abs. THF gelöst und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 0.137 g (0.276 mmol) **9** in 10 ml abs. THF gelöst und zur [Ru]-Reaktionslösung gegeben, 20 h bei Raumtemperatur und 5 h bei -40°C gerührt. Zu der kalten Lösung werden 0.052 g (0.385 mmol) KC_8 gegeben. Die dunkelbraune Suspension wird weitere 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufreinigung der Reaktionslösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (10:1 CH_2Cl_2 :MeOH) aufgereinigt.

Summenformel: $\text{C}_{50}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{OP}_2\text{RuS}$

Synthese von *N*-(4-Methoxybenzyl)-*P,P*-diphenylphosphinamid (13)



Unter Argon werden in einem 50 ml-Schlenkkolben 0.311 g (1.907 mmol) 4-Methoxybenzylazid in 28 ml abs. THF bzw. 6 ml entg. H_2O gelöst und mit 2.1 ml (1.226 M) Diphenylphosphanacetylen-THF-Lösung versetzt. Zur roten Lösung werden 0.099 g (0.396 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 0.372 g (2.692 mmol) Kaliumcarbonat und 0.157 g (0.792 mmol) Natriumascorbat gegeben. Die orangene Suspension wird für 2 d im Ölbad bei 60°C erhitzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels erfolgt eine säulenchromatographische Aufreinigung mit Ethylacetat als Laufmittel.

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NP}$

Ausbeute: 0.589 g (83 %)

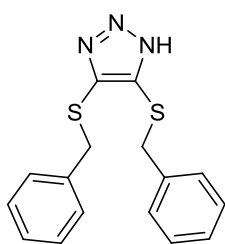
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K), δ /ppm: 7.94 (dd, $^3J_{\text{P,H}} = 11.89$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.44$ Hz, 2 H, *H*-8), 7.91 (dd, $^3J_{\text{P,H}} = 11.89$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.79$ Hz, 2 H, *H*-12), 7.39-7.49 (m, 6 H, *H*-9/13, *H*-10/14), 7.27 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.91$, 2 H, *H*-4), 6.84 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.91$ Hz, 2 H, *H*-3), 4.06 (t, $^3J_{\text{P,H}} = 7.38$ Hz, 2 H, *H*-6), 3.77 (s, 3 H, *H*-1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K), δ/ppm: 159.1 (C-2), 133.3 (C-7), 132.3 (C-12), 132.2 (C-8), 132.0 (C-14), 132.0 (C-10), 131.9 (C-5), 131.8 (C-11), 129.2 (C-4), 128.8 (C-13), 128.6 (C-9), 114.1 (C-3), 55.4 (C-1), 44.3 (d, ³J_{P,C} = 1.07 Hz, C-6).

³¹P-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 23.4 (s, P-PPh₂).

Massenspektrometrie (ESI-TOF, MeOH/ 0.1 % HCOOH in H₂O 9:1): *m/z* 338 (*M*+H⁺), 360 (*M*+Na⁺).

Synthese von 4,5-Bis(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol (H-14)



Methode A: In einem 25 ml-Schlenkkolben werden 0.518 g (1.195 mmol) **3a** mit 0.717 ml (9,653 mmol) Trifluoressigsäure und 0.024 ml (0.220 mmol) Anisol für 15 h bei 110 ° Ölbadtemperatur erhitzt. Anschließend wird die Suspension mit 5 ml CH₂Cl₂ gequench und solange mit einer ges. Na₂CO₃-Lösung versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu

beobachtet ist. Die organische Phase wird abgenommen und die wässrige Lösung drei Mal mit 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinten organischen Fraktionen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert, mit CH₂Cl₂ gewaschen und im Vakuum auf Kieselgel getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit einem Laufmittelgemisch von 3:1 *n*-Hexan:EtOAc. Entsprechende analytische Daten stimmen mit der Literatur überein.^[60]

Summenformel: C₁₆H₁₅N₃S₂

Ausbeute: 0.327 g (87 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 11.85 (br, 1 H, *H*-N), 7.24-7.22 (m, 10 H, *H*-Ph), 4.11 (s, 4 H, CH₂).

Methode B: In einem 100 ml-Schlenkkolben werden 0.801 g (1.939 mmol) **3c** in 40 ml abs. THF gelöst, mit 1.235 g (3.914 mmol) TBAF · 3 H₂O versetzt und für 4 d bei 70 °C gerührt. Zur Aufreinigung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 40 ml H₂O suspendiert und mit k. HCl auf pH = 1 angesäuert. Die Suspension wird vier Mal mit 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum auf Kieselgel getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit einem Laufmittelgemisch von 3:1 *n*-Hexan:EtOAc. Entsprechende analytische Daten stimmen mit der Literatur überein.^[60]

Summenformel: C₁₆H₁₅N₃S₂

Ausbeute: 0.489 g (81 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 12.13 (br, 1 H, *H*-N), 7.25-7.22 (m, 10 H, *H*-Ph), 4.11 (s, 4 H, CH₂).

Methode C: In einem 250 ml-Schlenkkolben werden 5.135 g (11.088 mmol) **3b** in 120 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und mit 23 ml (309.639 mmol) Trifluoressigsäure umgesetzt. Die rote Lösung wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf 0 °C gekühlt und über einen Kühler solange mit ges. Na₂CO₃-Lösung versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Zur Aufreinigung wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase einmal mit 30 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinte organische Fraktion wird vier Mal mit 50 ml H₂O und vier Mal mit 50 ml BRINE gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum auf Kieselgel getrocknet. Abschließend erfolgt eine Säulenchromatographie mit einem Laufmittelgemisch von 2:1 *n*-Hexan:EtOAc. Entsprechende analytische Daten stimmen mit der Literatur überein.^[60]

Summenformel: C₁₆H₁₅N₃S₂

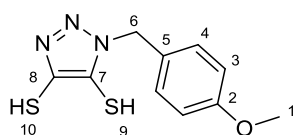
Ausbeute: 2.765 g (80 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 12.50 (br, 1 H, *H*-N), 7.25-7.23 (m, 10 H, *H*-Ph), 4.12 (s, 4 H, CH₂).

Synthese zum 1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiol (15a-c)-H₂

In einem Schlenkkolben wird 1 mmol **3a-c** in 50 ml abs. THF gelöst und über einen Schlenkfinger mit einem Gemenge aus 5 mmol Natrium und 2.5 mmol Naphthalin versetzt. Die Suspension wird über Nacht gerührt, wobei eine dunkelrote Verfärbung eintritt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 0 °C gekühlt, mit 10 ml abs. MeOH versetzt und solange gerührt, bis keine Gasentwicklung zu erkennen ist. Zur Aufreinigung wird im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in 40 ml entg. ention. H₂O aufgenommen und acht Mal mit 10 ml abs. Et₂O gewaschen. Die wässrige Fraktion wird über Celite in einer G3-Umkehrfritte filtriert und mit entg. k. HCl zwischen pH = 2 und pH = 5 angesäuert, wodurch ein beiger Niederschlag ausfällt, der vier Mal mit 10 ml abs. CH₂Cl₂ extrahiert wird. Die organische Fraktion wird über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum getrocknet.

Synthese von 1-(*p*-Methoxybenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiol (15a-H₂)



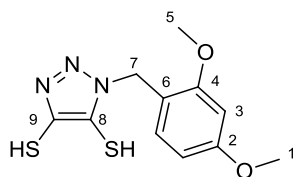
Es werden 1.049 g (2.420 mmol) **3a**, 0.284 g (12.353 mmol) Natrium und 0.777 g (6.062 mmol) Naphthalin in 70 ml abs. THF für 3 d suspendiert. Abschließend wird eine wässrige Aufarbeitung zur Isolierung von **15a-H₂** als Rohprodukt durchgeführt. Nach der Auswertung der entsprechenden NMR-Spektren konnte **15a-H₂** nicht analysenrein, aber in ausreichender Reinheit für anschließende Koordinationsversuche synthetisiert werden.

Summenformel: C₁₀H₁₁N₃S₂O

Ausbeute: 0.174 g (28 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.25-7.22 (m, 2 H, *H*-4), 6.92-6.89 (m, 2 H, *H*-3), 5.45 (s, 2 H, *H*-6), 3.81 (s, 3 H, *H*-1).

Synthese von 1-(2,4-Dimethoxybenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiol (15b-H₂)



Es werden 0.649 g (1.401 mmol) **3b**, 0.165 g (7.174 mmol) Natrium und 0.834 g (6.507 mmol) Naphthalin in 50 ml abs. THF für 4 d suspendiert. Abschließend wird eine wässrige Aufarbeitung zur Isolierung von **15b-H₂** als Rohprodukt durchgeführt. Nach der Auswertung der entsprechenden NMR-Spektren konnte **15b-H₂** nicht analysenrein, aber in ausreichender Reinheit für anschließende Koordinationsversuche synthetisiert werden.

Summenformel: C₁₁H₁₃N₃S₂O₂

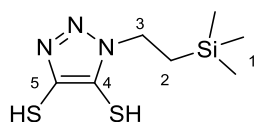
Ausbeute: 0.323 g (40 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.20-7.17 (m, 1 H, *H*-(2,4-MOB)), 6.51-6.48 (m, 2 H, *H*-(2,4-MOB)), 5.56 (s, 2 H, *H*-7), 3.82 (s, 3 H, CH₃), 3.79 (s, 3 H, CH₃) + Nebenproduktsignale.

IR-Spektroskopie (THF), $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2492 (w, SH).

Massenspektrometrie (ESI-, MeOH/ MeCN 1:9), m/z: 282 (*M*⁻).

Synthese von 1-(2-(Trimethylsilyl)ethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiol (15c-H₂)



Es werden 0.632 g (1.530 mmol) **3c**, 0.173 g (7.522 mmol) Natrium und 0.496 g (3.870 mmol) Naphthalin in 60 ml abs. THF für 2 d suspendiert.

Abschließend wird eine wässrige Aufarbeitung zur Isolierung von **15c-H₂** als Rohprodukt durchgeführt. Nach der Auswertung der entsprechenden NMR-Spektren konnte **15c-H₂** nicht analysenrein, aber in ausreichender Reinheit für anschließende Koordinationsversuche synthetisiert werden.

Summenformel: C₇H₁₅N₃S₂Si

Ausbeute: 0.356 g (76 %)

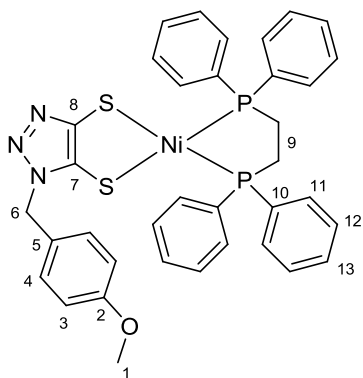
¹H-NMR (THF-D₈, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 4.57-4.31 (m, 2 H, *H*-3), 1.32-1.18 (m, 2 H, *H*-2), 0.07 (s, 9 H, *H*-1) + Nebenproduktsignale.

Massenspektrometrie (ESI+, THF), m/z 907 (*M*⁺).

Synthese zur Koordination von [(dppe)MCl₂] (M = Ni^{II}, Pd^{II}) am 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat

In einem 50 ml-Schlenkkolben wird 1 Äq. [(dppe)MCl₂] (M = Ni^{II}, Pd^{II}) in 15 ml entg. H₂O suspendiert und mit einer Lösung aus 1.1 Äq. 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiol (**15a-c**)-H₂ in 25 ml abs. CH₂Cl₂ versetzt. Zu dem Zwei-Phasen-System werden 3 Äq. KOH gegeben, wodurch eine Farbveränderung ins Grüne (Ni^{II}) oder Rötliche (Pd^{II}) der unteren Phase zu beobachten ist. Das Reaktionssystem wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufreinigung des Produktes wird die wässrige Phase entfernt und die organische Fraktion vier Mal mit 15 ml entg. H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Abschließend erfolgt eine säulenchromatographische Aufreinigung mit CH₂Cl₂:MeOH als Laufmittelgemisch. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus einer CH₂Cl₂-Lösung durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan erhalten.

Synthese von [(1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan)(1-(4-methoxybenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)nickel(II)] (**16a**)



Die Synthese der literaturbekannten Verbindung **16a** wird hier in abgewandelter Form dargestellt.^[72] Es werden 0.190 g (0.360 mmol) [(dppe)NiCl₂] in 15 ml entg. H₂O suspendiert und außerdem mit 0.101 g (1.800 mmol) KOH und einer Lösung aus 0.90 g (0.356 mmol, Rohprodukt) **15a**-H₂ in 30 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 24 h bei Raumtemperatur erfolgt eine wässrige und säulenchromatographische Aufreinigung (20:1

CH₂Cl₂:MeOH).

Summenformel: C₃₆H₃₃N₃NiOP₂S₂

Ausbeute: 0.139 g (53 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.82-7.75 (m, 10 H, *H*-Ph) 7.56-7.39 (m, 10 H, *H*-Ph), 7.20 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 2 H, *H*-4), 6.71 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 2 H, *H*-3), 5.14 (s, 2 H, *H*-6), 3.73 (s, 3 H, *H*-1), 2.40-2.22 (m, 4 H, *H*-9).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, 298 K), δ/ppm: 159.1 (s, *C*-2), 157.1 (d, ³J_{C,P} = 16.8 Hz, *C*-7), 145.0 (d, ³J_{C,P} = 17.6 Hz, *C*-8), 133.7 (dd, ³J_{C,P} = 10.7 Hz, J_{CP} = 2.3 Hz, *C*-12), 131.6 (d, J_{C,P} = 2.8 Hz, *C*-13), 129.9 (s, *C*-4), 129.0 (dd, ¹J_{C,P} = 46.1 Hz, ³J_{C,P} = 19.2 Hz, *C*-10), 129.0 (dd, ²J_{C,P} = 10.1 Hz, J_{C,P} = 3.9 Hz, *C*-11), 128.5 (s, *C*-5), 113.7 (s, *C*-3), 55.4 (s, *C*-1), 50.9 (s, *C*-6), 27.5-26.6 (m, *C*-9).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 202 MHz, 298 K), δ/ppm: 60.5 (d, ²J_{P,P} = 46.5 Hz, *P*-dppe), 59.7 (d, ²J_{P,P} = 46.5 Hz, *P*-dppe).

Elementaranalyse/ % (M + MeOH):

berechnet: C: 59.23 H: 5.10 N: 5.45 S: 8.32

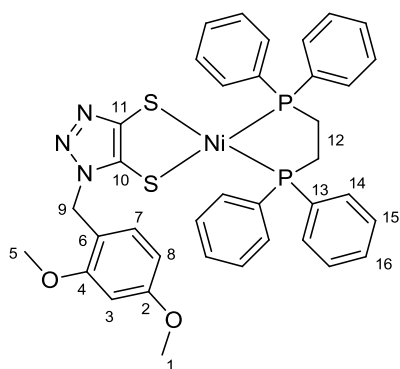
gefunden: C: 59.90 H: 4.86 N: 6.08 S: 7.83

Massenspektrometrie (ESI-TOF, MeCN/ 0.1 % HCOOH in H₂O 98:2): m/z 708 (M+H⁺).

Zyklovoltammetrie (CH₂Cl₂, 0.1 M TBAPF₆), *E*/*V*: -1.85 (rev. Red.), -1.45 (irrev. Red.), 0.34 (irrev. Ox.), 1.04 (irrev. Ox.).

UV/Vis-Spektroskopie (CH₂Cl₂), ε (λ)/ 10³ M⁻¹·cm⁻¹ (nm): 90.889 (402), 21.634 (600), 4.153 (711).

Synthese von [(1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan)(1-(2,4-dimethoxybenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)nickel(II)] (16b)



0.115 g (0.217 mmol) [(dppe)NiCl₂] werden in 15 ml entg. H₂O suspendiert und außerdem mit 0.077 g (1.375 mmol) KOH und einer Lösung aus 0.068 g (0.239 mmol, Rohprodukt) **15b**-H₂ in 30 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 24 h bei Raumtemperatur erfolgt eine wässrige und säulenchromatographische Aufreinigung (20:1 CH₂Cl₂:MeOH). Geeignete Einkristalle für die

Röntgenstrukturanalyse können aus einer gesättigten C₆H₅F-Lösung gewonnen werden.

Summenformel: C₃₇H₃₅N₃NiO₂P₂S₂

Ausbeute: 0.086 g (54 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.83-7.75 (m, 8 H, *H*-Ph), 7.52-7.43 (m, 12 H, *H*-Ph), 6.93 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 1 H, *H*-7), 6.32 (d, J_{H,H} = 2.4 Hz, 1 H, *H*-3), 6.28 (dd, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, J_{H,H} = 2.4 Hz, 1 H, *H*-8), 5.20 (s, 2 H, *H*-9), 3.73 (s, *H*-1), 3.61 (s, *H*-5), 2.40-2.22 (m, 4 H, *H*-12).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K), δ/ppm: 160.7 (s, *C*-2), 158.0 (s, *C*-4), 156.7 (s, *C*-10), 145.4 (d, ³J_{C,P} = 17.3 Hz, *C*-11), 133.7 (dd, ³J_{C,P} = 10.6 Hz, J_{C,P} = 2.2 Hz, *C*-15), 131.6 (s, *C*-16), 130.3 (s, *C*-7), 129.1 (dd, ¹J_{C,P} = 46.9 Hz, ³J_{C,P} = 16.1 Hz, *C*-13), 129.0 (dd, ²J_{C,P} = 10.7 Hz, J_{C,P} = 2.8 Hz, *C*-14),

117.5 (s, C-6), 104.2 (s, C-3), 98.4 (s, C-8), 55.5 (s, C-1), 55.5 (s, C-5), 45.6 (s, C-9), 27.5-26.8 (m, C-12).

³¹P-NMR (CDCl₃, 122 MHz, 298 K), δ/ppm: 60.5 (d, ²J_{P,P} = 47.9 Hz, P-dppe), 58.7 (d, ²J_{P,P} = 47.9 Hz, P-dppe).

Elementaranalyse/ %:

berechnet: C: 60.18 H: 4.78 N: 5.69 S: 8.68

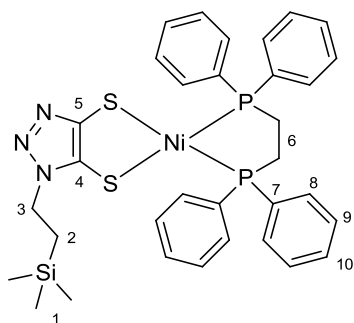
gefunden: C: 59.79 H: 4.71 N: 5.77 S: 8.57

Massenspektrometrie (ESI+, MeOH/ MeCN 1:9) m/z: 738 [M+H⁺].

Zyklovoltammetrie (CH₂Cl₂, 0.1 M TBAPF₆), E/V: -1.79 (rev. Red.), -1.53 (irrev. Red.), 0.22 (irrev. Ox.), 0.96 (irrev. Ox.).

UV/Vis-Spektroskopie (CH₂Cl₂), ε (λ)/ 10³ M⁻¹·cm⁻¹ (nm): 2464.167 (236), 2814.411 (293), 229.172 (364), 91.236 (403), 21.873 (602), 4.193 (716).

Synthese von [(1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan)(1-(trimethylsilylethyl)-1H-1,2,3-triazol-4,5-dithio-lato)nickel(II)] (16c)



0.206 g (0.390 mmol) [(dppe)NiCl₂] werden in 15 ml entg. H₂O suspendiert und außerdem mit 0.062 g (1.105 mmol) KOH und einer Lösung aus 0.100 g (0.429 mmol, Rohprodukt) **15c**-H₂ in 25 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 3 d bei Raumtemperatur erfolgt eine wässrige und säulenchromatographische Aufreinigung (20:1 CH₂Cl₂:MeOH).

Summenformel: C₃₃H₃₇N₃NiP₂S₂Si

Ausbeute: 0.120 g (45 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.87-7.79 (m, 8 H, H-Ph), 7.57-7.47 (m, 12 H, H-Ph), 4.08-4.02 (m, 2 H, H-3), 2.44-2.28 (m, 4 H, H-6), 1.19-1.12 (m, 2 H, H-2), -0.03 (s, 9 H, H-1).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 63 MHz, 298 K), δ/ppm: 157.0 (d, ³J_{C,P} = 15.6 Hz, C-4), 144.3 (d, ³J_{C,P} = 17.1 Hz, C-5), 134.0 (d, ³J_{C,P} = 10.4 Hz, C-9), 132.0 (d, J_{C,P} = 2.6 Hz, C-10), 129.5 (dd,

$^1J_{C,P} = 46.4$ Hz, $^3J_{C,P} = 11.6$ Hz, C-7), 129.2 (dd, $^2J_{C,P} = 10.4$ Hz, $J_{CP} = 3.3$ Hz, C-8), 44.7 (s, C-3), 27.7-26.8 (m, C-6), 17.9 (s, C-2), -1.8 (s, C-1).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 122 MHz, 298 K), δ/ppm : 60.7 (d, $^2J_{P,P} = 47.0$ Hz, *P*-dppe), 60.0 (d, $^2J_{P,P} = 47.0$ Hz, *P*-dppe).

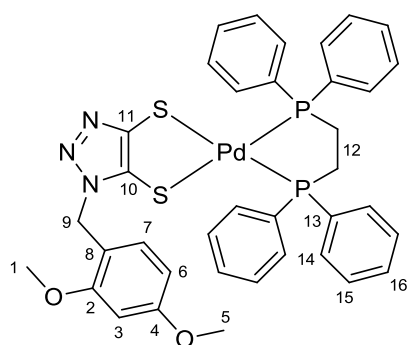
$^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 60 MHz, 298 K), δ/ppm : 0.9-0.0 (m, *Si*-TMS).

Massenspektrometrie (ESI-TOF, MeOH/ 0.1 % HCOOH in H_2O 90:10): 688 ($M+H^+$).

Zyklovoltammetrie (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAPF₆), E/V : -1.82 (irrev. Red.), -.49 (irrev. Red.), 0.28 (irrev. Ox.), 0.90 (irrev. Ox).

UV/Vis-Spektroskopie (CH_2Cl_2), ϵ (λ)/ $10^3 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (nm): 2123.356 (255), 3088.484 (292), 237.084 (364), 92.910 (409), 21.748 (607), 4.269 (712).

Synthese von [(1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan)(1-(2,4-dimethoxybenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)palladium(II)] (17)



0.161 g (0.280 mmol) [(dppe)PdCl₂] werden in 15 ml entg. H₂O suspendiert und außerdem mit 0.055 g (0.980 mmol) KOH und einer Lösung aus 0.084 g (0.297 mmol, Rohprodukt) **15b**-H₂ in 23 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 19 h bei Raumtemperatur erfolgt eine wässrige und säulenchromatographische Aufreinigung (20:1

CH₂Cl₂:MeOH).

Summenformel: C₃₇H₃₅N₃PdP₂S₂

Ausbeute: 0.097 g (44 %)

$^1\text{H-NMR}$ (DMF-D₇, 300 MHz, 298 K), δ/ppm : 8.03-7.91 (m, 8 H, *H*-Ph), 7.66-7.61 (m, 12 H, *H*-Ph), 6.88 (d, $^3J_{H,H} = 8.4$ Hz, 1 H, *H*-7), 6.60 (d, $J_{H,H} = 2.3$ Hz, 1 H, *H*-3), 6.49 (dd, $^3J_{H,H} = 8.4$ Hz, $J_{H,H} = 2.3$ Hz, 1 H, *H*-6), 5.17 (s, 2 H, *H*-9), 3.83 (s, 6 H, *H*-5, *H*-1), 3.03-2.86 (m, 4 H, *H*-12).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMF- D_7 , 75 MHz, 298 K), δ/ppm : 160.9 (s, C-4), 158.0 (s, C-2), 154.5 (dd, $^3J_{\text{C,P}} = 10.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{C,P}} = 3.9 \text{ Hz}$, C-10), 143.3 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 12.3 \text{ Hz}$, $J_{\text{C,P}} = 3.7 \text{ Hz}$, C-11), 133.9 (dd, $^3J_{\text{C,P}} = 11.4 \text{ Hz}$, $J_{\text{C,P}} = 7.0 \text{ Hz}$, C-15), 132.1 (d, $J_{\text{C,P}} = 2.4 \text{ Hz}$, C-16), 130.7-129.9 (m, C-13), 129.4 (s, C-7), 129.3 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 10.7 \text{ Hz}$, $J_{\text{C,P}} = 7.3 \text{ Hz}$, C-14), 117.3 (s, C-8), 104.8 (s, C-3), 98.4 (s, C-6), 55.6 (s, C-5), 55.3 (s, C-1), 44.6 (s, C-9), 28.4-27.5 (m, C-12).

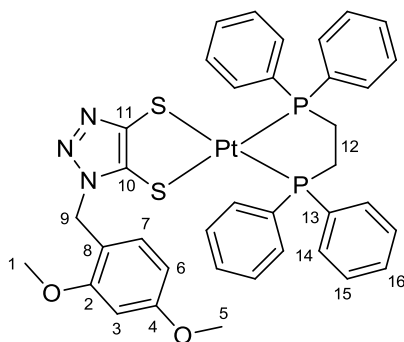
$^{31}\text{P-NMR}$ (DMF- D_7 , 122 MHz, 298 K), δ/ppm : 58.4 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 18.0 \text{ Hz}$, P-dppe), 56.1 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 18.0 \text{ Hz}$, P-dppe).

Massenspektrometrie (ESI+, MeOH/ 0.1 % HCCOH in H_2O 90:10): m/z 786 ($M+\text{H}^+$).

Zyklovoltammetrie (DMF, 0.1 M TBAPF₆), E/V : -2.14 (irrev. Red.), -1.04 (irrev. Ox.), 0.23 (irrev. Ox.).

UV/Vis-Spektroskopie (DCM:MeOH 19:1), ϵ (λ)/ $10^3 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (nm): 3692.436 (232), 3106.249 (290), 19.230 (523).

Synthese von [(1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan)(1H-1,2,3-triazol-4,5-dithiolat)platin(II)] (18)



In einem 50 ml Schlenkcolben werden 0.088 g (1.326 mmol) [(dppe)PtCl₂] in 10 ml abs. MeOH suspendiert und mit einer Lösung aus 0.042 g (1.484 mmol, Rohprodukt) **15b**-H₂ und 0.017 g (0.303 mmol) KOH in 10 ml abs. MeOH versetzt. Die gelbe Suspension wird mit 15 ml abs. CH₂Cl₂ verdünnt und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufreinigung nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt säulenchromatographisch mit 20:1 DCM:MeOH.

Summenformel: C₃₇H₃₅N₃PtP₂S₂

Ausbeute: 0.088 g (75 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD₂Cl₂, 300 MHz, 298 K), δ/ppm : 7.85-7.75 (m, 8 H, H-Ph), 7.52-7.49 (m, 12 H, H-Ph), 6.87 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$, 1 H, H-7), 6.40 (d, $J_{\text{H,H}} = 2.4 \text{ Hz}$, 1 H, H-3), 6.34 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 2.4 \text{ Hz}$, 1 H, H-6), 5.18 (s, 2 H, H-9), 3.75 (s, 3 H, H-1), 3.70 (s, 3 H, H-5), 2.51-2.45 (m, 4 H, H-12).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 298 K), δ/ppm : 161.0 (s, C-4), 158.3 (s, C-2), 134.0 (dd, $^2J_{\text{C,P}} = 11.0$ Hz, $J_{\text{C,P}} = 1.1$ Hz, C-15), 132.2 (s, C-16), 130.0 (s, C-7), 129.2 (dd, $^2J_{\text{C,P}} = 11.0$ Hz, $J_{\text{C,P}} = 2.4$ Hz, C-14), 117.3 (s, C-8), 104.5 (s, C-3), 98.6 (s, C-6), 55.8 (s, C-1), 55.7 (s, C-5), 45.8 (s, C-9), 29.4-28.9 (m, C-12).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 122 MHz, 298 K), δ/ppm : 45.7 (d, $^3J_{\text{P,P}} = 10.5$ Hz, P-dppe, Pt-Satelliten: dd, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2854.1$ Hz, $J_{\text{P,Pt}} = 10.2$ Hz), 45.4 (d, $^3J_{\text{P,P}} = 10.5$ Hz, P-dppe, Pt-Satelliten: dd, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2782.8$ Hz, $J_{\text{P,Pt}} = 10.2$ Hz).

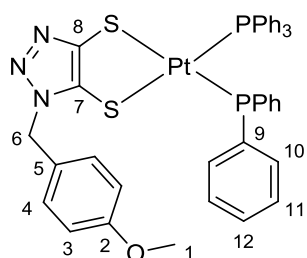
Zyklovoltammetrie (DMF, 0.1 M TBAPF₆), E/V : -2.60 (irrev. Red.), -2.14 (irrev. Red.), 0.35 (irrev. Ox.).

UV/Vis-Spektroskopie (CH_2Cl_2), $\epsilon (\lambda) / 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (nm): 2974.711 (234), 1003.510 (284), 352.019 (327), 35.567 (408).

Synthese zur Koordination vom 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat zum [(PPh₃)₂PtCl₂]

In einem 50 ml-Schlenkkolben wird 1 Äq. [(PPh₃)₂PtCl₂] in 10 ml abs. MeOH suspendiert und mit einer Lösung aus 1.1 Äq. 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiol (**15a-c**)-H₂ und 3 Äq. NaOMe in 20 ml abs. MeOH/CH₂Cl₂ versetzt. Die klar gelbe Reaktionslösung wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt, im Vakuum getrocknet und säulenchromatographisch mit CH₂Cl₂:MeOH als Laufmittelgemisch aufgereinigt. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus einer CH₂Cl₂-Lösung durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan erhalten.

Synthese von [Bis(triphenylphosphan)(1-(4-methoxybenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)-platin(II)] (**19a**)



Es werden 0.207 g (0.262 mmol) [(PPh₃)₂PtCl₂] in 10 ml abs. MeOH suspendiert und mit einer Lösung aus 0.074 g (0.294 mmol, Rohprodukt) **15a**-H₂ und 0.034 g (0.629 mmol) NaOMe in 15 ml abs. MeOH/CH₂Cl₂ (2:1) versetzt. Nach 1 d erfolgt eine säulenchromatographische Aufreinigung (10:1 CH₂Cl₂:MeOH).

Summenformel: C₄₆H₃₉N₃OP₂PtS₂

Ausbeute: 0.238 g (80 % inkl. Anteile von **21**)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.50-7.47 (m, 13 H, *H*-Ph), 7.38-7.35 (m, 4 H, *H*-Ph), 7.24-7.18 (m, 13 H, *H*-Ph), 7.10 (d, ³*J*_{H,H} = 8.7 Hz, 2 H, *H*-4), 6.76 (d, ³*J*_{H,H} = 8.7 Hz, 2 H, *H*-3), 4.99 (s, 2 H, *H*-6), 3.78 (s, 3 H, *H*-1).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 126 MHz, 298 K), δ/ppm: 159.7 (s, C-2), 154.7 (d, ³*J*_{C,P} = 10.8 Hz, C-7), 142.7 (d, ³*J*_{C,P} = 12.0 Hz, C-8), 135.5 (dd, ³*J*_{C,P} = 8.3 Hz, *J*_{C,P} = 1.9 Hz, C-11), 131.2 (dd, *J*_{C,P} = 3.6 Hz, *J*_{C,P} = 1.9 Hz, C-12), 130.4 (s, C-4) 130.3 (dd, ¹*J*_{C,P} = 59.0 Hz, ³*J*_{C,P} = 9.2 Hz, C-9), 128.1 (dd, ²*J*_{C,P} = 11.1 Hz, *J*_{C,P} = 4.5 Hz, C-10), 114.0 (s, C-3), 55.6 (s, C-1), 51.0 (s, C-6).

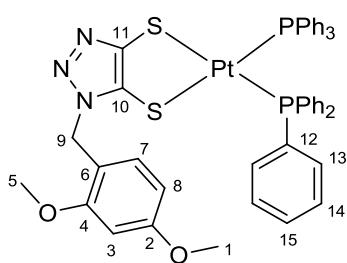
³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 202 MHz, 298 K), δ/ppm: 17.2 (d, ³*J*_{P,P} = 21.0 Hz, *P*-dppe, Pt-Satelliten: dd, ¹*J*_{P,Pt} = 2914.9 Hz, *J*_{P,Pt} = 20.8 Hz), 17.1 (d, ³*J*_{P,P} = 21.0 Hz, *P*-dppe, Pt-Satelliten: dd, ¹*J*_{P,Pt} = 2943.3 Hz, *J*_{P,Pt} = 20.8 Hz).

Massenspektrometrie (ESI+, MeCN:MeOH 9:1): *m/z* 971 (*M*+*H*⁺).

Zyklovoltammetrie (DMF, 0.1 M TBAPF₆), *E*/*V*: -2.49 (irrev. Red.), -0.49 (irrev. Ox.), -0.21 (irrev. Ox.), 0.35 (irrev. Ox.).

UV/Vis-Spektroskopie (CH₂Cl₂), ε (λ)/ 10³ M⁻¹·cm⁻¹ (nm): 4857.764 (252), 3864.343 (267), 615.558 (321), 21.706 (429).

Synthese von [Bis(triphenylphosphan)(1-(2,4-dimethoxybenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)platin(II)] (19b)



Es werden 0.192 g (0.244 mmol) [(PPh₃)₂PtCl₂] in 10 ml abs. MeOH suspendiert und mit einer Lösung aus 0.069 g (0.244 mmol, Rohprodukt) **15b**-H₂ und 0.046 g (0.851 mmol) NaOMe in 20 ml abs. MeOH/CH₂Cl₂ (1:1) versetzt. Nach 1 d erfolgt eine säulenchromatographische Aufreinigung (20:1

CH₂Cl₂:MeOH).

Summenformel: C₄₇H₄₁N₃O₂P₂PtS₂

Ausbeute: 0.103 g (42 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.53-7.43 (m, 12 H, *H*-Ph), 7.38-7.34 (m, 6 H, *H*-Ph), 7.23-7.18 (m, 12 H, *H*-Ph), 6.86 (dd, ³*J*_{H,H} = 7.98 Hz, *J*_{H,H} = 0.56 Hz, 1 H, *H*-7), 6.36 (t, *J*_{H,H} = 2.41 Hz, 1 H, *H*-8), 6.33 (d, *J*_{H,H} = 2.41 Hz, 1 H, *H*-3), 5.03 (s, 2 H, *H*-9), 3.78 (s, 3 H, *H*-1), 3.65 (s, 3 H, *H*-5).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 126 MHz, 298 K), δ/ppm: 161.0 (s, C-2), 158.52 (s, C-4), 154.2 (dd, ³J_{C,P} = 14.2 Hz, J_{C,P} = 3.2 Hz, C-10), 143.3 (dd, ³J_{C,P} = 16.0 Hz, J_{C,P} = 3.6 Hz, C-11), 135.4 (t, J_{C,P} = 10.8 Hz, C-14), 131.2 (dd, J_{C,P} = 12.3 Hz, J_{C,P} = 2.4 Hz, C-15), 130.8 (s, C-7), 130.4 (ddd, ¹J_{C,P} = 56.4 Hz, ³J_{C,P} = 29.3 Hz, J_{C,P} = 1.7 Hz, C-12), 128.1 (d, ²J_{C,P} = 11.1 Hz, C-13), 117.0 (s, C-6), 104.5 (s, C-3), 98.6 (s, C-8), 55.9 (s, C-1), 55.7 (s, C-5), 45.5 (s, C-9).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 122 MHz, 298 K), δ/ppm: 17.7 (d, ³J_{P,P} = 21.0 Hz, P-dppe, Pt-Satelliten: dd, ¹J_{PPt} = 2996.7 Hz, J_{P,Pt} = 20.8 Hz), 16.7 (d, ³J_{P,P} = 21.0 Hz, P-dppe, Pt-Satelliten: dd, ¹J_{PPt} = 2835.2 Hz, J_{P,Pt} = 20.8 Hz).

Elementaranalyse/ %:

berechnet: C: 56.39 H: 4.13 N: 4.20 S: 6.41

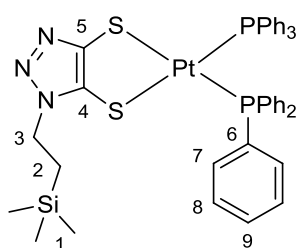
gefunden: C: 56.66 H: 4.27 N: 4.27 S: 6.63

Massenspektrometrie (ESI+, MeCN:MeOH 9:1), m/z: 1001 (M+H⁺).

Zyklovoltammetrie (DMF, TBAPF₆), E/V: -2.50 (irrev. Red.), -2.00 (irrev. Red.), -0.21 (irrev. Ox.), 0.32 (irrev. Ox.).

UV/Vis-Spektroskopie (DCM), ε (λ)/ 10³ M⁻¹·cm⁻¹ (nm): 8776.852 (230), 5883.088 (251), 474.465 (265), 707.593 (322), 31.402 (445).

Synthese von [Bis(triphenylphosphan)(1-(2-(trimethylsilyl)ethyl))-1H-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato]platin(II)] (19c)



Es werden 0.260 g (0.330 mmol) [(PPh₃)₂PtCl₂] in 10 ml abs. MeOH suspendiert und mit einer Lösung aus 0.080 g (0.343 mmol, Rohprodukt) **15c-H₂** und 0.067 g (1.241 mmol) NaOMe in 20 ml abs. MeOH/CH₂Cl₂ (1:1) versetzt. Nach 3 d erfolgt eine säulenchromatographische Aufreinigung (20:1 CH₂Cl₂:MeOH).

Summenformel: C₄₃H₄₃N₃P₂PtS₂Si

Ausbeute: 0.238 g (80 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.63-7.47 (m, 12 H, H-Ph), 7.37-7.34 (m, 6 H, H-Ph), 7.23-7.19 (m, 12 H, H-Ph), 3.96-3.92 (m, 2 H, H-3), 1.05-10.1 (m, 2 H, H-2), -0.06 (s, 9 H, H-1).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 126 MHz, 298 K), δ/ppm: 154.5 (dd, ³J_{C,P} = 13.7 Hz, J_{C,P} = 3.1 Hz, C-4), 142.1 (dd, ³J_{C,P} = 15.9 Hz, J_{C,P} = 3.0 Hz, C-5), 135.4 (dd, ³J_{C,P} = 10.7 Hz, J_{C,P} = 6.2 Hz C-7), 131.2 (s, C-9), 130.6-130.1 (m, C-6), 128.1 (dd, ²J_{C,P} = 10.7 Hz, J_{C,P} = 5.5 Hz C-8), 44.4 (s, C-3), 17.8 (s, C-2), -1.8 (s, C-1).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 202 MHz, 298 K), δ/ppm: 17.4 (d, ³J_{P,P} = 21.0 Hz, P-dppe, Pt-Satelliten: dd, ¹J_{P,Pt} = 2861.0 Hz, J_{P,Pt} = 20.9 Hz), 16.9 (d, ³J_{P,P} = 21.0 Hz, P-dppe, Pt-Satelliten: dd, ¹J_{P,Pt} = 2988.1 Hz, J_{P,Pt} = 20.9 Hz).

²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 99 MHz, 298 K), δ/ppm: 0.6-0.1 (m, Si-TMS).

Massenspektrometrie (ESI+, MeCN:MeOH 9:1) m/z: 952 (M+H⁺).

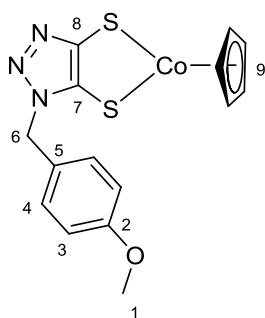
Zyklovoltammetrie (DMF, 0.1 M TBAPF₆): E/V: -2.44 (irrev. Red.), -2.00 (irrev. Red.), -0.23 (irrev. Ox.), 0.35 (irrev. Ox.).

UV/Vis-Spektroskopie (CH₂Cl₂), ε (λ)/ 10³ M⁻¹·cm⁻¹ (nm): 3890.038 (231), 3025.475 (251), 2495.684 (265), 596.373 (318), 19.062 (446).

Allgemeine Synthese zur Koordination von [CpCo(CO)I₂] am 1*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat

In einem 50 ml-Schlenkkolben wird 1 Äq. 1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiol (**15a-c**)-H₂ in 30 ml abs. THF gelöst, mit 1 Äq. [CpCo(CO)(I)₂] suspendiert und mit 2.2 Äq. getr. entg. NEt₃ versetzt. Die bläulich werdende Lösung wird für 5 d bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Reaktionsfortschritt mit der IR-Spektroskopie bei einer abnehmenden CO-Bande beobachtet werden kann. Das nicht umgesetzte Edukt wird über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt. Der Rückstand wird portionsweise mit abs. THF bis zur Farblosigkeit gewaschen. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit einem Laufmittelgemisch von 50:1 CH₂Cl₂:MeOH. Die blaue Fraktion wird gesammelt und im Vakuum getrocknet.

Synthese von $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(1\text{-}(4\text{-methoxybenzyl})\text{-}1H\text{-}1,2,3\text{-triazol-}4,5\text{-dithiolato})\text{-cobalt(III)}]$ (20a)



Es werden 0.103 g (0.407 mmol, Rohprodukt) **15a**-H₂ in 30 ml abs. THF gelöst, mit 0.165 g (0.407 mmol) [CpCo(CO)I₂] suspendiert und mit 0.12 ml (0.896 mmol) getr. entg. NEt₃ versetzt. Nach 5 d bei Raumtemperatur erfolgt eine chromatographische Aufreinigung (50:1 CH₂Cl₂:MeOH).

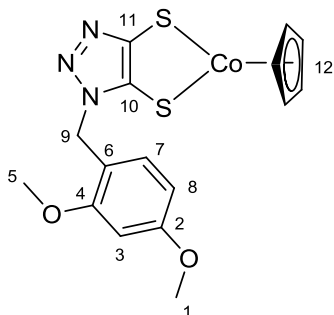
Summenformel: C₁₅H₁₄CoN₃OS₂

Ausbeute: 0.026 g (16 %)

Massenspektrometrie (ES-TOF, MeOH/ 0.1 % HCOOH in H₂O 90:10): m/z 376 (M-H⁺).

UV/Vis-Spektroskopie (CH₂Cl₂), ϵ (λ)/ 10³ M⁻¹·cm⁻¹ (nm): 1645.161 (236), 2585.031 (286), 109.083 (377), 171.477 (481), 1151.952 (618).

Synthese von $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(1\text{-}(4,6\text{-dimethoxybenzyl})\text{-}1H\text{-}1,2,3\text{-triazol-}4,5\text{-dithiolato})\text{-cobalt(III)}]$ (20b)



Es werden 0.103 g (0.364 mmol, Rohprodukt) **15b**-H₂ in 40 ml abs. THF gelöst, mit 0.148 g (0.364 mmol) [CpCo(CO)I₂] suspendiert und mit 0.11 ml (0.801 mmol) getr. entg. NEt₃ versetzt. Nach 5 d bei Raumtemperatur erfolgt eine chromatographische Aufreinigung (50:1 CH₂Cl₂:MeOH).

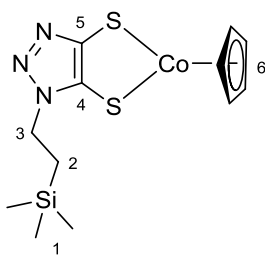
Summenformel: C₁₆H₁₄CoN₃O₂S₂

Ausbeute: 0.013 g (9 %)

Massenspektrometrie (ES-TOF, MeOH/ 0.1 % HCOOH in H₂O 90:10): m/z 406 (M-H⁺).

UV/Vis-Spektroskopie (CH₂Cl₂), ϵ (λ)/ 10³ M⁻¹·cm⁻¹ (nm): 577.291 (238), 1623.259 (186), 35.483 (368), 84.804 (484), 705.772 (618).

Synthese von $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(1\text{-}(2\text{-(trimethylsilyl)ethyl)}\text{-}1H\text{-}1,2,3\text{-triazol-}4,5\text{-dithiolato})\text{-cobalt(III)}]$, (20c)



Es werden 0.081 g (0.348 mmol, Rohprodukt) **15c**-H₂ in 50 ml abs. THF gelöst, mit 0.142 g (0.350 mmol) [CpCo(CO)I₂] suspendiert und mit 0.11 ml (0.765 mmol) getr. entg. NEt₃ versetzt. Nach 4 d bei Raumtemperatur erfolgt eine chromatographische Aufreinigung (20:1 CH₂Cl₂:MeOH). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus

einer mit *n*-Pentan überschichteten CH₂Cl₂-Lösung erhalten.

Summenformel: C₁₂H₁₈CoN₃S₂Si

Ausbeute: 0.053 g (43 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K, Dimer), δ/ppm: 4.80 (s, 5 H, *H*-Cp), 4.42-4.30 (m, 2 H, *H*-3), 1.49-1.33 (m, 2 H, *H*-2), 0.16 (s, 9 H, *H*-1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 298 K, Dimer), δ/ppm: 156.0 (s, *C*-5), 151.2 (s, *C*-4), 88.7 (s, *C*-6), 45.7 (s, *C*-3), 18.1 (s, *C*-2), - 1.6 (s, *C*-1).

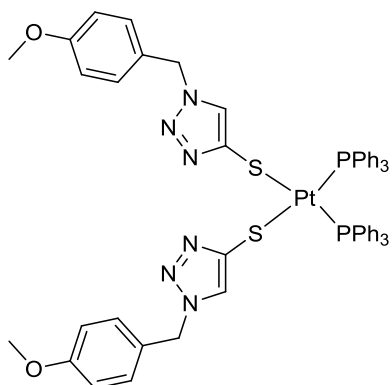
²⁹Si-NMR (CDCl₃, 99 MHz, 298 K, Dimer), δ/ppm: 1.1-0.4 (m, *Si*-TMS)

Massenspektrometrie (ES-TOF, MeOH/ 0.1 % HCOOH in H₂O 90:1): *m/z* 356 (*M*+H⁺), 710 (*M*₂).

Zyklovoltammetrie (CH₂Cl₂, 0.3 M TBAPF₆) *E*/*V*: -0.95 (rev. Red.), -0.58 (rev. Red.), 0.74 (irrev. Ox.).

UV/Vis-Spektroskopie (CH₂Cl₂), ε (λ)/ 10³ M⁻¹·cm⁻¹ (nm): 280.424 (239), 492.054 (287), 55.042 (372), 45.569 (480), 201.120 (618).

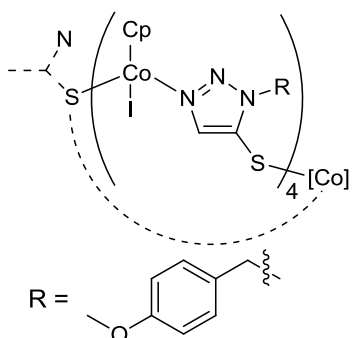
Synthese von [Bis(triphenylphosphan)bis(1-(4-methoxybenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-thiolato)-platin(II)] (21)



Das Produkt **21** kann neben **19a** aus der säulenchromatographischen Aufreinigung isoliert und aus einer CH₂Cl₂-Produkt-Lösung durch langsamen Eindiffundieren von *n*-Pentan kristallisiert werden. Die isolierten Einkristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Summenformel: C₅₆H₅₀N₆O₂P₂PtS₂

Synthese von [Di{(η⁵-cyclopentadienyl)(iodid)cobalt(III)}{N''-(1-(4-methoxybenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-5-thiolato)}{(η⁵-cyclopentadienyl)(iodid)cobalt(III)}{N''-(1-(4-methoxybenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-5-thiolato)}}] (22)

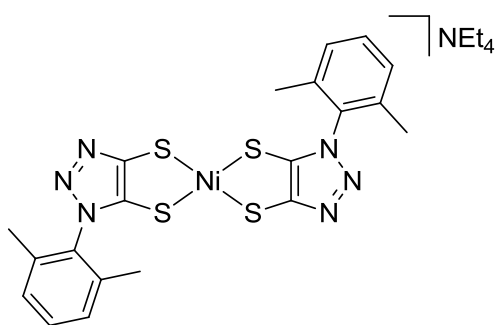


Das Produkt kann mittels säulenchromatographischer Aufreinigung aus der ersten Fraktion der Synthese von **20a** isoliert und aus einer CH₂Cl₂-Lösung mit *n*-Pentan kristallisiert werden. Die isolierten Einkristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Summenformel: C₆₀H₆₀N₁₂O₄Co₄I₄S₄

Ausbeute: 0.008 g (4 %)

Synthese von [Bis(1-(2,6-dimethylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)nickel(II)](tetraethylammonium) [(NEt₄)-23]

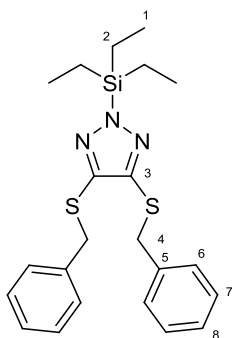


In einem 80 ml Schlenkrohr werden 0.154 g (0.654 mmol, Rohprodukt) 1-(2,6-Dimethylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiol in 20 ml abs. MeOH gelöst, mit 0.110 g (1.963 mmol) KOH versetzt und leicht erwärmt. Anschließend wird die rötliche Lösung zu einer Suspension aus 0.045 g (0.347 mmol) NiCl₂ und 5 ml abs. MeOH gegeben. Die dunkelrote Suspension wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, mit einer Lösung aus 0.216 g (1.028 mmol) Et₄NBr in 15 ml entg. H₂O versetzt und erneut 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Über eine G4-Schlenkfritte wird der Niederschlag abgetrennt und mit 10 ml entg. H₂O bzw. 15 ml abs. Et₂O gewaschen. Im Vakuum wird das Filtrat eingeeengt, wodurch (NEt₄)₂-**23** als brauner Niederschlag ausfällt, der mit einer G3-Schlenkfritte abgetrennt, sechs Mal mit 3 ml entg. H₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausgehend von (NEt₄)₂-**23** werden einige mg an Luft in MeOH und H₂O gelöst. Nach einigen Tagen können grüne Einkristalle von (NEt₄)-**23** isoliert werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Summenformel: C₂₈H₂₉N₇NiS₄

UV/Vis-Spektroskopie (MeOH), ε (λ)/ 10³ M⁻¹·cm⁻¹ (nm): 1.768 (232), 1.827 (318), 0.110 (515), 0.104 (645), 0.332 (992).

Synthese von 1-(Triethylsilyl)-4,5-bis(benzylsulfanyl)-1*H*-1,2,3-triazol (24)



In einem 50 ml-Schlenkcolben werden 0.211 g (0.705 mmol) H-**14** in 20 ml abs. THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zur kalten Lösung werden 0.44 ml (1.6 M) *n*-BuLi-Hexan-Lösung hinzugegeben, wodurch sich eine dunkelrote Reaktionslösung einstellt, die zügig mit 0.12 ml Chlortriethylsilan versetzt und im auftauenden Kältebad zur vollständigen Umsetzung gerührt wird. Die farblose Lösung wird im Vakuum getrocknet. Es erfolgt keine weitere Aufreinigung.

Summenformel: C₂₂H₂₉N₃S₂Si

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.25-7.21 (m, 10 H, *H*-Ph), 4.14 (s, 4 H, *H*-4), 0.99-0.97 (m, 9 H, *H*-1), 0.88-0.83 (m, 6 H, *H*-2).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K), δ/ppm: 143.9 (*C*-3), 137.7 (*C*-5), 129.2 (*C*-7), 128.4 (*C*-6), 127.3 (*C*-8), 37.9 (*C*-4), 6.6 (*C*-1), 4.0 (*C*-2).

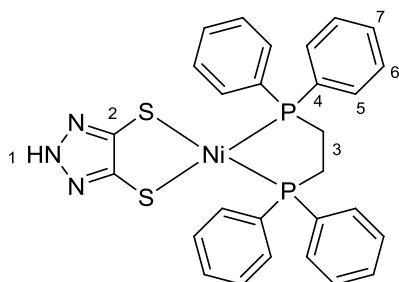
²⁹Si-NMR (THF-D₈, 60 MHz, 298 K), δ/ppm: 25.8-25.0 (m, *Si*-Et₃)

Massenspektrometrie (APCI+, THF), *m/z*: 428.3 (*M*+H⁺)

Allgemeine Synthese zur Koordination am Triethylsilyl-2*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolat

In einem 100 ml-Schlenkkolben wird 1 Äq. von **24** in 30 ml abs. THF gelöst und mit 3 Äq. Natrium und 2.5 Äq. Naphthalin für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Vernichtung des überschüssigen Natriums wird die dunkelrote Lösung auf 0 °C gekühlt und mit 10 ml abs. MeOH versetzt, wodurch eine helle Suspension eintritt. Nach 1 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand einige Male mit je 10 ml abs. Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet. 1 Äq. des Rückstandes wird in 20 ml abs. MeOH gelöst und zu einer Suspension von [(dppe)MCl₂] (M = Ni, Pd, Pt) oder [(PPh₃)₂PtCl₂] in 30 ml abs. MeOH/CH₂Cl₂ (2:1) gegeben, wodurch ein Farbumschlag zu beobachten ist. Nach 1 d wird die Lösung mit 30 ml H₂O verdünnt und mit konzentrierter HCl auf pH = 1 angesäuert. Der eintretende Niederschlag wird einige Male mit 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Fraktion wird über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert, mit CH₂Cl₂ gewaschen und chromatographisch mit CH₂Cl₂:MeOH aufgereinigt.

Synthese von [(1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan)-2*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato]nickel(II), [(dppe)Ni(tazdt-NH)] (H-26)



0.550 g (1.287 mmol) von **24** werden für 1 d in 30 ml abs. THF mit 0.088 g (3.862 mmol) Natrium und 0.413 g (3.219 mmol) Naphthalin umgesetzt. Nach erfolgter Aufreinigung werden 0.093 g (0.320 mmol, bezogen auf das Rohprodukt **25-Na₂**, bei 100 %iger Umsetzung) des Reaktionsproduktes in 10 ml abs. MeOH gelöst und mit 0.141 g (0.266 mmol) [(dppe)NiCl₂] in 10 ml abs. MeOH für 16 h bei Raumtemperatur und 2 h bei 90°C gerührt, wodurch ein Farbumschlag ins Grüne zu beobachten ist. Die Reaktion wird sauer und chromatographisch (10:1 CH₂Cl₂:MeOH) zu einem roten Produkt aufgereinigt. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus einem Diffusionsansatz aus CH₂Cl₂/MeOH-Produkt-Lösung und *n*-Pentan erhalten.

Summenformel: C₂₈H₂₅N₃NiP₂S₂

Ausbeute: 0.138 g (88 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂+MeOD, 500 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.83-7.79 (m, 9 H, *H*-Ph), 7.56-7.48 (m, 11 H, *H*-Ph), 2.40-2.37 (m, 4 H, *H*-3).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂+MeOD, 75 MHz, 298 K), δ/ppm: 134.0 (t, ³J_{C,P} = 5.2 Hz, C-6), 132.1 (s, C-7), 129.2 (t, ²J_{C,P} = 5.3 Hz, C-5), 129.2 (d, ¹J_{C,P} = 46.9 Hz, C-4), 27.3 (t, ¹J_{C,P} = 27.3, C-3).

Aufgrund der geringen Probenkonzentration konnte das quartäre Kohlenstoff im 1,2,3-Triazol (C-2) in der NMR-Spektroskopie nicht aufgelöst werden.

³¹P-NMR (CD₂Cl₂+MeOD, 122 MHz, 298 K), δ/ppm: 60.2 (s, *P*-dppe).

Elementaranalyse/ %:

berechnet: C: 57.17 H: 4.28 N: 7.14 S: 10.90

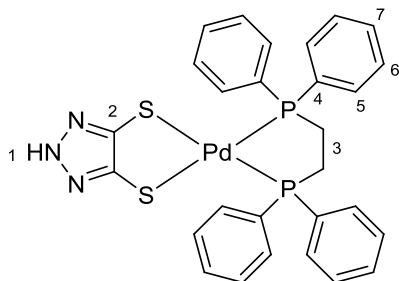
gefunden: C: 56.57 H: 4.15 N: 7.05 S: 10.89

Massenspektrometrie (ESI+, MeOH:MeCN 1:9): m/z 588 (*M*+H⁺).

Zyklovoltammetrie (DMF, 0.1 M TBAPF₆): *E*/*V*: -1.80 (rev. Red.), -1.45 (irrev. Red.), 0.21 (irrev. Ox.), 0.58 (irrev. Ox.).

UV/Vis-Spektroskopie (DCM:MeOH 19:1), ϵ (λ)/ 10^3 M⁻¹ cm⁻¹ (nm): 2737.754 (232), 3601.494 (294), 101.764 (396), 20.412 (544).

Synthese von [(1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan)(2*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)-palladium(II)], [(dppe)Pd(tazdt-NH)] (H-27)



0.550 g (1.287 mmol) von **24** werden in 30 ml abs. THF für 1 d mit 0.088 g (3.862 mmol) Natrium und 0.413 g (3.219 mmol) Naphthalin umgesetzt. Nach oben beschriebener Aufreinigung werden 0.093 g (0.320 mmol, bezogen auf das Rohprodukt **25**-Na₂, bei 100 %iger Umsetzung) des Reaktionsproduktes in 3 ml abs. MeOH gelöst und mit 0.155 g (0.269 mmol) [(dppe)PdCl₂] in 10 ml abs. MeOH für 1 d bei 90 °C gerührt, wodurch ein Farbumschlag ins Violette zu beobachten ist. Die Reaktion wird sauer und chromatographisch (10:1 CH₂Cl₂:MeOH) zu einem roten Produkt aufgereinigt. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus einem Diffusionsansatz aus einer CH₂Cl₂/MeOH-Produkt-Lösung und *n*-Pentan erhalten.

Summenformel: C₂₈H₂₅N₃PdP₂S₂

Ausbeute: 0.064 g (37 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂+MeOD, 500 MHz, 298 K), δ /ppm: 7.78-7.75 (m, 8 H, *H*-Ph), 7.54-7.48 (m, 12 H, *H*-Ph), 2.58-2.54 (m, 4 H, CH₂-dppe).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂+MeOD, 126 MHz, 298 K), δ /ppm: 133.9 (d, ³J_{C,P} = 10.9 Hz, C-6), 132.4 (s, C-7), 129.5 (d, ²J_{C,P} = 10.4 Hz, C-5), 129.5 (d, ¹J_{C,P} = 48.6 Hz, C-4), 28.4-28.1 (m, C-3).

Aufgrund der geringen Probenkonzentration konnte das quartäre Kohlenstoff im 1,2,3-Triazol (C-2) in der NMR-Spektroskopie nicht aufgelöst werden.

³¹P-NMR (CD₂Cl₂+MeOD, 122 MHz, 298 K), δ /ppm: 55.5 (s, ¹⁰⁵Pd-Satelliten: ¹J_{P,Pd} = 562.7 Hz, ³J_{P,P} = 22.2 Hz, *P*-dppe).

Elementaranalyse/ %:

berechnet: C: 52.88 H: 3.96 N: 6.61 S: 10.08

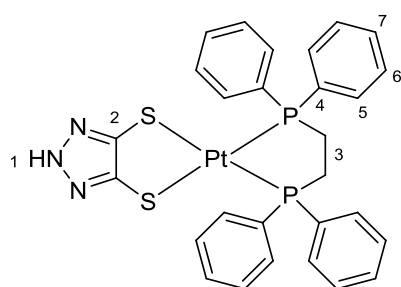
gefunden: C: 53.03 H: 4.06 N: 6.64 S: 9.88

Massenspektrometrie (ESI+, MeCN:MeOH 9:1): m/z 637 ($M+H^+$).

Zyklovoltammetrie (DMF, 0.1 M TBAPF₆) E/V : -2.16 (irrev. Red.), -1.75 (irrev. Red.), -1.08 (irrev. Red.), -1.05 (irrev. Ox.), 0.25 (irrev. Ox.).

UV/Vis-Spektroskopie (CH₂Cl₂:MeOH 19:1), ϵ (λ)/10³ M⁻¹ cm⁻¹ (nm): 2430.384 (233), 3752.637 (288), 12.616 (395), 15.012 (486).

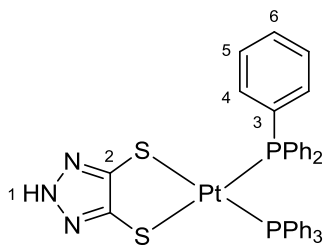
Synthese von [(1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan)(2*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)platin(II)], [(dppe)Pt(tazdt-NH)] (H-28)



0.520 g (1.217 mmol) von **24** werden in 30 ml abs. THF für 16 h mit 0.078 g (3.391 mmol) Natrium und 0.387 g (3.019 mmol) Naphthalin umgesetzt. Nach oben beschriebener Aufreinigung werden 0.103 g (0.354 mmol, bezogen auf das Rohprodukt **25**-Na₂, bei 100 %iger Umsetzung) des Reaktionsproduktes in 7 ml abs. MeOH gelöst und mit 0.170 g (0.169 mmol) [(dppe)PtCl₂] gelöst in 40 ml abs. MeOH und 10 ml abs. CH₂Cl₂ umgesetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt, wodurch ein orangener Farbumschlag eintritt. Die Reaktion wird sauer und chromatographisch (10:1 CH₂Cl₂:MeOH) zu einem gelben Produkt aufgereinigt. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus einem Diffusionsansatz aus einer CH₂Cl₂/MeOH-Produkt-Lösung und *n*-Pentan erhalten.

Summenformel: C₂₈H₂₅N₃PtP₂S₂

Synthese von [(Triphenylphosphan)(2*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)platin(II)], [(PPh₃)₂Pt(tazdt-NH)] (H-29)



0.550 g (1.287 mmol) von **24** werden für 1 d in 30 ml abs. THF mit 0.088 g (3.862 mmol) Natrium und 0.413 g (3.219 mmol) Naphthalin gerührt. Nach oben beschriebener Aufreinigung werden 0.093 g (0.320 mmol, bezogen auf das Rohprodukt **25**-Na₂, bei 100 %iger Umsetzung) des Reaktionsproduktes in 15 ml abs.

MeOH gelöst und mit 0.213 g (0.269 mmol) [(PPh₃)₂PtCl₂] gelöst in 10 ml abs. MeOH und mit 10 ml abs. CH₂Cl₂ umgesetzt, wodurch ein orangener Farbumschlag eintritt. Nach 1 d bei Raumtemperatur wird die Reaktion an der Luft sauer und chromatographisch (10:1 CH₂Cl₂:MeOH) zu einem gelben Produkt aufgereinigt. Geeignete Einkristalle werden aus einem Diffusionsansatz aus einer CH₂Cl₂/MeOH-Lösung und *n*-Pentan erhalten.

Summenformel: C₃₈H₃₁N₃P₂PtS₂

Ausbeute: 0.132 g (58 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂+MeOD, 500 MHz, 298 K), δ/ppm: 7.49-7.45 (m, 8 H, *H*-Ph), 7.35-7.32 (m, 4 H, *H*-Ph), 7.21-7.18 (m, 8 H, *H*-Ph).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂+MeOD, 126 MHz, 298 K), δ/ppm: 135.5 (t, ³J_{C,P} = 5.5 Hz, C-5), 131.3 (s, C-6), 130.3 (dd, ¹J_{C,P} = 64.9 Hz, ³J_{CP} = 5.8 Hz, C-3), 129.2 (d, ³J_{C,P} = 12.3 Hz, C-2), 128.2 (t, ²J_{C,P} = 5.4 Hz, C-4).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂+MeOD, 122 MHz, 298 K), δ/ppm: 17.0 (s, ¹J_{P,Pt} = 2941.9 Hz, *P*-PPh₃).

Elementaranalyse/ %:

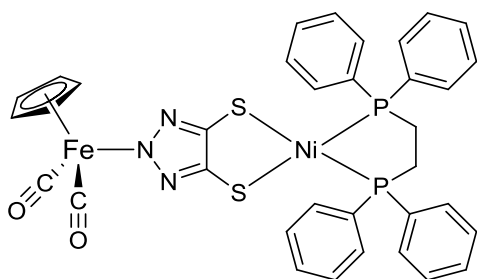
berechnet: C: 53.64 H: 3.67 N: 4.94 S: 7.54

gefunden: C: 53.45 H: 3.60 N: 4.91 S: 7.17

Zyklovoltammetrie (DMF, 0.1 M TBAPF₆) *E*/*V*: -2.43 (irrev. Red.), -2.00 (irrev. Red.), -0.52 (irrev. Ox.), -0.22 (irrev. Ox.), 0.32 (irrev. Ox.).

UV/Vis-Spektroskopie (DCM:MeOH 19:1), ε (λ)/10³ M⁻¹ cm⁻¹ (nm): 4094.722 (231), 3141.924 (251), 2650.629 (263), 787.301 (312), 23.649 (414).

Synthese von $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{di}(\text{carbonyl})\text{eisen}(\text{II})\text{(1H-1,2,3-triazolat-4,5-dithiolato)}\text{(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)nickel}(\text{II})]$, $[\{(\text{dppe})\text{Ni}(\text{tazdt})\}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**30**)



In einem 100 ml-Schlenkkolben werden 0.180 g (0.288 mmol) des Kalium-Salzes von H-**26** eingewogen und in 10 ml abs. MeOH gelöst. In einem separaten Kolben werden 0.103 g (0.403 mmol) $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ in 10 ml abs. MeOH gelöst und zum Nickel-Komplex

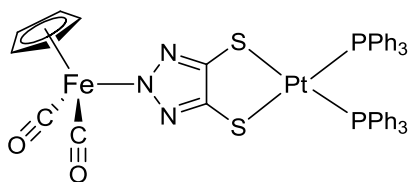
K-**(26)** gegeben. Anschließend wird die Suspension bei 75 °C für 5 d erhitzt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch bei einem Laufmittelgemisch von 10:1 CH_2Cl_2 :MeOH mit einem ansteigenden Anteil an MeOH. Die grünrote Fraktion wird gesammelt und durch eine Diffusion von *n*-Pentan in die CH_2Cl_2 -Produkt-Lösung kristallisiert. Die isolierten Einkristalle können mittels Röntgenstrukturanalyse vermessen werden.

Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{FeN}_3\text{NiO}_2\text{P}_2\text{S}_2$

Massenspektrometrie (ESI+, MeCN:MeOH 9:1): m/z 764 ($M+H^+$).

IR-Spektroskopie (MeOH), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 2064 (s, CO), 2019 (s, CO).

Synthese von $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{di}(\text{carbonyl})\text{eisen}(\text{II})\text{(1H-1,2,3-triazolat-4,5-dithiolato)}\text{di}(\text{triphenylphosphan})\text{platin}(\text{II})]$, $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{tazdt})\}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**32**)



In einem 80 ml-Schlenkrohr werden 0.073 g (0.086 mmol) H-**29** und 0.009 g (0.171 mmol) NaOMe in 10 ml abs. MeOH gelöst. Zu der orangenen Lösung werden 0.022 g (0.086 mmol) $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ gelöst in 10 ml abs. MeOH

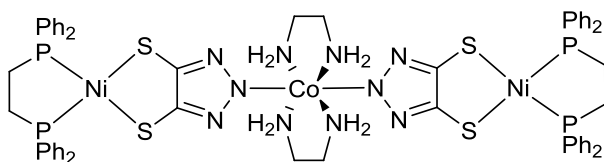
hinzugegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene graugrüne Suspension wird mit 10 ml abs. DCM versetzt und erneut 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufreinigung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch bei einem Laufmittelgemisch von 10:1 CH_2Cl_2 :MeOH gereinigt. Das Produkt **32** ist aus der zweiten Fraktion der Chromatographie zu isolieren.

Summenformel: $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{FeN}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{PtS}_2$

Massenspektrometrie (ESI+, MeCN:MeOH 9:1): m/z 1027 ($M+H^+$).

IR-Spektroskopie (CH_2Cl_2), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 2058 (s, CO), 2014 (s, CO).

Synthese von [Di(ethylendiamin)cobalt(III)di((2*H*-1,2,3-triazolat-4,5-dithiolato)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)nickel(II)), [{"(dppe)Ni(tazdt)}₂Co(en)₂] (33)



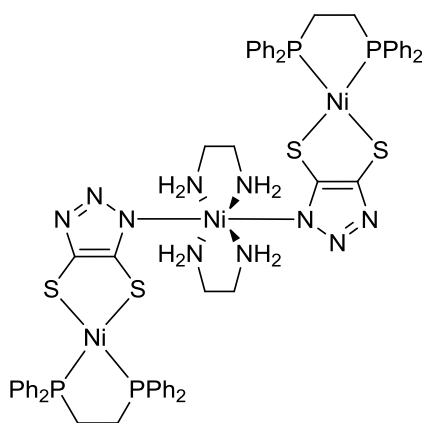
In einem 80 ml-Schlenkrohr werden 0.079 g (0.134 mmol) H-**26** und 0.012 g (0.231 mmol) NaOMe in 30 ml abs. EtOH unter kurzem Erwärmen gelöst. Zu der grünen Lösung

werden 0.020 g (0.067 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gegeben, wodurch sich ein Farbumschlag ins Grünblaue einstellt, nach der Zugabe von 0.008 g (0.134 mmol) Ethylendiamin stellt sich eine starke Suspension ein. Die Suspension wird 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufreinigung wird die Reaktionslösung im Vakuum eingeeengt und der anfallende Niederschlag über eine G3-Umkehrfritte gesammelt. Zur Aufreinigung wird der Niederschlag mit 9 ml abs. EtOH gewaschen, in abs. CH_2Cl_2 aufgenommen und erneut mit abs. Et_2O ausgefällt. Der erneute Niederschlag wird über einer G3-Umkehrfritte abfiltriert, mit abs. Et_2O gewaschen und erneut in abs. CH_2Cl_2 aufgenommen. Abschließend erfolgt eine Kristallisation aus einem Diffusionsansatz der CH_2Cl_2 -Lösung und *n*-Pentan. Die isolierten Einkristalle können für die Röntgenstrukturanalyse genutzt werden.

Summenformel: $\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{CoN}_{10}\text{Ni}_2\text{P}_4\text{S}_4$

Massenspektrometrie (ESI+, MeCN:MeOH 9:1), m/z : 1353 (M).

Synthese von [Di(ethylendiamin)nickel(II)di((1*H*-1,2,3-triazolat-4,5-dithiolato)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)nickel(II)), [{"(dppe)Ni(tazdt)}₂Ni(en)₂] (34)

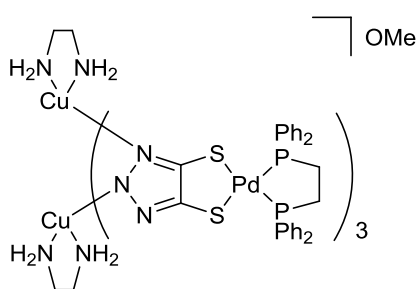


In einem 100 ml-Schlenkcolben werden 0.068 g (0.116 mmol) H-**26** und 0.012 g (0.231 mmol) NaOMe in einem Gemisch aus 15 ml abs. MeOH und 5 ml abs. DCM unter kurzem Erwärmen gelöst. Zu der grünen Lösung werden 0.017 g (0.058 mmol) Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O gegeben, wodurch ein Farbumschlag ins Grünblaue und nach der Zugabe von 0.007 g (0.116 mmol) Ethylendiamin zurück ins Grüne beobachtet wird. Die Lösung wird 1 d bei

Raumtemperatur gerührt. Zur Aufreinigung wird die Reaktionslösung im Vakuum eingengt und der anfallende Niederschlag über eine G3-Umkehrfritte gesammelt, mit 6 ml abs. MeOH gewaschen und in einem Gemisch aus abs. CH₂Cl₂/MeOH aufgenommen. Abschließend erfolgt eine Kristallisation aus einem Diffusionsansatzes aus der CH₂Cl₂/MeOH-Lösung und abs Et₂O. Die isolierten Einkristalle können für die Röntgenstrukturanalyse genutzt werden.

Summenformel: C₆₀H₆₄N₁₀Ni₃P₄S₄

Synthese von [Di(ethylendiamin)di(kupfer(II))tris{ μ -(2*H*-1,2,3-triazolat-4,5-dithiolat)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)palladium(II))}(methanolat), [{"(dppe)Pd(tazdt)}₃(en)₂Cu₂](OMe) (35-OMe)



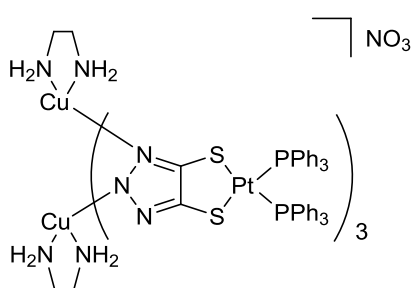
In einem 80 ml-Schlenkrohr werden 0.067 g (0.105 mmol) H-27 und 0.011 g (0.211 mmol) NaOMe in 30 ml abs. EtOH und 5 ml abs. DCM suspendiert. Zu der roten Suspension werden 0.013 g (0.053 mmol) Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O und 0.006 g (0.105 mmol) Ethylendiamin gegeben, wodurch eine metallisch-glänzende Suspension zu beobachten ist. Die

Suspension wird 4 d bei Raumtemperatur gerührt und im Vakuum eingengt. Der entstandene Niederschlag wird in einer G3-Umkehrfritte abgetrennt, mit 3 ml abs. EtOH gewaschen und in abs. CH₂Cl₂ aufgenommen. Zur Aufreinigung erfolgt eine Kristallisation aus einem Diffusionsansatz von abs. CH₂Cl₂/MeOH und *n*-Pentan. Die isolierten Einkristalle können für die Röntgenstrukturanalyse eingesetzt werden.

Summenformel: C₈₉H₉₁Cu₂N₁₃OP₆Pd₃S₆

UV/Vis-Spektroskopie (DCM:MeOH 19:1), ε (λ)/M⁻¹·cm⁻¹ (nm): 12065.648 (233), 13316.355 (294), 133.816 (496).

Synthese von [Di(ethylendiamin)di(kupfer(II))tris{ μ -(1*H*-1,2,3-triazolat-4,5-dithiolat)di(triphenylphosphan)platin(II))}(nitrat), [{"(PPh₃)₂Pt(tazdt)}₃(en)₂Cu₂](NO₃) (36-NO₃)



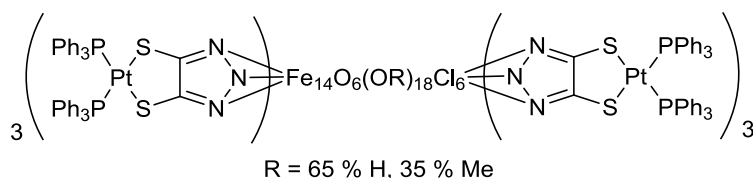
In einem 80 ml-Schlenkrohr werden 0.040 g (0.047 mmol) H-29 und 0.005 g (0.094 mmol) NaOMe in 15 ml abs. EtOH gelöst. Zu der orangenen Lösung werden 0.006 g (0.024 mmol) Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O und 0.003 g (0.047 mmol) Ethylendiamin gegeben. Die grüne Lösung wird 1 d bei

Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum eingengt. Zur Aufreinigung des Produktes erfolgt eine Kristallisation durch langsames Diffundieren von Et₂O in die Reaktionslösung. Die isolierten Einkristalle können mittels Röntgenstrukturanalyse vermessen werden.

Summenformel: C₁₁₈H₁₀₆Cu₂N₁₄O₃P₆Pt₃S₆

UV/Vis-Spektroskopie (CH₂Cl₂), ϵ (λ)/ 10³ M⁻¹·cm⁻¹ (nm): 12754.347 (231), 8826.105 (256), 2958.210 (315), 86.883 (437), 72.399 (536).

Synthese von 37



In einem 50 ml-Schlenkkolben werden 0.016 g (0.036 mmol) [(Py)₄FeCl₂] in 10 ml abs. MeOH gelöst und mit einer Lösung aus

0.064 g (0.075 mmol) H-**29** und 0.009 g (0.167 mmol) NaOMe in 10 ml abs. MeOH versetzt. Die gelbe Lösung wird für 3 d bei 85 °C erhitzt. Die dunkelgrüne Suspension wird im Vakuum getrocknet und in 5 ml abs. CH₂Cl₂ aufgenommen, in einer G3-Umkehrfritte über Celite filtriert, getrocknet und säulenchromatographisch bei einem Laufmittelgemisch von 10:1 CH₂Cl₂:MeOH aufgereinigt. Die gesammelte grüne Fraktion wird erneut mit abs. Et₂O ausgefällt, über Celite in einer G3-Umkehrfritte gesammelt, mit *n*-Pentan gewaschen und in CH₂Cl₂ gelöst. Aus einem Diffusionsansatz der CH₂Cl₂-Lösung und *n*-Pentan können Einkristalle der Verbindung **37** kristallisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse vermessen werden.

5. Kristallographische Daten

Tabelle 25. Kristallographische Daten der Einkristalle von **1e**, **2a** und **3a**

	1e	2a	3a
empirical formula	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ S	C ₁₅ H ₂₃ N ₃ OSSi	C ₂₄ H ₂₃ N ₃ OS ₂
<i>M_w</i> / g·mol ⁻¹	295.39	321.51	433.57
colour, habit	colourless, block	colourless, block	colourless, block
crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	8.6188(6)	11.6489(12)	9.2078(14)
<i>b</i> / Å	13.9311(9)	5.6724(6)	15.456(2)
<i>c</i> / Å	12.5260(8)	26.598(3)	16.206(3)
α / °	90	90	105.442(5)
β / °	93.247(2)	93.787(2)	91.649(5)
γ / °	90	90	100.910(5)
<i>V</i> / Å ³	1501.57(17)	1753.7(3)	2175.3(6)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ _{calcd.} / g·cm ⁻³	1.307	1.218	1.324
μ / mm ⁻¹	0.212	0.256	0.266
λ _{MoKα} / Å	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)	123(2)
collected refl.	23731	31966	8857
unique refl.	3995	6354	8857
refl. <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3554	5737	7231
<i>R</i> _{int}	0.0458	0.0273	0.0828
parameters/restraints	192/0	194/0	543/0
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0347	0.0397	0.0455
w <i>R</i> ₂ (all data)	0.0976	0.1078	0.1486
Goof	1.024	1.094	1.148
resid. density [eÅ ⁻³]	0.404/-0.240	0.586/-0.285	0.369/-0.459
CCDC	2254519	2254518	

Tabelle 26. Kristallographische Daten der Einkristalle von **6**, **13** und **16a**

	6	13	16a
empirical formula	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ S	C ₂₀ H ₂₀ NO ₂ P	C ₃₆ H ₃₃ N ₃ niOP ₂ S ₂ , 0.47 (CH ₂ Cl ₂)
<i>M_w</i> / g·mol ⁻¹	282.36	337.34	748.44
colour, habit	colourless, needle	colourless, block	yellow, block
crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> -1	- <i>P</i> _{2yn}	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	5.4374(2)	9.8519(16)	11.1338(8)
<i>b</i> / Å	7.9201(3)	9.7008(15)	23.5702(16)
<i>c</i> / Å	16.6052(7)	18.121(3)	26.0936(18)
α / °	100.0720(10)	90	90
β / °	94.982(2)	100.760(4)	90.908(2)
γ / °	100.5940(10)	90	90
<i>V</i> / Å ³	686.83(5)	1701.4(5)	6846.8(8)
<i>Z</i>	2	4	8
$\rho_{\text{calcd.}}$ / g·cm ⁻³	1.365	1.317	1.452
μ / mm ⁻¹	0.231	0.173	0.891
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ / Å	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)	123(2)
collected refl.	37434	34198	13419
unique refl.	5598	6149	13419
refl. <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	4461	4540	7914
<i>R</i> _{int}	0.0551	0.0525	0.0993
parameters/restraints	185/84	218/0	854/3
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0431	0.0459	0.0684
w <i>R</i> ₂ (all data)	0.1142	0.1267	0.1535
Goof	1.034	1.033	1.027
resid. density [eÅ ⁻³]	0.743/-0.351	0.542/-0.455	0.533/-0.443
CCDC	2254521		

Tabelle 27. Kristallographische Daten der Einkristalle von **16b**, **16c** und **17**

	16b	16c	17
empirical formula	C ₃₇ H ₃₅ N ₃ NiO ₂ P ₂ S ₂	C ₃₃ H ₃₇ N ₃ NiS ₂ Si, 0.625 (C ₆ H ₅ F)	C ₃₇ H ₃₅ N ₃ O ₂ P ₂ PdS ₂ , 2 (CH ₂ Cl ₂)
<i>M_w</i> / g·mol ⁻¹	738.45	748.58	955.66
colour, habit	green, block	green, block	pink, needle
crystal system	orthorhombic	monoclinic	triclinic
space group	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	30.228(2)	30.587(9)	10.9325(12)
<i>b</i> / Å	10.7866(6)	26.684(7)	12.2470(13)
<i>c</i> / Å	20.9818(14)	20.824(6)	17.1602(19)
α / °	90	90	69.284(4)
β / °	90	115.335(7)	86.515(4)
γ / °	90	90	69.487(4)
<i>V</i> / Å ³	6841.3(7)	15361(7)	2007.5(4)
<i>Z</i>	8	16	2
ρ _{calcd.} / g·cm ⁻³	1.434	1.295	1.582
μ / mm ⁻¹	0.821	0.761	0.952
λ _{MoKα} / Å	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)	153(2)	123(2)
collected refl.	183008	104225	64890
unique refl.	14201	24453	9692
refl. <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	11824	15444	6645
<i>R</i> _{int}	0.0911	0.0712	0.1042
parameters/restraints	852/1	778/23	523/348
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0336	0.0498	0.0567
w <i>R</i> ₂ (all data)	0.0655	0.1327	0.1571
Goof	1.039	0.969	1.018
resid. density [eÅ ⁻³]	0.332/-0.295	1.535/-0.365	1.146/-1.294
CCDC	2254526		2254523

Tabelle 28. Kristallographische Daten der Einkristalle von **18**, **19a** und **19b**

	18	19a	19b
empirical formula	C ₃₇ H ₃₅ N ₃ O ₂ P ₂ PtS ₂ 2 (CH ₂ Cl ₂)	C ₄₆ H ₃₉ N ₃ OP ₂ PtS ₂ , CH ₂ Cl ₂	C ₄₇ H ₄₁ N ₃ O ₂ P ₂ PtS ₂ , 4.79 (CH ₂ Cl ₂)
<i>M_w</i> / g·mol ⁻¹	1044.68	1055.88	1407.86
colour, habit	colourless, needle	yellow, block	yellow, block
crystal system	Triclinic	orthorhombic	monoclinic
space group	<i>P</i> ₁	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	10.9254(9)	17.9918(11)	15.3012(15)
<i>b</i> / Å	12.2865(10)	10.8057(7)	24.847(2)
<i>c</i> / Å	17.2093(14)	22.3396(12)	16.9747(17)
α / °	69.349(3)	90	90
β / °	86.005(3)	90	115.5(10)
γ / °	69.187(3)	90	90
<i>V</i> / Å ³	2016.5(3)	4343.1(5)	5827.5(10)
<i>Z</i>	2	4	4
ρ _{calcd.} / g·cm ⁻³	1.721	1.615	1.605
μ / mm ⁻¹	3.967	3.564	3.015
λ _{MoKα} / Å	0.71073	0.71073	0.71703
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)	123(2)
collected refl.	139330	207808	99628
unique refl.	10723	14328	16994
refl. <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	8974	13456	14429
<i>R</i> _{int}	0.0881	0.0488	0.0406
parameters/restraints	524/404	552/11	690/165
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0844	0.0407	0.0405
w <i>R</i> ₂ (all data)	0.0908	0.0412	0.1052
Goof	1.031	1.087	1.097
resid. density [eÅ ⁻³]	1.906/-1.258	1.744/-0.499	3.341/-1.550
CCDC	2254525	2254527	2254524

Tabelle 29. Kristallographische Daten der Einkristalle von **19c**, **20c** und **21**

	19c	20c	21
empirical formula	C ₄₃ H ₄₂ N ₃ P ₂ PtS ₂ , 1.31 (CH ₂ Cl ₂)	C ₂₄ H ₃₆ CO ₂ N ₆ S ₄ Si ₂	C ₅₆ H ₅₀ N ₆ O ₂ P ₂ PtS ₂
<i>M_w</i> / g·mol ⁻¹	1062.08	710.87	1160.17
colour, habit	colourless, plate	black, block	yellow, block
crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	11.0783(6)	15.2846(15)	9.7191(11)
<i>b</i> / Å	23.7827(14)	11.3042(11)	10.1845(12)
<i>c</i> / Å	17.8235(9)	9.5102(9)	13.1721(15)
α / °	90	90	83.038(3)
β / °	104.663(2)	104.713(3)	72.919(3)
γ / °	90	90	87.192(3)
<i>V</i> / Å ³	4543.0(4)	1589.3(3)	1237.0(2)
<i>Z</i>	4	2	1
ρ _{calcd.} / g·cm ⁻³	1.553	1.485	1.557
μ / mm ⁻¹	3.466	1.407	3.035
λ _{MoKα} / Å	0.71073	0.71073	0.71703
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)	123(2)
collected refl.	196814	13214	19009
unique refl.	10965	2806	7827
refl. <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	8410	2024	7570
<i>R</i> _{int}	0.1641	0.0868	0.0389
parameters/restraints	588/269	265/406	335/369
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0455	0.0527	0.0354
w <i>R</i> ₂ (all data)	0.1064	0.1142	0.0782
Goof	1.132	1.084	1.037
resid. density [eÅ ⁻³]	2.777/-2.110	0.482/-0.429	1.662/-0.726
CCDC		2254517	2254520

Tabelle 30. Kristallographische Daten der Einkristalle von **22**, (NEt₄)[**23**] und H-**26**

	22	(NEt ₄)[23]	H- 26
empirical formula	C ₆₀ H ₆₀ Co ₄ I ₄ N ₁₂ O ₄ S ₄	[C ₂₀ H ₁₈ N ₆ NiS ₄] ⁻ , (C ₈ H ₂₀ N) ⁺	C ₁₈ H ₂₅ NiN ₃ P ₂ S ₂
<i>M_w</i> / g·mol ⁻¹	1884.76	659.60	588.28
colour, habit	blue, block	green, plate	red, block
crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> / Å	12.8062(11)	26.082(2)	10.9435(5)
<i>b</i> / Å	25.291(2)	7.5934(6)	20.2296(9)
<i>c</i> / Å	21.6517(19)	15.7003(17)	14.3166(7)
α / °	90	90	90
β / °	105.197(2)	98.061(4)	110.409(2)
γ / °	90	90	90
<i>V</i> / Å ³	6767.4(10)	3078.7(5)	2970.5(2)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{calcd.}}$ / g·cm ⁻³	1.850	1.423	1.387
μ / mm ⁻¹	2.966	0.933	0.929
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ / Å	0.71703	0.71073	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)	123(3)	123(2)
collected refl.	66373	5946	117260
unique refl.	11746	5946	10753
refl. <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	10144	4286	8607
<i>R</i> _{int}	0.0329	0.0725	0.0500
parameters/restraints	399/0	188/0	352/0
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0255	0.0529	0.0318
w <i>R</i> ₂ (all data)	0.0637	0.1146	0.0793
Goof	1.052	1.030	1.039
resid. density [eÅ ⁻³]	1.139/-0.547	0.634/-0.488	0.468/-0.381
CCDC	2254522	2184381	

Tabelle 31. Kristallographische Daten der Einkristalle von H-27, H-28 und H-29

	H-27	H-28	H-29
empirical formula	C ₂₈ H ₂₅ N ₃ PdP ₂ S ₂ , 1.5 (C ₂ H ₃ N)	C ₂₈ H ₂₅ N ₃ P ₂ PtS ₂ , 2 (CH ₃ OH)	C ₃₈ H ₃₁ N ₃ P ₂ PTs ₂ , 2.75 (CH ₄ O), 0.25 (CH ₂ Cl ₂)
<i>M_w</i> / g·mol ⁻¹	697.55	788.74	960.16
colour, habit	colourless, needle	colourless, needle	green, block
crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic
space group	C2/c	-C 2yc	P-1
<i>a</i> / Å	26.3013(11)	26.287(7)	14.5830(15)
<i>b</i> / Å	15.9116(6)	15.934(4)	15.5821(16)
<i>c</i> / Å	14.5309(5)	14.544(4)	20.593(2)
α / °	90	90	104.503(4)
β / °	93.2840(10)	93.529(5)	95.622(4)
γ / °	90	90	115.282(3)
<i>V</i> / Å ³	6071.1(4)	6080(3)	3982.5(7)
<i>Z</i>	8	8	4
ρ _{calcd.} / g·cm ⁻³	1.526	1.723	1.601
μ / mm ⁻¹	0.884	4.891	3.783
λ _{MoKα} / Å	0.71703	0.71073	0.71073
<i>T</i> / K	173(2)	123(2)	123(2)
collected refl.	94244	46433	179263
unique refl.	8056	8855	21150
refl. <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6406	7065	16215
<i>R</i> _{int}	0.0665	0.0558	0.0881
parameters/restraints	333/0	353/187	829/0
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0345	0.0398	0.0313
w <i>R</i> ₂ (all data)	0.0743	0.1051	0.0743
Goof	1.055	1.064	1.011
resid. density [eÅ ⁻³]	0.597/-0.456	3.467/-2.028	1.964/-0.819
CCDC			

Tabelle 32. Kristallographische Daten der Einkristalle von **30**, **33** und **34**

	30	33	34
empirical formula	C ₃₅ H ₃₀ ClFeN ₃ NiO ₂ S ₂ P ₂ ⁺ , Cl ⁻ , 1.5 (CH ₂ Cl ₂)	C ₆₀ H ₆₄ CoN ₁₀ Ni ₂ P ₄ S ₄ , 4.5 (CH ₂ Cl ₂)	C ₆₀ H ₆₄ N ₁₀ Ni ₃ P ₄ S ₄ , 7.25 (CH ₄ O), 0.375(CH ₂ Cl ₂)
<i>M_w</i> / g·mol ⁻¹	930,26	1735.84	1617.61
colour, habit	brown, block	brown, block	green, needle
crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	12.0067(6)	13.3183(10)	11.5068(5)
<i>b</i> / Å	14.3107(6)	15.7756(13)	22.6354(10)
<i>c</i> / Å	23.3422(11)	20.7440(16)	15.4378(7)
α / °	90	69.534(3)	90
β / °	97.441(2)	80.151(3)	108.241(2)
γ / °	90	69.529(3)	90
<i>V</i> / Å ³	3977.0(3)	3819.5(5)	3818.9(3)
<i>Z</i>	4	2	2
$\rho_{\text{calcd.}}$ / g·cm ⁻³	1.554	1.509	1.407
μ / mm ⁻¹	1.354	1.257	1.008
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ / Å	0.71073	0.71073	0.71703
<i>T</i> / K	173(2)	123(2)	123(2)
collected refl.	77681	211558	93117
unique refl.	7812	15003	11129
refl. <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5958	11725	8853
<i>R</i> _{int}	0.0704	0.0687	0.0731
parameters/restraints	464/0	803/2017	479/0
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0520	0.0566	0.0536
w <i>R</i> ₂ (all data)	0.1356	0.1778	0.1297
Goof	1.059	1.099	1.160
resid. density [eÅ ⁻³]	0.607/-0.943	0.917/-0.530	0.877/-0.749
CCDC			

Tabelle 33. Kristallographische Daten der Einkristalle von **35-OMe**, **36-NO₃** und **37**

	35-OMe	36-NO₃	37
empirical formula		[C ₁₁₈ H ₁₀₆ Cu ₂ N ₁₃ P ₆ Pt ₃ S ₆] ⁺ , (NO ₃) ⁻ , 4 (C ₂ H ₆ O), 2 (C ₄ H ₁₀ O)	
<i>M_w</i> / g·mol ⁻¹		3191.20	
colour, habit		black, block	
crystal system		monoclinic	triclinic
space group	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>-P₁</i>
<i>a</i> / Å	29.5759	19.7301(16)	19.204(2)
<i>b</i> / Å	18.4602	26.276(2)	19.227(2)
<i>c</i> / Å	37.2804	26.955(2)	21.985(3)
α / °	90	90	72.349(6)
β / °	90	110.055(2)	78.226(5)
γ / °	90	90	64.019(4)
<i>V</i> / Å ³		13127.3(18)	6929.64
<i>Z</i>		4	
$\rho_{\text{calcd.}}$ / g·cm ⁻³		1.643	
μ / mm ⁻¹		3.736	
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ / Å	0.71073	0.71703	
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)	
collected refl.		245338	
unique refl.		34846	
refl. <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)		24993	
<i>R</i> _{int}		0.0909	
parameters/restraints		1460/798	
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]		0.0607	
w <i>R</i> ₂ (all data)		0.1572	
Goof		1.089	
resid. density [eÅ ⁻³]		7.510/-3.775	
CCDC			

6. Angehängte Rechnungen und Spektren

6.1 TD-DFT-Rechnungen der Metallkomplexe 16-19, H-26 und H-29

TD-DFT-Rechnungen zur Simulation der elektronischen Anregungen und der Molekülorbitale in 16a

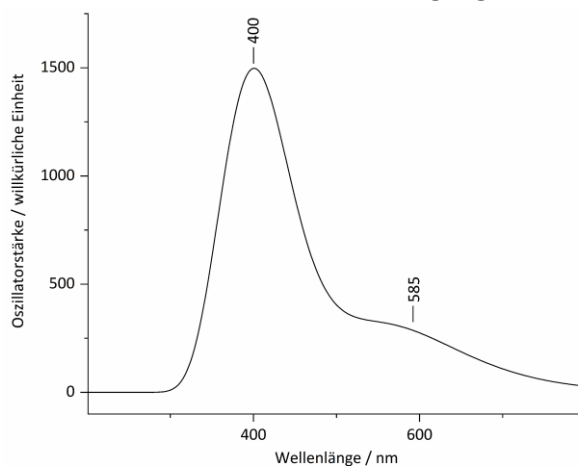


Abbildung S46. Darstellung des simulierten UV/Vis-Spektrum der Verbindung **16a** mittels TD-DFT (B3PW91/6-31g(d,p)).

Tabelle S34. Berechnete Anregungsstufen von **16a** unter Angabe der Oszillatorstärke und der stärksten Anregung.

Anregungsstufe	Wellenlänge [nm]	Oszillatorstärke	Anregung
1	593	0.0030	HOMO-1 -> LUMO
2	564	0.0026	HOMO -> LUMO
3	528	0.0022	HOMO-3 -> LUMO
4	416	0.0206	HOMO-4 -> LUMO
5	402	0.0083	HOMO-16 -> LUMO
6	372	0.0136	HOMO -> LUMO+1

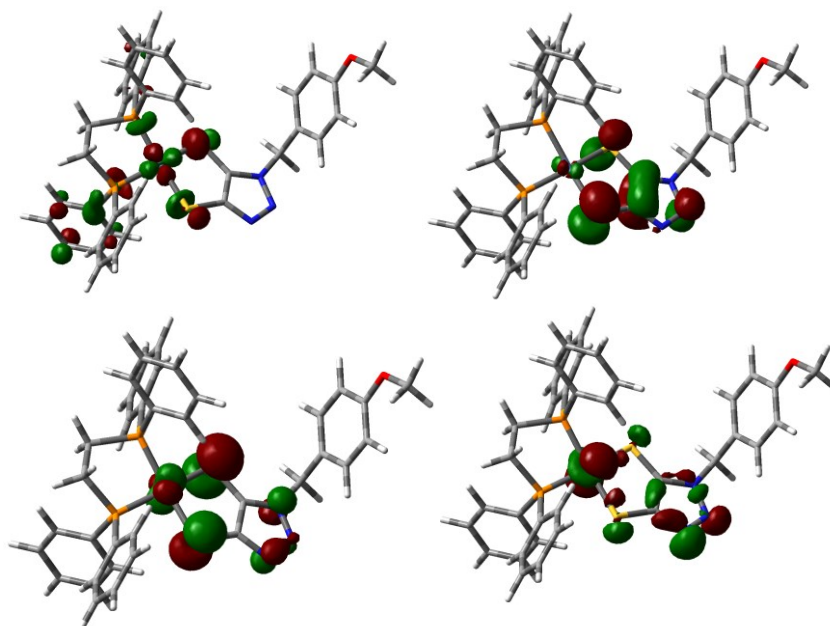


Abbildung S47. Mittels DFT-Berechnungen (B3PW91/6-31g(d,p)) bestimmte LUMO- (mitte links), HOMO- (mitte rechts), HOMO-1- (links unten) und HOMO-3-Energieniveaus (rechts unten) der Verbindung **16a**.

TD-DFT-Rechnungen zur Simulation der elektronischen Anregungen und der Molekülorbitale in **16b**

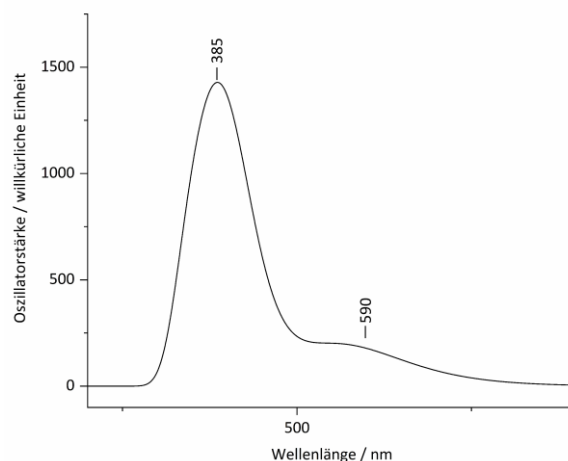


Abbildung S48. Darstellung des simulierten UV/Vis-Spektrum der Verbindung **16b** mittels TD-DFT (MPW1PW91/6-31G**).

Tabelle S35. Berechnete Anregungsstufen von **16b** unter Angabe der Oszillatorstärke und der stärksten Anregung.

Anregungsstufe	Wellenlänge [nm]	Oszillatorstärke	Anregung
1	596	0.0022	HOMO-1 -> LUMO
2	556	0.0012	HOMO -> LUMO
3	539	0.0016	HOMO-3 -> LUMO
4	412	0.0072	HOMO-18 -> LUMO
5	397	0.0213	HOMO -> LUMO
6	352	0.0172	HOMO -> LUMO+1

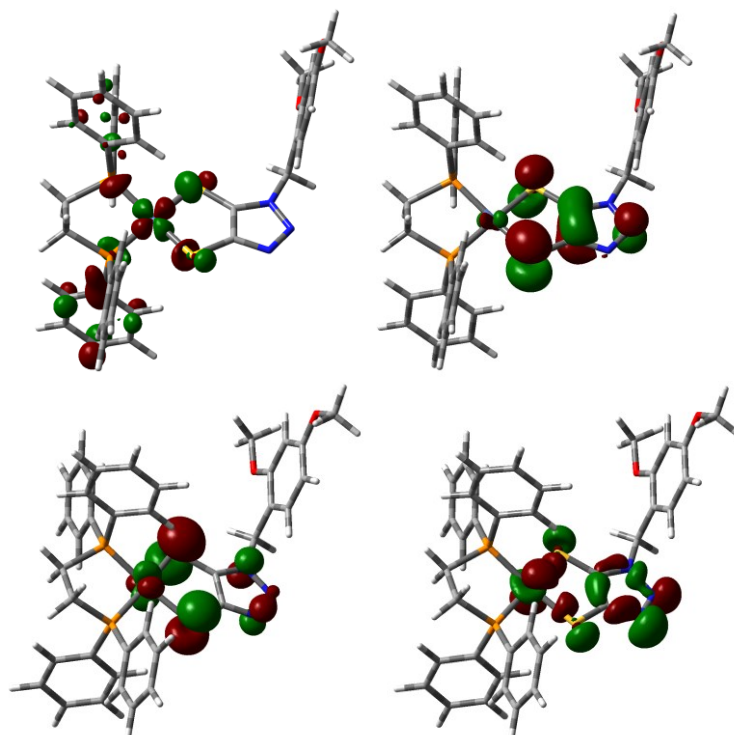


Abbildung S49. Mittels DFT-Berechnungen (MPW1PW91/6-31G**) bestimmte LUMO- (mitte links), HOMO- (mitte rechts), HOMO-1- (links unten) und HOMO-3-Energieniveaus (rechts unten) der Verbindung **16b**.

TD-DFT-Rechnungen zur Simulation der elektronischen Anregungen und der Molekülorbitale in **16c**

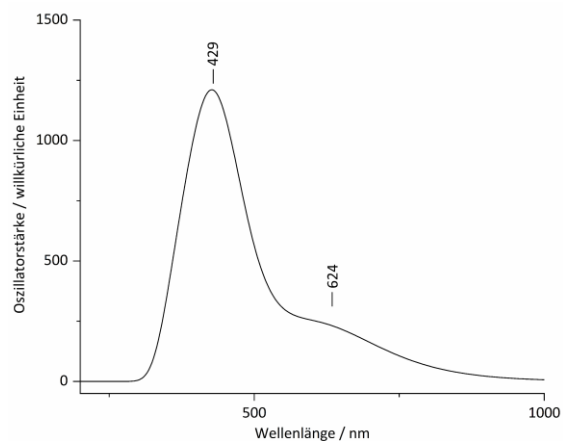


Abbildung S50. Darstellung des simulierten UV/Vis-Spektrum der Verbindung **16c** mittels TD-DFT (B3LYP/6-31G(d,p)).

Tabelle S36. Berechnete Anregungsstufen von **16c** unter Angabe der Oszillatorstärke und der stärksten Anregung.

Anregungsstufe	Wellenlänge [nm]	Oszillatorstärke	Anregung
1	644	0.0025	HOMO-1 -> LUMO
2	609	0.0019	HOMO -> LUMO
3	570	0.0016	HOMO-2 -> LUMO
4	441	0.0185	HOMO-3 -> LUMO
5	426	0.0080	HOMO-15 -> LUMO
6	376	0.0113	HOMO -> LUMO+1

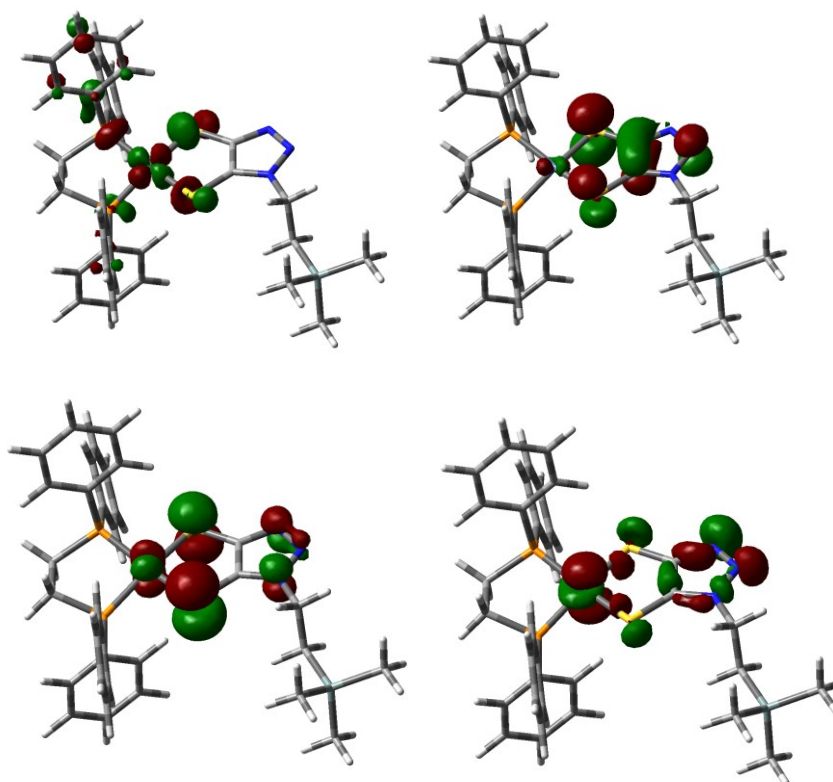


Abbildung S51. Mittels DFT-Berechnungen (B3LYP/6-31G(d,p)) bestimmte LUMO- (mitte links), HOMO- (mitte rechts), HOMO-1- (links unten) und HOMO-2-Energieniveaus (rechts unten) der Verbindung **16c**.

TD-DFT-Rechnungen zur Simulation der elektronischen Anregungen und der Molekülorbitale in **17**

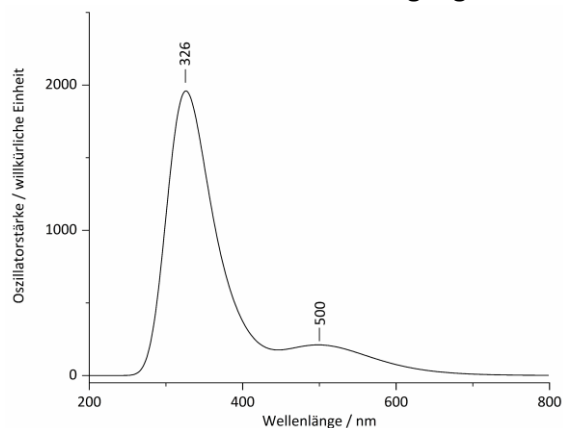


Abbildung S52. Darstellung des simulierten UV/Vis-Spektrum der Verbindung **17** mittels TD-DFT (pbe1pbe1/Def2TZVP).

Tabelle S37. Berechnete Anregungsstufen von **17** unter Angabe der Oszillatorstärke und der stärksten Anregung.

Anregungsstufe	Wellenlänge [nm]	Oszillatorstärke	Anregung
1	503	0.0051	HOMO -> LUMO
2	377	0.0060	HOMO -> LUMO+1
3	373	0.0012	HOMO-2 -> LUMO
4	363	0.0017	HOMO -> LUMO+2
5	338	0.0049	HOMO -> LUMO+3
6	328	0.0183	HOMO -> LUMO+5
7	324	0.0050	HOMO-3 -> LUMO
8	323	0.0010	HOMO -> LUMO+4
9	319	0.0058	HOMO -> LUMO+5
10	316	0.0133	HOMO-1 -> LUMO

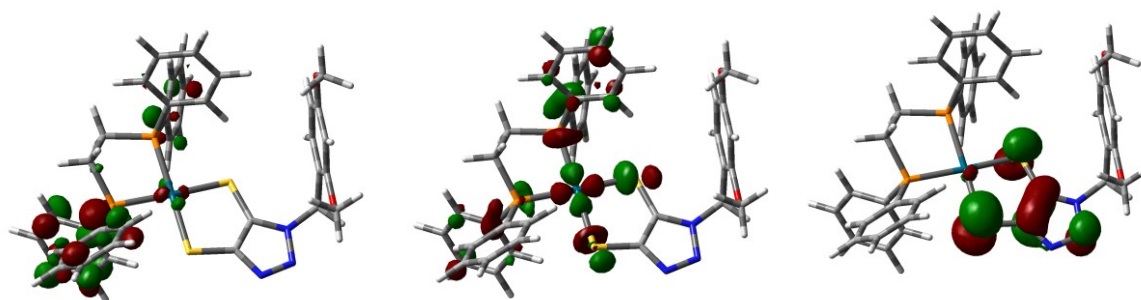


Abbildung S53. Mittels DFT-Berechnungen (pbe1pbe1/Def2TZVP) bestimmtes LUMO+1- (links), LUMO- (mitte), HOMO-1- (links unten) und HOMO-Energieniveau (rechts) der Verbindung **17**.

TD-DFT-Rechnungen zur Simulation der elektronischen Anregungen und der Molekülorbitale in **18**

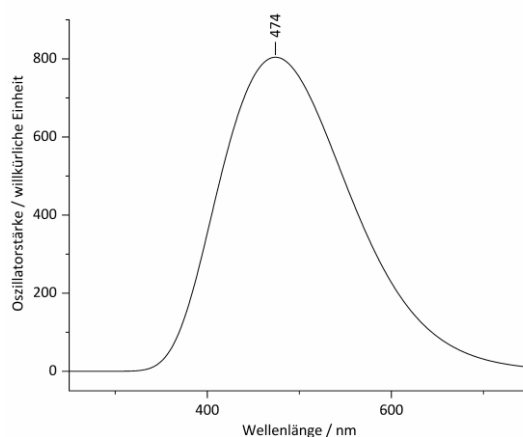


Abbildung S54. Darstellung des simulierten UV/Vis-Spektrum der Verbindung **18** mittels TD-DFT (SVWN5/SDD).

Tabelle S38. Berechnete Anregungsstufen von **18** unter Angabe der Oszillatorstärke und der stärksten Anregung.

Anregungsstufe	Wellenlänge [nm]	Oszillatorstärke	Anregung
1	510	0.0107	HOMO -> LUMO
2	475	0.0041	HOMO -> LUMO+1
3	468	0.0011	HOMO -> LUMO+2
4	433	0.0046	HOMO -> LUMO+3
5	429	0.0043	HOMO -> LUMO+4
6	421	0.0004	HOMO-1 -> LUMO

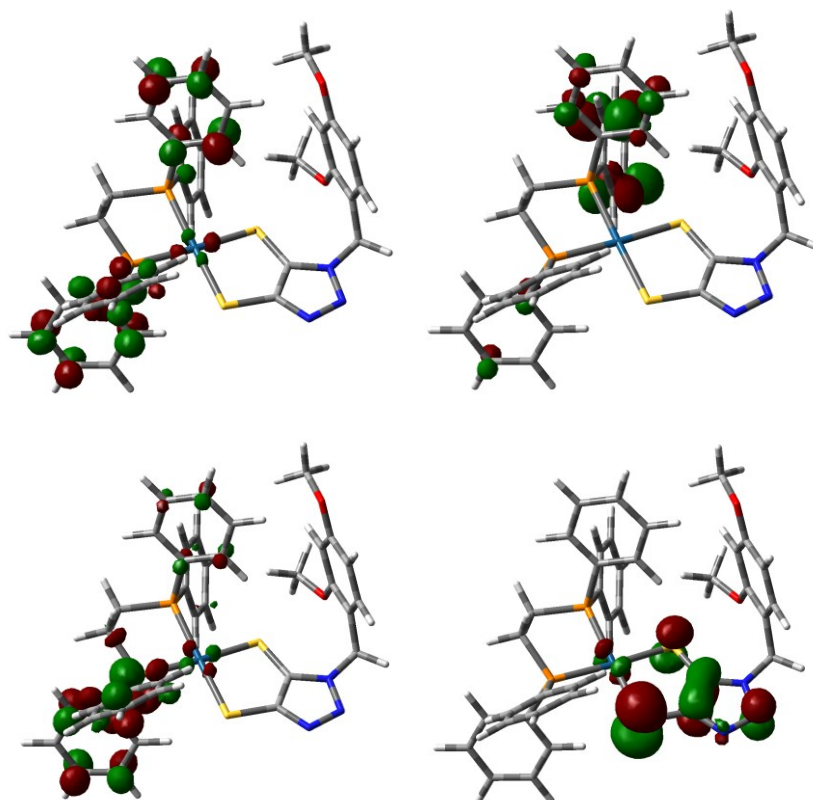


Abbildung S55. Mittels DFT-Berechnungen (SVWN5/SDD) bestimmtes LUMO+4- (oben links), LUMO+3- (oben rechts), LUMO+2- (unten links) und HOMO-Energieniveau (unten rechts) der Verbindung **18**.

TD-DFT-Rechnungen zur Simulation der elektronischen Anregungen und der Molekülorbitale in **19a**

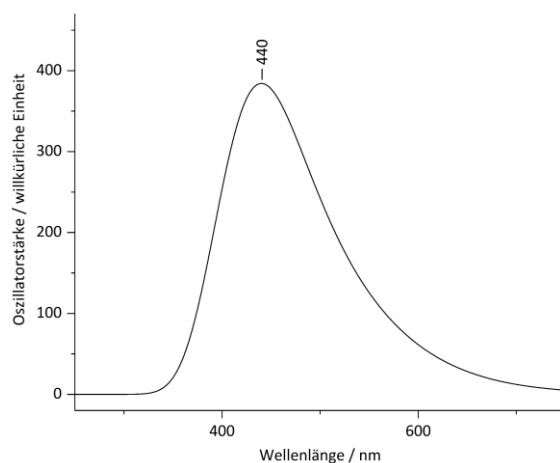


Abbildung S56. Darstellung des simulierten UV/Vis-Spektrum der Verbindung **19a** mittels TD-DFT (SVWN5/SDD).

Tabelle S39. Berechnete Anregungsstufen von **19a** unter Angabe der Oszillatorstärke und der stärksten Anregung.

Anregungsstufe	Wellenlänge [nm]	Oszillatorstärke	Anregung
1	556	0.0008	HOMO -> LUMO
2	499	0.0019	HOMO -> LUMO+1
3	482	0.0001	HOMO -> LUMO+2
4	447	0.0014	HOMO -> LUMO+3
5	432	0.0053	HOMO -> LUMO+4
6	425	0.0019	HOMO-1 -> LUMO

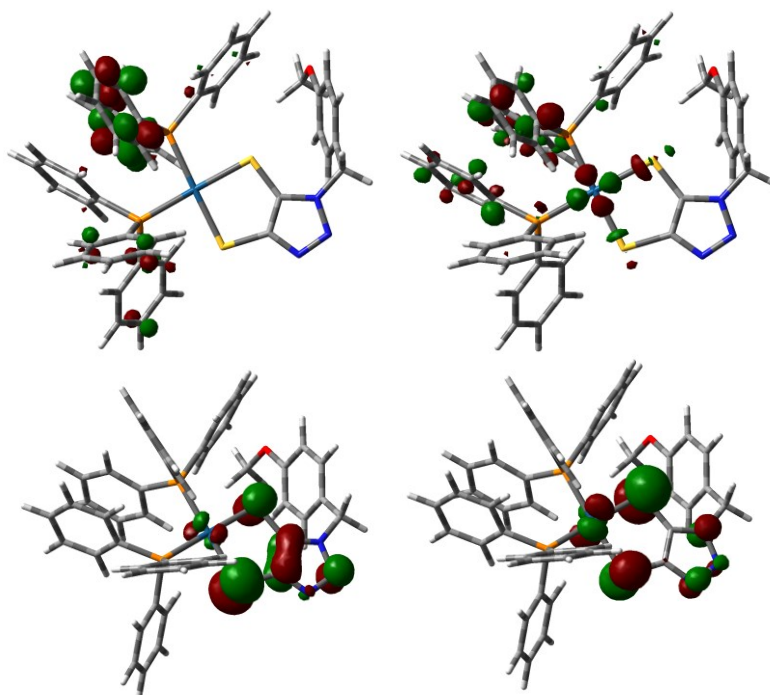


Abbildung S57. Mittels DFT-Berechnungen (SVWN5/SDD) bestimmtes LUMO+4- (oben links), LUMO- (oben rechts), HOMO- (unten links) und HOMO-1-Energieniveau (unten rechts) der Verbindung **19a**.

TD-DFT-Rechnungen zur Simulation der elektronischen Anregungen und der Molekülorbitale in **19b**

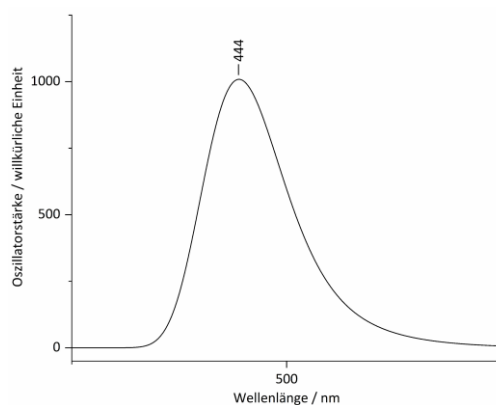


Abbildung S58. Darstellung des simulierten UV/Vis-Spektrum der Verbindung **19b** mittels TD-DFT (SVWN5/SDD).

Tabelle S40. Berechnete Anregungsstufen von **19b** unter Angabe der Oszillatorstärke und der stärksten Anregung.

Anregungsstufe	Wellenlänge [nm]	Oszillatorstärke	Anregung
1	561	0.0010	HOMO -> LUMO
2	497	0.0014	HOMO -> LUMO+1
3	491	0.0002	HOMO -> LUMO+2
4	450	0.0030	HOMO -> LUMO+3
5	446	0.0092	HOMO -> LUMO+4
6	438	0.0118	HOMO -> LUMO+5

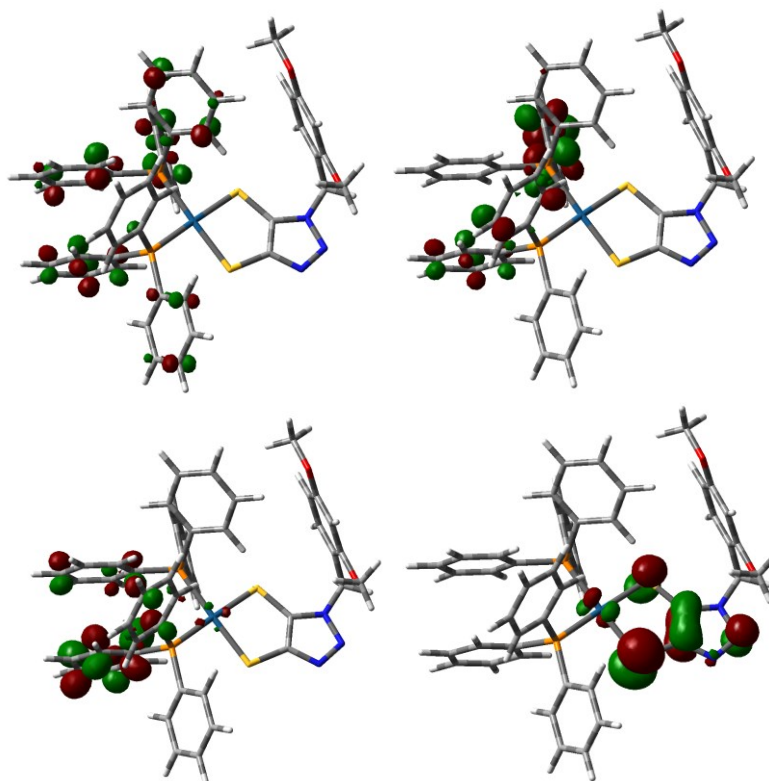


Abbildung S59. Mittels DFT-Berechnungen (SVWN5/SDD) bestimmtes LUMO+5- (mitte links), LUMO+4- (mitte rechts), LUMO+3- (links unten) und HOMO-Energieniveau (rechts unten) der Verbindung **19b**.

TD-DFT-Rechnungen zur Simulation der elektronischen Anregungen und der Molekülorbitale in **19c**

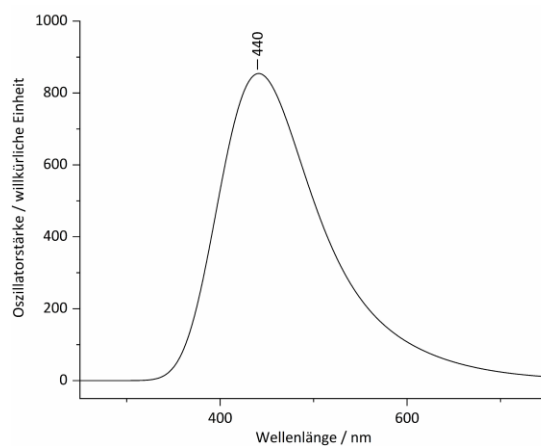


Abbildung S60. Darstellung des simulierten UV/Vis-Spektrum der Verbindung **19c** mittels TD-DFT (SVWN5/SDD).

Tabelle S41. Berechnete Anregungsstufen von **19c** unter Angabe der Oszillatorstärke und der stärksten Anregung.

Anregungsstufe	Wellenlänge [nm]	Oszillatorstärke	Anregung
1	560	0.0017	HOMO -> LUMO
2	494	0.0022	HOMO -> LUMO+1
3	480	0.0001	HOMO -> LUMO+2
4	445	0.0064	HOMO -> LUMO+3
5	434	0.0097	HOMO -> LUMO+4
6	431	0.0037	HOMO -> LUMO+5

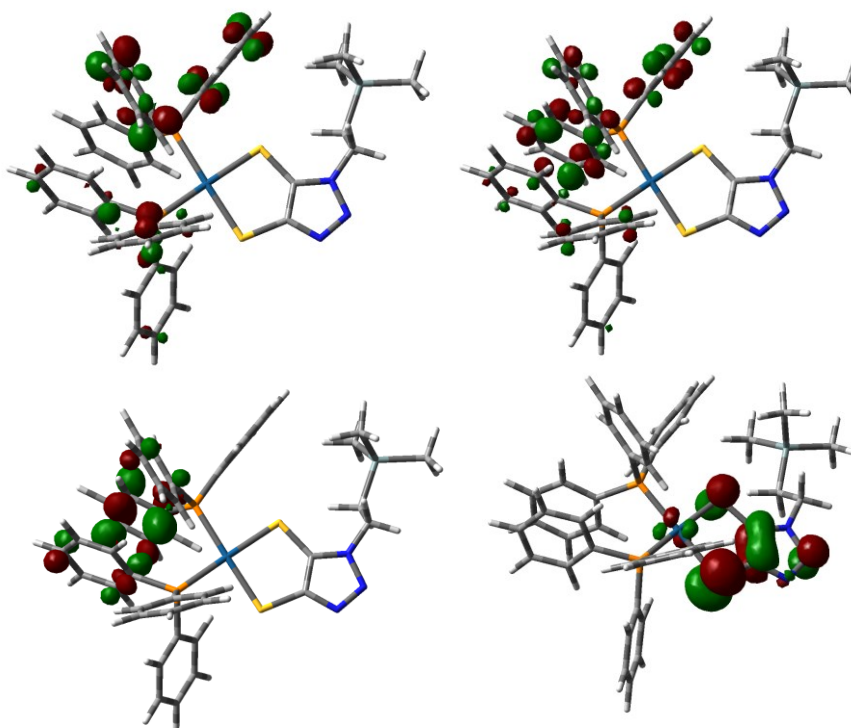


Abbildung S61. Mittels DFT-Berechnungen (SVWN5/SDD) bestimmtes LUMO+5- (mitte links), LUMO+4- (mitte rechts), LUMO+3- (links unten) und HOMO-Energieniveau (rechts unten) der Verbindung **19c**.

TD-DFT-Rechnungen zur Simulation der elektronischen Anregungen und der Molekülorbitale in H-26

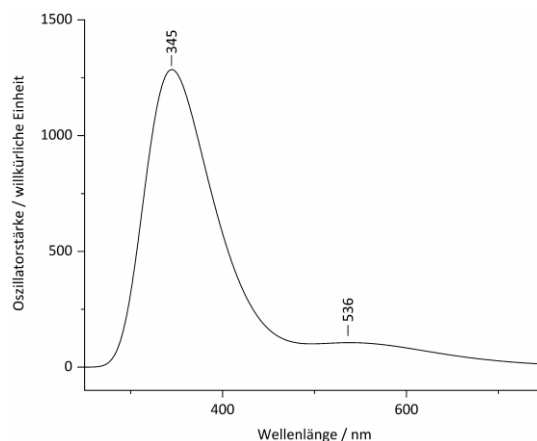


Abbildung S62. Darstellung des simulierten UV/Vis-Spektrum der Verbindung H-26 mittels TD-DFT (MPW1PW91/6-31g(d,p)).

Tabelle S42. Berechnete Anregungsstufen von H-26 unter Angabe der Oszillatorstärke und der stärksten Anregung.

Anregungsstufe	Wellenlänge [nm]	Oszillatorstärke	Anregung
1	577	0.0012	HOMO-1 -> LUMO
2	530	0.0002	HOMO -> LUMO
3	526	0.0013	HOMO-2 -> LUMO
4	403	0.0043	HOMO-14 -> LUMO
5	367	0.0122	HOMO -> LUMO
6	335	0.0236	HOMO -> LUMO+1

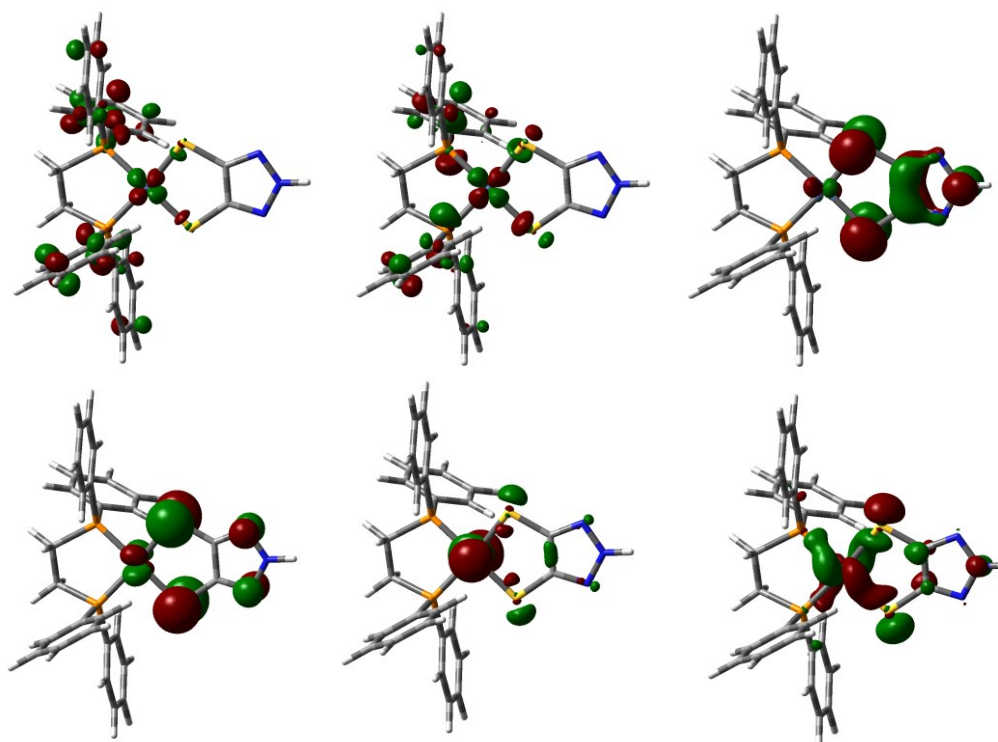


Abbildung S63. Mittels DFT-Berechnungen (MPW1PW91/6-31g(d,p)) bestimmtes LUMO+1- (oben links), LUMO- (oben mitte), HOMO- (oben rechts), HOMO-1- (unten links), HOMO-2- (unten mitte) und HOMO-3-Energieniveau (unten rechts) der Verbindung H-26.

TD-DFT-Rechnungen zur Simulation der elektronischen Anregungen und der Molekülorbitale in H-29

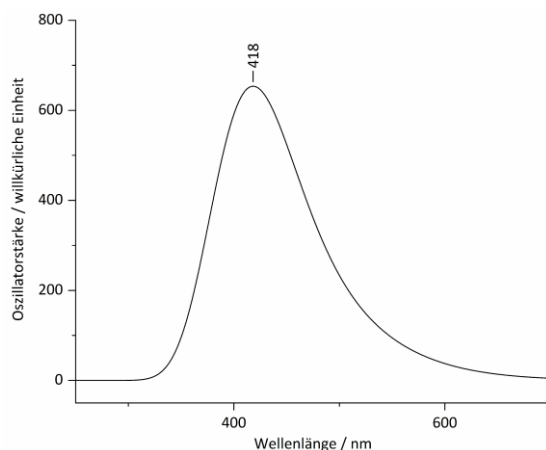


Abbildung S64. Darstellung des simulierten UV/Vis-Spektrum der Verbindung H-29 mittels TD-DFT (SVWN5/SDD).

Tabelle S43. Berechnete Anregungsstufen von H-29 unter Angabe der Oszillatorstärke und der stärksten Anregung.

Anregungsstufe	Wellenlänge [nm]	Oszillatorstärke	Anregung
1	511	0.0016	HOMO -> LUMO
2	459	0.0015	HOMO -> LUMO+1
3	453	0.0001	HOMO -> LUMO+2
4	437	0.0010	HOMO-1 -> LUMO
5	417	0.0050	HOMO -> LUMO+3
6	411	0.0091	HOMO -> LUMO+4

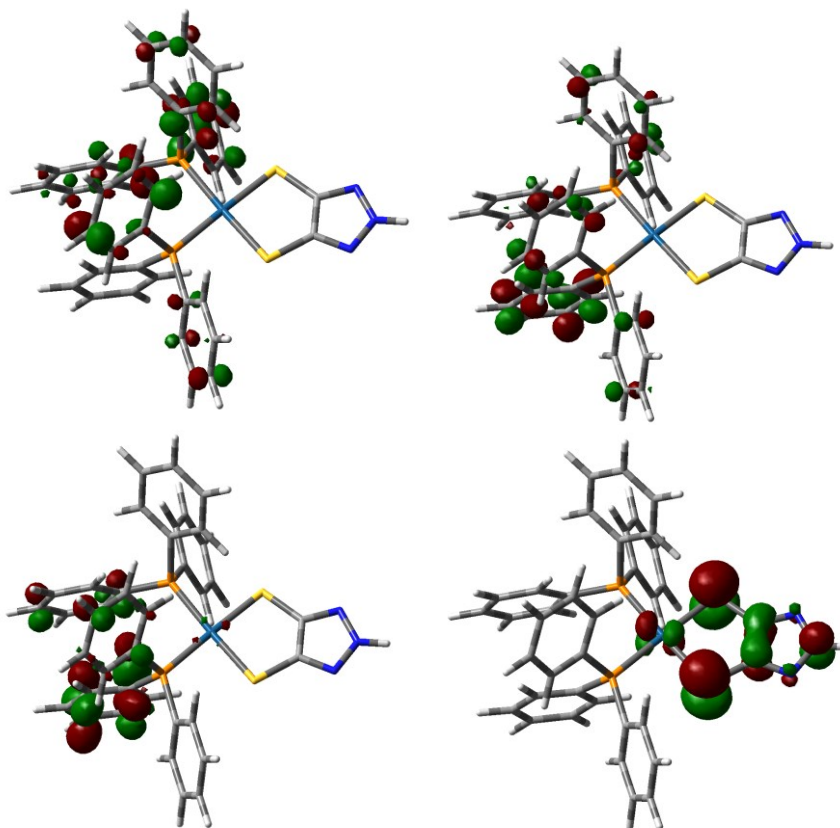


Abbildung S65. Mittels DFT-Berechnungen (SVWN5/SDD) bestimmtes LUMO+5- (oben links), LUMO+4- (oben rechts), LUMO+3- (unten links) und HOMO-Energieniveau (unten rechts) der Verbindung H-29.

6.2 Temperaturabhängige und konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von 20a und 20b

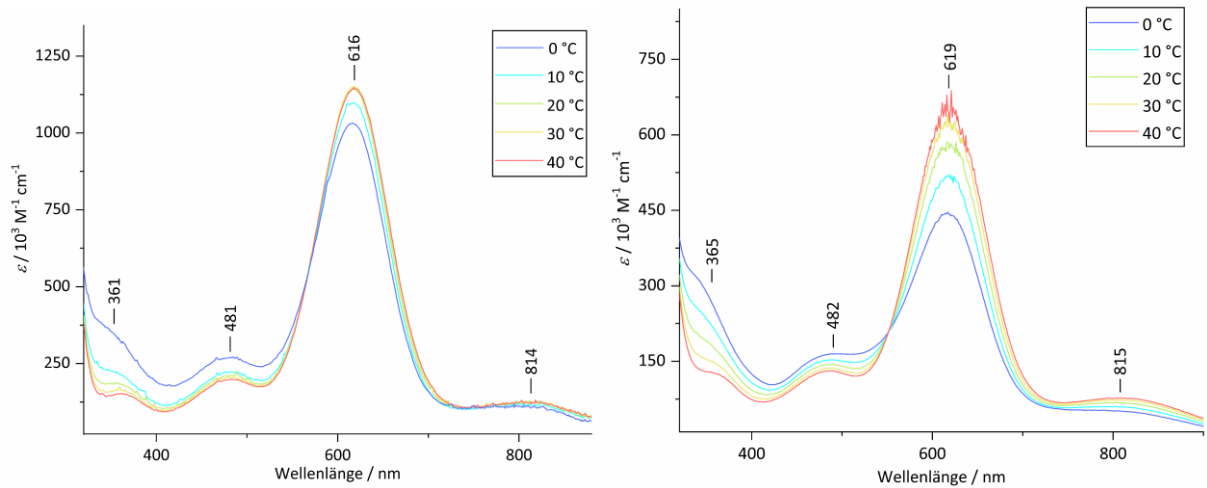


Abbildung S66. Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren der Verbindungen **20a** (CH_2Cl_2 , links) und **20b** (CH_2Cl_2 , rechts).

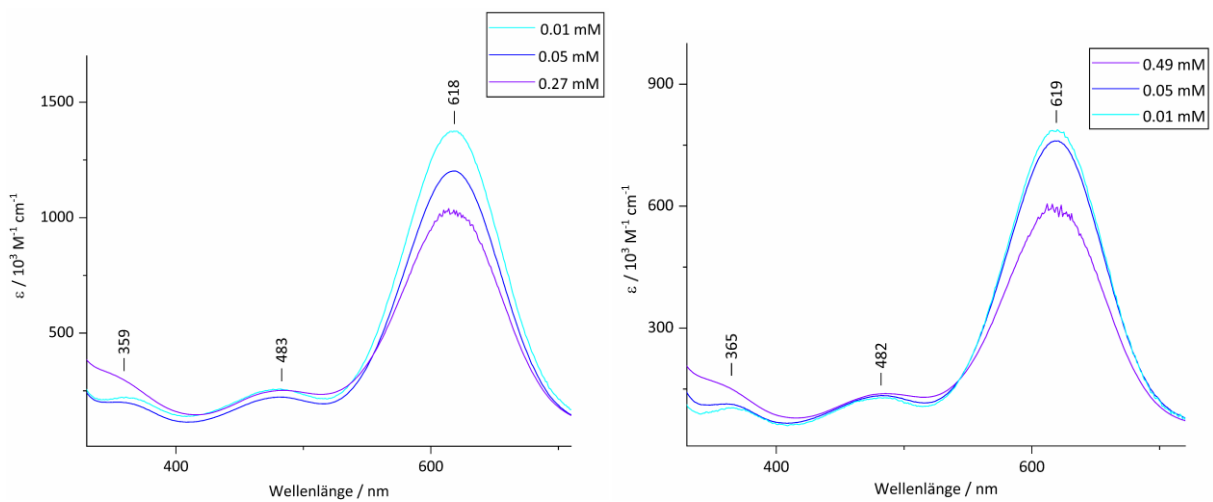


Abbildung S67. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren der Verbindungen **20a** (CH_2Cl_2 , links) und **20b** (CH_2Cl_2 , rechts).

7. Literaturverzeichnis

- [1] M. Peplow, *Chem. Eng. News* **2022**, 3.
- [2] a) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056; b) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- [3] a) D. B. Ramachary, C. F. Barbas, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5323; b) W. G. Lewis, L. G. Green, F. Grynszpan, Z. Radić, P. R. Carlier, P. Taylor, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1053.
- [4] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596.
- [5] H. v. Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 2751.
- [6] O. Baltzer, H. v. Pechmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1891**, *262*, 302.
- [7] A. Michael, *J. Prakt. Chem.* **1893**, *48*, 94.
- [8] R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357.
- [9] R. Huisgen, R. Grashey, J. Sauer in *The Chemistry of the Alkenes*, (Hrsg.: S. Patai), John Wiley & Sons Ltd., New Jersey, **1964**.
- [10] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708.
- [11] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 742.
- [12] a) R. Ramapanicker, P. Chauhan in *Click Reactions in Organic Synthesis*, (Hrsg.: S. Chandrasekaran), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2016**, S. 1-26 ; b) C. D. Hein, X.-M. Liu, D. Wang, *Pharm. Res.* **2008**, *25*, 2216.
- [13] B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8923.
- [14] L. K. Rasmussen, B. C. Boren, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5337.
- [15] L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15998.
- [16] a) M. Boominathan, N. Pugazhenthiran, M. Nagaraj, S. Muthusubramanian, S. Murugesan, N. Bhuvanesh, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 1405; b) L. Hong, W. Lin, F. Zhang, R. Liu, X. Zhou, *ChemComm* **2013**, *49*, 5589; c) C. Wang, D. Ikhlef, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *316*, 1; d) J. McNulty, K. Keskar, R. Vemula, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14727; e) X. Meng, X. Xu, T. Gao, B. Chen, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 5409; f) E. Rasolofonjatovo, S. Teeramunkong, A. Bouriaud, S. Kolodych, M. Chaumontet, F. Taran, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4698; g) H. S. P. Rao, G. Chakibanda, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 46040; h) C. D. Smith, M. F. Greaney, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4826; i) K. Sugiyama, Y. Sakata, T. Niwa, S. Yoshida, T. Hosoya, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 6235.
- [17] S. Ding, G. Jia, J. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1877.
- [18] J. R. Johansson, T. Beke-Somfai, A. S. Stålsmeden, N. Kann, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14726.
- [19] C. W. Tornöe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057.
- [20] J. S. Oakdale, V. V. Fokin, S. Umezaki, T. Fukuyama, *Org. Synth.* **2013**, *90*, 96.
- [21] a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604; b) R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2494.
- [22] E. Bonandi, M. S. Christodoulou, G. Fumagalli, D. Perdicchia, G. Rastelli, D. Passarella, *Drug Discov. Today* **2017**, *22*, 1572.
- [23] M. Pearson, C. Garcia-Echeverria, D. Fabbro in *Protein Tyrosine Kinases*, (Hrsg.: D. Fabbro, F. McCormick), Humana Totowa, New Jersey, **2006**, S. 1-29.
- [24] a) Y. Yang, B. A. Rasmussen, D. M. Shales, *Pharmacol. Ther.* **1999**, 141; b) I. Mohammed, I. R. Kummetha, G. Singh, N. Sharova, G. Lichinchi, J. Dang, M. Stevenson, T. M. Rana, *J. Med. chem.* **2016**, *59*, 7677.
- [25] P. Mathew, A. Neels, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13534.

- [26] G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759.
- [27] a) L. Suntrup, J. Beerhues, O. Etzhold, B. Sarkar, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 15504; b) E. Tonis, F. Stein, I. K. Stamatopoulos, J. Stubbe, A. Zarkadoulas, B. Sarkar, G. C. Voougioukalakis, *Synlett* **2021**, *32*, 616.
- [28] a) L. Luo, W. Hao, B. Jin, Z. Guo, J. Guo, Q. Liu, H. Deng, R. Peng, *J. Solid State Chem.* **2023**, *317*, 123607; b) A. C. Melvin, T. V. Wick, Y. Zang, G. T. Harea, L. C. Cancio, M. M. Reynolds, A. I. Batchinsky, T. R. Roberts, *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2022**, *8*, 3438; c) C. Muschielok, A. Reiner, R. Röß-Ohlenroth, A. Kalytta-Mewes, D. Volkerm, A. Wixforth, H. Oberhof, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**.
- [29] A. Demessence, D. M. D'Allessandro, M. L. Foo, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8784.
- [30] T. M. McDonald, D. M. D'Allessandro, R. Krishna, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2022.
- [31] T. L. Gilchrist, G. E. Gymer in *1,2,3-Triazoles, Vol. 16* (Hrsg.: A. R. Katritzky, A. J. Boulton), Academic Press, Cambridge, **1974**, S. 33-85.
- [32] F. Tomás, J.-L. M. Abboud, J. Laynez, R. Notario, L. Santos, S. O. Nilsson, J. Catalán, R. M. Claramunt, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7348.
- [33] A. C. Tomé in *Science of Synthesis. Hetarenes and Related Ring Systems. Five-Membered Hetarenes with Three or More Hetroatoms*, (Hrsg.: R. C. Storr, T. L. Gilchrist), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2004**, S. 415-603.
- [34] a) L. D. Hansen, B. D. West, E. J. Baca, C. L. Blank, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6588; b) S. Maiorana, D. Pocar, P. D. Crooe, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 6043.
- [35] G. N. Schrauzer, V. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3221.
- [36] C. K. Jörgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164.
- [37] M. Khusniyarov, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2006**.
- [38] K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5345.
- [39] K. Ray, S. D. George, E. I. Solomon, K. Wieghardt, F. Neese, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2783.
- [40] R. Kato, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5319.
- [41] a) N. Robertson, L. Cronin, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 93; b) T. Kambe, R. Sakamoto, T. Kusamoto, T. Pal, N. Fukui, K. Hoshiko, T. Shimojima, Z. Wang, T. Hirahara, K. Ishizaka, S. Hasegawa, F. Liu, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14357; c) M. Ito, T. Fujino, L. Zhang, S. Yokomori, T. Higashino, R. Makiura, K. J. Takeno, T. Ozaki, H. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 2127; d) A. Abhervé, N. Mroweh, T. Cauchy, F. Pop, H. Cui, R. Kato, N. Vanthuyne, P. Alemany, E. Canadell, N. Avarvari, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 4119.
- [42] Y. Kobayashi, B. Jacobs, M. D. Allendorf, J. R. Long, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4120.
- [43] R. Williams, E. Billig, J. H. Waters, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 43.
- [44] M. Hayashi, K. Otsubo, T. Kato, K. Sugimoto, A. Fujiwara, H. Kitagawa, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15796.
- [45] S. Henfling, O. A. Saputra, H. Krautscheid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 1721.
- [46] S. Henfling, R. Kempt, J. Klose, A. Kuc, B. Kersting, H. Krautscheid, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 16441.
- [47] S. Takaishi, M. Hosoda, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, A. Kobayashi, H. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9048.
- [48] X. Rabis, J. C. Dias, J. Morgado, K. Wurst, E. Molins, E. Ruiz, M. Almeida, J. Veciana, C. Rovira, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1691.
- [49] S. Henfling, A. Kultaeva, A. Pöppel, J. Klose, B. Kersting, K. V. Domasevitch, H. Krautscheid, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 9008.
- [50] D. Schallenberg, A. Neubauer, E. Erdmann, M. Tänzler, A. Villinger, S. Lochbrunner, W. W. Seidel, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8859.
- [51] E. Erdmann, M. Lütgens, S. Lochbrunner, W. W. Seidel, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 4849.

- [52] a) J. D. Halley, D. A. Winkler, *Complexity* **2008**, *14*, 10; b) T. Yamaguchi, N. Suematsu, H. Mahara in *Nonlinear Dynamics in Polymeric Systems, Vol. 869* (Hrsg.: J. A. Pojman, Q. Tran-Cong-Miyata), American Chemical Society, Washington, D.C., **2003**, S. 16-27.
- [53] H. Duan, S. Sengupta, J. L. Peterson, X. Shi, *Organometallics* **2009**, *28*, 2352.
- [54] a) D. R. Armstrong, R. P. Davis, R. Haigh, M. A. Hendy, P. R. Raithby, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3363; b) L. Cao, S. Huang, W. Liu, X. Yan, *Organometallics* **2018**, *37*, 2010; c) J. Pastor-Medrano, F. R. Rodriguez-Raya, E. Bernabé-Pablo, D. A. Mireles-Chávez, V. Jancik, D. Martinez-Otero, M. Moya-Cabrera, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 6571; d) K. P. Salas-Martin, I. A. Espinosa-López, M. Reyes-Lezama, E. Huerta-Salazar, D. Ramirez-Palma, F. Cortés-Guzmán, V. Garcia-Montalvo, H. Höpfl, N. Zúniga-Villarreal, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *822*, 250; e) D. M. Zink, T. Grab, T. Baumann, M. Nieger, E. C. Barnes, W. Klopper, S. Bräse, *Organometallics* **2011**, *30*, 3275.
- [55] E. Bernabé-Pablo, A. Campirán-Martinez, V. Jancik, D. Martinez-Otero, M. Moya-Cabrera, *Polyhedron* **2016**, *110*, 305.
- [56] T. P. Seifert, S. Bestgen, T. J. Feuerstein, S. Lebedkin, F. Krämer, C. Fengler, M. T. Gamer, M. M. Kappes, P. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 15427.
- [57] L.-Y. Yao, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2558.
- [58] J. Alcántara-García, V. Jancik, J. Barroso, S. Hidalgo-Bonilla, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, M. Moya-Cabrera, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5874.
- [59] A. Haas, H.-U. Krächter, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1833.
- [60] D. Schallenberg, Dissertation, Universität Rostock, **2013**.
- [61] D. Schallenberg, N. Pardemann, A. Villinger, W. W. Seidel, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 13681.
- [62] D. Schallenberg, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2009**.
- [63] S. Alvarez, R. Vicente, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6253.
- [64] a) L. Mendrecki, M. Ko, X. Zhang, Z. Meng, K. A. Mirica, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17229; b) C. A. Downes, A. J. Clough, K. Chen, J. W. Yoo, S. C. Marinescu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 1719; c) R. Bolligarla, G. Durgaprasad, S. K. Das, *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *486*, 412; d) R. Bolligarla, S. K. Das, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 3409; e) D. Bechu, A. M. Petre, W. Hosseini, S. A. Baudron, *CrystEngComm* **2020**, *22*, 5760.
- [65] B. Iddon, M. Nicholas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 1341.
- [66] P. G. Pietta, P. Cavallo, G. R. Marshall, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3966.
- [67] T. Reuillon, A. Bertoli, R. J. Griffin, D. C. Miller, B. T. Golding, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 7610.
- [68] M. Seki, *Synthesis* **2015**, *47*, 2985.
- [69] a) T. Farooq, L. K. Sydnes, K. W. Törnroos, B. E. Haug, *Synthesis* **2012**, 2070; b) C. Menendez, S. Gau, C. Lherbet, F. Rodriguez, C. Inard, M. R. Pasca, M. Baltas, *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 5524.
- [70] M. G. Finn, V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1302.
- [71] W. W. Seidel, M. J. Meel, M. Schaffrath, T. Pape, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 3526.
- [72] N. Pardemann, Masterarbeit, Universität Rostock, **2019**.
- [73] A. S. Kumar, V. D. Ghule, S. Subrahmanyam, A. K. Sahoo, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 509.
- [74] M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952.
- [75] R. J. Ouellette, J. D. Rawn, *Organic Chemistry Study Guide*, Elsevier, Amsterdam, **2018**, S. 47-67.
- [76] a) R. Raap, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1792; b) F. Gang, Y. Che, Z. Du, H. Feng, Y. Fu, *Synlett* **2017**, *28*, 1624; c) K. D. B. Yamajala, M. Patil, S. Banerjee, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3003.
- [77] Y. Zhao, H. v. Nguyen, L. Male, P. Craven, B. R. Buckley, J. S. Fossey, *Organometallics* **2018**, *37*, 4224.
- [78] S. Chuprakov, N. Chernyak, A. S. Dudnik, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2333.
- [79] L. Radhakrishna, H. S. Kuchnur, P. K. Namdeo, R. J. Butcher, M. S. Balakrishna, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 3434.

- [80] L. Radhakrishna, B. S. Kote, H. S. Kuchnur, M. K. Pandey, D. Mondal, M. S. Balakrishna, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 5480.
- [81] B. Choubey, L. Radhakrishna, J. T. Mague, M. S. Balakrishna, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8514.
- [82] a) H.-V. Tran, M. M. Haghdoost, S. Poulet, P. Tcherkowsky, A. Castonguay, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 2214; b) S. Jindabot, K. Teerachanan, P. Thongkam, S. Kiatischevi, T. Khamnaen, P. Phiriyawirut, S. Charoenchaidet, T. Sooksimuang, P. Kongsaree, P. Sangtrirutnugul, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *750*, 35.
- [83] B. Herzigkeit, B. M. Flöser, N. E. Meißner, T. A. Engesser, F. Tuczek, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 5402.
- [84] J. Beerhues, H. Aberhan, T.-N. Streit, B. Sarkar, *Organometallics* **2020**, *39*, 4557.
- [85] a) P. Haake, D. A. Tyssee, *Tetrahedron Lett.* **1970**; b) D. A. Tyssee, L. P. Bauscher, P. Haake, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8066; c) Y. Wu, K. Chen, X. Ge, P. Ma, Z. Xu, H. Lu, G. Li, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 6143.
- [86] S. Ludwig, K. Helmdach, M. Hüttenschmidt, E. Oberem, J. Rabeah, A. Villinger, R. Ludwig, W. W. Seidel, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 16811.
- [87] J. M. Bevilacqua, J. A. Zulets, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1993**, *33*, 258.
- [88] S. P. Kaiwar, A. Vodacek, N. V. Blough, R. S. Pilato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 3311.
- [89] S. P. Kaiwar, A. Vodacek, N. V. Blough, R. S. Pilato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9211.
- [90] S. P. Kaiwar, J. K. Hsu, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. S. Pilato, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4234.
- [91] K. G. Landis, A. D. Hunter, T. R. Wagner, L. S. Curtin, F. L. Filler, S. A. Jansen-Varnum, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *282*, 155.
- [92] R. L. Cowan, D. B. Purreau, A. L. Rheingold, S. J. Geib, W. C. Trogler, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 259.
- [93] M. A. Bartlett, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 16255.
- [94] A. K. Fazlur-Rahman, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5331.
- [95] P. Li, R. Wischert, P. Métivier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15989.
- [96] J. D. Wrixon, Z. S. Ahmed, M. U. Anwar, Y. Beldjoudi, N. Hamidouche, J. J. Hayward, J. M. Rawson, *Polyhedron* **2016**, *108*, 115.
- [97] C. E. Keefer, R. D. Bereman, S. T. Purrington, B. W. Knight, P. D. Boyle, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2294.
- [98] T. Kimura, T. Nakahodo, H. Fujihara, *Heteroatom Chem.* **2018**, *29*:e21472.
- [99] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770.
- [100] A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker, *Polyhedron* **2015**, *90*, 47.
- [101] R. Vicente, J. Ribas, X. Solans, M. Font-Alaba, A. Mari, P. de Loth, P. Cassoux, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *132*, 229.
- [102] S.-K. Lee, K.-S. Shin, D.-Y. Noh, O. Jeanin, F. Barrière, J.-F. Bergamini, M. Fourmigué, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 169.
- [103] C. E. Keefer, S. T. Purrington, R. D. Bereman, B. W. Knight, D. R. Bedgood, P. D. Boyle, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *282*, 200.
- [104] a) J. D. Wrixon, J. J. Hayward, O. Raza, J. M. Rawson, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2134; b) M. Nihei, M. Kurihara, J. Mizutani, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2964.
- [105] a) M. Nomura, M. Fourmigué, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1301; b) J. P. Dicks, M. Zubais, E. S. Davis, C. D. Garner, C. Schulzke, C. Wilson, J. McMaster, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 3550.
- [106] M. Nomura, T. Sasao, T. Hashimoto, T. Sugiyama, M. Kajitani, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3647.
- [107] E. J. Miller, T. B. Brill, A. L. Rheingold, W. C. Fultz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7580.
- [108] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955.
- [109] S. Habe, T. Yamada, T. Nankawa, J. Mizutani, M. Murata, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1952.
- [110] C. Takayama, E. Suzuki, M. Kajitani, T. Sugiyama, A. Sugimori, *Organometallics* **1998**, *17*, 4341.
- [111] M. Nomura, M. Fourmigué, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2491.

- [112] A. Takeo, W. Yoshihiro, M. Akiko, K. Toru, U. Hirobumi, K. Masatsugu, S. Kunio, S. Akira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1047.
- [113] S. Tsukada, M. Kondo, H. Sato, T. Gunji, *Polyhedron* **2016**, *117*, 265.
- [114] a) Y. Matsuo, K. Ogumi, M. Maruyama, T. Nakagwa, *Organometallics* **2014**, *33*, 659; b) M. Murata, S. Habe, S. Araki, K. Namiki, T. Yamada, N. Nakagawa, T. Nankawa, M. Nihei, J. Mizutani, M. Kurihara, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1108.
- [115] M. Nomura, K. Terada, A. Onozawa, Y. Mitome, T. Sugiyama, M. Kajitani, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2720.
- [116] M. Nomura, S. Kondo, S. Yamashita, E. Suzuki, Y. Toyota, G. V. Alea, G. C. Janairo, C. Fujita-Takayama, T. Sugiyama, M. Kajitani, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2366.
- [117] L. K. Watanabe, Z. S. Ahmed, J. J. Hayward, E. Heyer, C. L. B. Macdonald, J. M. Rawson, *Organometallics* **2022**, *41*, 226.
- [118] M. Nomura, D. Takeuchi, Y. Toyota, E. Suzuki, C. Fujita-Takayama, T. Sugiyama, M. Kajitani, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 4261.
- [119] F. Guyon, D. Lucas, I. V. Jourdain, M. Fourmigué, Y. Mugnier, H. Cattey, *Organometallics* **2001**, *20*, 2421.
- [120] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [121] T. S. Lobana, R. Verma, A. Castineiras, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3753.
- [122] Z.-F. Zhang, L.-X. Li, X.-Q. Wang, C.-Z. Xie, R.-J. Wang, G.-Q. Shen, *Acta Cryst.* **2004**, *E60*.
- [123] F. A. Brede, R. Mühlbach, G. SEXTL, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 10609.
- [124] W. Fokken, Masterarbeit, Universität Rostock, **2022**.
- [125] D. Sellmann, H. Binder, D. Häußinger, F. W. Heinemann, J. Sutter, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 829.
- [126] B. S. Lim, D. V. Fomitchev, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4257.
- [127] A. Begum, G. Moula, S. Sarkar, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12324.
- [128] R. D. Schmitt, A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2288.
- [129] C. Freire, B. de Castro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1491.
- [130] C. C. Roberts, N. M. Camasso, E. G. Bowes, M. S. Sanford, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9104.
- [131] a) J.-C. Andrez, P. R. Bichler, C.-A. Chen, S. Chow-Dhury, S. M. Decker, C. M. Dehnhardt, T. Focken, M. E. Grimwood, I. W. Hemeon, Q. Jia, J. Li, Z. Liu, D. F. Ortwine, B. Safina, D. Sutherlin, T. Sheng, S. Sun, A. D. White, M. S. Wilson, A. Y. Zenova, J. Zhu (Genentech Inc., Xenon Pharmaceuticals Inc.), WO 2015/078374 A1, **2015**; b) M. Miyake, M. Hayashi, Y. Nakai (Otsuka Pharmaceutical Co., Ltd.), EP 3939954A1, **2020**.
- [132] F.-M. Becker, H. Bossek, L. Engelmann, C. Ernst, G. Fanghänel, H. Höhne, A. Kalenberg, R. Lenertat, G. Liesenberg, M. Liesenberg, R. Löffler, L. Meyer, C. Pews-Hocke, B. Raum, G. D. Schmidt, P. Seidel, H. Simon, R. Stamm, K. Weber, A. Wehser, *Formelsammlung*, 2. Aufl., Cornelsen Schulverlag GmbH, Berlin, **2013**, S. 116-141.
- [133] P. J. Kocienski, *Protecting groups*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2005**.
- [134] C. Metallinos, S. I. Sadraei, N. Zhukovskaya, *HETEROCYCLES* **2014**, *88*, 347.
- [135] L. Zabochnik, Bachelorarbeit, Universität Rostock, **2021**.
- [136] A. Hassin, N. Fridman, M. Gandelman, *Organometallics* **2020**, *39*, 425.
- [137] R. Goddard, O. Heinemann, C. Krüger, *Acta Cryst. C* **1997**, *53*, 1846.
- [138] S. E. Treimer, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *455*, 19.
- [139] A. N. Nesmeyanov, Y. A. Belousov, V. N. Babin, N. S. Kochetkova, S. Y. Sil'Vestrova, E. I. Mysov, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *23*, 173.
- [140] L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *25*, 9003.
- [141] J. Dalton, I. Paul, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2744.

- [142] A. N. Nesmeyanov, V. N. Babin, A. Belousov, V. N. Belousov, G. G. Aleksandrov, Y. T. Struchkov, N. S. Kochetkova, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *23*, 155.
- [143] A. Rosan, M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 103.
- [144] J. Kusz, R. Bronisz, M. Zubko, G. Bednarek, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6807.
- [145] C. R. Maldonado, M. Quiros, J. M. Salas, *Polyhedron* **2010**, *29*, 372.
- [146] C. R. Maldonado, M. Quirós, J. M. Salas, *Polyhedron* **2009**, *28*, 911.
- [147] C. R. Maldonado, C. Marin, F. Olmo, O. Huertas, M. Quirós, M. Sánchez-Moreno, M. J. Rosales, J. M. Salas, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 6964.
- [148] J.-H. Wang, G.-M. Tang, Y.-T. Wang, T.-X. Qin, S. W. Ng, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 2660.
- [149] a) E. Evangelio, N. P. Rath, L. M. Mirica, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7782; b) E. A. Giner, M. Gómez-Gallego, L. Casarrubios, M. C. de la Torre, C. R. de Arellano, M. A. Sierra, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2801; c) J. H. Nelson, N. E. Takach, N. Bresciani-Pahor, L. Randaccio, E. Zangrando, *Acta Cryst. C* **1984**, *40*, 742; d) G.-X. Liu, L.-F. Huang, X.-J. Kong, R.-Y. Huang, H. Xu, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1755.
- [150] A. S. Foust, V. Janickis, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1048.
- [151] M. Kita, K. Kashiwabara, J. Fujita, H. Tanaka, S. Ohba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2457.
- [152] M. Grzywa, D. Denysenko, J. Hanss, E.-W. Scheidt, W. Scherer, M. Weil, D. Volkmer, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4239.
- [153] M. Murrie, D. Collison, C. D. Garner, M. Helliwell, P. A. Tasker, S. S. Turner, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3031.
- [154] a) N.-Y. Huang, J.-Q. Shen, Z.-M. Ye, W.-X. Zhang, P.-Q. Liao, X.-M. Chen, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 9859; b) D. W. Kim, D. W. Kang, M. Kang, J.-H. Lee, J. H. Choe, Y. S. Chae, D. S. Choi, H. Yun, C. S. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22531; c) X.-F. Lu, P.-Q. Liao, J.-W. Wang, J.-X. Wu, X.-W. Chen, C.-T. He, J.-P. Zhang, G.-R. Li, X.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8336; d) A. J. Rieth, K. M. Hunter, M. Dinca, F. Paesani, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4771; e) Y. Tulchinsky, C. H. Hendon, K. A. Lomachenko, E. Borfecchia, B. C. Melot, M. R. Hudson, J. D. Tarver, M. D. Korzynski, A. W. Stubbs, J. J. Kagan, C. Lamberti, C. M. Brown, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5992; f) Y. Wang, N.-Y. Huang, J.-Q. Shen, P.-Q. Liao, X.-M. Chen, J.-P. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 38.
- [155] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, *7*, 1349.
- [156] a) C.-Y. Li, S.-J. Hsu, C.-I. Lin, C.-Y. Tsai, J.-H. Wang, B.-T. Ko, C.-H. Lin, H.-Y. Huang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 3840; b) M. B. Hurtshouse, R. L. Short, S. D. Robinson, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1573; c) O. Cuzan, A. Kochem, A. J. Simaan, S. Bertaina, B. Faure, V. Robert, S. Shova, M. Giorgi, M. Maffei, M. Réglie, M. Orio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 5575.
- [157] L. Garcia, S. Maisonneuve, J. Xie, R. Guillot, P. Dorlet, E. Rivière, M. Desmadril, F. Lambert, C. Policar, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7282.
- [158] a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313; b) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956.
- [159] a) E. A. Goresnik, D. Schollmeyer, M. G. Mys'kiv, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 835; b) J. Chuang, W. Ouellette, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2357; c) R. N. Devi, P. Rabu, V. O. Golub, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1095; d) J. Xiao, B.-Y. Liu, G. Wei, X.-C. Huang, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11032.
- [160] D. V. Davydov, V. V. Chernyshev, V. B. Rybakov, Y. F. Oprunenko, I. P. Beletskaya, *Mendeleev Commun.* **2018**, *28*, 287.
- [161] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [162] a) T. Hirohama, Y. Kuranuki, E. Ebina, T. Sugizaki, H. Arai, M. Chikira, P. T. Selvi, M. Palaniandavar, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1205; b) D. A. Evans, J. A. Murry, M. C. Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5814; c) S. Ferrer, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, E. Müller, M. B. Cingi, M. Lanfranchi, A.

- M. M. Lanfredi, J. Ribas, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1859; d) R. P. John, A. Sreekanth, V. Rajakannan, T. A. Ajith, M. R. P. Kurup, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2549; e) A. Barve, A. Kumbhar, M. Bhat, B. Joshi, R. Butcher, U. Sonawane, R. Joshi, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9120; f) D. E. Wilcox, A. G. Porras, Y. T. Hwang, K. Lerch, M. E. Winkler, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4015.
- [163] P. K. Nanda, V. Bertolasi, G. Aromi, D. Ray, *Polyhedron* **2009**, *28*, 987.
- [164] B. v. Dijk, J. P. Hofmann, D. G. H. Hetterscheid, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 19625.
- [165] a) W. M. E. Koomen-Van Oudenniel, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, R. Prins, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1128; b) R. Prins, P. J. M. W. L. Birker, J. G. Haasnoot, G. C. Verschoor, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*; c) P. M. Slangen, P. J. v. Koningsbruggen, K. Goubitz, J. G. Haasmoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1121.
- [166] T. Sakano, M. Okano, K. Osakada, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2009**, *19*, 35.
- [167] A. Rapakousou, Y. Wang, C. Belin, N. Pinaud, J. Ruiz, D. Astruc, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6685.
- [168] X. Zhang, F. Gou, X. Wang, S. Ding, *ACS Macro Lett.* **2021**, *10*, 551.
- [169] a) F. A. Cotton, L. M. Daniels, L. R. Falvello, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *256*, 269; b) C. A. Murillo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5076.
- [170] D. M. Low, L. F. Jones, A. Bell, E. K. Brechin, T. Mallah, E. Rivière, S. J. Teat, E. J. L. McInnes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3781.
- [171] R. Shaw, R. H. Laye, L. F. Jones, D. M. Low, C. Talbot-Eckelaers, Q. Wei, C. J. Milios, S. Teat, M. Helliwell, J. Raftery, M. Evangelisti, M. Affronte, D. Collison, E. K. Brechin, E. J. L. McInnes, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4968.
- [172] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, *Organikum*, *15. Aufl.*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin, **1981**.
- [173] G. M. Sheldrick, *SHELXS-2013. Program for Solution of Crystal Structure*, Universität Göttingen, **2013**.
- [174] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2013. Program for Refinement of Crystal Structure*, Universität Göttingen, **2013**.
- [175] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- [176] a) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatusji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Startmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.01*, Wallingford CT, **2013**; b) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatusji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratman, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G.

- Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Wallingford CT, **2013**.
- [177] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [178] a) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664; b) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [179] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; c) D. Avci, S. Bahçeli, Ö. Tamer, Y. Atalay, *Can. J. Chem.* **2015**, *93*, 1147; d) R. Peverati, D. G. Truhlar, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2014**, *372*, 20120476.
- [180] a) M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029; b) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [181] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [182] a) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654; b) V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223; c) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [183] a) D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theoret. Chem. Acta* **1990**, *77*, 123; b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [184] L. Zhang, Y. Zhang, H. Tao, X. Sun, Z. Guo, L. Zhu, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2002**, *617*, 87.
- [185] R. A. Gren, K. E. Jolley, A. A. M. Al-Hadedi, D. Pletcher, D. C. Harrowven, O. D. Frutos, C. Mateos, D. J. Klauber, J. A. Rincón, R. C. D. Brown, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2050.
- [186] R. Mataka, Y. Niwa, H. Matsubara, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2354.
- [187] Y. Sawama, M. Masuda, S. Asai, R. Goto, S. Nagat, S. Nishimura, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 434.
- [188] H. Kitano, J.-H. Choi, A. Ueda, H. Ito, S. Hagihara, T. Kan, H. Kawagishi, K. Itami, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5684.
- [189] T. K. Tran, Q. Bricaud, M. Ocafrain, P. Blanchard, J. Roncali, S. Lenfant, S. Godey, D. Vuillaume, D. Rondeau, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5628.
- [190] S. J. Howell, N. Spencer, D. Philp, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4945.
- [191] L. P. Spencer, R. Altwer, P. Wei, L. Gelmini, J. Gauld, D. W. Stephan, *Organometallics* **2003**, *22*, 3841.
- [192] C. Zanato, M. G. Cascio, P. Lazzari, R. Pertwee, A. Testa, M. Zanda, *Synthesis* **2015**, *47*, 817.
- [193] T. Wang, C. Wang, S. Zhou, J. Xu, W. Jiang, L. Tan, J. Fu, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 8325.
- [194] E. A. Standley, S. J. Smith, P. Müller, T. F. Jamison, *Organometallics* **2014**, *33*, 2012.
- [195] T. S. Lobana, G. Bawa, G. Hundal, R. J. Butcher, A. Castineiras, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1447.
- [196] X. Li, M.-Q. Zha, S.-Y. Gao, P. J. Low, Y.-Z. Wu, N. Gan, R. Cao, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 920.
- [197] F. J. Ramos-Lima, A. G. Quiroga, J. M. Pérez, M. Font-Bardia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 1591.
- [198] B. Rong, W. Zhong, E. Gu, L. Long, L. Song, X. Liu, *Electrochim. Acta* **2018**, *27*.
- [199] J. R. Shapley, *Inorganic Syntheses, Vol. 34*, Wiley-Interscience, New Jersey, **2004**.
- [200] J. Y. Wu, B. N. Stanzl, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13214.
- [201] A. Kondoh, H. Yorimitsu, K. Oshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4099.
- [202] X.-G. Yang, F.-H. Du, J.-J. Li, C. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202200272.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Nils Pardemann

Geburtstag: 19.10.1994

Geburtsort: Bad Saarow

Bildungsweg

2011-2014	Theodor-Litt-Schule, Neumünster Abschluss: Abitur
2014-2017	Chemiestudium an der Universität Rostock Abschluss: Bachelor of Science „Polynukleare Komplexe mit α -P,S-substituierten Alkinliganden“
2017-2019	Chemiestudium an der Universität Rostock Abschluss: Master of Science „Aufbau eines 1H-1,2,3-Triazol-Ligandensystems mit S-Donor-Einheiten“
2019-2023	Promotion am Institut für Chemie an der Universität Rostock „Aufbau eines 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Ligandensystems und dessen Koordination zu polynuklearen Komplexen“

Veröffentlichungen

“Synthesis and coordination behaviour of 1H-1,2,3-triazole-4,5-dithiolates”

D. Schallenberg, N. Pardemann, A. Villinger, W. W. Seidel, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 13681.

„Improved synthesis and coordination behaviour of 1H-1,2,3-triazole-4,5-dithiolates (tazdt²⁻) with Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II} and Co^{III}“

N. Pardemann, A. Villinger, W. W. Seidel, *Chemistry* **2023**, 5, 1271.

Konferenzbeiträge

10.2019	22. Nordeutsches Doktorandenkolloquium 2019 in Oldenburg Beitragsart: Poster
09.2021	Anglo-German Inorganic Chemistry Conference 2021 Beitragsart: Poster
08.2022	44 th International Conference on Coordination Chemistry in Rimini Beitragsart: Poster

03.2023

25rd JCF-Frühjahrssymposium in Gießen
Beitragsart: Poster