

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**FLUORESZENZ-FARBSTOFF-KOMPLEXE  
VOM DPP- UND PERYLEN-TYP MIT  
AUSGEWÄHLTEN ÜBERGANGSMETALLEN**

**Diana Angebrandt**

aus Weingarten

2005

## **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. I.-P. Lorenz betreut.

## **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt.

München, 15.02.2005

---

Diana Angebrandt

Dissertation eingereicht am 15.02.2005

Erstgutachter: Prof. Dr. I.-P. Lorenz

Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 23.03.2005

Gold braucht keinen Stein des Weisen,  
aber das Kupfer ja.  
Veredle dich.

Eric-Emmanuel Schmitt

**Meiner Familie**



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2001 bis Februar 2005 unter Anleitung von Prof. Dr. I.-P. Lorenz am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt.

### **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. I.-P. Lorenz für die Betreuung dieser Arbeit, die mir gewährte Forschungsfreiheit, seine wertvollen Ideen und Anregungen und seine stete Hilfsbereitschaft.

Weiterhin gilt mein Dank:

Meinen jetzigen Arbeitskollegen: R. Bobka dafür, dass er für das Fortbestehen des AK Lorenz sorgt und für seine Freundschaft. H. Mayer (die gute Seele unseres AK) für ihr Engagement für alles und jeden und ihre Kuchen. A. Nal für seine Freundschaft, seine Geduld und Hilfe bei den vielen Computerproblemen und den Beweis, das Breakdance immer noch aktuell ist. B. Neumann für seine tatkräftige Hilfe im Labor und die Aufrechterhaltung der langen Kaffee-Tradition unseres Arbeitskreises. E. Karaghiosoff für die Organisation des Labors und weibliche Unterstützung. C. Krinninger dafür, dass er auch andere Töne ins Labor gebracht hat.

Meinen ehemaligen Arbeitskollegen: Dr. M. Limmert, Dr. M. Maier und Dr. R. Wilberger für Hilfen und starken Kaffee in allen Lebenslagen (auch nach ihrer Promotion) und das gute Arbeitsklima.

Den Mitarbeitern des AK Westerhausen für die schönen gemeinsamen Feiern und Ausflüge, für ihre wertvolle Kooperation und Freundschaft.

Meinen Forschungspraktikanten: R. Bobka, M. Grill, G. Majano Sánchez, W. Marquardt und R. Weisser.

Außerdem danke ich all jenen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

I. Brück, D. Ewald, Dr. G. Fischer, B. Foerstner-Bischoff, PD Dr. K. Karaghiosoff, G. Käser, E. Kiesewetter, Dr. B. Krumm und A. Schulz für die analytischen Messungen und die gute Zusammenarbeit.

A. Kneifel, Dr. G. Kramer, Dr. P. Mayer, Dr. H. Piotrowski und Dr. M. Vogt, für die Durchführung der Einkristallstrukturanalysen.

Herrn Prof. H. Langhals für die zur Verfügung gestellten Farbstoffe und die gute Zusammenarbeit.

Und ganz besonders danke ich meinen Eltern, Dragan und Luz, Alex, Geli, Ricarda und Gwen und meinen Freunden Alex K., Alex S., Andrea, Anita, Christine, Elena, Fiana, Flo, Kurt, Martin, Matthias, Max, Uli J., Uli M., Sabine und Valérie, die mich während und außerhalb meines Studiums begleitet und unterstützt haben.

---

**INHALTSVERZEICHNIS**

<b>A</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>B</b>	<b>Allgemeiner Teil.....</b>	<b>6</b>
<b>1</b>	<b>Komplexchemische Umsetzungen mit symmetrischen DPP-Farbstoffen.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1</b>	<b>Vorbemerkungen.....</b>	<b>6</b>
<b>1.2</b>	<b>Allgemeine Synthese von DPP-Farbstoff-Komplexen.....</b>	<b>8</b>
<b>1.3</b>	<b>DPP-Farbstoff-Komplexe von Gold(I) 4b-13c.....</b>	<b>10</b>
1.3.1	Darstellung von Triaryl- und Trialkylphosphanen-Gold(I)-Komplexen.....	11
1.3.1.1	Eigenschaften und Reaktionen.....	12
1.3.1.2	Molekülstrukturen von <b>6a-c</b> und <b>7b</b> .....	14
1.3.1.3	Vergleich der Molekülstrukturen von <b>6a-c</b> und <b>7b</b> .....	17
1.3.1.4	Spektroskopische Charakterisierung von <b>4b</b> , <b>4d</b> , <b>5a</b> , <b>6a-c</b> und <b>7b</b> .....	19
1.3.2	Darstellung von Isonitril- und Carben-Gold(I)-Komplexen.....	25
1.3.2.1	Spektroskopische Charakterisierung von <b>9b</b> und <b>9c</b> .....	27
1.3.3	Darstellung von 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-Gold(I)-Komplexen....	27
1.3.3.1	Molekülstruktur von <b>17</b> .....	28
1.3.3.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>17</b> .....	30
1.3.4	Darstellung von Bis(diphenylphosphino)methan-Gold(I)-Komplexen.....	31
1.3.4.1	Spektroskopische Charakterisierung von <b>11a</b> , <b>12a</b> und <b>12c</b> .....	33
1.3.5	Darstellung von Dimethylsulfid-Gold(I)-Komplexen.....	36
<b>1.4</b>	<b>DPP-Farbstoff-Komplexe von Silber(I) 20b-22c.....</b>	<b>38</b>
1.4.1	Spektroskopische Charakterisierung von <b>20b</b> .....	39
<b>1.5</b>	<b>DPP-Farbstoff-Komplex von Kupfer(I) 23b.....</b>	<b>42</b>
1.5.1	Spektroskopische Charakterisierung von <b>23b</b> .....	43
<b>1.6</b>	<b>DPP-Farbstoff-Komplexe von Platin(II) 24a-28c.....</b>	<b>45</b>
1.6.1	Molekülstrukturen von <b>24a</b> , <b>25b</b> und <b>26c</b> .....	48
1.6.2	Vergleich der Molekülstrukturen von <b>24a</b> , <b>25b</b> und <b>26c</b> .....	51
1.6.3	Spektroskopische Charakterisierung von <b>24a-c</b> und <b>25a-c</b> .....	54
<b>1.7</b>	<b>DPP-Farbstoff-Komplexe von Palladium(II) 31a-34a.....</b>	<b>62</b>
1.7.1	Darstellung von Triarylphosphan-Palladium(II)-Komplexen.....	62
1.7.1.1	Molekülstruktur von <b>31c</b> .....	63

---

1.7.1.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>31a, c</b> und <b>32a, c</b> .....	65
1.7.2	Darstellung von $\eta^3$ -Allyl-Palladium(II)-Komplexen.....	69
<b>1.8</b>	<b>DPP-Farbstoff-Komplex von Iridium(I) 35b</b> .....	<b>71</b>
<b>1.9</b>	<b>DPP-Farbstoff-Komplexe von Rhodium(I) und -(III) 36a-38b</b> .....	<b>72</b>
<b>1.10</b>	<b>DPP-Farbstoff-Komplex von Ruthenium(II) 39a</b> .....	<b>73</b>
1.10.1	Spektroskopische Charakterisierung von <b>39a</b> .....	73
<b>1.11</b>	<b>DPP-Farbstoff-Komplexe von Mangan(I) 40a-42a</b> .....	<b>75</b>
1.11.1	Spektroskopische Charakterisierung von <b>41a</b> .....	75
<b>2</b>	<b>Synthese des unsymmetrischen DPP-Farbstoffs 43 und dessen komplexchemische Umsetzungen</b> .....	<b>77</b>
<b>2.1</b>	<b>Vorbemerkungen</b> .....	<b>77</b>
<b>2.2</b>	<b>Synthese von 2-Butyl-1,4-dihydro-3-methyl-6-p-tolyl- pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (43)</b> .....	<b>78</b>
2.2.1	Spektroskopische Charakterisierung von <b>43</b> .....	78
<b>2.3</b>	<b>Komplexchemische Umsetzungen mit 43</b> .....	<b>81</b>
2.3.1	Spektroskopische Charakterisierung von <b>46</b> und <b>47</b> .....	81
<b>3</b>	<b>Komplexchemische Umsetzungen mit Perylen-Farbstoffen</b> .....	<b>85</b>
<b>3.1</b>	<b>Vorbemerkungen</b> .....	<b>85</b>
<b>3.2</b>	<b>Perylen-Farbstoff-Komplexe 48-51</b> .....	<b>86</b>
3.2.1	Spektroskopische Charakterisierung von <b>49-51</b> .....	87
<b>4</b>	<b>Ausblick</b> .....	<b>92</b>
<b>C</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>93</b>
<b>D</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>98</b>
<b>1</b>	<b>Arbeitstechnik</b> .....	<b>98</b>
<b>2</b>	<b>Analytik</b> .....	<b>98</b>
<b>3</b>	<b>Nummerierung</b> .....	<b>100</b>
<b>4</b>	<b>Ausgangsverbindungen</b> .....	<b>100</b>
<b>5</b>	<b>Komplexchemische Umsetzungen mit symmetrischen DPP-Farbstoffen</b> .....	<b>102</b>
<b>5.1</b>	<b>Darstellung der Farbstoff-Dinatriumsalze</b> .....	<b>102</b>
5.1.1	3,6-Bis-diphenyl-2,5-dinatriumpyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>3a</b> ).....	102
5.1.2	3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-dinatriumpyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>3b</b> ).....	102
5.1.3	3,6-Bis-(4-cyanophenyl)-2,5-dinatriumpyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>3c</b> ).....	102



5.1.4	3,6-Bis-(3,5-di <sup>t</sup> butylphenyl)-2,5-dinatrium- pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>3d</b> ).....	102
<b>5.2</b>	<b>Komplexchemische Umsetzungen mit Gold(I)-Verbindungen.....</b>	<b>103</b>
5.2.1	3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-di{triphenylphosphangold(I)}- pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>4b</b> ).....	103
5.2.2	3,6-Bis(3,5-di <sup>t</sup> butylphenyl)-2,5-di{triphenylphosphangold(I)}- pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>4d</b> ).....	104
5.2.3	3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2-{triphenylphosphangold(I)}-5-{chloro- bis(triphenylphosphan)platin(II)}pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>5a</b> ).....	104
5.2.4	3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-di-{tri(p-tolyl)phosphangold(I)}- pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion ( <b>6a</b> ).....	105
5.2.5	3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-di{tri(p-tolyl)phosphangold(I)}- pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>6b</b> ).....	106
5.2.6	3,6-Diphenyl-2,5-di-{tri(p-tolyl)phosphangold(I)}- pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion ( <b>6c</b> ).....	107
5.2.7	3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-di{triethylphosphangold(I)}- pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>7b</b> ).....	108
5.2.8	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-chlorphenyl)- 2,5-di-{dimethylsulfidgold(I)}pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion ( <b>13a</b> ).....	109
5.2.9	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-dimethylphosphonatophenyl)- 2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion ( <b>2e</b> ).....	109
5.2.10	3,6-Bis(4-diethylphosphonatophenyl)-2,5-di{triphenylphosphangold(I)}- pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion ( <b>15</b> ).....	109
5.2.11	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-cyanophenyl)- 2,5-di{ <sup>t</sup> butylisonitrilgold(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>8b</b> ).....	110
5.2.12	3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-di{di( <sup>t</sup> butylamin)carbengold(I)}- pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>9b</b> ).....	110
5.2.13	3,6-Diphenyl-2,5-di{di( <sup>t</sup> butylamin)carbengold(I)}- pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>9c</b> ).....	111
5.2.14	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-chlorphenyl)- 2,5-di{1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocengold(I)}- pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>10a</b> ).....	111
5.2.15	Modifizierter Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-chlorphenyl)- 2,5-di{1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocengold(I)}-	

---

	pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>10a</b> ).....	112
5.2.16	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-cyanophenyl)- 2,5-di{1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocengold(I)}- pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>10b</b> ).....	112
5.2.17	3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-di{bis(diphenylphosphino)methangold(I)}- pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>11a</b> ).....	113
5.2.18	Bis- $\mu$ -{3,6-bis(4-chlorphenyl)-2,5-di[bis(diphenylphosphino)methandigold(I)]- pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion} ( <b>12a</b> ).....	114
5.2.19	Bis- $\mu$ -{3,6-diphenyl)-2,5-di[bis(diphenylphosphino)methandigold(I)]- pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion} ( <b>12c</b> ).....	115
5.2.20	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-chlorphenyl)- 2,5-di{dimethylsulfidgold(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>13a</b> ).....	115
5.2.21	Versuch zur Darstellung von 3,6-Diphenyl-2,5-di- {dimethylsulfidgold(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>13c</b> ).....	116
<b>5.3</b>	<b>Komplexchemische Umsetzungen mit Silber(I)-Verbindungen.....</b>	<b>117</b>
5.3.1	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis-(4-cyanophenyl)- 2,5-di{triphenylphosphan)silber(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>20b</b> ).....	117
5.3.2	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis-(4-cyanophenyl)- 2,5-di{tri(p-tolyl)phosphan)silber(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>21b</b> ).....	118
5.3.3	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)- 2,5-di{triethylphosphan)silber(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>22a</b> ).....	118
5.3.4	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis-(4-cyanophenyl)- 2,5-di{triethylphosphan)silber(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>22b</b> ).....	118
5.3.5	Versuch zur Darstellung von 3,6-Diphenyl-2,5- di{triethylphosphan)silber(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>22c</b> ).....	119
<b>5.4</b>	<b>Komplexchemische Umsetzungen mit Kupfer(I)-Verbindungen.....</b>	<b>119</b>
5.4.1	3,6-Bis-(4-cyanophenyl)-2,5-di{bis(triphenylphosphan)kupfer(I)}- pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>23b</b> ).....	119
<b>5.5</b>	<b>Komplexchemische Umsetzungen mit Platin(II)-Verbindungen.....</b>	<b>120</b>
5.5.1	3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2-{chloro-bis(triphenylphosphan)platin(II)}-5- hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion ( <b>24a</b> ).....	120
5.5.2	3,6-Bis-(4-cyanophenyl)-2,5-bis-{chloro-bis(triphenylphosphan)platin(II)}- pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion ( <b>24b</b> ).....	121
5.5.3	3,6-Diphenyl-2-{chloro-bis(triphenylphosphan)platin(II)}-5-	

	hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion ( <b>24c</b> ).....	122
5.5.4	3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2-{chloro-bis(tri(p-tolyl)phosphan)platin(II)}-5- hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion ( <b>25a</b> ).....	123
5.5.5	3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2-{chloro-bis(tri(p-tolyl)phosphan)platin(II)}-5- hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion ( <b>25b</b> ).....	123
5.5.6	Versuch zur Darstellung von 3,6-Diphenyl-2-{chloro-bis- (tri(p-tolyl)-phosphan)platin(II)}-5-hydro- pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion( <b>25c</b> ).....	124
5.5.7	Versuch zur Darstellung von 3,6-Diphenyl-2-{trimethylsiloxy- bis(tri(p-tolyl)phosphan)platin(II)}-5-hydro- pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion ( <b>26c</b> ).....	125
5.5.8	Versuch zur Darstellung von 3,6-Diphenyl-2- {chloro-1,2-diaminoethan)platin(II)}-5-hydro- pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion ( <b>27c</b> ).....	125
5.5.9	Versuch zur Darstellung von Bis-{(N,N'-hydro)-3,6- bis(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion}-bis- (triphenylphosphan)platin(II) ( <b>28a</b> ).....	126
<b>5.6</b>	<b>Komplexchemische Umsetzungen mit Palladium(II)-Verbindungen....</b>	<b>126</b>
5.6.1	3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2-{chloro-bis(triphenylphosphan)palladium(II)}-5- hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion ( <b>31a</b> ).....	126
5.6.2	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2- {chloro-bis(triphenylphosphan)palladium(II)}-5- hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion ( <b>31b</b> ).....	127
5.6.3	3,6-Diphenyl-2-{chloro-bis(triphenylphosphan)palladium(II)}-5- hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion ( <b>31c</b> ).....	128
5.6.4	3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2-{chloro-bis(tri(p-tolyl)phosphan)palladium(II)}-5- hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion ( <b>32a</b> ).....	129
5.6.5	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2- {chloro-bis(tri(p-tolyl)phosphan)palladium(II)}-5- hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion ( <b>32b</b> ).....	129
5.6.6	3,6-Diphenyl-2-{chloro-bis(tri(p-tolyl)phosphan)palladium(II)}-5- hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion ( <b>32c</b> ).....	130
5.6.7	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5- di{[ $\eta^3$ -allyl]}palladium(II)}-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion ( <b>33a</b> ).....	130

---

5.6.8	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-chlorphenyl)- 2,5-di{[triphenylphosphan-( $\eta^3$ -allyl)]palladium(II)}- pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion ( <b>34a</b> ).....	131
<b>5.7</b>	<b>Komplexchemische Umsetzung mit Iridium(I)-Verbindungen.....</b>	<b>131</b>
5.7.1	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis-(4-cyanophenyl)-2,5- di{carbonyl-bis(triphenylphosphan)iridium(I)}- pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>35b</b> ).....	131
<b>5.8</b>	<b>Komplexchemische Umsetzungen mit Rhodium(I) und –(III) -Verbindungen.....</b>	<b>131</b>
5.8.1	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5- di{dicarbonyl-chlororhodium(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>36a</b> ).....	131
5.8.2	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5- di{chloro-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(I)}- pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>37a</b> ).....	132
5.8.3	Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis-(4-cyanophenyl)-2,5- di{carbonyl-bis(triphenylphosphan)rhodium(I)}- pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>38b</b> ).....	132
<b>5.9</b>	<b>Komplexchemische Umsetzungen mit Ruthenium(II)-Verbindungen..</b>	<b>132</b>
5.9.1	3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-di{dicarbonyl-chloro-bis(triphenylphosphan)- ruthenium(II)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>39a</b> ).....	132
<b>5.10</b>	<b>Komplexchemische Umsetzungen mit Mangan(I)-Verbindungen.....</b>	<b>133</b>
5.10.1	3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-di{pentacarbonylmangan(I)}- pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>40a</b> ).....	133
5.10.2	3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-di{tricarbonyl-(chlorodiphenylphosphan)- mangan(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>41a</b> ).....	134
5.10.3	3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-bis{dicarbonyl-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- (diphenylphosphino)mangan(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion ( <b>42a</b> ).....	134
<b>6</b>	<b>Synthese des unsymmetrischen DPP-Farbstoffs 43 und dessen komplexchemische Umsetzungen.....</b>	<b>135</b>
<b>6.1</b>	<b>2-Butyl-3-methyl-5-hydro-6-(p-tolyl)- pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (<b>43</b>).....</b>	<b>135</b>
<b>6.2</b>	<b>Komplexchemische Umsetzungen mit 43.....</b>	<b>136</b>
6.2.1	2-Butyl-3-methyl-5-{triphenylphosphangold(I)}-6-(p-tolyl)- pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion ( <b>46</b> ).....	136

---

6.2.2	2-Butyl-3-methyl-5-{triethylphosphangold(I)}-6-(p-tolyl)- pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (47).....	137
<b>7</b>	<b>Komplexchemische Umsetzungen mit Perylen-Farbstoffen.....</b>	<b>138</b>
7.1	Versuch zur Darstellung von N-[N'-(1-Hexylheptyl)perylen- 3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid]-triphenylphosphangold(I) (48).....	138
7.2	N-[N'-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid]- dimethylsulfidgold(I) (49).....	138
7.3	N-[N'-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid]- bis-(tri-p-tolylphosphan)platin(II)chlorid (50).....	139
7.4	N-[N'-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid]- bis-{(triphenylphosphan)palladium(II)chlorid} (51).....	140
<b>E</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>141</b>
1	Technische Daten der Röntgenstrukturanalysen.....	141
2	Atomkoordinaten.....	145
<b>F</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>157</b>
1	Literatur zu Kapitel A.....	157
2	Literatur zu Kapitel B.....	157
3	Literatur zu Kapitel D.....	159

## ABKÜRZUNGEN

Abb.	Abbildung	i	<i>ipso</i>
Am	Amyl	IR	Infrarot
Ar	Aryl	<i>J</i>	Kopplung
ber.	berechnet	Kap.	Kapitel
<sup>(n,t)</sup> Bu	( <i>n</i> , tert)Butyl	L	Ligand
bzw.	beziehungsweise	$\lambda$	Wellenlänge
°C	Grad Celsius	M	Metall, Mega
ca.	circa	m	Multipllett, <i>meta</i>
Cp	Cyclopentadienyl	max.	Maximum
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	Me	Methyl
d	Dublett	min.	Minute
$\Delta$ , $\delta$	Temperatur, chemische Verschiebung	ml	Milliliter
DEI <sup>+</sup>	Direct Electron Ionisation	mmol	Millimol
DMF	Dimethylformamid	MS	Massenspektrometrie
DMSO	Dimethylsulfoxid	nm	Nanometer
DPP	3,6-Diphenyl-2,5-dihydro- pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion	NMR	Kernmagnetische Resonanz
DPPCl <sub>2</sub>	3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5- dihydropyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4- dion	$\nu$ , $\tilde{\nu}$	Valenzschwingung, Wellenzahl
DPP(CN) <sub>2</sub>	3,6-Bis-(4-cyanophenyl)- 2,5-dihydropyrrolo[3,4c]pyrrol- 1,4-dion	o	<i>ortho</i>
DPPBuH	3,6-Bis-(3,5- di <sup>t</sup> butylphenyl)-2,5- dihydropyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4- dion	p	<i>para</i>
dppf	Diphenylphosphinoferrocen	Ph	Phenyl
dppm	Diphenylphosphinomethan	pm	Picometer
EA	Elementaranalyse	ppm	parts per million
en	Ethylendiamin	R	beliebiger Rest
Et	Ethyl	rel.	relativ
$\epsilon$	Extinktionskoeffizient	RT	Raumtemperatur
FAB <sup>+</sup>	Fast Atom Bombardment	s	Singulett
$\Phi$	Fluoreszenzquantenausbeute	s.	siehe
g	Gramm	S13NH	N-(1-Hexylheptyl)perylene- 3,4:9,10- tetracarbonsäurediimid
gef.	Gefunden	Smp.	Schmelzpunkt
$\gamma$	Deformationsschwingung	t	Triplett
h	Stunde	Tab.	Tabelle
Hz	Hertz	Tf	Triflat
		TMS	Trimethylsilyl
		tol	Tolyl
		UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbar
		X	beliebiger Rest (Anion)
		vgl.	vergleiche
		Zers.	Zersetzung

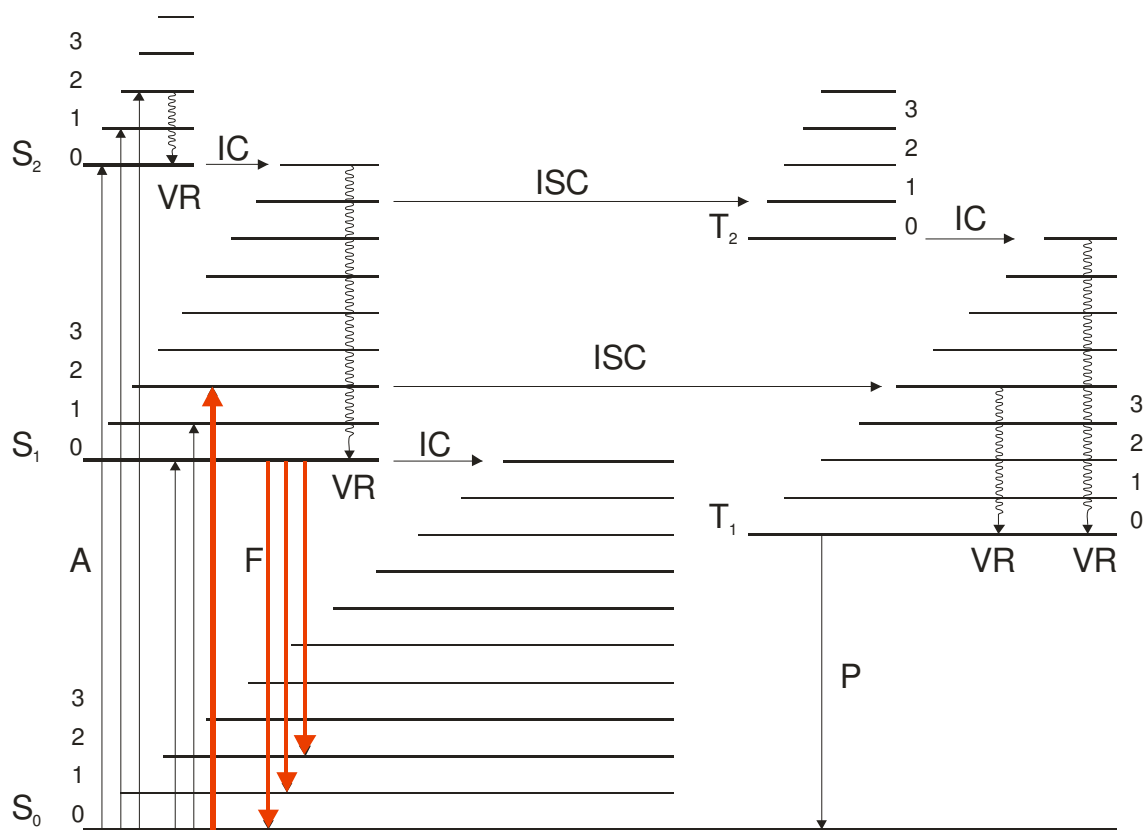
## A EINLEITUNG

Die Bezeichnung Fluoreszenz geht auf den Namen Fluorit zurück, da Flussspat-Mineralien im Licht häufig fluoreszieren<sup>[1]</sup>. Die wichtigsten Fluoreszenz-Farbstoffe sind überwiegend organische Verbindungen, die bei technischer Anwendung folgende Eigenschaften aufweisen sollten<sup>[2]</sup>:

- Gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln
- Sehr hohe Photostabilität
- Großer Stokes-Shift
- Hohe Fluoreszenzquantenausbeute

Fluoreszenz-Farbstoffe finden heute eine sehr breite technische Anwendung in Warnanstrichen als Tagesleuchtfarben<sup>[1]</sup>, in Farbstofflasern<sup>[3]</sup>, Flüssigkristallanzeigen<sup>[4]</sup>, Fluoreszenzsolar-Kollektoren<sup>[5]</sup>, organische Solarzellen<sup>[6]</sup> und Photoleitern<sup>[7]</sup>.

Die zur Fluoreszenz führenden elektronischen Abläufe und deren Beeinflussung lassen sich anhand eines Jablonski-Diagramms<sup>[8]</sup> erklären (Abb. 1). Im thermischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur befinden sich Moleküle fast ausschließlich im elektronischen Grundzustand. Meistens ist dies der Singulettzustand  $S_0$ . Durch Absorption eines Photons können Moleküle in einen energetisch höheren Zustand gleicher Spinmultiplizität  $S_n$  angeregt werden. Dieser Übergang findet innerhalb von  $10^{-15}$  s statt, so dass sich die Position der Atomkerne nicht signifikant ändert (Franck-Condon-Prinzip). Die elektronischen Zustände sind in Schwingungsniveaus aufgespalten, so dass die Anregung meist in eines der energetisch höheren Schwingungsniveaus erfolgt. Emittiert ein Molekül Photonen beim Wechsel aus dem elektronisch angeregten Zustand  $S_1$  in den Grundzustand  $S_0$ , so spricht man von Fluoreszenz.



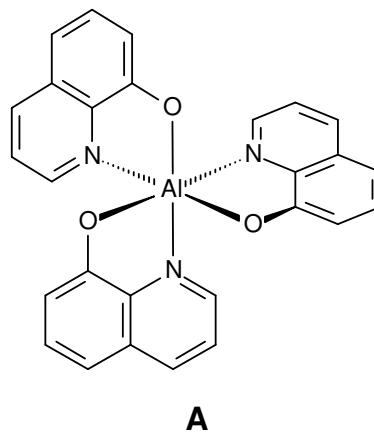
**Abb. 1:** Jablonski-Diagramm: A: Absorption, VR: Schwingungsrelaxation, F: Fluoreszenz, IC: Interne Konversion, ISC: Intersystem-Crossing, P: Phosphoreszenz, Dicke Pfeile: Normaler Fluoreszenz-Zyklus<sup>[8]</sup>.

Die Fluoreszenz erfolgt fast ausschließlich vom energetisch niedrigsten Schwingungsniveau des angeregten Zustands, da die mittlere Zeit, die ein Molekül im angeregten Zustand verweilt – die Fluoreszenzlebensdauer – im Bereich von einigen  $10^{-9}$  s liegt, während die Schwingungsrelaxation, also der Übergang aus einem höheren vibronischen Zustand in den Grundzustand des jeweiligen elektronischen Zustands, nur eine Lebensdauer von  $10^{-12}$  s hat. Wegen dieses Sachverhalts tritt auch eine Verschiebung zu längeren Wellenlängen auf (Stokes-Shift), die Energie des emittierten Lichts ist niedriger als die des absorbierten Lichts. Wie Abb. 1 zeigt, kann ein elektronisch angeregter Zustand seine Energie außer durch Emission von Photonen auch noch durch strahlungsfreien Übergang in den Grundzustand, durch interne Schwingungsmoden (interne Konversion), durch Kollision oder Komplexbildung mit anderen Molekülen in Lösungen (Fluoreszenzlöschung) oder durch den Übergang vom angeregten Singulettzustand



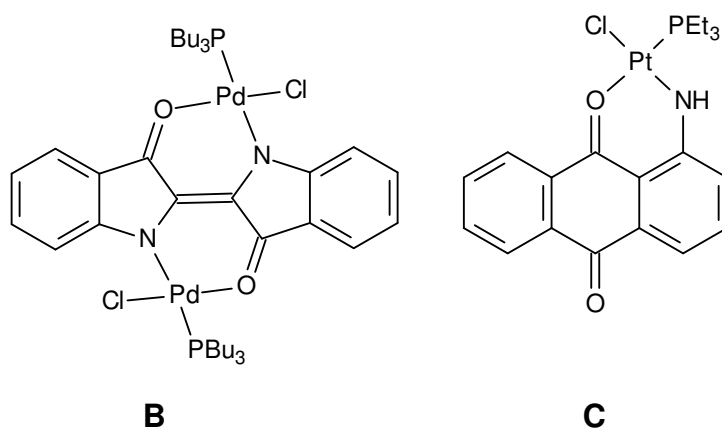
in den Triplettzustand (Intersystem-Crossing) verlieren. Vom Triplettzustand aus gelangt das Molekül entweder ebenfalls durch interne Konversion oder durch Emission eines Photons wieder in den Grundzustand. Die Emission eines Photons aus dem Triplettzustand heißt Phosphoreszenz. Die Umkehr des Elektronenspins beim Übergang zwischen Singulett- und Triplettzuständen ist verboten, was konkret bedeutet, dass die Übergangswahrscheinlichkeit sehr gering ist und die Emissionsrate der Phosphoreszenz entsprechend niedrig ist. Außerdem ist die Phosphoreszenz wegen der niedrigeren Energie des Triplettzustands und somit größeren Wellenlänge gut von der Fluoreszenz zu unterscheiden<sup>[9]</sup>.

Auch metallierte Fluoreszenz-Farbstoffe haben bereits technische Bedeutung erlangt, wie z. B. Aluminium(III)-hydroxychinolat, das in Leuchtdioden Anwendung findet<sup>[10]</sup>



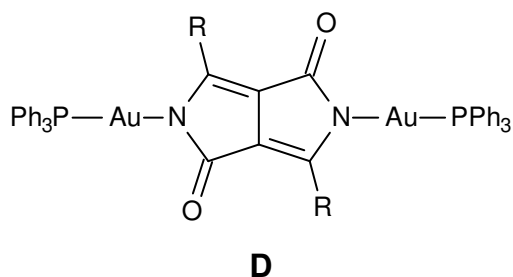
**Abb. 2:** Aluminium(III)-hydroxychinolat.

Im eigenen Hause sind von *W. Beck* und *R. Gompper*<sup>†</sup> et al.<sup>[11,12]</sup> Farbstoff-Komplexe von Übergangsmetallen untersucht worden (vgl. Abb. 3). Dabei galt das Interesse klassischen Farbstoffen wie Indigo oder Anthrachinon und ihrer komplexchemischen Umsetzung mit Palladium (II), Platin(II) und Gold(I).



**Abb. 3:** Beispiele metallierter Farbstoffe<sup>[11,12]</sup>.

*M. Poppe*<sup>[13]</sup> gelang erstmalig die N-Metallierung von DPP-Farbstoffen (Abb. 4).



**Abb. 4:** Erste DPP-Farbstoff-Komplexe von Gold(I) (R = p-tol, py)<sup>[13]</sup>.

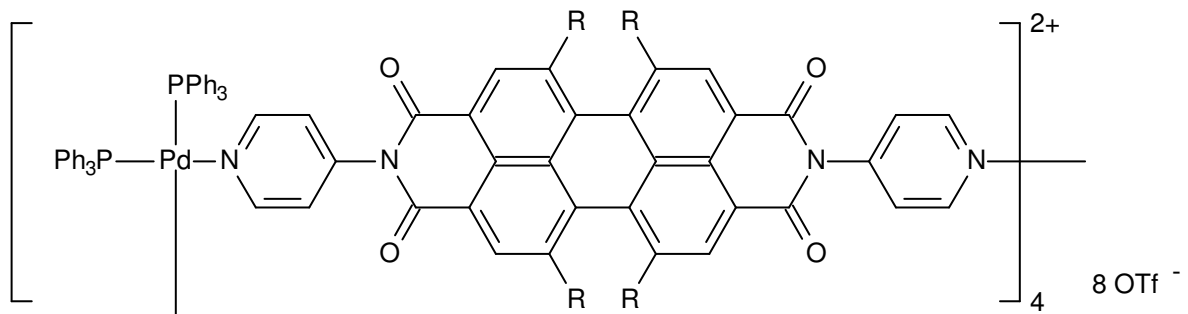
Aufgrund dieses Ergebnisses wurden in jüngster Zeit im eigenen Arbeitskreis von *M. Limmert*<sup>[14]</sup> unter Mitwirkung des Arbeitskreises Langhals DPP-Farbstoffe auf ihre komplexchemischen Eigenschaften gezielt und intensiv untersucht<sup>[15]</sup>.

In der Dissertation<sup>[14]</sup> wurden gezielt symmetrische DPP-Fluoreszenzfarbstoff-Komplexe der Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold sowie der Nickeltriade hergestellt. Das z. T. sehr gute Fluoreszenzverhalten wurde mit der planaren Geometrie des Chromophor-Grundkörpers und der Metall-Sphäre korreliert.

Analog zu den DPP-Derivaten wird die direkte N-Metallierung am Chromophor, und nicht, wie in Abbildung 5 vorgestellt, an einem Spacer<sup>[16]</sup> untersucht.

Dieser erst kürzlich dargestellte Palladium-Komplex von N,N'-Dipyridylperylentetracarbonsäurebisimid enthält (4-Pyridyl)-Spacer zwischen dem

Chromophor und Palladium. Aufgrund der Molekülgeometrie am Palladium mit cis-ständigen Phosphanliganden wurde ein tetrameres Addukt postuliert.



**Abb. 5:** Beispiel für einen Perylen-Komplex mit Palladium<sup>[16]</sup>.

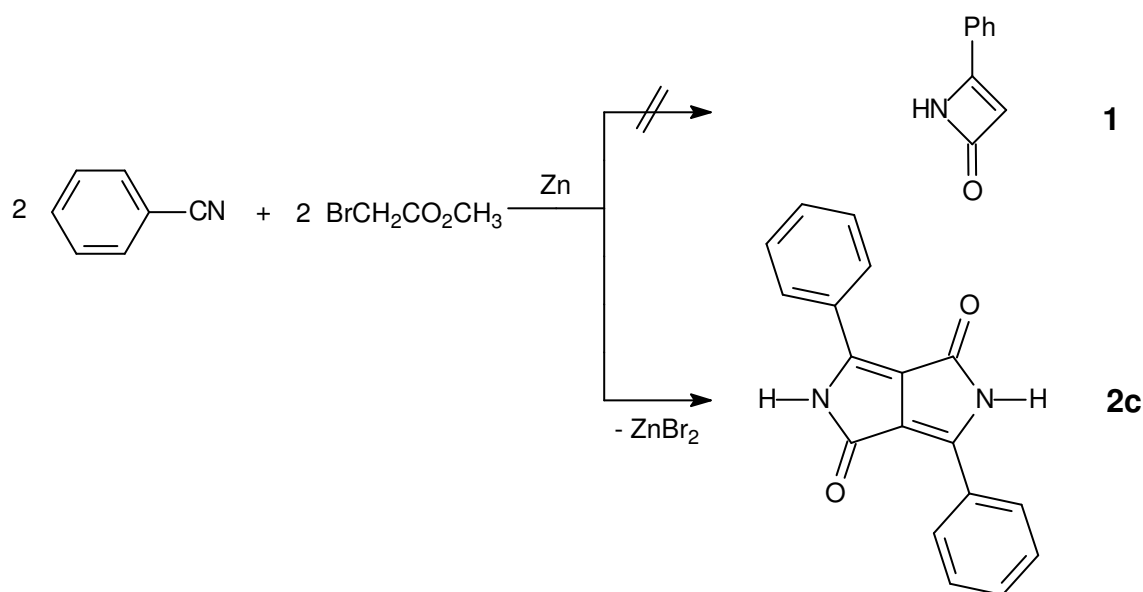
Ziel dieser Arbeit ist es, neue Übergangsmetall-Komplexe mit symmetrischen, aber auch unsymmetrischen DPP- sowie mit Perylen-Farbstoffen zu synthetisieren, um somit die Fluoreszenz-Eigenschaften zu beeinflussen, zu erklären und zu verbessern. Da hier nur ein Überblick über die einzelnen Themen gegeben ist, wird in den einzelnen Kapiteln näher auf die jeweiligen Farbstoffe eingegangen.

## B ALLGEMEINER TEIL

### 1 Komplexchemische Umsetzungen mit symmetrischen DPP-Farbstoffen

#### 1.1 Vorbemerkungen

Bei der Umsetzung von Benzonitril mit Bromessigsäuremethylester entdeckten *D. G. Farnum et al.*<sup>[1]</sup> 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4c]pyrrol (DPP). Statt der geplanten  $\beta$ -Lactam-Synthese zum 2-Azetinon **1** entstand in einer Reformatzky-Reaktion der Fluoreszenz-Farbstoff **2c**.



**Schema 1.1.1:** Erste DPP-Synthese nach *D. G. Farnum*<sup>[1]</sup>.

Durch Kondensation von aromatischen Nitrilen mit Bernsteinsäurediestern gelang es *A. Iqbal* und *L. Cassa*<sup>[2]</sup>, DPP-Farbstoffe in einer sehr guten Ausbeute für die technische Anwendung darzustellen. Die Weiterentwicklung dieser symmetrischen Substanzklasse erfolgte durch unterschiedliche Additions- und Substitutionsreaktionen sowie durch mehrstufige Synthesen zum Aufbau unsymmetrischer DPP-Derivate<sup>[2,3]</sup>. Im eigenen Haus konnten die Arbeitsgruppen

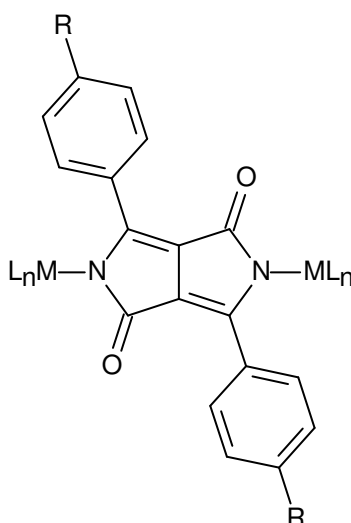
*H. Langhals*<sup>[4-6]</sup> und *R. Gompper*<sup>†[7-9]</sup> durch ihre Forschungsarbeiten zur Charakterisierung dieser Substanzklasse beitragen.

DPP-Derivate zeichnen sich durch große Farbechtheit, hohe Stabilität und intensive Fluoreszenz aus. Ihre langwellige Absorption und Emission (**2** absorbiert bei 496 nm und emittiert bei 509 nm) sind für diese relativ kleinen Farbstoffe überraschend. Gewöhnlich findet man vergleichbar langwellige Fluoreszenz nur bei polycyclischen aromatischen Systemen.

Starke intramolekulare Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken,  $\pi$ -Wechselwirkungen) bestimmen die Pigmenteigenschaften und den Farbeindruck der DPP-Derivate<sup>[10]</sup>. Aus unlöslichen Pigmenten des Typs **2** erhält man lösliche Fluoreszenz-Farbstoffe entweder durch Phenyl-Alkylierung<sup>[11]</sup> oder durch Alkylierung des Amidstickstoffatoms<sup>[4,8]</sup>. Über diese Substituenteneffekte werden Löslichkeit und Fluoreszenzquantenausbeute deutlich erhöht und die Ausbildung von Wasserstoffbrücken, die oftmals zum Fluoreszenzquenchen führt, vermindert<sup>[6]</sup>.

Wegen ihrer guten Materialeigenschaften werden lösliche DPP-Derivate heute als Färbemittel und Pigmente<sup>[3]</sup>, in Fluoreszenzsonden<sup>[12]</sup> in der Biochemie und als Laserfarbstoffe<sup>[6]</sup> in optoelektronischen Systemen eingesetzt.

Angeregt durch die Dissertation von *M. Poppe*<sup>[9]</sup> (Arbeitskreis Prof. Dr. R. Gompper<sup>†</sup>) gelang es vor kurzem *M. Limmert*<sup>[13,14]</sup>, die ersten N-metallierten Komplexe mit DPP-Farbstoffen zu synthetisieren (Abb. 1.1.1).

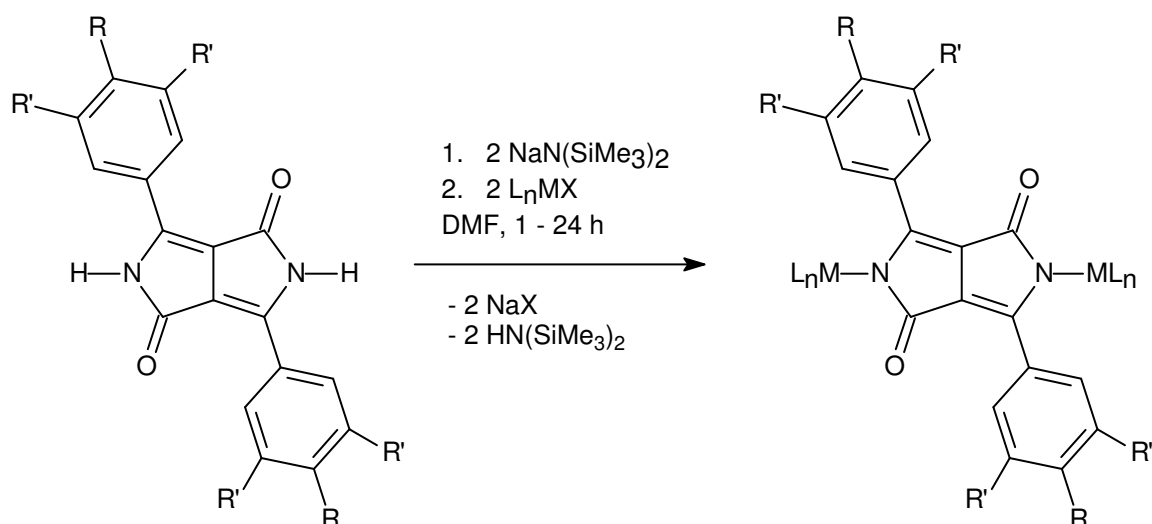


**Abb. 1.1.1:** N-metallierte Fluoreszenz-Farbstoffe (R = Cl, H; M = Cu, Ag, Au, Pd, Pt; L = PPh<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, CN<sup>t</sup>Bu).

Insbesondere wurden dabei Komplexfragmente von Metallen der Gruppe 10 und 11 zu neuen Fluoreszenz-Farbstoffen umgesetzt, die eine, im Vergleich zur rein organischen Ausgangsverbindung, erstaunlich hohe Fluoreszenzquantenausbeute (bis zu 100%) aufweisen.

## 1.2 Allgemeine Synthese von DPP-Farbstoff-Komplexen

Im ersten Reaktionsschritt werden  $\text{DPPCl}_2$  (**2a**),  $\text{DPP}(\text{CN})_2$  (**2b**),  $\text{DPP}$  (**2c**) und  $\text{DPP}(\text{}^t\text{Bu})_4$  (**2d**) mit zwei Äquivalenten Bis(trimethylsilyl)natriumamid zu den Dinatriumsalzen  $\text{Na}_2\text{DPPCl}_2$  (**3a**),  $\text{Na}_2\text{DPP}(\text{CN})_2$  (**3b**),  $\text{Na}_2\text{DPP}$  (**3c**) und  $\text{Na}_2\text{DPP}(\text{}^t\text{Bu})_4$  (**3d**) deprotoniert. Diese werden jeweils mit zwei Äquivalenten eines komplexen Übergangsmetall-Halogenids  $\text{L}_n\text{MX}$  umgesetzt, wobei man im Falle von Pt- und Pd-Verbindungen nur eine Monometallierung beobachtet. Anhand des Farbumschlags lässt sich der Reaktionsverlauf optisch leicht verfolgen. Während der Deprotonierung zu den Dinatriumsalzen ändert sich die Farbe von rot nach dunkelblau bzw. violett. Bei der Komplexierung hängt die Farbe vom Kovalenzanteil der Metall-Stickstoffbindung ab und variiert von violett bis rot (für kovalentere Bindungen).



$\text{R} = \text{Cl}$  (**2a**),  $\text{CN}$  (**2b**),  $\text{H}$  (**2c-d**);  $\text{R}' = \text{H}$  (**2a-c**),  ${}^t\text{Bu}$  (**2d**);  $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ir}, \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Mn}$ ;  $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{p-tol})_3, \text{PEt}_3, {}^t\text{BuNC}, ({}^t\text{BuNH})_2\text{C}, \text{dppf}, \text{dppm}, \text{dppmAuCl}, \text{SMe}_2, \text{en}, \eta^3\text{-Allyl}, (\text{CO})(\text{PPh}_3)_2, (\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2, \text{CO}, \text{Cp}^*, \text{Cp}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{Cl}, (\text{CO})_3\text{PPh}_2\text{Cl}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{BF}_4$ .

**Schema 1.2.1:** Allgemeine Synthese von DPP-Komplexen.

---

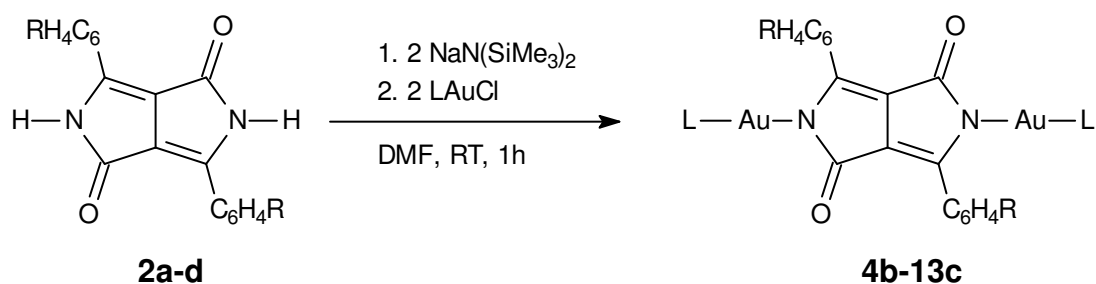
Dabei sind für die Wahl der Komplexe  $L_nMX$  folgende Faktoren entscheidend:

1. Das Lösungsmittel DMF darf nicht aktiv an der Reaktion teilnehmen.
2. Das Metallion muss mit Stickstoff eine stabile Bindung eingehen, es darf also nicht zu oxophil sein.
3. Die Komplexe sollten sterisch anspruchsvolle Reste (wie  $PPh_3$ ) aufweisen und koordinativ abgesättigt sein. Dadurch wird der Chromophor von seiner Umgebung abgeschirmt und werden intramolekulare Wechselwirkungen unterbunden.
4. Carbonyl- und  $\pi$ -Perimeter-Liganden (wie  $C_5H_5$ ) erniedrigen die Stabilität des Farbstoff-Produktes erheblich und sind deshalb als Reste nicht geeignet (s. Kap. 1.8- 1.11); dies ist eine völlig überraschende Beobachtung.

Außerdem beeinflussen die Substituenten am Phenylring des Farbstoffs die Löslichkeits- und Stabilitätseigenschaften der Komplexe. Im Gegensatz zum DPP wird durch Einführung eines *para*-Chlor-Substituenten eine höhere Protolysestabilität erzielt, die jedoch mit einer Erniedrigung der Löslichkeit einhergeht.

### 1.3 DPP-Farbstoff-Komplexe von Gold(I) 4b-13c

Die Umsetzungen von **2a-d** mit zwei Äquivalenten LAuCl (s. Tab. 1.3.1) führen je nach Ligand zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen. Vor allem beim Versuch, sterisch anspruchsvolle Reste am Goldfragment einzusetzen, konnten keine Erfolge erzielt werden (s. Kap. 1.3.3).



**Schema 1.3.1:** Allgemeine Synthese der Gold(I)-Komplexe.

**Tabelle 1.3.1:** Übersicht der Gold(I)-Farbstoff-Komplexe.

L	R	Komplex
PPh <sub>3</sub>	CN	<b>4b</b>
	<sup>t</sup> Bu	<b>4d</b>
	Cl	<b>5a<sup>a</sup></b>
P(p-tol) <sub>3</sub>	Cl	<b>6a</b>
	CN	<b>6b</b>
	H	<b>6c</b>
PEt <sub>3</sub>	CN	<b>7b</b>
<sup>t</sup> BuNC	CN	<b>8b</b>
( <sup>t</sup> BuNH) <sub>2</sub> C	CN	<b>9b</b>
	H	<b>9c</b>
dppf	Cl	<b>10a</b>
	CN	<b>10b</b>
dppm	Cl	<b>11a</b>
dppmAuCl	Cl	<b>12a</b>
	H	<b>12c</b>
SMe <sub>2</sub>	Cl	<b>13a</b>
	H	<b>13c</b>

<sup>a</sup> Komplex mit einem Äquivalent AuPPh<sub>3</sub> und einem Äquivalent ClPt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

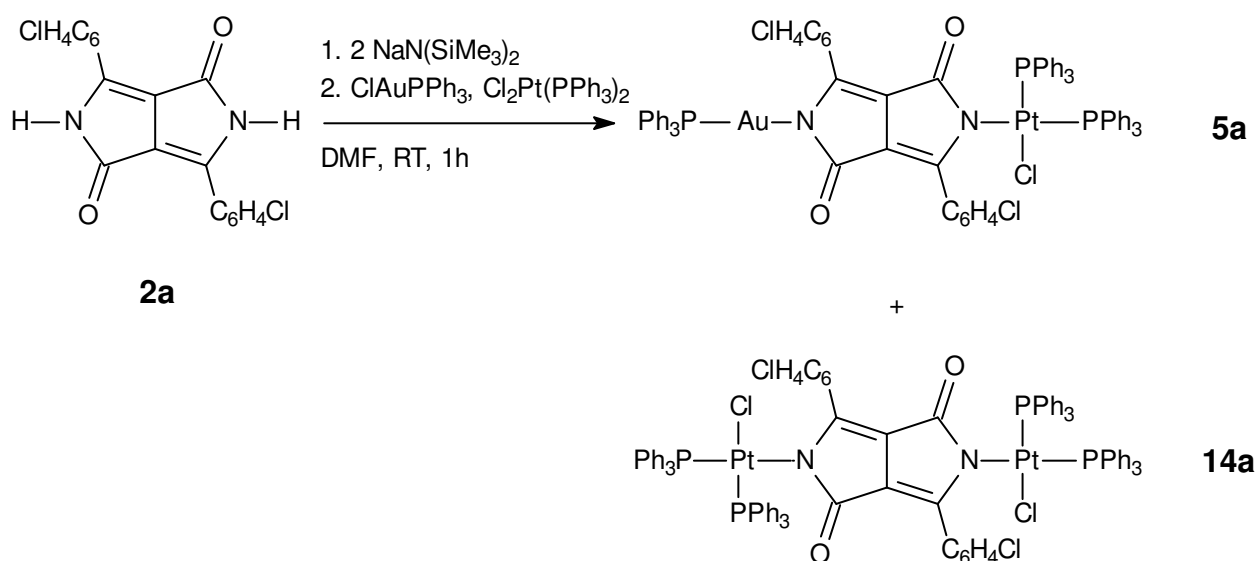


### 1.3.1 Darstellung von Triaryl- und Trialkylphosphan-Gold(I)-Komplexen

*M. Limmert*<sup>[13]</sup> gelang erstmals die Darstellung von Gold(I)-Farbstoff-Komplexen mit Triphenyl- und Triethylphosphanen. Da diese Komplexe eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute aufweisen (zw. 74 und 100 %), wurde nun versucht, die Verbindungsklasse der Triarylphosphan-Komplexe zu komplettieren und vollständig zu charakterisieren, um strukturelle Zusammenhänge der Fluoreszenzeigenschaften zu klären.

Die Umsetzungen von **2a-d** mit Gold(I)-triaryl- und -trialkylphosphanen liefern in sehr unterschiedlichen Ausbeuten (30–73 %) die entsprechenden Gold(I)-Komplexe. Man erhält im Falle der DPP(CN)<sub>2</sub>-Komplexe (**4b**, **6b** und **7b**) blaue Feststoffe, die sich in Dichlormethan mit rosa Farbe und intensiver rosa Fluoreszenz lösen. Bei Umsetzungen von **2a**, **2c** und **2d** sind die erhaltenen Farbstoff-Komplexe (**4d**, **5a**, **6a**, und **6c**) rot bis weinrot gefärbt und lösen sich in Dichlormethan mit orangeroter Farbe und intensiver oranger Fluoreszenz.

Die Gold(I)-Komplexe konnten analog der von *M. Limmert*<sup>[13,14]</sup> postulierten Methode dargestellt werden. Eine Ausnahme bildet der Komplex **5a**, da hier jeweils ein Äquivalent ClAuPPh<sub>3</sub> und ein Äquivalent Cl<sub>2</sub>Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eingesetzt wurde (s. Schema 1.3.1.1).



Schema 1.3.1.1: Darstellung der Verbindungen **5a** und **14a**.

Als Nebenprodukt dieser Reaktion entsteht in geringem Prozentsatz der symmetrische Platin(II)-Komplex 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-di-{chloro-bis(triphenylphosphan)platin(I)}pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**14a**) (vgl. Kap. 1.3.1.3 und Kap. 1.6). Aufgrund sehr ähnlicher Eigenschaften konnte dieses Nebenprodukt von **5a** nicht vollständig abgetrennt werden.

### 1.3.1.1 Eigenschaften und Reaktionen

Die Gold(I)-Komplexe **4b-7b** sind in ihren Eigenschaften sehr ähnlich. Sie sind in polaren Lösungsmitteln nur schlecht, in unpolaren gar nicht löslich. Die Lösungen sind gegenüber einer Reprotonierung (z.B. in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) einige Tage beständig. Als Feststoffe sind sie bei RT und unter Argon unbegrenzt haltbar.

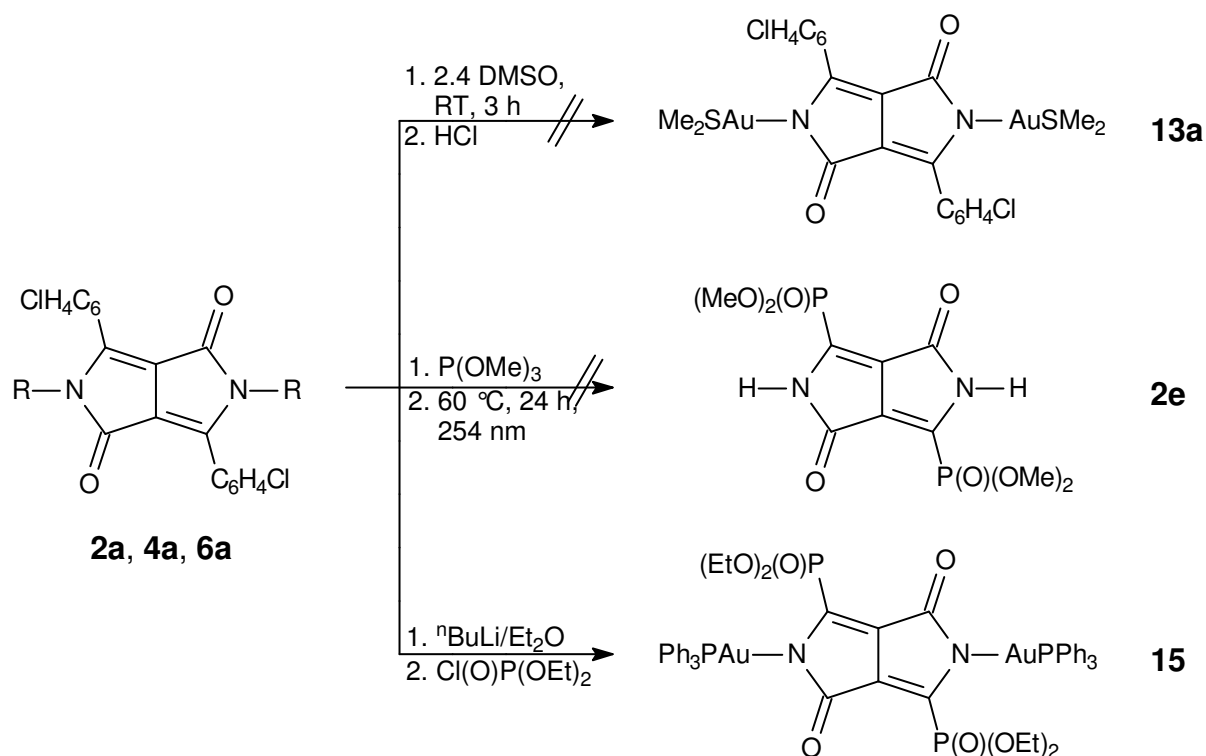
Die sehr guten Fluoreszenzeigenschaften der Gold(I)-Komplexe (vgl. Kap. 1.3.1.4) lassen sich durch relativistische Effekte erklären. Nur Komplex **5a** weist wahrscheinlich wegen des Platin-Anteils ein schlechteres Fluoreszenzverhalten auf. Durch die relativistischen Effekte kommt es zu einer Komprimierung der s- und p-Orbitale und einer Vergrößerung der d-Orbitale. Es resultiert eine Verkürzung der M-N- $\sigma$ -Bindung und eine bessere Überlappung der d-Orbitale mit den  $p_\pi$ -Orbitalen des Chromophors.

Durch Austausch funktioneller Gruppen am Farbstoff-Fragment lassen sich Edelmetall-Farbstoff-Komplexe weiter modifizieren (s. Schema 1.3.1.2).

Als erstes wurde ein Ligandenaustausch am Gold-Atom der Verbindung **6a** versucht. Die Substitution von  $\text{P}(\text{p-tol})_3$  durch  $\text{SMe}_2$  zur Verbindung **13a** konnte jedoch weder optisch noch spektroskopisch beobachtet werden.

Um eine Phosphorestergruppe am Chromophor einzuführen, wurde eine auf *Michaelis-Arbuzov*<sup>[15]</sup> basierende Synthese durchgeführt; in diesem Fall die Addition eines Halogenids an ein Phosphit unter intermediärer Bildung eines Phosphoniumsalzes und Weiterreaktion zum Phosphonsäureester. Als Ausgangsstoff diente 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**2a**). Eine Substitution sollte an beiden Chloratomen erfolgen, wobei für diese Reaktion Jodverbindungen besser geeignet sind als Chlorverbindungen. Auch sind Alkylhalogenide bessere Ausgangsverbindungen als Arylhalogenide. Da aromatische

Halogenide meist zu wenig reaktiv sind, wurde die Umsetzung durch Bestrahlung mit UV-Licht (254 nm) aktiviert<sup>[16]</sup>.



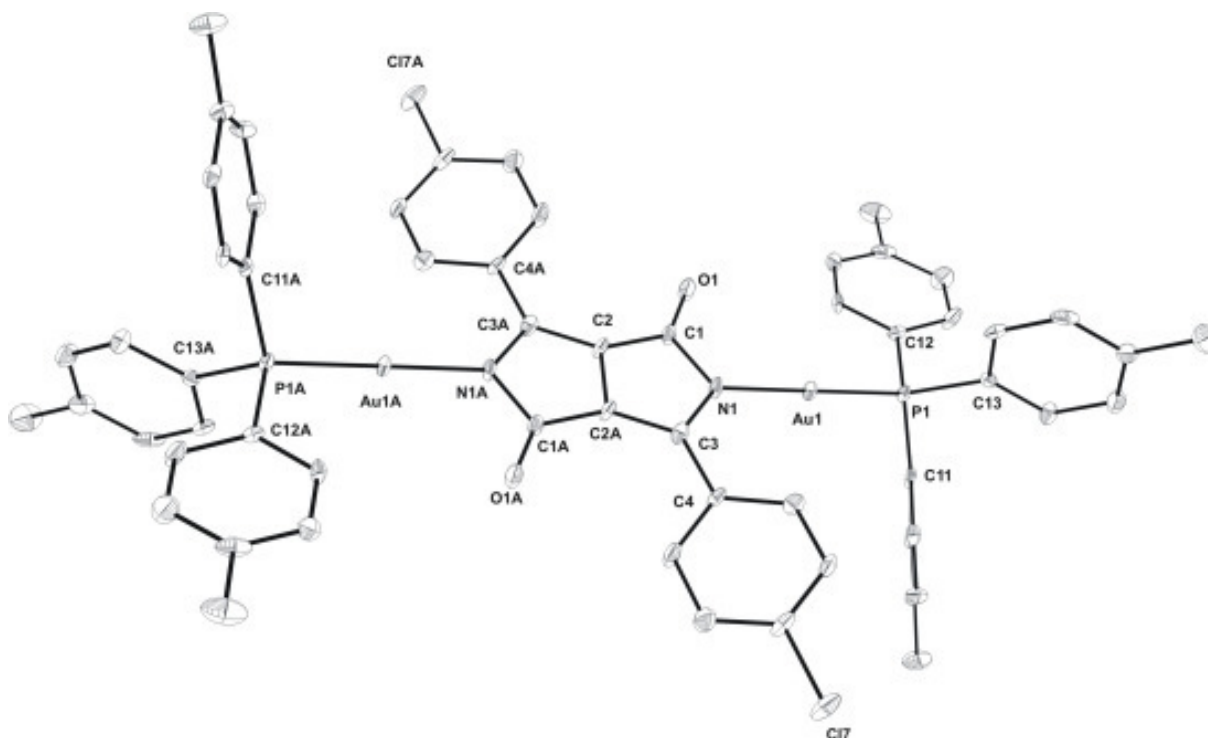
**Schema 1.3.1.2:** Substitutionen funktioneller Gruppen (R = H (**2a**),  $\text{AuPPh}_3$  (**4a**),  $\text{AuP}(\text{p-tol})_3$  (**6a**)).

Nach dieser Methode fand allerdings keine Umsetzung zu **2e** statt. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Produkts zeigte kein Resonanzsignal. Um doch noch zu der gewünschten Substitution zu gelangen, wurde ein neuer Weg eingeschlagen: Über einen Halogen-Metall-Austausch mit n-Butyllithium und weiterer Umsetzung mit einem Phosphorsäureesterchlorid wurde das Zielmolekül angestrebt. Jedoch ist der Lactam-Wasserstoff zu azide, weshalb die Verwendung eines Farbstoff-Komplexes wie z. B. von **4a** als Edukt sinnvoller schien. Beim Halogen-Lithium-Austausch entsteht eine Zwischenstufe, die nicht isoliert, sondern gleich weiter umgesetzt wurde. **15** wurde als braune harzige Substanz erhalten, die unter 0 °C braune Kristalle bildet, über 0 °C aber wieder flüssig wird. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung, dem Diethylphosphorsäureesterchlorid, zeigte **15** Verschiebungen der Resonanzen in den NMR-Spektren. So liegt das Triplett der  $\text{CH}_3$ -Gruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 1.37 statt bei 1.19 ppm. Das Quartett der  $\text{CH}_2$ -Gruppen ist um 0.2 ppm auf 4.25 ppm tieffeldverschoben. Deutlich ist auch die

Verschiebung des Signals im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ins hohe Feld zu sehen. Beim Edukt erscheint das Signal bei 4.46 ppm während bei **15** das Signal bei -12.49 ppm (P-Ester) zu finden ist.

### 1.3.1.2. Molekülstrukturen von **6a-c** und **7b**

In Abbildung 1.3.1.1 sind Molekülmodell und Nummerierungsschema von 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-di-{tri(*p*-tolyl)phosphangold(I)}pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**6a**) dargestellt. Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem nachgestellten Großbuchstaben A gekennzeichnet. Verbindung **6a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und Gold ist vom Stickstoff des Chromophors und Phosphor des Neutralliganden linear koordiniert.

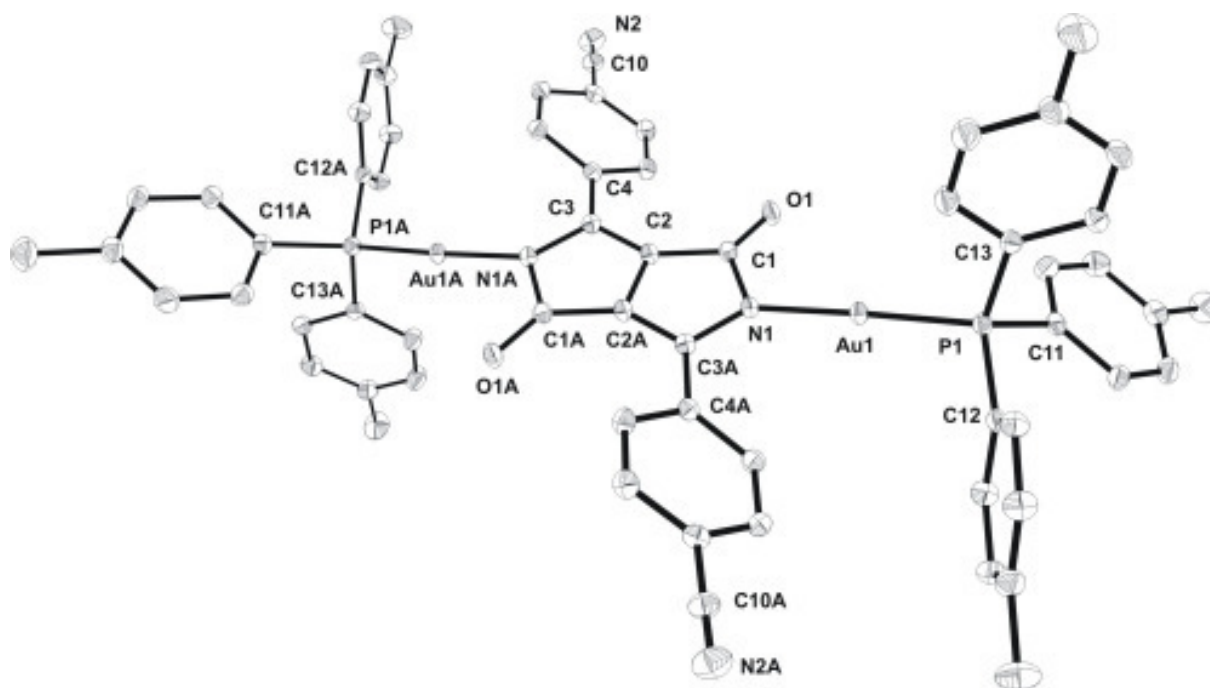


**Abb. 1.3.1.1:** Molekülstruktur von **6a**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Au(1)-N(1) 2.037(7), Au(1)-P(1) 2.232(2), O(1)-C(1) 1.219(9), N(1)-C(1) 1.404(11), N(1)-C(3) 1.387(10), C(3)-C(4) 1.472(11), N(1)-Au(1)-P(1) 176.3(2), C(3)-N(1)-C(1) 109.5(7), C(3)-N(1)-Au(1) 135.0(5), C(1)-N(1)-Au(1) 114.8(5), O(1)-C(1)-N(1) 123.1(7), N(1)-C(3)-C(4) 122.3(8), C(3)-Au(1)-N(1)-P(1) 124.1, N(1)-C(3)-C(4)-C(5) 20.3, C(5)-C(4)-C(4A)-C(5A) 0.0.

Die Gold(I)-Zentren mit den Phosphoratomen liegen mit dem Pentalensystem in einer Ebene. Die *para*-Chlorphenyl-Reste sind gegenüber dem Pentalensystem um

20.3° verdreht, liegen aber beide parallel zueinander. Die Tolyreste der endständigen Phosphanliganden sind zueinander auf Lücke angeordnet.

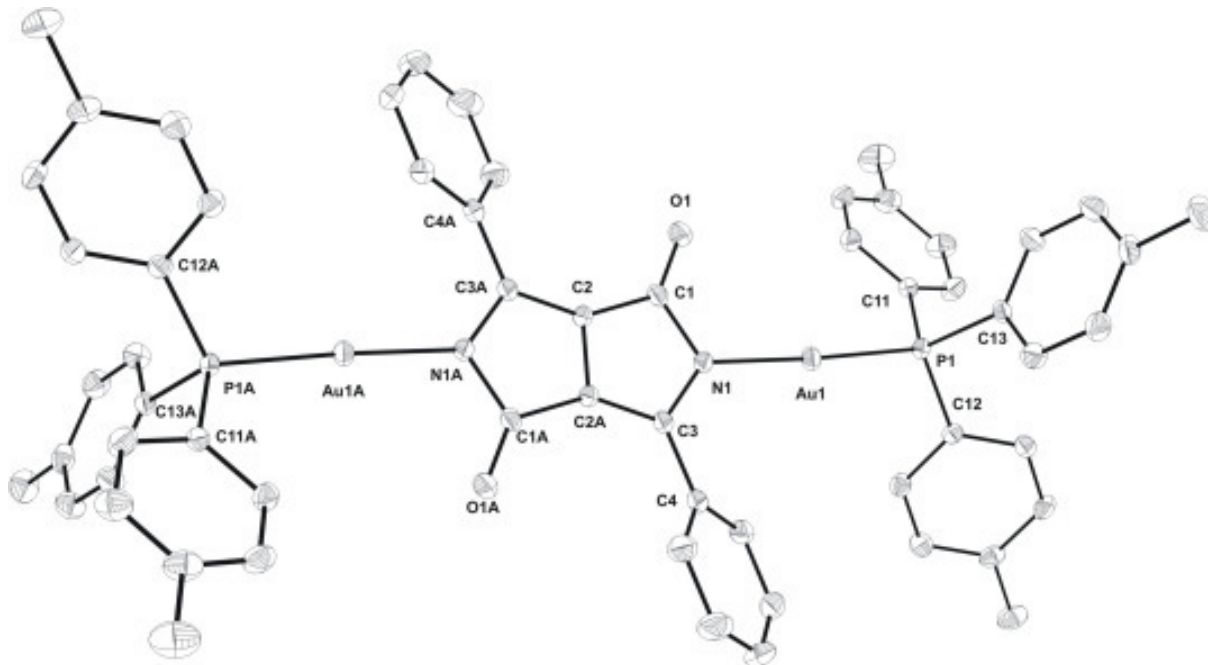
3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-di{tri(p-tolyl)phosphangold(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (**6b**) kristallisiert isotyp zur Verbindung **6a** und lässt sich analog beschreiben. Molekülmodell und Nummerierungsschema von **6b** sind in Abbildung 1.3.1.2 zusammengefasst. Symmetriegenerierte Atome sind mit dem Großbuchstaben A versehen. Das Pentalensystem und die Metallzentren mit den Phosphoratomen bilden wieder eine Ebene. Die Cyanophenyl-Reste des Chromophors in **6b** sind mit 30.8° noch stärker aus der Ebene gedreht als bei **6a**. Die Tolyreste der Phosphanliganden sind ebenfalls auf Lücke angeordnet.



**Abb. 1.3.1.2:** Molekülstruktur von **6b**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Au(1)-N(1) 2.043(3), Au(1)-P(1) 2.2330(11), O(1)-C(1) 1.238(5), N(1)-C(1) 1.400(5), N(1)-C(3A) 1.395(5), C(3)-C(4) 1.463(6), N(1)-Au(1)-P(1) 175.63(9), C(3A)-N(1)-C(1) 109.5(3), C(3A)-N(1)-Au(1) 125.7(3), C(1)-N(1)-Au(1) 122.2(3), O(1)-C(1)-N(1) 123.3(4), N(1A)-C(3)-C(4) 122.2(4), C(3A)-N(1)-Au(1)-P(1) 168.4, N(1)-C(3A)-C(4A)-C(9A) 30.8, C(9)-C(4)-C(4A)-C(9A) 0.0.

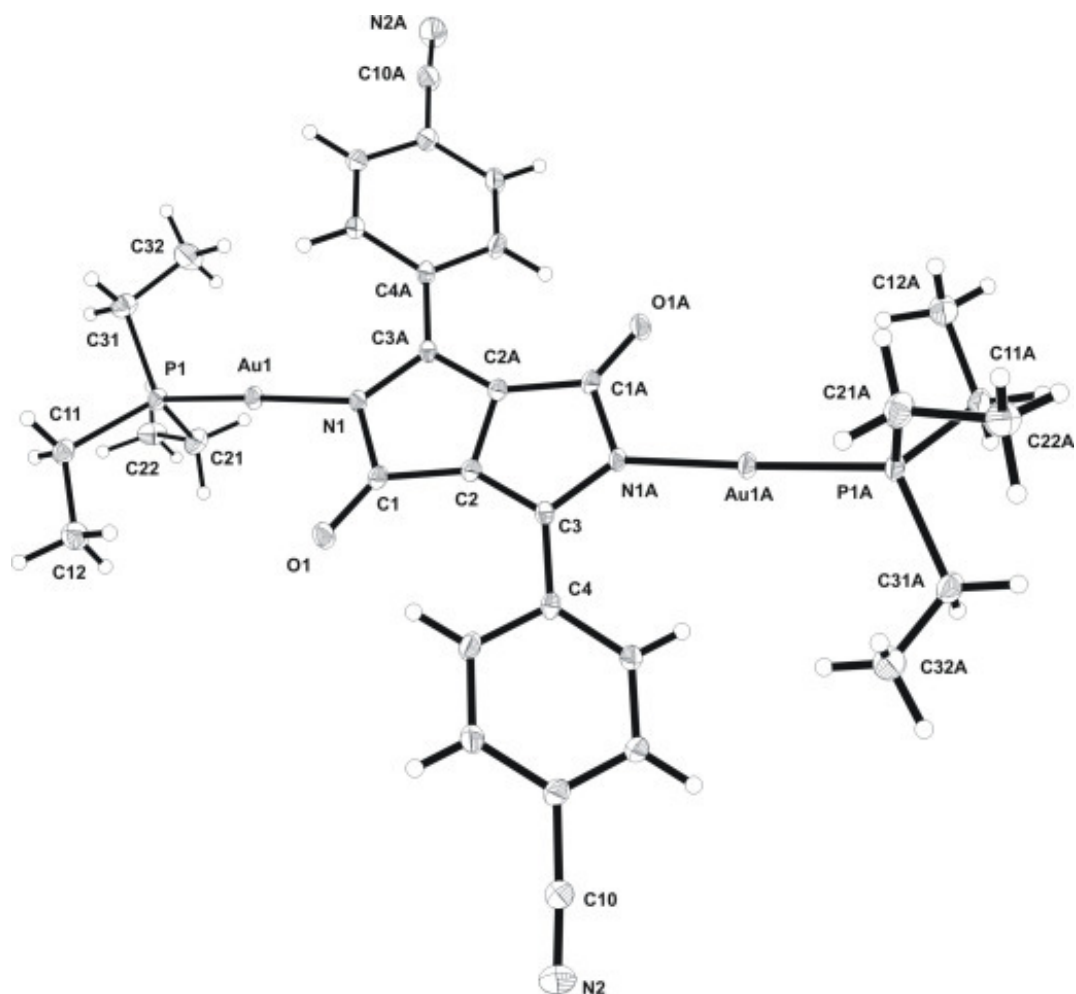
In Abbildung 1.3.1.3 ist das Molekülmodell und Nummerierungsschema von 3,6-Diphenyl-2,5-di-{tri(p-tolyl)phosphangold(I)}pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**6c**) dargestellt. Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem nachgestellten Großbuchstaben A gekennzeichnet. Verbindung **6c** kristallisiert ebenfalls in der

triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und lässt sich entsprechend den Verbindungen **6a** und **6b** beschreiben. Einziger Unterschied ist der noch größere Torsionswinkel von  $41^\circ$  der Phenylreste des Chromophors in **6c**.



**Abb. 1.3.1.3:** Molekülstruktur von **6c**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Au(1)-N(1) 2.040(5), Au(1)-P(1) 2.2295(14), O(1)-C(1) 1.238(7), N(1)-C(1) 1.405(7), N(1)-C(3) 1.369(8), C(3)-C(4) 1.472(8), N(1)-Au(1)-P(1) 176.07(14), C(3)-N(1)-C(1) 110.6(4), C(3)-N(1)-Au(1) 130.7(4), C(1)-N(1)-Au(1) 118.7(4), O(1)-C(1)-N(1) 124.1(5), N(1)-C(3)-C(4) 122.5(5), C(3)-N(1)-Au(1)-P(1) 152.9, N(1)-C(3)-C(4)-C(9) 40.7, C(9)-C(4)-C(4A)-C(9A) 0.0.

Molekülmodell und Nummerierungsschema von 3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-di{triethylphosphangold(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (**7b**) sind in Abbildung 1.3.1.4 abgebildet. Die symmetriegenerierten Atome sind mit dem nachstehenden Großbuchstaben A gekennzeichnet. Verbindung **7b** kristallisiert ebenfalls in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und weist auch sonst keine Unterschiede zu obigen Molekülstrukturen auf. Die Ethylreste des Phosphanliganden sind mit  $24^\circ$  relativ gering zum Pentalensystem des Chromophors verdreht.

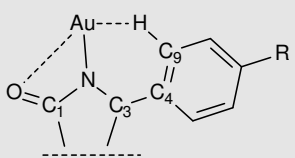


**Abb. 1.4.1.4:** Molekülstruktur von **7b**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Au(1)-N(1) 2.070(3), Au(1)-P(1) 2.2433(11), O(1)-C(1) 1.226(5), N(1)-C(1) 1.413(5), N(1)-C(3A) 1.376(5), C(3)-C(4) 1.469(6), N(1)-Au(1)-P(1) 175.82(10), C(3A)-N(1)-C(1) 109.9(3), C(3A)-N(1)-Au(1) 125.7(3), C(1)-N(1)-Au(1) 118.6(3), O(1)-C(1)-N(1) 123.1(4), N(1A)-C(3)-C(4) 122.7(4), C(3A)-N(1)-Au(1)-P(1) 78.16, N(1)-C(3A)-C(4A)-C(9A) 23.83, C(9)-C(4)-C(4A)-C(9A) 0.0.

### 1.3.1.3 Vergleich der Molekülstrukturen von 6a-c und 7b

Die im Festkörper monomer vorliegenden Gold(I)-Komplexe weisen einerseits trotz des unterschiedlichen Neutralliganden im Falle von **7b** Gemeinsamkeiten, andererseits wegen der *para*-Chlor- und -Cyano-Substituenten Unterschiede auf. In Tabelle 1.3.1.1 sind die wichtigsten Bindungswinkel und -längen aufgeführt.

**Tabelle 1.3.1.1:** Vergleich struktureller Merkmale der Verbindungen **6a-c** und **7b**.

	„Cl <sub>2</sub> DPPAu <sub>2</sub> “ <b>6a</b> (mit P(p-tol) <sub>3</sub> )	„(CN) <sub>2</sub> DPPAu <sub>2</sub> “ <b>6b</b> (mit P(p-tol) <sub>3</sub> )	„DPPAu <sub>2</sub> “ <b>6c</b> (mit P(p-tol) <sub>3</sub> )	„(CN) <sub>2</sub> DPPAu <sub>2</sub> “ <b>7b</b> (mit PEt <sub>3</sub> )
Au—N [Å]	2.037	2.043	2.040	2.070
Au...O [Å]	3.051	3.267	3.173	3.198
Au...H [Å]	2.626	2.685	2.776	2.695
Winkel Au-N-C1 <sup>a</sup> [°]	114.8	122.2	118.7	118.6
Winkel Au-N-C3 <sup>b</sup> [°]	135.0	125.7	130.7	125.7
C3-C4 <sup>c</sup> [Å]	1.472	1.463	1.472	1.469
Torsion DPP-PhR <sup>d</sup> [°]	20.3	30.8	40.7	23.83

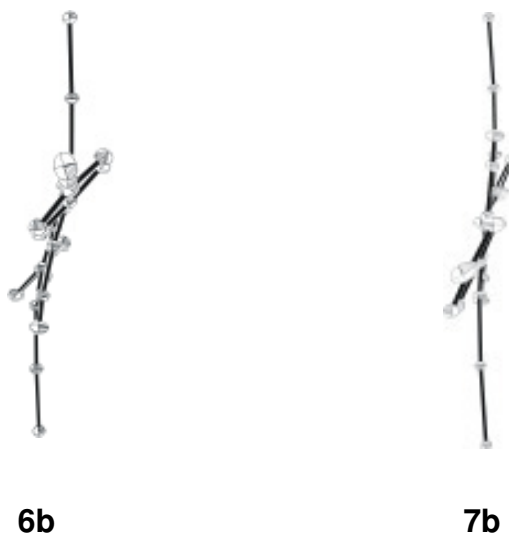
<sup>a</sup> Vgl. mit n-Butyl statt Au: 119<sup>d[9]</sup>.

<sup>b</sup> Vgl. mit n-Butyl statt Au: 129<sup>d[9]</sup>.

<sup>c</sup> Vgl. DPPCl<sub>2</sub> (**2a**): 1.45(1) [Å]<sup>[17]</sup>, DPP (**2c**): 1.455(5) [Å]<sup>[18]</sup>.

<sup>d</sup> Vgl. mit n-Butyl statt Au: 30<sup>d[9]</sup>, vgl. PPh<sub>3</sub> statt P(p-tol)<sub>3</sub>/PEt<sub>3</sub>: 1.5<sup>d[13]</sup>.

Die Arylreste der Phosphanliganden sind wie schon erwähnt auf Lücke zueinander angeordnet. Im Vergleich mit dem von *M. Limmert*<sup>[13]</sup> dargestellten 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-di-{triphenylphosphangold(I)}pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion sind sie weiter aus der Ebene heraus gedreht, was mit dem größeren sterischen Anspruch der *para*-Tolylphosphan-Liganden zu erklären ist. Dies ist auch der Grund dafür, dass die Phenylreste des Chromophors einen größeren Torsionswinkel aufweisen (vgl. Abb. 1.3.1.5).



**Abbildung 1.3.1.5:** Beispielhafte Darstellung der Seitenansichten ( $\perp C_2$ ) der Verbindungen **6b** und **7b**. Die Phosphanliganden wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.



Die Verdrillungen liegen mit 20° bis 41° im Bereich des N-alkylierten Derivats<sup>[9]</sup>. Die freien Pigmente **2a** und **c** weisen lediglich einen Torsionswinkel von 3° bzw. 7° auf<sup>[3,17]</sup>.

Die Länge der C3-C4-Bindung vergrößert sich im Gegensatz zum unsubstituierten Pigment (**2a, c**) gering um 1-2 pm auf 1.47 Å. Die Au-N-Bindungslängen liegen im Bereich der üblichen Werte, wobei Verbindung **7b** eine um 3 pm längere Bindung aufweist.

Für Verbindung **6a** deuten die Atomabstände auf Wechselwirkungen zwischen Gold(I) und benachbartem Lactam-Sauerstoff des Chromophors hin. Bei den Komplexen **6b, 6c** und **7b** vergrößert sich dieser Abstand um 12 bis 21 pm, was gegen Wechselwirkungen spricht. Betrachtet man die Abstände zwischen Gold(I) und *ortho*-Wasserstoffatom des Farbstoffes, stellt man fest, dass die Abstände um ca. 30 pm gegenüber einem Triphenylphosphan-Komplex<sup>[13]</sup> (Au-H9: 239 pm) größer sind. Dies lässt sich durch die sterisch anspruchsvolleren Reste des Phosphanliganden und die damit größeren Torsionswinkel erklären. Verbindung **6c** weist mit dem größten Torsionswinkel auch den größten Abstand auf (Au-H9: 278 pm). Im freien Pigment DPP (**2c**) nimmt man sowohl für Sauerstoff- als auch für *ortho*-Wasserstoffatome intramolekulare Wechselwirkungen mit den Lactam-Wasserstoffatomen an. Der Einfluss des Metalls auf H9 bei Verbindung **6a** ist jedoch zu gering, als dass man Auswirkungen auf die Kopplungen und Verschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachten könnte.

Die Bindungswinkel Au-N-C1 und Au-N-C3 von **6a** sind mit denen des Triphenylphosphan-Komplexes<sup>[13]</sup> (112° bzw. 134°) und die der Komplexe **6b-c** und **7b** mit denen des N-Butyl-substituierten Komplexes<sup>[9]</sup> vergleichbar.

#### 1.3.1.4 Spektroskopische Charakterisierung von **4b, 4d, 5a, 6a-c** und **7b**

Die Triarylphosphan-Komplexe haben als gemeinsames Merkmal den DPP-Grundkörper, daher sind die Analysenergebnisse einander sehr ähnlich und es ist sinnvoll, diese miteinander zu vergleichen. Aufgrund der geringen Verfügbarkeit von **2d** konnte die Verbindung **4d** nur NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Tabelle 1.3.1.2 zeigt die Verschiebungen und die Kopplungen in den Protonen-Spektren der Triarylphosphan-Komplexe im Vergleich. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

beobachtet man für die *para*-substituierten Phenyle des Chromophors (**4b**, **5a**, **6a**, **6b**, **7b**) zwei Dubletts (AA'BB'-Spinsystem). Die  $^3J$ -Kopplungen liegen mit 8.3-9.0 Hz im typischen Bereich. Bei Verbindung **4d** erwartet man für den disubstituierten Phenylrest des Farbstoff-Fragments (ABC-Spinsystem) eine  $^4J$ -Kopplung, kann jedoch lediglich ein Multiplett beobachten. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4d** beobachtet man ein weiteres Multiplett für die Phenylreste des Phosphanliganden und ein Singulett bei 1.24 ppm für die Methylgruppe des *tert*-Butylrestes. Da **6c** mit einem unsubstituierten Phenyl am Chromophor ein AA'BB'X-System bildet, wird hier das erwartete Multiplett beobachtet. Dieses wird jedoch von den Aryl-Protonen des Phosphanliganden überlagert. Für die *para*-Tolylphosphane würde man ebenfalls zwei Dubletts erwarten, beobachtet aber Multipletts. Eine Erklärung findet sich im Edukt-Spektrum von  $\text{P}(\text{p-tol})_3$ , das ebenfalls ein Multiplett im aromatischen Bereich aufweist. Die Verbindungen **6a-c** haben als Gemeinsamkeit das Singulett der Methylgruppe im Bereich von 2.40 ppm.

Bei Verbindung **7b** beobachtet man neben den beiden Dubletts im aromatischen Bereich zwei Singulets bei 1.87 ( $\text{CH}_2$ ) und 1.22 ( $\text{CH}_3$ ) ppm für die Ethylgruppen des Phosphanliganden.

**Tabelle 1.3.1.2:**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Triarylphosphan-Komplexe. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die Messungen erfolgten in  $\text{CDCl}_3$  (**4b**, **4d**, **6b**, **7b**),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (**6a**, **6c**) und  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  (**5a**)

Verbindung	$\delta$ ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ )	$\delta$ ( $\text{PR}_3$ )	$\delta$ ( $\text{CH}_3$ )
<b>4b</b>	8.86 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ ) 7.55 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ )	7.57-7.45	-
<b>4d</b>	7.70-7.62	7.54-7.44	1.24
<b>5a</b>	9.16 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ ) ( <b>14a</b> ) 9.01 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ ) 8.69 ( $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ ) ( <b>14a</b> ) 8.44 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ )	7.55-7.43 ( $\text{AuPPh}_3$ ) 7.33-7.10 ( $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ )	-
<b>6a</b>	8.72 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ ) 7.28 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ )	7.51-7.36	2.38
<b>6b</b>	8.86 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ ) 7.54 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ )	7.42-7.22	2.40
<b>6c</b>	7.51-7.26		2.39
<b>7b</b>	8.82 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ ) 7.63 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ )	1.87 ( $\text{CH}_2$ ) 1.22 ( $\text{CH}_3$ )	-

Wie Tabelle 1.3.1.2 zeigt, bildet die Verbindung **5a** eine Ausnahme. Man beobachtet im aromatischen Bereich zwei Multipletts für die Triphenylphosphan-Liganden des Gold- und des Platin-Restes. Neben den beiden zu erwartenden Dubletts für den *para*-substituierten Phenylrest des Farbstoff-Fragments, beobachtet man zwei weitere Dubletts für das Nebenprodukt **14a** (vgl. auch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie).

In Tabelle 1.3.1.3 sind die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der Gold(I)-Komplexe aufgeführt. Bei den symmetrischen zweifach Gold-substituierten Komplexen **4b**, **d**, **6a-c** und **7b** beobachtet man ein Singulett zwischen 27.92 und 32.80 ppm. Im Vergleich zu den Edukten sind die Signale von **4b**, **d** und **6a-c** leicht und von **7b** stark ins hohe Feld verschoben.

Bei Verbindung **5a** bzw. **14a** beobachtet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum je zwei Dubletts bei ca. 15 und 8 ppm, was die *cis*-oiden Anordnung der  $\text{PPh}_3$ -Gruppen am Platin(II)-Zentrum bestätigt. Aufgrund der magnetischen und chemischen Nichtäquivalenz der beiden Gruppen kann hier die  $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplung von ca. 18 Hz beobachtet werden. Die  $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplung liegt in allen Fällen bei 1.9 kHz.

**Tabelle 1.3.1.3:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Triarylphosphan-Komplexe. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz ( $^2J_{\text{P,P}}$ ) bzw. kHz ( $^1J_{\text{P,Pt}}$ ) angegeben. Die Messungen erfolgten in  $\text{CDCl}_3$  (**4b**, **4d**, **6b**, **7b**),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (**6a**, **6c**) und  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  (**5a**).

	<b>4b<sup>a</sup></b>	<b>4d<sup>a</sup></b>	<b>5a<sup>a</sup></b>	<b>6a<sup>b</sup></b>	<b>6b<sup>b</sup></b>	<b>6c<sup>b</sup></b>	<b>7b<sup>c</sup></b>
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR	32.80	29.62	25.57 (AuPPh <sub>3</sub> )	27.92	29.78	28.10	30.50
PR <sub>3</sub>			14.75 ( $^2J_{\text{P,P}} = 18.5$ , $^1J_{\text{P,Pt}} = 1.9$ )				
			14.74 ( $^2J_{\text{P,P}} = 15.3$ , $^1J_{\text{P,Pt}} = 1.9$ ) ( <b>14a</b> )				
			8.08 ( $^2J_{\text{P,P}} = 18.2$ , $^1J_{\text{P,Pt}} = 1.9$ ) ( <b>14a</b> )				
			7.47 ( $^2J_{\text{P,P}} = 18.5$ , $^1J_{\text{P,Pt}} = 1.9$ )				

<sup>a</sup>  $\delta$  (ClAuPPh<sub>3</sub>) = 33.82 ppm, <sup>b</sup>  $\delta$  (ClAuP(*p*-tol)<sub>3</sub>) = 31.44 ppm, <sup>c</sup>  $\delta$  (ClAuPEt<sub>3</sub>) = 42.85 ppm.

Aufgrund der begrenzten Löslichkeit der Komplexe müssen für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente sehr hohe Pulszahlen aufgewendet werden (Wochenmessung), um ein brauchbares Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Daher werden von den meisten Derivaten, mit Ausnahme des Komplexes **4b**, keine sinnvollen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten erhalten.

Bei Verbindung **4b** beobachtet man für das Chromophor lediglich zwei Singuletts bei 131.82 (i-C) und 128.45 (o-C). Die Signale des Pyrrolsystems können aufgrund der geringen Pulszahl nicht detektiert werden. Man sieht jedoch die Verschiebungen der

Phenylgruppen des Phosphanliganden im aromatischen Bereich. Für das *ortho*- und *meta*-C-Atom beobachtet man eine  $^2J_{C,P}$ -Kopplung bei 134.23 ppm mit 14 Hz bzw. eine  $^3J_{C,P}$ -Kopplung bei 129.42 ppm mit 11 Hz.

Tabelle 1.3.1.4 zeigt signifikante Schwingungen in den IR-Spektren der Triarylphosphan-Komplexe **4b-7b**. Man beobachtet annähernd gleiche Spektren, wobei die am Chromophor *para*-substituierten Phenyle **4b**, **6a-b**, **7b** sich vom *para*-Wasserstoff-Derivat **6c** unterscheiden. Für die Komplexe **5a** und **6a** beobachtet man eine  $\nu(\text{C-Cl})$ -Schwingung bei 1013  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 1011  $\text{cm}^{-1}$ . Die IR-Spektren der Komplexe mit  $\text{DPP}(\text{CN})_2$  weisen um 2223  $\text{cm}^{-1}$  eine charakteristische  $(\text{C}\equiv\text{N})$ -Valenzschwingung auf, die im Falle von **4b** und **6b** sehr stark, jedoch für **7b** sehr schwach erscheint.

Weitere charakteristische Schwingungen lassen sich dem Phosphanliganden zuordnen: um 1485  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 1440  $\text{cm}^{-1}$  die  $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und  $\nu(\text{P-C}_{\text{Aryl}})$ -Schwingung, sowie zwei Banden um 746 und 694  $\text{cm}^{-1}$  (bei  $\text{PPh}_3$ ) und eine Bande um 806  $\text{cm}^{-1}$  (bei  $\text{P}(\textit{p-tol})_3$ ) für die  $\gamma(\text{C-H})$ -Schwingungen („out of plane“). Bei Verbindung **7b** beobachtet man für den Triethylphosphan-Rest die  $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen im Bereich von 2960 bis 2857  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabelle 1.3.1.4:** Ausgewählte IR-Schwingungen der Triarylphosphan-Komplexe **4b-7b** (in KBr, [ $\text{cm}^{-1}$ ]).

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{O})^a$	$\Delta\nu(\text{C}=\text{O})^a$	$\nu(\text{C-Cl})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{PR})$
<b>4b</b>	1624	22	-	2222	1481	1437
<b>5a</b>	1609	33	1013	-	1482	1435
<b>6a</b>	1619	23	1011	-	1485	1434
<b>6b</b>	1625	21	-	2224	1497	1447
<b>6c</b>	1609	31	-	-	1488	1444
<b>7b</b>	1729	-83	-	2221	-	-

<sup>a</sup>  $\nu(\text{C}=\text{O})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Edukte:  $\text{DPPCl}_2$ : 1642,  $\text{DPP}(\text{CN})_2$ : 1646, DPP: 1640.

Gegenüber den freien Pigmenten sind die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungen des Lactamrings um 21 bis 33  $\text{cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die geringe Verschiebung der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionen deutet auf eine Au-N-Bindung mit geringer negativer Partialladung am Farbstoff-Fragment.

Eine Ausnahme bildet der Komplex **7b** mit einer starken Verschiebung der Valenzschwingung zu größeren Wellenzahlen. Dies deutet auf eine stark polare Au-N-Bindung mit deutlichem ionischen Charakter.

In den Massen-Spektren der Verbindungen **4b-7b** beobachtet man ausnahmslos den jeweiligen Molekülpeak und das entsprechende Fragmentierungsmuster der Komplexe. Typisch ist das Auftreten eines Peaks für  $\text{Au}(\text{PR}_3)_2$  und  $\text{AuPR}_3$ . Bei Verbindung **5a** registriert man zusätzlich einen Peak bei  $m/z = 718$  für  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ .

Tabelle 1.3.1.5 zeigt jeweils die intensivsten Absorptions- und Fluoreszenz-Banden. Da von  $\text{DPPCl}_2$  (**2a**) und  $\text{DPP}(\text{CN})_2$  (**2b**) keine UV/Vis-spektroskopischen Daten veröffentlicht sind, wurde DPP (**2c**) als Referenz verwendet.

**Tabelle 1.3.1.5:** UV/Vis-spektroskopischen Daten von **4b-7b** (in  $\text{CHCl}_3$ , bei **4b** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Verbindung	Absorption [nm] <sup>a</sup>	Fluoreszenz [nm] <sup>a</sup>	Stokes-Shift $\Delta\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi$
<b>4b</b>	563	624	1736	100 %
<b>5a</b>	545	582	1165	47 %
<b>6a</b>	541	561	657	100 %
<b>6b</b>	589	618	884	81 %
<b>6c</b>	526	545	663	100 %
<b>7b</b>	591	620	791	87 %
DPP <b>2c</b>	496	506	398	52 %

<sup>a</sup> Anregung bei 470 nm.

Im Absorptionsspektrum (Abb. 1.3.1.6) der Komplexe **4b-7b** sieht man eine deutliche bathochrome Verschiebung im Vergleich zu **2c** (DPP), wobei diese Verschiebung für die Komplexe mit dem  $\text{DPP}(\text{CN})_2$ -Grundkörper (**4b**, **6b**, **7b**) am größten ist.

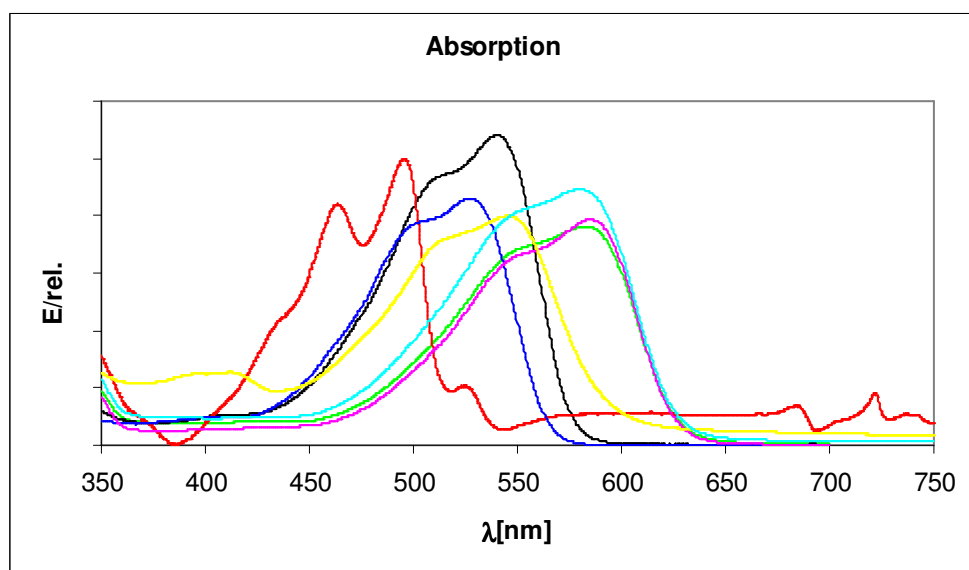


Abb. 1.3.1.6: Absorptionsspektren von **4b** (---), **5a** (---), **6a** (---), **6b** (---), **6c** (---), **7b** (---) und DPP (---).

Durch die Metallierung kommt es sowohl in den Absorptions- als auch in den Emissions-Spektren zu einem Verlust der Spektrenstrukturierung.

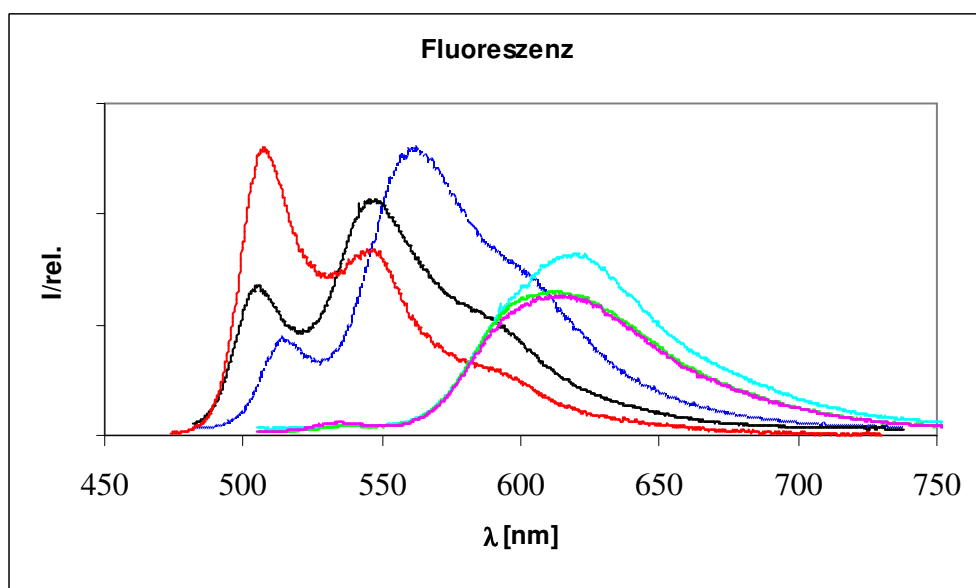


Abb. 1.3.1.7: Emissionsspektren von **4b** (---), **6a** (---), **6b** (---), **6c** (---), **7b** (---) und DPP (---) (für **5a** stehen keine elektronischen Daten zur Verfügung).

Abbildung 1.3.1.7 zeigt die Emissions-Spektren der Komplexe **4b-7b** im Vergleich zum Grundkörper DPP (**2c**). Man beobachtet, vor allem bei den DPP(CN)<sub>2</sub>-Komplexen, wiederum eine starke bathochrome Verschiebung. Im Vergleich zum Absorptionsspektrum zeigen die Komplexe eine längerwellige Emissionsbande. Bei

DPP ist die Spektrenstrukturierung spiegelverkehrt, bei den Komplexen mit **2b** geht diese völlig verloren und man beobachtet nur eine breite Bande.

Im Gegensatz zu den roten Verbindungen **6a** und **6c**, die in Lösung intensiv orange fluoreszieren, lösen sich die weinroten Komplexe **4d** und **5a** und die blauen Verbindungen **4b**, **6b** und **7b** mit intensiver rosa Fluoreszenz.

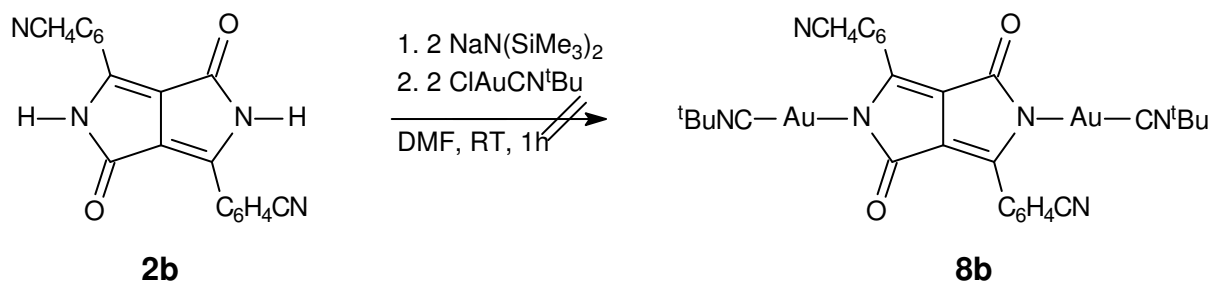
Der Stokes-Shift der Komplexe variiert gegenüber dem freien Pigment **2a** stark. Während **6a-c** und **7b** mit ca. 654 bis 884  $\text{cm}^{-1}$  einen etwa doppelt so großen Wert aufweisen, besitzen Verbindungen **4b** und **5a** einen ca. dreimal bzw. viermal so großen Stokes-Shift.

Verbindung **5a** zeigt lediglich eine Fluoreszenzquantenausbeute von 47 %, was im Bereich des freien Pigments **2c** liegt. Die anderen Komplexe weisen mit 81-100 % sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeuten auf. Diese Steigerung durch die Metallierung gelang auch schon *M. Limmert*<sup>[13]</sup> durch die Darstellung eines planaren  $\text{DPPCl}_2$ -Gold-Komplexes. Im Gegensatz hierzu sind die hier beschriebenen Komplexe jedoch nicht planar aufgebaut (vgl. Kap. 1.3.1.1 und 1.3.1.2), weshalb man nicht von der planaren Geometrie der Komplexe auf deren Fluoreszenzeigenschaften schließen kann<sup>[14]</sup>.

### 1.3.2 Darstellung von Isonitril- und Carben-Gold(I)-Komplexen

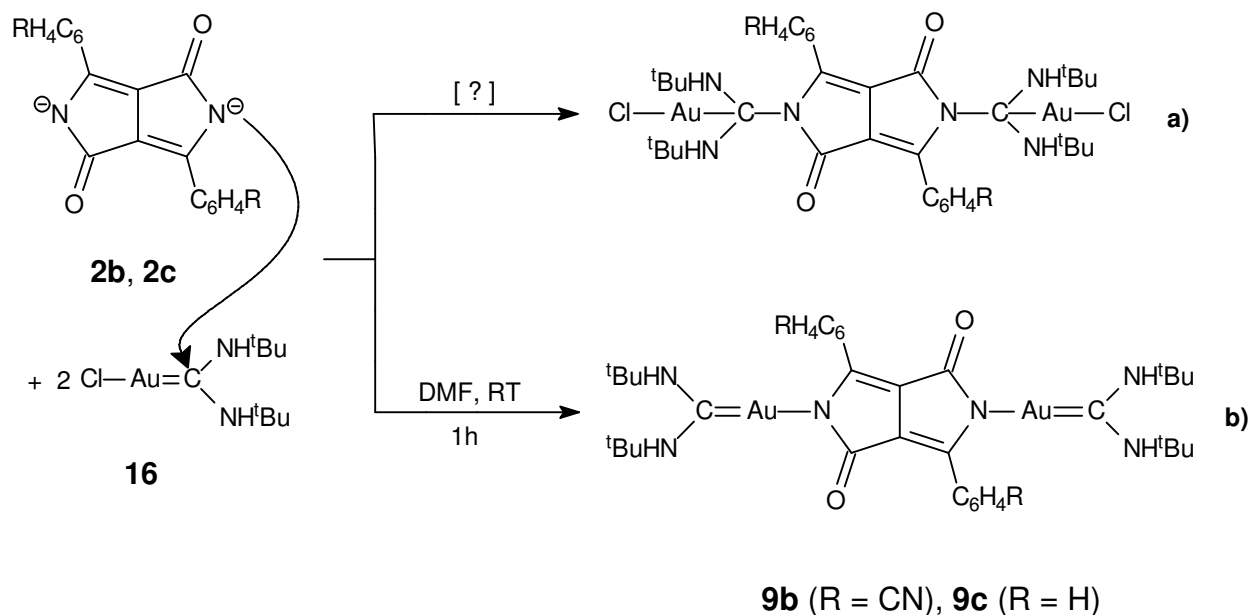
Isonitril-Komplexe sind gegenüber polar-protischen Lösungsmitteln wenig stabil, was auch für den von *M. Limmert*<sup>[13]</sup> dargestellten Isonitrilgold-Farbstoffkomplex gilt. Im Gegensatz dazu gelten die von *J. A. McCleverty* und *M.M.M. da Mata*<sup>[19]</sup> dargestellten Goldcarbene als relativ stabil. Man erwartet deshalb bei der Umsetzung mit **2b** und **2c** stabile Komplexe, die gegenüber polar-protischen Lösungsmitteln unempfindlich sein sollten.

Bei der Umsetzung von **2b** mit <sup>t</sup>Butylisonitrilgold(I)chlorid kommt es jedoch nicht zu der von *M. Limmert*<sup>[13]</sup> postulierten Reaktion (s. Schema 1.3.2.1). Spektroskopische Untersuchungen zeigen lediglich die Rückbildung zum freien Pigment, jedoch spricht die während der Reaktion aufgetretene rote Fluoreszenz für eine zwischenzeitliche Bildung von **8b**.



**Schema 1.3.2.1:** Versuchte Darstellung von **8b** nach *M. Limmert*<sup>[13]</sup>.

Bei den Reaktionen von **2b** und **2c** mit Di(<sup>t</sup>butylamino)carbengold(I)chlorid könnte man aufgrund des ausgeprägten elektrophilen Charakters des Carben-Kohlenstoff-Atoms auch einen nukleophilen Angriff des Farbstoffdianions am C-Atom statt am Metallzentrum des Carben-Komplexes erwarten (s. Schema 1.3.2.2).



**Schema 1.3.2.2:** Mögliche (**a**) und tatsächliche (**b**) Reaktion von **2b, c** mit  $\text{ClAuC(NH}^t\text{Bu)}_2$ .

Spektroskopische Untersuchungen bestätigen jedoch die tatsächliche Bildung der Komplexe **9b** und **9c**.



### 1.3.2.1 Spektroskopische Charakterisierung von **9b** und **9c**

Tabelle 1.3.2.1 zeigt ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **9b**, **9c** und des Edukts im Vergleich. Wegen der geringen Ausbeute konnte **9b** nicht vollständig und **9c** nur NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

**Tabelle 1.3.2.1:** Ausgewählte NMR-Parameter von **9b**, **c** und des Edukts **16** (in CDCl<sub>3</sub>). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

	<b>9b</b>	<b>9c</b>	( <sup>t</sup> BuNH) <sub>2</sub> CuCl ( <b>16</b> )
<sup>1</sup> H-NMR			
Ph	7.79 ( <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 7.3) 7.26 ( <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 7.3)	7.51-7.37	
CH <sub>3</sub>	1.54	1.52	1.43
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR			
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	53.16	53.16	52.91
CH <sub>3</sub>	31.61	31.61	28.84

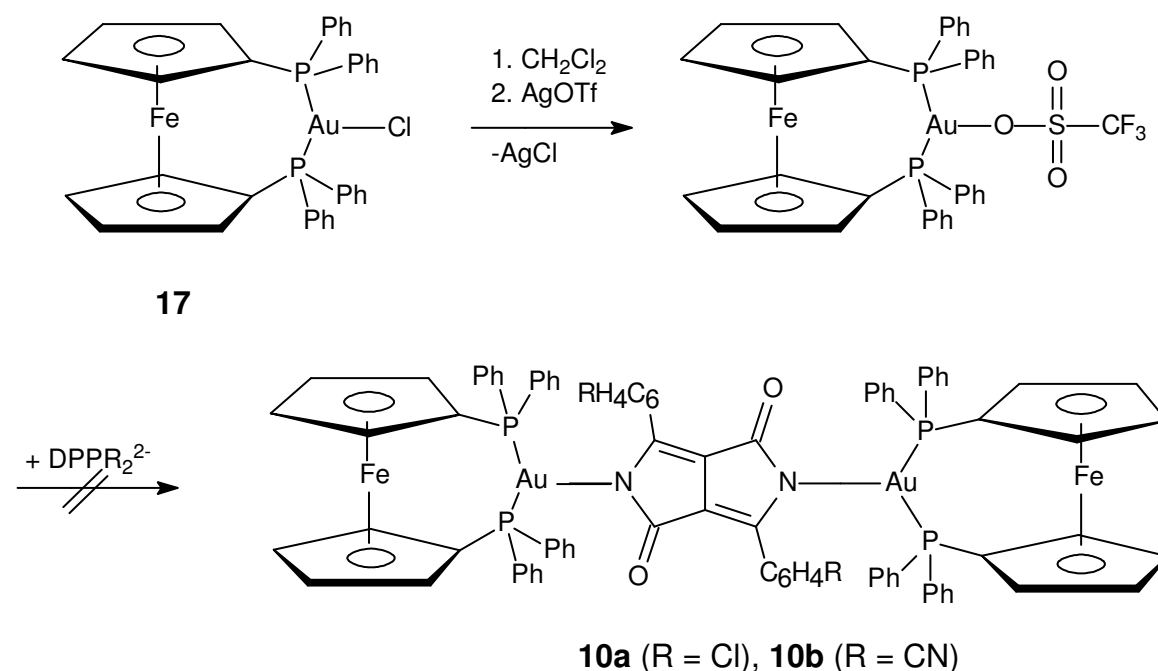
Bei beiden Komplexen kommt es im Vergleich zum Edukt sowohl im <sup>1</sup>H-NMR- als auch im <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zu Tieffeldverschiebungen. Bei **9b** sieht man im Bereich der aromatischen Protonen zwei Dubletts bei δ = 7.29 und 7.26 ppm, die für *para*-substituierte Phenyle typische Kopplungskonstanten von 7.3 Hz haben.

Im FAB<sup>+</sup>-Spektrum von **9b** registriert man den M<sup>+</sup>-Peak bei *m/z* = 1042, des weiteren Signale bei *m/z* = 691 nach Abspaltung eines Goldfragments, bei *m/z* = 633 und *m/z* = 576 für die Abspaltung von je einem <sup>t</sup>Butyl-Rest und für das freie Goldfragment bei *m/z* = 353.

### 1.3.3 Darstellung von 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-gold(I)-Komplexen

1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-gold(I)chlorid wurde wegen seines sterisch anspruchsvollen Baus und der deswegen guten Abschirmung von Gold eingesetzt. Für die Umsetzungen von DPP-Farbstoffen mit 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-gold(I)chlorid musste die allgemeine Synthese (s. Schema 1.3.1) der Gold(I)-Komplexe variiert werden, da mit Chlorid als einfache Abgangsgruppe keine

Umsetzung zu beobachten war. Beim Versuch der Darstellung von **10a** über die allgemeine Synthese erhält man lediglich Kristalle des Edukts **17** in polymerer Form (s. Kap. 1.3.3.1). In Schema 1.3.3.1 ist die modifizierte Reaktion unter Aktivierung des Gold(I)-Komplexes durch Silber(I)triflat dargestellt.

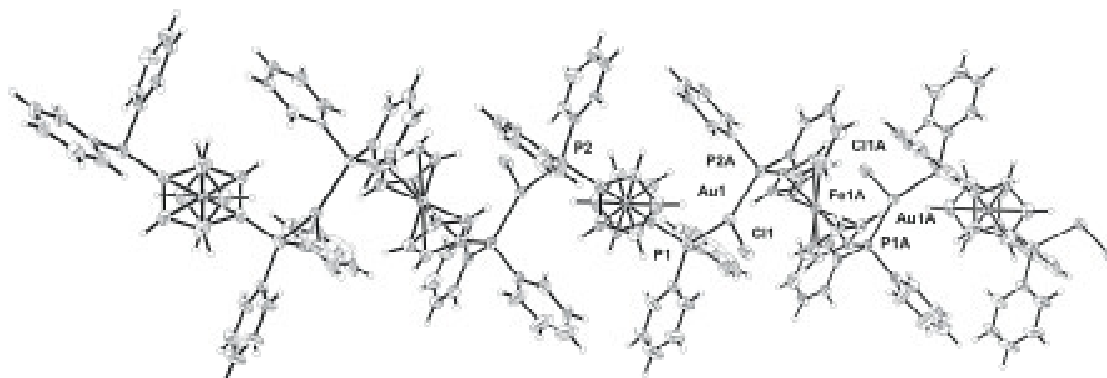


**Schema 1.3.3.1:** Versuchte Darstellung von **10a** und **10b**.

Trotz einer deutlichen Farbänderung der erhaltenen Produkte im Gegensatz zu den freien Pigmenten konnten diese spektroskopisch nicht eindeutig als **10a**, **b** identifiziert werden.

### 1.3.3.1 Molekülstruktur von **17**

In Abbildung 1.4.3.1 sind Molekülmodell und Nummerierungsschema von  $[\text{AuCl}(\mu\text{-dppf})]_n \times n$  Hexan (**17**) dargestellt. *L.-T. Pang et al.*<sup>[19]</sup> gelang 1994 die Darstellung der Kristalle von **17** mit  $n$  Molekülen Dichlormethan im Kristallverbund. Durch die neuen eingebauten Lösemittelmoleküle ändern sich die Bindungslängen und -winkel in der Polymerkette.



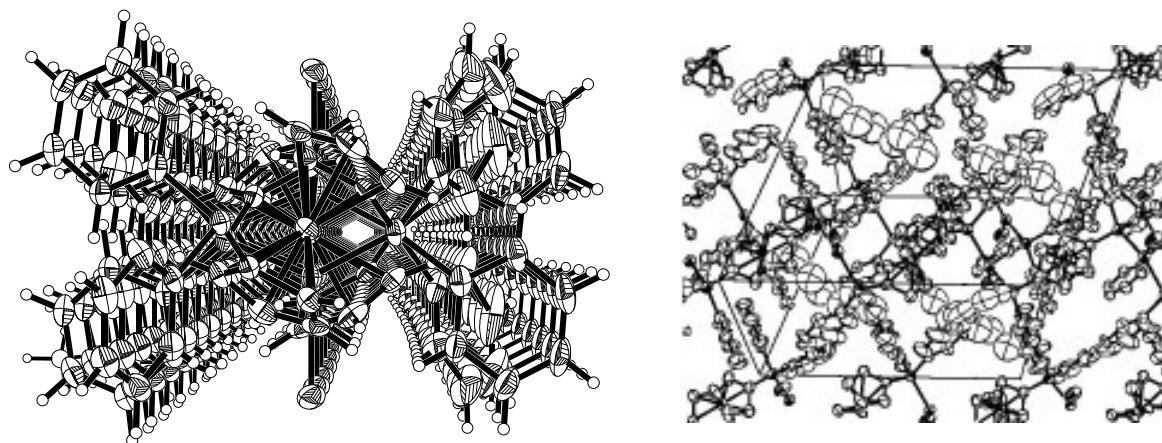
**Abbildung 1.3.3.1:** Seitenansicht der Molekülstruktur von **17** als Ausschnitt des Polymers. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Au(1)-Cl(1) 2.548(3), Au(1)-P(1) 2.315(3), Fe(1)-P(1) 3.394, Fe(1)-P(2) 3.370, Au(1)-Au(1A) 8.302, Fe(1)-Fe(1A) 8.083, P(1)-Au(1)-P(2A) 136.9, Cl(1)-Au(1)-P(1) 112.2, P(1)-Au(1)-P(2) 178.6, Fe(1)-P(1)-Au(1) 91.0.

Verbindung **17** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und die einzelnen dppf-Fragmente sind über Gold-Brücken verknüpft (Abb. 1.3.3.2).



**Abbildung 1.3.3.2:** Ausschnitt aus der Polymerkette von **17** mit jeweils abwechselnden P-Au(Cl)-P-Brücken nach oben und unten.

Die Verdrehung der Phosphan-substituierten Cyclopentadienyl-Ringe einer Ferrocen-Einheit um  $113^\circ$  gegeneinander fördert den Aufbau der polymeren Kette und verhindert intramolekulare Au-Au-Wechselwirkungen (Au(1)-Au(1A) 8.302 Å). Der große Abstand der Gold-Atome (Au-Au 11.060 Å) zwischen den Ketten beweist ebenfalls das Fehlen jeglicher Au-Au-Wechselwirkungen. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zu den bei dimeren und oligomeren Gold(I)-Verbindungen oft gefundenen Au-Au-Kontakten und dadurch dokumentierten relativistischen Effekten.



**Abbildung 1.3.3.3:** Frontansicht (links) und Kristallgitter (rechts) der Molekülstruktur von **17**.

Während Eisen und die beiden Phosphoratome des entsprechenden dppf's nahe zu in einer Linie liegen, sind die Winkel P(1)-Au(1)-P(2A) und Fe(1)-P(1)-Au(1)  $137^\circ$  und  $91.0^\circ$ .

Im Gegensatz zu der bereits beschriebenen Struktur<sup>[20]</sup> verlängern sich im vorliegenden Fall die Gold-Gold-Abstände um  $2 \text{ \AA}$  und verringert sich der Torsionswinkel der Cyclopentadienyl-Ringe um  $40^\circ$ . Mit  $137^\circ$  ist der Winkel P(1)-Au(1)-P(2A) um ca.  $20^\circ$  kleiner und liegt im Bereich des Winkels von  $\text{ClAu}(\text{PPh}_3)_2$  ( $132^\circ$ ). Die Au(1)-Cl(1)-Bindung von **17** ist mit  $2.548 \text{ \AA}$  ebenfalls so groß wie die in  $\text{ClAu}(\text{PPh}_3)_2$  ( $2.50 \text{ \AA}$ ) und somit stärker als die im Polymer mit Dichlormethan<sup>[19]</sup>.

### 1.3.3.2 Spektroskopische Charakterisierung von **17**

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet man ein Multiplett bei 7.46-7.31 ppm für die Diphenylphosphan-Liganden und zwei Singulets bei 4.53 und 4.18 ppm für die beiden Cyclopentadienyl-Reste.

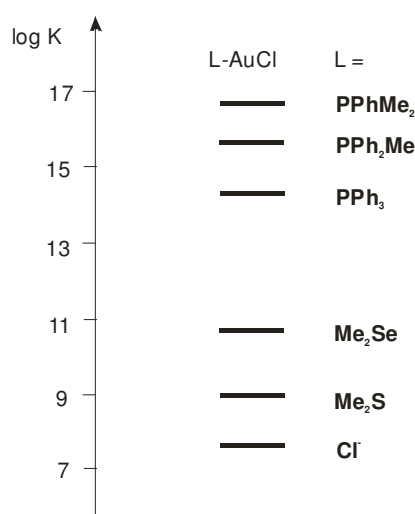
Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 27.03 ppm für den  $\text{PPh}_2$ -Rest.

Im Massenspektrum von **17** kann man trotz der polymeren Struktur nur jeweils einen Peak bei  $m/z = 751$  für  $\text{Au}(\text{dppf})$ , bei  $m/z = 554$  für dppf und bei  $m/z = 186$  für den Ferrocen-Rest beobachten.

Das Absorptionsspektrum von **17** zeigt keine signifikanten Banden. Die Verbindung **17** weist keine Fluoreszenz auf.

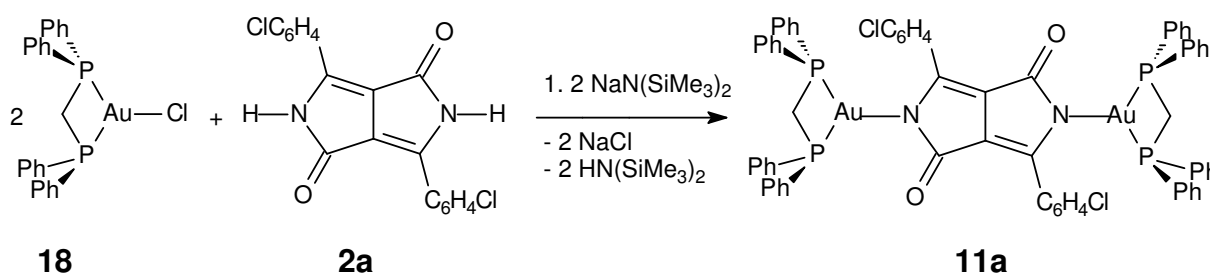
### 1.3.4 Darstellung von Bis(diphenylphosphino)methan-Gold(I)-Komplexen

Die von *R. Roulet*<sup>[21]</sup> gemessenen Stabilitätskonstanten (Abb. 1.3.4.1) von LAuCl, zeigen, dass Phenylphosphan-Liganden stets einen stabileren Komplex bilden als Dimethylsulfid ( $K = 8.7 \cdot 10^8$ , vgl. Kap. 1.3.5).



**Abbildung 1.3.4.1:** Stabilitätskonstanten  $K = [\text{LAuCl}]/[\text{AuCl}][\text{L}]$  in Acetonitril bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  (Referenz:  $\text{ClAuCNMe}$ )<sup>[21]</sup>.

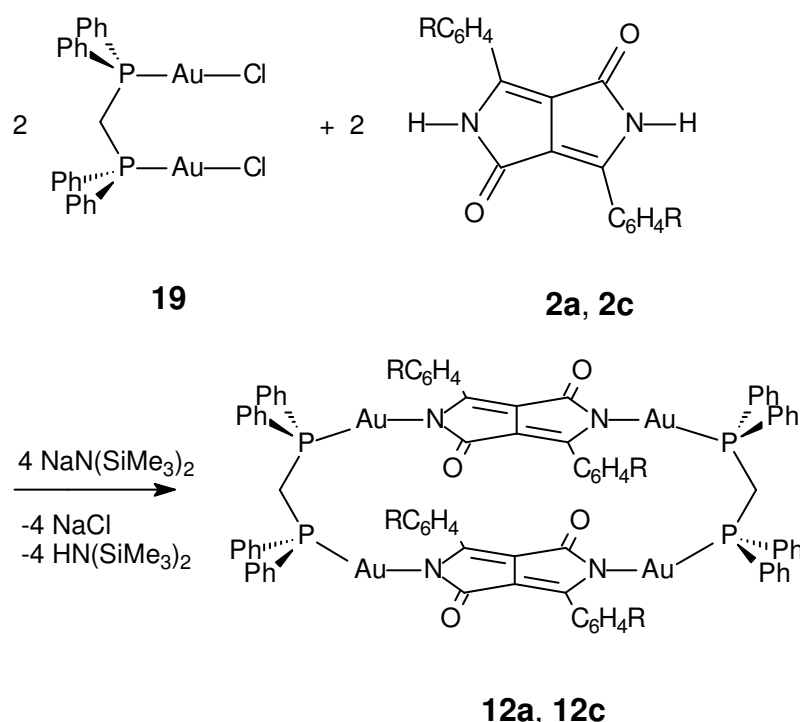
Da der Ligand Diphenylphosphinomethan eine hohe Stabilitätskonstante besitzt, wurde nun versucht, den entsprechenden Gold(I)-Komplex mit  $\text{DPPCl}_2$  umzusetzen (s. Schema 1.3.4.1). Dabei erhält man den schwerlöslichen, weinroten Feststoff **11a** in guter Ausbeute. In Lösung beobachtet man schwache rosa Fluoreszenz (s. Kap. 1.3.4.1).



**Schema 1.3.4.1:** Darstellung von **11a**.

Durch den Einsatz eines Liganden mit zwei Koordinationsstellen könnte es zur Vernetzung der Farbstoffmoleküle (s. Schema 1.3.4.2) kommen. In diesem Fall wurde ebenfalls Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) gewählt, welches nach der Synthese von *M.-C. Brandys*<sup>[22]</sup> zu Bis(diphenylphosphino)methan-bis-[gold(I)chlorid] (**19**) umgesetzt wurde.

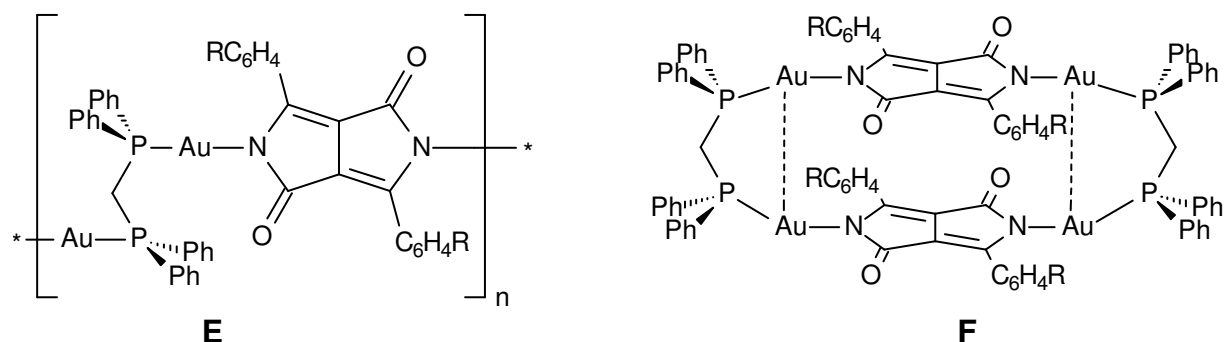
Ausgehend von Verbindung **19** erfolgten komplexchemische Umsetzungen mit den DPP-Farbstoffen **2a, c**.



**Schema 1.3.4.2:** Darstellung von verbrückten Gold-DPP-Komplexen (R = Cl für **a**, R = H für **c**).

Im Gegensatz zur bisherigen Synthese von Gold(I)-Komplexen wurde hier das Filtrat nach spektroskopischen Untersuchungen verworfen und der Filtrerrückstand als Produkt identifiziert. Während **12a** und **12c** jeweils als rote Feststoffe isoliert werden konnten, verhielten sie sich in Lösung unterschiedlich: **12a** zeigte in Aceton eine blutrote Farbe, die von **12c** war orange gefärbt und fluoreszierte auffallend stark trotz geringer Löslichkeit. Dies spiegelt sich auch in den Messungen zur Fluoreszenz wieder (s. Kap. 1.3.4.1).

Weil bei den Umsetzungen stark verdünnte Lösungen der Edukte verwendet wurden, ist die Entstehung von Polymeren eher unwahrscheinlich.



**Abbildung 1.3.4.2:** Mögliches Polymer (**A**) bzw. verbrückter Gold-DPP-Komplex mit  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkungen (**B**).

Abbildung 1.3.4.2 zeigt die mögliche Struktur eines solchen Polymeren (**A**). Rechts sind mögliche Gold-Gold-Wechselwirkungen im dimeren Komplex (**B**) angedeutet, die durch die direkte Nachbarschaft beider  $d^{10}$ -Systeme verursacht werden. Diese Wechselwirkungen können Einfluss auf die Lumineszenz des benachbarten organischen Chromophors haben<sup>[13]</sup>.

#### 1.3.4.1 Spektroskopische Charakterisierung von 11a, 12a und 12c

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindungen beobachtet man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der beiden  $\text{DPPCl}_2$ -Komplexe nicht die zu erwartenden Dubletts für den *para*-substituierten Aromaten (s. Tab. 1.3.4.1). Man sieht lediglich Multipletts, wobei sich bei **12a**, **c** die beiden Multipletts für den aromatischen Rest des Farbstoff-Chromophors und für den des Diphenylphosphino-Restes überlagern. Im Protonen-Spektrum von **11a** ist das Signal der Methylen-Gruppe gegenüber dem des Edukts **18** ( $\delta = 2.89$  ppm) hochfeldverschoben. Bei Verbindung **12a** und **12c** beobachtet man für die Methylen-Gruppe nur eine geringe Hochfeldverschiebung nach 2.80 ppm gegenüber **19**, registriert aber eine  $^2J$ -Kopplung der geminalen Protonen mit 1.8 bzw. 2.0 Hertz.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sieht man jeweils ein Singulett für die Diphenylphosphino-Gruppen, das im Falle von **11a** gegenüber **18** leicht und im Falle von **12a**, **c** gegenüber **19** ( $\delta = 24.88$  ppm) stark ins tiefe Feld verschoben ist.

**Tabelle 1.3.4.1:** Ausgewählte NMR-Parameter von **11a**, **12a** und **12c** im Vergleich. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die Messungen erfolgten in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**11a**) bzw. (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (**12a**, **12c**).

	<b>11a</b>	<b>12a</b>	<b>12c</b>
<sup>1</sup> H-NMR			
Ph	7.58-7.41 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) 7.23-6.94 (PPh <sub>2</sub> )	7.64-7.05	7.69-7.01
CH <sub>2</sub>	2.15	2.80 ( <sup>2</sup> J <sub>H,H</sub> = 1.8)	2.80 ( <sup>2</sup> J <sub>H,H</sub> = 2.0)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR			
PPh <sub>2</sub>	29.10	38.73	37.85

Die IR-Spektren sind einander sehr ähnlich und enthalten nur wenig signifikante Schwingungen. Die *para*-Chlor-Derivate **11a** und **12a** unterscheiden sich vom *para*-Wasserstoff-Derivat lediglich durch eine Bande bei 1012 bzw. 1013 cm<sup>-1</sup>, die der ν(C-Cl)-Schwingung zugeordnet wird.

Dem Phenylphosphan-Liganden lassen sich um 1485 cm<sup>-1</sup> eine ν(C=C)-Schwingung, um 1436 cm<sup>-1</sup> eine ν(P-C<sub>Phenyl</sub>)-Schwingung und um 820 cm<sup>-1</sup> eine ν(C-H)-Deformationsschwingung (out of plane) zuordnen.

Gegenüber den freien Pigmenten (1642 cm<sup>-1</sup> für DPPCl<sub>2</sub>, 1640 cm<sup>-1</sup> für DPP) sind die Carbonyl-Schwingungen des Lactamrings um 31, 33 und 29 cm<sup>-1</sup> zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies spricht für einen gewissen anionischen Charakter, der auch nach der Komplexbildung bestehen bleibt. Die relativ geringe Verschiebung der ν(C=O)-Valenzen deutet auf eine Au-N-Bindung mit geringer negativer Partialladung am DPP-Fragment.

Die Massenspektren von **12a**, **c** zeigen trotz der sehr hohen Massen den jeweiligen Molekülpeak und entsprechende Fragmentpeaks, bei **12a** allerdings den Molekülpeak inklusive eines Lösemittelmoleküls. Dies wird durch die Elementaranalyse bestätigt. Im Gegensatz zum DPP-Komplex **12c** ermöglichen die Chlor-Reste des Chromophors bei der Bildung des Komplexes **12a** den Einbau eines Lösemittelmoleküls in einer Art Käfig.

In Tabelle 1.3.4.2 sind jeweils die intensivsten Absorptions- und Fluoreszenz-Banden von **11a** und **12a**, **c** angegeben. Als Referenz wurde DPP herangezogen, da für DPPCl<sub>2</sub> keine UV/Vis-spektroskopischen Daten veröffentlicht sind.



**Tabelle 1.3.4.2:** UV/Vis-spektroskopische Daten von **11a-12c** (Absorption in  $\text{CHCl}_3$  (**11a**) und Aceton (**12a, c**), Fluoreszenz und  $\Phi$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

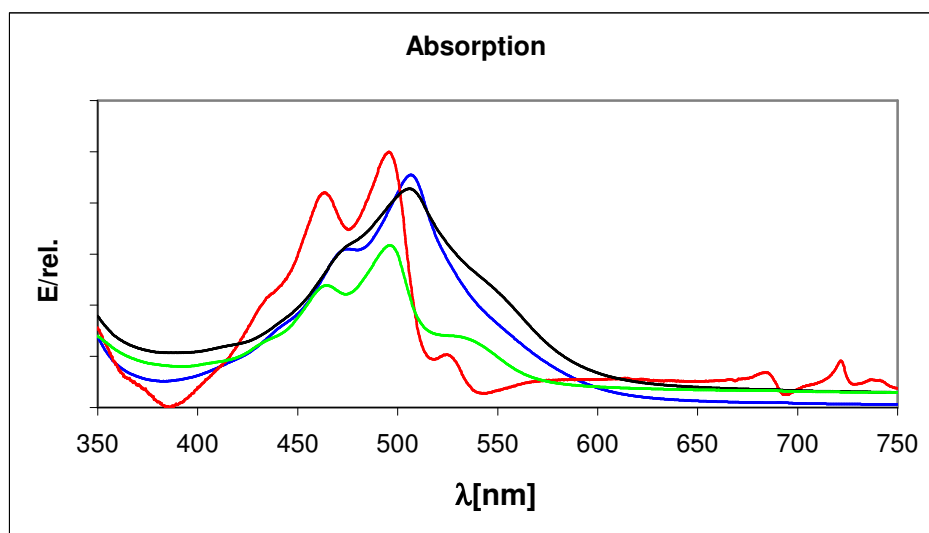
Verbindung	Absorption [nm] <sup>a</sup>	Fluoreszenz [nm] <sup>a</sup>	Stokes-Shift $\Delta\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi$
<b>11a</b>	507	517	382	46 %
<b>12a</b>	508	516	305	58 %
<b>12c</b>	498	508	395	100 %
DPP <b>2c</b>	496	506	398	52 %

<sup>a</sup> Anregung bei 470 nm.

Im Absorptionsspektrum sieht man für die  $\text{DPPCl}_2$ -Komplexe **11a** und **12a** eine geringe bathochrome, bei **12c** hingegen keine Verschiebung. Im Vergleich zu den Gold(I)-Komplexen mit Triarylphosphanen (vgl. Kap. 1.3.1) sind diese Verschiebungen allerdings äußerst gering.

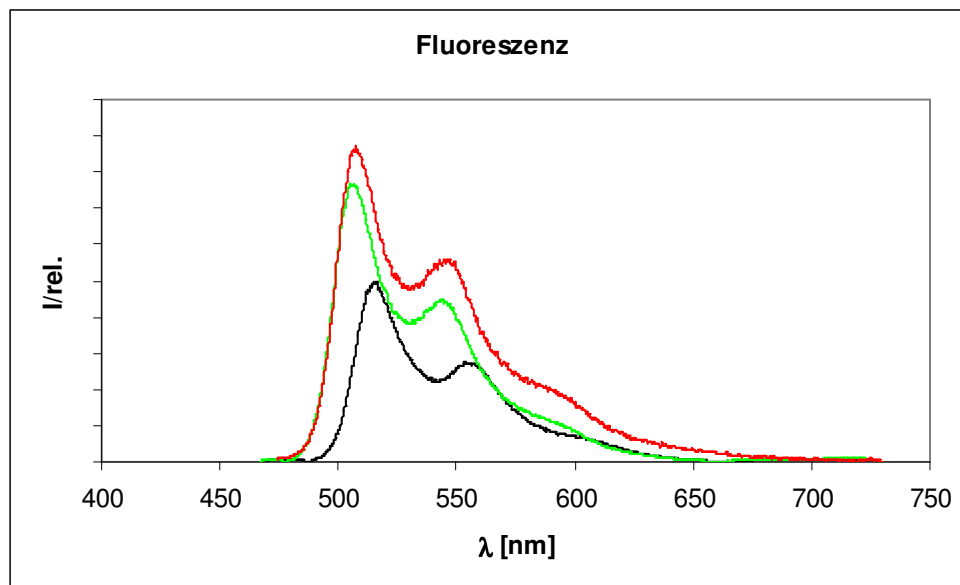
In den Emissionsspektren von **11a-12c** beobachtet man eine geringe hypsochrome Verschiebung für **11a** und **12a**, bei **12c** analog zum Absorptionsspektrum keine. Durch die Metallierung kommt es sowohl in den Absorptions- als auch in den Emissionsspektren zu einem Verlust der Spektrenstrukturierung.

Abbildung 1.3.4.3 zeigt die Absorptionsspektren im Vergleich mit DPP. Bei **11a** und **12a** sieht man eine Schulter bei 507 bzw. 508 nm mit geringer Intensität. Das Spektrum des DPP-Komplexes **12c** ist in der Intensität mit dem von DPP vergleichbar, jedoch leicht hypsochrom verschoben.



**Abb. 1.3.4.3:** Absorptionsspektren von **11a** (---), **12a** (---), **12c** (---) und DPP (---).

In den Emissionsspektren von **12a**, **c** (Abbildung 1.3.4.4) beobachtet man eine zur Absorption spiegelverkehrte und längerwellige Emissionsbande. Die Komplexe zeigen alle ein mit DPP vergleichbares Spektrum.



**Abb. 1.3.4.4:** Emissionsspektren von von **12a** (---), **12c** (---) und DPP (---) (für **11a** stehen keine elektronischen Daten zur Verfügung).

Der Stokes-Shift der Komplexe liegen mit ca.  $380\text{ cm}^{-1}$  im Bereich des freien Pigments **2c**.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind jedoch sehr unterschiedlich. Während Verbindung **11a** mit 46 % unter DPP liegt, zeigt **12a** mit 58 % eine etwas höhere Fluoreszenzquantenausbeute. **12c** weist trotz seiner schlechten Löslichkeit mit 100 % den höchsten Wert dieser Gruppe auf, was sich schon während der Darstellung optisch durch die stark fluoreszierende Lösung angedeutet hat.

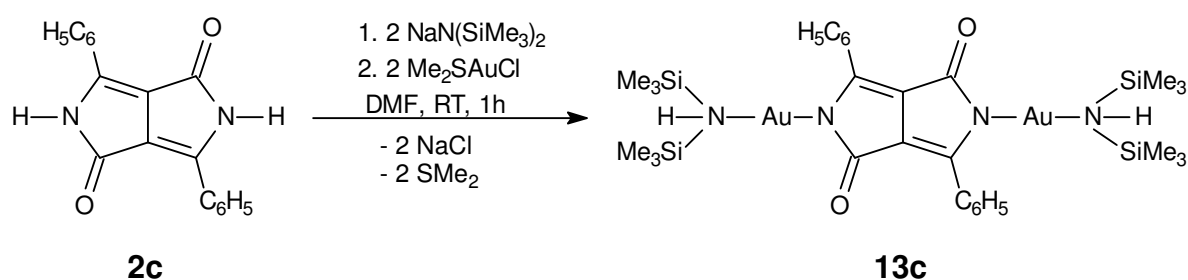
### 1.3.5 Darstellung von Dimethylsulfid-Gold(I)-Komplexen

Von der Umsetzung der Gold(I)-Komplexe mit einem Dimethylsulfid-Rest anstelle eines Triarylphosphan-Liganden und DPP-Farbstoffen erwartet man ebenfalls gute Ergebnisse, vor allem wegen des geringeren sterischen Anspruchs der Methylgruppen.

Obwohl es bei den komplexchemischen Umsetzungen von **2a**, **c** mit Dimethylsulfidgold(I)chlorid zu einer Farbänderung (im Falle von **2a** von rot nach

gelb, im Falle von **2c** von rot nach dunkelrot) kommt, sind die gewünschten Produkte **13a** und **13c** nicht entstanden. Die schließlich isolierten Farbstoffe enthielten keinen Schwefel. Weil im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum chemische Verschiebungen für Methylgruppen beobachtet werden, wird angenommen, dass Dimethylsulfidgold(I)chlorid mit dem durch die Deprotonierung der Farbstoffe **2a**, **c** entstandenen  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  reagiert hat. Der Dimethylsulfid-Rest wird durch  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  substituiert und  $\text{NaCl}$  durch Reaktion mit den Dinatriumsalzen **3a**, **c** abgespalten.

Für Verbindung **13c** kann auf Basis der Elementaranalyse folgender Reaktionsweg vorgeschlagen werden:

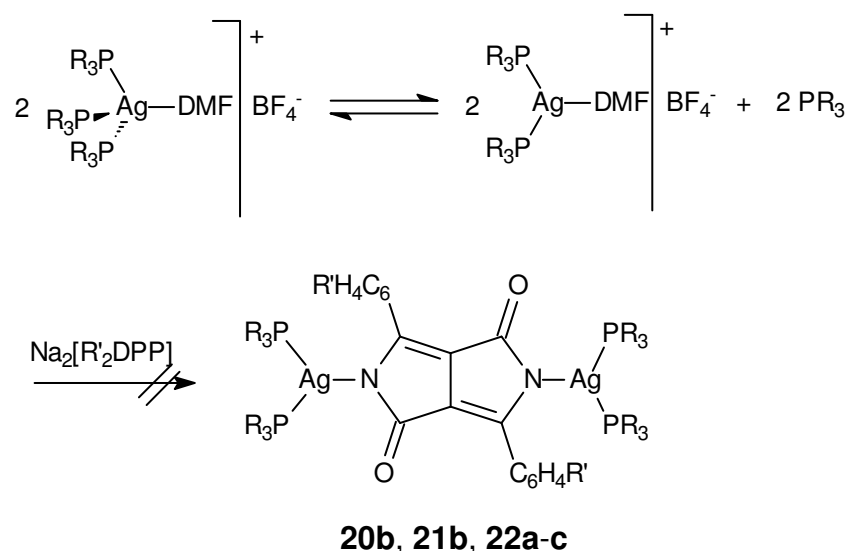


**Schema 1.3.5.1:** Möglicher Reaktionsweg der Darstellung von **13c**.

In der Massenspektroskopie findet sich kein Molekülpeak für obigen Vorschlag, jedoch ein passendes Fragmentierungsmuster. Für eine endgültige Klärung der Struktur könnte eine Röntgenstrukturanalyse beitragen, es ist jedoch nicht gelungen, Einkristalle der Verbindung **13c** zu erhalten. Dies könnte auch helfen, um Aussagen über das unterschiedliche Reaktionsverhalten von  $\text{DPPCl}_2$  und DPP mit  $\text{Me}_2\text{SAuCl}$  zu treffen, da für **13c** vergleichbare Massenberechnungen zu keinem Ergebnis geführt haben.

### 1.4 DPP-Farbstoff-Komplexe von Silber(I) 20b-22c

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten  $\text{AgBF}_4$  mit sechs Äquivalenten  $\text{PR}_3$  und den Farbstoff-Dinatriumsalzen **3a-c** sollte gemäß Schema 1.4.1 zu den entsprechenden Silber(I)-Komplexen führen.



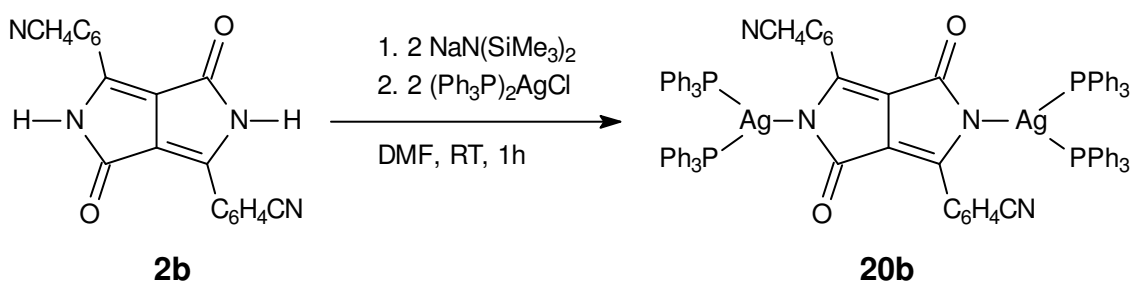
**Schema 1.4.1:** Möglicher Bildungsmechanismus der Silber(I)-Komplexe ( $\text{R} = \text{Ph}$ , p-tol, Et;  $\text{R}' = \text{Cl}$  (**a**), CN (**b**), H (**c**)).

**Tabelle 1.4.1:** Übersicht der Silber(I)-Farbstoffkomplexe.

R	R'	Komplex
Ph	CN	<b>20b</b>
(p-tol)	CN	<b>21b</b>
Et	Cl	<b>22a</b>
	CN	<b>22b</b>
	H	<b>22c</b>

Dieser Reaktionsweg führte jedoch nicht zu den gewünschten Produkten. Im Falle von **20b**, **21b** und **22c** entstehen schwarze Niederschläge, was auf eine Zersetzung der Silber(I)-Komplexe durch mögliche Lichteinwirkung hinweist, obwohl unter Lichtausschluss gearbeitet wurde. Bei der Synthese von **22a** und **22b** erhält man farbige Komplexe, die NMR-spektroskopisch jedoch nur als die Pigmente **2a** und **2b** identifiziert werden können.

Für den Komplex **20b** wurde die Synthese wie in Schema 1.4.2 modifiziert.



**Schema 1.4.2:** Synthese von **20b**.

Der blaue Feststoff **20b** löst sich in DMSO ohne sichtbare Fluoreszenz (vgl. Kap. 1.4.1). Die Verbindung ist unlöslich in halogenierten (z. B.  $\text{CHCl}_3$ ) und in unpolaren Lösungsmitteln (z. B. Hexan). Im Gegensatz zu seiner Lösung ist der Feststoff **20b** kaum luft- oder lichtempfindlich.

#### 1.4.1 Spektroskopische Charakterisierung von **20b**

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **20b** registriert man lediglich ein Multiplett bei 7.53-7.40 ppm. Die Aryl-Protonen des *para*-substituierten Phenyl-Restes des Chromophors werden von Phenylsignalen des Phosphanrestes vollständig überdeckt.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet man eine breite Resonanz bei 8.70 ppm, die wahrscheinlich durch Austauschprozesse der Phosphanliganden bei RT zustande kommt. Eigentlich sollte man bei Silber(I)-Komplexen (Spin  $\frac{1}{2}$ ) zwei Dubletts ( $^1J_{\text{Ag,P}}$ ) für  $\text{Ag}^{107}$  und  $\text{Ag}^{109}$  beobachten, was bisher jedoch nur bei Tieftemperatur-Experimenten<sup>[13]</sup> beobachtet wurde.

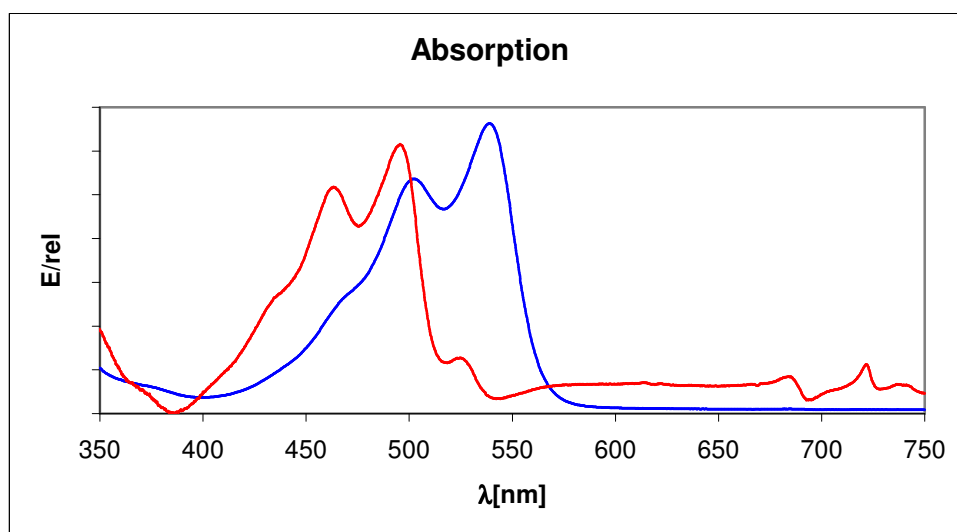
Das IR-Spektrum von **20b** zeigt die signifikante  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingung bei  $2230 \text{ cm}^{-1}$ . Dem Phosphanliganden lassen sich die beiden Banden bei  $745$  und  $694 \text{ cm}^{-1}$  für eine  $\gamma(\text{C-H})$ -Schwingung („out of plane“) sowie bei  $1480 \text{ cm}^{-1}$  eine  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung und bei  $1434 \text{ cm}^{-1}$  eine  $\nu(\text{P-C}_{\text{Aryl}})$ -Schwingung zuordnen.

Die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung bei  $1597 \text{ cm}^{-1}$  des Lactamrings in **20b** ist gegenüber der des freien Pigments **2b** ( $1646 \text{ cm}^{-1}$ ) um  $49 \text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies spricht für einen gewissen Anionencharakter, der sich in der blauen Farbe von **20b** widerspiegelt. Die Verbindung **20b** unterscheidet sich farblich kaum vom

Dinatriumsalz **3b** (tiefblau), was auf ähnliche Bindungsverhältnisse schließen lässt. Die große Verschiebung deutet auf eine besonders polare Ag-N-Bindung mit ausgeprägtem ionischen Charakter.

Im Massenspektrum der Verbindung **20b** beobachtet man bei  $m/z = 1659$  einen Peak für  $M^+ \times \text{Aceton}$  und bei  $m/z = 631$  einen Peak für  $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2$ . Das fehlende Fragmentierungsmuster und die stark abweichende Elementaranalyse deuten auf ein zusätzliches Nebenprodukt, was  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch jedoch nicht belegt werden kann.

In Abbildung 1.4.1.1 sieht man das Absorptionsspektrum von **20b** im Vergleich mit DPP (**2c**). Das Maximum liegt bei 539 nm. Die Spektrenstrukturierung bleibt nach der Metallierung erhalten, jedoch beobachtet man eine starke bathochrome Verschiebung um 43 nm.



**Abb. 1.4.1.1:** Absorptionsspektrum von **20b** (---) und **2c** (---). Anregung bei 470 nm, gemessen in DMSO (**20b**) bzw.  $\text{CHCl}_3$  (**2c**).

Im Emissionsspektrum von **20b** (keine elektronischen Daten vorhanden) geht die Spektrenstrukturierung verloren und man sieht nur eine breite Bande mit einem Maximum bei 567 nm. Im Vergleich zu DPP liegt ebenfalls eine bathochrome Verschiebung um 61 nm vor.

Der Stokes-Shift von **20b** ist gegenüber dem des freien Pigments **2c** ( $398 \text{ cm}^{-1}$ ) mit  $916 \text{ cm}^{-1}$  etwa doppelt so groß.

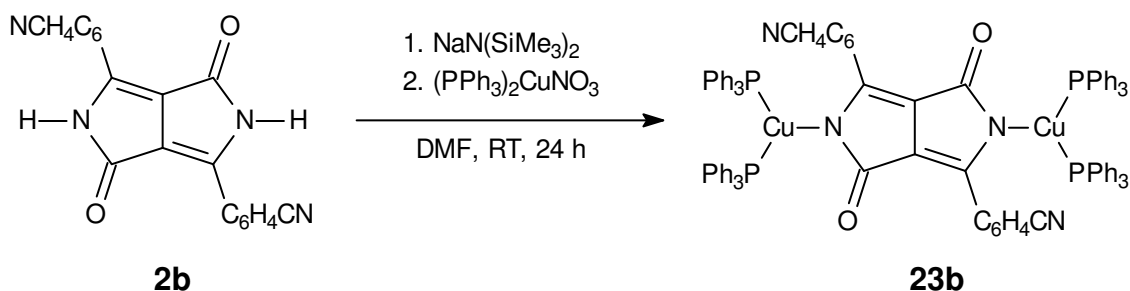
---

Die Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindung **20b** ließ sich nicht bestimmen, da kein Standard für DMSO bzw. DMF vorhanden ist.

Für eine genaue Strukturaufklärung der Verbindung **20b** ist eine Röntgenstrukturanalyse nötig, es konnten bis jetzt aber noch keine geeigneten Kristalle erhalten werden.

## 1.5 DPP-Farbstoff-Komplex von Kupfer(I) **23b**

Entsprechend den von *M. Limmert*<sup>[13]</sup> dargestellten Kupfer(I)-Komplexen mit  $\text{DPPCl}_2$  (**2a**) und DPP (**2c**) wurde nun versucht, diese Verbindungsklasse zu komplettieren. In Schema 1.5.1 ist die Synthese von **23b** dargestellt.



**Schema 1.5.1:** Synthese von **23b**.

Versuche, einen Tri(*p*-tolyl)-phosphan-Liganden durch die Umsetzung von  $\text{CuCl}$  mit drei Äquivalenten  $\text{P}(\text{p-tol})_3$  am Kupfer einzuführen, ergaben nicht die entsprechenden Farbstoff-Komplexe.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch konnte nur die Entstehung von  $\text{ClCu}\{\text{P}(\text{p-tol})_3\}_3$  nachgewiesen werden.

Aufgrund dessen wurde versucht, das entsprechende Bis(tri(*p*-tolyl))kupfer(I)nitrat darzustellen<sup>[22]</sup>. Bei der Reduktion von Kupfer(II)nitrat mit  $\text{P}(\text{p-tol})_3$  entsteht jedoch nicht zweifelsfrei das gewünschte Produkt  $\{(\text{p-tol})_3\text{P}\}_2\text{CuNO}_3$ . Das durch Massenspektroskopie bestätigte  $\{(\text{p-tol})_3\text{P}\}_2\text{Cu}^+$ -Kation konnte durch die Elementaranalyse nicht mit dem erwarteten Produkt  $\{(\text{p-tol})_3\text{P}\}_2\text{CuNO}_3$  in Verbindung gebracht werden. Komplexchemische Umsetzungen führten deshalb zu keinen Ergebnissen.

Mit ebenfalls zwei Triphenylphosphan-Liganden am Kupfer ist die tiefblaue Verbindung **23b** dem Silber(I)-Komplex **20b** sehr ähnlich. Der Kupfer(I)-Komplex **23b** lässt sich gut in polaren Lösungsmitteln lösen und ist als Feststoff relativ unempfindlich gegenüber Luft und Licht.



### 1.5.1 Spektroskopische Charakterisierung von **23b**

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet man zwei Multipletts bei 7.64-7.46 und 7.42-7.22 ppm für die Phenyl-Protonen des Chromophors und die der Triphenylphosphan-Liganden am Kupfer(I).

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei 133.77 ppm mit einer  $^2J_{\text{C,P}}$ -Kopplung von 14.6 Hz für das *ortho*-C-Atom des Triphenylphosphan-Liganden. Diesem sind auch das Singulett bei 130.08 ppm für das *para*-C-Atom und ein weiteres Dublett bei 128.82 ppm ( $^3J_{\text{C,P}} = 6.2$  Hz) für das *meta*-C-Atom zuzuordnen. Für die Phenyl-Reste des Chromophors beobachtet man jeweils ein Singulett bei 132.92 (o-C), 131.91 (p-C) und 128.64 ppm (m-C).

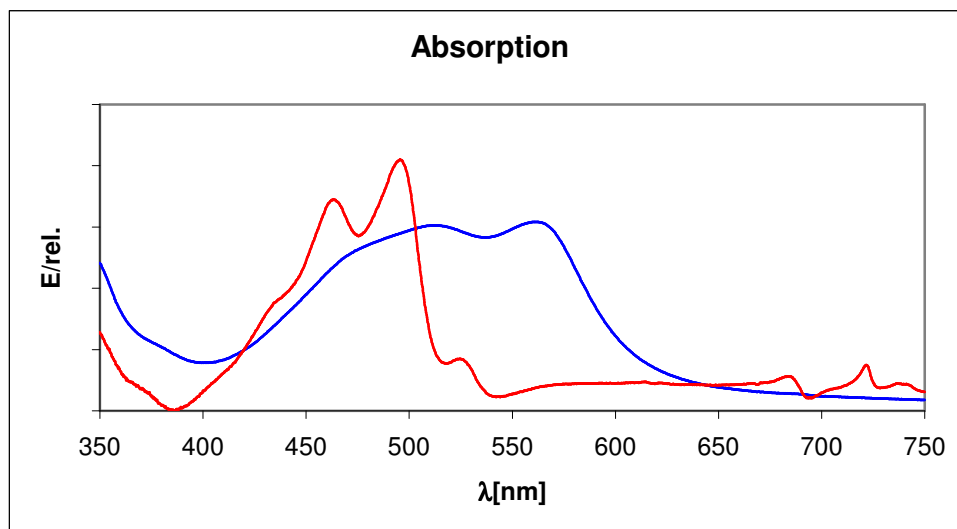
Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **23b** sieht man eine breite Resonanz (ähnlich der Silber(I)-Verbindung **20b**) bei  $-3.19$  ppm für den Triphenylphosphan-Liganden. Im Gegensatz zum Edukt  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuNO}_3$  (0.3 ppm) ist diese ins hohe Feld verschoben.

Das IR-Spektrum von **23b** deutet auf ähnliche Bindungsverhältnisse wie bei **20b**. Die Verschiebung der  $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung um  $47\text{ cm}^{-1}$  auf  $1598\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenlängen gegenüber  $\text{DPP}(\text{CN})_2$  (**2b**) ( $1646\text{ cm}^{-1}$ ) lässt ebenfalls auf eine sehr polare ionische Cu-N-Bindung schließen. Auch farblich ist der tiefblaue Komplex dem Dinatriumsalz **3b** sehr ähnlich.

Die charakteristische  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingung liegt bei  $2220\text{ cm}^{-1}$ . Dem Phosphanliganden lassen sich bei  $1457\text{ cm}^{-1}$  eine  $\nu(\text{C=C})$ -Schwingung und bei  $1434\text{ cm}^{-1}$  eine  $\nu(\text{P-C}_{\text{Aryl}})$ -Schwingung sowie die beiden Banden bei  $742$  und  $694\text{ cm}^{-1}$  für eine  $\gamma(\text{C-H})$ -Schwingung („out of plane“) zuordnen.

Im Massen-Spektrum sieht man einen Peak bei  $m/z = 1020$  für  $\text{M}^+ - \text{PPh}_3 / -3\text{Ph}$ , bei  $m/z = 401$  einen für  $\text{M}^+ - \text{Cu}(\text{PPh}_3)_2 / -2\text{PPh}_3$  und bei  $m/z = 262$  für  $\text{PPh}_3$ . Trotz des fehlenden typischen Fragmentierungsmusters kann Verbindung **23b** anhand der Elementaranalyse identifiziert werden.

Der Kupfer(I)-Komplex **23b** zeigt im Absorptionsspektrum sein Maximum bei 561 nm. Im Vergleich zum freien Pigment DPP (**2c**) (s. Abb. 1.5.1.1) ist es um 65 nm bathochrom verschoben. Durch die Metallierung mit Kupfer kommt es hier zu einem erheblichen Verlust der Spektrenstrukturierung und man beobachtet lediglich zwei breite Schultern.



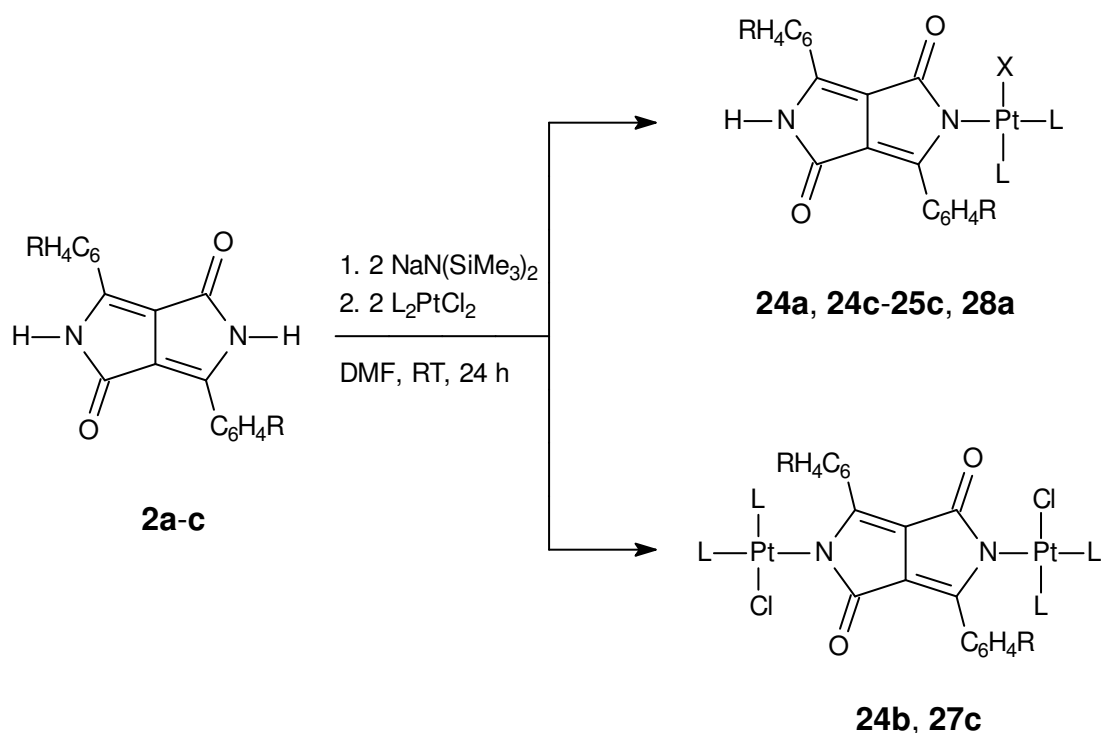
**Abb. 1.5.1.1:** Absorptionsspektrum von **23b** (---) und **2c** (---). Anregung bei 470 nm, gemessen in  $\text{CHCl}_3$ .

Bei Verbindung **23b** konnte weder eine Fluoreszenz beobachtet noch die Fluoreszenzquantenausbeute gemessen werden. Deshalb können keine Aussagen über den Stokes-Shift getroffen werden.

## 1.6 DPP-Farbstoff-Komplexe von Platin(II) 24a-28c

In der Nickeltriade nimmt die Komplexbildungstendenz gegenüber DPP mit der Ordnungszahl zu. Während mit Nickel(II)-Komplexen keine stabilen Verbindungen erzielt werden, erhält man mit Palladium(II)-Komplexen (s. Kap. 1.7) relativ gute Ergebnisse. Die Umsetzung mit Platin(II)-Verbindungen führt sogar zu stabilen Komplexen.

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten  $L_2PtCl_2$  (s. Tab. 1.6.1) mit den entsprechenden Farbstoffen **2a-c** führt in fast allen Fällen zur Bildung der monometallierten Farbstoff-Komplexe (Schema 1.6.1). Lediglich die Umsetzungen von **2b**, **c** und  $Cl_2Pt(PPh_3)_2$  liefern die beidseitig substituierten Verbindungen **24b** und **27c** (Schema 1.6.1).



**Schema 1.6.1:** Synthese der Platin(II)-Komplexe **24a-28c** (R = Cl (**a**), CN (**b**), H (**c**); X = Cl,  $\text{DPPCl}_2$ ).

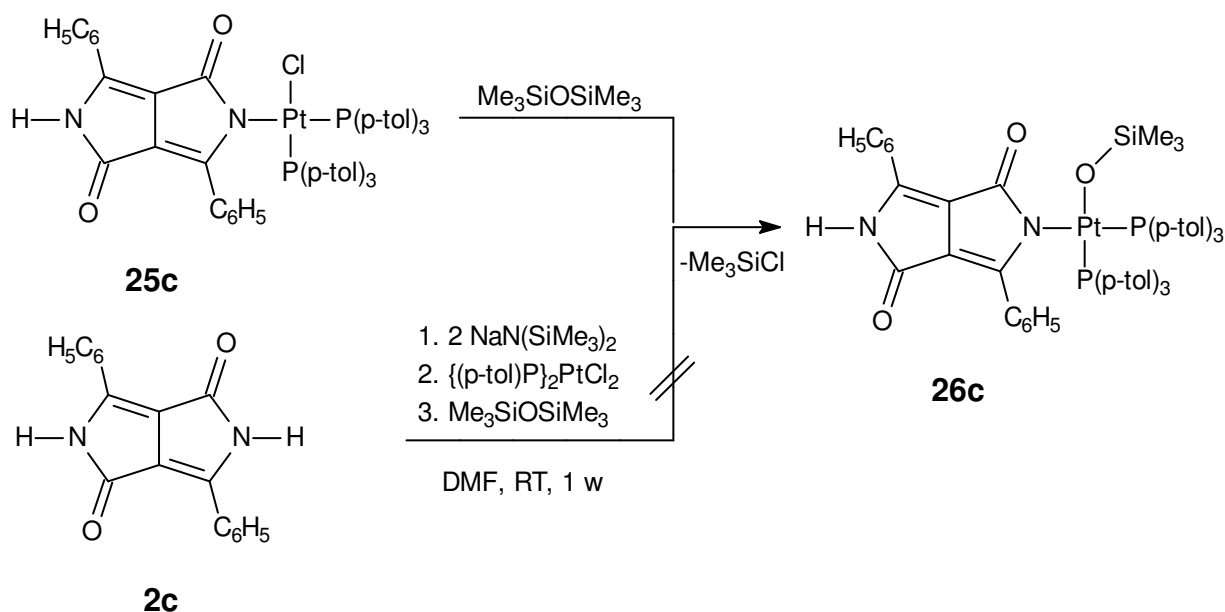
Bei manchen Umsetzungen entstehen neben den monosubstituierten Verbindungen auch die dimetallierten Spezies, wobei der Einsatz von nur einem Äquivalent  $L_2PtCl_2$  die Ergebnisse nicht beeinflusst (vgl. Kap. 1.6.1.4).

**Tabelle 1.6.1:** Übersicht der Platin(II)-Farbstoffkomplexe.

L	R	X	Komplex
PPh <sub>3</sub>	Cl	Cl	<b>24a</b>
	CN	-	<b>24b</b>
	H	Cl	<b>24c</b>
P(p-tol) <sub>3</sub>	Cl	Cl	<b>25a</b>
	CN	Cl	<b>25b</b>
	H	Cl	<b>25c<sup>a</sup></b>
en	H	-	<b>27c<sup>a</sup></b>
PPh <sub>3</sub>	Cl	DPPCl <sub>2</sub>	<b>28a<sup>a</sup></b>

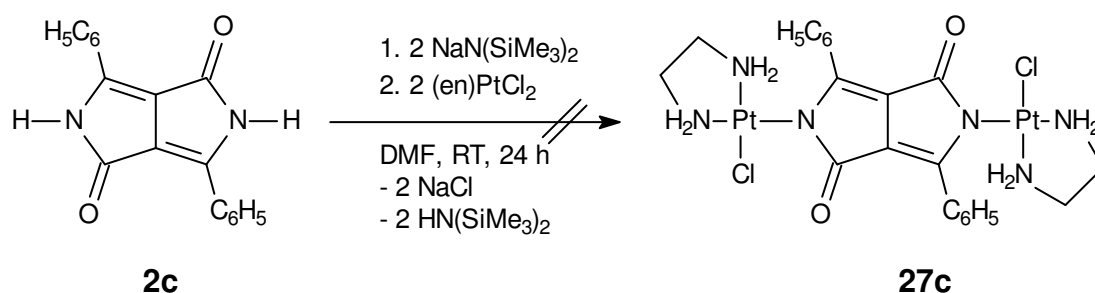
<sup>a</sup> In den Schemata 1.6.2, 1.6.3 und 1.6.4 wird genauer auf die Reaktionen eingegangen.

Beim Versuch, Einkristalle von Verbindung **25c** zu erhalten, entsteht überraschenderweise 3,6-Diphenyl-2-{trimethylsilyloxy-bis(tri(p-tolyl)phosphan)-platin(II)}-5-hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (**26c**). Die Bildung von **26c** aus **25c** kann nur durch dessen Reaktion mit Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub> (aus dem Schliiffett) beim langsamen Auskristallisieren erklärt werden; das dabei entstehende Chlorsilan Me<sub>3</sub>SiCl ist zudem eine gute Abgangsgruppe. Versuche zur Darstellung von Verbindung **26c** durch gezielte Synthese aus **2c** mit Hexamethyldisiloxan (s. Schema 1.6.2) gelangen jedoch nicht.

**Schema 1.6.2:** Darstellung von **26c** aus **25c** und **2c**.

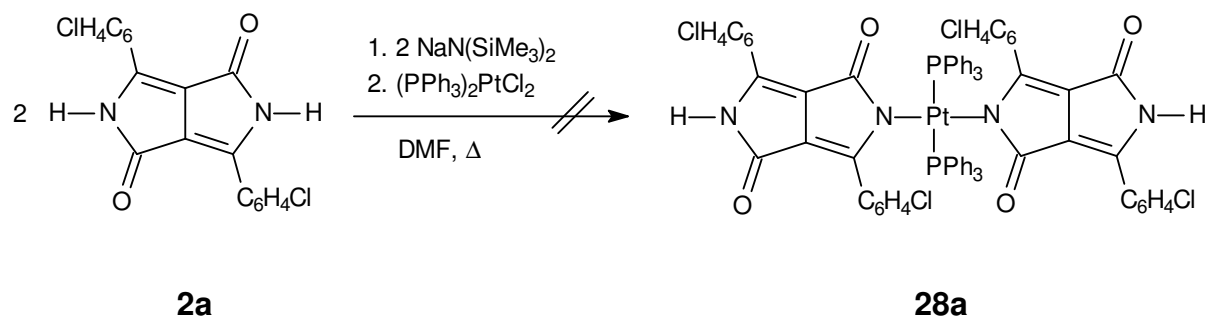
Die Platin(II)-Komplexe **24a-25c** ähneln in ihren Eigenschaften den Gold(I)-Verbindungen **4b-6c**. Sie sind in polaren Lösungsmitteln mäßig löslich und als Feststoff gut haltbar. Sie weisen meistens relativ hohe Fluoreszenzquantenausbeuten auf (vgl. Kap. 1.6.3) und lösen sich mit rosa bis orangefarbener Fluoreszenz.

Bei der Umsetzung von  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{en})$  mit dem Farbstoff **2c** entsteht ein roter Feststoff, der massenspektroskopisch und durch Elementaranalyse nicht als **27c** identifiziert werden kann (s. Schema 1.6.3).



**Schema 1.6.3:** Versuchte Darstellung von **27c**.

Da Platin(II) in  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  zwei Chlorliganden besitzt, wurde nun durch Änderung der Stöchiometrie versucht, diesen Platin(II)-Komplex mit zwei Farbstoff-Molekülen umzusetzen (s. Schema 1.6.4), um eine zweifache N-Pt-N-Verknüpfung zu erreichen (ein Platin(II)-Zentrum mit zwei Farbstoffliganden). Solche Verknüpfungen sind für *cis*- $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  im Falle von Isat- und Phtalimido-Komplexen<sup>[24, 25]</sup> bereits bekannt. Hier wurde  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  mit zwei Äquivalenten **2a** umgesetzt.

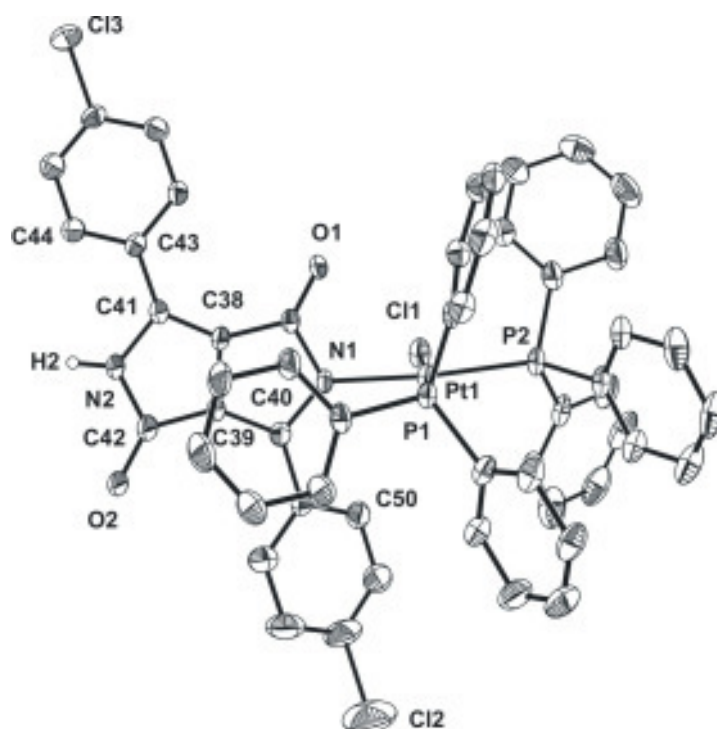


**Schema 1.6.4:** Versuchte Darstellung von **28a**.

Man erhält einen violetten Feststoff, der spektroskopisch jedoch nicht als **28a** identifiziert werden konnte.

### 1.6.1 Molekülstrukturen von **24a**, **25b** und **26c**

In Abbildung 1.6.1.1 ist das Molekülmodell und Nummerierungsschema von 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2-{chloro-bis(triphenylphosphan)platin(II)}-5-hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (**24a**) dargestellt. Auf die Wiedergabe der Wasserstoff-Atome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet. Verbindung **24a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$ . Platin ist vom Stickstoff des Chromophors und seinen Liganden (Cl, 2 PPh<sub>3</sub>) quadratisch planar umgeben (s. Kap. 1.6.2).

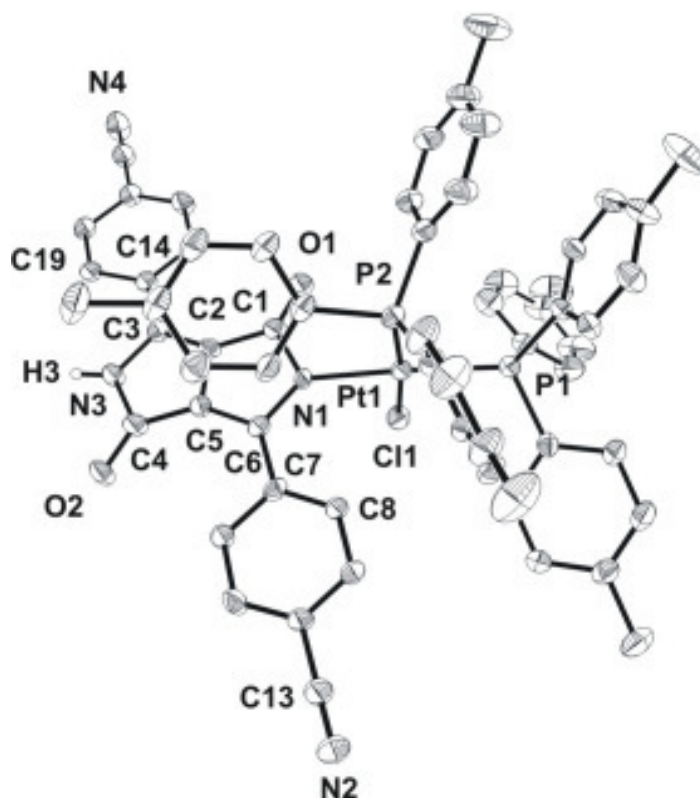


**Abb. 1.6.1.1:** Molekülstruktur von **24a**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]:

Pt-N(1) 2.054(5), Pt-P(1) 2.2464(16), Pt-P(2) 2.2694(16), Pt-Cl(1) 2.3573(17), N(1)-C(37) 1.403(8), N(1)-C(40) 1.375(8), C(40)-C(49) 1.462(9), N(2)-H(2) 0.8800, N(2)-C(41) 1.401(9), N(2)-C(42) 1.392(10), C(41)-C(43) 1.441(9), O(1)-C(37) 1.226(7), O(2)-C(42) 1.241(9), N(1)-Pt-P(1) 90.52(15), N(1)-Pt-P(2) 171.64(15), N(1)-Pt-Cl(1) 86.50(15), P(1)-Pt-P(2) 97.13(6), C(37)-N(1)-Pt 116.6(4), C(40)-N(1)-Pt 133.2(4), O(1)-C(37)-N(1) 122.9(5), N(1)-C(40)-C(49) 122.4(6), C(41)-N(2)-H(2) 123.7, C(42)-N(2)-H(2) 123.7, O(2)-C(42)-N(2) 123.6(7), N(2)-C(41)-C(43) 121.5(6).

Die Phosphan-Liganden sind cisoid angeordnet, wobei sich die Phenylreste der beiden Liganden gegenseitig sterisch nicht behindern und sozusagen verzahnt sind. Das Pentalensystem des Chromophors, der Lactam-Wasserstoff und Platin liegen in einer Ebene. Die *para*-Chlor-Phenyl-Substituenten des Chromophors sind zum Pentalensystem um 33° bzw. 9° und gegeneinander um 61° verdreht.

3,6-Bis-(4-cyanophenyl)-2-{chloro-bis(tri(*p*-tolyl)phosphan)platin(II)}-5-hydropyrrolo-[3,4-*c*]-pyrrol-1,4-dion (**25b**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Das Molekülmodell und Nummerierungsschema sind in Abbildung 1.6.1.2 zusammengefasst. Auf die Wiedergabe der Wasserstoff-Atome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet.



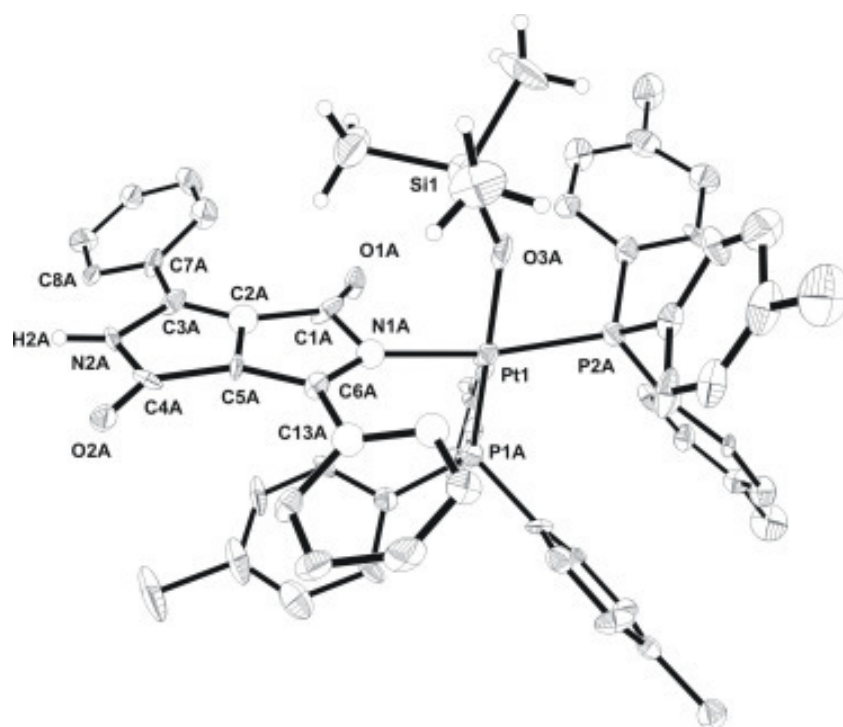
**Abb. 1.6.1.2:** Molekülstruktur von **25b**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]:

Pt-N(1) 2.068(6), Pt-P(1) 2.270(2), Pt-P(2) 2.257(2), Pt-Cl(1) 2.345(3), N(1)-C(1) 1.430(10), N(1)-C(6) 1.367(12), C(6)-C(7) 1.451(10), N(3)-H(3) 0.8794, N(3)-C(3) 1.380(12), N(3)-C(4) 1.392(11), C(3)-C(14) 1.477(10), O(1)-C(1) 1.209(11), O(2)-C(4) 1.235(13), N(1)-Pt-P(1) 172.2(2), N(1)-Pt-P(2) 90.3(2), N(1)-Pt-Cl(1) 84.2(2), P(1)-Pt-P(2) 97.45(9), C(1)-N(1)-Pt 114.5(6), C(6)-N(1)-Pt 135.0(5), O(1)-C(1)-N(1) 123.5(8), N(1)-C(6)-C(7) 122.2(7), C(3)-N(3)-H(3) 124.4, C(4)-N(3)-H(3) 124.25, O(2)-C(4)-N(3) 122.5(8), N(3)-C(3)-C(14) 120.7(7).

Die Phosphan-Liganden sind wie in **24a** cisoid angeordnet, wobei sich die Tolylreste analog den Phenylresten in **24a** ausrichten. Das Pentalensystem des Chromophors, der Lactam-Wasserstoff und Platin liegen in einer Ebene. Die *para*-Cyano-Phenyl-Gruppen des Chromophors liegen mit einem Torsionswinkel von 0° bzw. 9° zum Pentalensystem und einer gegenseitigen Verdrillung von nur 3° praktisch in dessen Ebene.

Abbildung 1.6.1.3 zeigt das Molekül- und Nummerierungsschema von 3,6-Diphenyl-2-{trimethylsiloxy-bis(tri(*p*-tolyl)phosphan)platin(II)}-5-hydropyrrolo[3,4-*c*]-pyrrol-1,4-dion (**26c**). In der asymmetrischen Einheit finden sich zwei Moleküle **26c**. Die Großbuchstaben A und B bezeichnen die beiden Moleküle. Ihre Bindungsverhältnisse sind gleich, weswegen hier nur die des Moleküls A beschrieben werden. Auf die Darstellung der Wasserstoff-Atome der Phenylreste wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Verbindung **26c** kristallisiert isotyp zur Verbindung **25b**. Der Torsionswinkel der Phenylreste des Chromophors beträgt 3° und die Verdrillung gegenüber dem Pentalensystem 30° bzw. 40°. Platin, der Lactam-Wasserstoff und das Pentalensystem liegen in einer Ebene. Die *cis*-ständigen *para*-Tolylphosphanreste des Platins sind wie in **24a** und **25b** verzahnt angeordnet. Die Trimethylsiloxy-Gruppe ist über den Sauerstoff so koordiniert, dass sich für das Platin(II)-Zentrum eine quadratisch planare Umgebung ergibt. Der Winkel Si(1)-O(3A)-Pt(1) ist wegen Doppelbindungsanteilen 151.5(6)°.





**Abb. 1.6.1.3:** Molekülstruktur von **26c**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]:

Pt(1)-(N(1A) 2.034(12), Pt(1)-P(1A) 2.217(4), Pt(1)-P(2A) 2.253(4), Pt(1)-O(3A) 1.976(11), Si(1)-O(3A) 1.586(10), N(1A)-C(1A) 1.400(16), N(1A)-C(6A) 1.383(16), C(6A)-C(13A) 1.491(17), N(2A)-H(2A) 0.880, N(2A)-C(3A) 1.411(16), N(2A)-C(4A) 1.373(16), C(3A)-C(7A) 1.446(17), O(1A)-C(1A) 1.223(14), O(2A)-C(4A) 1.258(15), N(1A)-Pt(1)-P(1A) 90.0(3), N(1A)-Pt(1)-P(2A) 169.7(3), N(1A)-Pt(1)-O(3A) 89.8(4), P(1)-Pt(1)-P(2) 100.30(15), C(1A)-N(1A)-Pt(1) 116.8(10), C(6A)-N(1)-Pt(1) 135.3(10), O(1A)-C(1A)-N(1A) 124.5(15), N(1A)-C(6A)-C(13A) 120.5(13), C(3A)-N(2A)-H(2A) 123.90, C(4A)-N(2A)-H(2A) 123.89, O(2A)-C(4A)-N(2A) 124.1(15), N(2A)-C(3A)-C(7A) 121.1(14), Si(1)-O(3A)-Pt(1) 151.5(6).

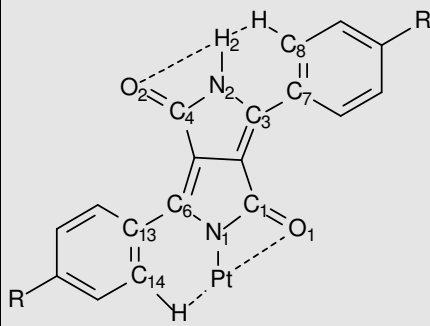
## 1.6.2 Vergleich der Molekülstrukturen von **24a**, **25b** und **26c**

Im Vergleich zu den Gold(I)-Farbstoff-Komplexen (s. Kap. 1.3.3) liegen die Platin(II)-Komplexe **24a**, **25b** und **26c** in monosubstituierter Form vor. Verbindung **25b** und **26c** kristallisieren isotyp zu den Gold(I)-Verbindungen **6a-7b**. Eine Ausnahme stellt der Platin(II)-Komplex **24a** dar, da dieser in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$  kristallisiert. In Tabelle 1.6.2.1 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel dargestellt.

Die Anordnung der Arylreste der Phosphanliganden haben hier keinen Einfluss auf die Torsionswinkel der Chromophorreste. Im Gegensatz zu den Gold(I)-Komplexen **6a-7b** ist der Torsionswinkel unabhängig von der Art des Arylrestes am Phosphor

bzw. am Chromophor. Durch die Monometallierung werden die Aryl-Substituenten des Pentalensystems aus sterischen Gründen nicht zu einer Verdrillung gezwungen.

**Tabelle 1.6.2.1:** Vergleich struktureller Merkmale der Verbindungen **24a**, **25b** und **26c** (die verwendete Nummerierung dient zum besseren Vergleich und entspricht nicht der in den Röntgenstrukturanalysen).

	„Cl <sub>2</sub> DPPPt“ <b>24a</b> (mit PPh <sub>3</sub> )	„(CN <sub>2</sub> )DPPPt“ <b>25b</b> (mit P(p-tol) <sub>3</sub> )	„DPPPt“ <b>26c</b> (mit P(p-tol) <sub>3</sub> )
Pt-N [Å]	2.054	2.068	2.034
H-N [Å]	0.8800	0.8794	0.880
Pt...O1 / H2...O2 [Å]	3.095 / 2.584	3.085 / 2.570	3.121 / 2.588
Pt...H / H2...H [Å]	2.761 / 2.140	2.449 / 2.107	2.656 / 2.273
Winkel Pt-N-C1 <sup>a</sup> [°]	116.6	114.5	116.8
Winkel Pt-N-C6 <sup>b</sup> [°]	133.2	135.0	135.3
C3-C7 / C6-C13 <sup>c</sup> [Å]	1.442 / 1.461	1.451 / 1.477	1.446 / 1.491
Torsion DPP-PhR <sup>d</sup> [°]	33.0 / 8.6	0.2 / 8.7	29.9 / 39.8

<sup>a</sup> Vgl. mit n-Butyl statt Pt: 119<sup>d[9]</sup>.

<sup>b</sup> Vgl. mit n-Butyl statt Pt: 129<sup>d[9]</sup>.

<sup>c</sup> Vgl. DPPCl<sub>2</sub> (**2a**): 1.45(1) [Å]<sup>[17]</sup>, DPP (**2c**): 1.455(5) [Å]<sup>[18]</sup>.

<sup>d</sup> Vgl. mit n-Butyl statt Pt: 30<sup>d[9]</sup>, vgl. PPh<sub>3</sub> statt P(p-tol)<sub>3</sub>: 1.5<sup>d[13]</sup>.

In Abbildung 1.6.2.1 sind die Seitenansichten der Molekülstrukturen von **24a**, **25b** und **26c** dargestellt.

Verbindung **24b** liegt mit Torsionswinkeln von 0° bzw. 9° im Bereich der freien Pigmente **2a** und **2c** (3° bzw. 7°). Der Komplex **25c** weist Torsionswinkel von 30° bzw. 40° auf und entspricht damit den Torsionswinkeln im N-alkylierten Derivat 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-(<sup>t</sup>butyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion<sup>[9]</sup>. Bei Verbindung **24a** weichen die Torsionswinkel der Chlorphenylreste mit 33° und 9° deutlich voneinander ab. Die beiden Chlorphenylreste liegen nicht in einer Ebene, sondern sind gegeneinander um 61° verdreht.



**Abb. 1.6.2.1:** Seitenansichten der Platin(II)-Komplexe **24a**, **25b** und **26c**. Auf die Darstellung der Phosphanliganden, der Wasserstoff-Atome des Chromophors und der Methylgruppen (bei **25c**) wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet.

Im Vergleich zum freien Pigment **2a**, **c** bleiben die C3-C7-Bindungen von **26c**, **24a** und **25b** mit ca. 1.45 Å praktisch gleich lang. Durch die Metallierung kommt es bei der C6-C13-Bindung im Vergleich zum freien Pigment **2a**, **c** zu einer Verlängerung von 1.1 bis 3.6 pm. Während bei den symmetrischen Farbstoffen **2a**, **c** und den symmetrischen Gold(I)-Komplexen **6a-7b** kein Unterschied in den Bindungslängen resultiert, treten hier bei den unsymmetrischen Platin(II)-Komplexen **24a-26c** durch die unterschiedliche Umgebung (N-H bzw. N-Pt) Veränderungen des Chromophor-Gerüsts auf.

Vergleicht man die N2-H2-Bindungslänge der Platin(II)-Komplexe mit dem des Farbstoffes (**2a**: 1.00(3)<sup>[17]</sup>, **2c**: 1.0(1)<sup>[18]</sup>), so misst man einen um 12 pm kürzeren Abstand.

In den freien Pigmenten nimmt man intramolekulare Wechselwirkungen für das Lactam-Wasserstoff-Atom mit dem benachbarten Sauerstoff-Atom der Carbonyl-Gruppe und dem *ortho*-Wasserstoff-Atom an. In den Platin(II)-Komplexen **24a-26c** bleiben diese für das Lactam-Wasserstoff-Atom H2 erhalten, da die H2-H- und H2-O2-Bindungslängen mit durchschnittlich 2.15 und 2.58 Å die van-der-Waals-Radien (2.4 und 2.6 Å) deutlich unterschreiten. Auch beim Platin(II)-Zentrum stellt man noch Wechselwirkungen mit dem benachbarten Sauerstoff- und *ortho*-Wasserstoff-Atom fest: Die durchschnittlichen Pt-H- und Pt-O1-Bindungslängen liegen mit 2.62 und 3.10 Å unter bzw. im Bereich der van-der-Waals-Radien (2.9 und 3.1 Å).

Der Pt-N1-Abstand von **26c** liegt mit 2.034 Å im Bereich typischer vierfach koordinierter Pt(II)-N-Bindungslängen (2.033 Å). Für die Komplexe **24a** und **25b** vergrößert sich dieser Abstand um 2 bzw. 3 pm.

Die Bindungswinkel Pt-N1-C1 und Pt-N1-C6 liegen mit 116° und 134° bei den Werten für das N-alkylierte Derivat 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-(<sup>t</sup>butyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion<sup>[9]</sup>.

### 1.6.3 Spektroskopische Charakterisierung von **24a-c** und **25a-c**

Da die Platin(II)-Komplexe **24a-25c** jeweils den DPP-Grundkörper und Triarylphosphanliganden besitzen, liefern sie ähnliche spektroskopische Ergebnisse, weshalb es sinnvoll ist, diese miteinander zu vergleichen.

In Tabelle 1.6.3.1 sind die Verschiebungen und Kopplungen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **24a-25c** angegeben. Wie bei den Gold(I)-Komplexen **4b-6c** beobachtet man für die Arylreste des Phosphanliganden von **24a-25c** ein Multiplett zwischen 7.57-6.82 ppm. Obwohl man für die *para*-Tolylphosphane zwei Dubletts (AA'BB'-Spinsystem) erwarten würde, beobachtet man hier nur Multipletts. Grund hierfür ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von P(*p*-tol)<sub>3</sub>, in dem man ebenfalls nur ein Multiplett im aromatischen Bereich registriert. Bei den Komplexen **25a-25c** beobachtet man jedoch jeweils ein Singulett um 2.33 ppm für die Methylgruppen des Tolyl-Restes. Im Falle der Platin(II)-DPP-Komplexe **24c** und **25c** werden die erwarteten Multipletts der Phenyl-Reste des Chromophors (AA'BB'X-Spinsystem) von denen der Phosphanliganden überlagert. Die *para*-substituierten Phenyle des Chromophors von **24a, b** und **25a, b** zeigen die für das AA'BB'-Spinsystem typischen Dubletts im aromatischen Bereich zwischen 8.81 und 7.57 ppm mit einer <sup>3</sup>J-Kopplung um 8.6 Hertz. Bei Verbindung **25a** beobachtet man zwei weitere Dubletts bei 8.87 und 8.16 ppm (<sup>3</sup>J-Kopplung 8.6 und 8.9 Hertz) für das dimetallierte Nebenprodukt **30a** (vgl. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren).

**Tabelle 1.6.3.1:**  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **24a-c** und **25a-c**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die Messungen erfolgten in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Verbindung	$\delta$ ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ )	$\delta$ ( $\text{PR}_3$ )	$\delta$ ( $\text{CH}_3$ )
<b>24a</b>	8.76 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ ) 8.13 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ )	7.36-7.07	-
<b>24b</b>	8.81 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ ) 7.83 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ )	7.39-7.05	-
<b>24c</b>	7.72-7.19		-
<b>25a</b>	8.87 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ ) ( <b>30a</b> ) 8.63 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ ) 8.16 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ ) ( <b>30a</b> ) 7.57 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ )	7.48-6.82	2.34
<b>25b</b>	8.22 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ ) 7.84 ( $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ )	7.57-7.30	2.31
<b>25c</b>	7.64-6.67		2.33

In Tabelle 1.6.3.2 sind die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der Platin(II)-Komplexe **24a-25c** aufgeführt. Die  $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungen gehen im Rauschen unter und sind deswegen nicht erwähnt (aufgrund der oben beschriebenen begrenzten Haltbarkeit in Lösung sind längere Messdauern nicht möglich). Die *cis*-Anordnung der Phosphanliganden wird jedoch durch die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bestätigt. Man beobachtet zwei Dubletts um 14.08 und 7.48 ppm für  $\text{PPh}_3$  (**24a-c**) bzw. 12.57 und 5.30 ppm für  $\text{P}(\text{p-tol})_3$  (**25a-c**). Aufgrund der magnetischen und chemischen Nichtäquivalenz der beiden Gruppen kann die  $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplungen von etwa 18.7 Hertz beobachtet werden (vgl. Abb. 1.6.3.1). Die  $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplungen für *trans*-ständige Liganden liegen üblicherweise deutlich höher.

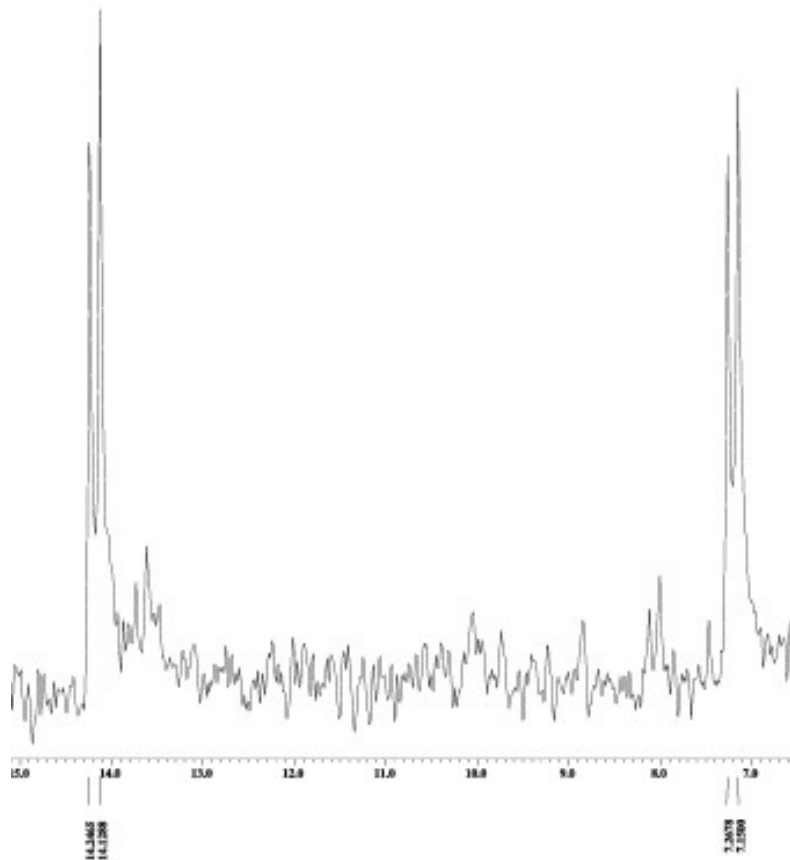
Wie schon im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **25a** beobachtet man auch in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **24c**, **25a** und **25c** Verschiebungen für die dimetallierte Species (**29c**, **30a** und **30c**). Die disubstituierten Nebenprodukte zeigen ebenfalls zwei Dubletts bei 13.44 und 8.39 ppm (für  $\text{PPh}_3$ ) bzw. 11.68 und 6.47 ppm (für  $\text{P}(\text{p-tol})_3$ ) auf. Die  $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplungen liegen bei 18.8 und 17.6 Hertz (vgl. Abb. 1.6.3.2).

Verbindung **24b** bildet jedoch eine Ausnahme, da hier durch Massen-Spektrometrie und Elementaranalyse nur die Bildung des dimetallierten Platin(II)-Komplexes bestätigt wird.

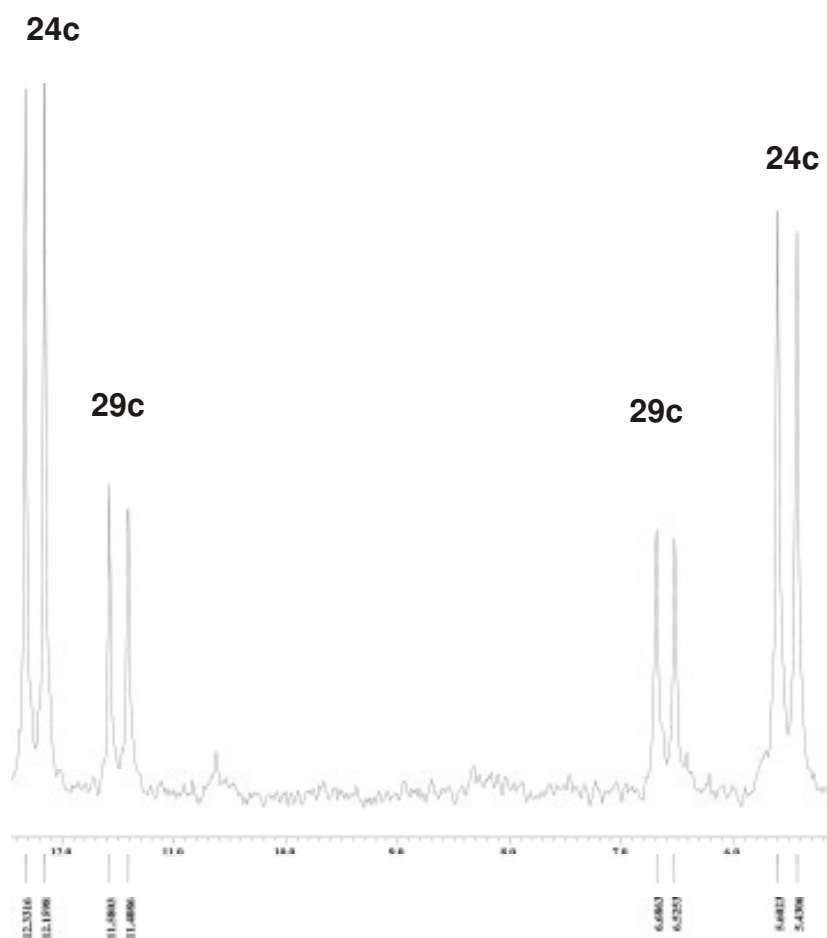
**Tabelle 1.6.3.2:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **24a-c** und **25a-c**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz ( $^2J_{\text{P,P}}$ ) angegeben. Die Messungen erfolgten in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Verbindung	$\delta (\text{PR}_3)^{\text{a,b}}$	$\delta (\text{PR}_3)^{\text{a,b}}$ dimetallierte Species
<b>24a</b>	14.18 ( $^2J_{\text{P,P}} = 19.1$ ) 7.20 ( $^2J_{\text{P,P}} = 19.1$ )	-
<b>24b</b>	14.05 ( $^2J_{\text{P,P}} = 17.6$ ) 7.75 ( $^2J_{\text{P,P}} = 17.6$ )	-
<b>24c</b>	14.00 ( $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$ ) 7.49 ( $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$ )	13.44 ( $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$ ) ( <b>29a</b> ) 8.39 ( $^2J_{\text{P,P}} = 17.6$ ) ( <b>29a</b> )
<b>25a</b>	12.48 ( $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$ ) 5.28 ( $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$ )	11.86 ( $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$ ) ( <b>30a</b> ) 6.34 ( $^2J_{\text{P,P}} = 17.6$ ) ( <b>30a</b> )
<b>25b</b>	12.98 ( $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$ ) 5.11 ( $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$ )	-
<b>25c</b>	12.24 ( $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$ ) 5.51 ( $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$ )	11.49 ( $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$ ) ( <b>30c</b> ) 6.60 ( $^2J_{\text{P,P}} = 17.6$ ) ( <b>30c</b> )

<sup>a</sup>  $\delta (\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2) = 14.92 \text{ ppm}$ , <sup>b</sup>  $\delta (\text{ClPt}\{\text{P}(\text{p-tol})_3\}_2) = 12.45 \text{ ppm}$ .



**Abb. 1.6.3.1:** Beispielhafte Darstellung des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **24a** (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 161.84 MHz).



**Abb. 1.6.3.2:** Beispielhafte Darstellung des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **24c** und **29c** (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.37 MHz).

Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Platin(II)-Komplexe ergeben, mit Ausnahme von Verbindung **24b**, wegen der begrenzten Haltbarkeit der Komplexe in Lösung keine sinnvollen Ergebnisse (vgl. Gold(I)-Komplexe **4b-6c** Kap. 1.3.1.4).

Bei Verbindung **24b** registriert man keine Signale für den Pyrrol-Grundkörper, was wahrscheinlich mit der zu geringen Pulszahl zusammenhängt. Man beobachtet jedoch zwei Dubletts bei 132.11 und 128.50 ppm für das *ortho*- bzw. *meta*-C-Atom von Triphenylphosphan. Die  $^2J_{\text{C,P}}$ - bzw.  $^3J_{\text{C,P}}$ -Kopplung betragen 6.7 bzw. 8.3 Hertz. Ausserdem registriert man ein Singulett für das *para*-C-Atom bei 131.93 ppm.

Die IR-Spektren der Verbindungen **24a-25c** sind sich ebenfalls sehr ähnlich. Tabelle 1.6.3.3 zeigt signifikante Absorptionen dieser Platin(II)-Komplexe. Wie schon bei den Gold(I)-Komplexen **4b-6c** erwähnt (vgl. Kap. 1.3.1.4) weisen die am Chromophor *para*-substituierten Phenyle **24a, b** und **25a, b** zu den *para*-Wasserstoff-Derivaten

(**24c** und **25c**) Unterschiede auf. Für die *para*-Chlor-Komplexe **24a** und **25a** beobachtet man eine  $\nu(\text{C-Cl})$ -Schwingung um  $1013\text{ cm}^{-1}$  und für die *para*-Cyano-Komplexe **24b** und **25b** eine  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingung bei  $2222\text{ cm}^{-1}$ . Den Phosphanliganden lassen sich eine  $\nu(\text{C=C})$ -und eine  $\nu(\text{P-C}_{\text{Aryl}})$ -Schwingung um  $1485$  und  $1450\text{ cm}^{-1}$  zuordnen. Ausserdem beobachtet man zwei (bei  $\text{PPh}_3$ ) bzw. eine Bande (bei  $\text{P}(\text{p-tol})_3$ ) um  $744$  und  $693\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $805\text{ cm}^{-1}$  für die  $\gamma(\text{C-H})$ -Schwingungen („out of plane“).

**Tabelle 1.6.3.3:** Ausgewählte IR-Schwingungen von **24a-c** und **25a-c** (in KBr,  $[\text{cm}^{-1}]$ ).

Verbindung	$\nu(\text{C=O})^a$	$\Delta\nu(\text{C=O})^a$	$\nu(\text{C-Cl})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{PR})$
<b>24a</b>	1619	23	1013	-	1483	1436
<b>24b</b>	1595	51	-	2222	1483	1436
<b>24c</b>	1609	31	-	-	1482	1436
<b>25a</b>	1601	41	1014	-	1486	1457
<b>25b</b>	1600	46	-	2222	1489	1460
<b>25c</b>	1615	25	-	-	1486	1446

<sup>a</sup>  $\nu(\text{C=O})$   $[\text{cm}^{-1}]$  der Edukte:  $\text{DPPCl}_2$ : 1642,  $\text{DPP}(\text{CN})_2$ : 1646, DPP: 1640.

Im Vergleich zu den freien Pigmenten **2a-c** sind die  $\nu(\text{C=O})$ -Schwingungen 23 bis  $51\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen verschoben, wobei die *para*-Cyano-Derivate **24b** und **25b** die größten Verschiebungen aufweisen. Die größere Verschiebung weist auf eine polare Pt-N-Bindung mit ionischem Charakter hin, was sich auch in der blauen Farbe der Komplexe widerspiegelt. Im Gegensatz zu den roten Komplexen **24a, c** und **25a, c** ist die Farbe der Verbindungen **24b** und **25c** der des Dinatrium-Salzes **3b** ähnlich und läßt auf gleiche Bindungsverhältnisse schliessen.

Die Massen-Spektren der Verbindungen **24a-25c** sind sehr unterschiedlich. Für die Verbindungen **24c**, **25a** und **25c** erhält man aufgrund der anwesenden Nebenprodukte **29c-30c** keine sinnvollen Ergebnisse, lediglich bei **25a** ist der  $\text{M}^+$ -Peak bei  $m/z = 1195$  zu sehen. In Tabelle 1.6.3.4 sind  $\text{M}^+$ - bzw. Fragment-Peaks der anderen Platin(II)-Komplexe (**24a, b, 25b**) abgebildet. Verbindung **24a** weist einen Peak bei  $m/z = 1196$  für  $\text{M}^+ \times \text{Hexan}$  auf, was durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird. Bei den Komplexen **24b** und **25b** beobachtet man den  $\text{M}^+$ -Peak bei  $m/z = 1846$  bzw.  $1176$ .



Tabelle 1.6.3.4: MS-FAB<sup>+</sup>-Spektren von **24a**, **b** und **25b** (mNBA).

Verbindung	<i>m/z</i>	Zuordnung
<b>24a</b>	1196	M <sup>+</sup> x Hexan
	754	ClPt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	718	Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>24b</b>	1846	M <sup>+</sup>
	718	Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>25b</b>	1176	M <sup>+</sup>
	304	P(p-tol) <sub>3</sub>

Die intensivsten Absorptions- und Fluoreszenz-Banden in den UV/Vis-Spektren der Platin(II)-Komplexe **24a-25c** sind in Tabelle 1.6.3.5 abgebildet. Als Referenz wurde DPP (**2c**) verwendet, da von **2a**, **b** keine UV/-Vis-spektroskopischen Daten veröffentlicht sind.

Tabelle 1.6.3.5: UV/Vis-spektroskopische Daten von **24a-c** und **25a-c** (in CHCl<sub>3</sub>).

Verbindung	Absorption [nm] <sup>a</sup>	Fluoreszenz [nm] <sup>a,b</sup>	Stokes-Shift Δν [cm <sup>-1</sup> ]	Fluoreszenzquantenausbeute Φ <sup>c</sup>
<b>24a</b>	543	583	1263	52 %
<b>24b</b>	615	-	-	0.5 %
<b>24c</b>	537	507	1102	50 %
<b>25a</b>	554	594	1216	23 %
<b>25b</b>	592	-	-	-
<b>25c</b>	539	510	1055	8 %
DPP <b>2c</b>	496	506	398	52 %

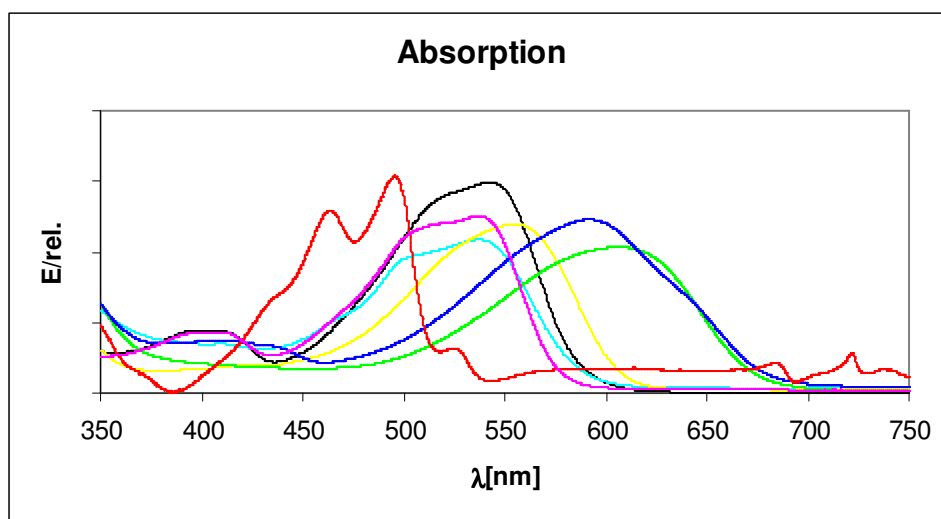
<sup>a</sup> Anregung bei 470 nm.

<sup>b</sup> Keine Fluoreszenz beobachtet.

<sup>c</sup> Fluoreszenzquantenausbeute nicht messbar.

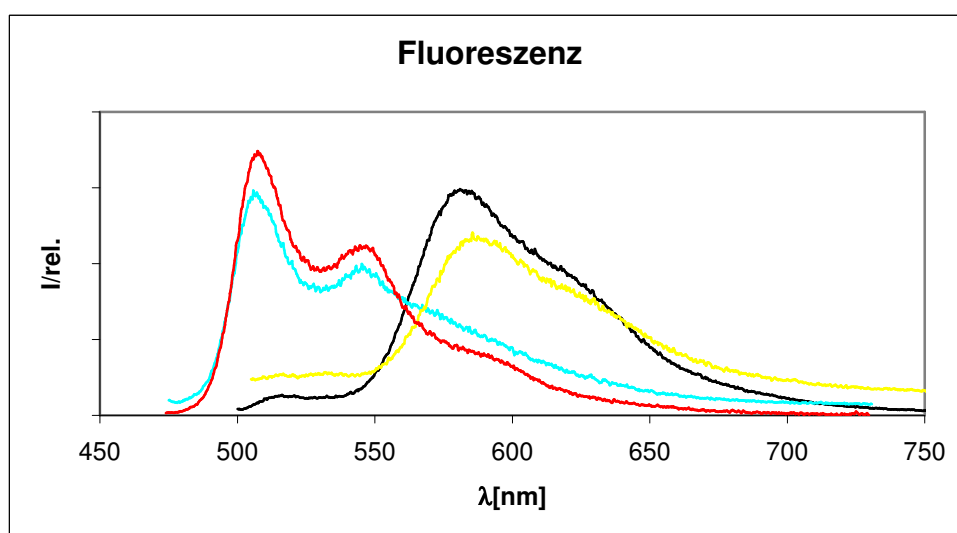
In den Absorptionsspektren von **24a-25c** (Abb. 1.6.3.3) beobachtet man im Vergleich zu dem von **2c** eine bathochrome Verschiebung von 41 bis 119 nm. Diese Verschiebung ist hier für die Komplexe mit DPP(CN)<sub>2</sub> (**24b** und **25b**) am größten.

Die Metallierung führt sowohl im Absorptions- wie auch im Fluoreszenzspektrum zu einem Verlust der Spektrenstrukturierung und man sieht lediglich eine breite Bande. Eine Ausnahme bildet Komplex **24c**, bei dem diese im Fluoreszenzspektrum erhalten bleibt.



**Abb. 1.6.3.3:** Absorptionsspektren von **24a** (---), **24b** (---), **24c** (---), **25a** (---), **25b** (---), **25c** (---) und **DPP** (---).

In den Emissionsspektren beobachtet man eine zur Absorption spiegelverkehrte Spektrenstrukturierung. Für die Komplexe **24c** und **25c** registriert man keine Verschiebung. Für die *para*-Chlor-Derivate **24a** und **25a** kommt es wie im Absorptionsspektrum zu einer bathochromen Verschiebung um 77 bzw. 88 nm. Die *para*-Cyano-Komplexe **24b** und **25b** weisen keine Fluoreszenz auf.



**Abb. 1.6.3.4:** Emissionsspektren von **24a** (---), **24c** (---), **25a** (---), **25c** (---) und **DPP** (---) (für **24b** und **25b, c** sind keine elektronischen Daten vorhanden).

---

Der Stokes-Shift der Verbindungen **24a, c** und **25a, c** ist mit etwa  $1200\text{ cm}^{-1}$  dreimal so groß wie der von DPP (**2c**).

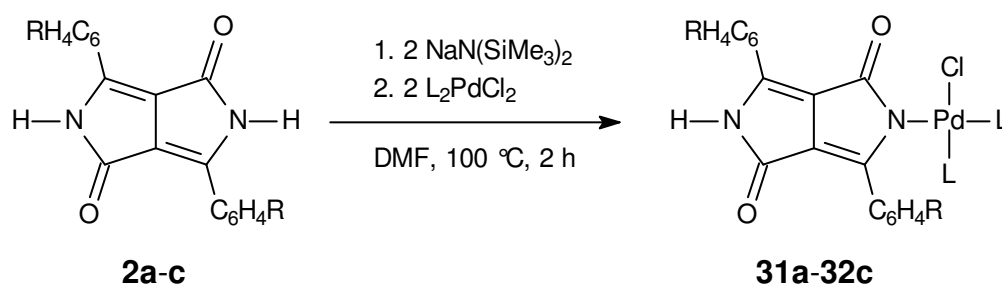
Im Gegensatz zu den Gold(I)-Komplexen **4b-6c** konnte bei den Platin(II)-Komplexen keine Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute erzielt werden; die Verbindungen **24a, c** liegen mit 52 % bzw. 50 % im Bereich des freien Pigments **2c**. Beim Komplex **25a** wurden lediglich 23 %, bei **25c** 8 % und beim Komplex **24b** sogar nur 0.5 % gemessen. Es kann jedoch kein Zusammenhang zwischen der Anwesenheit von Nebenprodukten und Fluoreszenzquantenausbeute der gewünschten Produkte gefunden werden.

## 1.7 DPP-Farbstoff-Komplexe von Palladium(II) 31a-34a

Die Darstellung der Palladium(II)-Farbstoffkomplexe **31a-34a** erfolgt analog der von Platin(II)-Komplexen (s. Kap. 1.6) mit zwei Äquivalenten  $L_2PdCl_2$  und den entsprechenden Dinatriumsalzen **3a-c** (s. Schemata 1.7.1.1 und 1.7.2.1). Im Gegensatz zu den Platin(II)-Komplexen **24a, c** und **25a** beobachtet man hier keine Fluoreszenzerscheinungen.

### 1.7.1 Darstellung von Triarylphosphan-Palladium(II)-Komplexen

Bei der Darstellung der Triarylphosphan-Palladium(II)-Komplexe kommt es analog zu den Platin(II)-Verbindungen **24a, c** und **25a-c** lediglich zur Monometallierung am Farbstoff (Schema 1.7.1.1) und damit zur Bildung von **31a-32c**.



**Schema 1.7.1.1:** Darstellung der Palladium(II)-Komplexe **31a-32c** (R = Cl (**a**), CN (**b**), H (**c**)).

**Tabelle 1.7.1.1:** Übersicht der Triarylphosphan-Palladium(II)-Farbstoffkomplexe **31a-32c**.

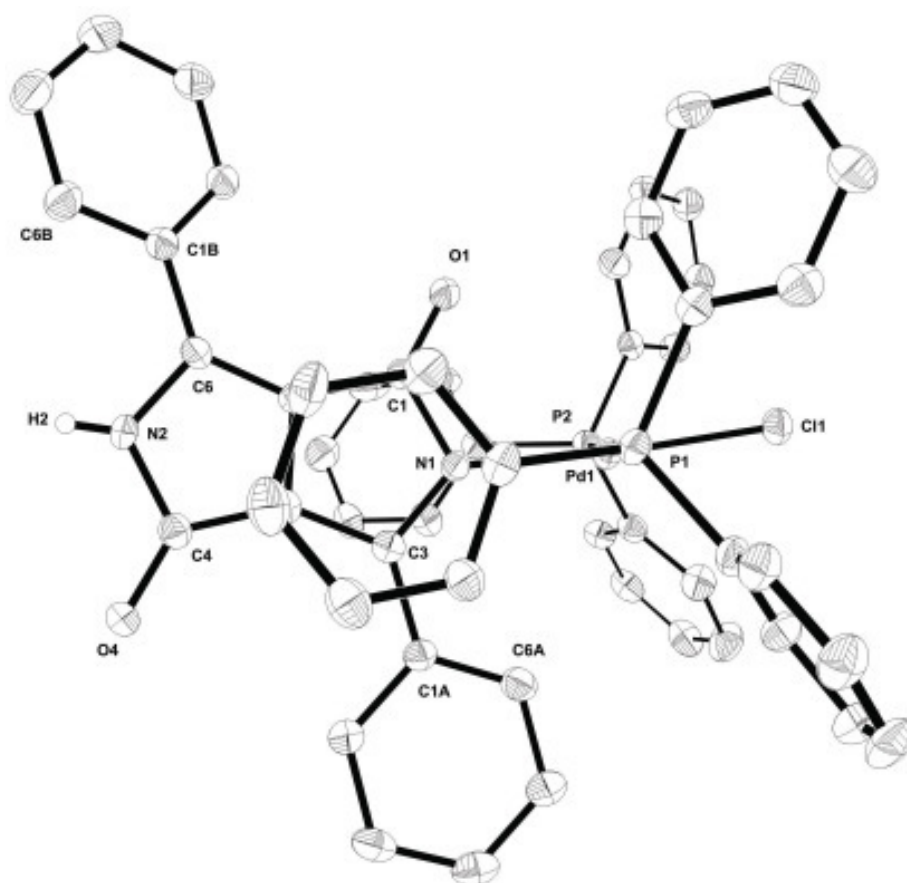
L	R	Komplex
PPh <sub>3</sub>	Cl	<b>31a</b>
	CN	<b>31b</b>
	H	<b>31c</b>
P(p-tol) <sub>3</sub>	Cl	<b>32a</b>
	CN	<b>32b</b>
	H	<b>32c<sup>a</sup></b>

Die dunkelroten bis violetten Palladium(II)-Komplexe (s. Tab. 1.7.1.1) sind in polaren Lösungsmitteln mäßig löslich und die Haltbarkeit als Feststoff ist kürzer als bei den Gold(I)-Komplexen **4b-6c**.

Die Umsetzungen mit dem Dinatriumsalz **3b** führte zu blauen Feststoffen, die laut spektroskopischen Untersuchungen nicht die gewünschten Produkte **31b** und **32b** enthalten.

### 1.7.1.1 Molekülstruktur von **31c**

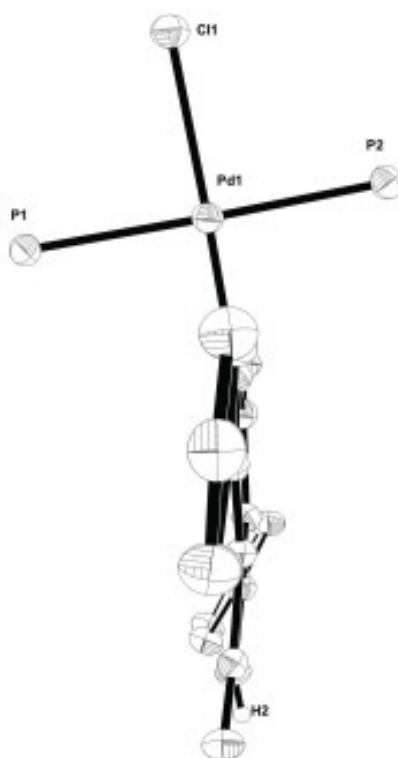
3,6-Diphenyl-2-{chloro-bis(triphenylphosphan)palladium(II)}-5-hydropyrrolo-[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (**31c**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Molekülmodell und Nummerierungsschema sind in Abbildung 1.7.1.1 zusammengefasst. Auf die Wiedergabe der Wasserstoff-Atome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet.



**Abb. 1.7.1.1:** Molekülstruktur von **31c**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]:

Pd-N(1) 2.021(4), Pd-P(1) 2.3241(15), Pd-P(2) 2.3270(15), Pd-Cl(1) 2.3081(14), N(1)-C(1) 1.402(7), N(1)-C(3) 1.382(7), C(3)-C(1A) 1.448(8), N(2)-H(2) 0.73(6), N(2)-C(6) 1.371(7), N(2)-C(4) 1.389(7), C(6)-C(1B) 1.458(8), O(1)-C(1) 1.237(6), O(4)-C(4) 1.252(6), N(1)-Pd-P(1) 90.28(13), N(1)-Pd-P(2) 91.17(13), N(1)-Pd-Cl(1) 175.38(13), P(1)-Pd-P(2) 174.68(5), C(1)-N(1)-Pd 115.3(3), C(3)-N(1)-Pd 133.6(4), O(1)-C(1)-N(1) 122.9(5), N(1)-C(3)-C(1A) 123.7(5), C(6)-N(2)-H(2) 120(5), C(4)-N(2)-H(2) 125(5), O(4)-C(4)-N(2) 122.5(5), N(2)-C(6)-C(1B) 121.5(5).

Im Gegensatz zu den Platin(II)-Komplexen **24a**, **25b** und **26c** stehen die Phosphanliganden hier in *trans*-Stellung zueinander; die Phenyl-Substituenten sind dabei parallel zueinander angeordnet. Jeweils ein Phenylrest der beiden Phosphanliganden liegt oberhalb bzw. unterhalb der Ebene des Chromophors. Das Palladium(II)-Zentrum ist von Stickstoff und seinen Liganden (Cl, 2 PPh<sub>3</sub>) quadratisch umgeben. Das Palladium(II)-Zentrum ist um 15° geringfügig aus der Ebene des Chromophors verschoben (s. Abb. 1.7.1.2). Das Palladium(II)-Zentrum ist zum H2-Atom, das um 13° aus der Chromophor-Ebene gedreht ist, *trans*-ständig.



**Abb. 1.7.1.2:** Seitenansicht des Palladium(II)-Komplexes **31c**.

Die Phenyl-Substituenten des Chromophors sind um 6° bzw. 23° zur Ebene des Pentalensystems gedreht. Diese Torsionswinkel liegen somit im Bereich des freien Pigments **2c** (7°) und dem N-alkylierten Derivat 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-(<sup>t</sup>butyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion<sup>[9]</sup> (30°).

Die Bindungslängen von C3-C1A und C6-C1B bleiben mit 1.448 und 1.458 Å im Vergleich zu **2c** (1.455 Å) gleich. Im Gegensatz zum Platin(II)-Komplex **26c** kommt es bei **31c** durch die Metallierung nicht zu einer Verlängerung der C6-C1B-Bindung, was vermutlich an den *trans*-ständigen Phosphanliganden liegt.

Vergleicht man die N2-H2-Bindungslänge von **31c** mit der des Farbstoffes **2c** (1.0 Å<sup>[18]</sup>) und der des Platin(II)-Komplexes **26c** (0.880 Å), so ist diese um 27 bzw. 15 pm kürzer.

Bei Verbindung **31c** treten wie bei den Platin(II)-Komplexen **24a-26c** und dem freien Pigment **2c** intramolekulare Wechselwirkungen für den Lactam-Wasserstoff bzw. das Metall-Zentrum mit dem benachbarten Sauerstoff-Atom und dem *ortho*-Wasserstoff-Atom auf. Die H2-H- und H2-O4-Bindungslängen liegen mit 2.334 bzw. 2.538 Å unterhalb der Van-der-Waals-Radien (2.4 und 2.6 Å). Die Pd-H- und Pd-O1-Bindungslängen von 2.448 und 3.046 Å sind ebenfalls unter bzw. im Bereich der Van-der-Waals-Radien (2.8 und 3.0 Å).

Der Pd-N1-Abstand von **31c** ist mit 2.021 Å um 2 pm kürzer als in typisch vierfach koordinierten Pd(II)-N-Verbindungen (2.043 Å).

Die Bindungswinkel C(1)-N(1)-Pd und C(3)-N(1)-Pd liegen mit 115° und 133° im Bereich der Werte für die Platin(II)-Verbindungen **24a-26c** (116° und 134°) und das N-alkylierte Derivat 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-(<sup>t</sup>butyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion<sup>[9]</sup>.

### 1.7.1.2 Spektroskopische Charakterisierung von **31a, c** und **32a, c**

Die Palladium-Komplexe **31a, c** und **32a, c** werden aufgrund ihres ähnlichen Aufbaus spektroskopisch miteinander verglichen.

Tabelle 1.7.1.2 zeigt die Verschiebungen und Kopplungen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Palladium(II)-Komplexe **31a, c** und **32a, c**.

**Tabelle 1.7.1.2:** <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **31a, c** und **32a, c**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die Messungen erfolgten in CDCl<sub>3</sub> (**31a, c**) und CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**32a, c**).

Verbindung	δ (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> R)	δ (PR <sub>3</sub> )	δ (CH <sub>3</sub> )
<b>31a</b>	8.95 ( <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.1) 7.88 ( <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.0)	7.69-7.21	-
<b>31c</b>	7.81-7.55	7.50-7.15	-
<b>32a</b>	9.03 ( <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.6) 7.91 ( <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.6)	7.55-7.08	2.25
<b>32c</b>	7.82-7.59	7.57-7.07	2.25

Für die *para*-Chlorphenyl-Reste der Komplexe **31a** und **32a** beobachtet man die erwarteten Dubletts (AA'BB'-Spinsystem) um 9.00 und 7.90 ppm mit  $^3J_{H,H}$ -Kopplungen von 8.0 bis 8.6 Hertz.

Zwischen 7.82 und 7.55 ppm registriert man je ein Multipllett für die Phenyl-Reste (AA'BB'X-Spinsystem) des Chromophors der Verbindungen **31c** und **32c**. Allen Palladium(II)-Komplexen gemeinsam ist je ein Multipllett zwischen 7.69 und 7.07 ppm für die Aryl-Reste der Phosphanliganden. Bei den Verbindungen **32a, c** wird zusätzlich ein Singulett für die Methylgruppe der Toly-Reste des Phosphanliganden bei 2.25 ppm registriert.

In Tabelle 1.7.1.3 sind die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der Palladium(II)-Komplexe **31a, c** und **32a, c** im Vergleich mit den Edukten angegeben. Man beobachtet für alle Verbindungen ein Singulett um 21.03 ppm. Für die Triphenylphosphan-Komplexe **31a, c** sind diese um ca. 2.5 ppm gegenüber  $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$  ins Hochfeld verschoben. Die Hochfeldverschiebung der Tri(*p*-tolyl)phosphan-Komplexe **32a, c** ist mit ca. 1.0 ppm gegenüber  $\text{Cl}_2\text{Pd}\{\text{P}(\text{p-tol})_3\}_2$  gering.

**Tabelle 1.7.1.3:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **31a, c** und **32a, c**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Die Messungen erfolgten in  $\text{CDCl}_3$  (**31a, c**) und  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (**32a, c**).

Verbindung	$\delta$ ( $\text{PR}_3$ )	$\delta$ ( $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PR}_3)_2$ )
<b>31a</b>	21.63	24.15
<b>31c</b>	21.49	
<b>32a</b>	20.56	22.43
<b>32c</b>	20.43	

Wie schon bei den Gold(I)- und Platin(II)-Komplexen erwähnt (vgl. Kap. 1.3.1.4 und 1.6.3) erzielt man durch  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nur begrenzt sinnvolle Ergebnisse. Im Falle der Palladium(II)-Komplexe **31a-32c** ergeben nur die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimente von **31a, c** auswertbare Ergebnisse. Man beobachtet jedoch im aromatischen Bereich lediglich Signale für den Triphenylphosphanliganden (s. Tab 1.7.1.4). Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **31a, c** zeigen jeweils ein Dublett für die *ipso*-, *ortho*-, *meta*- und *para*-C-Atome der Phenyl-Reste. Erwartungsgemäß ist die  $^1J_{C,P}$ -Kopplung mit 31.9 (**31a**) und 17.0 Hertz (**31c**) am grössten. Die  $^2J_{C,P}$ - bzw.  $^3J_{C,P}$ -Kopplungen sind mit 10.0 bzw. um 12.0 Hertz ebenfalls größer als die  $^4J_{C,P}$ -Kopplungen mit durchschnittlich 2.9 Hertz.



**Tabelle 1.7.1.3:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **31a, c**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die  $J_{\text{C,P}}$ -Kopplungen in Hz angegeben. Die Messungen erfolgten in  $\text{CDCl}_3$ .

Verbindung	$\delta$ (i-Ph)	$\delta$ (o-Ph)	$\delta$ (m-Ph)	$\delta$ (p-Ph)
<b>31a</b>	128.04 ( $^1J_{\text{C,P}} = 31.9$ )	132.10 ( $^2J_{\text{C,P}} = 10.0$ )	128.50 ( $^3J_{\text{C,P}} = 11.9$ )	131.92 ( $^4J_{\text{C,P}} = 2.7$ )
<b>31c</b>	127.97 ( $^1J_{\text{C,P}} = 17.0$ )	132.09 ( $^2J_{\text{C,P}} = 10.0$ )	128.49 ( $^3J_{\text{C,P}} = 12.3$ )	131.92 ( $^4J_{\text{C,P}} = 3.1$ )

In Tabelle 1.7.1.4 sind ausgewählte IR-Absorptionen der Verbindungen **31a-32c** dargestellt. Im Vergleich zu den freien Pigmenten **2a-c** sind die  $\nu(\text{C=O})$ -Schwingungen 23 bis  $40\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen verschoben, wobei **32c** die größte Verschiebung aufweist.

**Tabelle 1.7.1.4:** Ausgewählte IR-Schwingungen von **31a, c** und **32a, c** (in KBr, [ $\text{cm}^{-1}$ ]).

Verbindung	$\nu(\text{C=O})^a$	$\Delta\nu(\text{C=O})^a$	$\nu(\text{C-Cl})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{PR})$
<b>31a</b>	1623	19	1012	1483	1435
<b>31c</b>	1620	22	-	1483	1436
<b>32a</b>	1614	26	1011	1482	1444
<b>32c</b>	1600	40	-	1500	1446

<sup>a</sup>  $\nu(\text{C=O})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Edukte:  $\text{DPPCl}_2$ : 1642, DPP: 1640.

Für die *para*-Chlor-Komplexe **31a** und **32c** beobachtet man eine  $\nu(\text{C-Cl})$ -Schwingung bei 1012 und  $1011\text{ cm}^{-1}$ . Den Phosphanliganden lassen sich eine  $\nu(\text{C=C})$ - und eine  $\nu(\text{P-C}_{\text{Aryl}})$ -Schwingung um 1483 und  $1440\text{ cm}^{-1}$  zuordnen. Ausserdem beobachtet man zwei (bei  $\text{PPh}_3$ ) bzw. eine Bande (bei  $\text{P}(\text{p-tol})_3$ ) um  $745$  und  $692\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $807\text{ cm}^{-1}$  für die  $\gamma(\text{C-H})$ -Schwingungen („out of plane“).

In den  $\text{FAB}^+$ -Massenspektren von **31a-32c** registriert man bis auf den Komplex **32a** die entsprechenden  $\text{M}^+$ -Peaks (s. Tab 1.7.1.5). Man beobachtet in den Fragmentierungsmustern meist den Verlust von Chlor und einiger Phosphanliganden bzw. Arylreste.

Tabelle 1.7.1.5: MS-FAB<sup>+</sup>-Spektren von **31a, c** und **32a, c** (mNBA).

Verbindung	<i>m/z</i>	Zuordnung
<b>31a</b>	1022	M <sup>+</sup>
	987	M <sup>+</sup> -Cl
	833	987-2 x Ph
	678	833-2 x Ph
<b>31c</b>	953	M <sup>+</sup>
	918	M <sup>+</sup> -Cl
	667	ClPd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>32a</b>	895	M <sup>+</sup> - P(p-tol) <sub>2</sub>
	804	M <sup>+</sup> - P(p-tol) <sub>3</sub>
	622	804-2 x C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>
<b>32c</b>	1036	M <sup>+</sup>
	729	M <sup>+</sup> -Cl/-3 x C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>
	395	H(DPP)Pd <sup>+</sup>

In Tabelle 1.7.1.5 sind die UV/Vis-spektroskopischen Daten der Palladium(II)-Komplexe **31a-32c** zusammengefasst. Für die Verbindungen **31a, c** wurden Fluoreszenz und Fluoreszenzquantenausbeute gemessen. In beiden Fällen wurde keine Fluoreszenz beobachtet und Verbindung **31a** weist lediglich eine Fluoreszenzquantenausbeute von 1 % auf. Wegen dieser Ergebnisse wurde bei den Komplexen **32a, c** auf diese Messungen verzichtet.

Tabelle 1.7.1.5: UV/Vis-spektroskopische Daten von **31a, c** und **32a, c** (in CHCl<sub>3</sub>).

Verbindung	<b>31a</b> <sup>b</sup>	<b>31c</b> <sup>b</sup>	<b>32a</b> <sup>c</sup>	<b>32c</b> <sup>c</sup>	DPP <b>2c</b>
Absorption [nm] <sup>a</sup>	554	499	509	497	496
Fluoreszenzquantenausbeute Φ <sup>d</sup>	1 %	-	-	-	52 %

<sup>a</sup> Anregung bei 470 nm.

<sup>b</sup> Keine Fluoreszenz beobachtet.

<sup>c</sup> Aufgrund der Ergebnisse der Komplexe **31a, c** nicht gemessen.

<sup>d</sup> Fluoreszenzquantenausbeute nicht messbar.

Im Absorptionsspektrum der Komplexe **31a-32c** beobachtet man nur breite Banden von geringer Intensität. In Abbildung 1.7.1.3 sieht man die Absorptionsspektren der Komplexe **31a, c** und des freien Pigments **2c** im Vergleich (für die Verbindungen **32a, c** stehen keine elektronischen Daten zur Verfügung).

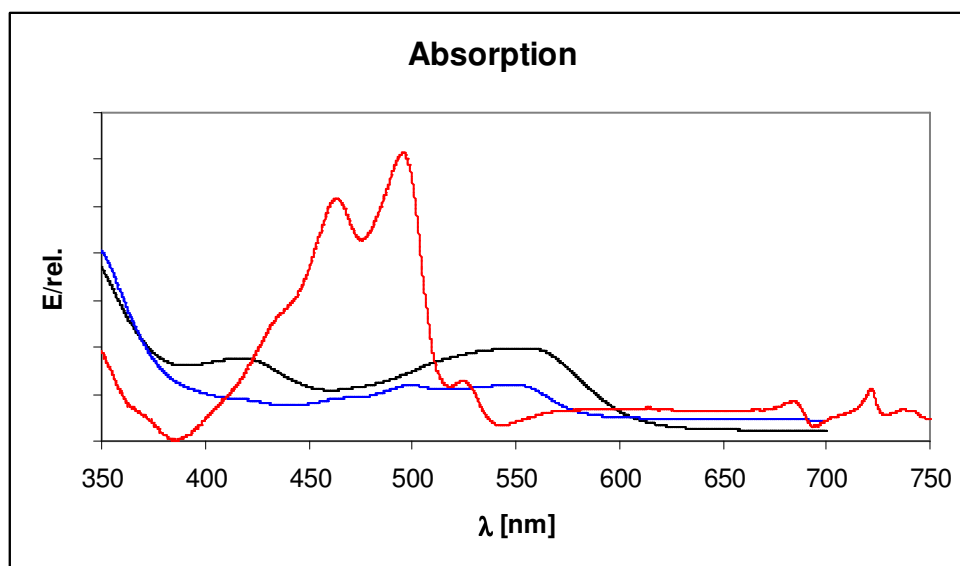


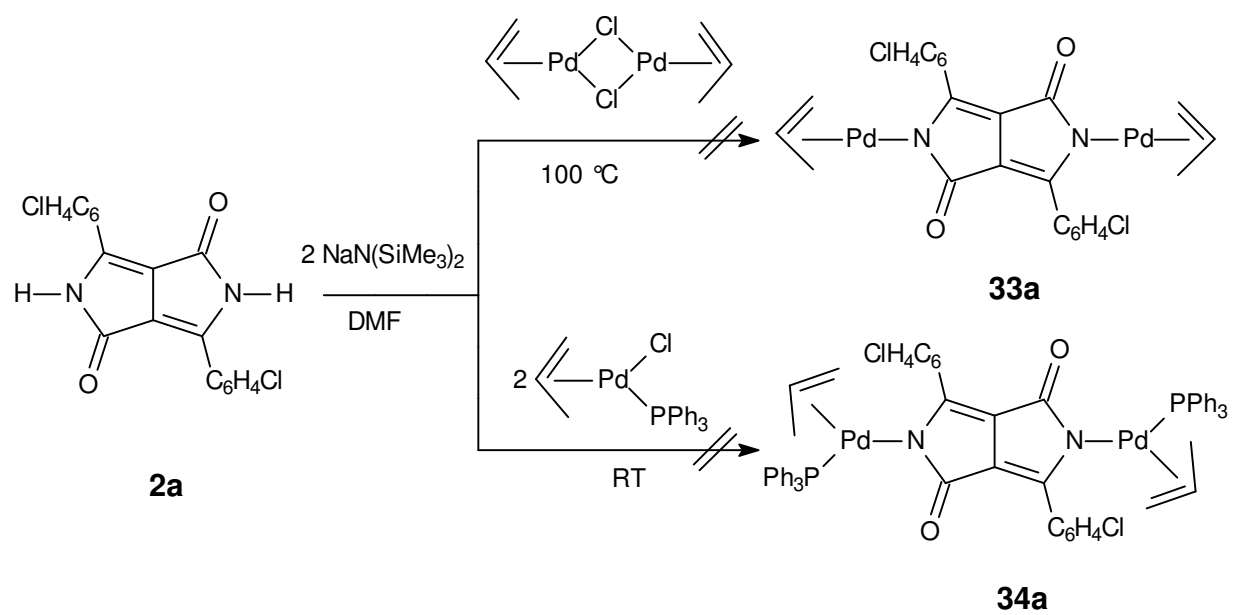
Abb. 1.7.1.3: Absorptionsspektren von **31a** (---), **31c** (---) und **DPP** (---).

Die *para*-Chlor-Derivate **31a** und **32a** weisen eine bathochrome Verschiebung von 58 und 13 nm gegenüber **2c** auf. **31c** und **32c** weisen keine signifikante Verschiebung auf.

### 1.7.2 Darstellung von $\eta^3$ -Allyl-Palladium(II)-Komplexen

Bei der Darstellung der  $\eta^3$ -Allyl-Palladium(II)-Komplexe **33a** und **34a** wurde der Farbstoff **2a** einmal unter Erhitzen mit einem Äquivalent Bis[ $\eta^3$ -allyl- $\mu$ -chloro-palladium(II)] und einmal bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten  $\eta^3$ -Allyl-chloro-triphenylphosphanpalladium(II) umgesetzt (Schema 1.7.2.1). Im Falle von **33a** wurde versucht, den dimeren Palladium(II)-Komplex zu spalten und somit eine symmetrische Dimetallierung zu erzielen. Der rotbraune Feststoff **33a** kann NMR-spektroskopisch jedoch nur als ein Gemisch der Edukte identifiziert werden. Beim Versuch zur Darstellung von **34a** entsteht ein brauner Feststoff, der NMR-spektroskopisch nicht als **34a** identifiziert werden kann.

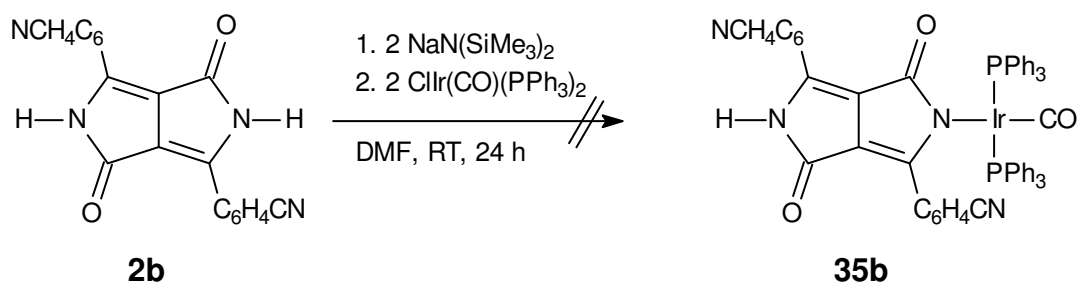
In beiden Fällen zeigte sich, dass  $\eta^3$ -Allyl-Systeme nicht für die Bildung von Farbstoff-Übergangsmetall-Komplexen geeignet sind, da sie vermutlich die Stabilität des Farbstoff-Komplexes erniedrigen.



**Schema 1.7.2.1:** Versuchte Darstellung der  $\eta^3$ -Allyl-Palladium(II)-Komplexe **33a** und **34a**.

## 1.8 DPP-Farbstoff-Komplex von Iridium(I) **35b**

Die Darstellung des Iridium(I)-Farbstoff-Komplexes **35b** erfolgt analog der in Kapitel 2 beschriebenen allgemeinen Synthese. Dabei werden zwei Äquivalente der *Vaska*-Verbindung  $\text{ClIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  mit  $\text{DPP}(\text{CN})_2$  **2b** umgesetzt (Schema 1.8.1).

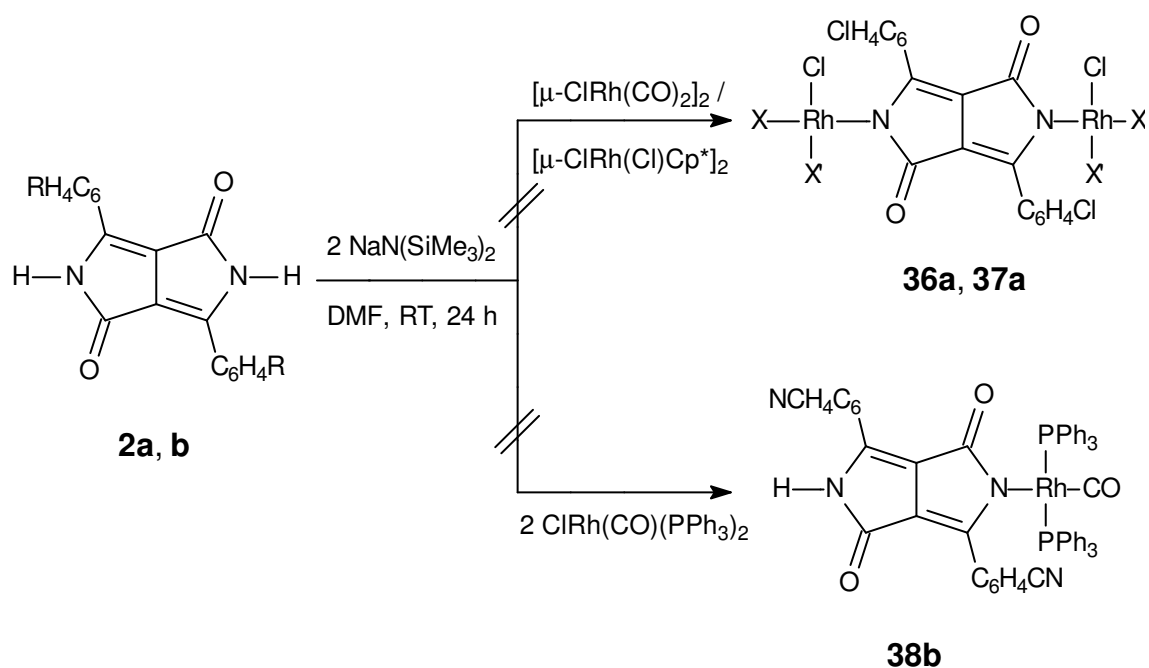


**Schema 1.8.1:** Versuchte Darstellung des Iridium(I)-Farbstoff-Komplexes **35b**.

Im Gegensatz zu den von *M. Limmert*<sup>[13]</sup> dargestellten monometallierten Iridium(I)-Farbstoff-Komplexen mit  $\text{DPPCl}_2$  (**2a**) und DPP (**2b**) erfolgt hier keine Umsetzung. Man erhält lediglich einen spektroskopisch nicht identifizierbaren braunen Feststoff, der nicht dem gewünschten Produkt **35b** entspricht. Beim Versuch, Einkristalle des braunen Feststoffes zu erhalten, konnte röntgenographisch nur Triphenylphosphanoxid identifiziert werden.

### 1.9 DPP-Farbstoff-Komplexe von Rhodium(I) und –(III) 36a-38b

Die Synthese der Rhodium(I)-Farbstoff-Komplexe **36a-38b** wird analog zu der des Iridium(I)-Komplex **35b** versucht. Jedoch setzt man hier im Falle von **36a** und **37a** nur ein Äquivalent des entsprechenden dimeren Rhodium-Edukt-Komplexes mit **2a** um (Schema 1.9.1)



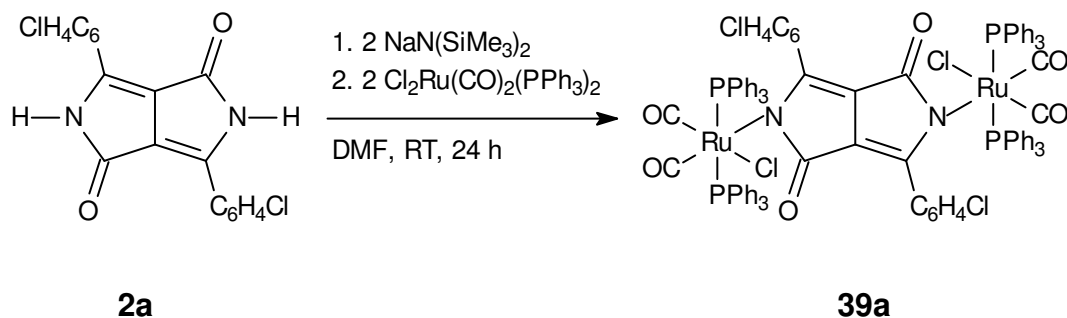
**Schema 1.9.1:** Versuchte Synthese der Rhodium(I)-Komplexe **36a-38b** (X, X' = CO (**36a**); X = Cp\*, X' = Cl (**37a**)).

Der Versuch, durch Spaltung der dimeren chlorverbrückten Komplexe  $[\mu\text{-ClRh}(\text{CO})_2]_2$  und  $[\mu\text{-ClRh}(\text{Cl})\text{Cp}^*]_2$  die dimetallierten Rhodium(I) und –(III)-Komplexe **36a** und **37a** zu erhalten, führt wie im Falle des Palladium(II)-Komplexes **33a** zu keiner Umsetzung. Bei den Versuchen zur Darstellung der Rhodium-Komplexe **36a-38a** konnte NMR-spektroskopisch lediglich ein Gemisch der Edukte charakterisiert werden.

Dies führt zu dem Schluss, dass Carbonyl- und  $\pi$ -Perimeter-Liganden (wie Cp\*) für die Bildung von Farbstoff-Komplexen ungeeignet sind.

## 1.10 DPP-Farbstoff-Komplex von Ruthenium(II) 39a

Die Synthese des Ruthenium(II)-Komplexes **39a** gelang durch Umsetzung von **2a** mit zwei Äquivalenten  $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  analog der allgemeinen Synthese (Schema 1.10.1).



**Schema 1.10.1:** Synthese des Ruthenium(II)-Komplexes **39a**.

Anders als bei den Iridium(I)- und Rhodium(I)-Verbindungen reagiert hier ein Teil des Edukts  $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  zur disubstituierten Verbindung **39a**. Der violette Feststoff **39a** enthält jedoch immer Anteile an nicht umgesetzten Edukt (vgl. Kap. 1.10.1). Die Verbindung **39a** ist in polaren Lösungsmitteln ohne sichtbare Fluoreszenz nur mäßig löslich.

### 1.10.1 Spektroskopische Charakterisierung von 39a

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **39a** zeigt ein Multipllett im aromatischen Bereich bei 7.96-7.38 ppm für den *para*-Chlorphenyl-Rest des Chromophors und die Phenyl-Reste des Triphenylphosphanliganden.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Ruthenium(II)-Komplexes **39a** registriert man die Signale für die Triphenylphosphanliganden, die des Chromophors gehen im Rauschen unter. Für das *ortho*- bzw. *meta*-ständige C-Atom der Phenylreste beobachtet man je ein Triplet bei 143.35 und 128.24 ppm mit einer  $^2J_{\text{C,P}}$ -Kopplung von 5.4 Hertz bzw. einer  $^3J_{\text{C,P}}$ -Kopplung von 5.0 Hertz. Da die Triphenylphosphanliganden in **39a** chemisch nicht äquivalent sind, überlagern sich

hier die vier verschiedenen Dubletts zu zwei Triplets. Da  $^4J_{C,P}$ -Kopplungen meist sehr klein sind, sieht man für das *para*-C-Atom keine Aufspaltung, sondern ein Singulett bei 130.35 ppm. Das *ipso*-C-Atom verursacht ein Dublett bei 128.49 ppm mit einer  $^1J_{C,P}$ -Kopplung von 12.3 Hertz.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **39a** beobachtet man bei 29.67 und 17.71 ppm zwei Singulets der Triphenylphosphanliganden, wobei ersteres dem Produkt **39a** und letzteres dem noch vorhandenen Edukt  $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  zugeordnet wird. Das Signal des Produkts erscheint vermutlich wegen der Überlagerung beider Triphenylphosphanliganden breiter.

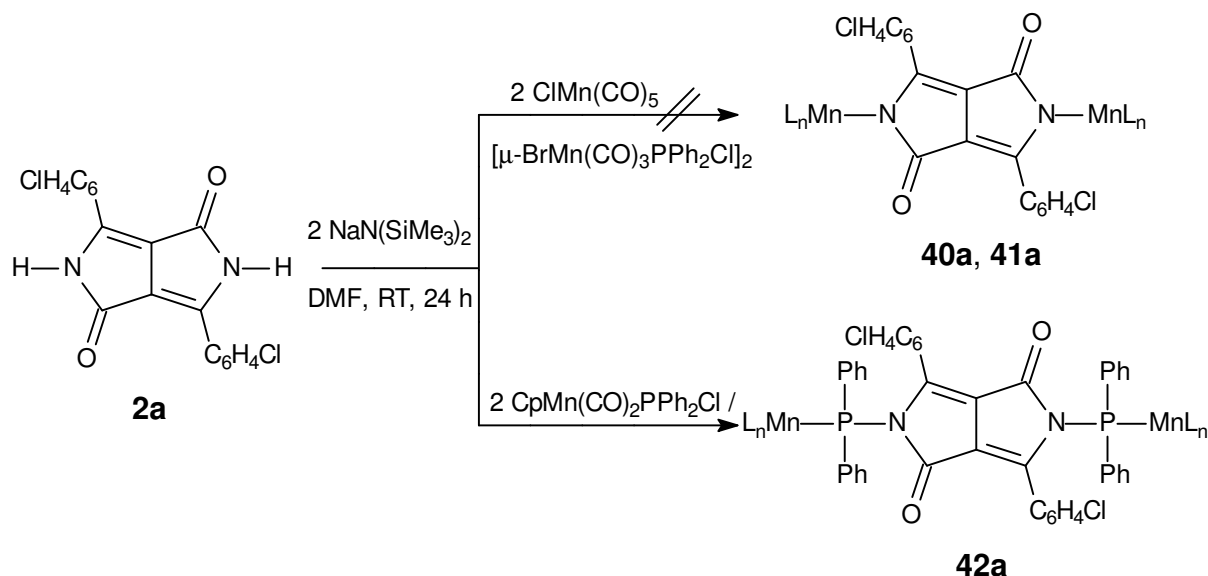
Das IR-Spektrum von **39a** zeigt eine  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung des Chromophors bei  $1644\text{ cm}^{-1}$ , die im Vergleich zu der des freien Pigments **2a** ( $1642\text{ cm}^{-1}$ ) mit  $2\text{ cm}^{-1}$  praktisch nicht verschoben ist. Die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung des Ruthenium(II)-Restes beobachtet man bei  $2063$  und  $2001\text{ cm}^{-1}$ . Diese sind im Vergleich zum Edukt  $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  ( $2058$  und  $1993\text{ cm}^{-1}$ ) ebenfalls leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben. Weiterhin kann man dem *para*-Chlorphenyl-Rest des Chromophors eine  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ -Schwingung bei  $1012\text{ cm}^{-1}$  und eine  $\gamma(\text{C}-\text{H})$ -Schwingung bei  $802\text{ cm}^{-1}$  zuordnen. Für die Phosphanliganden beobachtet man je eine Bande bei  $1482$  und  $1435\text{ cm}^{-1}$  für die  $\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Aryl}})$ -Schwingung und zwei Banden bei  $746$  und  $695\text{ cm}^{-1}$  für die  $\gamma(\text{C}-\text{H})$ -Schwingung („out of plane“).

Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum von **39a** wird bei  $m/z = 1698$  ein Peak für das Fragment nach Abspaltung der beiden Carbonylgruppen und von Chlor registriert. Des weiteren beobachtet man im Fragmentierungsmuster die Abspaltung der Triphenylphosphanliganden und bei  $m/z = 689$  einen Peak für  $\text{ClRu}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ .



### 1.11 DPP-Farbstoff-Komplexe von Mangan(I) 40a-42a

In Schema 1.11.1 ist die Synthese der Mangan(I)-Komplexe **40a-42a** dargestellt. Im Falle von **40a** und **42a** werden zwei Äquivalente und bei **41a** ein Äquivalent der entsprechenden Mangan-Verbindung mit dem Farbstoff **2a** umgesetzt.



**Schema 1.11.1:** Darstellung der Mangan(I)-Komplexe **40a-42a** (L = Cp, CO, n = 3 (**42a**); L = PPh<sub>2</sub>Cl, CO, n = 4 (**41a**); n = 5, L = CO (**40a**)).

Die Umsetzung von ClMn(CO)<sub>5</sub> bzw. dimerem [μ-BrMn(CO)<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> und **2a** führt jedoch laut spektroskopischer Analysen zu keinem Produkt. Bei Verbindung **42a**, die aus CpMn(CO)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>Cl und **2a** entsteht, geht man davon aus, dass das Mangan(I)-Fragment nicht über das Metall(I)-Zentrum am Lactam-Stickstoff koordiniert, sondern überraschend über das Phosphor-Atom, da Chlor die bessere Abgangsgruppe darstellt. Verbindung **42a** wird in geringer Ausbeute in Form eines roten Feststoffes erhalten, der in polaren Lösungsmitteln schwer löslich ist.

#### 1.11.1 Spektroskopische Charakterisierung von 42a

Verbindung **42a** konnte aufgrund des in nur geringer Menge zur Verfügung stehenden Edukts CpMn(CO)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>Cl und der daraus resultierenden geringen Ausbeute nur NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

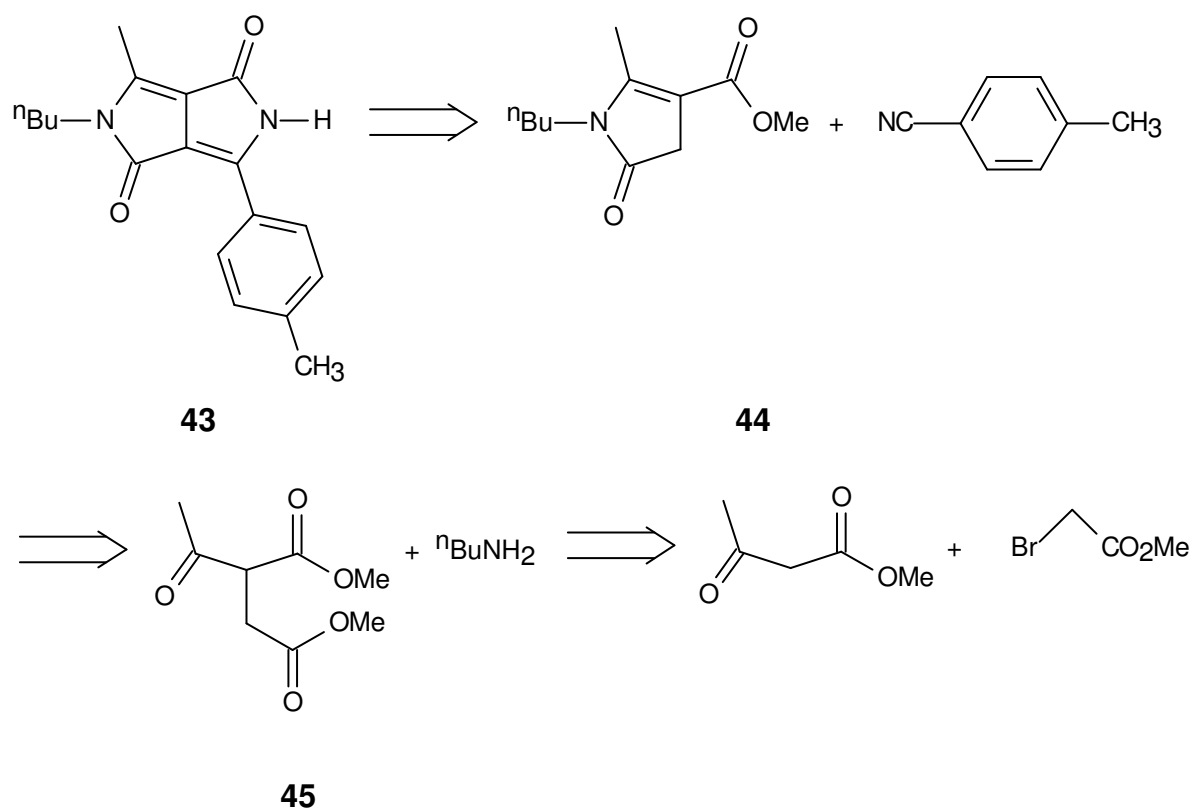
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **42a** sieht man ein Singulett für den Cyclopentadienyl-Rest bei 4.37 ppm und ein Multiplett bei 7.64-7.37 für den *para*-Chlorphenyl-Rest des Chromophors und den Diphenylphosphanliganden.

Die Diphenylphosphanliganden erzeugen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 122.95 ppm, das im Vergleich zum Edukt  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{Cl}$  um 68.8 ppm ins Hochfeld verschoben ist.

## 2 Synthese des unsymmetrischen DPP-Farbstoffs 43 und dessen komplexchemische Umsetzungen

### 2.1 Vorbemerkungen

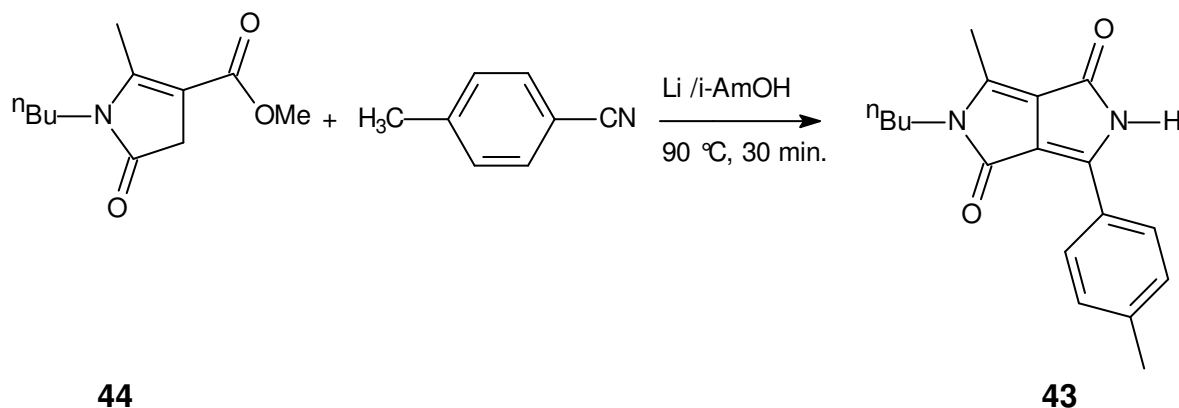
Die schlechte Löslichkeit der freien Pigmente **2a-c** trug zur Überlegung bei, analog den deutlich besser löslichen dialkylierten DPP-Farbstoffen einen monoalkylierten DPP-Farbstoff herzustellen. Die Synthese unsymmetrisch substituierter DPP-Farbstoffe war anfangs mit großen Schwierigkeiten verbunden. Die einstufige Reaktion<sup>[10]</sup> mit den entsprechenden Nitrilen lieferte neben den gewünschten Produkten auch stets die symmetrisch substituierten Verbindungen als Nebenprodukte. Da die Abtrennung des Produkts vom Nebenprodukt Schwierigkeiten bereitete, wurde ein zweistufiger Prozeß<sup>[26]</sup> versucht. Anhand der Synthese der Ciba-Geigy AG<sup>[26]</sup> wurde folgende retrosynthetische Betrachtung für den Aufbau des neuen unsymmetrischen DPP-Farbstoffs **43** gemacht (Schema 2.2.1):



**Schema 2.1.1:** Retrosynthese zum Aufbau des unsymmetrischen DPP-Farbstoffs **43**.

## 2.2 Synthese von 2-Butyl-1,4-dihydro-3-methyl-6-p-tolyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (43)

Die Zyklisierung zum Pyrrolinon **44** gelingt in guten Ausbeuten (94 %) und mit hoher Reinheit. Dazu erhitzt man Acetyldimethylsuccinat **45** mit <sup>n</sup>Butylamin in Eisessig. Das unsymmetrische Derivat wird analog zum symmetrischen durch Kondensation mit Nitrilen in Gegenwart von Base und Alkohol erhalten. Der gelbe, in polaren Lösungsmitteln gut lösliche Feststoff **44** wird mit 1.5 Äquivalenten *para*-Tolynitril in Gegenwart von Lithium-*iso*-amylat als Base zum einfach N-alkylierten DPP-Farbstoff **43** umgesetzt (s. Schema 2.2.1). Der so erhaltene grünbraune Feststoff wird mehrfach säulenchromatographisch gereinigt und umkristallisiert. Durch die aufwendige Reinigung erhält man **43** nur in sehr geringer Ausbeute. Der gelbgrüne Feststoff ist im Gegensatz zu den unalkylierten Pigmenten (**2a-c**) gut in organischen Lösungsmitteln (z.B. Chloroform) löslich. Neben der Löslichkeit haben sich auch die Fluoreszenzeigenschaften von **43** verbessert (vgl. Kap. 2.2.1).



**Schema 2.2.1:** Synthese von 2-Butyl-1,4-dihydro-3-methyl-6-p-tolyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**43**).

### 2.2.1 Spektroskopische Charakterisierung von 43

Zum Vergleich werden das Edukt Acetyldimethylsuccinat **45**, das freie Pigment DPP (**2c**) und das dialkylierte Derivat <sup>n</sup>BuDPP<sup>n</sup>Bu<sup>[27]</sup> herangezogen.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten zwei Dubletts für die Protonen des Tolyl-Restes bei 7.69 und 7.24 ppm mit einer  $^3J$ -Kopplung von 8.1 Hertz. Die Singulets der Methylgruppen des Chromophor-Grundkörpers beobachtet man bei 2.43 ( $\text{CH}_3$ ) und 2.39 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ) ppm. Die Alkylverschiebungen der  $^n$ Butyl- und Methylgruppe weichen nur geringfügig von denen des Edukts **44** ab. Für den  $^n$ Butyl-Rest beobachtet man zwei Triplets bei 3.62 und 0.95 ppm mit einer  $^3J$ -Kopplung von je 7.4 Hertz für die endständige  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CH}_3$ -Gruppe. Für die mittleren  $\text{CH}_2$ -Gruppen resultieren zwei Multipletts bei 1.61-1.53 und 1.45-1.36 ppm.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experiment führte nicht zu auswertbaren Ergebnissen, dies ist wieder auf die zu geringe Pulszahl zurückzuführen.

Im IR-Spektrum (KBr) von **43** ist die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung des Lactams bei  $1656\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch. Sie ist im Gegensatz zum Edukt **44** um  $40\text{ cm}^{-1}$  zu kürzeren Wellenlängen verschoben und liegt somit im Bereich des freien Pigments **2c** ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ).

Im  $\text{DEI}^+$ -Massenspektrum der Verbindung **43** konnte das  $\text{M}^+$ -Signal bei  $m/z = 296$  beobachtet werden. Dieses Ergebnis wird durch die Elementaranalyse bestätigt. Weitere charakteristische Signale sind bei  $m/z = 240$  für den Verlust von zwei  $\text{C}=\text{O}$ -Fragmenten, bei  $m/z = 118$  für Toluolnitril und bei  $m/z = 91$  für  $\text{C}_7\text{H}_7$  zu finden.

Wie in Tabelle 2.2.1.1 zu sehen ist, ist die Absorptionsbande des unsymmetrischen Farbstoffs **43** mit 441 nm gegenüber der des freien Pigments **2c** und gegenüber der des dialkylierten Derivats hypsochrom verschoben. Zu erwarten wäre eine Verschiebung, die zwischen den beiden Vergleichswerten liegt, da sich schon früher gezeigt hat, dass die N-Alkylierung die Absorption beeinflusst.

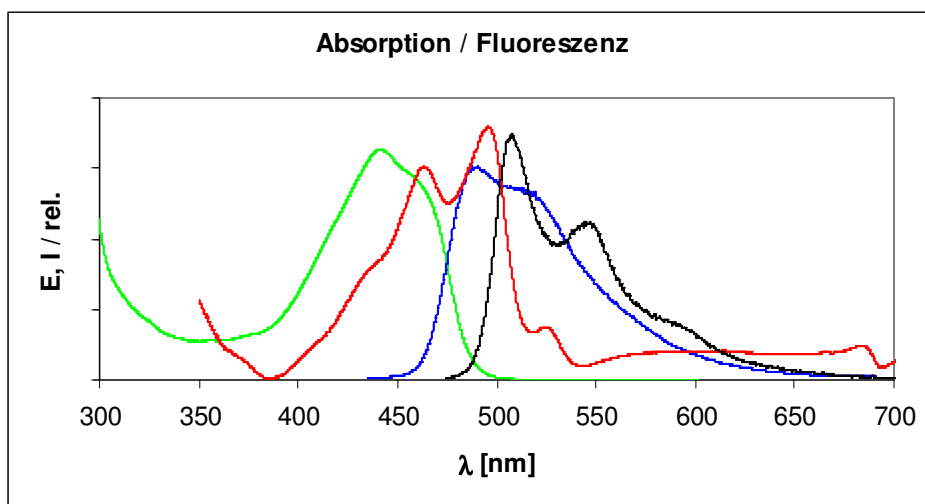
**Tabelle 2.2.1.1:** UV/Vis-spektroskopische Daten von **43** im Vergleich mit  $^n\text{Bu}(\text{DPP})^n\text{Bu}^{[27]}$  und **2c** (in  $\text{CHCl}_3$ ).

Verbindung	Absorption [nm] <sup>a</sup>	Fluoreszenz [nm] <sup>a</sup>	Stokes-Shift $\Delta\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi$
<b>43</b>	441	490	2218	76 %
$^n\text{Bu}(\text{DPP})^n\text{Bu}$	469	523	2202	93 %
DPP <b>2c</b>	496	506	398	52 %

<sup>a</sup> Anregung bei 425 nm (**43**) bzw. 470 nm ( $^n\text{Bu}(\text{DPP})^n\text{Bu}$ , **2c**).

Das Fluoreszenzspektrum ist im Vergleich zum Absorptionsspektrum nur zu größeren Wellenzahlen verschoben, bleibt aber in der Form gleich. Es ähnelt somit dem Fluoreszenzspektrum des freien Pigments. Das Maximum ist hier bathochrom zu den Referenzen verschoben. Bei beiden Spektren sieht man (Abb. 2.2.1.1) einen starken Verlust der Spektrenstruktur im Vergleich zu dem von DPP.

Der Stokes-Shift hängt ebenfalls von der N-Alkylierung (vgl. bei den DPP-Komplexen von der N-Metallierung) ab und liegt mit  $2218\text{ cm}^{-1}$  im Bereich des Dibutyl-Farbstoffes ( $2202\text{ cm}^{-1}$ ).

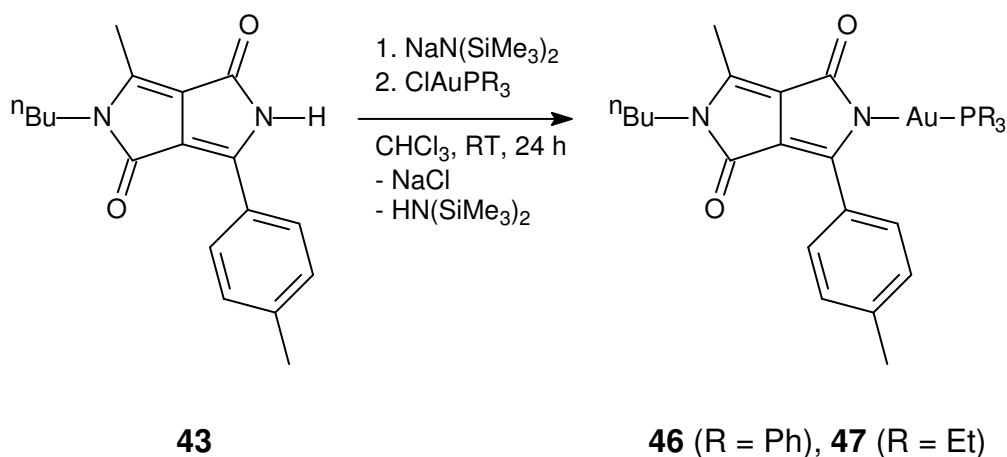


**Abb. 2.2.1.1:** Vergleich von Absorptions- [43 (---), 2c (---)] und Fluoreszenzspektrum [43 (---), 2c (---)].

Für die Fluoreszenzquantenausbeute kann gegenüber dem freien Farbstoff **2c** eine Steigerung um ca. 25% erzielt werden. Auch hier findet man für das dialkylierte Derivat eine nochmalige Steigerung um 20% auf 93%.

## 2.3 Komplexchemische Umsetzungen mit 43

Die Synthese der Gold(I)-Komplexe **46** und **47** wird analog zu der der symmetrischen DPP-Farbstoff-Komplexe durchgeführt, wobei man wegen der besseren Löslichkeit des Farbstoffes **43** Chloroform statt DMF als Lösungsmittel verwendet (Schema 2.3.1). Der unsymmetrische Farbstoff **43** wird zunächst gelöst und mit einem Äquivalent der Base  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  versetzt, dabei beobachtet man im Gegensatz zu den symmetrischen Farbstoffen **2a-c** keine starke Farbänderung der Lösung, sondern lediglich die Farbänderung von hellgrün nach dunkelgrün. Diese Lösung wird anschließend mit einem Äquivalent  $\text{ClAuPR}_3$  versetzt.



**Schema 2.3.1:** Synthese der Gold(I)-Komplexe **46** und **47** aus dem unsymmetrischen Farbstoff **43**.

Man erhält gelbgrün bis braune gut lösliche Feststoffe in guter Ausbeute (80-87 %). Der braune Gold(I)-Komplex **47** enthält jedoch noch einen geringen Anteil an nicht umgesetzten Edukt  $\text{ClAuPEt}_3$  (vgl. Kap. 2.2.1). Bis jetzt konnten jedoch weder vom Farbstoff **43** noch von den Gold(I)-Komplexen **46** und **47** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

### 2.3.1 Spektroskopische Charakterisierung von 46 und 47

Die Gold(I)-Komplexe **46** und **47** werden hier sinnvollerweise mit dem Farbstoff **43** verglichen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Komplexe **46,47** beobachtet man für die Signale der  $n$ Butyl-Gruppe und der Methyl-Gruppe des Chromophors keine Verschiebung im Vergleich zu denen des freien Farbstoffes **43**. Einziger Unterschied liegt in den  $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungen der endständigen  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CH}_3$ -Gruppe des  $n$ Butyl-Restes. Diese vergrößern sich von 7.4 auf 14.2 (bei **46**) bzw. 14.7 Hz (bei **47**). Ein weiterer Unterschied ist die geringe Verschiebung der beiden Dubletts des *para*-Tolyl-Restes des Chromophors ins Tieffeld zu 7.31 und 8.05 ppm. Die  $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungen liegen zwischen 7.6 und 8.3 Hertz im Bereich der von **43**.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **46** beobachtet man das erwartete Multiplett im aromatischen Bereich bei 7.64-7.46 ppm für die Aryl-Protonen des Triphenylphosphanliganden (AA'BB'X-Spinsystem). Bei Verbindung **47** sieht man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht das für Ethyl-Gruppen typische Triplet und Quartett; man beobachtet lediglich zwei Multipletts bei etwa 1.95 und 1.20 für die  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Triethylphosphanliganden. Grund hierfür ist wahrscheinlich die Überlagerung mit den Signalen des noch vorhandenen Edukts  $\text{ClAuPEt}_3$ .

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **46** zeigt für den Triphenylphosphanliganden ein Singulett bei 39.07 ppm, das gegenüber  $\text{ClAuPPh}_3$  (33.82 ppm) um 5.25 ppm ins Tieffeld verschoben ist. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **47** beobachtet man zwei Singuletts bei 53.33 und 43.43 ppm für die Triethylphosphanliganden von Komplex **47** bzw. Edukt  $\text{ClAuPEt}_3$ , wobei hier mit ca. 10 ppm eine noch größere Tieffeldverschiebung vorliegt. Bei den symmetrischen Gold(I)-Komplexen **4b-7b** konnte man im Gegensatz zu **46** und **47** nur eine leichte Hochfeldverschiebung der Signale feststellen.

Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimente von **46,47** ergeben wegen großer Signal-Rausch-Verhältnisse (aufgrund zu geringer Pulszahl) keine sinnvollen Ergebnisse.

Im IR-Spektrum der Gold(I)-Komplexe **46-47** beobachtet man im Vergleich zu **43** ( $1656\text{ cm}^{-1}$ ) eine leichte Verschiebung der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungen um 11 bzw.  $8\text{ cm}^{-1}$  auf  $1667$  bzw.  $1664\text{ cm}^{-1}$ . Für die Tolylgruppe des Chromophors registriert man je eine Bande bei  $803\text{ cm}^{-1}$  für die  $\gamma(\text{C}-\text{H})$ -Schwingung. Die Alkylgruppen des Chromophors erzeugen  $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Schwingungen um  $2930\text{ cm}^{-1}$ , wobei sich diese im Fall von **47** mit denen des Triethylgruppen überlagern. Für den Phosphanliganden



von **46** beobachtet man je eine Bande bei 1438 und 1408  $\text{cm}^{-1}$  für die  $\nu(\text{P-C}_{\text{Aryl}})$ -Schwingung und zwei Banden bei 730 und 693  $\text{cm}^{-1}$  für die  $\gamma(\text{C-H})$ -Schwingung („out of plane“).

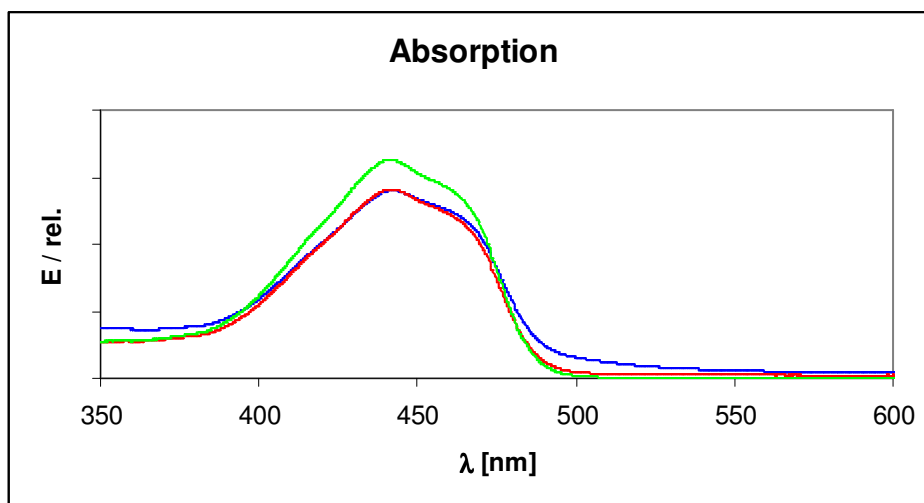
Tabelle 2.3.1.1 zeigt UV/Vis-spektroskopische Daten von **46** und **47** im Vergleich mit dem freien Farbstoff **43**.

**Tabelle 2.3.1.1:** UV/Vis-spektroskopische Daten von **46-47** im Vergleich mit **43** (in  $\text{CHCl}_3$ ).

Verbindung	Absorption [nm] <sup>a</sup>	Fluoreszenz [nm] <sup>a</sup>	Stokes-Shift $\Delta\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi$
<b>46</b>	442	489	2175	99 %
<b>47</b>	442	490	2216	96 %
<b>43</b>	441	490	2218	76 %

<sup>a</sup> Anregung bei 425 nm (**43**).

Im Absorptionsspektrum von **46,47** sieht man wie bei **43** eine breite Bande bei 442  $\text{cm}^{-1}$ , wobei die Absorptionsmaxima gegenüber dem freien Farbstoff **43** nicht verschoben sind.



**Abb. 2.3.1.1:** Absorptionsspektren von **46** (---), **47** (---) und **43** (---).

In den Fluoreszenzspektren von **46,47** beobachtet man die Emissionsmaxima um 490 nm und somit ebenfalls keine Verschiebung der Emissionsbande gegenüber der von **43**. Von den Komplexen **46** und **47** sind keine elektronischen Daten der

Fluoreszenzspektren vorhanden, deshalb sei hier erwähnt, dass die Spektrenstrukturierung nach der Metallierung erhalten bleibt.

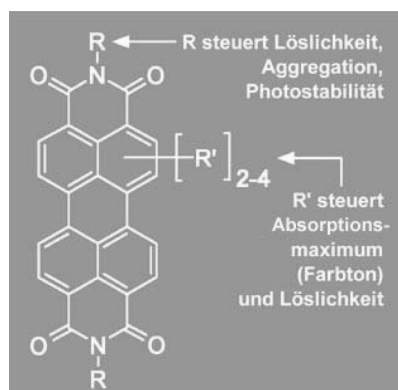
Die Stokes-Shifts der Gold(I)-Komplexe **46, 47** sind mit 2175 und 2216  $\text{cm}^{-1}$  teilweise dreimal so groß, wie die der dimetallierten Komplexe **4b-7b** (Kap. 1.3) . Sie liegen aber im Bereich des freien Farbstoffs **43**.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten von **46,47** liegen bei 99 % bzw. 96 %. Sie konnten durch die Metallierung von **43** (76 %) um deutliche 20 % gesteigert werden.

### 3 Komplexchemische Umsetzungen von Perylen-Farbstoffen

#### 3.1 Vorbemerkungen

1913 entdeckte *M. Kardos* die Perylenfarbstoffe<sup>[28]</sup>. Perylene wurden früher als licht- und lösungsmittelleichte Küpenfarbstoffe eingesetzt<sup>[29]</sup>. Ab 1950 wurden Perylene als pigmentartige Farbstoffe großtechnisch synthetisiert. Für heutige Anwendungsgebiete werden jedoch keine schwerlöslichen Pigmente, sondern gut lösliche Verbindungen benötigt, die sich für verschiedene Anwendungen modifizieren lassen. Die Löslichkeit in organischen, unpolaren Solventien sowie andere erforderliche Eigenschaften können bei Perylenmolekülen über Substituenten gesteuert werden (Abb. 3.1.1).

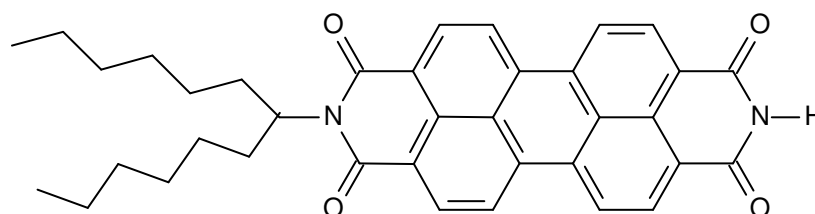


**Abbildung 3.1.1:** Steuerung der Eigenschaften von Perylen-Farbstoffen durch Wahl der Substituenten R.

Perylenfarbstoffe zeichnen sich durch außergewöhnliche Beständigkeit gegenüber Chemikalien<sup>[30]</sup> bzw. generellen Umwelteinflüssen und einer Fluoreszenz-Quantenausbeute von nahezu 100 %<sup>[31]</sup> aus.

### 3.2 Perylen-Farbstoff-Komplexe 48-51

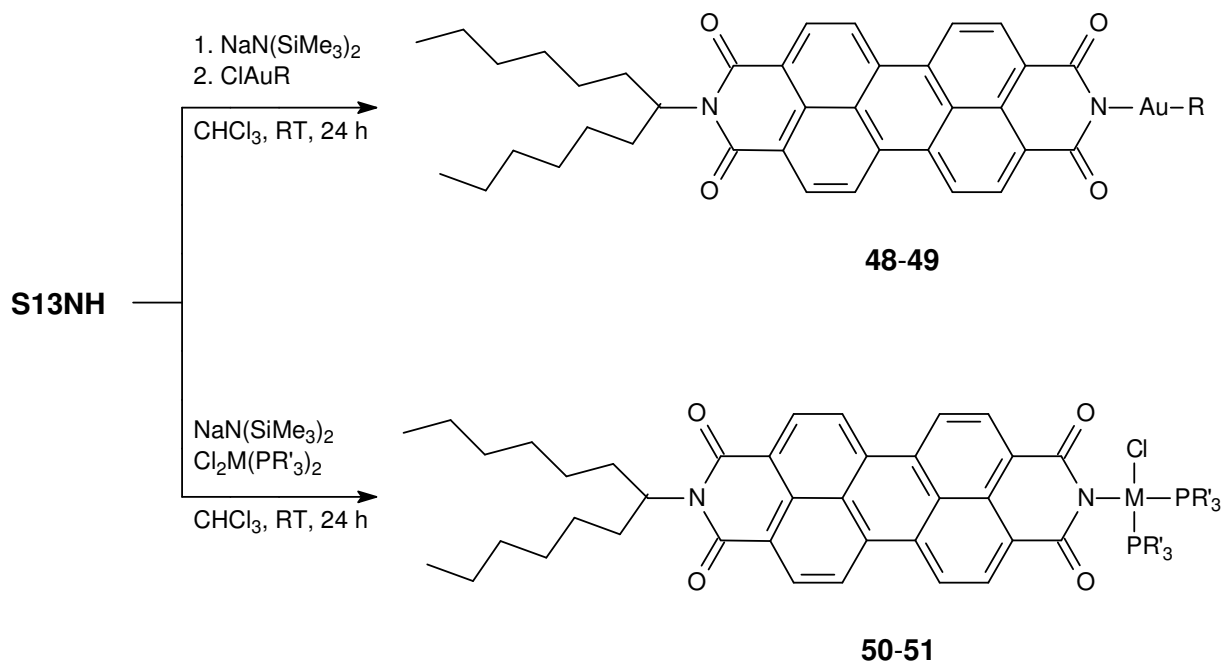
Für die Darstellung der Komplexe **48-51** verwendet man den Farbstoff N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**S13-NH**)<sup>[32,33]</sup> (Abb. 3.2.1).



**S13NH**

**Abbildung 3.2.1:** N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**S13-NH**).

Für die Synthese werden zwei verschiedene Wege eingeschlagen (Schema 3.2.1).



**Schema 3.2.1:** Synthese der Komplexe **48-51** (M = Au, Pt, Pd; R = PPh<sub>3</sub>, SMe<sub>2</sub>; R' = PPh<sub>3</sub>, P(p-tol)<sub>3</sub>).

Im Falle der Gold(I)-Komplexe **48** und **49** verläuft die Reaktion nach der von den DPP-Komplexen bekannten Methode (Kap. 1.1). Bei der Deprotonierung durch die

Base  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  verfärbt sich die Lösung von **S13NH** von rot nach schwarz. Anschließend versetzt man mit dem jeweiligen  $\text{ClAuR}$  ( $\text{R} = \text{PPh}_3, \text{SMe}_2$ ). Die Synthese von **50** und **51** läuft dagegen in einer Eintopf-Reaktion mit  $\text{Cl}_2\text{Pt}\{\text{P}(\text{p-tol})\}_2$  bzw.  $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$  ab.

Im Falle der Verbindung **48** erhält man einen orangeroten Feststoff, der NMR-spektroskopisch als ein Gemisch der Edukte identifiziert werden konnte. Die roten Komplexe **49-51** werden in guten Ausbeuten (im Falle von **50-51** sogar  $>90\%$ ) erhalten.

### 3.2.1 Spektroskopische Charakterisierung von 49-51

Die Perylen-Komplexe **49-51** werden trotz ihrer unterschiedlichen Metall-Zentren miteinander verglichen, da sie den Perylen-Grundkörper gemeinsam haben.

In Tabelle 3.2.1.1 sind die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Perylen-Komplexe **49-51** aufgeführt. Bei allen Komplexen beobachtet man ein Multiplett bei 8.77-8.64 ppm für den Perylen-Grundkörper und bei **50-51** ein zusätzliches Multiplett im aromatischen Bereich bei 7.84-6.92 für die Triarylphosphanliganden. Für die Methyl-Gruppen des *para*-Tolylphosphans (**50**) und des Dimethylsulfids (**49**) sieht man ein Singulett bei 2.33 bzw. 2.11 ppm. Der Alkylrest des Perylens ergibt bei allen Komplexen in etwa die gleichen Resonanzen. Man beobachtet Multipletts um 5.19, 2.23, 1.87 und 1.24 ppm für die NCH-, die beiden  $\alpha\text{-CH}_2$ - und die acht anderen  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Für die endständigen Methyl-Gruppen des Alkylrestes sieht man ein Triplett um 0.83 ppm mit einer  $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplung von durchschnittlich 7.0 Hertz.

**Tabelle 3.2.1.1:**  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **49-51**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die Messungen erfolgten in  $\text{CDCl}_3$  (**50-51**) und  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (**49**).

Verbindung	$\delta$ (Perylen)	$\delta$ (R, R')	$\delta$ (Alkyl)
<b>49</b>	8.77-8.66	2.11 ( $\text{SMe}_2$ )	5.20 (NCH), 2.25 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.86 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.24 (8 $\text{CH}_2$ ), 0.84 ( $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ , 2 $\text{CH}_3$ )
<b>50</b>	8.77-8.66	7.84-6.92 (p-tol) 2.33 ( $\text{CH}_3$ )	5.19 (NCH), 2.21 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.89 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.24 (8 $\text{CH}_2$ ), 0.84 ( $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ , 2 $\text{CH}_3$ )
<b>51</b>	8.70-8.64	7.76-7.34 (Ph)	5.17 (NCH), 2.21 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.87 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.24 (8 $\text{CH}_2$ ), 0.81 ( $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ , 2 $\text{CH}_3$ )

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **50,51** sieht man ein Triplett und ein Singulett bei 13.10 bzw. 31.78 ppm für die  $\text{PR}_3$ -Reste. Im Vergleich zu den Edukten  $\text{Cl}_2\text{Pt}\{\text{P}(\text{p-tol})\}_2$  (12.75 ppm) und  $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$  (24.15 ppm) sind diese leicht (**50**) bzw. um 7.6 ppm tieffeldverschoben. Das Triplett der Platin(II)-Verbindung **50** resultiert aus der  $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplung mit 1.8 kHz.

Ähnlich wie bei den DPP-Komplexen (Kap. 1 und 2) ergeben auch hier die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen keine sinnvollen Ergebnisse.

In Tabelle 3.2.1.2 sind ausgewählte Absorptionsbanden in den IR-Spektren von **49-50** im Vergleich mit denen von **S13NH** dargestellt. Die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungen liegen mit  $1695\text{ cm}^{-1}$  ebenso wie die  $\nu(\text{Lactam})$ -Schwingungen mit  $1657\text{ cm}^{-1}$  im Bereich des Perylens **S13NH**. Die Alkylgruppen des Chromophors erzeugen  $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen um  $2924\text{ cm}^{-1}$ , wobei sich diese im Fall von **49** mit denen des Dimethylsulfidliganden überlagern. Für die Phosphanliganden von **50,51** beobachtet man je eine Bande um  $1490$  und  $1441\text{ cm}^{-1}$  für die  $\nu(\text{P-C}_{\text{Aryl}})$ -Schwingung und eine Bande bei  $804\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{P}(\text{p-tol})_3$ ) bzw. zwei Banden bei  $744$  und  $692\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{PPh}_3$ ) für die  $\gamma(\text{C-H})$ -Schwingung („out of plane“).

**Tabelle 3.2.1.1:** Ausgewählte IR-Schwingungen von **49-51** und **S13NH** (in KBr,  $[\text{cm}^{-1}]$ ).

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{Lactam})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{PR})$
<b>49</b>	1698	1658	-	-
<b>50</b>	1694	1656	1499	1448
<b>51</b>	1695	1658	1481	1434
<b>S13NH</b> <sup>[32]</sup>	1696	1660	-	-

Im Massenspektrum von **49** registriert man nicht den Molekülpeak, aber entsprechende Fragmentierungspeaks, die den schrittweisen Abbau der Alkylgruppen am Chromophor dokumentieren. Außerdem sieht man einen Peak bei  $m/z = 572$  für  $\text{M}^+\text{-AuSMe}_2$ . Die Elementaranalyse **49** zeigt trotz geringer Einwaage, dass die Verbindung Schwefel enthält und die Elementaranalyse bei Einbeziehung von nicht umgesetzten Edukt **S13-NH** pro Molekül **49** passt. Dies lässt sich durch die Attraktion der  $\pi$ -Systeme des Perylengerüsts erklären, vor allem wenn keine sperrigen Gruppen an beiden Imid-Gruppen hängen. Trotz der geringen Reaktivität des eingesetzten Perylenfarbstoffs (durch gute Mesomeriestabilisierung der

negativen Ladung durch zwei Carbonylgruppen nach der Umsetzung mit der Lewis-Base) trat doch eine Umsetzung zum gewünschten Produkt **49** ein. Das Massenspektrum von **50** zeigt den  $M^+$ -Peak bei  $m/z = 1411$  und das entsprechende Fragmentierungsmuster. Das Massenspektrum von **51** zeigt nicht den Molekülpeak, jedoch zeigte die Zuordnung des Fragmentierungsmusters logische Abbaureaktionen, z. B. den stufenweisen Verlust von Methylenresten der Alkylgruppe am Perylen oder den Verlust von Cl.

Tabelle 3.2.1.3 zeigt jeweils die intensivsten Absorptions- und Fluoreszenzbanden der Perylen-Komplexe **49-51** im Vergleich mit dem freien Farbstoff **S13NH**.

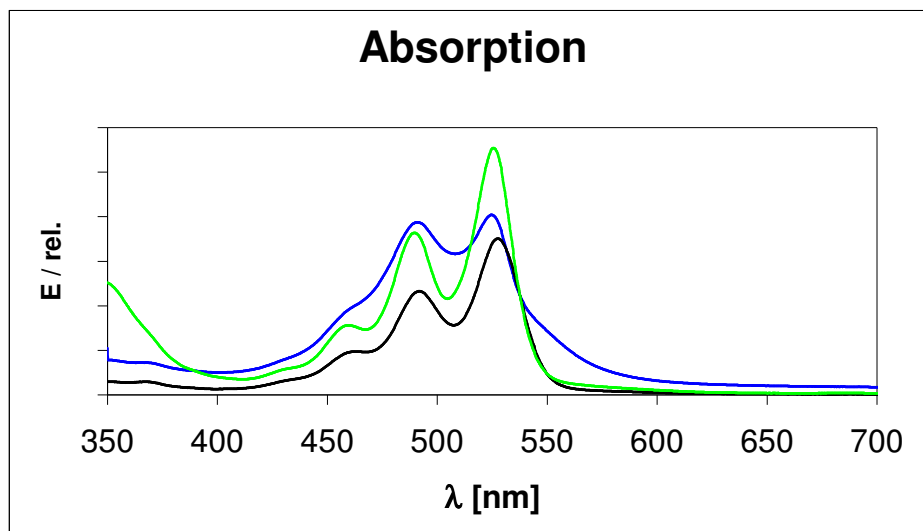
**Tabelle 3.2.1.3:** UV/Vis-spektroskopische Daten von **49-51** im Vergleich mit **S13NH** (in  $\text{CHCl}_3$ ).

Verbindung	Absorption [nm] <sup>a</sup>	Fluoreszenz [nm] <sup>a</sup>	Stokes-Shift $\Delta\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi$
<b>49</b>	491, 525	532, 576	251	100 %
<b>50</b>	492, 528	533, 577	178	90%
<b>51</b>	490, 526	534, 577	285	57 %
<b>S13NH</b>	489, 525	532, 575	251	- <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Anregung bei 490 nm.

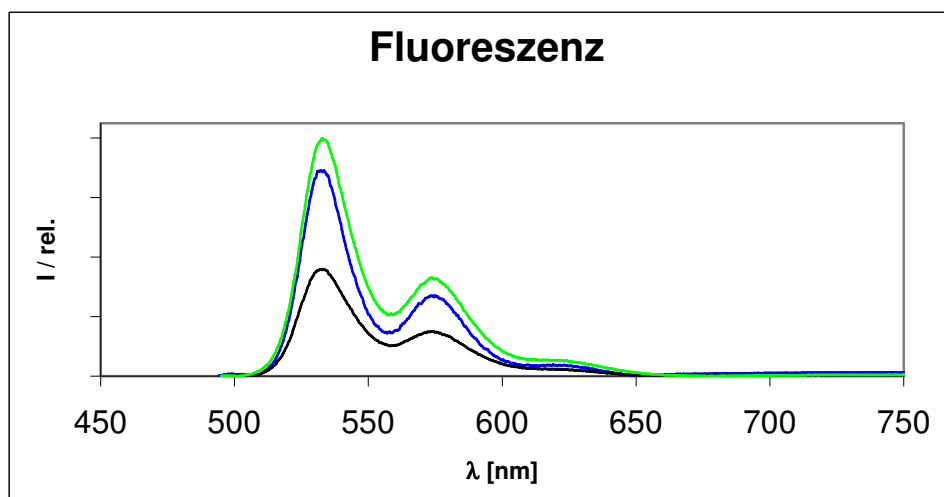
<sup>b</sup> keine Daten vorhanden.

Im Absorptionsspektrum von **49-51** (Abb. 3.2.1.1) sieht man jeweils zwei Banden um 490 und 526 nm. Dabei zeigen die Absorptionsmaxima im Gegensatz zu **S13NH** keine Verschiebung und die Spektrenstrukturierung bleibt nach der Metallierung erhalten.



**Abb. 3.2.1.1:** Absorptionsspektren von **49** (---), **50** (---) und **51** (---) (Vom freien Pigment **S13NH** stehen keine elektronischen Daten zur Verfügung).

Die Emissionsspektren von **49-51** sind in Abbildung 3.2.1.2 dargestellt. Hier sieht man zwei Maxima um 533 und 576 nm, die ebenfalls keine Verschiebung im Vergleich zu **S13NH** zeigen. Die Spektrenstrukturierung bleibt nach der Metallierung erhalten, ist jedoch spiegelverkehrt zu der des Absorptionsspektrums angeordnet.



**Abb. 3.2.1.1:** Emissionsspektren von **49** (---), **50** (---) und **51** (---) (Vom freien Pigment **S13NH** stehen keine elektronischen Daten zur Verfügung).

Die Stokes-Shifts von **49-51** und **S13NH** sind sehr gering, wobei zur Berechnung jeweils das Absorptions- bzw. Emissionsmaximum herangezogen wurde. Der



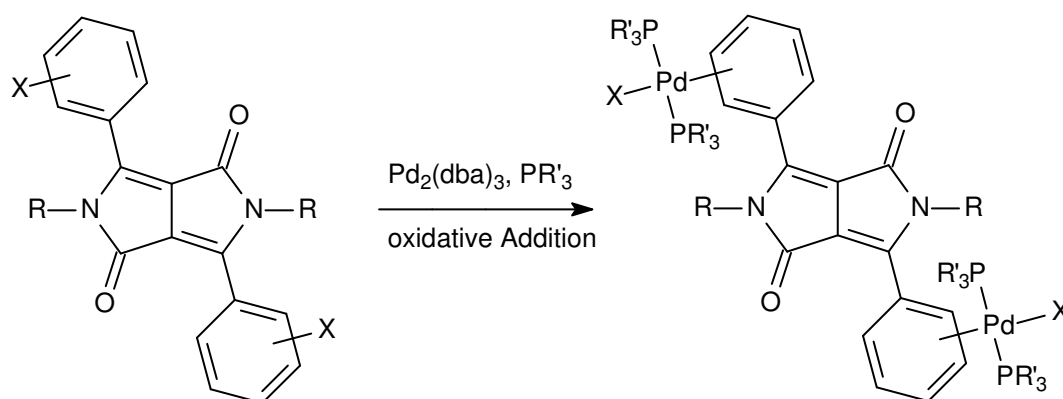
---

Gold(I)-Komplex **49** liegt mit  $251\text{ cm}^{-1}$  im Bereich von **S13NH**. Der Platin(II)-Komplex **50** weist mit  $178\text{ cm}^{-1}$  einen kleineren, der Palladium(II)-Komplex **51** mit  $285\text{ cm}^{-1}$  einen größeren Stokes-Shift auf.

Die Fluoreszenzquantenausbeute nimmt von **49** nach **51** in Abhängigkeit vom Metallzentrum von 100 % nach 57 % ab. Diese Erscheinung wurde schon bei den DPP-Komplexen (Kap. 1) beobachtet.

## 4. Ausblick

Im Bereich der DPP-Farbstoff-Komplexe könnte man die guten Eigenschaften der N-alkylierten und N-metallierten Farbstoffe vom DPP-Typ kombinieren (Schema 4.1).



**Schema 4.1:** Mögliche Synthese N-alkylierter Farbstoff-Komplexe (R = Alkyl; R' = Aryl; X = Br, I).

Über eine oxidative Addition sollte aus dem halogenierten (o-, m- oder p-Position) Farbstoff mit Hilfe der Palladium(0)-Quelle  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  ein metallierter Farbstoff entstehen.

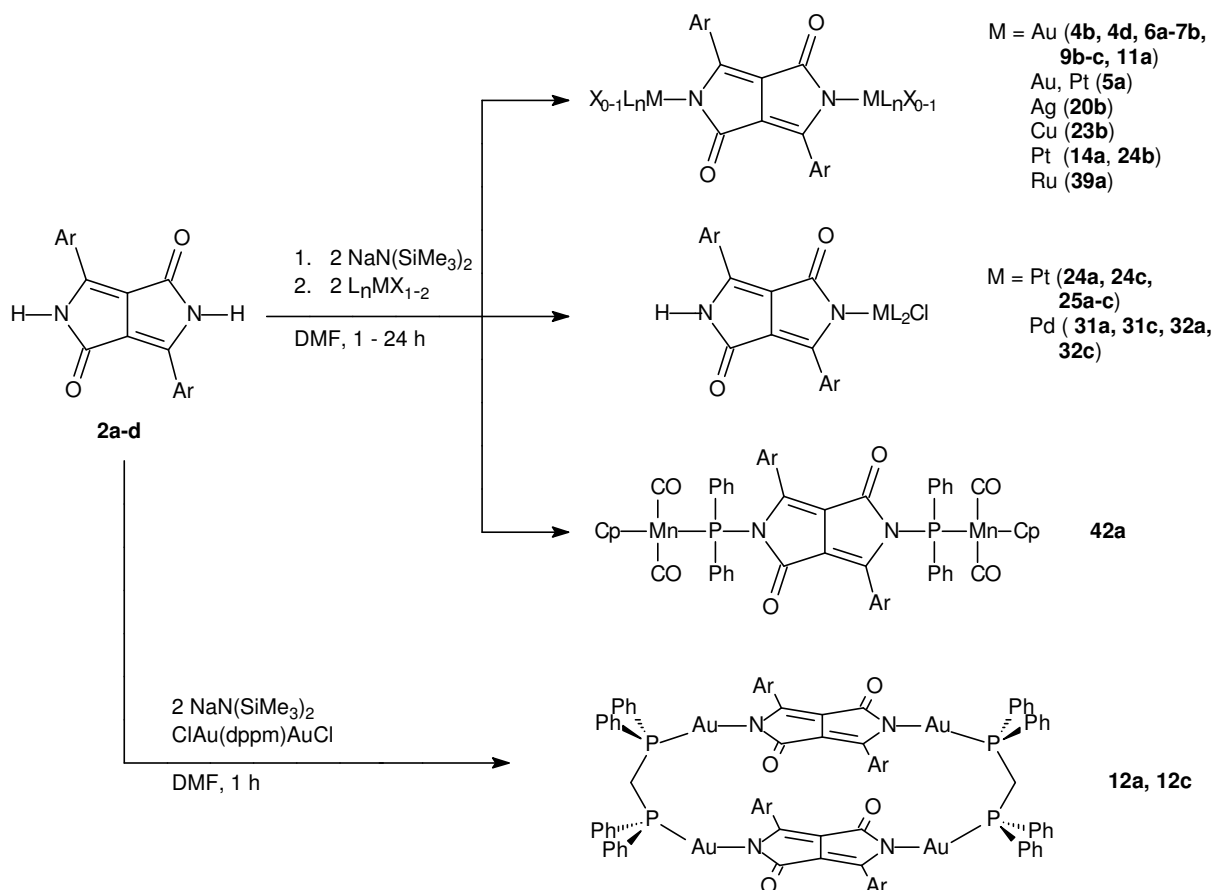
Das Gebiet der einfach metallierten unsymmetrischen DPP-Farbstoff-Komplexe lässt noch ein großes Spektrum an neuen Verbindungen offen, da sowohl der Farbstoff-Typ als auch das Übergangsmetall-Komplexfragment variiert werden können.

Bei den Perylen-Farbstoff-Komplexen wäre es interessant, auch dimetallierte Spezies neben den hier dargestellten monometallierten Komplexen und den entsprechenden dialkylierten Farbstoffen zu untersuchen.

## C ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten und Hauptteil dieser Arbeit werden zahlreiche komplexchemische Umsetzungen von Übergangsmetall(I)- und -(II)-Komplexen mit symmetrischen Fluoreszenz-Farbstoffen vom DPP-Typ beschrieben.

Die roten DPP-Farbstoffe **2a-d** konnten bisher durch N-Alkylierung in ihren Löslichkeits- und Fluoreszenzeigenschaften verbessert werden. Anstatt eines Alkylhalogenids wird nun ein Übergangsmetall-Komplex verwendet. Die Pigmente **2a-d** werden normalerweise mit zwei Äquivalenten Base deprotoniert und anschließend mit zwei Äquivalenten des Komplexes versetzt (Schema 1 und 2).



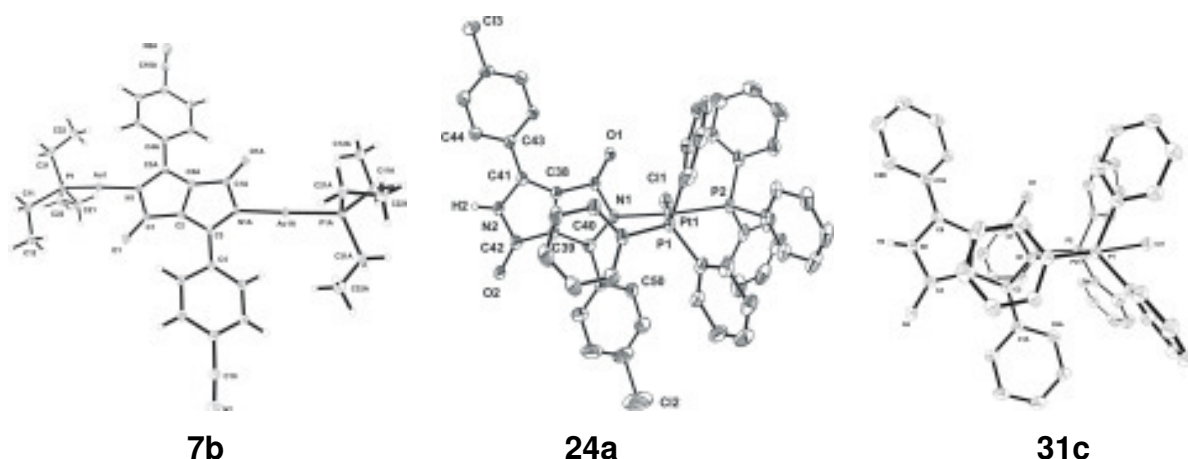
**Schema 1:** Erfolgreiche Darstellung von Farbstoff-Komplexen mit symmetrischen Chromophoren vom DPP-Typ ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(p\text{-tol})_3, \text{PEt}_3, ({}^t\text{BuNH})_2\text{C}, \text{dppm}, (\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2, \text{Cp}(\text{CO})_2\text{PPh}_2$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$ ).

Schema 1 zeigt die erfolgreich verlaufenen Synthesen der dimetallierten Farbstoff-Komplexe (**4b**, **4d**, **5a-7b**, **9b-c**, **11a**, **12a**, **12c**, **14a**, **20b**, **23b**, **24b**, **39a**, **41a**) und der monometallierten Farbstoff-Komplexe (**24a**, **24c**, **25a-c**, **31a**, **31c**, **32a**, **32c**).

Mit Hilfe des zweizähligen Liganden dppm gelingt erstmals die Synthese der dimeren Gold(I)-Komplexe **12a** und **12c**.

Die N-Metallierung übt je nach Zentralatom M einen entscheidenden Einfluß auf die UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften aus. Im Gegensatz zur N-Alkylierung beobachtet man hier eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima. Vor allem bei den Gold(I)-Komplexen erzielt man eine enorme Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute auf bis zu 100 %. Damit werden die rein organischen Derivate (freie bzw. N-alkylierte Farbstoffe) deutlich übertroffen.

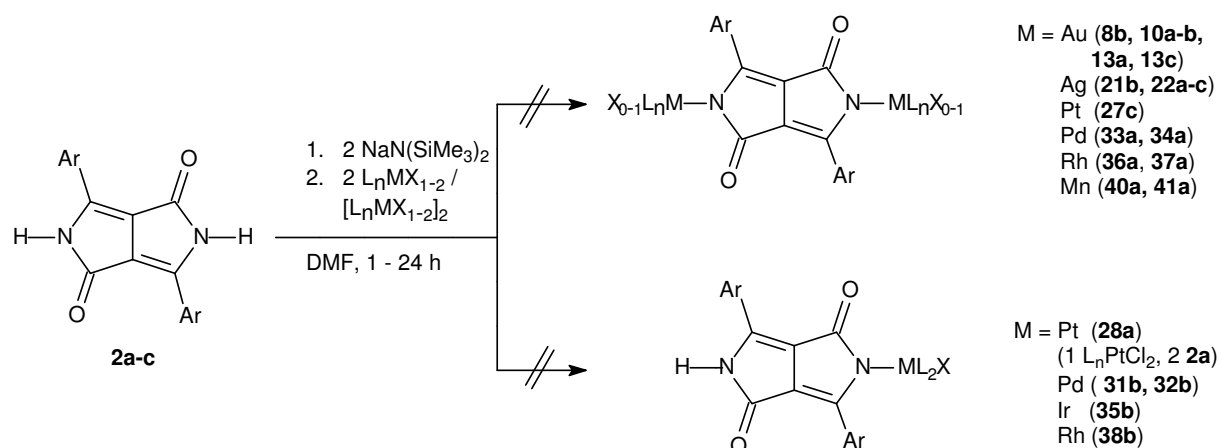
Es hat sich auch gezeigt, dass die gezielte Substitution nur *eines* Lactamwasserstoffs mit nur *einem* Äquivalent Base trotzdem stets das Disubstitutionsprodukt sowie unverbrauchten Farbstoff ergibt. Lediglich im Falle der Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe **24a**, **24c**, **25a-c**, **31a**, **31c**, **32a**, **32c** lässt sich - wahrscheinlich wegen des sterischen Anspruchs der Phosphan-Liganden - auch Monosubstitution erreichen. Bei den Gold(I)-, Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen **6a-7b**, **24a**, **25b**, **31c** konnten die Di- und Monosubstitutionsprodukte durch entsprechende Röntgenstrukturanalysen eindeutig belegt werden (Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Beispielhafte Molekülstrukturen eines Gold(I)- (**7b**), Platin(II)- (**24a**) und Palladium(II)- (**31c**) Farbstoff-Komplexes.

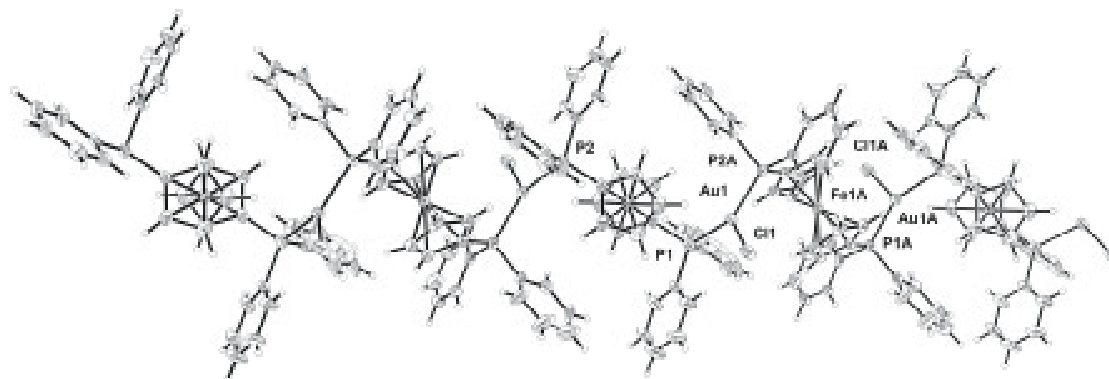
Wie Schema 2 zeigt, erniedrigen Carbonyl-, Allyl- und  $\pi$ -Perimeter-Liganden (wie Cp, Cp<sup>\*</sup>) meistens die Stabilität der gewünschten Farbstoff-Komplexe und sind deshalb

als Reste nicht geeignet. Ausserdem gelingt es nicht, durch Spaltung von dimeren Komplexen eine Disubstitution zu erzwingen.



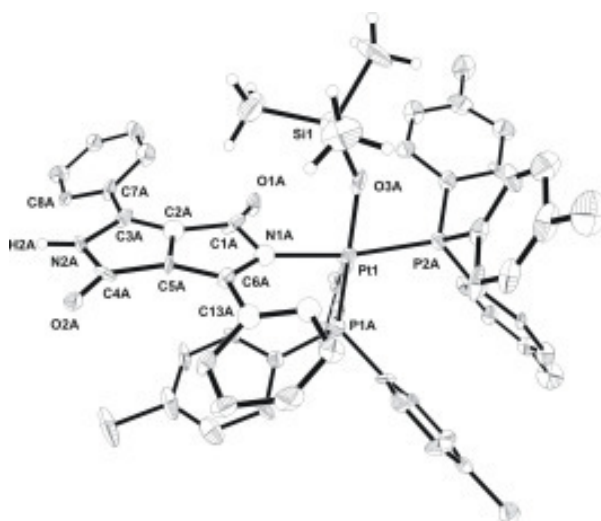
**Schema 2:** Versuchte Darstellung von Farbstoff-Komplexen mit symmetrischen Chromophoren vom DPP-Typ ( $\text{L}_n = {}^t\text{BuNC}$ , dppf,  $\text{SMe}_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{p-tol})_3$ ,  $\text{PEt}_3$ , en,  $\eta^3\text{-Allyl}$ ,  $(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Cp}^+$ ,  $(\text{CO})_3\text{PPh}_2\text{Cl}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{DPPCl}_2$ ).

Beim Versuch,  $\text{ClAu}(\text{dppf})$  mit **2a** zum Gold(I)-Farbstoff-Komplex **10a** umzusetzen entsteht das Polymer **17** (Abb. 2), das durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte und Hexan-Moleküle enthält.



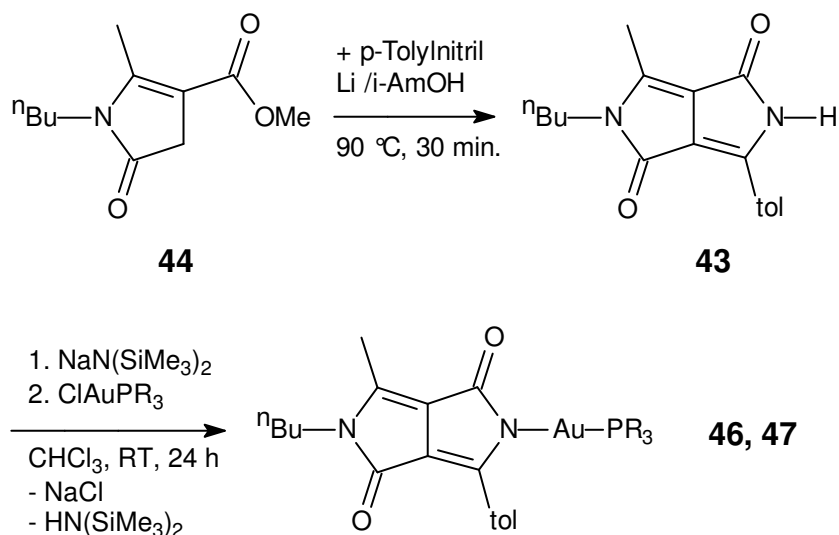
**Abbildung 2:** Molekülstruktur von polymerem Diphenylphosphinoferrocen **17**.

Beim Versuch, Kristalle des Platin(II)-Komplexes **25c** zu erhalten, werden jedoch Einkristalle des Trimethylsiloxy-Platin(II)-Komplexes **26c** (Abb. 3) erhalten, der sich durch gezielte Umsetzung von **2c** mit  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$  nicht darstellen lässt.



**Abbildung 3:** Molekülstruktur von 3,6-Diphenyl-2-{trimethylsiloxy-bis(tri(p-tolyl)phosphan-platin(II))-5-hydro-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (**26c**).

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird der unsymmetrische DPP-Farbstoff **43** dargestellt (Schema 3), um so die guten Eigenschaften der N-alkylierten und N-metallierten Farbstoffe zu kombinieren.

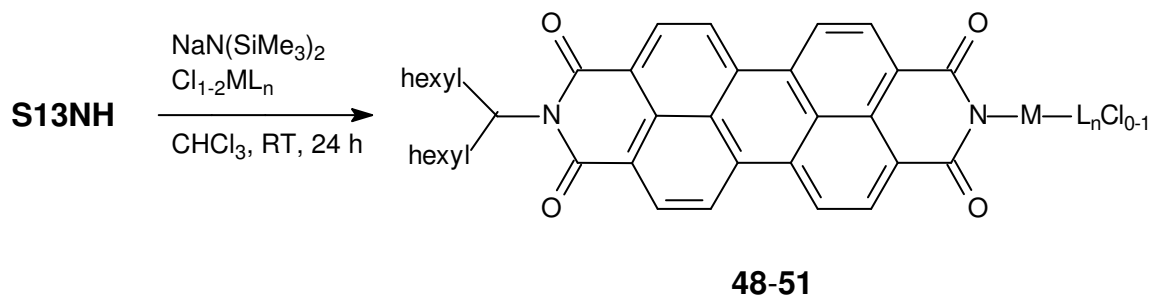


**Schema 3:** Darstellung des N-alkylierten Farbstoffs **43** und dessen komplexchemische Umsetzungen zu den Gold(I)-Farbstoff-Komplexen **46** und **47**.

Der Farbstoff **43** und die Gold(I)-Komplexe **46**, **47** sind nunmehr sehr gut löslich und zeigen eine deutliche Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute (um 20-40 %) und der Stokes-Shifts (um  $2218 \text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber dem symmetrischen Pigment **2c**. Allerdings führt hier die N-Metallierung zu keiner bathochromen Verschiebung in den

Absorptions- und Fluoreszenzspektren, jedoch zu Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 99 %, was gegenüber **43** nochmals 20 % Steigerung bringt.

Im letzten Teil der Arbeit werden erstmals komplexchemische Umsetzungen des Perylen-Farbstoffs **S13NH** mit Gold(I)-, Palladium(II)- und Platin(II)-Verbindungen beschrieben, die zu den Farbstoff-Komplexen **48-51** führen (Schema 4).



**Schema 4:** Darstellung der Farbstoff-Komplexe **48-51** vom Perylen-Typ.

Die Deprotonierung des Perylens gelingt mit einem Äquivalent Base, wobei im Falle der Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe **50**, **51** eine Eintopfreaktion durchgeführt wird. Die Umsetzung von **S13NH** mit  $\text{ClAuPPh}_3$  führt jedoch nicht zum gewünschten Produkt **48**. Im Vergleich zum freien Perylen **S13NH** beobachtet man auch hier nach der Metallierung keine Verschiebungen in den Absorptions- und Emissionsspektren und keine Veränderung der Stokes-Shifts. Die Fluoreszenzquantenausbeute hängt stark vom Metall M ab und steigt von Palladium(II) über Platin(II) zu Gold(I) von 57 auf 100 %. Diese Erscheinung wurde auch schon bei den symmetrischen Farbstoff-Komplexen des DPP-Typs beobachtet werden.

## D EXPERIMENTELLER TEIL

### 1 Arbeitstechnik

Alle Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre von nachgereinigtem und getrocknetem Argon (Fa. Linde AG, Reinheitsgrad 4.8) an einer Vakuumapparatur vorgenommen. Die Reaktionen wurden in ausgeheizten und vakuumgetrockneten Glasapparaturen (Schlenkrohrtechnik) durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, destilliert und mit Argon gesättigt.

Zur Dünnschichtchromatographie wurden DC-Folien (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Schichtdicke 0.2 mm), zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (0.063-0.200 mm), beides von der Firma Merck, verwendet.

### 2 Analytik

Kernresonanzspektroskopische Messungen wurden bei Raumtemperatur an folgenden Geräten durchgeführt:

Jeol GSX 270-NMR (<sup>1</sup>H: 270.17 MHz, <sup>13</sup>C: 67.94 MHz, <sup>31</sup>P: 109.37 MHz, <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}NMR (53.67 MHz) und Jeol GSX 400-NMR (<sup>1</sup>H: 399.78 MHz, <sup>13</sup>C: 100.41 MHz, <sup>31</sup>P: 161.84 MHz).

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden in ppm und die Kopplungskonstanten  $J$  in Hz angegeben (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: bezogen auf TMS als interner Standard, <sup>31</sup>P-NMR: bezogen auf Phosphorsäure als externer Standard).

<sup>13</sup>C-NMR-Experimente sind aufgrund der geringen Haltbarkeit der Komplexe in Lösung meist ohne Aussage. Bei den für <sup>13</sup>C-NMR-Messungen nötigen hohen Pulszahlen und damit langen Messzeiten (Wochenmessungen) kommt es unweigerlich zur Reprotonierung des Farbstoff-Pigments durch die vor allem in CHCl<sub>3</sub> und CDCl<sub>3</sub> enthaltenen Spuren von HCl bzw. DCl.

IR-Spektren wurden mit einem Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer aufgenommen.

UV-Vis- Spektren wurden mit einem Bonin Instruments Omega 2000 gemessen.



---

Fluoreszenz-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer 3000 Fluorescence Spectrometer aufgenommen.

Für die Elementaranalysen stand der Analyser Elementar Vario EL zur Verfügung. Da bei den Elementaranalysen meist  $V_2O_5$  als Katalysator zugesetzt wird, treten wegen Carbid-, Carbonat- und Nitridbildung sowie Ligandenverlust meist zu kleine Kohlenstoff- und zu hohe Wasserstoffwerte auf. In einigen Fällen entstehen Nebenprodukte, die nicht abgetrennt werden konnten, was die Ergebnisse ebenfalls verfälscht.

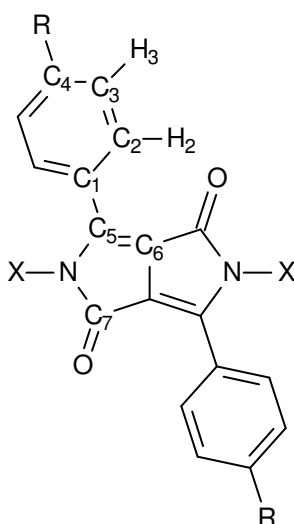
Massenspektrometrische Untersuchungen wurden mit einem Massenspektrometer Varian MAT durchgeführt.

Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe eines Melting Point B-540 der Firma Büchi bestimmt.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Siemens SMART Area-detector (Kristall in Polyfluoretheröl montiert) bzw. mit einem Spellman DF4 Series (Kristall in Öl aufgenommen und mit Lithilen montiert) durchgeführt.

### 3 Nummerierung

Zur einfacheren Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR Spektren wird folgende, nicht der IUPAC Nomenklatur entsprechende Zählweise verwendet:



DPPR<sub>2</sub>

R = H, Cl, CN; X = Organometallfragment ML<sub>n</sub>.

### 4 Ausgangsverbindungen

Ausgangsverbindungen, für die keine Literaturzitate angegeben sind, sind im Handel erhältlich.

Folgende Verbindungen standen im Arbeitskreis zur Verfügung bzw. wurden käuflich erworben (Fluka, Merck, Sigma-Aldrich, Strem):

ClAu(dppm), Cl<sub>2</sub>Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>Pten, AgBF<sub>4</sub>, PPh<sub>3</sub>, P(p-tol)<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>CuPPh<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ClPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, [Cl<sub>2</sub>PdC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>, (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(CO)Cl, (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Rh(CO)Cl, [Cl<sub>2</sub>RhCp\*]<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>Ru(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mn(CO)<sub>5</sub>Cl, CpMn(CO)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>Cl, [BrMn(CO)<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>, HAuCl<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub>, MeO(O)C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(O)OMe, P(OMe)<sub>3</sub>, ClP(O)(OEt)<sub>2</sub>, SMe<sub>2</sub>, dppm, AgOTf, NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben hergestellt:

3,6-Bis-(4-cyanophenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion „DPP(CN)<sub>2</sub>“<sup>[1]</sup>, 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-di{triphenylphosphangold(I)}pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion<sup>[2]</sup>  
 ClAuPPh<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, ClAuP(p-tol)<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, ClAuPEt<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, ClAuCN<sup>t</sup>Bu<sup>[4]</sup>, ClAuC(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub><sup>[4]</sup>, dppf<sup>[5]</sup>,  
 ClAudppf<sup>[3]</sup>, (ClAu)<sub>2</sub>dppm<sup>[6]</sup>, ClAuSMe<sub>2</sub><sup>[7]</sup>, Cl<sub>2</sub>Pt(P(p-tol)<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[8]</sup>, Cl<sub>2</sub>Pd(P(p-tol)<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[8]</sup>,  
 [ClRh(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[9]</sup>, 1-Butyl-4,5-dihydro-2-methyl-5-oxo-pyrrol-3-carbonsäure-methylester<sup>[10]</sup>.

Folgende Verbindungen wurden freundlicherweise von Prof. Dr. H. Langhals zur Verfügung gestellt:

3,6-Bis-diphenyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion „DPP“, 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion „DPPCl<sub>2</sub>“, 3,6-Bis-(3,5-di<sup>t</sup>butylphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion „DPPBuH“ und N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid „S13-NH“.

## 5 Komplexchemische Umsetzungen mit symmetrischen DPP-Farbstoffen

### 5.1 Darstellung der Farbstoff-Dinatriumsalze

#### *Allgemeine Arbeitsvorschrift:*

Der entsprechende Farbstoff wird in 10 ml DMF suspendiert und mit 0.3 ml  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  (1 M Lösung in Toluol) versetzt. Man erhält klare tiefviolette (**3a**, **c** und **d**) bzw. blaue (**3b**) Lösungen der Dinatriumsalze, die anschließend weiter umgesetzt werden.

#### 5.1.1 3,6-Bis-diphenyl-2,5-dinatriumpyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (**3a**)

0.04 g (0.14 mmol) 3,6-Bis-diphenyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (**2a**).

#### 5.1.2 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-dinatriumpyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (**3b**)

0.05 g (0.14 mmol) 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (**2b**).

#### 5.1.3 3,6-Bis-(4-cyanophenyl)-2,5-dinatriumpyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (**3c**)

0.05 g (0.14 mmol) 3,6-Bis-(4-cyanophenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (**2c**).

#### 5.1.4 3,6-Bis-(3,5-di<sup>t</sup>butylphenyl)-2,5-dinatriumpyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (**3d**)

0.003 g (0.005 mmol) 3,6-Bis-(3,5-di<sup>t</sup>butylphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (**2d**).

## 5.2 Komplexchemische Umsetzungen mit Gold(I)-Verbindungen

### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0.14 mmol des jeweiligen Farbstoff-Dinatriumsalzes werden zu einer Lösung von 0.30 mmol des Metallkomplexes ClAuL (L = PPh<sub>3</sub>, P(p-tol)<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, <sup>t</sup>BuNC, (<sup>t</sup>BuNH)<sub>2</sub>C, dppf, dppm, SMe<sub>2</sub>) in 10 ml DMF getropft und eine Stunde unter Lichtausschluss bei RT gerührt. Anschließend wird DMF bei ca. 40 °C im Vakuum vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird entweder in 30 ml Chloroform oder Dichlormethan aufgenommen, abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

### 5.2.1 3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-di{triphenylphosphangold(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (4b)

0.15 g (0.30 mmol) ClAuPPh<sub>3</sub> und **3b** werden analog Kap. 5.2 ein- und umgesetzt.

Ausbeute: 0.17 g (0.13 mmol, 43 %), dunkelblauer Feststoff, der gelöst in Chloroform intensiv rosa fluoresziert.

Schmelzpunkt: 298 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270.17 MHz): δ = 8.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 4 H, H3), 7.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 4H, H2), 7.57-7.45 (m, 30 H, PPh<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR

(CDCl<sub>3</sub>, 67.94 MHz): δ = 134.23 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 14.52 Hz, o-Ph), 132.10 (s, p-Ph), 131.86 (s, C1), 129.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 11.4 Hz, m-Ph), 128.74 (s, i-Ph), 128.45 (s, C2).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR

(CDCl<sub>3</sub>, 109.37 MHz): δ = 32.80 (s, PPh<sub>3</sub>).

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]:  $\tilde{\nu}$  = 3084, 3055, 2960, 2923, 2850, 2222, 1624, 1600, 1586, 1572, 1542, 1496, 1481, 1437, 1411, 1334, 1308, 1286, 1194, 1179, 1120, 1103, 998, 848, 835, 782, 746, 711, 694, 544, 505.

MS-FAB<sup>+</sup>: *m/z* = 1255 [M<sup>+</sup>], 1227 [M<sup>+</sup>-CO], 951 [M<sup>+</sup>-AuPPh], 721 [Au(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 459 [AuPPh<sub>3</sub>].

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [nm]:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 286 (25355), 563 (12738).

Fluoreszenz (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [nm]:  $\lambda_{\max}$  (I) = 624 (12611),  $\Phi$  = 100 %.

C<sub>56</sub>H<sub>38</sub>Au<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (1254.81 g/mol).

EA: ber.: C: 53.60 % H: 3.05 % N: 4.47 %.

gef.: C: 57.35 % H: 4.21 % N: 3.52 %.

### 5.2.2 3,6-Bis(3,5-di<sup>t</sup>butylphenyl)-2,5-di{triphenylphosphangold(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (4d)

0.005 g (0.010 mmol) ClAuPPh<sub>3</sub> und 0.003 g (0.005 mmol) **3d** werden analog Kap. 5.2 ein- und umgesetzt.<sup>a</sup>

Ausbeute: 0.004 g (0.003 mmol, 30 %), dunkelroter Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270.17 MHz):  $\delta$  = 7.70–7.62 (m, 6 H, (<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>Ph), 7.54–7.44 (m, 30H, PPh<sub>3</sub>), 1.24 (s, 36 H, CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR

(CDCl<sub>3</sub>, 109.37 MHz):  $\delta$  = 29.62 (s, PPh<sub>3</sub>).

C<sub>70</sub>H<sub>72</sub>Au<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (1429.24 g/mol).

### 5.2.3 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2-{triphenylphosphangold(I)}-5-{chloro-bis(triphenylphosphan)platin(II)}pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (5a)

0.08 g (0.15 mmol) ClAuPPh<sub>3</sub> und 0.12 g (0.15 mmol) Cl<sub>2</sub>Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden in 10 ml DMF gelöst und anschließend das Farbstoff-Dinatriumsalz **3a** zugetropft. Nach 1 h Rühren bei RT unter Lichtausschluss wird das DMF bei 40 °C im Vakuum destillativ entfernt, der Rückstand in 30 ml Chloroform aufgenommen und abfiltriert. Zur Kristallisation werden die beiden Lösungen in eine Winkelfritte gegeben und man erhält bei 0 °C unter Lichtausschluss rote Kristalle, die röntgenographisch wegen ihrer zu geringen Dimension nicht messbar waren.

<sup>a</sup> **4d** konnte aufgrund des nur in geringen Mengen zur Verfügung stehenden Farbstoffes **2d** und der daraus resultierenden geringen Ausbeute nur NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Ausbeute:	0.34 g (0.22 mmol, 73 %), weinroter Feststoff, der in CHCl <sub>3</sub> gelöst intensiv rosa fluoresziert.
Schmelzpunkt:	181 °C.
<sup>1</sup> H-NMR	
((CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, 270.17 MHz):	δ = 9.16 (d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4 H, H3), 8.01 (d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4 H, H3), 8.69 (d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 9.0 Hz, 4 H, H2), 8.44 (d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 9.0 Hz, 4 H, H2), 7.55-7.43 (m, 15 H, AuPPh <sub>3</sub> ), 7.33-7.10 (m, 30 H, Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ).
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR	
((CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, 109.37 MHz):	δ = 25.57 (s, AuPPh <sub>3</sub> ), 14.75 ( <sup>2</sup> J <sub>P,P</sub> = 18.5 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,Pt</sub> = 1.9 kHz, N-Pt-P), 14.74 ( <sup>2</sup> J <sub>P,P</sub> = 15.3 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,Pt</sub> = 1.9 kHz, N-Pt-P), 8.08 ( <sup>2</sup> J <sub>P,P</sub> = 18.2 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,Pt</sub> = 1.5 kHz, Cl-Pt-P), 7.47 ( <sup>2</sup> J <sub>P,P</sub> = 18.5 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,Pt</sub> = 1.5 kHz, Cl-Pt-P).
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	$\tilde{\nu}$ = 3054, 2934, 2853, 1609, 1587, 1482, 1435, 1336, 1247, 1185, 1101, 1013, 999, 831, 749, 693, 547, 528, 500.
MS-FAB <sup>+</sup> :	<i>m/z</i> = 1570 [M <sup>+</sup> ], 1273 [M <sup>+</sup> -Cl-PPH <sub>3</sub> ], 1111 [M <sup>+</sup> -AuPPh <sub>3</sub> ], 951 [1111-2xPPH], 718 [Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 459 [AuPPh <sub>3</sub> ].
UV/Vis (CHCl <sub>3</sub> ) [nm]:	λ <sub>max</sub> (ε) = 522 (84167), 545 (91694).
Fluoreszenz (CHCl <sub>3</sub> ) [nm]:	λ <sub>max</sub> (I) = 515 (8461), 582 (9871), Φ = 47 %.
C <sub>72</sub> H <sub>53</sub> AuCl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Pt (1569.54 g/mol).	
EA: ber.:	C: 55.10 % H: 3.40 % N: 1.78 %.
gef.:	C: 48.62 % H: 3.36 % N: 1.30 %.

#### 5.2.4 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-di-{tri(p-tolyl)phosphangold(I)}pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (6a)

0.16 g (0.30 mmol) Tri(p-tolyl)phosphangold(I)chlorid in 5 ml DMF und **3a** werden wie in Kap. 5.2 umgesetzt. Die orange fluoreszierende Lösung wird mit n-Hexan (40 ml) überschichtet, wobei sich bei 0 °C unter Lichtausschluss nach mehreren Tagen rote Einkristalle abscheiden.

Ausbeute:	0.18 g (0.12 mmol, 40 %), roter Feststoff, der in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> gelöst orange fluoresziert.
Schmelzpunkt:	254 °C (Zers.).
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 270.17 MHz):	δ = 8.72 (d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 4 H, H3), 7.51-7.36 (m, 24 H, PR <sub>3</sub> ), 7.28 (d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 4 H, H2), 2.38 (s, 18 H, CH <sub>3</sub> ).
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 109.37 MHz):	δ = 27.92 (s, PR <sub>3</sub> ).
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	$\tilde{\nu}$ = 3094, 2918, 1619, 1593, 1485, 1434, 1398, 1334, 1302, 1205, 1185, 1104, 1092, 1011, 831, 807, 741, 708, 644, 621, 533, 511, 440.
MS-FAB <sup>+</sup> :	<i>m/z</i> = 1357 [M <sup>+</sup> ], 806 [Au(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 502 [AuPR <sub>3</sub> ].
UV/Vis (CHCl <sub>3</sub> ) [nm]:	λ <sub>max</sub> (ε <sub>rel</sub> ) = 512 (0.47), 541 (0.54).
Fluoreszenz (CHCl <sub>3</sub> ) [nm]:	λ <sub>max</sub> (I <sub>rel</sub> ) = 514 (0.22), 561(0.65), Φ = 100%.
C <sub>60</sub> H <sub>50</sub> Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> × 2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1527.64 g/mol).	
EA: ber.:	C: 48.75 % H: 3.56 % N: 1.83 %.
gef.:	C: 49.27 % H: 3.44 % N: 1.80 %.

### 5.2.5 3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-di{tri(p-tolyl)phosphangold(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (6b)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.2 mit 0.18 g (0.30 mmol) ClAuP(p-tol)<sub>3</sub> und **3b**. Gelöst in Chloroform und mit n-Hexan überschichtet scheiden sich nach 2 Wochen bei 0 °C unter Lichtausschluss rote Einkristalle ab.

Ausbeute:	0.22 g (0.18 mmol, 60 %), dunkelblauer Feststoff, der gelöst in Chloroform intensiv rosa fluoresziert.
Schmelzpunkt:	291 °C (Zers.).
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 270.17 MHz):	δ = 8.86 (d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 4 H, H3), 7.54 (d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 4H, H2), 7.42-7.22 (m, 30 H, P(p-tol) <sub>3</sub> ), 2.40 (s, 18 H, CH <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 67.94 MHz):	δ = 134.09 (d, <sup>2</sup> J <sub>C,P</sub> = 14.5 Hz, o-tol), 132.16 (d, <sup>4</sup> J <sub>C,P</sub> = 9.3 Hz, p-tol), 131.82 (s, C1), 130.02 (d,



$^3J_{C,P} = 11.4$  Hz, m-tol), (s, i-tol), 128.77 (s, C2), 21.55 (s, CH<sub>3</sub>).

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(CDCl<sub>3</sub>, 109.37 MHz):  $\delta = 29.78$  (s, P(p-tol)<sub>3</sub>).

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]:  $\tilde{\nu} = 3048, 3011, 2960, 2923, 2857, 2224, 1625, 1598, 1542, 1497, 1447, 1412, 1398, 1335, 1310, 1285, 1188, 1104, 1019, 847, 806, 743, 708, 646, 620, 531, 513$ .

MS-FAB<sup>+</sup>:  $m/z = 1339$  [M<sup>+</sup>], 1248 [M<sup>+</sup>-p-tol], 1037, 911, 805 [Au(P(p-tol)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 501 [AuP(p-tol)<sub>3</sub>].

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>) [nm]:  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 553$  (72852), 589 (78131).

Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>) [nm]:  $\lambda_{\text{max}} (I) = 618$  (96005),  $\Phi = 81$  %.

C<sub>62</sub>H<sub>50</sub>Au<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (1338.99 g/mol).

EA: ber.: C: 55.62 % H: 3.76 % N: 4.18 %.

gef.: C: 52.21 % H: 3.62 % N: 2.89 %.

### 5.2.6 3,6-Diphenyl-2,5-di-{tri(p-tolyl)phosphangold(I)}pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (6c)

0.17 g (0.32 mmol) ClAuP(p-tol)<sub>3</sub> in 5 ml DMF werden analog Kap. 5.2 mit **3c** umgesetzt. Die orange fluoreszierende Lösung wird mit n-Hexan überschichtet, wobei sich bei 0 °C unter Lichtausschluss nach mehreren Tagen rote Einkristalle abscheiden.

Ausbeute: 0.23 g (0.18 mmol, 60 %), roter Feststoff, der gelöst in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> orange fluoresziert.

Schmelzpunkt: 267 °C (Zers.).

$^1\text{H}$ -NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 270.17 MHz):  $\delta = 7.51$ -7.26 (m, 34 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/PPh<sub>3</sub>), 2.39 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>).

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 109.37 MHz):  $\delta = 28.10$  (s, PR<sub>3</sub>).

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]:  $\tilde{\nu} = 3018, 2920, 2851, 1609, 1597, 1556, 1488, 1444, 1397, 1343, 1310, 1202, 1187, 1102, 1075, 829, 806, 734, 708, 644, 619, 531, 509, 435$ .

---

MS-FAB <sup>+</sup> :	$m/z = 1289 [M^+], 806 [Au(PR_3)_2], 502 [AuPR_3]$ .
UV/Vis (CHCl <sub>3</sub> ) [nm]:	$\lambda_{max} (\epsilon_{rel}) = 506 (0.29), 526 (0.26)$ .
Fluoreszenz (CHCl <sub>3</sub> ) [nm]:	$\lambda_{max} (I_{rel}) = 505 (0.34), 545 (0.53), \Phi = 100 \%$ .
C <sub>60</sub> H <sub>52</sub> Au <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (1288.92 g/mol).	
EA: ber.:	C: 55.91 % H: 4.06% N: 2.17 %.
gef.:	C: 62.37 % H: 6.18 % N: 1.57 %.

### 5.2.7 3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-di{triethylphosphangold(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (7b)

0.14 g (0.41 mmol) ClAuPEt<sub>3</sub> werden analog Kap. 5.2 ein- und mit 0.07 g (0.21 mmol) **3b** umgesetzt. Gelöst in Chloroform und mit n-Hexan überschichtet scheiden sich nach einer Woche bei 0 °C unter Lichtausschluss rote Einkristalle ab.

Ausbeute:	0.15 g (0.16 mmol, 39 %), dunkelblauer Feststoff, der gelöst in Chloroform intensiv rosa fluoresziert.
Schmelzpunkt:	112 °C (Zers.).
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 270.17 MHz):	$\delta = 8.82 (d, {}^3J_{H,H} = 8.3 \text{ Hz}, 4 \text{ H}, H3), 7.63 (d, {}^3J_{H,H} = 8.3 \text{ Hz}, 4 \text{ H}, H2), 1.87 (m, 12 \text{ H}, CH_2), 1.22 (m, 18 \text{ H}, CH_3)$ .
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 67.94 MHz):	$\delta = 170.93 (s, C7), 152.60 (s, C5), 136.66 (s, C4), 131.73 (s, C1), 128.74 (s, C2), 119.44, 112.13, 18.05 (s, CH_2), 9.22 (s, CH_3)$ .
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 109.37 MHz):	$\delta = 30.50 (s, PEt_3)$ .
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ):	$\tilde{\nu} = 2960, 2930, 2857, 2221, 1729, 1647, 1600, 1581, 1464, 1380, 1288, 1274, 1124, 1072, 1040, 960, 757, 745, 705, 668, 653$ .
MS-FAB <sup>+</sup> :	$m/z = 967 [M^+], 937 [M^+-Et], 651 [M^+-AuPEt_3], 433 [Au(PEt_3)_2], 315 [AuPEt_3]$ .
UV/Vis (CHCl <sub>3</sub> ) [nm]:	$\lambda_{max} (\epsilon) = 557 (56958), 591 (65459)$ .
Fluoreszenz (CHCl <sub>3</sub> ) [nm]:	$\lambda_{max} (I) = 620 (75600), \Phi = 87 \%$ .

---

$C_{32}H_{38}Au_2N_4O_2P_2$  (966.56 g/mol).

EA: ber.: C: 39.77 % H: 3.96 % N: 5.80 %.

gef.: C: 41.07 % H: 4.45 % N: 5.43 %.

### 5.2.8 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-di-{dimethylsulfidgold(I)}pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (13a)

0.06 g (0.05 mmol) **6a** werden mit 8.5 ml (0.12 mmol) DMSO im Überschuss versetzt und 3 h bei RT gerührt. Danach wird die orange fluoreszierende Lösung mit 5 ml 1 n HCl versetzt und weitere 2 h bei RT gerührt. Man beobachtet eine starke Wärmeentwicklung und eine Verfärbung nach schwarz. NMR-spektroskopisch läßt sich nur die Zersetzung von **6a** nachweisen.

### 5.2.9 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-dimethylphosphonatophenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (2e)

0.05 g (0.14 mmol) 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**2a**) werden mit 0.04 ml (0.30 mmol) Trimethylphosphit in 20 ml DMF unter  $N_2$  bei 60 °C 24 h mit einer UV-Lampe der Wellenlänge 254 nm belichtet. Das Lösungsmittel wird bei 50 °C im Vak. abdestilliert und der rote Rückstand im Vakuum getrocknet. Laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen haben sich die Edukte nicht umgesetzt.

### 5.2.10 3,6-Bis(4-diethylphosphonatophenyl)-2,5-di{triphenylphosphangold(I)}pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (15)

Zu einer violetten Suspension aus 0.33 g (0.22 mmol) 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-di{triphenylphosphangold(I)}pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**4a**) in Diethylether wird bei -78 °C eine Lösung aus 0.27 ml (0.44 mmol) n-BuLi in Hexan (2.5 M) und 10 ml Diethylether langsam zugetropft. Die hellbraune Lösung wird langsam auf RT erwärmt. Nach 1 h Rühren bei RT werden das Lösungsmittel und entstandenes Butylchlorid im Vakuum entfernt. Die intermediäre Lithiumstufe wird erneut in Diethylether gelöst und bei -78 °C mit 98  $\mu$ l (0.68 mmol) Diethylphosphorsäureesterchlorid versetzt. Man rührt anschließend 3 d bei RT, filtriert

die Verunreinigungen ab (P3) und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält eine rotbraune harzige Substanz, die bei 0 °C kristallisiert, die Kristalle sind aber nicht stabil.

Ausbeute: 0.29 g (0.20 mmol, 91 %) rotbraunes Harz.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.78 MHz):  $\delta = 7.70\text{--}7.63$  (m, 8 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $7.58\text{--}7.43$  (m, 30 H,  $\text{PPh}_3$ ),  $4.25$  (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.37$  (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$   
( $\text{CDCl}_3$ , 100.41 MHz):  $\delta = 134.15$  (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 13.8$  Hz, o-Ph),  $132.97$  (d,  $^4J_{\text{C,P}} = 2.7$  Hz, p-Ph),  $129.23$  (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 11.9$  Hz, m-Ph),  $65.3$  (s,  $\text{CH}_2$ ),  $16.0$  (s,  $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$   
( $\text{CDCl}_3$ , 161.84 MHz):  $\delta = 33.50$  (s,  $\text{PPh}_3$ ),  $-12.49$  (s,  $\text{P=O}$ ).

$\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{Au}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4$  (1479.01 g/mol).

### 5.2.11 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-di<sup>t</sup>butylisonitrilgold(I)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (8b)

0.09 g (0.30 mmol) <sup>t</sup>Butylisonitrilgold(I)chlorid werden wie in Kap. 5.2 ein- und mit **3b** umgesetzt. Man erhält einen violetten Feststoff, der gelöst in Chloroform intensiv rot fluoresziert. Die Ergebnisse der Massenspektroskopie und Elementaranalyse lassen jedoch nicht auf die Bildung des gewünschten Produktes schließen.

### 5.2.12 3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-di{di(<sup>t</sup>butylamin)carbengold(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (9b)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.2 mit 0.13 g (0.30 mmol) Di(<sup>t</sup>butylamin)carbengold(I)chlorid und **3b**.

Ausbeute: 0.07 g (0.07 mmol, 23 %), violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: 204 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270.17 MHz):  $\delta = 7.79$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 4 H, H3),  $7.26$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 4 H, H2),  $1.54$  (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl<sub>3</sub>, 67.94 MHz):  $\delta = 53.16$  (s,  $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ , 31.61 (s, CH<sub>3</sub>).MS-FAB<sup>+</sup>:  $m/z = 1042$  [M<sup>+</sup>], 691 [M<sup>+</sup>-AuC(<sup>t</sup>BuNH)<sub>2</sub>], 633 [691-<sup>t</sup>Bu], 576 [633-<sup>t</sup>Bu], 353 [AuC(<sup>t</sup>BuNH)<sub>2</sub>].C<sub>38</sub>H<sub>48</sub>Au<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (1042.27 g/mol).

EA: ber.: C: 43.79 % H: 4.64 % N: 10.75 %.

gef.: C: 39.89 % H: 4.90 % N: 7.56 %.

**5.2.13 3,6-Diphenyl-2,5-di{di(<sup>t</sup>butylamin)carbengold(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (9c)**Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.2 mit 0.13 g (0.30 mmol) Di(<sup>t</sup>butylamin)carbengold(I)chlorid und **3c**.<sup>b</sup>

Ausbeute: 0.09 g (0.09 mmol, 30 %), orangebrauner Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270.17 MHz):  $\delta = 7.51$ -7.37 (m, 10 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1.52 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl<sub>3</sub>, 67.94 MHz):  $\delta = 53.16$  (s,  $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ , 31.61 (s, CH<sub>3</sub>).C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>Au<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (994.76 g/mol).**5.2.14 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-di{1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocengold(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (10a)**0.24 g (0.30 mmol) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocengold(I)chlorid in 5 ml DMF werden mit **3a** wie in Kap. 5.2 umgesetzt. Beim Versuch der Darstellung von **10a** erhält man gelbe Einkristalle von 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocengold(I)chlorid in polymerer Form mit eingeschlossenen Hexan-Molekülen (**17**).Ausbeute<sup>c</sup>: orange Kristalle.

Schmelzpunkt: &gt;0 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 270.17 MHz):  $\delta = 7.46$ -7.31 (m, 20 H, PPh<sub>2</sub>), 4.53 (s, 4 H, CH<sub>cp</sub>), 4.18 (s, 4 H, CH<sub>cp</sub>).<sup>b</sup> Verbindung **9c** ließ sich aufgrund der geringen Ausbeute nur NMR-spektroskopisch untersuchen.<sup>c</sup> aufgrund der polymeren Struktur nicht bestimmbar.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 109.37 MHz): δ = 27.03 (s, PPh<sub>2</sub>).MS-DEI<sup>+</sup> *m/z*: 751 [(dppf)Au], 554 [dppf], 186 (cp)<sub>2</sub>Fe].C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>AuClFeP<sub>2</sub> × C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (872.97 g/mol).

EA: ber.: C: 55.04 % H: 4.85 %.

gef.: C: 54.55 % H: 4.52 %.

**5.2.15 Modifizierter Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-di{1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocengold(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (10a)**

0.24 g (0.30 mmol) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocengold(I)chlorid werden in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 0.08 g (0.32 mmol) AgOTf versetzt. Man rührt 24 h bei RT und pipettiert die gelbe Lösung vom gebildeten AgCl ab. Anschließend tropft man eine Lösung des Dinatriumsalzes **3a** zu, wobei sich die Reaktionslösung intensiv lila färbt. Nach 2 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel im Vakuum bei 45 °C entfernt. Der tiefrote Rückstand wird in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und abfiltriert. Man erhält einen dunkelroten Feststoff, der spektroskopisch jedoch nicht als **10a** identifiziert werden kann.

**5.2.16 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2,5-di{1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocengold(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (10b)**

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.2.15 mit 0.24 g (0.30 mmol) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocengold(I)chlorid und **3b**.

Ausbeute: 0.24 g (0.22 mmol, 73.3 %), weinroter Feststoff.

Schmelzpunkt: 203 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 270.17 MHz): δ = 7.66-7.60 (m, 8 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN), 7.58-7.53 (m, 40 H, PPh<sub>2</sub>), 4.73 (s, 8 H, CH<sub>cp</sub>), 4.41 (s, 8 H, CH<sub>cp</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 67.94 MHz):  $\delta = 133.45$  (t,  $^2J_{\text{C,P}} = 15.6$  Hz, o-Ph), 132.97 (s, p-Ph), 129.96 (t,  $^3J_{\text{C,P}} = 11.4$  Hz, m-Ph), 128.84 (i-Ph), 76.35 (s,  $\text{CH}_{\text{cp}}$ ), 74.84 (s,  $\text{CH}_{\text{cp}}$ ).

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR

( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.37 MHz):  $\delta = 41.44$  (s,  $\text{PPh}_2$ ).

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\tilde{\nu} = 2963, 1913, 1647, 1481, 1436, 1389, 1262, 1144, 1098, 1029, 803, 745, 693, 637, 545, 517$ .

MS-FAB<sup>+</sup>:  $m/z = 1652$  [ $\text{M}^+ - (\text{cp})_2\text{Fe}$ ], 751 [(dppf)Au].

UV/Vis (DMSO) [nm]:  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{rel}}) = 506$  (0.68), 543 (0.81).

Fluoreszenz (DMSO) [nm]:  $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 559$  (0.63),  $\Phi^{\text{d}}$ .

$\text{C}_{88}\text{H}_{64}\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_4$  (1839.00 g/mol).

EA: ber.: C: 57.48 % H: 3.50 % N: 3.05 %.

gef.: C: 45.83 % H: 3.53 % N: 2.20 %.

### 5.2.17 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-di{bis(diphenylphosphino)methangold(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (11a)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.2 mit 0.11 g (0.18 mmol)  $\text{ClAu}(\text{dppm})$  und 0.02 g (0.09 mmol) **3a**.

Ausbeute: 0.19 g (0.12 mmol, 66 %), weinroter Feststoff.

Schmelzpunkt:  $>300$  °C.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270.17 MHz):  $\delta = 7.58$ -7.41 (m, 8 H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ), 7.23-6.94 (m, 40 H,  $\text{PPh}_2$ ), 2.15 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ).

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR

( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.37 MHz):  $\delta = 29.10$  (s,  $\text{PPh}_2$ ).

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\tilde{\nu} = 3054, 2922, 2851, 1611, 1486, 1465, 1436, 1405, 1378, 1339, 1303, 1207, 1144, 1095, 1013, 999, 833, 781, 740, 691, 529, 516$ .

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 482$  (63787), 507 (93772).

Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:  $\lambda_{\text{max}} (I) = 517$  (27270), 556 (13425),  $\Phi = 46$  %.

<sup>d</sup> Messung der Fluoreszenzquantenausbeute nicht möglich, da kein Standard für DMSO bzw. DMF vorhanden.

$C_{68}H_{52}Au_2Cl_2N_2O_2P_4$  (1519.90 g/mol).

EA: ber.: C: 53.74 % H: 3.45% N: 1.84 %.

gef.: C: 53.99 % H: 6.21 % N: 1.78 %.

### 5.2.18 Bis- $\mu$ -{3,6-bis(4-chlorphenyl)-2,5-di[bis(diphenylphosphino)-methandigold(I)]-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion} (12a)

0.04 g (0.05 mmol) Bis-(diphenylphosphino)methan-bis-gold(I)chlorid werden mit 0.02 g (0.05 mmol) **3a** versetzt und 24 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. bei 50 °C nimmt man den Rückstand in  $CH_2Cl_2$  auf und filtriert (P3). Das Filtrat wird nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen verworfen. Der Filtrerrückstand wird in Aceton aufgenommen und erneut filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 0.05 g (0.02 mmol, 40 %), roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 289 °C.

$^1H$ -NMR

$((CD_3)_2CO, 399.78\text{ MHz})$ :  $\delta = 7.64\text{-}7.05$  (m, 56 H,  $PPh_2/C_6H_4Cl$ ) 2.80 (t,  $^2J_{H,H} = 1.8\text{ Hz}$ , 4 H,  $CH_2$ ).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR

$((CD_3)_2CO, 161.83\text{ MHz})$ :  $\delta = 38.73$  (s,  $PPh_2$ ).

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]:  $\tilde{\nu} = 3054, 2924, 2853, 1698, 1652, 1609, 1492, 1486, 1436, 1409, 1338, 1305, 1187, 1094, 1013, 836, 822, 739, 717, 692, 516, 484$ .

MS-FAB<sup>+</sup>:  $m/z = 2368$  [ $(MxCH_2Cl_2)^+$ ], 2166 [ $(MxCH_2Cl_2)^+ - PPh_2$ ], 2130 [ $(MxCH_2Cl_2)^+ - 3Ph$ ], 2054 [ $(MxCH_2Cl_2)^+ - 4Ph$ ], 1935, 1737 [1935-Au], 1552 [1737- $PPh_2$ ].

UV/Vis (Aceton) [nm]:  $\lambda_{max} (\epsilon) = 471$  (12503), 508 (20697).

Fluoreszenz ( $CHCl_3$ ) [nm]:  $\lambda_{max} (I) = 516$  (74563), 554 (41320),  $\Phi = 58\%$ .

$C_{86}H_{64}Cl_4Au_4N_4O_4P_4 \times CH_2Cl_2$  (2367.99 g/mol).

EA: ber.: C: 45.48 % H: 2.84 % N: 2.47 %.

gef.: C: 44.10 % H: 3.72 % N: 2.75 %.



### 5.2.19 Bis- $\mu$ -{3,6-diphenyl}-2,5-di[bis(diphenylphosphino)methandigold(I)]-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion} (12c)

0.04 g (0.05 mmol) Bis-(diphenylphosphino)methan-bis-gold(I)chlorid und 0.01 g (0.05 mmol) **3c** werden wie in Kap. 5.2.16 umgesetzt.

Ausbeute: 0.03 g (0.02 mmol, 40 %), roter Feststoff, der in Aceton gelöst orange fluoresziert.

Schmelzpunkt: 294 °C.

$^1\text{H-NMR}$

$((\text{CD}_3)_2\text{CO}, 399.78 \text{ MHz})$ :  $\delta = 7.69\text{-}7.01$  (m, 60 H,  $\text{PPh}_2/\text{C}_6\text{H}_5$ ) 2.80 (t,  $^2J_{\text{H,H}} = 2.0 \text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$

$((\text{CD}_3)_2\text{CO}, 161.83 \text{ MHz})$ :  $\delta = 37.85$  (s,  $\text{PPh}_2$ ).

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\tilde{\nu} = 3055, 2925, 2851, 1698, 1650, 1611, 1570, 1497, 1482, 1454, 1435, 1338, 1188, 1144, 1099, 1075, 999, 815, 775, 737, 690, 519, 486$ .

MS-FAB $^+$ :  $m/z = 2133$  [ $\text{M}^+$ ], 2054 [ $\text{M}^+\text{-Ph}$ ], 1977 [ $\text{M}^+\text{-2Ph}$ ], 1737 [1935-Au], 1552 [1737- $\text{PPh}_2$ ].

UV/Vis (Aceton) [nm]:  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 465$  (39442), 498 (53015).

Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:  $\lambda_{\text{max}} (\text{I}) = 508$  (8824), 546 (5451),  $\Phi = 100 \%$ .

$\text{C}_{86}\text{H}_{68}\text{Au}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4$  (2133.28 g/mol).

EA: ber.: C: 48.42 % H: 3.21 % N: 2.63 %.

gef.: C: 48.95 % H: 4.17 % N: 3.52 %.

### 5.2.20 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-di{dimethylsulfidgold(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (13a)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.2 mit 0.09 g (0.30 mmol) Dimethylsulfidgold(I)chlorid und **3a**. Man erhält einen gelben Feststoff, der aber gemäß Elementaranalyse keinen Schwefel enthält.

Ausbeute: 0.05 g (0.05 mmol, 16 %), gelber Feststoff.

---

Schmelzpunkt:	164 °C.
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270.17 MHz):	$\delta = 7.80\text{--}7.30$ (m, 8 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ), 2.11 (s, 12 H, $\text{CH}_3$ ).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	
( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 67.94 MHz):	$\delta = 30.7$ (s, $\text{CH}_3$ ).
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	$\tilde{\nu} = 3229, 2954, 2923, 2852, 1697, 1658, 1594, 1537, 1490, 1465, 1402, 1317, 1253, 1179, 1093, 1014, 841, 758, 727, 511, 484.$
UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [nm]:	$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 261 (20997), 316 (12883).$
Fluoreszenz <sup>e</sup> :	$\Phi^f$ .
$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Au}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (875.40 g/mol).	
EA: ber.:	C: 30.19 % H: 2.53 % N: 3.20 % S: 7.33 %.
gef.:	C: 54.22 % H: 5.53 % N: 8.87 % S: -.

### 5.2.21 Versuch zu Darstellung von 3,6-Diphenyl-2,5-di{dimethylsulfidgold(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (13c)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.2 mit 0.09 g (0.30 mmol) Dimethylsulfidgold(I)chlorid und **3c**. Man erhält einen dunkelroten Feststoff, der aber gemäß Elementaranalyse keinen Schwefel enthält.

Ausbeute:	0.05 g (0.07 mmol, 23.3 %), dunkelroter Feststoff.
Schmelzpunkt:	145 °C.
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270.17 MHz):	$\delta = 8.00\text{--}7.30$ (m, 10 H, Ph), 1.56 (s, 12 H, $\text{CH}_3$ ).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	
( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 67.94 MHz):	$\delta = 29.7$ (s, $\text{CH}_3$ ).
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	$\tilde{\nu} = 3058, 2954, 2924, 2853, 1697, 1656, 1589, 1571, 1488, 1444, 1412, 1348, 1248, 1138, 1062, 1050, 896, 838, 735, 690, 671, 575.$
UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:	$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{rel}}) = 510 (0.36), 554 (0.46).$
Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:	$\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 517 (0.90), 556 (0.51), \Phi = 13\ %.$

<sup>e</sup> Keine Fluoreszenz beobachtet.

<sup>f</sup> Fluoreszenzquantenausbeute nicht messbar.

$C_{22}H_{24}Au_2N_2O_2S_2$  (806.51 g/mol).

EA: ber.: C: 32.76 % H: 3.00 % N: 3.47 % S: 7.95 %.

gef.: C: 32.06 % H: 4.56 % N: 5.31 % S: -.

### 5.3 Komplexchemische Umsetzungen mit Silber(I)-Verbindungen

#### *Allgemeine Arbeitsvorschrift:*

Unter Lichtausschluss werden 0.06 g (0.30 mmol)  $AgBF_4$  in 5 ml DMF gelöst und mit 0.90 mmol  $PR_3$  (R = Ph, p-tol, Et) versetzt. Zu dieser Lösung tropft man die Lösung des Farbstoff-Dinatriumsalzes und läßt 2 h bei RT rühren. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel im Vak. bei 30 °C ab, nimmt den Rückstand in 20 ml  $CH_2Cl_2$  auf und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

#### 5.3.1 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis-(4-cyanophenyl)-2,5-di{triphenylphosphan)silber(I)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (20b)

Man löst 0.20 g (0.30 mmol)  $ClAg(PPh_3)_2$  in 5 ml DMF, tropft die Lösung des Dinatriumsalzes **3b** zu und rührt 1 h bei RT. Das Lösungsmittel wird im Vak. entfernt, der blaue Rückstand mit Aceton (2 x 20 ml) und Diethylether (20 ml) gewaschen und im Vak. getrocknet.

Ausbeute: 0.16 g (0.10 mmol, 33 %), blauer Feststoff.

$^1H$ -NMR

$((CD_3)_2SO$ , 399.78 MHz):  $\delta$  = 7.53-7.40 (m, 64 H,  $C_6H_4CN/PPh_3$ ).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR

$((CD_3)_2SO$ , 109.37 MHz):  $\delta$  = 8.70 (s,  $PPh_3$ ).

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]:

$\tilde{\nu}$  = 3050, 2924, 2852, 2230, 1652, 1597, 1480, 1434, 1332, 1287, 1097, 1028, 998, 851, 827, 745, 693, 519, 501.

MS-FAB<sup>+</sup>:

$m/z$  = 1659 [ $M^+xAceton$ ], 631 [ $Ag(PPh_3)_2$ ].

UV/Vis (DMSO) [nm]:

$\lambda_{max}$  ( $\epsilon_{rel}$ ) = 502 (0.67), 539 (0.83).

---

Fluoreszenz (DMSO) [nm]:  $\lambda_{\max} (I_{\text{rel}}) = 567 (0.69), \Phi^{\text{d}}$ .

$\text{C}_{92}\text{H}_{68}\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_4$  (1601.20 g/mol).

EA: ber.: C: 69.01 % H: 4.28% N: 3.50 %.

gef.: C: 50.64 % H: 3.20 % N: 2.08 %.

### 5.3.2 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis-(4-cyanophenyl)-2,5-di{tri(p-tolyl)phosphan)silber(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (21b)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.3 mit 0.27 g (0.90 mmol) Tri(p-tolyl)phosphan und **3b**. Der erhaltene schwarze Feststoff deutet auf keine geglückte Umsetzung hin, was NMR-spektroskopisch bestätigt werden konnte.

### 5.3.3 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-di{triethylphosphan)silber(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (22a)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.3 mit 0.12 ml (0.90 mmol, 1 M Lösung in THF) Triethylphosphan und **3a**. Man erhält einen dunkelroten Feststoff, der NMR-spektroskopisch als 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (**2a**) identifiziert werden konnte.

### 5.3.4 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis-(4-cyanophenyl)-2,5-di{triethylphosphan)silber(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (22b)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.3 mit 0.12 ml (0.90 mmol, 1 M Lösung in THF) Triethylphosphan und **3b**. Man erhält einen dunkelblauen Feststoff, der NMR-spektroskopisch als 3,6-Bis-(4-cyanophenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (**2b**) identifiziert werden konnte.

---

<sup>d</sup> Messungen der Fluoreszenzquantenausbeute nicht möglich, da kein Standard für DMSO bzw. DMF vorhanden.

### 5.3.5 Versuch zur Darstellung von 3,6-Diphenyl-2,5-di(triethylphosphan)silber(I)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (22c)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.3 mit 0.12 ml (0.90 mmol, 1 M Lösung in THF) Triethylphosphan und **3c**. Der erhaltene schwarze Feststoff deutet auf keine geglückte Umsetzung hin, was NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

## 5.4 Komplexchemische Umsetzungen mit Kupfer(I)-Verbindungen

### 5.4.1 3,6-Bis-(4-cyanophenyl)-2,5-di{bis(triphenylphosphan)kupfer(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (23b)

0.19 g (0.30 mmol)  $\text{NO}_3\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2$  werden in 10 ml DMF gelöst und mit der Lösung des Dinatriumsalzes **3b** versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei RT gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Der dunkelblaue Rückstand wird in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel im Vak. entfernt.

Ausbeute:	0.17 g (0.11 mmol, 36 %), tiefblauer Feststoff.
Schmelzpunkt:	211 °C.
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 399.8 MHz):	$\delta = 7.64\text{-}7.46$ (m, 8 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ), $7.42\text{-}7.22$ (m, 60 H, $\text{PPh}_3$ ).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100.41 MHz):	$\delta = 133.77$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 14.6$ Hz, o- $\text{PPh}_3$ ), 132.92 (s, C2), 131.98 (s, C4), 130.08 (s, p- $\text{PPh}_3$ ), 128.82 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6.2$ Hz, m- $\text{PPh}_3$ ), 128.64 (s, C3).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.37 MHz):	$\delta = -3.19$ (s, $\text{PPh}_3$ ).
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	$\tilde{\nu} = 3054, 2952, 2923, 2853, 2220, 1654, 1598, 1524, 1580, 1457, 1434, 1415, 1384, 1344, 1287, 1179, 1095, 1026, 850, 742, 694, 618, 543, 517, 506, 492, 440$ .
MS-DEI $^+$ :	$m/z = 1020$ [ $\text{M}^+ - \text{PPh}_3 / -3\text{Ph}$ ], 401 [ $\text{M}^+ - \text{Cu}(\text{PPh}_3)_2$ ]

-2PPh<sub>3</sub>], 262 [PPh<sub>3</sub>].

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>) [nm]:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon_{\text{rel}}$ ) = 515 (0.76), 561 (0.77).

Fluoreszenz<sup>e</sup>:  $\Phi^f$ .

C<sub>92</sub>H<sub>68</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>4</sub> (1512.56 g/mol).

EA: ber.: C: 73.06 % H: 4.53 % N: 3.70 %.

gef.: C: 72.99 % H: 6.71 % N: 2.74 %.

## 5.5 Komplexchemische Umsetzungen mit Platin(II)-Verbindungen

### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0.14 mmol des jeweiligen Farbstoff-Dinatriumsalzes werden zur Lösung von 0.30 mmol des Platin(II)-Komplexes in 10 ml DMF getropft und 24 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 50 °C im Vak. abdestilliert, der verbleibende Rückstand in 30 ml Dichlormethan aufgenommen, abfiltriert (P4) und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingengt.

#### 5.5.1 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2-{chloro-bis(triphenylphosphan)platin(II)}-5-hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (24a)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.5 mit 0.24 g (0.30 mmol) Cl<sub>2</sub>Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und **3a**. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und mit 30 ml n-Hexan überschichtet werden bei 0 °C unter Lichtausschluss nach ca. vier Wochen rote Einkristalle von **24a** erhalten.

Ausbeute: 0.15 g (0.13 mmol, 43 %), rosaroter Feststoff, der in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst intensiv orangerot fluoresziert.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 399.78 MHz):  $\delta$  = 8.76 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 4 H, H3), 8.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4 H, H2), 7.36-7.07 (m, 30 H, PPh<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR

(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 161.84 MHz):  $\delta$  = 14.18 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 19.1 Hz, NI-Pt-P), 7.20 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 19.1 Hz, Cl-Pt-P).

<sup>e</sup> Keine Fluoreszenz beobachtet.

<sup>f</sup> Fluoreszenzquantenausbeute nicht messbar.

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	$\tilde{\nu} = 3054, 2924, 2853, 1672, 1619, 1587, 1483, 1436, 1405, 1337, 1189, 1119, 1094, 1013, 984, 837, 743, 721, 693, 541, 528.$
MS-FAB <sup>+</sup> :	$m/z = 1196 [\text{MxC}_6\text{H}_{13}^+], 931 [1196\text{-PPh}_3], 754 [\text{ClPt}(\text{PPh}_3)_2], 718 [\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2].$
UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:	$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 396 (11138), 543 (37921).$
Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:	$\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 583 (0.93), \Phi = 52 \%. $
$\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1111.29 g/mol).	
EA: ber.:	C: 60.18 % H: 4.46 % N: 2.34 %.
gef.:	C: 70.07 % H: 7.80 % N: 1.08 %.

### 5.5.2 3,6-Bis-(4-cyanophenyl)-2,5-bis-{chloro-bis(triphenylphosphan)platin(II)}-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (24b)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.5 mit 0.24 g (0.30 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  und **3b**.

Ausbeute:	0.17 g (0.15 mmol, 50 %), blauer Feststoff.
Schmelzpunkt:	205 °C (Zers.).
<sup>1</sup> H-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270.17 MHz):	$\delta = 8.81$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 4 H, H3), $7.83$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 4 H, H2), $7.39\text{-}7.05$ (m, 60 H, $\text{PPh}_3$ ).
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 67.9 MHz):	$\delta = 132.11$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 6.7$ Hz, o-CH), $131.93$ (s, p-CH), $128.50$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 8.3$ Hz, m-CH).
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.4 MHz):	$\delta = 14.05$ (d, $^2J_{\text{P,P}} = 17.6$ Hz, N-Pt- <u>P</u> ), $7.75$ (d, $^2J_{\text{P,P}} = 17.6$ Hz, Cl-Pt- <u>P</u> ).
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	$\tilde{\nu} = 3052, 2922, 2851, 2222, 1675, 1595, 1496, 1483, 1436, 1412, 1340, 1181, 1097, 999, 835, 744, 693, 547, 528.$
MS-FAB <sup>+</sup> :	$m/z = 1846 [\text{M}^+], 1622 [\text{M}^+-2\text{xCl}/-2\text{xPh}], 1362 [1620\text{-PPh}_3], 1177 [1362\text{-PPh}_2], 1100 [1177\text{-Ph}], 1023 [1100\text{-Ph}], 718 [\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2].$
UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:	$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{rel}}) = 615 (0.91).$

Fluoreszenz<sup>e</sup> (CHCl<sub>3</sub>) [nm]:  $\Phi = 0.5 \%$ .

C<sub>92</sub>H<sub>68</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub> (1846.50 g/mol).

EA: ber.: C: 59.84 % H: 3.71 % N: 3.03 %.

gef.: C: 56.25 % H: 3.77 % N: 3.08 %.

### 5.5.3 3,6-Diphenyl-2-{chloro-bis(triphenylphosphan)platin(II)}-5-hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (24c)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.5 mit 0.047 g (0.165 mmol) **3c** und 0.28 g (0.352 mmol) Cl<sub>2</sub>Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Man erhält einen rosaroten Feststoff, der neben **24c** Anteile eines weiteren Produkts enthält.<sup>9</sup>

Ausbeute: 0.20 g (0.19 mmol, 54 %), rosa Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 270.17 MHz):  $\delta = 7.72-7.19$  (m, 110 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/PPh<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR

(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 109.37 MHz):  $\delta = 14.00$  (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 18.8 Hz, N-Pt-P), 13.44 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 18.8 Hz, N-Pt-P), 8.39 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 17.6 Hz, Cl-Pt-P), 7.49 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 18.8 Hz, Cl-Pt-P).

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]:  $\tilde{\nu} = 3052, 2922, 2852, 1670, 1609, 1590, 1482, 1436, 1347, 1183, 1119, 1096, 998, 816, 793, 745, 722, 692, 543, 527, 498$ .

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>) [nm]:  $\lambda_{\max} (\epsilon) = 537 (4279)$ .

Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>) [nm]:  $\lambda_{\max} (I) = 507 (40436), 545 (27490), \Phi = 50 \%$ .

C<sub>54</sub>H<sub>41</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (1042.53 g/mol).

EA: ber.: C: 62.21 % H: 3.96 % N: 3.69 %.

gef.: C: 67.28 % H: 8.10 % N: 1.11 %.

<sup>e</sup> Keine Fluoreszenz beobachtet.

<sup>9</sup> Aufgrund der verschiedenen Produkte ergeben Massenspektrometrie und Elementaranalyse keine sinnvollen Ergebnisse.



#### 5.5.4 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2-{chloro-bis(tri(p-tolyl)phosphan)platin(II)}-5-hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (25a)

0.26 g (0.30 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Pt}\{\text{P}(\text{p-tol})_3\}_2$  und **3a** werden wie in Kap. 5.5. umgesetzt. Man erhält einen intensiv violetten Feststoff, der neben **25a** ein weiteres Produkt enthält.

Ausbeute: 0.26 g (0.22 mmol, 73 %), violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270.17 MHz):  $\delta = 8.87$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz, 4 H, H3), 8.63 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz, 4 H, H3), 8.16 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$  Hz, 4 H, H2), 7.57 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz, 4 H, H2), 7.48-6.82 (m, 72 H,  $\text{P}(\text{tol})_3$ ), 2.34 (s, 54 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR

( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.37 MHz):  $\delta = 12.48$  (d,  $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$  Hz, N-Pt-P), 11.86 (d,  $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$  Hz, N-Pt-P), 6.34 (d,  $^2J_{\text{P,P}} = 17.6$  Hz, Cl-Pt-P), 5.28 (d,  $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$  Hz, Cl-Pt-P).

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\tilde{\nu} = 3054, 2924, 2855, 1601, 1486, 1457, 1336, 1191, 1094, 1014, 833, 804, 709, 632, 615, 525, 516$ .

MS-FAB<sup>+</sup>:  $m/z = 1195$  [ $\text{M}^+$ ].

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 412$  (1344), 554 (5757).

Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:  $\lambda_{\text{max}} (I) = 594$  (27034),  $\Phi = 23$  %.

$\text{C}_{60}\text{H}_{51}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (1195.45 g/mol).

EA: ber.: C: 60.28 % H: 4.30 % N: 2.34 %.

gef.: C: 68.87 % H: 8.35 % N: 0.99 %.

#### 5.5.5 3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2-{chloro-bis(tri(p-tolyl)phosphan)platin(II)}-5-hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (25b)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.5 mit 0.26 g (0.30 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Pt}\{\text{P}(\text{p-tol})_3\}_2$  und **3b**. Gelöst in  $\text{CHCl}_3$  und mit n-Hexan überschichtet erhält man bei 0 °C unter Lichtausschluss rote Einkristalle.

Ausbeute: 0.22 g (0.13 mmol, 43.3 %), blauer Feststoff.

Schmelzpunkt:	> 300 °C.
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270.17 MHz):	$\delta = 8.22$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 4 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ), 7.84 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 4 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ), 7.57-7.30 (m, 24 H, $\text{P}(\text{tol})_3$ ), 2.31 (s, 18 H, $\text{CH}_3$ ).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.37 MHz):	$\delta = 12.98$ (d, $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$ Hz, N-Pt-P), 5.11 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$ Hz, Cl-Pt-P).
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	$\tilde{\nu} = 3055, 2923, 2850, 2222, 1728, 1629, 1600, 1489, 1460, 1397, 1380, 1336, 1287, 1273, 1039, 961, 880, 849, 806, 744, 707, 651, 631, 531, 515.$
MS-FAB <sup>+</sup> :	$m/z = 1176$ [ $\text{M}^+$ ], 839 [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{P}(\text{p-tol})_3$ ], 748 [839-tol], 304 [ $\text{P}(\text{p-tol})_3$ ].
UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:	$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{rel}}) = 592 (0.82).$
Fluoreszenz <sup>e</sup> :	$\Phi^f.$
$\text{C}_{62}\text{H}_{51}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1176.59 g/mol).	
EA: ber.:	C: 63.29 %   H: 4.37 %   N: 4.76 %.
gef.:	C: 60.45 %   H: 5.28 %   N: 2.71 %.

### 5.5.6 Versuch zur Darstellung von 3,6-Diphenyl-2-{chloro-bis(tri(p-tolyl)phosphan)platin(II)}-5-hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (**25c**)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.5 mit 0.26 g (0.30 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Pt}\{\text{P}(\text{p-tol})_3\}_2$  und **3c**. Neben **25c** entsteht ein weiteres Produkt. Gelöst in Dichlormethan und überschichtet mit n-Hexan bei 0 °C unter Lichtausschluss erhält man rote Einkristalle von 3,6-Diphenyl-2-{trimethylsiloxy-bis(tri(p-tolyl)phosphan)platin(II)}-5-hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (**26c**), die nicht reproduzierbar sind.<sup>9</sup>

Ausbeute:	0.20 g (0.18 mmol, 60 %), rosaroter Feststoff.
Schmelzpunkt:	> 300 °C.
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270.17 MHz):	$\delta = 7.64$ -6.67 (m, 92 H, $\text{C}_6\text{H}_5/\text{P}(\text{tol})_3$ ), 2.33 (s, 54 H, $\text{CH}_3$ ).

<sup>e</sup> Keine Fluoreszenz beobachtet.

<sup>f</sup> Fluoreszenzquantenausbeute nicht messbar.

<sup>9</sup> Aufgrund der verschiedenen Produkte ergeben Massenspektrometrie und Elementaranalyse keine sinnvollen Ergebnisse.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR

( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.37 MHz):  $\delta = 12.24$  (d,  $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$  Hz, N-Pt-P), 11.49 (d,  $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$  Hz, N-Pt-P), 6.60 (d,  $^2J_{\text{P,P}} = 17.6$  Hz, Cl-Pt-P), 5.51 (d,  $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$  Hz, Cl-Pt-P).

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\tilde{\nu} = 3020, 2920, 2851, 1615, 1598, 1564, 1498, 1486, 1446, 1397, 1361, 1332, 1190, 1096, 1019, 909, 844, 820, 804, 734, 709, 645, 628, 525, 515$ .

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{rel.}}) = 539 (0.24)$ .

Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:  $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel.}}) = 510 (0.03), \Phi = 8 \%$ .

$\text{C}_{60}\text{H}_{53}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (1126.57 g/mol).

### 5.5.7 Versuch zur Darstellung von 3,6-Diphenyl-2-{trimethylsiloxy-bis(tri(p-tolyl)phosphan)platin(II)}-5-hydropyrrolo-[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (26c)

0.13 g (0.15 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Pt}\{\text{P}(\text{p-tol})_3\}_2$ , 0.32 ml (0.15 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$  und **3c** werden analog Kap. 5.5 umgesetzt. Man erhält einen roten Feststoff der laut  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie nicht **26c** entspricht.

Ausbeute: 0.28 g (0.24 mmol, 80 %), roter Feststoff.

Schmelzpunkt:  $>300$  °C.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270.17 MHz):  $\delta = 7.63$ -6.88 (m, 34 H,  $\text{C}_6\text{H}_5/\text{P}(\text{tol})_3$ ), 2.34 (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ).

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR

( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.37 MHz):  $\delta = 12.25$  (d,  $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$  Hz, N-Pt-P), 5.50 (d,  $^2J_{\text{P,P}} = 18.8$  Hz, Cl-Pt-P).

 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR

( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 53.67 MHz): kein Signal.

$\text{C}_{63}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{PtSi}$  (1180.31 g/mol).

### 5.5.8 Versuch zur Darstellung von 3,6-Diphenyl-2-{chloroethylendiamin}platin(II)-5-hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (27c)

0.10 g (0.30 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{en})$  und **3c** werden wie in Kap. 5.5 umgesetzt. Der Rückstand wird in Aceton aufgenommen und dann abfiltriert. Nach dem Entfernen

des Lösungsmittels im Vak. erhält man einen roten Feststoff, der massenspektroskopisch und durch Elementaranalyse nicht als das gewünschte Produkt **27c** identifiziert werden kann.

### 5.5.9 Versuch zur Darstellung von Bis- $\{(N,N'$ -hydro)-3,6-bis(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion}-bis-(triphenylphosphan)platin(II) (**28a**)

0.06 g (0.07 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  in 10 ml DMF werden mit **3a** versetzt und 18 h gerührt. Anschließend erhitzt man 1.5 h auf 55 °C und gibt 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zu, wobei ein roter Niederschlag ausfällt. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wird der rote Rückstand erneut in 10 ml DMF gelöst und mit 0.25 ml  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  versetzt. Das nun blaue Reaktionsgemisch wird 4.5 h bei 105 °C erhitzt und weitere 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und abfiltriert. Das Filtrat wird verworfen. Der Niederschlag wird mit Aceton gelöst und erneut filtriert. Man erhält einen violetten Farbstoff, der sich spektroskopisch nicht identifizieren ließ.

## 5.6 Komplexchemische Umsetzungen mit Palladium(II)-Verbindungen

### *Allgemeine Arbeitsvorschrift:*

0.14 mmol des jeweiligen Farbstoff-Dinatriumsalzes werden zu einer Lösung von 0.30 mmol des Palladium(II)-Komplexes in 10 ml DMF getropft und anschließend 2 h auf 100 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird bei 50 °C im Vakuum entfernt, der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, abfiltriert (P4) und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingengt.

### 5.6.1 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2-{chloro-bis(triphenylphosphan)palladium(II)}-5-hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (**31a**)

0.21 g (0.30 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$  und **3a** werden wie in Kap. 5.6 umgesetzt.

---

Ausbeute:	0.22 g (0.22 mmol, 73 %), dunkelroter Feststoff, der gelöst in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> nicht fluoresziert.
Schmelzpunkt:	120 °C (Zers.).
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 399.78 MHz):	δ = 7.69-7.60 (m, 10 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl), 7.48-7.21 (m, 30 H, PPh <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 100.41 MHz):	δ = 135.04 (s, C4), 134.62 (s, o-Ph), 132.10 (s, p-Ph), 131.92 (s, C1), 130.51 (s, C3), 128.50 (s, m-Ph), 128.03 (s, i-Ph), 127.89 (s, C2).
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 161.84 MHz):	δ = 21.63 (s, PPh <sub>3</sub> ).
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ):	$\tilde{\nu}$ = 3075, 3053, 1659, 1623, 1589, 1519, 1492, 1483, 1435, 1411, 1358, 1328, 1304, 1276, 1186, 1159, 1130, 1118, 1094, 1056, 1029, 1012, 999, 906, 837, 825, 738, 708, 692, 619, 512, 496, 436, 340, 318.
MS-FAB <sup>+</sup> :	<i>m/z</i> = 1022 [M <sup>+</sup> ], 987 [M <sup>+</sup> -Cl], 833 [987-2xPh], 678 [833-2xPh].
UV/Vis (CHCl <sub>3</sub> ) [nm]:	λ <sub>max</sub> (ε) = 340 (12043), 412 (4096), 554 (4385).
Fluoreszenz <sup>e</sup> (CHCl <sub>3</sub> ) [nm]:	Φ = 1 %.
C <sub>54</sub> H <sub>39</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd (1022.58 g/mol).	
EA: ber.:	C: 63.42 % H: 3.84 % N: 2.74 %.
gef.:	C: 63.63 % H: 5.71 % N: 1.34 %.

### 5.6.2 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2-{chloro-bis(triphenylphosphan)palladium(II)}-5-hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (31b)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.6 mit 0.21 g (0.30 mmol) Cl<sub>2</sub>Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und **3b**. Man erhält einen dunkelblauen Feststoff, der laut spektroskopischen Untersuchungen das gewünschte Produkt **31b** nicht enthält.

### 5.6.3 3,6-Diphenyl-2-{chloro-bis(triphenylphosphan)palladium(II)}-5-hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (31c)

0.21 g (0.30 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$  und **3c** werden wie Kap. 5.6 umgesetzt. Gelöst in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und mit n-Hexan überschichtet scheiden sich nach vier Wochen bei 0 °C unter Lichtausschluss rote Einkristalle ab.

Ausbeute:	0.21 g (0.22 mmol, 73 %), dunkelroter Feststoff.
Schmelzpunkt:	268 °C.
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 399.78 MHz):	$\delta = 7.69\text{-}7.63$ (m, 10 H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), $7.48\text{-}7.25$ (m, 30 H, $\text{PPh}_3$ ).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.41 MHz):	$\delta = 135.04$ (s, C4), $134.62$ (s, o-Ph), $132.09$ (s, p-Ph), $131.92$ (s, C1), $130.51$ (s, C3), $128.49$ (s, m-Ph), $128.05$ (s, l-Ph), $127.88$ (s, C2).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 161.84 MHz):	$\delta = 21.49$ (s, $\text{PPh}_3$ ).
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	$\tilde{\nu} = 3055, 2923, 2850, 1653, 1620, 1567, 1522, 1483, 1436, 1362, 1329, 1288, 1188, 1131, 1098, 1074, 999, 821, 744, 706, 692, 521, 511, 496$ .
MS-FAB <sup>+</sup> <i>m/z</i> :	953 [ $\text{M}^+$ ], 918 [ $\text{M}^+\text{-Cl}$ ], 665 [ $\text{ClPd}(\text{PPh}_3)$ ].
UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:	$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 346$ (23339), $499$ (3332), $548$ (2736).
Fluoreszenz <sup>e</sup> :	$\Phi^f$ .
$\text{C}_{54}\text{H}_{41}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (953.73 g/mol).	
EA: ber.:	C: 59.87 %   H: 4.04 %   N: 2.49 %.
gef.:	C: 63.11 %   H: 4.94 %   N: 1.84 %.

<sup>e</sup> Keine Fluoreszenz beobachtet.

<sup>f</sup> Fluoreszenzquantenausbeute nicht messbar.

#### 5.6.4 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2-{chloro-bis(tri(p-tolyl)phosphan)palladium(II)}-5-hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (32a)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.6 mit 0.24 g (0.30 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Pd}\{\text{P}(\text{p-tol}_3)\}_2$  und **3a**.

Ausbeute: 0.15 g (0.14 mmol, 46 %), violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: 179 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270.17 MHz):  $\delta = 9.03$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz, 4 H, H3), 7.91 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz, 4 H, H2), 2.25 (s,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 67.94 MHz):  $\delta = 134.47$  (s, o-Ph), 131.97 (s, C1), 131.82 (s, p-Ph), 129.24 (s, C3), 129.05 (s, m-Ph), 128.86 (s, i-Ph), 21.13 (s,  $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR

( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.37 MHz):  $\delta = 20.56$  (s,  $\text{PPh}_3$ ).

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\tilde{\nu} = 3431, 3020, 2924, 2865, 1614, 1601, 1493, 1482, 1444, 1398, 1327, 1273, 1248, 1186, 1116, 1092, 1011, 837, 806, 741, 712, 661, 632, 522, 499$ .

MS-FAB<sup>+</sup>:  $m/z = 895[\text{M}^+-\text{PR}_2], 804 [\text{M}^+-\text{PR}_3], 622 [804-2\times\text{C}_7\text{H}_7]$ .

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 509 (5713)$ .

$\text{C}_{60}\text{H}_{51}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}$  (1106.79 g/mol).

EA: ber.: C: 65.11 % H: 4.64 % N: 2.53 %.

gef.: C: 71.08 % H: 5.95 % N: 1.62 %.

#### 5.6.5 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-cyanophenyl)-2-{chloro-bis(tri(p-tolyl)phosphan)palladium(II)}-5-hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (32b)

0.26 g (0.30 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Pd}\{\text{P}(\text{p-tol}_3)\}_2$  und **3b** werden wie in Kap. 5.6 umgesetzt. Man erhält einen dunkelblauen Feststoff. Durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse kann jedoch keine Umsetzung zu **32b** bestätigt werden.

### 5.6.6 3,6-Diphenyl-2-{chloro-bis(tri(p-tolyl)phosphan)palladium(II)}-5-hydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (32c)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.6 mit 0.24 g (0.30 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Pd}\{\text{P}(\text{p-tol}_3)\}_2$  und **3c**.

Ausbeute:	0.13 g (0.13 mmol, 43 %), bordeauxroter Feststoff.
Schmelzpunkt:	184 °C.
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270.17 MHz):	$\delta = 7.57\text{-}7.40$ (m, 24 H, $\text{P}(\text{p-tol})_3$ ), $7.30\text{-}7.18$ (m, 10 H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.25 (s, 18 H, $\text{CH}_3$ ).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.37 MHz):	$\delta = 20.43$ (s, $\text{PPh}_3$ ).
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	$\tilde{\nu} = 3486, 3446, 3021, 2924, 2855, 1655, 1600, 1561, 1500, 1448, 1397, 1309, 1210, 1193, 1185, 1115, 1093, 1037, 1020, 809, 713, 658, 632, 527, 512$ .
MS-FAB <sup>+</sup> :	$m/z = 1036$ [ $\text{M}^+$ ], $729$ [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - 3 \times \text{C}_7\text{H}_7$ ], $395$ [ $\text{H}(\text{DPP})\text{Pd}^+$ ].
UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:	$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 466 (3819), 497 (4243), 535 (3166)$ .
$\text{C}_{60}\text{H}_{53}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (1036.91 g/mol).	
EA: ber.:	C: 69.43 % H: 5.15 % N: 2.70 %.
gef.:	C: 75.02 % H: 7.38 % N: 0.71 %.

### 5.6.7 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-di{[ $\eta^3$ -allyl]palladium(II)}-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (33a)

0.06 g (0.15 mmol)  $\text{Bis}[\eta^3\text{-allyl-}\mu\text{-chloro-palladium(II)}]$  werden in 5 ml DMF gelöst auf 100 °C erhitzt und anschließend mit der Lösung des Farbstoff-Dinatriumsalzes **3a** versetzt. Man rührt 2 h bei 100 °C und weitere 24 h bei RT. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei 60 °C, nimmt man den braunen Rückstand in 30 ml Dichlormethan auf, filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält einen rotbraunen Feststoff, der NMR-spektroskopisch nur als Gemisch der Edukte identifiziert werden kann.



### 5.6.8 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-di{[triphenylphosphan-( $\eta^3$ -allyl)]palladium(II)}-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (34a)

0.14 g (0.30 mmol)  $\eta^3$ -Allyl-chloro-triphenylphosphanpalladium(II) werden in 10 ml DMF gelöst und die Lösung des Farbstoff-Dinatriumsalzes **3a** zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch lila färbt. Nach 24 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der verbleibende lila Rückstand wird in 30 ml Dichlormethan aufgenommen, abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen braunen Feststoff, der NMR-spektroskopisch nicht zugeordnet werden kann.

## 5.7 Komplexchemische Umsetzung mit Iridium(I)-Verbindungen

### 5.7.1 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis-(4-cyanophenyl)-2,5-di{carbonyl-bis(triphenylphosphan)iridium(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (35b)

0.23 g (0.30 mmol)  $\text{ClIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  werden in 10 ml DMF gelöst und mit der Lösung des Dinatriumsalzes **3b** versetzt. Man rührt 24 h bei RT und destilliert das Lösungsmittel im Vak. ab. Der braune Rückstand wird in 30 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen, filtriert und mit n-Hexan überschichtet. Nach mehreren Tagen erhält man farblose Kristalle, die röntgenographisch als Triphenylphosphanoxid identifiziert werden.

## 5.8 Komplexchemische Umsetzungen mit Rhodium(I) und -(III)-Verbindungen

### 5.8.1 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-di{dicarbonyl-chlororhodium(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (36a)

0.03 g (0.01 mmol)  $[\mu\text{-ClRh}(\text{CO})_2]_2$  und 0.03 g (0.01 mmol) **3a** werden wie in Kap. 5.7.1 ein- und umgesetzt. Man erhält einen roten Feststoff, der NMR-spektroskopisch als Edukt **2a** identifiziert werden konnte.

### 5.8.2 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-di{chloro-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (37a)

0.04 g (0.01 mmol)  $[\mu\text{-ClRh}(\text{Cl})\text{Cp}^*]_2$  und 0.03 g (0.01 mmol) **3a** werden wie in Kap. 5.7.1 ein- und umgesetzt. Laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen hat keine Umsetzung stattgefunden.

### 5.8.3 Versuch zur Darstellung von 3,6-Bis-(4-cyanophenyl)-2,5-di{carbonyl-bis(triphenylphosphan)rhodium(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (38b)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.7.1 mit 0.11 g (0.15 mmol)  $\text{ClRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  und 0.03 g (0.08 mmol) **3b**. Man erhält einen roten Feststoff, der NMR-spektroskopisch als Gemisch der Edukte identifiziert wurde.

## 5.9 Komplexchemische Umsetzungen mit Ruthenium(II)-Verbindungen

### 5.9.1 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-di{dicarbonyl-chloro-bis(triphenylphosphan)ruthenium(II)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (39a)

0.21 g (0.28 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  werden in 5 ml DMF gelöst und mit der Lösung von **3a** versetzt. Man rührt 24 h bei RT und destilliert das Lösungsmittel im Vak. bei 60 °C ab. Der dunkelviolette Rückstand wird in 30 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen, abfiltriert und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Man erhält einen violetten Feststoff, der Anteile des Edukts enthält.

Ausbeute: 0.23 g (0.13 mmol, 46 %), violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: 275 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.8 MHz):  $\delta = 7.96\text{-}7.38$  (m, 68 H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}/\text{PPh}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

( $\text{CDCl}_3$ , 100.41 MHz):  $\delta = 134.35$  (t,  $^2J_{\text{C,P}} = 5.4$  Hz, o-Ph), 130.56 (s, p-Ph), 128.43 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 12.3$  Hz, i-Ph), 128.24 (t,  $^3J_{\text{C,P}} = 5.0$  Hz, m-Ph).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(CDCl <sub>3</sub> , 161.8 MHz):	$\delta = 29.67$ (s, PPh <sub>3</sub> ), $17.71$ (s, PPh <sub>3</sub> Edukt).
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	$\tilde{\nu} = 3057, 2962, 2926, 2854, 2063, 2001, 1963, 1928, 1914, 1720, 1644, 1607, 1573, 1482, 1435, 1377, 1326, 1193, 1012, 863, 802, 756, 746, 695, 638, 624, 619, 577, 515.$
MS-DEI <sup>+</sup> :	$m/z = 1698$ [M <sup>+</sup> -2xCO/-Cl], $1435$ [1698-PPh <sub>3</sub> ], $719$ [DPPCl <sub>2</sub> RuPPh <sub>3</sub> ], $689$ [ClRu(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].

C<sub>94</sub>H<sub>68</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Ru<sub>2</sub> (1789.46 g/mol).

EA: ber.: C: 63.09 % H: 3.84 % N: 1.57 %.

gef.: C: 57.30 % H: 4.17 % N: 1.79 %.

## 5.10 Komplexchemische Umsetzungen mit Mangan(I)-Verbindungen

### *Allgemeine Arbeitsvorschrift:*

0.28 mmol des jeweiligen Mangan(I)-Komplexes werden in 10 ml DMF gelöst und mit 0.05 g (0.14 mmol) **3a** versetzt. Man rührt 24 h bei RT, destilliert das Lösungsmittel bei 60 °C im Vakuum ab und nimmt den Rückstand in 30 ml Chloroform auf. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

### 5.10.1 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-di{pentacarbonylmangan(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (**40a**)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.10 mit 0.07 g (0.30 mmol) Mn(CO)<sub>5</sub>Cl und **3a**. Man erhält einen roten Feststoff. Durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse konnte jedoch keine Umsetzung zu **40a** bestätigt werden.

### 5.10.2 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-di{tricarbonyl- (chlorodiphenylphosphan)mangan(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (41a)

Die Umsetzung erfolgt analog Kap. 5.10 mit 0.12 g (0.14 mmol)  $[\mu\text{-BrMn}(\text{CO})_3\text{PPh}_2\text{Cl}]_2$  und **3a**. Man erhält einen orangeroten Feststoff, der laut NMR-Spektroskopie nur als Gemisch der Edukte identifiziert werden konnte.

### 5.10.3 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-2,5-bis{dicarbonyl-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- (diphenylphosphino)mangan(I)}-pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-dion (42a)

0.11 g (0.28 mmol)  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{Cl}$  werden analog Kap. 5.10 mit **3a** umgesetzt.<sup>a</sup>

Ausbeute: 0.08 g (0.07 mmol, 25 %), roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 268 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270.2 MHz):  $\delta = 7.64\text{-}7.37$  (m, 28 H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}/\text{PPh}_2$ ), 4.37 (s, 5 H, Cp).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR

( $\text{CDCl}_3$ , 109.4 MHz):  $\delta = 122.95$  (s,  $\text{PPh}_2$ ).

$\text{C}_{56}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$  (1077.65 g/mol).

<sup>a</sup> Aufgrund des in geringer Menge vorhandenen Edukts  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{Cl}$  und der daraus resultierenden geringen Ausbeute wurde Verbindung **42a** nur NMR-spektroskopisch untersucht.

## 6 Synthese des unsymmetrischen DPP-Farbstoffs 43 und dessen komplexchemische Umsetzungen

### 6.1 2-Butyl-3-methyl-5-hydro-6-(p-tolyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (43)

0.58 g (84.0 mmol) Lithium werden in 100 ml iso-Amylalkohol gelöst und auf 90 °C erhitzt. Nach Zugabe von 4.43 ml (37.1 mmol) p-Tolynitril und 5.36 g (25.4 mmol) 1-Butyl-4,5-dihydro-2-methyl-5-oxo-pyrrol-3-carbonsäure-methylester rührt man die Mischung 30 Minuten bei 90 °C. Nach Erkalten der Lösung werden 400 ml 2 M Salzsäure zugesetzt und die wässrige Phase mit Chloroform (3 x 120 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Der bräunliche Rückstand wird mit Kieselgel und Diethylether/Aceton (20:1) säulenchromatographisch aufgearbeitet.

Ausbeute: 0.54 g (1.82 mmol, 6 %), gelbgrüner Feststoff, der in  $\text{CHCl}_3$  grün fluoresziert.

Smp.: 129 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.78 MHz):  $\delta$  = 9.25 (s, 1 H, N-H), 7.69 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$  Hz, 4 H, H3), 7.24 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$  Hz, 4 H, H2), 3.62 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 2 H, N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.43 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.39 (s, 3 H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 1.61-1.53 (m, 2 H, N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.45-1.36 (m, 2 H, N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.95 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 3 H, N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\tilde{\nu}$  = 3374, 3173, 2957, 2923, 2853, 1656, 1616, 1571, 1514, 1411, 1395, 1286, 1188, 1124, 1020, 947, 840, 797, 745, 729, 629, 588.

MS-DEI<sup>+</sup>:  $m/z$  = 296 [ $\text{M}^+$ ], 253 [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ], 240 [ $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ], 154, 118 [ $\text{C}_7\text{H}_7\text{CN}$ ], 91 [ $\text{C}_7\text{H}_7$ ].

UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon_{\text{rel}}$ ) = 441 (0.33).

Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 519(0.66), 490(0.76),  $\Phi$  = 76%.

$C_{18}H_{20}N_2O_2$  (296.35 g/mol).

EA: ber.: C: 72.95 % H: 6.80 % N: 9.45 %.

gef.: C: 71.40 % H: 8.27 % N: 6.72 %.

## 6.2 Komplexchemische Umsetzungen mit **43**

### *Allgemeine Arbeitsvorschrift:*

0.04 g (0.14 mmol) 2-Butyl-3-methyl-5-hydro-6-(p-tolyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**43**) werden in 10 ml  $CHCl_3$  gelöst und unter Rühren mit 0.15 ml Natriumbis(trimethylsilyl)amid (1 M Lösung in Toluol) versetzt. Die grüne Lösung wird zu 0.15 mmol (gelöst in 10 ml  $CHCl_3$ ) des jeweiligen Gold(I)-Komplexes getropft. Man rührt 24 h bei RT, filtriert die grün fluoreszierende Lösung und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

### 6.2.1 2-Butyl-3-methyl-5-{triphenylphosphangold(I)}-6-(p-tolyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**46**)

0.08 g (0.15 mmol)  $ClAuPPh_3$  und **43** werden wie in Kap. 6.2 ein- und umgesetzt.

Ausbeute: 0.10 g (0.13 mmol, 87 %), gelbgrüner Feststoff, der gelöst in  $CHCl_3$  intensiv grün fluoresziert.

Schmelzpunkt: 181 °C (Zers.).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 270.2 MHz):  $\delta = 8.09$  (d,  $^3J_{H,H} = 8.2$  Hz, 2 H, H3), 7.64-7.46 (m, 15 H,  $PPh_3$ ), 7.31 (d,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz, 2 H, H2), 3.62 (t,  $^3J_{H,H} = 14.2$  Hz, 2 H,  $NCH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 2.44 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.41 (s, 3 H,  $C_6H_4CH_3$ ), 1.67-1.56 (m, 2 H,  $NCH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 1.45-1.32 (m, 2 H,  $NCH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 0.95 (t,  $^3J_{H,H} = 14.2$  Hz, 2 H,  $NCH_2CH_2CH_2CH_3$ ).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR

( $CDCl_3$ , 109.4 MHz):  $\delta = 39.07$  (s,  $PPh_3$ ).

---

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	$\tilde{\nu} = 3435, 3153, 2964, 2926, 2855, 1667, 1629, 1514, 1438, 1408, 1369, 1175, 803, 730, 693, 596, 540.$
UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:	$\lambda_{\text{max}} (\text{E}) = 442 (17762).$
Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:	$\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 489 (0.09), \Phi = 99 \%$ .
$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{AuN}_2\text{O}_2\text{P}$ (756.63 g/mol).	
EA: ber.:	C: 57.15 % H: 4.53 % N: 3.70 %.
gef.:	C: 55.41 % H: 7.27 % N: 4.65 %.

### 6.2.2 2-Butyl-3-methyl-5-{triethylphosphangold(I)}-6-(p-tolyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (47)

0.05 g (0.15 mmol)  $\text{ClAuPEt}_3$  und **43** werden analog Kap. 6.2 umgesetzt. NMR-spektroskopisch wird ein geringer Anteil an nicht umgesetztem Edukt beobachtet.

Ausbeute:	0.08 g (0.12 mmol, 80 %), brauner Feststoff, der gelöst in $\text{CHCl}_3$ grün fluoresziert.
Schmelzpunkt:	173 °C (Zers.).
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 270.2 MHz):	$\delta = 8.05$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2 H, H3), 15 H, 7.31 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 2 H, H2), 3.61 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 14.7$ Hz, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.43 (s, 3 H, $\text{CH}_3$ ), 2.41 (s, 3 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 1.97-1.94 (m, 2 H, $\text{CH}_2$ ), 1.73-1.63 (m, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.44-1.32 (m, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.23-1.17 (m, 3 H, $\text{CH}_3$ ), 0.95 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 14.7$ Hz, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR	
( $\text{CDCl}_3$ , 109.4 MHz):	$\delta = 53.33$ (s, $\text{PEt}_3$ , Produkt), 43.43 (s, $\text{PEt}_3$ , Edukt).
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	$\tilde{\nu} = 3436, 2963, 2930, 2874, 1664, 1514, 1456, 1411, 1378, 803, 769, 703, 636.$
UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:	$\lambda_{\text{max}} (\text{E}) = 442 (2249).$
Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:	$\lambda_{\text{max}} (\text{I}) = 490 (0.12), \Phi = 96 \%$ .
$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{AuN}_2\text{O}_2\text{P}$ (610.49 g/mol).	
EA: ber.:	C: 47.22 % H: 5.61 % N: 4.59 %.
gef.:	C: 33.66 % H: 6.26 % N: 1.01 %.

## 7 Komplexchemische Umsetzungen mit Perylen-Farbstoffen

### 7.1 Versuch zur Darstellung von N-[N'-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid]-triphenylphosphangold(I) (48)

0.09 g (0.15 mmol) N-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid werden in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und mit 0.23 ml (0.20 mmol)  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  (1 M Lösung in Toluol) versetzt. Zu der schwarzen Lösung gibt man 0.07 g (0.15 mmol)  $\text{ClAuPPh}_3$  in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  und rührt 24 h bei RT. Anschließend wird  $\text{CHCl}_3$  im Vakuum entfernt, der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, abfiltriert (P3) und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen orangeroten Feststoff, der NMR-spektroskopisch als Gemisch der Edukte identifiziert werden kann.

### 7.2 N-[N'-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid]-dimethylsulfidgold(I) (49)

0.09 g (0.15 mmol) N-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid werden in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und mit 0.23 ml (0.20 mmol)  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  (1 M Lösung in Toluol) versetzt. Zu der schwarzen Lösung gibt man 0.04 g (0.15 mmol)  $\text{ClAuSMe}_2$  in 5 ml  $\text{CHCl}_3$  und rührt 24 h bei RT. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt, der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, abfiltriert (P3) und das Lösungsmittel im Vak. entfernt.

Ausbeute: 0.04 g (0.05 mmol, 33 %), dunkelroter Feststoff.

Schmelzpunkt: 298 °C .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270.17 MHz):  $\delta$  = 8.77-8.66 (m, 8 H, Perylen), 5.20 (m, 1 H, NCH), 2.25 (m, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 2.11 (s, 6 H,  $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.86 (m, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.24 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.84 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\tilde{\nu}$  = 3441, 3064, 2953, 2924, 2853, 1698, 1658, 1594, 1576, 1457, 1434, 1403, 1340, 1274, 1174, 1128, 1108, 851, 810, 746, 724, 616.



MS-FAB <sup>+</sup> :	$m/z = 754 [M^+ - 5CH_2], 724 [M^+ - 7CH_2], 572 [M^+ - AuSMe_2]$ .
UV/Vis (CHCl <sub>3</sub> ) [nm]:	$\lambda_{max} (E) = 491 (57455), 525 (59922)$ .
Fluoreszenz (CHCl <sub>3</sub> ) [nm]:	$\lambda_{max} (I) = 532 (61481), 576 (24081), \Phi = 100 \%$ .
C <sub>39</sub> H <sub>41</sub> AuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (830.81 g/mol).	
EA: ber.:	C: 56.32 % H: 5.09 % N: 3.37 % S: 3.85 %.
gef.:	C: 63.57 % H: 6.72 % N: 3.65 % S: 1.36 %.

### 7.3 N-[N'-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid]-bis-(tri-p-tolylphosphan)platin(II)chlorid (50)

0.13 g (0.15 mmol) Cl<sub>2</sub>Pt{P(p-tol)<sub>3</sub>}<sub>2</sub> werden in 10 ml CHCl<sub>3</sub> gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 0.23 ml (0.20 mmol) NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1 M Lösung in THF) und 10 ml einer Lösung von 0.09 g (0.15 mmol) N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid in CHCl<sub>3</sub>. Man rührt 24 h bei RT, filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Vak..

Ausbeute:	0.21 g (0.14 mmol, 93 %), roter Feststoff.
Schmelzpunkt:	297 °C .
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 270.17 MHz):	$\delta = 8.77-8.66$ (m, 8 H, Perylen), $7.84-6.92$ (m, 24 H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ), $5.18$ (m, 1 H, NCH), $2.33$ (s, 18 H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ), $2.21$ (m, 2 H, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ), $1.89$ (m, 2 H, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ), $1.24$ (m, 16 H, CH <sub>2</sub> ), $0.84$ (t, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 6 H, CH <sub>3</sub> ).
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 109.37 MHz):	$\delta = 13.10$ (t, <sup>1</sup> J <sub>P,Pt</sub> = 1.8 kHz, P(tol) <sub>3</sub> ).
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	$\tilde{\nu} = 3434, 3021, 2953, 2924, 2855, 1694, 1656, 1594, 1577, 1499, 1448, 1403, 1337, 1272, 1190, 1097, 851, 811, 804, 748, 653, 631, 613, 525$ .
MS-FAB <sup>+</sup> $m/z$ :	$m/z = 1411 [M^+], 1374 [M^+ - Cl], 1069 [1374 - P(p-tol)_3], 802 [Pt(P(p-tol)_3)_2], 305 [P(p-tol)_3]$ .
UV/Vis (CHCl <sub>3</sub> ) [nm]:	$\lambda_{max} (E) = 492 (7754), 528 (11690)$ .
Fluoreszenz (CHCl <sub>3</sub> ) [nm]:	$\lambda_{max} (I) = 533 (11921), 577 (4842), \Phi = 90 \%$ .
C <sub>79</sub> H <sub>77</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pt x CHCl <sub>3</sub> (1530.36 g/mol).	

EA: ber.: C: 62.79 % H: 5.26 % N: 1.83%.  
 gef.: C: 62.41 % H: 6.05 % N: 2.16 %.

#### 7.4 N-[N'-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid]-bis- {(triphenylphosphan)palladium(II)chlorid} (51)

0.10 g (0.15 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$  werden wie in Kap. 7.3 ein- und umgesetzt.

Ausbeute: 0.19 g (0.14 mmol, 93 %), roter Feststoff.  
 Schmelzpunkt: 296 °C .  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270.17 MHz):  $\delta = 8.70\text{-}8.64$  (m, 8 H, Perylen), 7.76-7.34 (m, 30 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.17 (m, 1 H, NCH), 2.21 (m, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.87 (m, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.24 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.81 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).  
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$   
 ( $\text{CDCl}_3$ , 109.37 MHz):  $\delta = 31.78$  (s,  $\text{PPh}_3$ ).  
 IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\tilde{\nu} = 3439, 3056, 2953, 2926, 2855, 1695, 1658, 1594, 1578, 1481, 1434, 1403, 1340, 1272, 1184, 1095, 811, 744, 706, 692, 520, 511$ .  
 MS-FAB $^+$ :  $m/z = 1129$  [ $\text{M}^+\text{-PPh}$ ], 1092 [ $1129\text{-Cl}$ ], 659 [ $\text{ClPd}(\text{PPh}_3)_2$ ], 573 [ $\text{S}^{13}\text{-NH}^+$ ], 391 [ $573\text{-C}_{13}\text{H}_{27}$ ].  
 UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:  $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 490$  (42704), 526 (65067).  
 Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ) [nm]:  $\lambda_{\text{max}} (I) = 534$  (62534), 577 (25929),  $\Phi = 57$  %.  
 $\text{C}_{73}\text{H}_{65}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd} \times \text{CHCl}_3$  (1357.54 g/mol). 1238.17  
 EA: ber.: C: 65.38 % H: 5.04 % N: 2.06%.  
 gef.: C: 66.11 % H: 5.96 % N: 2.71 %.

## E ANHANG

1 Technische Daten der Röntgenstrukturanalysen<sup>a</sup>**Tabelle 1.1:** Kristallographische Daten und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung der Verbindungen **6a-c**.

	<b>6a</b>	<b>6b</b>	<b>6c</b>
Formel	$C_{62}H_{54}Au_2Cl_6N_2O_2P_2$	$C_{66}H_{54}Au_2Cl_{12}N_4O_2P_2$	$C_{62}H_{56}Au_2Cl_4N_2O_2P_2$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1527.67	1816.41	1458.76
Kristallgröße [mm]	0.50 × 0.20 × 0.08	0.22 × 0.15 × 0.12	0.03 × 0.08 × 0.35
Farbe, Habitus	rote Plättchen	rotes Prisma	rote Nadeln
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P -1	P -1	P -1
a [Å]	12.0160(12)	10.64390(10)	8.99560(10)
b [Å]	12.0318(12)	13.2365(2)	12.7747(2)
c [Å]	12.3205(12)	14.9549(2)	13.7484(3)
α [°]	91.803(12)	114.7937(9)	73.9111(5)
β [°]	100.066(11)	103.7570(7)	85.8202(5)
γ [°]	118.916(10)	97.0562(5)	71.4832(7)
V [Å <sup>3</sup> ]	1521.2(3)	1797.72(4)	1439.25(4)
Z	1	1	1
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.668	1.678	1.683
μ [mm <sup>-1</sup> ]	5.176	4.611	5.377
F(000)	746	886	714
Index-Bereich	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12; -13 ≤ l ≤ 11	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14; -16 ≤ l ≤ 16	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14; -15 ≤ l ≤ 15
Θ - Bereich [°]	4.62 < 2θ < 45.00	7.16 < 2θ < 46.00	6.84 < 2θ < 48.00
Reflexe gemessen	6988	25629	21548
Reflexe unabhängig	3765	4991	4502
Reflexe beobachtet (F > 4σF)	3365	4736	4115
R (int.)	0.0451	0.0319	0.0686
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
T <sub>max.</sub> / T <sub>min.</sub>	0.6606 / 0.2127	0.6455 / 0.4382	0.8585 / 0.3435
Parameters / Restraints	346 / 0	400 / 0	337 / 0
R1 / wR2 (alle)	0.0446 / 0.1055	0.0263 / 0.0617	0.0378 / 0.0854
R1 / wR2 (beob. (F > 4σF))	0.0397 / 0.1038	0.0246 / 0.0608	0.0332 / 0.0831
GOOF	1.060	1.057	1.045
Restelektronendichte: min. / max. [e Å <sup>-3</sup> ]	-1.926 / 3.386	-1.069 / 1.389	-1.515 / 1.711
Meßtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Spellman DF4 Series	Spellman DF4 Series	Spellman DF4 Series
Meßtechnik	area detection	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97	SIR-97
Verfeinerung	SHELXS-97	SHELXL-97	SHELXL-97
Daten (XYZ-U)	siehe Tab. 2.1	siehe Tab. 2.2	siehe Tab. 2.3

<sup>a</sup> Alle Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 0.71073 nm (Mo/K<sub>α</sub>) mit einem Graphitmonochromator durchgeführt.

**Tabelle 1.2:** Kristallographische Daten und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung der Verbindungen **7b** und **17**.

	<b>7b</b>	<b>17</b>
Formel	$C_{34}H_{40}Au_2Cl_6N_2O_2P_2$	$C_{34}H_{28}AuClFeP_2 C_6H_{14}$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1205.304	872.97
Kristallgröße [mm]	0.26 × 0.05 × 0.02	0.05 × 0.15 × 0.24
Farbe, Habitus	rote Plättchen	gelbe Plättchen
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P -1	P 21/c
a [Å]	8.1957(2)	12.8954(3)
b [Å]	9.4959(2)	18.0056(5)
c [Å]	13.4208(3)	16.1649(5)
α [°]	86.2853(13)	90.00
β [°]	88.3344(12)	110.3554(11)
γ [°]	84.5588(9)	90.00
V [Å <sup>3</sup> ]	1037.31(4)	3518.94(17)
Z	1	4
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.92949(7)	1.648
μ [mm <sup>-1</sup> ]	7.563	4.771
F(000)	578	1736
Index-Bereich	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12; -17 ≤ l ≤ 17	-15 ≤ h ≤ 15, -21 ≤ k ≤ 21; -19 ≤ l ≤ 19
Θ - Bereich [°]	6.30 < 2θ < 54.96	7.16 < 2θ < 46.00
Reflexe gemessen	16070	46064
Reflexe unabhängig	4691	6241
Refl. beobachtet (F > 4σF)	4234	3969
R (int.)	0.0508	0.120
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
T <sub>max.</sub> / T <sub>min.</sub>	0.8370 / 0.3232	0.8466 / 0.5026
Parameters / Restraints	230 / 0	371 / 0
R1 / wR2 (alle)	0.0369 / 0.0700	0.0980 / 0.1442
R1 / wR2 (beob. (F > 4σF))	0.0305 / 0.0663	0.0518 / 0.1261
GOOF	1.071	1.032
Restelektronendichte: min. / max. [e Å <sup>3</sup> ]	-1.588 / 1.607	-1.165 / 1.711
Meßtemperatur [K]	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD
Meßtechnik	area detection	area detection
Lösung	SIR-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXS-97	SHELXL-97
Daten (XYZ-U)	siehe Tab. 2.4	siehe Tab. 2.5

**Tabelle 1.3:** Kristallographische Daten und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung der Verbindungen **24a**, **25b**, **26c**.

	<b>24a</b>	<b>25b</b>	<b>26c</b>
Formel	C <sub>57</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt	C <sub>62</sub> H <sub>67</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub> Pt	[C <sub>65</sub> H <sub>66</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> PtSi] <sub>2</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1154.371	1320.69	2700.325
Kristallgröße [mm]	0.02 × 0.07 × 0.20	0.03 × 0.07 × 0.12	0.2 × 0.1 × 0.1
Farbe, Habitus	rote Plättchen	roter Block	rote Plättchen
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P 21/c	P -1	P -1
a [Å]	23.4255(3)	11.8865(2)	13.701(4)(10)
b [Å]	25.9807(3)	16.8531(4)	22.448(5)
c [Å]	10.61310(10)	16.9293(5)	22.925(6)
α [°]	90.00	93.8820(9)	112.593(6)
β [°]	102.3768(5)	109.3532(9)	90.014(4)
γ [°]	90.00	91.5784(10)	90.009(5)
V [Å <sup>3</sup> ]	6309.13(12)	3187.87(13)	6510(3)
Z	4	2	2
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.21532(2)	1.359	1.358
μ [mm <sup>-1</sup> ]	2.437	2.350	2.351
F(000)	2308	1312	2688
Index-Bereich	-30 ≤ h ≤ 26, -33 ≤ k ≤ 33; -13 ≤ l ≤ 13	-14 ≤ h ≤ 14, -20 ≤ k ≤ 20; -20 ≤ l ≤ 20	-15 ≤ h ≤ 15, -24 ≤ k ≤ 24; -25 ≤ l ≤ 25
Θ - Bereich [°]	6.28 < 2θ < 54.96	3.38 < 2θ < 25.09	1.92 < 2θ < 46.70
Reflexe gemessen	61985	36553	29712
Reflexe unabhängig	14414	11088	15299
Refl. beobachtet (F > 4σF)	9993	7697	4649
R (int.)	0.0688	0.075	0.1280
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
T <sub>max.</sub> / T <sub>min.</sub>	0.9509 / 0.7304	0.9326 / 0.8089	1.185 / 0.002
Parameters / Restraints	596 / 9	681 / 0	1477 / 0
R1 / wR2 (alle)	0.0963 / 0.1525	0.1051 / 0.1619	0.1471 / 0.1296
R1 / wR2 (beob. (F > 4σF))	0.0556 / 0.1377	0.0639 / 0.1441	0.0460 / 0.1056
GOOF	1.127	1.028	0.403
Restelektronendichte: min. / max. [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.671 / 1.077	-0.837 / 1.431	-0.865 / 0.973
Meßtemperatur [K]	200(2)	200(2)	193(2)
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD	Siemens SMART
Meßtechnik	area detection	area detection	area detection
Lösung	SIR-97	SHELXS-97	SHELXL-97
Verfeinerung	SHELXS-97	SHELXS-97	SHELXL-97
Daten (XYZ-U)	siehe Tab. 2.6	siehe Tab. 2.7	siehe Tab. 2.8

**Tabelle 1.4:** Kristallographische Daten und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung der Verbindung **31c**.

	<b>31c</b>
Formel	C <sub>56</sub> H <sub>45</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1123.53
Kristallgröße [mm]	0.03 × 0.09 × 0.14
Farbe, Habitus	rote Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P -1
a [Å]	13.0081(3)
b [Å]	14.1071(4)
c [Å]	16.3623(5)
α [°]	113.0825(1)
β [°]	90.4383(12)
γ [°]	106.3141(1)
V [Å <sup>3</sup> ]	2627.29(12)
Z	2
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.420
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.711
F(000)	1144
Index-Bereich	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15; -17 ≤ l ≤ 17
Θ - Bereich [°]	7.14 < 2θ < 46.00
Reflexe gemessen	33127
Reflexe unabhängig	7281
Reflex. beobachtet (F > 4σF)	5742
R (int.)	0.0636
Absorptionskorrektur	numerisch
T <sub>max.</sub> / T <sub>min.</sub>	0.9787 / 0.9010
Parameters / Restraints	587 / 0
R1 / wR2 (alle)	0.0755 / 0.1582
R1 / wR2 (beob. (F > 4σF))	0.0562 / 0.1476
GOOF	1.067
Restelektronendichte: min. / max. [e Å <sup>-3</sup> ]	-1.271 / 1.290
Meßtemperatur [K]	200(2)
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD
Meßtechnik	area detection
Lösung	SIR-97
Verfeinerung	SHELXS-97
Daten (XYZ-U)	siehe Tab. 2.9

## 2 Atomkoordinaten

Für die Molekülstrukturen sind im folgenden die Atomkoordinaten (x, y, z) sowie die isotropen Auslenkungsparameter (U(eq)) aufgelistet.

**Tabelle 2.1:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **6a**. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Au	7147.5(3)	6143.0(3)	8281.3(2)	22.4(1)
P	7975(2)	6566.1(18)	10110.9(17)	18.8(5)
C(11)	7820(8)	7859(7)	10730(7)	17.9(17)
C(21)	7166(8)	7722(7)	11584(6)	19.6(18)
C(31)	7019(8)	8723(7)	11984(7)	23.2(18)
C(41)	7532(9)	9874(7)	11556(7)	27(2)
C(141)	7381(11)	10970(9)	12012(10)	49(3)
C(51)	8198(9)	9998(7)	10721(7)	28(2)
C(61)	8324(8)	9009(7)	10296(7)	23.7(19)
C(12)	7131(8)	5201(7)	10821(7)	22.0(19)
C(22)	7665(10)	5189(8)	11921(7)	37(2)
C(32)	6950(11)	4162(9)	12483(9)	46(3)
C(42)	5763(10)	3160(8)	11942(9)	39(3)
C(142)	4991(12)	2055(10)	12549(11)	60(4)
C(52)	5301(9)	3167(8)	10860(9)	36(2)
C(62)	5961(8)	4186(8)	10297(8)	29(2)
C(13)	9689(8)	7073(7)	10513(7)	19.6(18)
C(23)	10230(9)	6545(7)	9889(7)	27(2)
C(33)	11534(10)	6901(8)	10215(9)	36(2)
C(43)	12341(9)	7798(8)	11131(9)	35(2)
C(143)	13742(11)	8181(11)	11485(12)	64(4)
C(53)	11789(10)	8317(8)	11741(8)	36(2)
C(63)	10487(9)	7960(8)	11443(7)	27(2)
N(1)	6276(7)	5698(6)	6634(5)	22.9(16)
C(1)	5250(8)	4432(7)	6314(7)	23.6(19)
O(1)	5009(6)	3605(5)	6926(5)	33.3(15)
C(2)	4656(9)	4377(7)	5166(7)	21.9(19)
C(3)	6322(9)	6395(7)	5751(7)	24(2)
C(4)	7302(9)	7756(7)	5828(7)	21.7(19)
C(5)	8470(9)	8353(7)	6617(7)	28(2)
C(6)	9392(9)	9619(7)	6628(7)	28(2)
C(7)	9134(10)	10316(8)	5848(8)	34(2)
Cl(7)	10279(3)	11904.5(19)	5845(2)	45.0(7)
C(8)	7992(11)	9774(8)	5068(8)	40(3)
C(9)	7068(10)	8475(8)	5055(8)	34(2)
C(1A)	1830(03)	5680(03)	3860(04)	270(02)
Cl(1A)	540(12)	4377(11)	3538(13)	281(7)
Cl(2A)	2424(14)	7013(11)	4496(8)	263(6)

**Tabelle 2.2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **6b**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Au(1)	1476.7(1)	902.6(1)	4086.4(1)	26.2(1)
N(1)	3117(3)	443(3)	4675(2)	24.5(8)
C(1)	4335(4)	1249(4)	5333(3)	26.5(9)
O(1)	4444(3)	2297(2)	5791(2)	34.8(7)
C(2)	5332(4)	586(3)	5337(3)	26.0(9)
C(3)	6674(4)	659(3)	5728(3)	25.7(9)
C(4)	7754(4)	1678(4)	6486(3)	25.9(9)
C(5)	7462(5)	2596(4)	7230(3)	33.2(10)
C(6)	8464(5)	3527(4)	7998(3)	36.2(11)
C(7)	9781(5)	3566(4)	8035(3)	31.6(10)
C(10)	10851(5)	4503(4)	8874(4)	39.3(11)
N(2)	11712(5)	5240(4)	9547(3)	56.0(12)
C(8)	10086(5)	2680(4)	7274(4)	35.1(11)
C(9)	9076(4)	1741(4)	6497(3)	31.8(10)
P(1)	-361.4(11)	1274.4(9)	3335.4(8)	26.1(2)
C(11)	-950(4)	2355(4)	4248(3)	27.3(9)
C(21)	-2277(4)	2222(4)	4212(4)	34.9(11)
C(31)	-2656(5)	3099(4)	4919(4)	39.5(11)
C(41)	-1743(5)	4120(4)	5650(4)	38.7(11)
C(51)	-419(5)	4247(4)	5688(4)	43.8(12)
C(61)	-21(5)	3364(4)	4997(4)	37.8(11)
C(71)	-2169(6)	5085(5)	6406(4)	59.6(15)
C(12)	-1727(4)	-25(4)	2595(3)	26.8(9)
C(22)	-2278(5)	-519(4)	1520(3)	34.5(11)
C(32)	-3264(5)	-1529(4)	981(4)	41.5(12)
C(42)	-3762(5)	-2081(4)	1477(4)	40.6(12)
C(52)	-3203(5)	-1589(4)	2557(4)	39.1(11)
C(62)	-2202(5)	-581(4)	3101(4)	35.6(11)
C(72)	-4862(6)	-3181(5)	881(5)	67.2(17)
C(13)	-156(4)	1752(4)	2395(3)	28.1(9)
C(23)	-979(5)	2377(4)	2107(3)	33.4(10)
C(33)	-853(5)	2648(4)	1322(4)	40.0(12)
C(43)	62(5)	2307(4)	816(4)	42.1(12)
C(53)	888(6)	1708(5)	1126(4)	50.2(14)
C(63)	782(5)	1431(4)	1908(4)	40.5(12)
C(73)	177(7)	2591(6)	-45(5)	70.9(19)
C(91)	4568(6)	331(5)	1705(4)	58.0(15)
Cl(91)	4937(3)	1681(2)	1801(2)	127.1(10)
Cl(92)	4099(2)	379(3)	2727.8(18)	134.1(11)
Cl(93)	3330(2)	-589(2)	522.1(16)	112.3(8)
C(92)	5666(6)	5219(5)	2880(4)	51.5(13)
Cl(95)	5966(3)	4709(2)	3781.4(17)	107.6(7)
Cl(96)	4150.2(16)	4407.4(16)	1868.5(13)	74.7(5)
Cl(97)	6941.3(19)	5173(2)	2328.3(19)	100.9(7)



**Tabelle 2.3:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **6c**. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Au	-1421.9(2)	3041.7(1)	3526.6(1)	33.5(1)
P	292.5(16)	1989.9(12)	2644.1(11)	28.4(3)
N(1)	-3108(5)	3973(4)	4299(3)	30.6(11)
C(1)	-4650(6)	4432(5)	3910(4)	30.3(13)
O(1)	-5063(5)	4315(4)	3117(3)	39.2(10)
C(2)	-5538(6)	5053(5)	4622(4)	30.7(12)
C(3)	-3006(6)	4280(5)	5164(4)	31.4(13)
C(4)	-1525(7)	3921(5)	5734(4)	37.2(14)
C(5)	-1162(8)	4660(6)	6178(5)	48.6(17)
C(6)	226(9)	4320(8)	6722(6)	66(2)
C(7)	1239(9)	3238(10)	6848(6)	80(3)
C(8)	878(8)	2462(8)	6420(6)	70(3)
C(9)	-491(8)	2809(6)	5875(5)	51.4(18)
C(11)	-696(6)	1254(5)	2087(4)	30.9(13)
C(21)	119(8)	301(6)	1755(5)	45.1(16)
C(31)	-667(9)	-233(6)	1324(6)	53.6(18)
C(41)	-2281(9)	174(6)	1208(6)	52.1(18)
C(141)	-3139(11)	-427(9)	733(8)	80(3)
C(51)	-3095(8)	1115(6)	1552(5)	49.0(17)
C(61)	-2329(7)	1662(6)	1983(5)	39.1(14)
C(12)	1905(6)	876(5)	3398(4)	30.0(12)
C(22)	3332(7)	430(5)	2994(5)	38.4(14)
C(32)	4499(7)	-473(6)	3576(5)	42.0(15)
C(42)	4263(7)	-956(5)	4596(5)	38.8(15)
C(142)	5517(8)	-1935(6)	5220(6)	53.2(18)
C(52)	2822(7)	-491(5)	5006(5)	40.2(15)
C(62)	1663(7)	411(5)	4420(5)	36.2(14)
C(13)	1195(6)	2793(5)	1607(4)	28.5(12)
C(23)	2201(7)	3335(5)	1828(5)	39.3(14)
C(33)	2850(8)	4007(6)	1051(5)	45.7(16)
C(43)	2481(7)	4164(5)	42(5)	41.6(15)
C(143)	3154(9)	4919(6)	-804(6)	59(2)
C(53)	1479(8)	3638(6)	-155(5)	50.9(18)
C(63)	837(7)	2957(6)	605(5)	40.6(15)
Cl(1A)	2658(4)	7211(3)	726(2)	118.1(12)
Cl(2A)	4170(5)	7694(3)	2205(5)	187(3)
C(1A)	3061(9)	6933(6)	1994(6)	55.6(19)

**Tabelle 2.4:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **7b**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Au(1)	9675.8(1)	-1846.8(1)	776.5(1)	24.2(1)
C(1)	6651(5)	-1207(5)	-458(3)	24.5(9)
C(2)	5005(5)	-452(4)	-399(3)	23.3(9)
C(3)	3469(5)	-286(4)	-815(3)	22.1(8)
C(4)	2897(5)	-1030(5)	-1645(3)	23.8(9)
C(5)	4069(5)	-1604(5)	-2325(3)	31.1(10)
C(6)	3570(6)	-2270(5)	-3131(4)	36.1(11)
C(7)	1919(6)	-2417(5)	-3263(4)	31.0(10)
C(8)	746(6)	-1885(5)	-2571(3)	29.4(10)
C(9)	1243(5)	-1207(5)	-1767(3)	25.7(9)
C(10)	1429(6)	-3104(6)	-4116(4)	40.0(12)
C(11)	13167(6)	-4038(5)	381(4)	32.5(10)
C(12)	12220(7)	-4751(6)	-379(4)	43.6(13)
C(21)	11303(6)	-4618(5)	2218(4)	38.8(12)
C(22)	12695(7)	-5461(5)	2777(4)	40.8(12)
C(31)	13319(6)	-2229(5)	1996(4)	35.6(11)
C(32)	12550(7)	-1410(7)	2849(5)	51.5(15)
N(1)	7525(4)	-700(4)	316(3)	22.0(7)
N(2)	1104(6)	-3677(6)	-4800(4)	56.5(13)
O(1)	7262(4)	-2086(4)	-1022(2)	33.7(8)
P(1)	11893.5(13)	-3193.5(12)	1343.9(9)	25.0(2)
C	2553(6)	2634(6)	5643(4)	41.1(12)
Cl(1)	2186(2)	2110(2)	6898.8(13)	77.6(6)
Cl(2)	4374.7(19)	3466.3(19)	5523.9(11)	58.0(4)
Cl(3)	2653(3)	1199(2)	4879.9(17)	83.3(6)

**Tabelle 2.5:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für 17. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Au	0.75924(3)	0.30269(2)	-0.22167(2)	0.0484(1)
Fe	0.75421(11)	0.24664(7)	0.02543(9)	0.0452(4)
Cl	0.7590(2)	0.44399(14)	-0.21317(19)	0.0730(10)
P1	0.9057(2)	0.25074(15)	-0.10920(16)	0.0492(9)
P2	0.60823(19)	0.23978(14)	0.16235(15)	0.0431(8)
C1	0.6766(10)	0.3424(6)	-0.0364(7)	0.063(4)
C2	0.7697(9)	0.3593(5)	0.0360(8)	0.059(4)
C3	0.7587(8)	0.3286(5)	0.1132(7)	0.053(3)
C4	0.6555(7)	0.2911(5)	0.0876(6)	0.043(3)
C5	0.6049(8)	0.2996(5)	-0.0044(6)	0.051(3)
C6	0.9018(9)	0.1925(6)	0.0577(6)	0.059(4)
C7	0.8303(10)	0.1506(6)	0.0872(7)	0.071(4)
C8	0.7377(10)	0.1347(5)	0.0140(8)	0.060(4)
C9	0.7501(8)	0.1650(5)	-0.0629(7)	0.053(3)
C10	0.8549(7)	0.2018(5)	-0.0353(6)	0.045(3)
C11	1.0183(8)	0.3080(7)	-0.0396(6)	0.059(4)
C12	1.0106(9)	0.3843(7)	-0.0465(8)	0.079(5)
C13	1.0977(10)	0.4277(8)	0.0081(9)	0.090(5)
C14	1.1896(10)	0.3954(9)	0.0673(10)	0.098(6)
C15	1.1987(9)	0.3220(10)	0.0718(8)	0.090(5)
C16	1.1151(8)	0.2758(7)	0.0190(7)	0.073(4)
C17	0.9787(8)	0.1820(7)	-0.1508(7)	0.064(4)
C18	1.0291(11)	0.2051(10)	-0.2082(8)	0.109(7)
C19	1.0802(13)	0.1478(17)	-0.2450(10)	0.163(11)
C20	1.080(2)	0.0782(17)	-0.225(2)	0.202(15)
C21	1.0328(15)	0.0629(14)	-0.1691(16)	0.160(10)
C22	0.9803(11)	0.1105(8)	-0.1315(10)	0.099(7)
C23	0.5297(7)	0.3042(6)	0.2046(5)	0.047(3)
C24	0.5266(9)	0.3803(6)	0.1886(7)	0.065(4)
C25	0.4701(9)	0.4275(6)	0.2270(8)	0.071(4)
C26	0.4176(10)	0.3975(7)	0.2804(7)	0.070(5)
C27	0.4180(9)	0.3221(8)	0.2956(7)	0.072(5)
C28	0.4762(8)	0.2754(6)	0.2588(6)	0.060(4)
C29	0.5008(7)	0.1771(6)	0.0955(6)	0.050(3)
C30	0.4029(7)	0.2053(6)	0.0344(6)	0.051(3)
C31	0.3221(8)	0.1561(7)	-0.0160(7)	0.062(4)
C32	0.3383(9)	0.0827(7)	-0.0060(8)	0.073(5)
C33	0.4341(9)	0.0551(7)	0.0564(8)	0.078(5)
C34	0.5162(8)	0.1030(5)	0.1067(7)	0.055(3)
C35	0.387(2)	0.0523(14)	0.4431(17)	0.300(8)
C36	0.296(3)	0.0540(12)	0.3565(16)	0.300(8)
C37	0.274(2)	0.1315(12)	0.3232(15)	0.300(8)
C38	0.208(3)	0.1307(14)	0.2267(15)	0.300(8)
C39	0.230(2)	0.0610(15)	0.1862(17)	0.300(8)
C40	0.145(2)	0.0541(15)	0.0937(16)	0.300(8)

**Tabelle 2.6:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **24a**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Pt	2160.8(1)	619.2(1)	86.3(2)	35.5(1)
Cl(1)	1654.6(8)	289.3(8)	1604.8(17)	56.6(5)
Cl(2)	3022(2)	-1808.9(17)	-1444(6)	210(3)
Cl(3)	4293.9(11)	2658.1(9)	7766(2)	83.3(7)
P(1)	2684.3(7)	952.5(7)	-1259.9(15)	37.6(4)
P(2)	1263.6(7)	750.2(7)	-1191.2(16)	43.9(4)
O(1)	2802.6(18)	1298.5(17)	2346(4)	43.2(10)
O(2)	4600(3)	-324(2)	3478(7)	107(3)
N(1)	2911(2)	501.0(19)	1462(5)	36.3(12)
N(2)	4427(3)	438(3)	4479(7)	77(2)
C(1)	2567(3)	1637(3)	-1435(6)	41.1(15)
C(2)	2247(3)	1880(3)	-656(6)	47.0(16)
C(3)	2139(3)	2409(3)	-752(7)	55.3(18)
C(4)	2350(3)	2696(3)	-1627(7)	56.8(19)
C(5)	2699(4)	2468(3)	-2353(7)	65(2)
C(6)	2817(3)	1940(3)	-2271(6)	51.7(17)
C(7)	2533(3)	636(3)	-2815(6)	47.0(16)
C(8)	2504(3)	93(3)	-2784(7)	59.1(19)
C(9)	2434(4)	-185(4)	-3905(9)	81(3)
C(10)	2397(4)	65(4)	-5078(8)	83(3)
C(11)	2416(4)	583(4)	-5128(7)	71(2)
C(12)	2491(3)	878(3)	-3987(6)	56.2(19)
C(13)	3477(3)	903(3)	-741(6)	44.4(15)
C(14)	3771(3)	1231(3)	217(7)	52.2(17)
C(15)	4365(3)	1192(4)	649(8)	70(2)
C(16)	4668(4)	827(4)	121(11)	88(3)
C(17)	4394(4)	505(4)	-806(10)	82(3)
C(18)	3801(3)	535(3)	-1243(9)	65(2)
C(19)	833(3)	158(3)	-1307(6)	53.9(19)
C(20)	1127(4)	-303(3)	-1311(9)	76(3)
C(21)	821(5)	-769(4)	-1460(11)	103(4)
C(22)	228(6)	-767(5)	-1607(10)	96(4)
C(23)	-69(4)	-315(5)	-1600(8)	90(4)
C(24)	237(3)	159(4)	-1449(7)	71(2)
C(25)	877(3)	1260(3)	-530(7)	53.9(18)
C(26)	1098(3)	1470(3)	677(7)	52.8(18)
C(27)	829(4)	1868(3)	1129(9)	66(2)
C(28)	314(5)	2073(4)	406(11)	88(3)
C(29)	85(4)	1864(5)	-767(12)	99(3)
C(30)	362(3)	1466(4)	-1266(8)	74(2)
C(31)	1170(3)	937(3)	-2889(6)	46.5(16)
C(32)	1191(3)	1452(3)	-3244(7)	55.7(19)
C(33)	1101(4)	1575(4)	-4534(8)	77(3)
C(34)	992(4)	1207(4)	-5480(8)	85(3)
C(35)	983(4)	706(4)	-5141(8)	83(3)
C(36)	1067(3)	566(3)	-3837(7)	62(2)
C(37)	3082(3)	899(2)	2358(5)	36.5(13)
C(38)	3627(3)	731(2)	3181(6)	41.1(15)
C(39)	3768(3)	251(3)	2694(6)	51.3(18)
C(40)	3318(3)	111(3)	1677(6)	43.1(15)
C(41)	4028(3)	846(3)	4289(7)	50.0(17)
C(42)	4295(4)	64(3)	3522(9)	77(3)
C(43)	4085(3)	1273(3)	5173(6)	44.8(15)
C(44)	4488(4)	1279(3)	6344(8)	72(2)
C(45)	4549(4)	1703(3)	7143(8)	75(3)

C(46)	4205(3)	2124(3)	6765(7)	52.1(17)
C(47)	3795(3)	2122(3)	5638(6)	50.3(17)
C(48)	3730(3)	1699(2)	4852(6)	42.9(15)
C(49)	3242(3)	-367(3)	931(7)	50.4(17)
C(50)	2694(4)	-579(3)	468(8)	62(2)
C(51)	2628(4)	-1022(3)	-232(10)	82(3)
C(52)	3099(6)	-1257(4)	-487(12)	106(4)
C(53)	3648(5)	-1068(4)	-42(12)	112(4)
C(54)	3726(4)	-621(3)	689(9)	77(3)
C(55)	4103(17)	5749(14)	1580(04)	235(9)
C(56)	3728(12)	6076(15)	580(04)	235(9)
C(57)	4040(14)	6483(14)	-30(03)	235(9)
C(58)	3678(15)	6650(14)	-1330(03)	235(9)
C(59)	3955(18)	7082(15)	-1950(03)	235(9)
C(60)	4356(18)	7413(15)	-940(04)	235(9)

**Tabelle 2.7:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **25b**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Pt	0.56762(3)	0.74578(2)	-0.21957(2)	0.0400(1)
Cl	0.4669(2)	0.73055(13)	-0.12312(16)	0.0556(8)
P1	0.7127(2)	0.81910(13)	-0.11615(15)	0.0432(8)
P2	0.6518(2)	0.75137(12)	-0.32071(15)	0.0427(8)
O1	0.5300(5)	0.5636(3)	-0.2589(4)	0.055(2)
O2	0.0426(6)	0.6084(3)	-0.4835(5)	0.074(3)
N1	0.4250(6)	0.6764(3)	-0.3015(4)	0.039(2)
N2	0.0948(9)	1.0618(5)	-0.4074(7)	0.100(5)
N3	0.1500(6)	0.4994(4)	-0.4353(5)	0.054(3)
N4	0.4178(9)	0.1051(5)	-0.2917(6)	0.089(4)
C1	0.4384(8)	0.5925(5)	-0.2985(6)	0.048(3)
C2	0.3233(7)	0.5559(5)	-0.3527(6)	0.044(3)
C3	0.2615(8)	0.4840(4)	-0.3815(6)	0.044(3)
C4	0.1360(8)	0.5809(5)	-0.4397(7)	0.059(4)
C5	0.2498(8)	0.6173(5)	-0.3857(6)	0.049(3)
C6	0.3120(8)	0.6906(4)	-0.3514(6)	0.044(3)
C7	0.2698(8)	0.7705(4)	-0.3617(6)	0.044(3)
C8	0.3335(8)	0.8390(4)	-0.3254(6)	0.050(3)
C9	0.2897(8)	0.9138(5)	-0.3366(6)	0.054(3)
C10	0.1745(9)	0.9196(5)	-0.3893(7)	0.060(4)
C11	0.1065(9)	0.8531(5)	-0.4316(7)	0.074(4)
C12	0.1530(8)	0.7793(5)	-0.4203(7)	0.062(4)
C13	0.1294(9)	0.9991(6)	-0.3991(7)	0.071(4)
C14	0.2936(8)	0.4015(4)	-0.3635(6)	0.048(3)
C15	0.4006(8)	0.3888(5)	-0.3010(7)	0.058(4)
C16	0.4330(9)	0.3122(5)	-0.2823(7)	0.064(4)
C17	0.3604(9)	0.2478(5)	-0.3256(7)	0.056(3)
C18	0.2517(9)	0.2592(5)	-0.3880(6)	0.055(3)
C19	0.2201(8)	0.3364(4)	-0.4077(6)	0.046(3)
C20	0.3931(9)	0.1688(6)	-0.3063(7)	0.065(4)
C21	0.6657(8)	0.9181(5)	-0.0963(6)	0.047(3)
C22	0.5443(8)	0.9324(5)	-0.1182(6)	0.049(3)
C23	0.5074(8)	1.0077(5)	-0.1072(6)	0.055(3)
C24	0.5879(10)	1.0723(6)	-0.0746(6)	0.060(4)
C25	0.7075(10)	1.0573(6)	-0.0510(8)	0.077(4)
C26	0.7471(9)	0.9816(6)	-0.0615(7)	0.070(4)
C27	0.5463(11)	1.1558(6)	-0.0652(8)	0.084(5)
C28	0.8605(7)	0.8357(5)	-0.1265(6)	0.047(3)
C29	0.8828(8)	0.8989(6)	-0.1699(6)	0.058(3)

C30	0.9940(9)	0.9106(7)	-0.1794(7)	0.068(4)
C31	1.0833(9)	0.8587(7)	-0.1494(7)	0.072(4)
C32	1.0589(9)	0.7955(7)	-0.1060(7)	0.068(4)
C33	0.9499(8)	0.7856(6)	-0.0945(6)	0.051(3)
C34	1.1989(10)	0.8669(10)	-0.1640(9)	0.114(7)
C35	0.7496(8)	0.7716(6)	-0.0176(6)	0.057(4)
C36	0.7751(10)	0.8153(8)	0.0577(7)	0.082(5)
C37	0.8083(13)	0.7778(11)	0.1313(9)	0.112(7)
C38	0.8180(14)	0.6968(11)	0.1320(9)	0.105(7)
C39	0.7910(12)	0.6525(8)	0.0570(9)	0.091(6)
C40	0.7529(10)	0.6903(7)	-0.0184(7)	0.075(5)
C41	0.8562(16)	0.6553(11)	0.2151(9)	0.150(9)
C42	0.5603(9)	0.6997(5)	-0.4211(6)	0.051(3)
C43	0.5877(10)	0.6270(5)	-0.4528(6)	0.060(4)
C44	0.5112(11)	0.5905(6)	-0.5274(7)	0.068(4)
C45	0.4070(11)	0.6225(6)	-0.5717(7)	0.068(4)
C46	0.3810(10)	0.6966(6)	-0.5417(7)	0.067(4)
C47	0.4582(9)	0.7340(5)	-0.4678(6)	0.056(4)
C48	0.3192(12)	0.5797(7)	-0.6506(7)	0.095(5)
C49	0.6644(8)	0.8504(5)	-0.3552(6)	0.048(3)
C50	0.7016(10)	0.8599(6)	-0.4241(7)	0.070(4)
C51	0.7018(12)	0.9354(7)	-0.4538(8)	0.089(6)
C52	0.6634(12)	1.0002(6)	-0.4173(8)	0.077(5)
C53	0.6246(9)	0.9890(5)	-0.3495(6)	0.059(4)
C54	0.6246(8)	0.9158(5)	-0.3203(6)	0.048(3)
C55	0.6608(16)	1.0805(7)	-0.4537(9)	0.120(7)
C56	0.7931(8)	0.7046(5)	-0.2931(6)	0.050(3)
C57	0.8016(9)	0.6354(5)	-0.2512(6)	0.054(3)
C58	0.9048(9)	0.5946(6)	-0.2293(7)	0.066(4)
C59	1.0023(11)	0.6197(7)	-0.2506(8)	0.081(5)
C60	0.9934(11)	0.6884(7)	-0.2917(8)	0.085(5)
C61	0.8920(9)	0.7298(6)	-0.3123(7)	0.068(4)
C62	1.1184(12)	0.5763(9)	-0.2233(11)	0.122(7)
O3	0.2861(7)	0.5304(5)	0.1260(5)	0.088(2)
O4	0.5805(9)	0.4987(6)	0.0908(6)	0.118(3)
O5	0.0825(15)	0.5829(10)	0.0142(11)	0.221(7)
O6	0.2551(16)	0.7943(11)	0.2383(12)	0.234(7)
O7	0.079(2)	0.8680(13)	0.2796(14)	0.281(9)
O8	0.3297(19)	0.6295(13)	0.0179(13)	0.268(9)
O9	0.088(2)	0.8667(13)	0.1412(15)	0.286(10)
O10	0.181(2)	0.6949(15)	0.1137(16)	0.316(11)

**Tabelle 2.8:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **26c**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pt(2)	-4788.7(4)	2621.9(3)	6670.1(3)	31.3(2)
P(2B)	-4591(3)	1749(2)	6923.6(19)	34.4(12)
P(1B)	-4878(3)	3397(2)	7632(2)	37.1(13)
C(5B)	-4869(11)	4056(7)	5849(7)	30(4)
C(2B)	-5874(9)	3898(7)	5861(7)	32(4)
N(1B)	-4990(9)	3292(6)	6260(5)	33(4)
C(6B)	-4356(9)	3650(7)	6086(7)	29(4)
C(4B)	-4803(12)	4532(8)	5583(7)	37(5)
N(2B)	-5767(8)	4662(6)	5489(5)	39(4)
C(3B)	-6402(10)	4271(7)	5623(6)	37(4)
C(94)	-7145(12)	865(10)	6146(8)	62(6)
C(64)	-4790(12)	4194(8)	7627(7)	43(5)
C(92)	-5594(10)	1186(7)	6667(6)	32(4)

---

C(69)	-5572(12)	4467(8)	7435(7)	47(5)
C(93)	-6387(11)	1306(8)	6317(7)	51(5)
C(97)	-5637(11)	644(7)	6819(7)	49(5)
C(67)	-4670(02)	5400(9)	7489(9)	79(7)
C(68)	-5503(14)	5042(10)	7359(9)	66(6)
C(66)	-3910(14)	5145(9)	7708(8)	67(6)
C(95)	-7179(12)	336(9)	6309(9)	65(6)
C(65)	-3939(12)	4551(7)	7778(7)	44(5)
O(2B)	-4063(7)	4799(5)	5452(4)	41(3)
C(104)	-5276(9)	1910(7)	8118(8)	41(5)
C(14B)	-2811(11)	3098(8)	6164(6)	44(5)
C(18B)	-2725(11)	4191(7)	6206(6)	42(4)
C(103)	-5176(11)	1960(8)	8728(8)	50(5)
C(13B)	-3291(11)	3633(7)	6150(6)	29(4)
C(83)	-4105(9)	3395(7)	8758(7)	39(4)
C(78)	-3946(9)	3371(7)	8168(7)	27(4)
C(71)	-6067(10)	3420(8)	8010(8)	25(4)
C(79)	-2986(10)	3301(7)	7949(6)	36(4)
C(8B)	-7988(11)	3756(9)	5437(7)	55(5)
C(101)	-3496(10)	1756(7)	8601(7)	39(4)
C(7B)	-7473(10)	4309(8)	5546(6)	34(4)
C(16B)	-1271(11)	3624(9)	6234(7)	49(5)
C(102)	-4289(12)	1855(7)	8957(7)	34(4)
C(80)	-2210(9)	3274(7)	8338(8)	47(5)
C(15B)	-1782(11)	3111(9)	6199(7)	51(5)
C(73)	-7629(11)	2937(9)	8001(8)	50(5)
C(76)	-6302(10)	3914(7)	8561(8)	33(4)
C(82)	-3343(12)	3371(7)	9143(7)	44(4)
C(99)	-4443(10)	1807(7)	7748(7)	37(4)
C(72)	-6730(10)	2937(7)	7719(7)	36(4)
C(9B)	-8988(12)	3764(9)	5367(8)	67(6)
C(70)	-4542(14)	6012(8)	7374(9)	109(8)
C(100)	-3518(10)	1712(7)	7971(7)	44(4)
C(90)	-3527(11)	717(9)	6049(8)	49(5)
C(74)	-7865(10)	3424(9)	8563(9)	42(5)
C(75)	-7207(11)	3905(8)	8829(7)	42(4)
C(77)	-8852(10)	3433(8)	8875(7)	61(5)
C(10B)	-9441(12)	4303(10)	5369(7)	58(5)
C(85)	-3524(11)	1342(9)	6504(7)	37(4)
C(11B)	-8902(13)	4841(8)	5457(7)	51(5)
C(81)	-2389(11)	3322(7)	8940(7)	43(4)
C(84)	-1536(10)	3271(8)	9356(7)	59(5)
C(98)	-8040(11)	-121(8)	6116(8)	83(6)
C(87)	-1794(10)	1360(11)	6289(9)	58(6)
C(88)	-1808(14)	752(11)	5866(9)	57(6)
C(96)	-6390(12)	233(9)	6635(8)	70(6)
C(86)	-2631(12)	1665(8)	6599(7)	47(5)
C(17B)	-1729(12)	4181(9)	6248(7)	56(5)
C(105)	-4184(11)	1889(8)	9626(6)	76(6)
C(12B)	-7889(12)	4846(7)	5537(6)	40(4)
C(91)	-888(11)	405(9)	5530(8)	89(7)
C(89)	-2677(15)	434(10)	5732(8)	73(6)
O(1B)	-6657(6)	3136(5)	6241(5)	48(3)
C(1B)	-5940(10)	3420(8)	6133(7)	42(5)
Si(2)	-4791(3)	1683(3)	5064(2)	54.0(15)
O(3B)	-4760(6)	1921(5)	5804(5)	47(3)
C(19B)	-5509(12)	2216(8)	4753(8)	89(7)
C(21B)	-5393(13)	872(9)	4742(9)	114(8)
C(20B)	-3567(11)	1634(8)	4767(8)	88(6)
Pt(1)	210.0(4)	7377.8(3)	8329.1(3)	31.1(2)
P(2A)	404(3)	8246(2)	8075.1(19)	33.4(12)
P(1A)	113(3)	6604(2)	7373.2(19)	35.0(12)

---

N(1A)	27(8)	6712(5)	8722(6)	38(4)
O(1A)	-1654(6)	6857(5)	8758(5)	46(3)
C(5A)	115(10)	5959(7)	9157(7)	28(4)
C(2A)	-886(9)	6106(7)	9150(7)	36(4)
C(6A)	642(10)	6341(7)	8922(7)	34(4)
N(2A)	-749(9)	5341(5)	9515(5)	33(3)
O(2A)	929(6)	5205(5)	9550(4)	39(3)
C(3A)	-1413(10)	5747(8)	9374(6)	40(4)
C(29)	200(11)	5809(8)	7370(7)	37(4)
C(34)	-594(11)	5534(7)	7576(6)	36(4)
C(27)	911(10)	6608(6)	6224(7)	32(4)
C(39)	-2847(11)	6559(8)	6426(8)	34(4)
C(23)	2025(11)	6703(7)	7040(7)	41(5)
C(37)	-1736(11)	7053(8)	7268(7)	40(4)
C(22)	1057(10)	6641(7)	6844(7)	35(4)
C(36)	-1040(10)	6600(8)	7000(8)	31(5)
C(24)	2784(10)	6723(8)	6668(8)	53(5)
C(32)	336(19)	4616(10)	7511(9)	73(7)
C(33)	-507(15)	4964(9)	7630(8)	61(6)
C(40)	-2196(12)	6069(8)	6156(7)	46(4)
C(41)	-1302(12)	6079(8)	6441(8)	48(5)
C(30)	1062(12)	5434(8)	7216(7)	47(5)
C(31)	1115(14)	4857(10)	7301(9)	76(6)
C(50)	-605(10)	8806(7)	8340(7)	42(5)
C(51)	-1385(12)	8704(8)	8692(7)	46(5)
C(12A)	-3009(11)	6252(8)	9547(7)	54(5)
C(1A)	-926(11)	6617(9)	8888(7)	47(5)
C(55)	-615(11)	9356(7)	8168(7)	46(4)
C(43)	566(12)	8187(6)	7254(7)	38(4)
C(8A)	-2904(11)	5165(7)	9469(6)	34(4)
C(7A)	-2451(10)	5702(8)	9461(7)	36(4)
C(42)	-3841(10)	6561(7)	6118(7)	61(5)
C(10A)	-4436(11)	5688(9)	9649(7)	46(5)
C(38)	-2640(9)	7059(8)	7003(8)	40(5)
C(57)	1479(10)	8663(9)	8492(8)	42(5)
C(58)	1440(12)	9299(9)	8933(9)	59(6)
C(26)	1673(11)	6636(7)	5862(7)	40(4)
C(28)	3446(11)	6732(7)	5646(7)	61(5)
C(11A)	-3993(12)	6250(8)	9654(7)	55(5)
C(4A)	202(12)	5468(7)	9413(7)	33(4)
C(53)	-2172(13)	9653(9)	8692(9)	67(6)
C(62)	2386(11)	8296(8)	8357(8)	61(5)
C(59)	2273(14)	9602(9)	9281(8)	72(6)
C(9A)	-3920(11)	5140(8)	9550(7)	47(5)
C(25)	2612(11)	6690(7)	6060(8)	41(4)
C(35)	429(15)	3981(8)	7626(9)	120(9)
C(54)	-1392(13)	9804(8)	8371(8)	60(5)
C(61)	3205(12)	8613(11)	8705(9)	65(6)
C(52)	-2162(12)	9116(10)	8850(9)	62(6)
C(60)	3192(12)	9233(12)	9106(10)	70(7)
C(56)	-3044(11)	10101(8)	8889(8)	84(6)
C(48)	1487(10)	8307(6)	7044(7)	35(4)
C(47)	1558(11)	8252(7)	6410(7)	45(5)
C(46)	715(13)	8140(8)	6044(7)	49(5)
C(45)	-189(11)	8044(8)	6260(8)	47(5)
C(44)	-305(11)	8063(7)	6868(7)	40(5)
C(18A)	2214(11)	6908(7)	8853(6)	32(4)
C(14A)	2275(10)	5821(7)	8809(6)	39(4)
C(13A)	1720(10)	6369(8)	8847(6)	35(4)
Si(1)	206(3)	8311(3)	9928(2)	58.1(16)
O(3A)	270(6)	8068(5)	9182(5)	50(3)
C(15A)	3275(11)	5814(8)	8756(6)	50(5)



C(16A)	3726(11)	6367(9)	8757(8)	60(5)
C(20A)	-514(12)	7794(8)	10255(8)	88(7)
C(21A)	-402(14)	9138(8)	10288(8)	109(8)
C(17A)	3220(10)	6902(8)	8796(6)	42(4)
C(63)	4125(11)	9577(9)	9474(9)	105(8)
C(49)	823(12)	8090(9)	5376(7)	86(6)
C(19A)	1446(11)	8365(9)	10237(8)	99(7)
C(10)	4420(04)	1255(14)	2600(02)	290(03)
C(11)	4170(05)	836(18)	2851(15)	340(04)
C(14)	1590(04)	459(14)	3369(14)	270(02)
C(13)	2920(02)	171(18)	2897(12)	200(17)
C(9)	5610(15)	1632(14)	2873(10)	146(11)
C(12)	2670(03)	1010(03)	3330(02)	320(03)
Cl(2)	-3246(4)	8146(4)	9709(3)	150(3)
C(1)	6515(15)	7623(10)	8930(10)	122(9)
Cl(3)	-8237(4)	1852(4)	5286(3)	148(3)
Cl(1)	5683(4)	7830(4)	8573(4)	161(3)
Cl(4)	678(4)	2163(3)	6440(4)	155(3)
C(2)	1534(13)	2364(10)	6035(11)	128(9)
C(3)	622(17)	8382(14)	2106(11)	142(11)
C(4)	-650(04)	8685(18)	2365(18)	260(02)
C(8)	-3430(04)	9501(18)	1611(14)	290(02)
C(6)	-2120(04)	8940(03)	1780(03)	370(04)
C(7)	-2140(03)	9831(18)	2060(14)	210(15)
C(5)	-540(06)	9170(02)	2250(03)	490(06)

**Tabelle 2.9:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **31c**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pd	7144.6(3)	6029.4(3)	3100.5(3)	31.6(1)
N(1)	6413(3)	4463(3)	2266(3)	31.9(10)
C(1)	5661(4)	3864(4)	2631(4)	33.5(13)
O(1)	5373(3)	4280(3)	3373(3)	41.0(9)
C(2)	5363(4)	2744(4)	1981(4)	32.3(12)
C(5)	5961(4)	2724(4)	1258(4)	33.5(13)
C(3)	6597(4)	3786(4)	1442(4)	33.6(13)
C(1A)	7311(4)	4163(4)	884(4)	34.5(13)
C(2A)	7523(5)	3416(5)	102(4)	46.7(15)
C(3A)	8181(6)	3748(6)	-454(4)	60.2(19)
C(4A)	8658(6)	4824(6)	-233(5)	58.3(18)
C(5A)	8485(6)	5581(6)	536(4)	55.2(17)
C(6A)	7811(5)	5250(5)	1088(4)	45.2(15)
N(2)	5071(4)	1039(4)	1082(3)	38.6(12)
C(4)	5755(4)	1608(4)	667(4)	36.4(13)
O(4)	6085(3)	1145(3)	-55(2)	41.1(10)
C(6)	4820(4)	1715(4)	1865(3)	33.4(13)
C(1B)	4146(5)	1292(4)	2429(4)	38.2(13)
C(2B)	3609(5)	1912(5)	3034(4)	44.0(15)
C(3B)	2999(5)	1532(5)	3590(4)	52.9(17)
C(4B)	2898(6)	518(6)	3542(5)	60.7(19)
C(5B)	3428(6)	-109(6)	2944(5)	65(2)
C(6B)	4049(5)	266(5)	2386(4)	52.6(17)
P(1)	8540.1(11)	5556.2(11)	3572.7(10)	33.9(3)
C(11)	8458(5)	4131(4)	3008(4)	39.3(14)
C(21)	7869(5)	3352(5)	3270(5)	51.6(16)
C(31)	7727(6)	2263(5)	2757(5)	59.8(19)
C(41)	8193(6)	1949(5)	1993(5)	56.9(18)
C(51)	8804(6)	2717(5)	1727(4)	53.5(17)

---

C(61)	8934(5)	3801(5)	2229(4)	42.0(14)
C(12)	9886(4)	6246(4)	3445(4)	38.7(14)
C(22)	10766(5)	5986(5)	3687(4)	46.6(15)
C(32)	11796(5)	6498(6)	3579(5)	60.1(18)
C(42)	11947(5)	7237(6)	3200(5)	63(2)
C(52)	11089(5)	7499(6)	2958(5)	56.5(18)
C(62)	10055(5)	7008(5)	3087(4)	43.7(14)
C(13)	8495(5)	5872(4)	4757(4)	37.3(13)
C(23)	9386(5)	6485(5)	5396(4)	49.7(16)
C(33)	9276(6)	6793(6)	6305(5)	61.5(19)
C(43)	8291(6)	6473(6)	6557(5)	58.7(18)
C(53)	7395(6)	5842(5)	5927(4)	52.1(17)
C(63)	7486(5)	5556(5)	5026(4)	45.1(15)
P(2)	5690.6(12)	6523.4(11)	2755.5(9)	34.6(4)
C(14)	5987(5)	7447(5)	2204(4)	42.9(15)
C(24)	7017(6)	8069(5)	2245(5)	55.3(17)
C(34)	7228(7)	8749(6)	1799(5)	74(2)
C(44)	6377(8)	8802(6)	1317(5)	70(2)
C(54)	5342(7)	8198(6)	1283(5)	61.3(19)
C(64)	5133(6)	7505(5)	1715(4)	48.2(16)
C(15)	5124(4)	7155(4)	3769(4)	37.1(13)
C(25)	4861(5)	8104(5)	3962(4)	48.5(16)
C(35)	4420(5)	8526(5)	4741(5)	56.1(18)
C(45)	4256(5)	8032(5)	5326(5)	55.8(18)
C(55)	4529(5)	7101(5)	5136(4)	50.4(16)
C(65)	4960(5)	6666(5)	4365(4)	43.7(15)
C(16)	4577(5)	5404(5)	1991(4)	39.5(14)
C(26)	3564(5)	5076(6)	2230(4)	58.0(18)
C(36)	2755(6)	4214(7)	1612(5)	77(2)
C(46)	2947(7)	3655(6)	758(5)	70(2)
C(56)	3949(6)	3975(5)	516(5)	56.9(18)
C(66)	4759(5)	4836(5)	1116(4)	49.5(16)
Cl(1)	7937.0(12)	7781.3(11)	4147.6(10)	42.4(4)
C(111)	744(7)	9430(8)	5527(6)	87(3)
Cl(11)	1805(3)	9018(3)	5664(2)	117.8(9)
Cl(21)	137(3)	9857(3)	6496(2)	125.9(10)
C(211)	1694(13)	9622(13)	1010(11)	164(6)
Cl(12)	478(4)	8693(4)	904(4)	200.4(19)
Cl(22)	1673(6)	10514(6)	557(5)	280(3)

---

---

## F LITERATURVERZEICHNIS

### 1 Literatur zu Kapitel A

- [1] Römpp Chemielexikon, CD-ROM, Version 2.0, **1995**.
- [2] H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, 28, 716-718.
- [3] M. Sadrai, G. R. Bird, *Opt. Commun.* **1984**, 51, 62-64.
- [4] S. Nakazawa (Mita Industrial Co. Ltd.), **1986**, JP 6385750.
- [5] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A11, VCH, Weinheim **1991**, 286.
- [6] D. Wöhler, D. Meisser, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 129-138.
- [7] BASF AG (K. H. Etzbach, F. Graser, D. Dorn, W. Ditter), **1981**, DE-A-3148206.
- [8] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim **1990**.
- [9] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd ed., Plenum Press, New York, **1999**.
- [10] a) C. W. Tang, S. A. van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913-915.  
b) I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 1656.
- [11] C. Schmidt, H.-U. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2347-2350.
- [12] F. Kühlwein, K. Polborn, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1931-1944.
- [13] M. Poppe, *Dissertation*, LMU München **1998**.
- [14] M. Limmert, *Dissertation*, LMU München **2000**.
- [15] H. Langhals, M. Limmert, I.-P. Lorenz, P. Mayer, H. Piotrowski, K. Polborn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2345-2349.
- [16] F. Würthner, A. Sautter, *Chem. Commun.* **2000**, 445-446.

### 2 Literatur zu Kapitel B

- [1] D. G. Farnum, G. Metha, G. I. Moore, F. P. Siegal, *Tetrahedron Letters* **1974**, 29, 2549-2552.
- [2] A. Iqbal, L. Cassar (Ciba Geigy AG) **1982**, EP 0061426.

- [3] A. Iqbal, M. Jost, R. Kirchmayr, J. Pfenninger, A. Rochat, O. Wallquist, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, *97*, 615-634.
- [4] T. Potrawa, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1075-1078.
- [5] H. Langhals, T. Grundei, T. Potrawa, K. Polborn, *Liebigs Ann.* **1996**, 679-682.
- [6] P. Edman, L. B.-Å. Johansson, H. Langhals, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8504-8509.
- [7] F. Closs, R. Gompper, H. Nöth, H. U. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 875-878.
- [8] F. Closs, R. Gompper, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 564-567.
- [9] M. Poppe, *Dissertation*, LMU München, **1999**.
- [10] Z. Hao, A. Iqbal, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 203-213.
- [11] B. Virnekäs, *Dissertation*, LMU München, **1993**.
- [12] H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, *28*, 716-718.
- [13] M. Limmert, *Dissertation*, LMU München, **2000**.
- [14] H. Langhals, M. Limmert, I.-P. Lorenz, P. Mayer, H. Piotrowski, K. Polborn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2345-2349.
- [15] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwortreaktionen*, 3. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart, **1998**.
- [16] E. P. Kyba Liu, S. T.; Harris, R. L., *Organometallics* **1983**, *2*, 1877-1879.
- [17] J. Mizuguchi, A. Grubenmann, G. Rhis, *Acta Crystallogr.* **1993**, Sect. B (Str. Sci), *49*, 1056-1060.
- [18] J. Mizuguchi, A. Grubenmann, G. Rhis, *Acta Crystallogr.* **1992**, Sect. B (Str. Sci), *48*, 696-700.
- [19] J. A. McCleverty, M. M. M. da Mata, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2571-2574.
- [20] L.-T. Phang, T. S. A. Hor, Z.-Y. Zhou, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, 253-261.
- [21] R. Roulet, R. Favez, *Chimia* **1975**, *29*, 346.
- [22] M.-C. Brandys, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4601-4606.
- [23] W. T. Reichle, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 325-332.
- [24] D. Ostermann, *Dissertation*, LMU München, **2001**.
- [25] J. M. Law, W. Henderson, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4587-4594.

- 
- [26] A. Iqbal, L. Cassar (Ciba Geigy AG) **1982**, EP 0061426.
- [27] O. Yürük, *Dissertation*, LMU München, **1997**.
- [28] M. Kardos, **1913**, DRP 276357 [M. Kardos in *Fortschritte der Teerfarben* (Hrsg. P. Friedländer), Springer-Verlag, Berlin **1917**, 12, 4935].
- [29] H. R. Schweizer, *Künstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte*, Springer-Verlag, Berlin **1964**, 385.
- [30] H. Langhals, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 150, 321-324.
- [31] E. M. Ebeid, S. A. Daly, H. Langhals, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4565.
- [32] H. Langhals, S. Saulich, *Ger. Offen.* **2003**, DE 10212358 A1.
- [33] H. Tröster (Hoechst AG), *Dyes and Pigments* **1982**, 4, 171-177.

### 3 Literatur zu Kapitel D

- [1] A. Iqbal, L. Cassar (Ciba Geigy AG) **1982**, EP 0061426.
- [2] M. Limmert, *Dissertation*, LMU München, **2000**.
- [3] C. A. McAuliffe, R. V. Parish, P. D. Randall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1730-1735.
- [4] J. A. McCleverty, M. M. M. da Mata, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2571-2574.
- [5] R.-J. de Lang, J. van Soolingen, H. D. Verkruijsse, L. Brandsma, *Synthetic Comm.* **1995**, 25, 2989-2991.
- [6] M.-C. Brandys, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4601-4606.
- [7] F. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1901**, 23, 250.
- [8] G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Auflage, Bd. III, **1983**, 2014-2016.
- [9] J. Gallay, D. de Montauzon, R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 38, 179-197.
- [10] O. Yürük, *Dissertation*, LMU München, **1997**.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

---

Name: Diana Angebrandt  
Geburtsdatum: 06.10.1973  
Geburtsort: Weingarten  
Familienstand: ledig  
Nationalität: deutsch

## Ausbildung

---

- Nov. 2001-März 2005: Promotion an der LMU München unter Anleitung von Prof. Dr. I.-P. Lorenz mit dem Thema: „ Fluoreszenz-Farbstoff-Komplexe vom DPP- und Perylen-Typ mit ausgewählten Übergangsmetallen“
- Nov. 1993-Okt. 2001: Studium der Chemie (Diplom) an der LMU München
- Wahlpflichtfach: Pharmazeutische Biologie
  - Diplomarbeit mit dem Thema: „Symmetrische und unsymmetrische Fluoreszenz-Farbstoffe vom DPP-Typ und Komplexe mit Münzmetallen“
  - Abschluß: Diplom-Chemikerin
- Sept. 1984-Mai 1993: Gymnasium Weingarten
- Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
- Sept. 1980-Juli 1984: Grund- und Hauptschule Talschule Weingarten

## Berufliche Tätigkeit

---

- Nov. 2001-Dez. 2004: Wissenschaftliche Angestellte am Department Chemie der LMU München
- März 2001-Okt. 2001: Wissenschaftliche Hilfskraft am Department Chemie der LMU München

