Freie Universität Berlin

Immobilisierung von Übergangsmetallkomplexen auf Elektrodenoberflächen

und

Untersuchungen zur Palladium-katalysierten *ortho*-Arylierung von Benzophenonderivaten

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

M. Sc. Anja Susanne Sokolowski
aus Berlin

2017

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom Mai 2012 bis Januar 2017 unter Anweisung von Prof. Dr. C. Christoph Tzschucke am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. C. Christoph Tzschucke

Zweitgutachter: Prof. Dr. Christoph A. Schalley

Disputation am: 17.05.2017

Ich habe nicht nachgedacht, ich habe experimentiert.

Wilhelm Röntgen

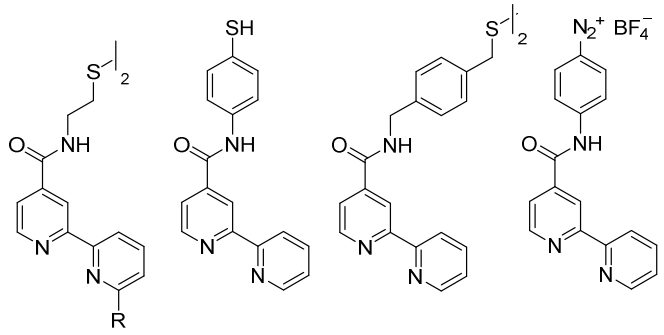
Zusammenfassung

Projekt 1

Künstliche Photosysteme stellen einen vielversprechenden Forschungsansatz für die Nutzung von erneuerbaren Energiequellen dar. Nach dem Vorbild der natürlichen Photosynthese setzt deren Funktionalität ein abgestimmtes Zusammenspiel von verschiedener Prozesse voraus. In dieser Arbeit wurde für die Entwicklung von potentiellen künstlichen Photosystemen die Immobilisierung, elektrochemische Potentialstabilität sowie die Komplexierung von Donorliganden, welche als terminale Gruppe das Strukturmotiv der 2,2'-Bipyridine aufweisen, auf Elektrodenoberflächen untersucht. Weiterhin beschreibt diese Arbeit die Synthese von neuen Pd-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung [Pd(II)(bpy)X_2] mit unsymmetrisch-substituierten 2,2'-Bipyridinliganden zur Bewertung von sterischen und elektronischen Effekte der Substituenten und der einzähnigen Liganden auf optische und elektrochemischen Eigenschaften und deren katalytischen Aktivität.

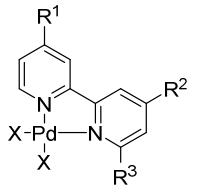
Die Synthese von unsymmetrisch-substituierten 2,2'-Bipyridinliganden erfolgte über eine Palladium-katalysierte Arylierung ausgehend von Pyridin *N*-Oxiden durch Halopyridine. Je nach Substitutionsmuster der Pyridinhalogenide wurden Ausbeute zwischen 50-65% erreicht. Die Darstellung der 2,2'-Bipyridinliganden wurde durch eine anschließende Reduktion der Bipyridin *N*-Oxide in sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden 2,2'-Bipyridinen vervollständigt. Zur Darstellung der Donorliganden wurden Derivate von Ethyl [2,2'-bipyridin]-4-carboxylat verseift und durch die Knüpfung von Amidbindungen mit terminalen Thiolen bzw. symmetrischen Disulfiden und einem endständigen Aryldiazoniumsalz funktionalisiert.

<u>*Donorliganden*</u>



R = H, OMe, CF_3

<u>*Pd-Komplexe*</u>



X = Cl, OAc, CO_2CF_3, $CNCH_3$
R^1 = H, CO_2Et, CO_2H
R^2 = H, OMe, Me
R^3 = H, OMe, CF_3, Me

[Pd(bpy)Cl_2]-Komplexe mit unsymmetrisch-substituierten und unsubstituierten 2,2'-Bipyridinliganden wurden durch zwei Syntheserouten dargestellt. Die Umsetzung der 2,2'-Bipyridinliganden mit $PdCl_2$ in Aceton unter Rückfluss erzielte sehr gute Ausbeuten von 85-94%. Die Umsetzung von [Pd(CH_3CN)$_2Cl_2$] in Acetonitril hingegen wies je nach Substitutionsmuster des verwendeten 2,2'-Bipyridinliganden Einbuße in der Ausbeute auf. [Pd(bpy)(OAc)$_2$]-Komplexe wurden in 61% bis quantitativer Ausbeute dargestellt. Die Komplexierung von $Pd(OAc)_2$ wurde sterisch durch Substituenten in der C6'-Position der 2,2'-Bipyridinliganden beeinträchtigt. In einem weiteren Syntheseschritt wurden die anionischen

Acetatliganden erfolgreich gegen Trifluoroacetate ausgetauscht. Die dargestellten Pd-Komplexe wurden mit Standardmethoden charakterisiert und durch voltammetrische Messungen bezüglich ihrer Redoxpotentiale untersucht.

Eine Immobilisierung und Charakterisierung von drei der dargestellten Donorliganden wurde auf Goldelektroden mit Hilfe von oberflächenverstärkter Infrarotabsorptions-Spektroskopie (SEIRA; *surface-enhanced infrared absorption*) in Kombination mit zyklischer Voltammetrie untersucht. In der verwendeten spektro-elektrochemischen Zelle agierte ein nanostrukturierter Goldfilm als IR-Signalverstärker und als Arbeitselektrode. Selbstorganisierende Monolagen (SAMs) der Donorliganden *N*-(4-mercaptophenyl)-[2,2'-bipyridin]-4-carboxamid (aromatischer Donorligand) und *N,N'*-(disulfandiylbis(ethan-2,1-diyl))bis(([2,2'-bipyridin]-4-carboxamid)) (aliphatischer Donorligand) wurden erfolgreich durch eine Immersion von Goldoberflächen in verdünnten, ethanolischen Lösungen der Adsorbatmoleküle abgeschieden. Anhand von DFT-Rechnungen wurden die Absorptionsbanden der SAMs den Normalmoden der Donorliganden zugeordnet und durch das Intensitätsverhältnis der charakteristischen Amid Absorptionsbanden (ν(C=O) und δ(NH)) konnte die Orientierung der SAMs im dreidimensionalen Raum abgeschätzt werden. Sowohl für den aromatischen Donorliganden als auch für den aliphatischen Donorliganden wiesen die DFT geometrie-optimierten Strukturen eine freie Zugänglichkeit der Bipyridineinheiten der SAMs für eine anschließende Komplexierung auf. Untersuchungen zur elektrochemischen Potentialstabilität der SAMs in Acetonitril ergaben, dass diese maßgebend durch die molekulare Struktur der Donorliganden bestimmt wird. Der anodische Potentialbereich der reinen SAM des aliphatischen Donorliganden wurde lediglich von der Oxidation der Goldelektrode begrenzt. Im untersuchten Potentialbereich von +0.45 ± 0.08 V bis −1.9 ± 0.08 V gegen Fc/Fc^+ ist die Monolage stabil. Das Potentialfenster indem die Monolage des aromatischen Donorliganden stabil ist, wurde hingegen im anodischen als auch im kathodischen Potentialbereich durch Redoxprozesse, die die SAM-Struktur irreversibel verändern, begrenzt. Im anodischen Potentialbereich ließen die spektro-elektrochemischen Untersuchungen auf eine Polymerisation der Mercaptophenolamideinheiten schließen, welche eine partielle Desorption der SAM-Moleküle bewirkt. Eine elektrochemisch induzierte Polymerisation unter der Ausbildung einer Quinonspezies wurde postuliert. Im kathodischen Potentialbereich verursacht der Bipyridin-Redoxübergang (E^0 = −1.32 ± 0.08 V gegen Fc/Fc+) eine partielle Degeneration der SAM, bei der laut spektroskopischen Daten die Bipyridineinheit abgespalten wird. Die SAM des aromatischen Donorliganden ist in einem begrenzten Potentialbereich von −1.20 ± 0.08 V bis −0.20 ± 0.08 V gegen Fc/Fc^+ stabil. Eine anschließende Komplexierung der bipyridinterminierten Monolagen gelang mit den verwendeten Palladiumsalzen $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ und $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$. Ferner wurde die Ausbildung von homogen, gemischten Monolagen über Verdrängungs-Austauschprozesse untersucht. Hierfür wurden zunächst reine Monolagen der *Spacer*-Moleküle Thiophenol und EtSH gebildet, welche anschließend durch einen Verdrängungs-Austauschmechanismus durch den aromatischen bzw. aliphatischen Donorliganden zu 10-25% ersetzt wurden. Die gemischte Monolage des aliphatischen Donorliganden ist im untersuchten Potentialbereich von +0.40 ± 0.08 V bis −1.9 ± 0.08 V gegen Fc/Fc^+ elektrochemisch stabil. Übereinstimmend zu der reinen Monolage des aromatischen Donorliganden wies die gemischte Monolage des aromatischen Donorliganden ein begrenztes stabiles Potentialfenster

(−0.20 ± 0.08 V bis −1.20 ± 0.08 V gegen Fc/Fc^+) auf. In einem anschließenden Modifikationsschritt konnten die terminalen Bipyridineinheiten der gemischten Monolagen durch $Pd(CH_3CN)Cl_2$ erfolgreich komplexiert werden.

Der diazotierte Donorligand konnte durch ein elektrochemisches *Grafting* auf eine Gold- und auf eine Glaskohlenstoffelektrode immobilisiert werden. Spektro-elektrochemische Untersuchungen ließen auf eine polymere Struktur des immobilisierten, dünnen organischen Films auf Gold schließen. Untersuchungen zur elektrochemischen Potentialstabilität zeigten, dass der organische Film von 0.90 ± 0.08 V bis −1.18 ± 0.08 V gegen Fc/Fc^+ stabil ist, wobei der anodische Potentialbereich lediglich durch die Oxidation der Goldoberfläche begrenzt wurde. Analog zu den aromatischen Thiol-Monolagen wurde im kathodischen Potentialbereich eine irreversible Degeneration beobachtet. In einem weiteren Modifikationsschritt wurde $Mn(CO)_5Br$ sowie $[IrCp^*Cl_2]_2$ erfolgreich an die Bipyridineinheiten der immobilisierten Spezies komplexiert.

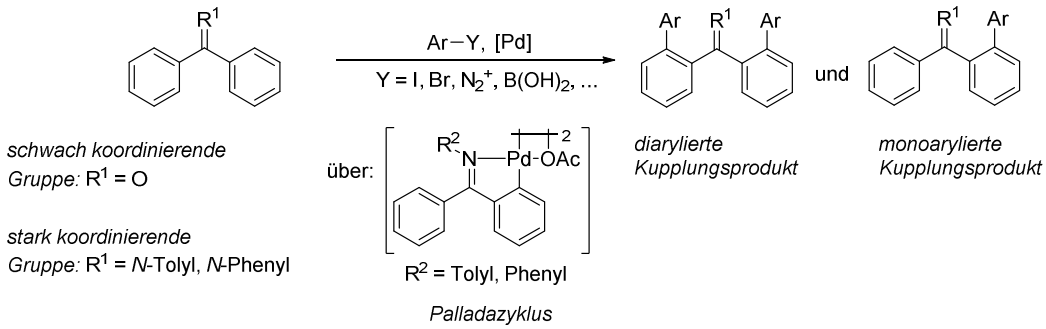
Die dargestellten Pd-Komplexe wiesen keine elektrokatalytische Aktivität in der Oxidation von Benzylalkohol oder dessen Natriumsalz bei Raumtemperatur auf. Unter der Verwendung von *para*-Benzochinon als Oxidationsmittel konnte in temperaturabhängigen Experimenten ein Einfluss der Substituenten und der einzähnigen Liganden in der katalytischen Umsetzung von BnOH zu Benzaldehyd festgestellt werden. Vorwiegend die C6'-substituierten Dichloridokomplexe als auch $[Pd(II)(2,2'\text{-bipyridin})(CH_3CN)_2]BF_4$ wiesen eine katalytische Aktivität in der Oxidation von Benzylalkohol bei 85°C mit geringen Ausbeuten zwischen 9 und 24% auf. Untersuchungen zur elektrokatalytischen Oxidation von BnOH durch eine palladiumkomplexierte SAM des aliphatischen Donorliganden zeigten, dass Gold ein ungeeignetes Trägermaterial darstellt. Anstelle einer Umsetzung von BnOH unter basischen Bedingungen durch den immobilisierten Pd-Komplex ließen die Ergebnisse auf eine Umsetzung des Substrates durch die reine Goldelektroden bedingt durch Defektstellen der SAM schließen.

Projekt 2

Im Vergleich zu traditionellen Kreuzkupplungen stellt eine direkte Umsetzung von C-H-Bindungen in C-C-Bindungen eine umweltfreundlichere und ökonomischere Synthesestrategie dar. Um eine regioselektive C-H Funktionalisierung zu erreichen können Substrate mit koordinierenden Gruppen verwendet werden. In diesem Projekt wurde die Palladium-katalysierte *ortho*-Arylierung von Benzophenonderivaten unter Mitwirkung von schwach und stark koordinierenden Gruppen mit Kupplungsreagenzien wie Aryliodide untersucht.

Palladium-katalysierte Arylierungen von Bezophenon mit Aryliodiden in TFA und mit Ag_2O als Additiv, gemäß einer Literaturvorschrift von Cheng[1], ließen schlussfolgern, dass die Substratbreite des Arylhalogenids auf elektronenarme Aryliodide wie 4-Nitro-1-iodbenzol beschränkt ist. Das monoarylierte Kupplungsprodukt 4'-Nitro-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)methanon wurde in 30% Aubeute isoliert. Hingegen resultierten Arylierungen von Benzophenon mit Iodbenzol, 4-Iodtoluol oder 4-Iodanisol vorwiegend in der Ausbildung der entsprechenden Biphenyl-Homokupplungsprodukte. Für

Untersuchungen zu Arylierungen unter Mitwirkung von stark koordinierenden Gruppen wurden die Ketimine *N*-(Diphenylmethylen)anilin und *N*-(Diphenylmethylen)-4-methylanilin sowie die abgeleiteten Palladazyklen dargestellt und mit Kupplungsreagenzien zur Reaktion gebracht. Reaktionen von *N*-(Diphenylmethylen)anilin oder des abgeleiteten Palladazyklus mit 4-Iodtoluol in TFA resultierten in der Ausbildung einer monoarylierten Spezies, welche nicht dem erwarteten monoarylierten Kupplungsprodukt entspricht. Nachfolgende Untersuchungen ließen auf ein Arylierungsprodukt schließen, welches durch eine zweifache C-H Aktivierung gebildet wurde. Die Struktur der isolierten Spezies konnte nicht geklärt werden. Weiterhin wurde *N*-(Diphenylmethylen)anilin und der abgeleitete Palladazyklus mit Tolyl-Pd-Komplexen unter der Verwendung von Silbersalzen in Toluol bei 100°C zur Reaktion gebracht. Unter Zusatz von $AgOCOCF_3$ wurde das monoarylierte Kupplungsprodukt durch eine Reaktion von [PdI(*o*-Tolyl)(P^tBu_3)] mit *N*-(Diphenylmethylen)anilin detektiert. Eine Umsetzung des abgeleiteten Palladazyklus unter den gleichen Reaktionsbedingungen erzielte keinen Umsatz zum Kupplungsprodukt. Daraufhin wurde ein Reaktionsmechanismus postuliert, welcher eine Koordination des Ketimines an den Tolyl-Pd-Komplex beinhaltet. Durch Umsetzungen von *p*-Toluolboronsäure oder 4-Methylbenzoldiazoniumtetrafluoroborat mit dem abgeleiteten Palladiumzyklus wurde bei Raumtemperatur das monoarylierte Kupplungsprodukt in Ausbeuten von 40% bzw. 7% isoliert. Doch können die Ausbeuten durch Verunreinigungen des Palladazyklus beeinträchtigt sein.

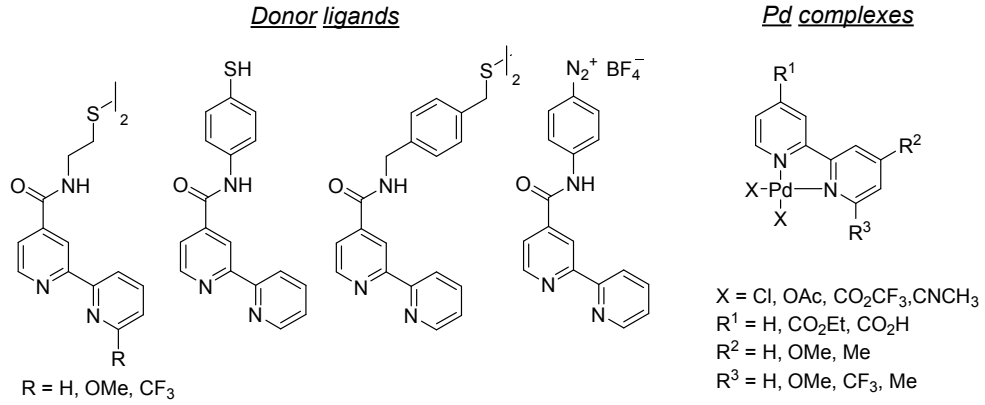


Abstract

Project 1

Artifical photosynthesis represents one of the most promising concepts of today's research to forward the use of abundant alternative energy sources. However, as the natural role model, efficient functioning requires an optimized interplay of many processes. Therefore, in this work the immobilization, electrochemical stability and complexation of donor ligands, which contain a 2,2'-bipyridine terminal group motif have been investigated as part of a potential artificial photosystem. Furthermore this thesis describes the synthesis of new [Pd(II)(bpy)X_2]-type complexes bearing unsymmetrical substituted 2,2'-bipyridine ligands. These allow evaluating the influence of substituents and anionic monodental ligands on optical- and electrochemical properties and their catalytically activity.

Unsymmetrically substituted bipyridine ligands were prepared by palladium-catalyzed C-H bond arylation of pyridine *N*-oxides using pyridine halides. Depending on substitution patterns of pyridine halides, the formed products were obtained in 50-65% yield. Synthesis of 2,2'-bipyridine ligands have been completed by subsequent reduction of bipyridine *N*-oxides to 2,2'-bipyridines in excellent yields. For the preparation of donor ligands, derivatives of ethyl [2,2'-bipyridine]-4-carboxylate were saponified and functionalized via amide linking to obtain terminal thiols, symmetrical disulfides and a terminal aryl diazonium salt.



[Pd(bpy)Cl_2]-type complexes bearing unsymmetrically substituted-, as well as unsubstituted 2,2'-bipyridine ligands were prepared using two different synthesis routes. The treatment of 2,2'-bipyridine ligands with $PdCl_2$ in refluxing acetone gave very good yields of 85-94%. However the treatment of Pd(CH_3CN)$_2Cl_2$ in acetonitrile showed losses of yield depending on the substitution pattern of the bipyridne. [Pd(bpy)(OAc)$_2$]-type complexes were prepared in 61% to quantitative yields. Complexation of Pd(OAc)$_2$ was sterically hampered by substituents in C6' position of the 2,2'-bipyridine ligand. In a further synthesis step, the anionic acetate ligands could be successfully exchanged by trifluoroacetate. The complexes were characterized by standard methods and their electronic properties were investigated by cyclic voltammetry.

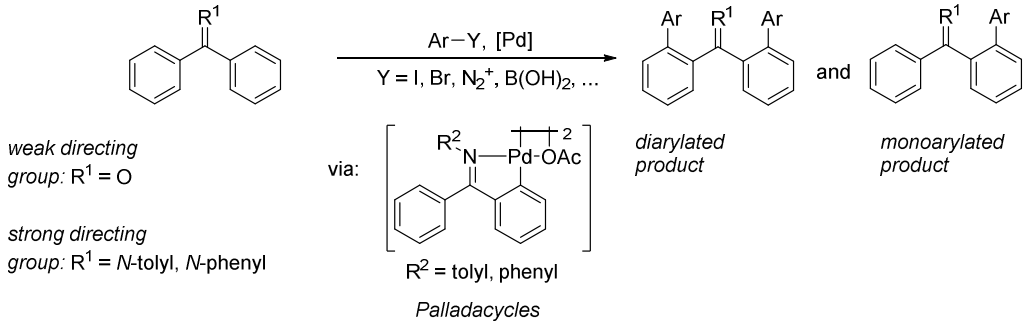
Three donor-ligands have been immobilized and subsequently charaterized by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRA) in combination with cyclic voltammetry. In a spectroelectrochemical cell, a nanostructured goldfilm served as both a signal amplifier and as working electrode. Self-assembled monolayers (SAMs) of *N*-(4-mercaptophenyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (aromatic donor ligand) and *N,N'*-(disulfanediylbis(ethane-2,1-diyl))bis(([2,2'-bipyridine]-4-carboxamide)) (aliphatic donor ligand) were successfully prepared by immersion of gold surfaces into a dilute ethanolic solution of adsorbate molecules. DFT calculations allowed assignment of SAM absorption bands to normal modes of donor ligand molecules and SAM orientations could be estimated in three-dimensional space based on the relative intensities of the characteristic absorption bands of amide group (ν(C=O) und δ(NH)). DFT structures, optimized in terms of geometry, of aromatic as well aliphatic donor ligand indicated a free accessibility of bipyridine groups for further complexation. Electrochemical studies in acetonitrile showed that the potential stability of these SAMs is largely determined by the molecular structure of donor ligands. The inert potential window of a pure SAM consisting of the aliphatic donor ligand was only limited by the oxidation of gold electrode, i.e. from 0.45 ± 0.08 V to −1.9 ± 0.08 V *vs* Fc/Fc^+. However, the stable potential window of a SAM consisting of aromatic donor ligand was limited in both anodic and cathodic potentials due to redox processes, which modified the SAM structure irreversibly. In the anodic potential window spectroelectrochemical investigations implied a polymerization that causes partial desorption of SAM molecules. Formation of quinone-like species via electrochemically induced polymerization was postulated. In the cathodic potential window spectroscopic data proposed partial degeneration, in which the bipyridine moiety is cropped caused by a reduction of the bipyridine moiety (E^0 = −1.32 V *vs* Fc/Fc^+). Thus, the inert potential window of a monolayer consisting of aromatic donor ligand was limited to −0.20 ± 0.08 V to −1.20 ± 0.08 V *vs* Fc/Fc^+. Subsequent complexation of bipyridine-terminated monolayers succeeded with $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ und $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$. Furthermore the formation of homogenously mixed monolayers have been investigated. For this purpose, pure monolayers of thiophenol and EtSH spacer molecules were formed and subsequently doped with 10-25% of the aromatic and the aliphatic donor ligand, respectively. The mixed monolayer consisting of EtSH and aliphatic donor ligand was stable in the investigated potential window from 0.40 ± 0.08 V to −1.9 ± 0.08 V *vs* Fc/Fc^+. In accordance with the pure monolayer consisting of the aromatic donor ligand, the mixed SAM of TP and aromatic donor ligand exhibited limited potential stability (−0.20 ± 0.08 V to −1.20 ± 0.08 V *vs* Fc/Fc^+). Complexation of bipyridine moiety of mixed monolayers was performed using $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$.

The diazotized donor ligand was immobilized on gold and glassy carbon electrodes by electrochemical grafting. Spectroelectrochemical studies suggested a polymeric structure of the immobilized thin organic layer. Electrochemical investigations showed that the thin layer is stable from 0.90 ± 0.08 V to −1.18 ± 0.08 V *vs* Fc/Fc^+, where the anodic potential window is only limited by the oxidation of gold. At cathodic potentials an irreversible degeneration has been observed, analogous to aromatic SAMs of thiols. In a subsequent step, the complexation of the bipyridine moiety of immobilized species succeded with $Mn(CO)_5Br$ and with $[IrCp^*Cl_2]_2$.

The [Pd(II)(bpy)X_2]-type complexes showed no electrocatalytic activity in the oxidation of benzyl alcohol or corresponding sodiumsalt of benzyl alcohol at room temperature. In temperature-depending experiments using *para*-benzoquinone as oxidant an influence on the substitution pattern of the 2,2'-bipyridine ligands as well as of the aniodic ligand was observed in catalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. Predominantly [Pd(bpy)Cl_2]-type complexes, bearing C6'-substituted 2,2'-bipyridine ligands, as well as [Pd(II)(2,2'-bipyridine)$(CH_3CN)_2$]BF_4 were catalytically active in the oxidation of BnOH in low yields between 9-24%. Investigations of electrocatalytical oxidation of BnOH by Pd-complexated SAM consisting of aliphatic donor ligand showed that gold is an unsuitable surface due to its pronounced activity towards this reaction.

Project 2

Direct conversions of C-H bonds into C-C bonds represent a more environmentally and economically favorable strategy in contrast to traditional cross coupling reactions. To achieve regioselective functionalization of a single C-H bond within a complex molecule, the common strategy involves the use of substrates containing directing groups. In this study, palladium-catalyzed arylations of benzophenone and its derivatives with coupling reagents assisted by strong and weak directing groups have been investigated.



Palladium-catalyzed arylations of benzophenone with aryl iodides in TFA using Ag_2O as an additive as described,[1] showed that the substrate scope is limited to electron-withdrawing aryl iodides. The monoarylated product was isolated in 30% yield for coupling of benzophenone with 1-iodo-4-nitrobenzene. However, homocoupled biphenyl products were predominantly formed in arylations of benzophenone with iodobenzene, 1-iodo-4-methylbenzene or 1-iodo-4-methoxybenzene. For investigating strong chelating substrates, the ketimines *N*-(diphenylmethylene)aniline and *N*-(diphenylmethylene)-4-methylaniline, as well as ketimine-derived palladacycles were prepared and reacted with coupling reagents. Reactions of both *N*-(diphenylmethylene)aniline and the derived palladacycle with 4-iodotoluene in TFA gave a monoarylated species, which does not correspond to the expected monoarylated product. Subsequent studies have suggested a coupling product, which was formed by double C-H activation. The structure of this species could not be solved. Furthermore both *N*-(diphenylmethylene)aniline and the derived palladacycle were reacted with tolyl palladium complexes using silver salts in toluene at 120°C. The monoarylated product was detected as a result of a reaction of [PdI(*o*-tolyl)(P^tBu_3)] with *N*-(diphenylmethylene)aniline using $AgOCOCF_3$. Under the same reaction

conditions the derived palladacycle did not result in the conversion to the monoarylated product. Thus, this reaction was proposed to proceed via coordination of ketimine to tolyl palladium complex. The monoarylated product was isolated in 40% and 7% yield, respectively by transformation of both *p*-tolylboronic acid and 4-methylbenzenediazoniumtetrafluoroborate with the ketimine-derived palladacycle at room temperature. The yields can be hampered by impurities of the ketamine-derived palladacycle.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung ..... **VII**

Abstract ..... **XI**

Abkürzungsverzeichnis ..... **XXIII**

I Projekt 1 ..... **29**

1 Einleitung und Motivation **31**

1.1 Die natürliche Photosynthese als Vorbild für den grundlegenden Aufbau von künstlichen Photosystemen 31

2 Allgemeine Grundlagen **35**

2.1 Selbstorganisierende Monolagen 35

2.1.1 Immobilisierung, Eigenschaften und Struktureffekte von Thiol-Monolagen auf Goldoberflächen 35

2.1.2 Gemischte Monolagen 39

2.1.3 Immobilisierung von Übergangsmetallkomplexen an bestehende Monolagen 41

2.2 Immobilisierung von organischen Filmen durch die Reduktion von Aryldiazoniumsalzen 42

2.2.1 Eigenschaften der Aryl-Oberflächen-Bindung 44

2.2.2 Komplexierung von Übergangsmetallen an funktionalisierten Elektroden 46

2.3 Elektro-Katalyse auf Elektrodenoberflächen 46

2.4 Strukturmotiv von 2,2'-Bipyridin 49

2.5 Palladium-katalysierte Oxidation von Alkoholen zu Carbonylverbindungen 50

2.5.1 Probleme und Herausforderungen der Palladium-katalysierten Oxidation von Alkoholen mit O_2 als Oxidationsmittel 52

2.6 Zielsetzung 54

3 Synthese von Donorliganden und von Pd-Komplexen **56**

3.1 Methoden zur Darstellung von substituierten 2,2'-Bipyridinen 56

3.2 Synthese von unsymmetrisch-substituierten 2,2'-Bipyridinen 60

3.3 Darstellung von Donorliganden ... 62
3.3.1 Synthese von Thiol- und Disulfid-funktionalisierten 2,2'-Bipyridinen ... 62
3.3.2 Synthese eines diazotierten Donorliganden ... 66
3.4 Synthese von Pd-Komplexen ... 67
3.4.1 Synthese von [Pd(II)(bpy)Cl_2]-Komplexen ... 67
3.4.2 Synthese von [Pd(II)(bpy)$(OAc)_2$]- und [Pd(II)(bpy)$(CO_2CF_3)_2$]-Komplexen ... 71
3.4.3 UV-Vis-Spektroskopie ... 76
3.5 Weitere Funktionalisierung von Bipyridincarbonsäuren ... 79

4 Immobilisierung von Übergangsmetallkomplexen ... 82

4.1 Physikalische Grundlagen der Schwingungsspektroskopie ... 82
4.2 FTIR-Spektroskopie ... 84
4.3 Abgeschwächte Totalreflexion ... 85
4.4 Oberflächenverstärkte Infrarot-Absorption ... 86
4.4.1 Effekte der Oberflächenverstärkung ... 86
4.5 Oberflächenauswahlregeln der SEIRA-Spektroskopie ... 88
4.5.1 Anwendung der Differenzspektroskopie am Beispiel der Amidbindung ... 88
4.6 Aufbau der verwendeten SEIRA-Zelle ... 90
4.7 Zyklische Voltammetrie ... 92
4.8 Selbstorganisierende Monolagen der Donorliganden ... 93
4.8.1 SAM-Ausbildung von **16** ... 94
4.8.2 SAM-Ausbildung von **17a** ... 99
4.8.3 Bestimmung der Orientierung der Monolagen ... 103
4.8.4 Desorptionsverhalten und Berechnung des Bedeckungsgrades ... 111
4.9 Elektrochemische Stabilität der reinen Monolagen ... 113
4.9.1 Untersuchung des anodischen Potentialbereichs ... 114
4.9.2 Untersuchung des kathodischen Potentialbereichs ... 119
4.9.3 Zusammenfassung der elektrochemischen Stabilität der reinen Monolagen ... 125
4.10 Komplexierung der reinen Monolagen ... 126
4.11 Gemischte Monolagen ... 130

4.11.1 Gemischte Monoloage bestehend aus Thiophenol und **16** ... 130
4.11.2 Gemischte Monolage bestehend aus Ethanthiol und **17a** ... 136
4.11.3 Orientierung der Donorliganden in den gemischten Monolagen ... 139
4.12 Elektrochemische Stabilität der gemischten Monolagen ... 140
4.12.1 Zusammenfassung der elektrochemischen Potentialstabilität der gemischten Monolagen ... 145
4.13 Komplexierung der gemischten Monolagen ... 146
4.14 Immobilisierung des diazotierten Donorliganden auf Elektrodenoberflächen ... 148
4.14.1 Desorptionsverhalten ... 151
4.15 Elektrochemische Stabilität ... 152
4.16 Komplexierung ... 157
5 Pd-katalysierte Oxidation von Benzylalkohol ... 160
5.1 Elektrochemische Charakterisierung der Pd-Komplexe ... 160
5.2 Untersuchungen zur homogenen katalytischen Umsetzung von Benzylalkohol ... 162
5.3 Untersuchungen zur heterogenen katalytischen Umsetzung von Benzylalkohol ... 164
6 Zusammenfassung, Schlussfolgerung & Ausblick ... 166
II Projekt 2 ... 171
7 Einleitung und allgemeine Grundlagen ... 173
7.1 Palladazyklen ... 174
7.2 Dirigierende Gruppen ... 177
7.3 Palladium-katalysierte Arylierungen unter Mitwirkung von dirigierenden Gruppen 179
7.4 Zielsetzung ... 183
8 Direkte Arylierung von Benzophenonderivaten ... 185
8.1 Synthese der Arylierungsprodukte ... 185
8.2 Arylierung von Benzophenon in Anlehnung an Cheng ... 186
8.3 Untersuchungen zur *ortho*-Arylierung unter Mitwirkung von stark koordinierenden Gruppen ... 187
8.3.1 Synthese von Ketiminen ... 187

8.3.2 Untersuchungen zur Arylierung von Ketiminen ... 188
8.4 Untersuchungen zur Arylierung von Palladazyklen ... 191
8.4.1 Synthese von Palladazyklen ... 191
8.4.2 Umsetzung von Palladazyklen mit Arylhalogeniden ... 193
8.4.3 Synthese von Tolyl-Pd-Komplexen ... 196
8.4.4 Umsetzung von Palladazyklen mit Tolyl-Pd-Komplexen ... 196
8.4.5 Reaktion von Palladazyklen mit weiteren Kupplungspartnern ... 198

9 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen & Ausblick ... 200

10 Experimental Part ... 202

10.1 General aspects ... 202
Project 1 ... 203
10.2 Synthesis of 2,2'-bipyridine derivatives ... 203
*4-(Ethoxycarbonyl)pyridine 1-oxide (**7a**)* ... *203*
*3-(Methoxycarbonyl)pyridine 1-oxide (**7b**)* ... *203*
General Procedure I: Synthesis of 2,2'-bipyridine *N*-oxides ... 204
*4-(Ethoxycarbonyl)-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10a**)* ... *204*
*4'-(Ethoxycarbonyl)-[2,2':6',2''-terpyridine] 1'-oxide (**11a**)* ... *205*
*4-(Ethoxycarbonyl)-6'-(trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10b**)* ... *205*
*4'-(Ethoxycarbonyl)-6,6''-bis(trifluoromethyl)-[2,2':6',2''-terpyridine] 1'-oxide (**11b**)* ... *206*
*4-(Ethoxycarbonyl)-6'-methoxy-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10c**)* ... *206*
*4'-(Ethoxycarbonyl)-6,6''-dimethoxy-[2,2':6',2''-terpyridine] 1'-oxide (**11c**)* ... *207*
4-(Ethoxycarbonyl)-4'-methoxy-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (10d) ... *207*
*4-(Ethoxycarbonyl)-6'-methyl-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10e**)* ... *208*
*4'-(Ethoxycarbonyl)-6,6''-dimethyl-[2,2':6',2''-terpyridine] 1'-oxide (**11e**)* ... *209*
*4-(Ethoxycarbonyl)-4'-methyl-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10f**)* ... *209*
*5-(Methoxycarbonyl)-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10g**)* ... *210*
General Procedure II: Reduction of 2,2'-bipyridine *N*-oxides to 2,2'-bipyridines ... 210
*Ethyl [2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12a**)* ... *210*
*Ethyl 6'-(trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12b**)* ... *211*
*Ethyl 6'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12c**)* ... *212*
*Ethyl 4'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12d**)* ... *212*
*Ethyl 6'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12e**)* ... *213*
*Ethyl 4'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12f**)* ... *214*
*Methyl [2,2'-bipyridine]-5-carboxylate (**12g**)* ... *215*

*[2,2'-Bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**)* *215*
*6'-(Trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13b**)* *216*
*6'-Methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13c**)* *217*
*4'-Methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13d**)* *217*
*6'-Methyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13e**)* *218*
*[2,2'-Bipyridine]-5-carboxylic acid (**13f**)* *219*
General Procedure III: Amide bond formation 220
*N-(4-Mercaptophenyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**16**)* *220*
*N,N'-(Disulfanediylbis(ethane-2,1-diyl))bis(([2,2'-bipyridine]-4-carboxamide)) (**17a**)* .. *221*
*N,N'-(Disulfanediylbis(ethane-2,1-diyl))bis(6'-(trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**17b**)* *222*
*N,N'-(Disulfanediylbis(ethane-2,1-diyl))bis(6'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide) (**17c**)* *223*
*(4-(Aminomethyl)phenyl)methanol (**21**)* *224*
*N-(4-(Hydroxymethyl)benzyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**20**)* *224*
*N-(4-(Bromomethyl)benzyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**23**)* *225*
*4-(([2,2'-Bipyridin]-4-carboxamido)methyl)benzyl carbamimidothioate (**24**)* *226*
*N,N'-(((Disulfandiylbis(methylen))bis(4,1-phenylen))bis(methylen))bis(([2,2'-bipyridin]-4-carboxamid)) (**25**)* *227*
*Tert-butyl(4-([2,2'-bipyridine]-4-carboxamido)phenyl)carbamate (**29**)* *228*
*4-([2,2'-Bipyridine]-4-carboxamido)benzenaminium 2,2,2-trifluoroacetate (**29a**)* *229*
*N-(4-Aminophenyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**28**)* *230*
*4-([2,2'-Bipyridine]-4-carboxamido)benzenediazonium tetrafluoroborate (**27**)* *231*
*N-(Benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33a**)* *232*
*N-Benzyl-N-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33b**)* *233*
*N-Benzyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33c**)* *234*
*N-(4-(Trifluoromethyl)benzyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33d**)* *235*
*N-(4-(Methylthio)phenyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33e**)* *236*
*N-Phenyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33f**)* *237*
*N-Phenethyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33g**)* *238*
*N-Cyclopentyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33h**)* *239*
*Tert-butyl (2-([2,2'-bipyridine]-4-carboxamido)ethyl)carbamate (**33i**)* *240*
*N-Phenyl-[2,2'-bipyridine]-5-carboxamide (**33l**)* *240*
*N-(3-Cyanophenyl)-[2,2'-bipyridine]-5-carboxamide (**33m**)* *241*
*N-Benzyl-[2,2'-bipyridine]-5-carboxamide (**33n**)* *242*
*[2,2'-Bipyridine]-4-carbonitrile (**12i**)* *243*
*[2,2'-Bipyridine]-4-carboxamide (**33o**)* *243*
10.3 Complex synthesis 244
General Procedure IV, Method A: Synthesis of [Pd(II)(bpy)Cl_2]-type complexes 244
General Procedure IV, Method B: Synthesis of [Pd(II)(bpy)Cl_2] -type complexes 244

*(2,2'-Bipyridine)dichloridopalladium(II) (**30a**)* *244*
*(Ethyl 6'-(trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)dichloridopalladium(II)(**30b**)* *245*
*(Ethyl 6'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)dichloridopalladium(II) (**30c**)* *246*
*(Ethyl 4'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)dichloridopalladium(II) (**30d**)* *247*
*(Ethyl 6'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)dichloridopalladium(II)(**30e**)* *248*
*(Ethyl 4'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)dichloridopalladium(II)(**30f**)* *249*
*(Ethyl [2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)dichloridopalladium(II) (**30g**)* *249*
*([2,2'-Bipyridine]-4-carboxylic acid)dichloridopalladium(II) (**30h**)* *250*
General Procedure V: Synthesis of [Pd(II)(bpy)$(OAc)_2$] -type complexes 251
*Diacetato [2,2'-bipyridine]-palladium(II)(**31a**)* *251*
*Diacetato(ethyl [2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)palladium(II)(**31b**)* *252*
*Diacetato(4'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)palladium(II) (**31c**)* *253*
*Bis(trifluoroacetato [2,2'-bipyridine])palladium(II) (**32a**)* *254*
*Bis(trifluoroacetato [ethyl [2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)palladium(II) (**32b**)* *254*
*Palladium(II)bis(acetonitrile)(2,2'-bipyridine)-bis(tetrafluoroborate) (**64**)* *255*
*Sodium phenylmethanolate (**63**)* *256*
10.4 Synthesis attempts 257
*S-4-(([2,2'-Bipyridine]-4-carboxamido)methyl)benzyl ethanethioate (**22**)* *257*
*[2,2'-Bipyridin]-4-yl(pyrrolidin-1-yl)methanone (**33j**)* *257*
*N-(Pyridin-3-ylmethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33k**)* *258*
*Diacetato(ethyl 6'-(trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)palladium(II) (**31d**)* *258*
10.5 Surface chemistry 259
10.5.1 General aspects 259
10.5.2 Execution of experiments 260
*Immobilization of SAM **35** on gold* *260*
*Immobilization of SAM **36** on gold* *261*
*Complexation of SAM **35** with $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ to form SAM **48*** *261*
*Complexation of SAM **36** with $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ to form SAM **49*** *262*
*Complexation of SAM **36** with $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ to form SAM **50*** *262*
*Formation of mixed SAM **53*** *263*
*Formation of mixed SAM **54*** *263*
*Complexation of mixed SAM **53** with $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ to form SAM **57*** *264*
*Complexation of mixed SAM **54** with $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ to form SAM **58*** *264*
*Electrochemical grafting of **27** on a gold electrode* *265*
*Electrochemical grafting of **27** on a glassy carbon electrode* *265*
*Complexation of layer **59** with $Mn(CO)_5Br$* *266*
*Complexation of layer **59** with $[IrCp^*Cl_2]_2$* *266*
10.6 Catalysis 267

10.6.1 Attempts of electrocatalytic oxidation of benzyl alcohol at r.t. 267
10.6.2 Oxidation of benzyl alcohol at r.t., 45°C, 65°C and 85°C with BQ as oxidant 267
10.6.3 ^{1}H-NMR Experiments for complexes **30b**, **30c**, **30e** and **64** 268
Project 2 269
*p-Tolylboronic acid (**70b**)* 269
*4-Methylbenzenediazonium tetrafluoroborate (**91a**)* 270
10.7 Suzuki Miyaura reactions 271
General Procedure VI: for Suzuki Miyaura reactions: 271
*Di([1,1'-biphenyl]-2-yl)methanone (**66a**)* 271
*Bis(4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methanone (**66b**)* 272
*Bis(4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methanone (**66c**)* 273
*[1,1'-Biphenyl]-2-yl(phenyl)methanone (**67a**)* 273
*(4'-Methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)methanone (**67b**)* 274
*(4'-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)methanone (**67c**)* 275
*6-(2-Bromophenyl)phenanthridine (**85**)* 275
*6-(4'-Methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)phenanthridine (**82a**)* 276
10.8 Synthesis of ketimines 277
*N-(Diphenylmethylene)aniline (**76a**)* 277
*N-(Diphenylmethylene)-4-methylaniline (**76b**)* 278
10.9 Synthesis of tolyl Pd complexes 278
*Iodo(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine)(4-tolyl)palladium(II)(**88**)* 278
*(Iodo)(2-methylphenyl)[tris(1,1-dimethylethyl)phosphine]palladium(II) (**89**)* 279
*N-(Diphenylmethylene)aniline-Derived Palladacycle (**81a**)* 280
*N-(Diphenylmethylene)-4-methylaniline-Derived Palladacycle (**81b**)* 280
10.10 Catalysis 281
10.10.1 Direct Arylation of benzophenone with aryl iodides 281
General Procedure VII: Direct arylation of benzophenone 281
*(4'-Nitro-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)methanone (**67d**)* 282
10.10.2 Direct Arylation of ketimines with aryl halides 283
10.10.3 Reaction of palladacycle with 1-iodo-4-methylbenzene 284
10.10.4 Transmetalation reactions 285
General Procedure VIII: Transmetalation reactions 285
10.10.5 Reactions of palladacyle with coupling reagents 287
General Procedure IX: Reaction of palladacycle **81a** with **70b** or **91a** 288
*(E)-N-((4'-Methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)methylene)aniline (**80b**)* 289

11 Literatur **290**

Lebenslauf **299**

Danksagung **301**

III Appendix **302**

Appendix A: Cyclic voltammetry of Pd complexes 304

*CVs of Pd complexes **30a**, **31a** and **32a*** *304*

*CVs of Pd complexes **30b**, **30c** and **30d*** *305*

*CVs of Pd complexes **30e**, **30f** and **31c*** *305*

*CVs of Pd complexes **30g**, **31b** and **32b*** *306*

Appendix B: Kinetics of SAM formation 306

*Formation of SAM **35*** *306*

*Formation of SAM **36*** *307*

*Formation of SAM **55*** *308*

*Formation of SAM **53*** *309*

*Formation of SAM **54*** *310*

Appendix C: General equation for the determination of orientations of amide groups based on two normal modes[239] 311

Appendix D: Surface coverage 314

Appendix E: DFT calculations 314

*Optimized Geometry for SAM **35*** *315*

*Optimized Geometry for SAM **48*** *315*

*Optimized Geometry for SAM **36*** *316*

*Optimized Geometry for SAM **49*** *317*

Appendix F: Crystallographic Data 318

*Crystallographic data of Pd complex **30b*** *318*

*Crystallographic data of Pd complex **30e*** *323*

*Crystallographic data of palladacycle **81a*** *328*

*Crystallographic data of palladacycle **81b*** *339*

Abkürzungsverzeichnis

α_1, α_2	Polarkoordinaten des Übergangsdipolmoments der Amid I Schwingung
a	Aktivität eines Redoxpaars
a_0	Metallpartikelradius
A	Fläche
Ab	Absorbanz (*absorbance*)
$A_{Elektrode}$	Oberfläche der Goldelektrode (*area of gold electrode*)
A_{Peak}	Fläche des Reduktionssignals der SAM Desorption (*area of SAM desorption*)
AG	Arbeitsgruppe
Ag/AgCl	Silber-Silberchlorid Referenzelektrode
aq.	wässrig (*aqueous*)
Äq., eq.	Äquivalent (*equivalent*)
Ar	Aromat (*aryl*)
ATP	Adenosintriphosphat
β_1, β_2	Polarkoordinaten des Übergangsdipolmoments der Amid II Schwingung
bpy	2,2'-Bipyridin (*2,2' bipyridine*)
BQ	*para*-Benzoquinon (*para-benzoquinone*)
c	Vakuumlichtgeschwindigkeit
COSY	Korrelationsspektroskopie (*correlation spectroscopy*)
CMD	konzertierte Metallierung-Deprotonierung (*concerted metalation-deprotonation*)
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylligand (*1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl ligand*)
CV	Zyklische Voltammetrie (*cyclic voltammetry*)
d	Distanz
d (NMR)	Duplett (*doublet)*
δ (IR)	Deformationsschwingung (*bending vibration*)
d_p	Eindringtiefe der optischen Welle
dba	Dibenzylidenaceton (*dibenzylideneacetone*)
DC	Dünnschichtchromatographie (*thin-layer chromatography*)
DCC	dynamische kombinatorische Chemie (*dynamic combinatorial chemistry*)
DCE	Dichlorethan

DCL	dynamische kombinatorische Bibliothek (*dynamic combinatorial libraries*)
DCM	Dichlormethan (*dichloromethane*)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (*density functional theory*)
DIAD	Azodicarbonsäurediisopropylester (*Diisopropyl azodicarboxylate*)
DMF	*N,N*-Dimethylformamid (*dimethylformamide*)
DMSO	Dimethylsulfoxid (*dimethyl sulfoxide*)
ε	Extinktionskoeffizient (*extinction coefficient*)
E	Elektrodenpotential (*electrode potential*)
E^0	Standardpotential (*standard electrode potential*)
E_{Ad}	Adsorptionsenergie
E_{OCP}	Potential der Leerlaufspannung (*open circuit potential*)
E_{Ox}	Oxidationspotential (*oxidation potential*)
E_{Red}	Reduktionspotential (*reduction potential*)
E_λ	Umkehrpotential
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (*1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide*)
ee	Enantiomerenüberschuss
EE	Ethylacetat (*ethyl acetate*)
elemental anal.	Elementaranalyse (*elemental analysis)*
EM	Elektromagnetisches Feld
engl.	englisch
ESI	Elektronenspray Ionisation
Et	Ethyl (*ethyl*)
Et_2O	Diethylether (*diethyl ether*)
Φ	Au-S-C-Bindungswinkel von SAMs immobilisiert auf Gold
f	Federkonstante
F	Faradaykonstante
Fc	Ferrocen (*ferrocene*)
F_V	Verstärkungsfaktor
FT	Fourier-Transformation
Γ_{SAM}	Bedeckungsgrad einer Monolage (*surface coverage*)
GC	Gaschromatographie (*gas chromatography*)
Gl.	Gleichung
h	Planck'sche Wirkungsquantum

HOBt	*N*-Hydroxybenzotriazol (*N-hydroxybenzotriazole*)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*)
I	Stromstärke
I(C=O)	Intensität der ν(C=O) Absorptionsbande
I(NH)	Intensität der δ(NH) Absorptionsbande
IMes	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden
IR-Spektroskopie	Infrarotspektroskopie (*infrared spectroscopy*)
ITO	Indiumzinnoxid (*indium tin oxide*)
J	Kopplungskonstante (*coupling constant*)
φ	Verkippungswinkel der SAM zu der Oberflächennormalen (*tilt angle*)
ϑ	Verdrehung der Adsorbatmoleküle um die eigene Molekülachse (*twist angle*)
κ	Polarisierbarkeitskoeffizient
k_0	präexponentieller Faktor des Elektronentransports durch Monolagen
k_{ET}	Elektronentransferrate
Kat	Katalysator
Kat_{Ox}	oxidativ-wirkender Katalysator
Kat_{Red}	reduktiv-wirkender Katalysator
λ	Wellenlänge
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*)
m (IR)	mittlere Intensität der Absorptionsbande (*medium intensity*)
m (NMR)	Multiplett (multiplet)
μ	reduzierte Masse
Me	Methyl (*methyl*)
MeCN	Acetonitril (*acetonitrile*)
MS	Massenspektrometrie (*mass spectrometry*)
ν	Frequenz
n_x	Brechungsindex
ν (IR)	Streckschwingung (*stretching vibration*)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (*wave number*)
$NADP^+$	Nikotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat, oxidierte Form
$NADPH/H^+$	Nikotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat, reduzierte Form
NMR Spektroskopie	Kernmagnetresonanz Spektroskopie (*nuclear magnetic resonance spectroscopy*)

$NOBF_4$	Nitrosyltetrafluoroborat (*nitrosonium tetrafluoroborate*)
OCP	Leerlaufspannung (*open circuit potential)*
OF	Oberfläche (*surface*)
OD	optische Dichte (*optical density*)
Ox.	Oxidationsmittel
p	Dipolmoment
ppm	Anteil pro Millionen (*parts per million*)
q (NMR)	Quartett (*quartet*)
Q	Ladung
R	molare Gaskonstante
R_{IR}	Verhältnis der Intensität der ν(C=O) Absorptionsbande zu der Intensität der δ(NH) Absorptionsbande im Feststoff-IR-Spektrum
R_{SEIRA}	Verhältnis der Intensität der ν(C=O) Absorptionsbande zu der Intensität der δ(NH) Absorptionsbande im SEIRA-Spektrum
r_t	Retentionszeit (*retention time*)
r.t.	Raumtemperatur *(room temperature*)
s (IR)	starke Intensität der Absorptionsbande (*strong intensity*)
s (NMR)	Singulett (*singlet*)
SAM	selbstorganisierende Monolage *(self-assembled monolayer*)
SEIRA	oberflächenverstärkte Infrarotabsorptions-Spektroskopie (*surface-enhanced infrared absorption*)
sh (UV)	Schulter
STM	Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*)
t (NMR)	Triplett (*triplet*)
T	absolute Temperatur
τ	Tunnelkonstante
$TBAPF_6$	Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (*tetrabutylammonium hexafluorophosphate*)
TFA	Trifluoressigsäure (*trifluoroacetic acid*)
THF	Tetrahydrofuran (*tetrahydrofuran*)
TMEDA	*N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (*tetramethylethylenediamine*)
TOF-MS	Flugzeitmassenspektrometrie (*time-of-flight mass spectrometry*)
TOF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (*time-of-flight secondary ion mass spectrometry*)
TP	Thiophenol (*benzenethiol*)
UV-Vis	Ultraviolett-sichtbarer Bereich Spektroskopie (*ultraviolet-visible light*)

w (IR)	schwache Intensität der Absorptionsbande (*weak intensity*)
z_e	Anzahl an Elektronen

In dieser Arbeit wurden die elektrochemischen Potentiale (*E*) in wässriger Lösung gegen Ag/AgCl (3.0 M KCl) und die elektrochemischen Potentiale in organischem Lösungsmittel gegen den Redoxübergang von Ferrocen (Fc/Fc^+) aufgeführt. Potentialumrechnungen von den in der Literatur verwendeten Referenzen wurden durch Fußnoten markiert und gemäß Tabelle 1 umgerechnet.

	E gegen Ag/AgCl (3.0 M KCl)
Ag/AgCl (1.0 M)	+0.021 V
SCE	+0.032 V
NHE	−0.210 V
RHE	−0.059 V·pH −0.210 V
	E gegen Fc/Fc^+ in MeCN ($TBAPF_6$)
SCE	−0.400 V

Tabelle 1: Umrechnungen der elektrochemischen Potentiale.[2,3]

I Projekt 1

1 Einleitung und Motivation

Immobilisierte Übergangsmetallkomplexe gelten als vielversprechende Adsorbate für eine kontrollierte Modifizierung der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Oberflächen und finden Anwendungen in der Nanotechnologie.[4,5] Eine Strategie zur Anbindung von Übergangsmetallkomplexen an Elektrodenoberflächen besteht in der Immobilisierung von organischen Adsorbatmolekülen, welche als terminale Endgruppe ein Ligandenmotiv aufweisen. Befinden sich solche Donorliganden immobilisiert auf der Oberfläche können in einem weiteren Modifikationsschritt Übergangsmetallverbindungen an die bestehende Schicht komplexiert werden. Selbstorganisierende Monolagen (SAMs; engl.: *self-assembled monolayer*) stellen ein flexibles und einfaches System zur Ausbildung von hochgeordneten Monolagen mit chemischen Endgruppen dar, wie z. B. Alkylthiole immobilisiert auf Gold.[4,6] Weiterhin ermöglicht ein *Grafting* von Aryldiazoniumsalzen die Knüpfung von hochstabilen, kovalenten Bindungen an Elektrodenoberflächen unter der Ausbildung von meist polymeren Filmen.[7,8] Als attraktive Endgruppen zur Anbindung von Übergangsmetallkomplexen gelten Chelatliganden, wie das Strukturmotiv der 2,2'-Bipyridine, da diese mit Metallionen stabile Komplexe ausbilden.[9,10]

Auf dem Gebiet der Photokatalyse dient eine Immobilisierung von elektroaktiven Übergangsmetallkomplexen auf Elektrodenoberflächen dem schrittweisen Aufbau von modularen künstlichen Photosystemen zur Umwandlung von Sonnenlicht in chemische Energie. Dabei erfordern Untersuchungen von photochemischen Prozessen und Katalyse eine stabile Anbindung von redoxaktiven Katalysatoren über elektronenleitfähigen Donorliganden.[11,12]

Diese Arbeit beschreibt die Immobilisierung und spektro-elektrochemische Charakterisierung von Donorliganden und der abgeleiteten Metallkomplexe auf Elektrodenoberflächen sowie deren potentielle Anwendung in der Elektrokatalyse.

1.1 Die natürliche Photosynthese als Vorbild für den grundlegenden Aufbau von künstlichen Photosystemen

In der natürlichen Photosynthese wird durch eine Verknüpfung von Chromophoren, Elektronenleitsystemen und redoxaktiven Zentren der lichtinduzierte Aufbau von energiereichen Kohlenhydraten aus Wasser und Kohlenstoffdioxid realisiert. Dabei nutzt die Natur für eine breite Absorption des Sonnenlichtes zwei Chromophore, das Photosystem I und

das Photosystem II. Eine räumliche Trennung der redoxaktiven Zentren ermöglicht einen gerichteten Ladungstransport und den Aufbau eines elektrochemischen Potentials. Die Potentialdifferenz und der daraus resultierende Protonengradient bewirken die katalytische Spaltung von Wasser, den Aufbau von ATP sowie die katalytische Umsetzung von $NADP^+$ zu NADPH (Abbildung 1.1). Schließlich wird CO_2 durch NADPH und ATP reduziert und in Kohlenhydrate eingebaut.[13,14]

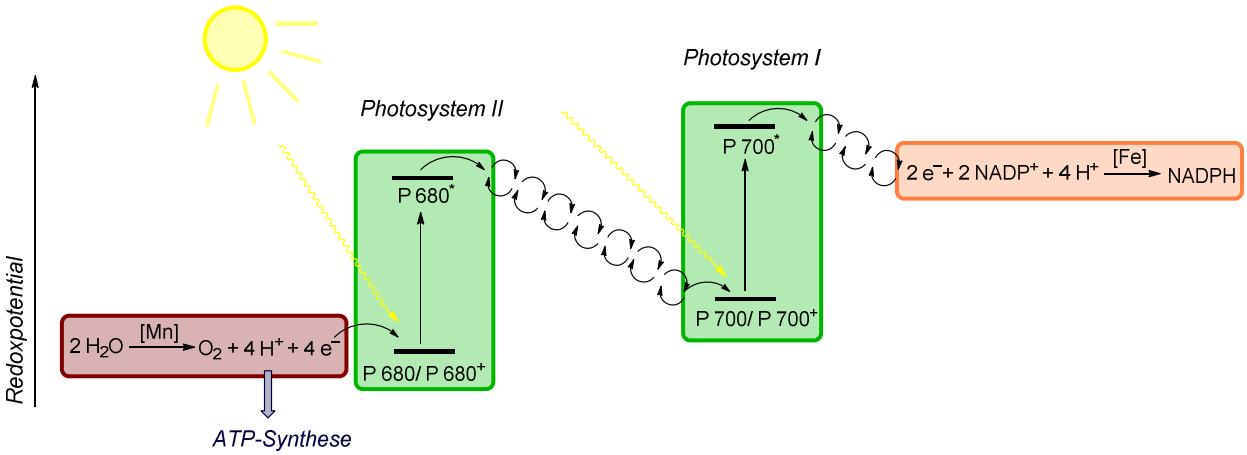


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der lichtinduzierten Reaktionen der biologischen Photosynthese.

Nach dem Vorbild der Natur kann durch eine Verknüpfung der unterschiedlichen, funktionellen Komponenten ein künstliches Photosystem entwickelt werden. Um eine gerichtete Ladungstrennung zu ermöglichen soll ein Chromophor (C) einseitig von einem Elektronenakzeptor (A) und auf der anderen Seite von einem Elektronendonor (D) begrenzt werden. Die durch Sonneneinstrahlung angeregten Chromophorelektronen können auf den Elektronenakzeptor übertragen und anschließend dem reduktiv-wirkenden Katalysator (Kat_{Red}) zur Verfügung stehen. Die gegenüberliegende Seite des künstlichen Photosystems wird von einem Katalysator mit oxidativen Eigenschaften (Kat_{Ox}) abgeschlossen. Nach der Oxidation des Substrates gelangen die freiwerdenden Elektronen über den angrenzenden Elektronendonor zurück zum Chromophor. Infolge der Elektronenübertragung erlangt dieser seinen Grundzustand zurück und ein neuer Katalysezyklus kann beginnen (Abbildung 1.2). Während die Umsetzung eines Substrates durch einen chemischen Redoxprozess $2e^-$-Schritte beinhaltet, wird durch eine Photoanregung des Chromophors nur ein Elektron übertragen. Ein Elektronenausgleich kann durch die Verknüpfung des Chromophors mit den redoxaktiven Zentren über einen Elektronendonor bzw. Akzeptor, welche als „Elektronenreservoirs“ dienen, erfolgen. Ein modularer Aufbau ermöglicht die Zerlegung des komplexen Photosystems in seine Komponenten, deren unabhängige Synthese sowie deren Charakterisierung. Eine schrittweise Entwicklung des künstlichen Photosystems bis hin zu einem Aufbau von photo-elektrochemischen Synthesezellen kann an Elektrodenoberflächen (*OF*) erfolgen.

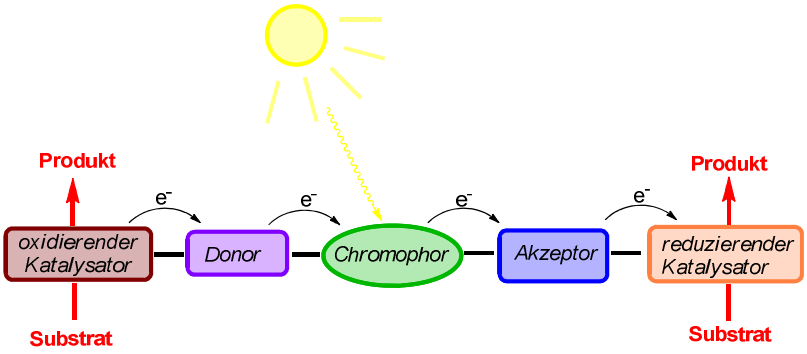


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung eines modularen Photosystems.

In einer photo-elektrochemischen Synthesezelle bei der die Halbreaktionen der Elektrolyse durch zwei immobilisierte Katalysatoren an separaten Elektrodenoberflächen stattfinden, kann das benötigte Potential durch Lichtadsorption des Chromophores aufgebaut werden (Abbildung 1.3). Die Halbreaktionen sind durch einen Elektronentransfer über einen externen Stromkreis und durch einen Ionenaustausch zwischen den Zellen durch eine Membran oder Elektrolyten zur Aufrechterhaltung der Ladungsneutralität miteinander verbunden.

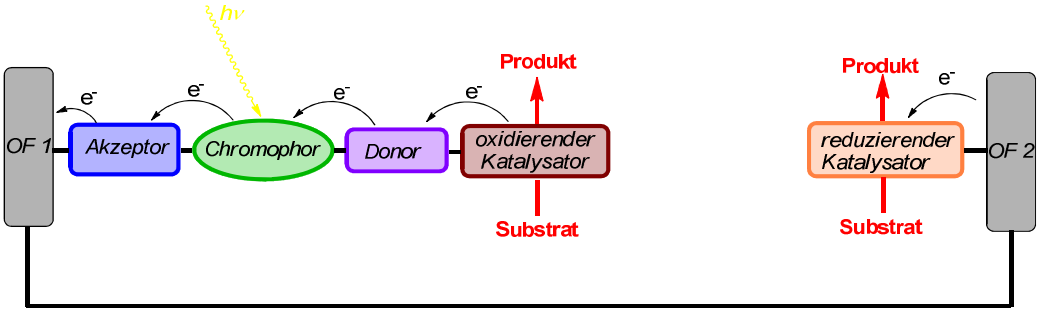


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung einer photo-elektrochemischen Synthesezelle an Elektrodenoberflächen.

Eine Lichtadsorption des Chromphors kann einen Elektronentransfer initiieren und eine Oxidation des Kat_{ox} bewirken: *OF* 1-A^--C-D -$(Kat_{Ox})^+$. Ein anschließender Elektronentransfer zur Elektrode 2 veranlasst die Reduktion des Kat_{red}: *OF* 2-$(Kat_{Red})^-$. Aufgrund des aufgebauten Potentials kann so eine Umsetzung von Substraten erreicht werden. Solch ein System setzt eine stabile Anbindung und Verknüpfung der Komponenten an Elektrodenoberflächen sowie einen einfachen, gerichteten Ladungstransport von und zu einer Elektrode voraus.[11]

Die Komplexität von künstlichen Photosystemen spiegelt sich in dem synthetischen Aufwand, der für die Darstellung der einzelnen Komponenten und schließlich für deren Verknüpfung notwendig ist, wider. Weiterhin stellen Anforderungen zur Umsetzung von katalytischen Reaktionen wie ein gerichteter Ladungstransfer, aufeinander abgestimmte Redoxpotentiale zwischen Elektronendonor, Elektronenakzeptor und Redoxkatalysator sowie möglichst

langlebige ladungsgetrennte Zustände eine Herausforderung bei der Entwicklung eines künstlichen Photosystems dar.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Selbstorganisierende Monolagen

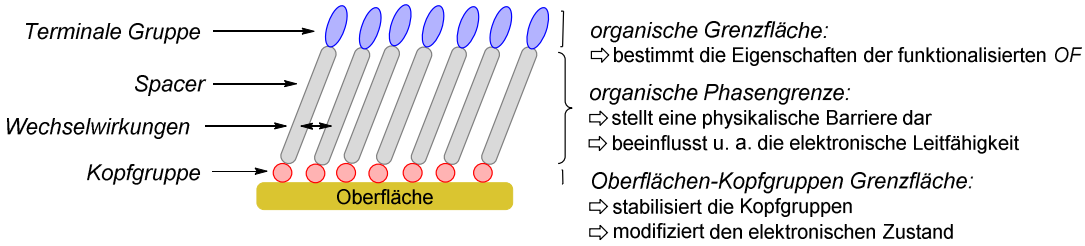


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau und Eigenschaften einer SAM.

SAMs sind Nanostrukturen mit Schichtdicken von 1-3 nm und weisen eine Vielzahl an charakteristischen Eigenschaften auf (Abbildung 2.1). Der Aufbau der Adsorbatmoleküle bestimmt dabei die Struktur der SAM wie z.B. die Anordnung der Moleküle zueinander, den Verkippungswinkel zur Oberflächennormalen und die Heterogenität des Systems.[4] Als organische Grenzfläche bestimmt die terminale Gruppe der SAM die Eigenschaften der funktionalisierten Oberfläche und macht diese zugänglich für diverse Anwendungen unter anderem auf den Gebieten der Molekularelektronik, Sensorik, Katalyse sowie für supramolekulare Architekturen.[15–17] Die *Spacer*-Einheit der SAM bildet eine organische Phasengrenze. Dabei beeinflusst deren atomare Zusammensetzung unter anderem den Elektronentransfer, die Stabilität sowie die Verkippung der Monolage im dreidimensionalen Raum. Die Kopfgruppe veranlasst aufgrund ihrer spezifischen Affinität zu einer Oberfläche oder durch die Knüpfung einer chemischen Bindung die Anbindung der Adsorbatmoleküle. Je nach Art der Anbindung weisen SAMs eine unterschiedliche Stabilität auf. Zu der bekanntesten und am besten untersuchten Gruppe von SAMs gehören Thiolderivate adsorbiert auf Goldoberflächen. Weiterhin weisen Thiole eine Affinität zu Kupfer, Silber, Platin und Palladium auf.[4,17]

2.1.1 Immobilisierung, Eigenschaften und Struktureffekte von Thiol-Monolagen auf Goldoberflächen

Die Immobilisierung von Thiolderivaten auf Goldoberflächen kann unter einfachen Laborbedingungen erfolgen. Eine weit verbreitete Methode ist die Immersion der Goldoberfläche in eine verdünnte, ethanolischen Lösung des Thiolderivats (1-10 mM) für 12-18 h bei Raumtemperatur. Die Anreicherung der Adsorbatmoleküle aus der Lösung an der

Oberfläche verläuft für gewöhnlich innerhalb von Millisekunden bis Minuten ab.[18] Ein Reorganisationsprozess zur Maximierung der Bedeckungsdichte und zur Minimierung der Defektstellen hingegen benötigt einige Stunden.[4] Für die Abscheidung von Alkylthiolen auf Goldoberflächen wurde ein mehrstufiger Mechanismus beschrieben.[4] Aufgrund der spezifischen Affinität von Schwefel zu Gold physisorbieren die Alkylthiole ungeordnet an die Oberfläche und S-Au-Bindungen werden geknüpft (Abbildung 2.2a und 2.2b). Eine Anreicherung und eine Maximierung von intermolekularen Wechselwirkungen bewirken eine Aufrichtung der Adsorbatmoleküle (Abbildung 2.2c). Es kommt zur Ausbildung von Domänen, welche sich ausbreiten und schließlich eine dicht gepackte Monolage formen. Dabei können Fehlstellen entstehen (Abbildung 2.2d).[17] Aufgrund der gleichartigen Anbindung an Goldoberflächen wird die SAM-Struktur durch die Verwendung von symmetrischen Disulfiden anstelle von Thiolen nicht beeinflusst.[19] Experimentelle Faktoren wie Temperatur, Konzentration und verwendetes Lösungsmittel hingegen können Modifikationen in der SAM-Ausbildung bewirken.

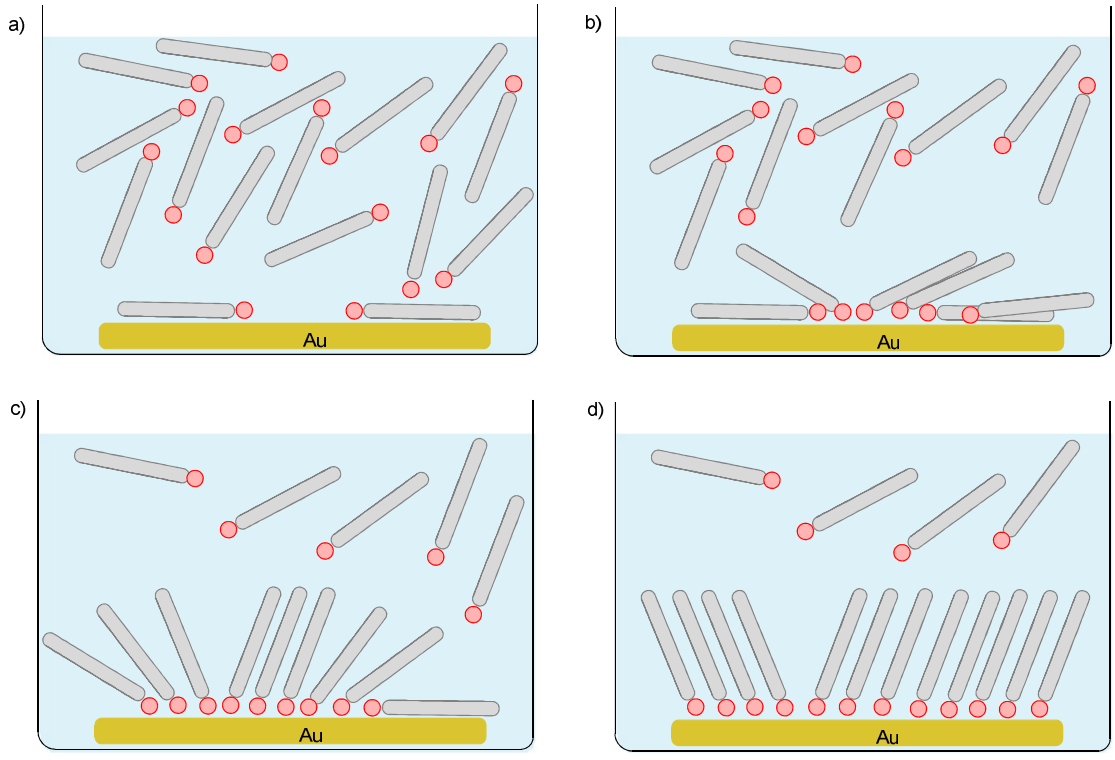


Abbildung 2.2: Mechanismus der SAM-Ausbildung von Alkylthiolen auf Goldoberflächen.

Die S-Au-Bindung weist eine Adsorptionsenergie (E_{Ad}) von 150-190 kJ/mol auf. Weiterhin wird die SAM durch intermolekulare Van-der-Waals Wechselwirkungen (4-8 kJ/mol je Methyleneinheit) stabilisiert. Studien zur Struktur von langkettigen Mercaptoalkanen ($CH_3(CH_2)_nSH$; n > 10) auf Gold ergaben eine Verkippung der Adsorbatmoleküle im dreidimensionalen Raum von 30° bezüglich der Oberflächennormalen (z-Achse) und eine Verdrehung um die Molekülachse von 55°. Der intermolekulare Molekülabstand von

Alkanthiolen beträgt ca. 5 Å. Als optimaler Bindungswinkel *(Φ)* zwischen dem ersten Kohlenstoffatom, dem Schwefelatom und der Goldoberfläche gilt ein Winkel von 104° (Abbildung 2.3a).[17,20–22]

Für aromatische Thiole wurden parallele SAM-Packungen sowie eine Fischgräten-Anordnung, bei der die Phenylringe der Adsorbatmoleküle gegeneinander verdreht sind, postuliert.[23] Solch eine Fischgräten-Anordnung ermöglicht Wechselwirkungen der Protonen eines aromatischen Ringes mit dem π-System eines benachbarten aromatischen Adsorbatmoleküls und resultiert in zwei unterschiedlichen räumlichen Orientierungen der SAM-Moleküle. Diese weisen dann eine gegensätzliche Verdrehung $\varphi = -\varphi$ und eine gleichbleibende Verkippung ϑ auf. Für Thiophenol-Monolagen wurde eine Verdrehung um die Molekülachse von 33° und eine Verkippung von 49-54° beschrieben (Abbildung 2.3b).[24–26]

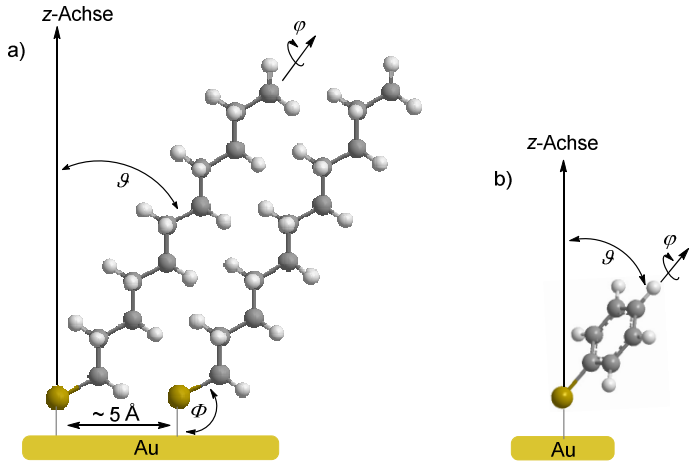


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von a) zwei Adsorbatmoleküle einer 1-Undecanthiol-SAM auf Gold, $\Phi = 109°$, $\vartheta = 30°$ und $\varphi = 55°$; b) Thiophenol-SAM mit $\vartheta = 49\text{-}54°$ und $\varphi = 33°$.

Die elektrochemische Stabilität von SAMs auf Goldoberflächen wird von einigen Faktoren bestimmt. Ein wichtiges Kriterium ist die Oberflächenstruktur der Goldoberfläche. Urcuyo *et al.* untersuchten die elektrochemische Stabilität von aliphatischen und aromatischen Monolagen auf atomar-glatten sowie auf nanostrukturierten Goldoberflächen. SAMs auf atomar-glatten Goldoberflächen wiesen eine wesentlich geringere kathodische Potentialstabilität als SAMs auf nanostrukturiertem Gold auf. Während eine SAM aus 4-Mercaptobenzoesäure auf einer atomar-glatten Oberfläche bei einem Potential von −0.63 V gegen Ag/AgCl[1] desorbierte, blieb diese SAM auf nanostrukturiertem Gold bis zu einem Potential von −1.23 V gegen Ag/AgCl[2] bestehen.[5] Weiterhin wird die Potentialstabiltät der SAM durch die Struktur der Adsorbatmoleküle beeinflusst. Dabei sind die Kettenlänge, die Packungsdichte sowie attraktive oder abstoßende Wechselwirkungen der *Spacer*-Einheit sowie der terminalen

[1] Potentialumrechnung von SCE zu Ag/AgCl.
[2] Potentialumrechnung von SCE zu Ag/AgCl.

Gruppen entscheidende Größen. Für Biphenylderivate, substituiert mit einem aliphatischen Thiollinker (ω-(4'-methyl-biphenyl-4-yl)-alkanthiol (CH_3-C_6H_4-C_6H_4-$(CH_2)_n$-SH, n = 1-6) wiesen SAMs mit ungerader Anzahl von Methylengruppen eine um 25% höhere Packungsdichte und eine um ca. 80 mV verbesserte elektrochemische Potentialstabilität auf.[27]

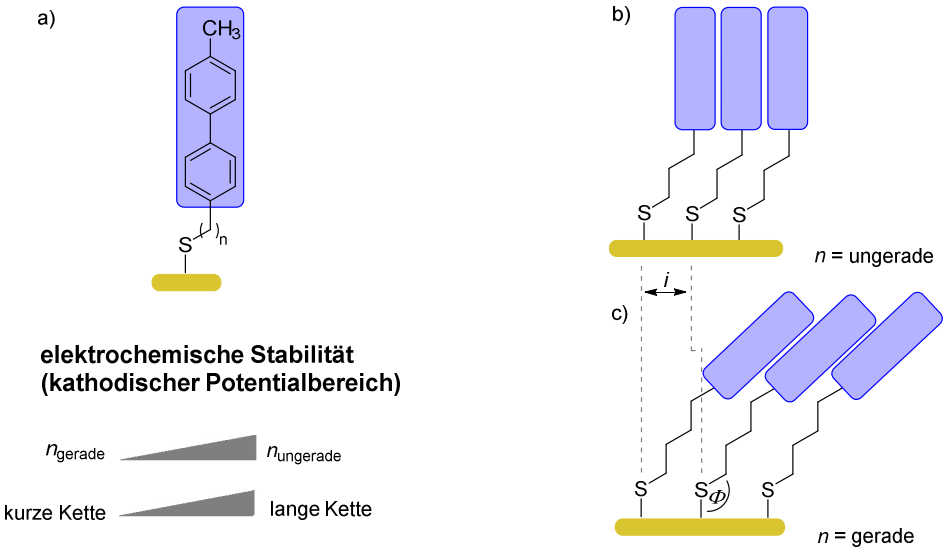


Abbildung 2.4: a) Schematische Darstellung von (ω-(4'-methyl-biphenyl-4-yl))-alkanthiol- Monolagen auf Gold mit der allgemeinen Zusammensetzung (CH_3-C_6H_4-C_6H_4-$(CH_2)_n$-SH, n = 1-6 und deren elektrochemische Stabilität; b) schematische Darstellung mit n = gerader und c) mit n = ungerader Kettenanzahl. Der intermolekulare Abstand i beträgt für Monolagen mit n_{gerade}= 6.3 Å und für $n_{ungerade}$ = 5.0 Å; Φ ist der Au-S-C-Bindungswinkel.

Die Stabilität einer Monolage kann durch eine Betrachtung der Energiebilanz erklärt werden. Diese bestimmt im Wesentlichen die Struktur der Monolage und setzt sich aus mehreren Faktoren zusammen. Einen hohen Stellenwert nimmt dabei der Bindungswinkel Φ zwischen dem Schwefelatom und der Goldoberfläche ein. Signifikante Abweichungen von dem optimalen Bindungswinkel von 104° sind energetisch ungünstig.[20,21] Weiterhin beeinflussen intermolekulare Wechselwirkungen, der Beschichtungsgrad sowie die Verkippung der SAM im dreidimensionalen Raum die Energiebilanz. Die Triebkraft zur Maximierung der intermolekularen Wechselwirkungen entspricht einem maximalen Bedeckungsgrad und energetisch optimalen Molekülabständen. Die Verkippung der SAM wird maßgebend durch die molekulare Struktur der Adsorbatmoleküle bestimmt und ist entscheidend, ob die bevorzugte Anordnung übereinstimmend oder gegensätzlich zu den anderen Faktoren der Energiebilanz steht. Während in dem Literaturbeispiel die Energiebeiträge für eine ungerade Anzahl von Methylengruppen harmonisieren, konkurrieren diese bei einer geradzahligen Kettenlänge. Die SAM-Ausbildung für (CH_3-C_6H_4-C_6H_4-$(CH_2)_n$-SH, mit n = gerade) ist energetisch ungünstig. Dieser even/odd Effekt stimmt mit STM Untersuchungen (Rastertunnelmikroskopie; engl.: *scanning tunneling microscopy*) überein. Für

Biphenylderivate substituiert mit einem geradzahligen, aliphatischen Thiollinker wurden eine Fläche pro Adsorbatmolekül von 27.1 Å^2 und ein Molekülabstand von 6.3 Å bestimmt. Für ungeradzahlige Methyleneinheiten ergaben die STM Bilder eine Fläche pro Molekül von 21.6 Å^2 und einen intermolekularen Molekülabstand von 5.0 Å (Abbildung 2.4b). Zusätzlich zum even/odd Effekt beeinflusst auch die Kettenlänge das elektrochemische Desorptionsverhalten der SAM. Biphenylderivate mit langen aliphatischen Ketten sind stabiler als ihre Analoge mit kurzen Kettenlängen, sowohl bei gerader als auch bei ungerader Methylenanzahl und bestätigen damit den allgemeinen Trend (Abbildung 2.4a).[20,28,29] Der anodische Potentialbereich wird durch die Oxidation der Goldoberfläche bei einem Potential von +1.0 V gegen Ag/AgCl begrenzt.[30]

Der Elektronentransport durch organische Monolagen immobilisiert auf Elektrodenoberflächen lässt sich durch die Marcus Theorie mit Gleichung 2.1 beschreiben. Die exponentielle Beziehung zwischen der Elektronentransferrate (k_{ET}) und der Distanz (d) wird durch die Dicke der SAM sowie durch deren Struktur bestimmt. Die Tunnelkonstante τ ist strukturabhängig und beschreibt eine Dämpfung des Elektronentransports. Für aliphatische Monolagen sind für τ Werte zwischen 0.9-1.3 Å^{-1}, für aromatische Thiole Werte um 0.7 Å^{-1} charakteristisch.[31,32] Folglich weisen kurze, π-konjugierte Adsorbatmoleküle eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu langkettigen oder aliphatischen Molekülen auf.

$$k_{ET} = k_0 \cdot e^{-\tau d} \qquad \text{Gl. 2.1}$$

Die Arbeitsgruppe um Whitesides stellte Unterschiede im Ladungstransport von Alkanthiolen mit einer geraden und ungeraden Anzahl an Methyleneinheiten fest. Zwar folgen beide Systeme dem exponentiellen Rückgang der Elektronentransferrate mit erhöhter Kettenlänge, doch wiesen Alkylketten mit einer geraden Anzahl an Methyleneinheiten eine höhere Stromdichte als solche mit ungerader Anzahl auf.[33]

2.1.2 Gemischte Monolagen

Die Immobilisierung von Adsorbatmolekülen mit sterisch-anspruchsvollen terminalen Gruppen kann zu Problemen während der Selbstorganisation einer SAM führen und in der Ausbildung von ungeordneten Monolagen resultieren (Abbildung 2.5a).[34] Gemischte Monolagen ermöglichen die Ausbildung von geordneten Monolagen trotz sterisch-anspruchsvoller terminalen Gruppen. Hierfür wird zusätzlich zu der Komponente mit der sterisch-anspruchsvollen terminalen Gruppe ein kürzeres Molekül mit einer ähnlichen *Spacer*-Einheit verwendet, welches lateral die Zwischenräume ausfüllt und die Monolage stabilisiert. Die ähnliche Struktur der Adsorbatmoleküle ermöglicht intermolekulare π–π- oder Van-der-Waals

Wechselwirkungen und schließlich die Ausbildung von kompakten, homogen-gemischten Monolagen (Abbildung 2.5b).

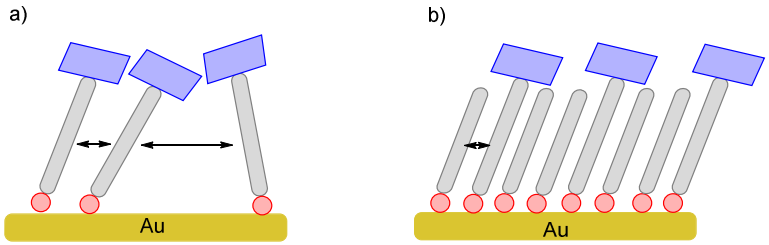


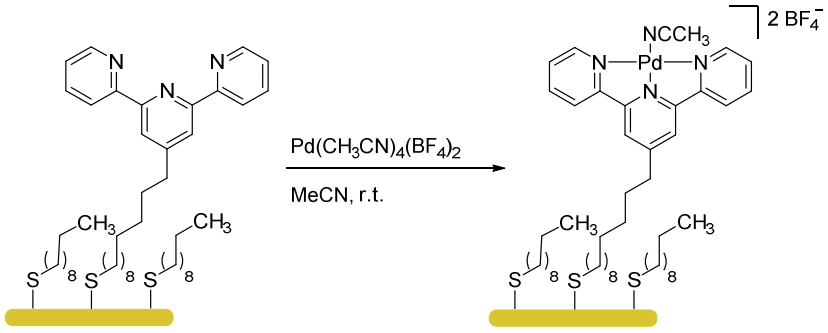
Abbildung 2.5: a) Schematische Darstellung einer ungeordneten SAM mit sterisch-anspruchsvollen terminalen Gruppen; b) schematische Darstellung einer geordneten, homogen-gemischten SAM.

Die Darstellung von gemischten Monolagen kann unter anderem durch eine Koadsorption eines Thiolgemisches (R^1-SH + R^2-SH) sowie durch eine Adsorption von unsymmetrischen Disulfiden (R^1-S-S-R^2) erfolgen. Während die Zusammensetzung der Komponenten bei der Verwendung eines Thiol-Gemisches variabel ist, ist das Molverhältnis bei Disulfide auf 1:1 limitiert. Für beide Beschichtungsstrategien wurden übereinstimmende als auch abweichende SAM-Zusammensetzungen von dem Komponentenverhältnis der verwendeten Lösung beschrieben, da die Vermischung sowie die Zusammensetzung von SAMs systemspezifisch ist und von den Reaktionsbedingungen beeinflusst wird.[4,34,35] So ist die Immobilisierung von Mercaptoalkylalkoholen oder Mercaptoalkylnitrilen aus EtOH bevorzugt gegenüber der Immobilisierung von unpolaren Alkylthiolen.[36] Weiterhin ermöglichen Verdrängungs-Austauschprozesse die Ausbildung von gemischten Monolagen. Hierbei werden Adsorbatmoleküle einer bestehenden monomolekularen SAM durch eine andersartige Thiollösung von der Oberfläche verdrängt und durch diese ersetzt. Die Austauschrate wird dabei von unterschiedlichen Parametern wie Ordnungsgrad und Kettenlänge der bestehenden SAM beeinflusst und erfolgt speziell an rauen Oberflächen, da diese Defekt- und Kantenstellen mit ungeordneten SAM-Domänen aufweisen. Während des Prozesses werden innerhalb von Stunden ungeordnete SAM-Moleküle an Grenzflächen verdrängt, so dass höher geordnete Domänen entstehen können.[4] Dabei gilt für aliphatischen SAMs ganz allgemein: je kürzer die Kettenlänge der Adsorbatmoleküle umso einfacher ist deren Verdrängung.[4,37,38] Weiterhin kann eine Entwicklung von gemischten Monolagen die Ausbildung von homogen-gemischten SAMs aber auch Phasentrennungen bewirken. Während 4-Mercaptoterpyridin zusammen mit Thiophenol vorwiegend homogen-gemischte Monolagen ausbilden,[34,39] wiesen SAMs aufgebaut aus unterschiedlichen *n*-Alkanthiolen entmischte Domänen auf.[40–42]

2.1.3 Immobilisierung von Übergangsmetallkomplexen an bestehende Monolagen

Die Immobilisierung von Übergangsmetallkomplexen kann durch koordinierende terminale Gruppen an bestehende Monolagen unter milden Bedingungen erfolgen. Eine erfolgreiche Komplexierung von Metallionen an Carbonsäuren und Aminen sowie an pyridinterminierten Monolagen wurde bei r.t. innerhalb von wenigen Stunden beschrieben.[43,44]

Neben den koordinativen Eigenschaften der terminalen Gruppe ist auch die Verkippung der SAM im dreidimensionalen Raum entscheidend für eine Anbindung von Übergangsmetallkomplexen. Dichtgepackte Monolagen bewirken eine Aufrichtung der Adsorbatmoleküle und somit eine Zugänglichkeit der terminalen Gruppe für eine Komplexierung. Sterisch-anspruchsvolle terminale Gruppen verhindern oftmals die Ausbildung von dichtgepackten Monolagen. Ein ungeordnetes System kann eine gekrümmte oder waagerechte Anordnung der Adsorbatmoleküle zur Oberfläche bewirken. In diesem Fall ist die terminale Gruppe unzugänglich für eine Anbindung von Metallkomplexen. In ihren Studien zur Komplexierung von gemischten Terpyridin-Monolagen konnten Traulsen *et al*. zeigen, dass die Zugänglichkeit der Ligandenbindungstellen und somit die Verkippung im dreidimensionalen Raum einen limitierenden Faktor für die Anbindung von Pd(II)-Komplexen darstellt. Eine optimale Anbindung von $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ konnte durch eine SAM-Zusammensetzung von 12-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)dodecan-1-thiol zu 1-Decanthiol von 1:3 erreicht werden.[34] Weiterhin ermöglicht die Verwendung von gemischten Monolagen zur Anbindung von Übergangsmetallkomplexen eine räumliche Isolierung der Komplexe (Schema 2.1).



Schema 2.1: Gemischte Monolage aus 12-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)dodecan-1-thiol und 1-Decanthiol mit anschließender Komplexierung von $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$.

2.2 Immobilisierung von organischen Filmen durch die Reduktion von Aryldiazoniumsalzen

Aromatische Diazoniumsalze sind synthetisch einfach durch eine Diazotierung der entsprechenden Amine mit *tert*-Butylnitrit oder $NOBF_4$ zugänglich und können durch ein elektrochemisches *Grafting* in aprotischen Lösungsmitteln auf Elektrodenoberflächen immobilisiert werden.[45,46] Hierbei wird das Aryldiazoniumsalz in verdünnter Lösung in einer elektrochemischen Zelle vorgelegt und bei Potentialen zwischen ca. 0 bis –0.8 V gegen Fc/Fc^+ unter Abspaltung von Stickstoff zum Arylradikal reduziert (Schema 2.2). Dabei ermöglichen die niedrigen kathodischen Potentiale die Reaktion des Radikals mit der Elektrode (Tabelle 2.1).

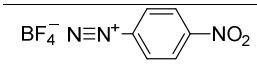
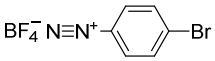
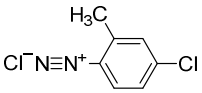
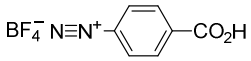
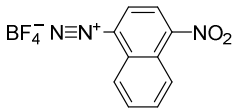
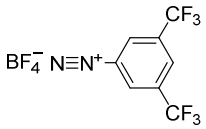
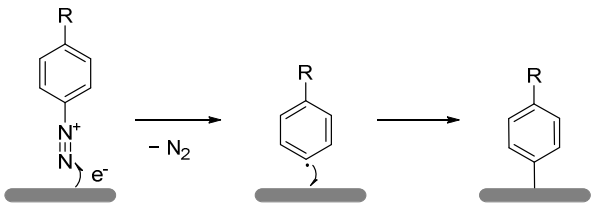
Diazoniumsalz	*E* gegen Fc/Fc^+ [V]
	−0.20
	−0.42
	−0.50
	−0.30
	−0.77
	−0.43

Tabelle 2.1: Reduktionspotentiale[3] verschiedener Diazoniumsalze in MeCN bei r.t. auf Glaskohlenstoffelektroden.[47,48]



Schema 2.2: Allgemeiner Mechanismus des elektrochemischen *Grafting* von Phenyldiazoniumkationen.

[3] Potentialumrechnung von SCE zu Fc/Fc^+

Im zyklischen Voltammogramm ist eine breite irreversible Welle charakteristisch für den *Grafting*-Prozess. Diese kennzeichnet eine Elektronenübertragung von der Elektrode auf das Diazoniumsalz. Infolgedessen wird Stickstoff abgespalten, ein Arylradikal gebildet und eine kovalente Bindung an die Elektrodenoberfläche geknüpft. Die Immobilisierung bewirkt eine Abschirmung der Elektrodenoberfläche, weitere Elektronenübertragungen werden verhindert und das Reduktionssignal bleibt in Folgedurchläufen aus (Abbildung 2.6a). Das Chronoamperogramm weist ein scharfes Absinken des Stromflusses infolge des *Grafting*-Prozesses auf (Abbildung 2.6b).

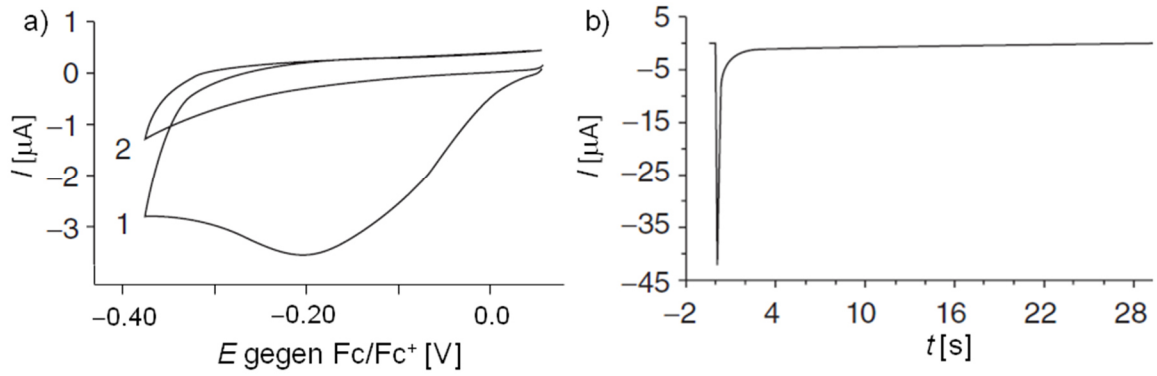


Abbildung 2.6: a) charakteristischer 1. und 2. Scandurchlauf von zyklischen Voltammogrammen des elektrochemischen *Graftings* von Aryldiazoniumsalzen auf Elektrodenoberflächen und b) Chronoamperometrie von 4-Nitrobenzoldiazonium (5 mM) in MeCN (0.1 M $TBAPF_6$) auf Gold.[49]

Eine Simulation des Voltammogramms konnte zeigen, dass die Reduktion des Diazoniumkations sowie die Abspaltung von N_2 eine konzertierte elektrochemische Reaktion darstellen und das Radikal direkt an der Elektrodenoberfläche gebildet wird. Eine Reduktion zum Anion würde eine Immobilisierung verhindern. Folglich darf das kathodische Potential während des *Graftings*-Prozesses nicht das Reduktionspotential des Anions erreichen (Gleichungen 2.2-2.4).

$$Ar{-}N_2^+ + e^- \rightarrow Ar^\bullet + N_2 \quad \text{Gl. 2.2}$$

$$Ar^\bullet + OF \rightarrow Ar{-}OF \quad \text{Gl. 2.3}$$

$$Ar^\bullet + e^- \rightarrow Ar^- \quad \text{Gl. 2.4}$$

Weiterhin kann das *Grafting* von Diazoniumsalzen photochemisch oder thermisch sowie durch die Verwendung von reduzierenden Reagenzien oder über Ultraschallbehandlung erfolgen.[8] Aufgrund der verschiedenen *Grafting*-Methoden kann die Anbindung von Diazoniumkationen an diversen Oberflächen erfolgen. Zu der am häufigsten verwendeten Oberfläche zählt Glaskohlenstoff. Aber auch Carbonfasern und Diamant sowie Metalloberflächen insbesondere Au, Pt, Fe, Cu und Ni wurden durch Diazoniumsalze beschichtet.[50–54] Weiterhin wurden die Halbleiter Si, SiGe, Ge und GaAs sowie oxidische Oberflächen wie ITO, SiO_2 und TiO_2

erfolgreich durch Diazoniumsalze funktionalisiert.[49,55–60] Über TOF-SIMS (Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie; engl.: time of light secondary ion mass spectrometry) und XPS-Messungen (Röntgenphotoelektronenspektroskopie; engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*) konnten Anbindungen der Arylradikale durch die Knüpfung von C-Metall- und C-O-Metall-Bindungen aufgezeigt werden.[61–63]

2.2.1 Eigenschaften der Aryl-Oberflächen-Bindung

Die geknüpfte C-*OF*-Bindung zeichnet sich durch eine hohe chemische und thermische Stabilität aus. Im Vergleich zu Thiophenol-Monolagen auf Gold ergaben DFT-Rechnungen für die Anbindung von Benzoldiazoniumkation an Gold eine erhöhte Adsorptionsenergie von ΔE_{Ad} 14 kJ/mol.[49,64] Jiang *et al*. untersuchten die Konfiguration und die Anbindung von Benzoldiazoniumkation an Metalloberflächen mittels DFT-Rechnungen. Die Rechnungen ergaben für die Metalloberflächen Cu, Pd, Ti, Fe und Au eine aufrechte sowie eine stabile geneigte bzw. flachliegende Konfiguration der Adsorbatmoleküle. Die ermittelten Adsorptionsenergien wiesen verringerte Energien mit einer zunehmenden Anzahl der d-Elektronen auf (Tabelle 2.2). Für die aufrechte Konfiguration auf Ti, Fe und Cu wurde eine verbrückte Anbindung an zweibenachbarten Oberflächenatomen ermittelt. Für Au und Pd wurde die Anbindung an einem Oberflächenatom postuliert.

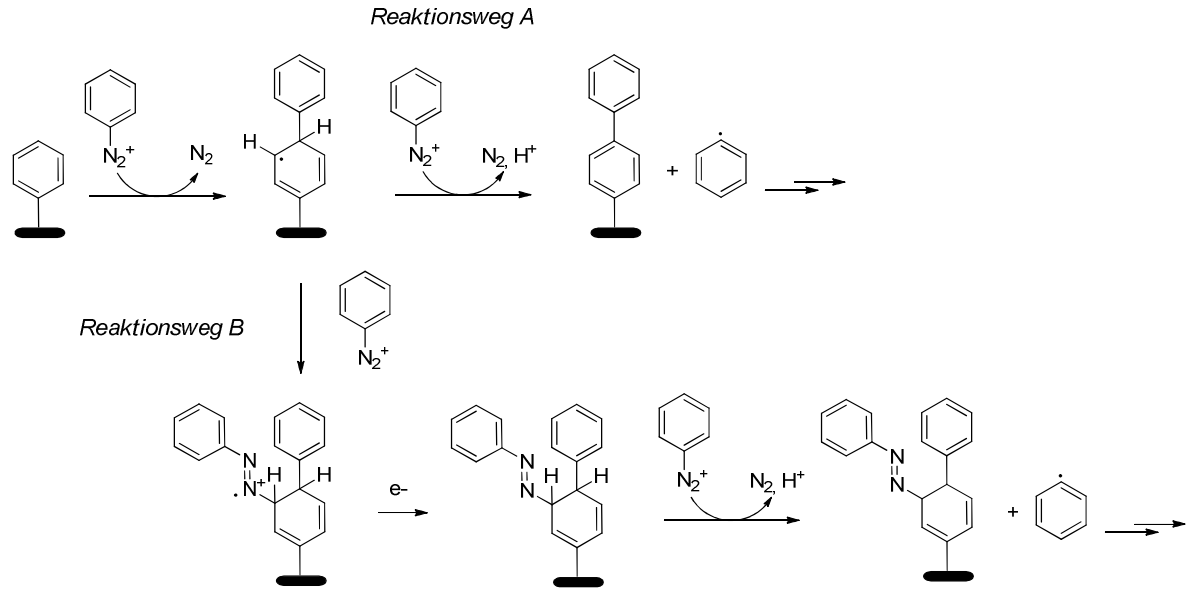
Oberfläche	Gitterkonstante	Aufrecht		Geneigt oder flachliegend	
		E_{Ad} [kJ/mol]	Anbindung	E_{Ad} [kJ/mol]	ϑ [°]
Ti(0001)	hcp	271	verbrückt	447	72
Fe(110)	bcc	172	verbrückt	173	69
Cu(111)	fcc	117	verbrückt	102	40
Au(111)	fcc	100	obenauf	74	38
Pd(111)	fcc	156	obenauf	108	72

Tabelle 2.2: Adsorptionsenergien von C_6H_5 auf Metalloberflächen $(E_{Ad} = E(OF) + E(C_6H_5) - E(C_6H_5/OF))$. Die Bedeckung von C_6H_5 ist für die Oberflächen 0.111 Molekül pro Oberflächenatom; Hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp), kubisch raumzentrietes Gitter (bcc), kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc).

Von einem auf eine Goldelektrode elektrochemisch-immobilisierten organischen Film bestehend aus 4-Carboxyphenylmolekülen wurde in KOH (0.5 M) die kathodische Potentialstabilität untersucht. Während SAMs aus 4-Mercaptobenzoesäure auf Gold unter gleichen Bedingungen Desorptionssignale zwischen −0.66 und −1.35 V gegen Ag/AgCl aufwiesen, blieben die geknüpften C-Au-Bindungen im untersuchten Potentialbereich bis −1.5 V bestehen.[65] Weitere Untersuchungen von elektrochemisch-immobilisierten Filmen bestehend aus 4-Carboxyphenyl, 4-Nitrophenyl, 4-Diethylanilin und 4-Brombenzol auf

Glaskohlenstoffelektroden wiesen eine Stabilität von ca. −2.0 V bis +1.8 V gegen Ag/AgCl auf.[66] Laforgue *et al*. untersuchten den Elektronentransfer durch die organischen Filme. Für immobilisierte *para*-substituierte Phenylderivate berechneten sie Werte für die Tunnelkonstante τ um 0.1 und 0.2 Å^{-1}.[67]

Die Immobilisierung von Diazoniumkationen resultiert für gewöhnlich in der Ausbildung von verzweigten Multilagen, da nach der Knüpfung der C-*OF*-Bindung weitere Arylradikale die immobilisierten Adsorbatmoleküle angreifen können. Hierbei sind unterschiedliche Reaktionswege möglich (Schema 2.3). Der Reaktionsweg A in Schema 2.3 beschreibt die Reaktion eines Arylradikals mit einem Adsorbatmolekül zu einem Cyclohexadienylradikal, welches anschließend zum Biphenyl durch ein weiteres Diazoniumkation reoxidiert wird. Weiterhin ist die Ausbildung von Diazoverbindungen über eine Reduktions-Oxidationssequenz möglich (Schema 2.3, Weg B). Aufgrund der Ausbildung von weiteren Radikalen können durch Kettenreaktionen verzweigte Polymere mit Biphenyl- und Azobenzolstrukturen entstehen.[8,49]



Schema 2.3: Ausbildung von Multilagen über radikalische Reaktionen während des *Grafting*Prozesses.

Die Schichtdicke der Multilagen sowie eine Ausbildung von Monolagen kann zum einen durch Reaktionsbedingungen wie Reaktionszeit, Konzentration und Potentialbereich der Elektrolyse bzw. des zyklischen Voltammogramms als auch durch die Struktur der Adsorbatmoleküle beeinflusst werden. Im Allgemeinen bewirkt eine geringe Konzentration des Diazoniumkations (ca. 1 mM), eine kurze Beschichtungszeit und ein niedriges kathodisches Potential die Ausbildung von dünnen organischen Filmen bis zu einem monomolekularem Level.[68,69]

Combellas *et al*. untersuchten den Einfluss von Substituenten an Benzoldiazoniumkationen auf das elektrochemische *Grafting* auf Platin-, Gold- und Glaskohlenstoffelektroden. Das

zweifach *ortho*-substituierte 2,6-Dimethylphenyldiazoniumion als auch das 2-Ethylphenyldiazoniumion verhinderten eine Reaktion mit den Oberflächen. Methyl-, Dimethyl-, Bistrifluoromethylsubstituierte- und weitere Derivate reagierten mit den Oberflächen unter der Ausbildung von Multilagen. Die Darstellung von unverzweigten Monolagen konnte nur durch zwei sterisch-anspruchsvolle *tert*-Butylsubstituenten erreicht werden (Abbildung 2.7).[48]

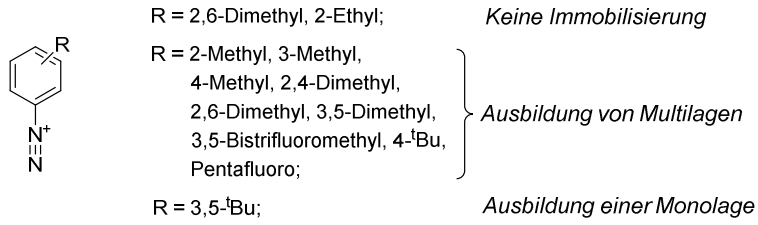


Abbildung 2.7: Sterische Effekte der Immobilisierung von Benzoldiazoniumderivate auf Gold, Platin und Glaskohlenstoff.

Die Struktur der immobilisierten Spezies von 4-Nitrophenyldiazoniumkation auf Goldnanostäbchen wurde mit Hilfe von DFT-Rechnungen und Raman-Spektren untersucht. Die größte Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ergab eine dimere Struktur unter der Ausbildung einer Gold-Kohlenstoff-Bindung.[70]

Obwohl durch verschiedene Studien ein Gesamtbild gewonnen werden konnte, ist es notwendig die Struktur der organischen Filme im Einzelfall zu betrachten.

2.2.2 Komplexierung von Übergangsmetallen an funktionalisierten Elektroden

Die Komplexierung von $RuCl_3$ wurde an Pyridinderivaten immobilisiert auf Glaskohlenstoff-Elektroden untersucht. Hierfür modifizierten Yeşildağ und Ekinci die Elektrodenoberflächen durch ein elektrochemisches *Grafting* der *in-situ*-gebildeten Diazoniumsalze ausgehend von 3-Aminpyridin, 6-Aminoquinolin und 5-Amino(1,10-phenatrolin). Die Komplexierung von $RuCl_3$ an die modifizierten Elektroden erfolgte über Nacht bei r.t. in einem MeOH/HCl Gemisch (1:1).[71]

2.3 Elektro-Katalyse auf Elektrodenoberflächen

Eine Immobilisierung von Übergangsmetallkatalysatoren auf Elektrodenoberflächen kann infolge eines direkten Elektronentransfers zwischen Elektrode und Katalysator eine effiziente Umwandlung von elektrischer in chemischer Energie bewirken.[72] Neben einer elektrochemisch-stabilen Anbindung ist die Konfiguration des immobilisierten Komplexes,

insbesondere die Zugänglichkeit von offenen Koordinationsstellen entscheidend für elektrokatalytische Anwendungen.[73,74]

Blakemore *et al*. immobilisierten Rh- und Re-Katalysatoren über nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen pyren-substituierten Bipyridinliganden und Graphitelektroden (Abbildung 2.8). Der immobilisierte Rh-Komplex (**1**) ist ein Katalysator für die Protonreduktion mit einer katalytischen Produktivität von 206 im Elektrolyseexperiment (Elektrokatalysepotential = −1.1 V gegen Fc/Fc^+; für 1.25 h). Der immobilisierte Re-Komplex (**2**) ist ein Katalysator für die elektrochemische Reduktion von CO_2 zu CO. Im Elektrolyseexperiment erzielte dieser bei einem Potential von −2.3 V gegen Fc/Fc^+ nach 1.25 h eine katalytische Produktivität von 58. Für den Re-Katalysator (**2**) wurde während der Reaktionszeit ein starker Rückgang des kathodischen Stromflusses bis hin zum Grundrauschen beobachtet. Nach der Elektrolyse wurde eine partielle Desorption des Katalysators (**2**) durch XPS-Messungen festgestellt. Begründet wurden die Beobachtungen durch eine elektrochemische Reduktion der Pyreneinheit durch das angelegte kathodische Potential von −2.3 V gegen Fc/Fc^+. Eine Reduktion der Pyreneinheit kann eine Abweichung der planaren Struktur bewirken und in elektrostatischen Abstoßungen zwischen dem pyren-substituierten Liganden und der Graphitelektrode resultieren.[12]

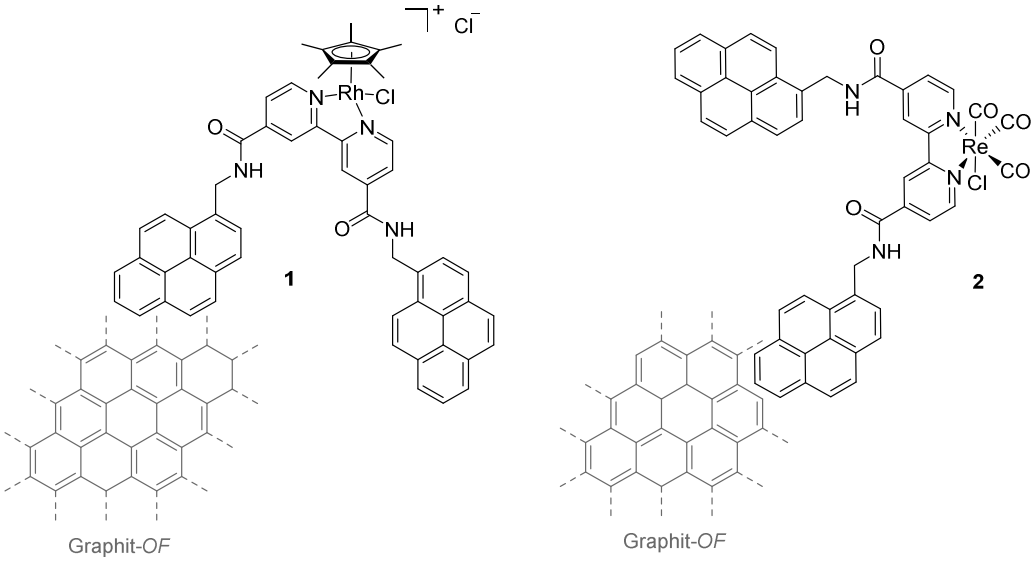
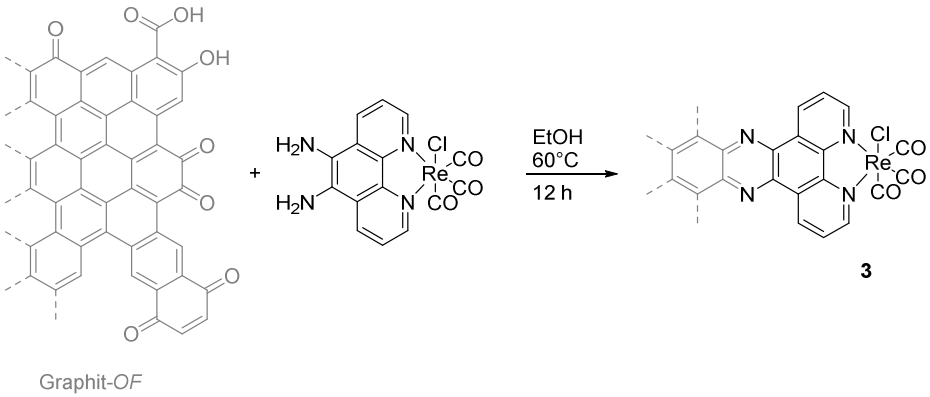


Abbildung 2.8: Pyren-substituierte Bipyridinkomplexe **1** und **2** für reduktive CO_2- und H^+-Umsetzungen.

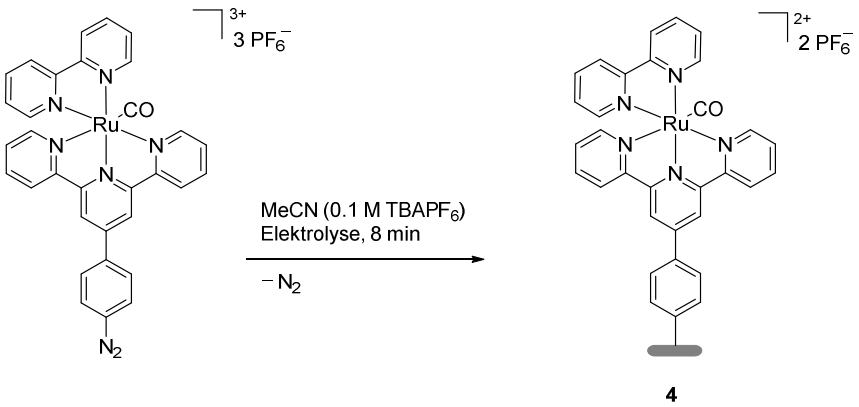
Für eine kovalente Immobilisierung eines $Re(CO)_3Cl$-Komplexes nutzte Oh *et al*. *o*-Quinon Kantenfehler, welche charakteristische Strukturmotive von Graphitelektroden darstellen. Kondensationsreaktionen von *fac*-Re(5,6-diamino-1,10-phenanthrolin)$(CO)_3Cl$ mit den *o*-Quinon Kantenfehlern ermöglichten eine Anbindung des Komplexes in EtOH bei 60°C (Schema 2.4). Der immobilisierte Katalysator **3** erzielte bei einem Potential von −2.16 V gegen Fc/Fc^+ in MeCN (CO_2 gesättigt) eine katalytische Produktivität von 12000 mit einem

faradayschen Wirkungsgrad von 96 ± 3% in der elektrochemische Reduktion von CO_2. Jedoch wiesen Elektrolyseexperimente eine Deaktivierung des Katalysators **3** nach einer Reaktionszeit von 1.4 ± 0.3 h auf.[75]



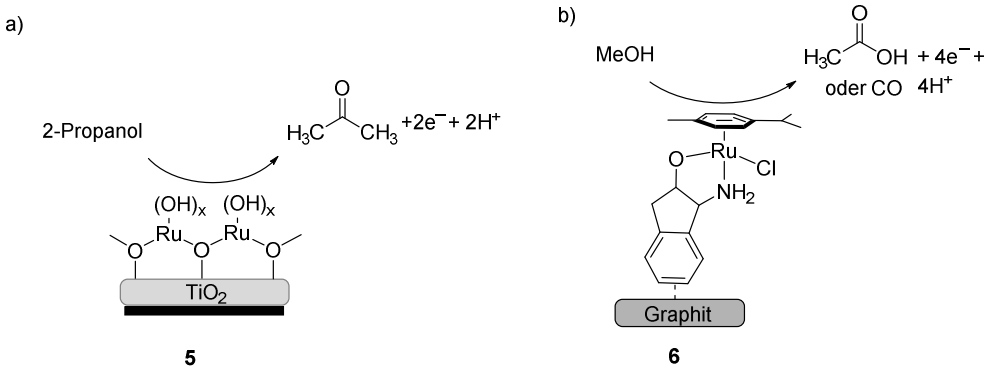
Schema 2.4: Immobilisierung von *fac*-Re(5,6-diamino-1,10-phenanthrolin)$(CO)_3Cl$ über Kondensationsreaktionen mit *o*-Quinon Kantenstellen der Graphitelektrode.

Tsukahar *et al*. immobilisierten [Ru(bpy)tpy-ph-N_2^+)(CO)]$(PF_6)_3$ (tpy-ph-N_2^+ = 4-(2,2':6,2''-Terpyridin-4-yl)benzoldiazoniumion) kovalent an eine Glaskohlenstoffelektrode durch ein elektrochemisches *Grafting* des terminalen Aryldiazoniumsalzes (Schema 2.5). Der immobilisierte Rutheniumcarbonylkomplex **4** wies eine Reaktivität gegenüber der elektrochemischen Reduktion von CO_2 zu CO und HCOOH mit einer Stromausbeute von bis zu 30% auf. Im Elektrolyseexperiment wurde nach 30 min ein starker Rückgang des kathodischen Stromflusses verzeichnet. Als Ursache hierfür wurde eine Desorption oder eine Fragmentierung der Multilage postuliert.[76] Weitere Beispiele zur elektrochemischen Reduktion von CO_2 durch immobilisierte Übergangsmetallkatalysatoren sind in der Arbeitsgruppe um Berry zu finden.[72][74]



Schema 2.5: Elektrochemischen *Grafting* von [Ru(bpy)trpy-ph-N_2^+)(CO)]$(PF_6)_3$ auf eine Glaskohlenstoffelektrode.

Die Arbeitsgruppe um Waymouth untersuchte die elektrochemische Oxidation von Alkoholen unter anderem durch Ruthenium-modifizierte Titandioxidelektroden **5** (Schema 2.6a). Diese wiesen bei einem pH-Wert von 7.2 und einem Potential von 0.37 ± 0.03 V gegen Ag/AgCl[4] einen faradayschen Wirkungsgrad von 94 ± 6% in der elektrokatalytischen Oxidation von Propanol zu Aceton auf. Weiterhin wurde die Oxidation von MeOH zu Format oder zu Kohlenstoffmonooxid bei 0.54 V gegen Ag/AgCl[5] mit einer katalytischen Produktivität von ca. 1 s^{-1} durch einen koordinativ auf Graphitelektroden gebundener Ru-Cymenkomplex **6** unter basischen Bedingungen (pH = 11.5) beschrieben (Schema 2.6b).



Schema 2.6: a) Ru-modifizierte Titandioxidelektroden **5** für eine elektrokatalytische Oxidation von Propanol zu Aceton; b) immobilisierter Ru-Cymenkomplex **6** für eine elektrokatalytische Oxidation von MeOH zu Format und CO.

Literaturbeispiele zur Immobilisierung von Elektrokatalysatoren über Thiol-Monolagen auf Goldelektroden sind rar. Hosseini *et al*. verwendeten SAMs für die Immobilisierung von Fe-Porphyrinkomplexen eingebettet in Hybridlipidmembranen. Diese wiesen im basischen Medium eine elektrokatalytische Reduktion von O_2 zu H_2O bei einem Potential von ca. −0.10 V gegen Ag/AgCl auf.[77]

Um die teilweise beobachteten Deaktivierungen bzw. Desorptionen der immobilisierten Übergangsmetallkatalysatoren sowie den Effekt der Anbindung auf die katalytische Aktivität zu verstehen, sind Studien zur Untersuchung von Struktur-Reaktivitäts-Zusammenhängen unerlässlich.[73,74]

2.4 Strukturmotiv von 2,2'-Bipyridin

Eine wichtige Klasse der Heterozyklen stellen Bipyridine dar.[10] Besonders das Strukturmotiv der 2,2'-Bipyridine ist ein wichtiger Chelatligand für die Komplexierung von Metallionen.

[4] Potentialumrechnung von RHE zu Ag/AgCl
[5] Potentialumrechnung von NHE zu Ag/AgCl

Symmetrisch- und unsymmetrisch-substituierte 2,2'-Bipyridine sind synthetisch zugänglich.[9] Anwendung finden 2,2'-Bipyridine unter anderem in der Photo-[78–81] und medizinischen Chemie[82–84] sowie in supramolekularen Architekturen.[85–87] In der Übergangsmetallkatalyse werden 2,2'-Bipyridinkomplexe in aromatischen Borylierungen, in Transfer Hydrogenierungen als auch in der elektrochemischen Oxidation von Wasser eingesetzt (Abbildung 2.9).[88,89] Weiterhin sind 2,2'-Bipyridine unter oxidativen Bedingungen beständig und eignen sich daher als Liganden in oxidativen Palladiumkatalysen.

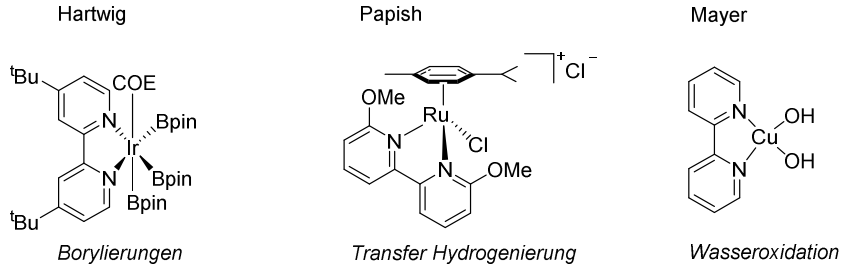
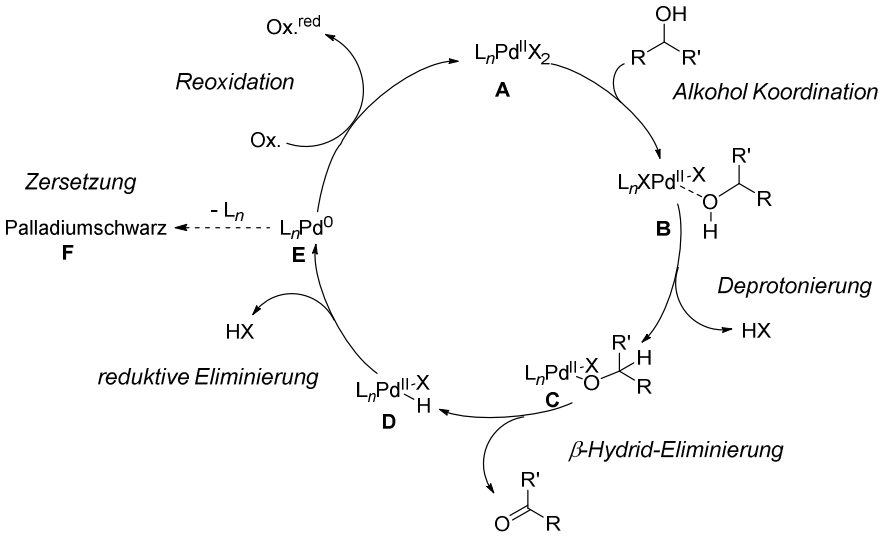


Abbildung 2.9: Literaturbeispiele von Katalysatoren mit 2,2'-Bipyridinderivaten als Liganden; COE = *cis*-Cycloocten.

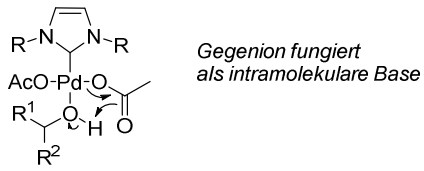
2.5 Palladium-katalysierte Oxidation von Alkoholen zu Carbonylverbindungen



Schema 2.7: Postulierter Katalysezyklus der Palladium-katalysierten Oxidation von Alkoholen; L=Ligand.

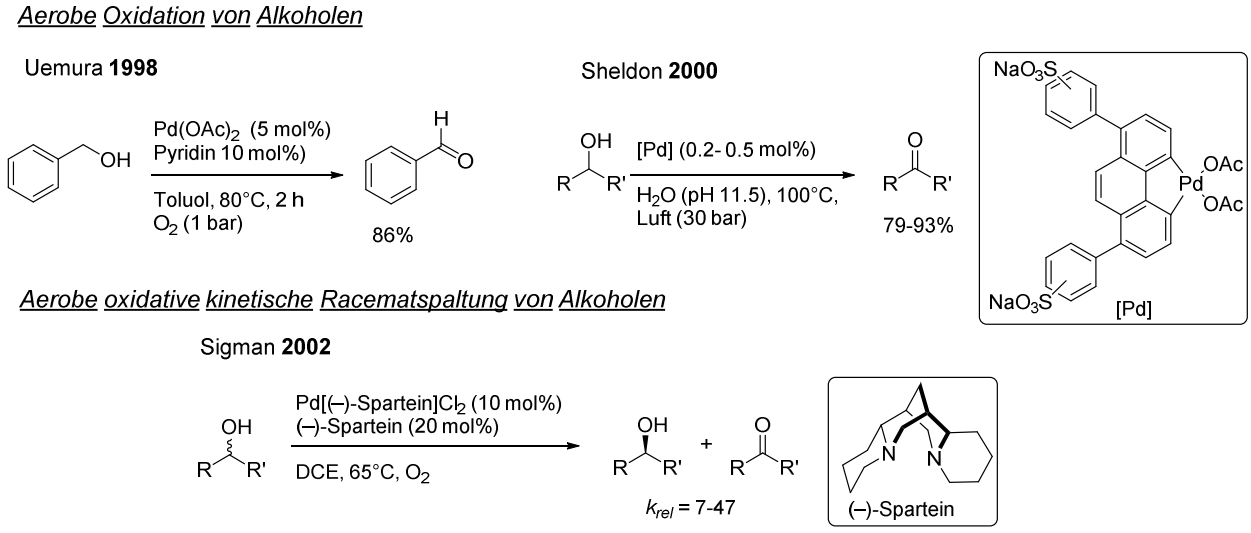
Die Palladium-katalysierte Oxidation von Alkoholen kann in zwei getrennte Reaktionen untergliedert werden: In eine Substrat Oxidation und in eine Reoxidation des Katalysators. Der allgemein akzeptierte Katalysezyklus wird durch eine Koordination des Alkohols an den Palladiumkatalysator **A** eingeleitet. Nach Deprotonierung des Alkohols wird der

Alkoxidkomplex **C** gebildet. Die Deprotonierung kann dabei über eine exogene Base als auch intramolekular durch Acetat-Gegenionen erfolgen. Hierbei wurde ein 6-gliedriger Übergangszustand postuliert (Schema 2.8). Anschließend wird unter der Ausbildung eines Pd(II)-Hydrid-Intermediats **D** das Produkt nach einer β-Hydrid-Eliminierung freigesetzt. Infolge einer reduktiven Eliminierung wird der Pd(0)-Komplex **E** gebildet. Eine Regeneration des Katalysators durch ein Oxidationsmittel vervollständigt den Katalysezyklus (Schema 2.7). Eine konkurrierende Reaktion zu der Reoxidation von $L_nPd(0)$ zu $L_nPd(II)$ ist die irreversible Zersetzung des Katalysators zu Palladiumschwarz (**F**). Koordinierende Lösungsmittel als auch die Verwendung von Liganden bewirken eine Stabilisierung sowie eine schnelle Reoxidation des Katalysators und wirken somit einer Zersetzung entgegen. Weiterhin konnte durch eine Verwendung von O_2 als Reoxidationsmittel der Zusatz von stöchiometrischen Mengen an BQ oder $CuCl_2$ vermieden werden.[90–93]



Schema 2.8: Postulierter 6-gliedriger Übergangszustand der Alkohol-Deprotonierung von Pd-Carbenacetatkomplexen.

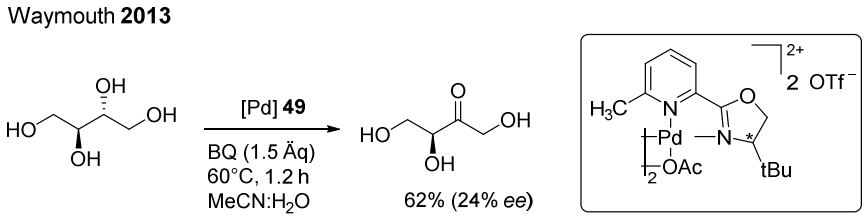
Beispiele zur aeroben Oxidation von Alkoholen wurden unter anderen von Uemura *et al*. und von Scheldon beschrieben (Schema 2.9). Die Umsetzung von Benzylalkohol zu Benzaldehyd mit $Pd(OAc)_2$ und Pyridin erreichte unter atmosphärischen Sauerstoffdruck bei 80°C eine Ausbeute von 86%.[94] Scheldon und seine Mitarbeiter verwendeten eine deutlich geringere Katalysatorbeladung für die Palladium-katalysierte Umsetzung von aliphatischen und benzylischen Alkoholen im wässrigen Medium (100°C, 30 bar Luft).[95]



Schema 2.9: Literaturbeispiele von Katalysatorensystemen für eine aerobe Oxidation von Alkoholen.

Die Arbeitsgruppe um Sigman untersuchte die kinetische Racematspaltung von sekundären Alkoholen unter Verwendung von Pd((−)-Spartein)Cl_2. Ein Zusatz von (−)-Spartein als externe Base steigerte den Umsatz von <1% auf 51.5%. Bei 65°C unter atmosphärischen Sauerstoff konnte für die relative Geschwindigkeitskonstante (k_{rel}) Werte zwischen 7-47 erhalten werden.[96,97] Ein umfassender Übersichtsartikel über weitere Palladium-katalysierte oxidative Umsetzungen mit O_2 als Oxidationsmittel wurde von Stahl veröffentlicht.[90]

Trotz einer Vielzahl an Literaturbeispielen zur Palladium-katalysierten Oxidation von Alkoholen unter der Verwendung von O_2 wird BQ weiterhin in aktuellen Publikationen als Oxidationsmittel verwendet, wie zum Beispiel in der chemoselektiven Oxidation von Polyolen mit chiralen Palladiumkomplexen. Die chemoselektive Katalyse von *Meso*-Erythritol zu (*S*)-Erthyrulose erzielte eine Ausbeute von 62% mit 24% Enatiomerenüberschuss (*ee*) (Schema 2.10). [98]

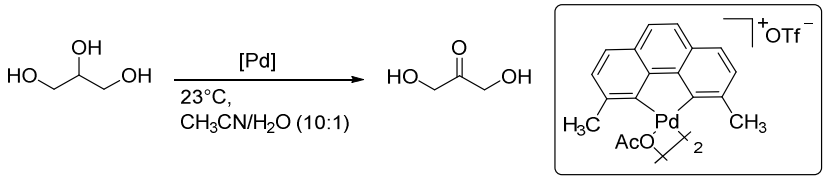


Schema 2.10: Chemoselektive Pd-katalysierte Oxidation von *Meso*-Erythritol zu (*S*)-Erthyrulose.

2.5.1 Probleme und Herausforderungen der Palladium-katalysierten Oxidation von Alkoholen mit O_2 als Oxidationsmittel

Die Verwendung von O_2 als Oxidationsmittel bringt einige Probleme und auch Herausforderungen mit sich. Die kinetische Stabilität als auch die Tendenz hochreaktive Sauerstoffspezies zu erzeugen machen O_2 schwer dressierbar und für einige chemische Reaktionen unzugänglich.[99,100] Erschwerend kommt hinzu, dass der Mechanismus der Reoxidation von Singulett-d^{10}-Pd(0) durch Triplett-Sauerstoff weitgehend ungeklärt ist.[90] Als Intermediat der Reoxidation wurden Peroxokomplexe postuliert, welche unter der Ausbildung von H_2O_2 den Katalysator regenerieren. Die aerobe Reaktionsführung kann zu Schwierigkeiten bei wasserempfindliche Substraten oder Katalysatoren führen, da nach einer Disproportionierung von H_2O_2 H_2O gebildet wird.[99]

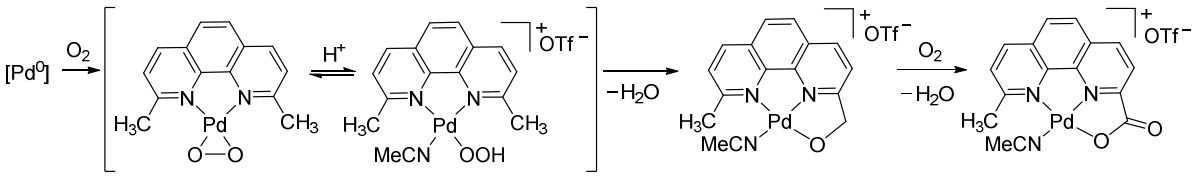
In der Palladium-katalysierten Oxidation von MeOH wurden Einbußen in der Ausbeute von 45% infolge eines Austauschs von BQ durch O_2 als Oxidationsmittel beschrieben.[101] Auch in der chemoselektiven Oxidation von Glyzerin zu Dihydroxyaceton wurde trotz erhöhter Reaktionszeit und verdoppelter Katalysatorbeladung Verluste zwischen 20 bis 23% durch die Verwendung von O_2 als Oxidationsmittel verzeichnet (Tabelle 2.3).



Eintrag	[Pd]	Ox.	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
1[a]	5 mol%	BQ (3.0 Äq)	4	92
2[b]	10 mol%	O_2 (1 bar)	4	69
3[a]	10 mol%	Luft	18	73

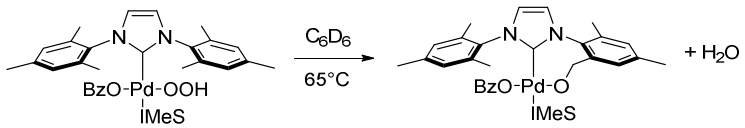
Tabelle 2.3: Reaktionsbedingungen der Palladium-katalysierten Oxidation von Glyzerin zu Dihydroxyaceton; [a] 10 mM Glyzerin; [b] 1mM Glyzerin.

Als Ursache hierfür wurde eine oxidative Zersetzung des Liganden des Pd-Katalysators unter aerober Reaktionsbedingung aufgeführt. Anstelle einer Regeneration des aktiven Palladiumkatalysators wird unter Sauerstoffzufuhr ein inaktiver Palladiumcarboxylatkomplex gebildet. Durch Oxygenierung wurde die Bildung einer Hydroperoxid-Spezies postuliert, welche unter Wasserabspaltung einen Pd(II)-Alkoxidkomplex formt. Eine anschließende Oxidation des Liganden kann schließlich die Ausbildung des inaktiven Carboxylatkomplexes bewirken (Schema 2.11).[99,100,102]



Schema 2.11: Mechanistischer Vorschlag für die oxidative Zersetzung des Liganden unter Ausbildung des inaktiven Palladiumcarboxylatkomplexes.

Ein weiteres Beispiel einer Ligandendegeneration unter aeroben Reaktionsbedingungen wurde von der Arbeitsgruppe Stahl beschrieben. Hierbei konnte die oxidative Zersetzung eines *N*-Heterozyklischen-Carbenliganden von einem Pd(II)-Hydroperoxidkomplex anhand von kinetischen Studien aufgezeigt werden (Schema 2.12).[103]

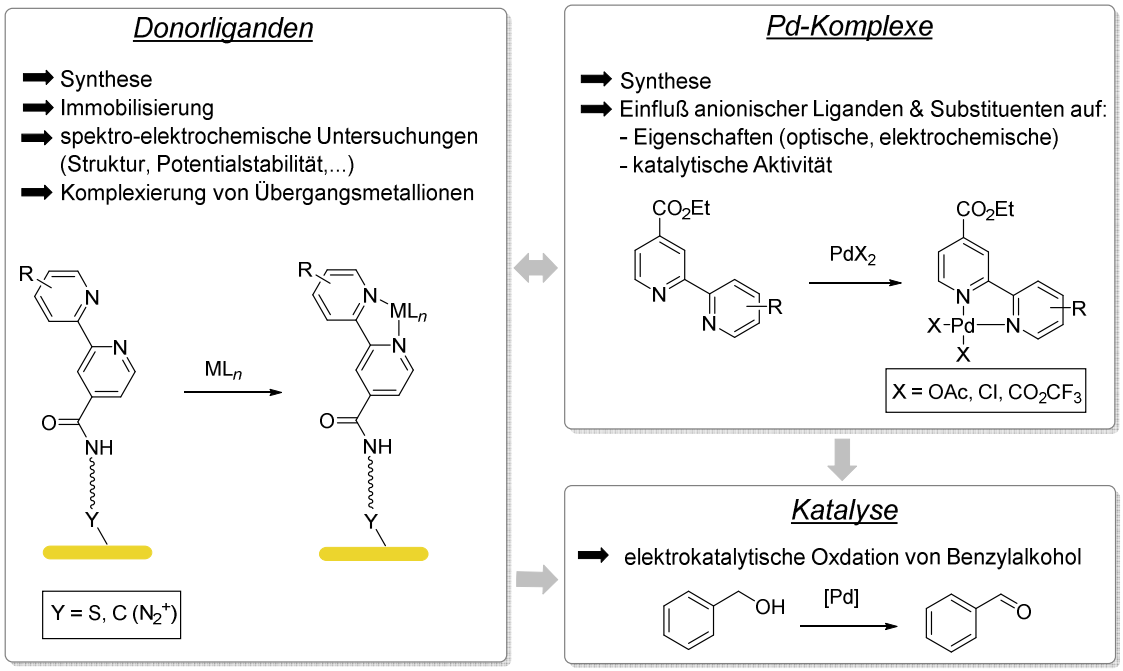


Schema 2.12: Oxidative Zersetzung des NHC Liganden IMes durch einen Pd(II)-Hydroperoxidkomplex; IMes = 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden.

Weiterhin kann eine Kombination aus leicht entzündlichen organischen Lösungsmitteln mit den brandfördernden Eigenschaft von O_2 zu riskanten Situationen im Labor führen und sollte daher nicht unterschätzt werden.[104]

2.6 Zielsetzung

Das Ziel des Projektes lag in einer Immobilisierung von Übergangsmetallkomplexen auf Elektrodenoberflächen über organische Donorliganden. Hierfür sollten organische Donorliganden auf Elektrodenoberflächen immobilisiert und vor allem deren elektrochemische Potentialstabilität für mögliche elektrokatalytische Anwendungen untersucht werden. In einem anschließenden Modifikationsschritt sollten dann Metallionen, insbesondere Pd(II)-Salze, an die funktionalisierten Elektrodenoberflächen komplexiert werden. Weiterhin lag ein Ziel des Projektes in der Darstellung von unsymmetrisch-substituierten Pd-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung [Pd(II)(bpy)X_2] zur Bewertung von sterischen und elektronischen Effekte der Bipyridinsubstituenten und der einzähnigen, anionischen Liganden auf deren optischen, elektrochemischen und katalytischen Eigenschaften. Als potentielle Anwendung sollten die Pd-Komplexe unter homogenen Reaktionsbedingungen sowie die immobilisierten Pd-Komplexe auf Elektrodenoberflächen als Katalysatoren in der elektrokatalytischen Oxidation von Alkoholen untersucht werden.



Schema 2.13: Übersicht zur Strategie und Aufbau des Projektes.

Die Beschichtungsstrategie zur Immobilisierung von Übergangsmetalkatalysatoren erfordert die Synthese von Donorliganden. Diese sollten als übereinstimmendes Strukturmotiv eine terminale 2,2'-Bipyridineinheit aufweisen und durch die Knüpfung von Amidbindungen mit Thiolen, Disulfiden und Aryldiazoniumsalzen funktionalisiert werden. Die Charakterisierung der funktionalisierten Oberflächen sowie Untersuchungen zur deren elektrochemischen Potentialstabilität sollten in einer spektro-elektrochemischen Zelle durch SEIRA-Spektroskopie

und zyklischer Voltammetrie auf Goldelektroden über eine Kooperation mit J. Kozuch (AG Hildebrandt, TU Berlin) und T. Harris (AG Hildebrandt/AG Fischer, TU Berlin) erfolgen.

[Pd(II)(bpy)X_2]-Komplexe, welche unsymmetrisch-substituierte 2,2'-Bipyridinliganden aufweisen sollten in Anlehnung an Literaturvorschriften der unsubstituierten Analoge dargestellt werden und mittels UV-Vis-Spektroskopie und zyklischer Voltammetrie charakterisiert werden.

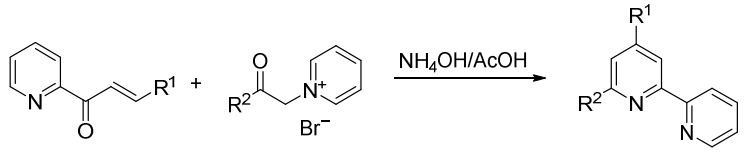
Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der unsymmetrisch-substituierten Pd-Komplexe sowie der immobilisierten Pd-Komplexe bezüglich der Oxidation von Alkoholen sollten durch zyklovoltammetrischen Messungen mit BnOH als Substrat durchgeführt werden.

3 Synthese von Donorliganden und von Pd-Komplexen

3.1 Methoden zur Darstellung von substituierten 2,2'-Bipyridinen

Eine wichtige Klasse der Heterozyklen stellen Bipyridine dar.[10] Besonders das Strukturmotiv der 2,2'-Bipyridine ist ein wichtiger Chelatligand für die Komplexierung von Metallionen und findet unter anderem in den Bereichen der Übergangsmetallkatalyse,[105–108] Photo-,[78–81] medizinischen Chemie[82–84] sowie in supramolekularen Architekturen Verwendung.[85–87] Aufgrund der vielfältigen Anwendungsgebiete ist ein einfacher synthetischer Zugang zu substituierten Bipyridinen gefragt.

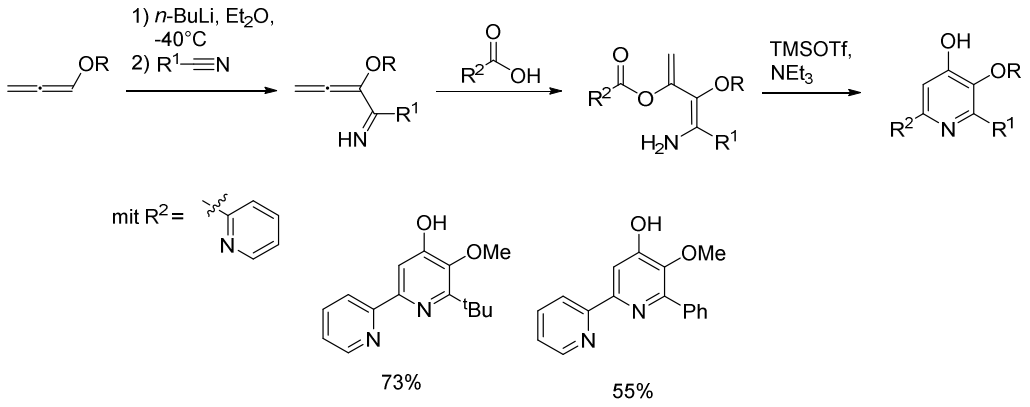
Prinzipiell kann die Darstellung von substituierten Bipyridinderivaten über Synthesen, die einen oder mehrere Pyridinringe aufbauen als auch über Synthesen die Pyridinringe verknüpfen erfolgen. Die Hantsch Dihydropyridinsynthese sowie die Kröhnke Pyridinsynthese beschreiben den Aufbau von Pyridinderivaten. Dabei beruht die Kröhnke Synthese auf einer Michael Addition eines Pyridiniumsalzes an ein α,β ungesättigtes Keton in Gegenwart von Ammoniak oder Ammoniumacetat (Schema 3.1). Bei der Hantsch Dihydropyridinsynthese wird der heterozyklische Ring durch eine Kondensation einer Carbonylverbindung mit einem Aldehyd und Ammoniak aufgebaut. Anschließend wird das gebildete Dihydropyridin in einem weiteren Syntheseschritt zu dem entsprechenden Pyridin oxidiert.[109,110] Basierend auf diesen Namensreaktionen wurden in der Literatur zahlreiche Varianten für die Darstellung von unsymmetrisch-substituierten Pyridinderivaten beschrieben.[111,112]



Schema 3.1: Synthese von unsymmetrisch-substituierten 2,2'-Bipyridinen über die Kröhnke Pyridinsynthese mit R^1, R^2 = Alkyl-, Aryl-, Heteroarylsubstituent.[109]

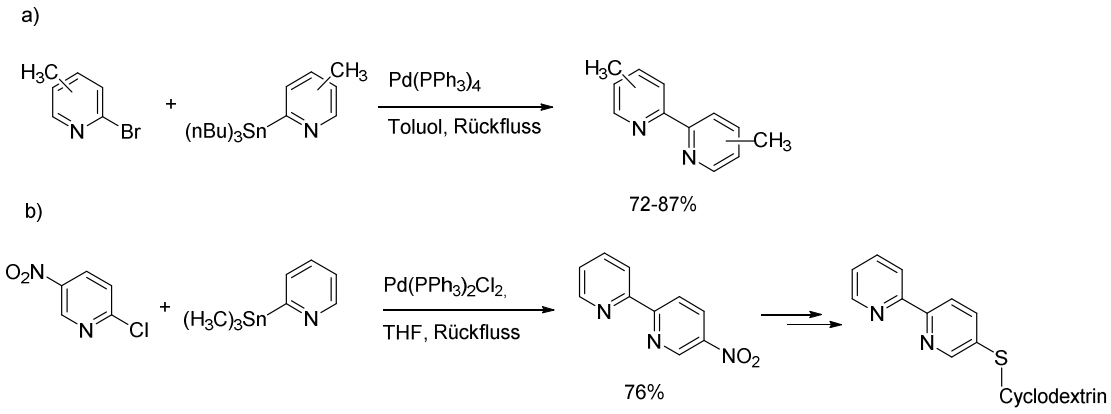
Ein weiteres Beispiel für den Aufbau von funktionalisierten Heterozyklen wurde von der Arbeitsgruppe Reißig entwickelt. Die Reaktionskaskade zur Darstellung von Pyridinderivaten wird durch eine nukleophile Addition eines lithierten Alkoxyallen an ein Nitril eingeleitet. Das entsprechende Allylnitril wird durch die Zugabe einer Carbonsäure zum Iminiumion protoniert und die Alleneinheit acetoxyliert. Nach einem Acyltransfer des Diens wird über eine Amidzwischenstufe mit anschließender säurekatalysierten Kondensation der Heterozyklus gebildet. Durch die Verwendung von 2-Picolinsäure konnten funktionalisierte 2,2'-Bipyridine in guten Ausbeuten dargestellt werden (Schema 3.2).[113] Zwar erlauben de-novo-Synthesen den

Zugang zu hochsubstituierten Heterozyklen jedoch ist das Substitutionsmuster der gebildeten Produkte stark durch die Reaktionsabfolge festgelegt. Weiterhin kann die Darstellung der Edukte weitere Syntheseschritte erfordern.



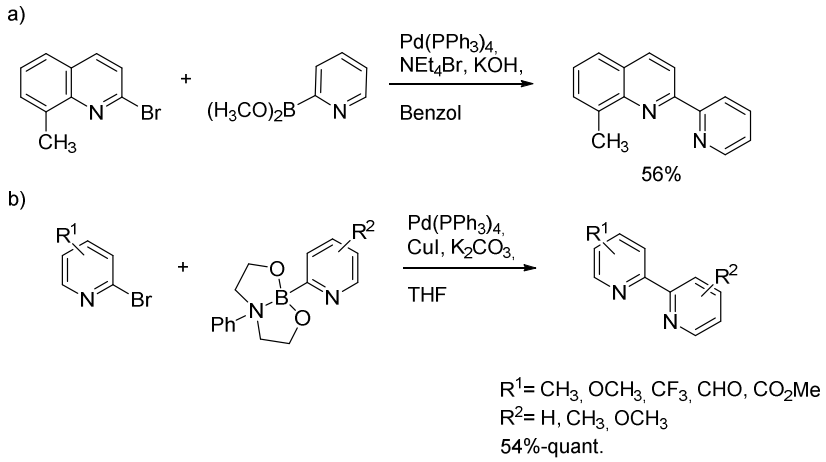
Schema 3.2: Synthesesequenz nach Reißig *et al*.[113]

Ferner kann die Darstellung von substituierten 2,2'-Bipyridinen über Metall-katalysierte Kreuzkupplungen erfolgen. Kreuzkupplungen erlauben, je nach Verfügbarkeit der Edukte, eine weitreichende Variation des Substitutionsmusters. Heller und Schubert verwendeten die Stille Kupplung zur Darstellung von dimethylsubstituierten 2,2'-Bipyridinen (Schema 3.3a).[114] Auch Zhang und Breslow nutzen die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Halopyridinen mit Pyridinstannanen für die Darstellung eines bipyridinfunktionalisierten Cyclodextrinderivats (Schema 3.3b).[115]



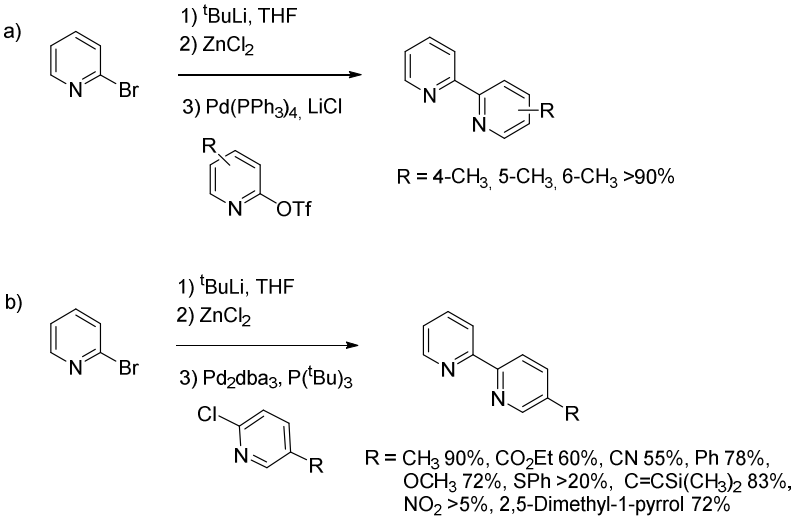
Schema 3.3: a) Synthese von dimethylsubstituierten 2,2'-Bipyridinen über Stille Kreuzkupplungen;[114] b) Synthesesequenz nach Zhang und Breslow.[115]

Die Arbeitsgruppe Diederich verwendeten Pyridinborane in Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungen zur Darstellung von unsymmetrisch-substituierten 2,2'-Bipyridinen.[116] Während das Substitutionsmuster aufgrund der recht instabilen 2-Pyridinboronsäuren stark begrenzt war, erlaubten zyklische Boronspezies eine Erweiterung der Substratbreite (Schema 3.4).[117]



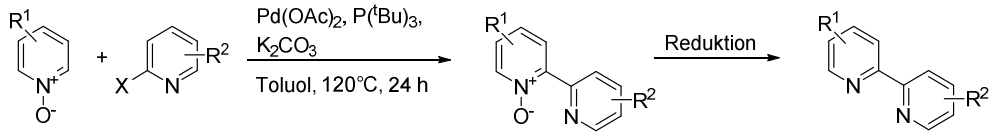
Schema 3.4: Synthese von 2,2'-Bipyridinen über Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungen; a) Synthesevorschrift nach Diederich;[116] b) Verwendung von stabilen zyklischen Boronreagenzien nach Gütz und Lützen.[117]

Weiterhin wurde die Darstellung von unsymmetrisch-substituierten 2,2'-Bipyridinen über Negishi Kupplungen von Fraser, Lützen und Hapke beschrieben. Die Kreuzkupplungen tolerierten Me-, OMe-, CF_3-, CO_2Me-, NO_2-, CHO- und 2,5-Dimethyl-1-pyrrol-Substituenten am Pyridinhalogenid, jedoch mit stark variierenden Ausbeuten zwischen 5 und 90%. Das Zinkreagenz wurde über einen Lithium-Brom-Austausch mit anschließender Transmetallierung dargestellt (Schema 3.5 b).[118] Smith *et al*. untersuchten Kreuzkupplungen von methylsubstituierten Pyridintriflaten mit 2-Brompyridin in Gegenwart von $ZnCl_2$ und $Pd(PPh_3)_4$. Die entsprechenden 2,2'-Bipyridine wurden in sehr guten Ausbeuten erhalten (Schema 3.5a).[119]



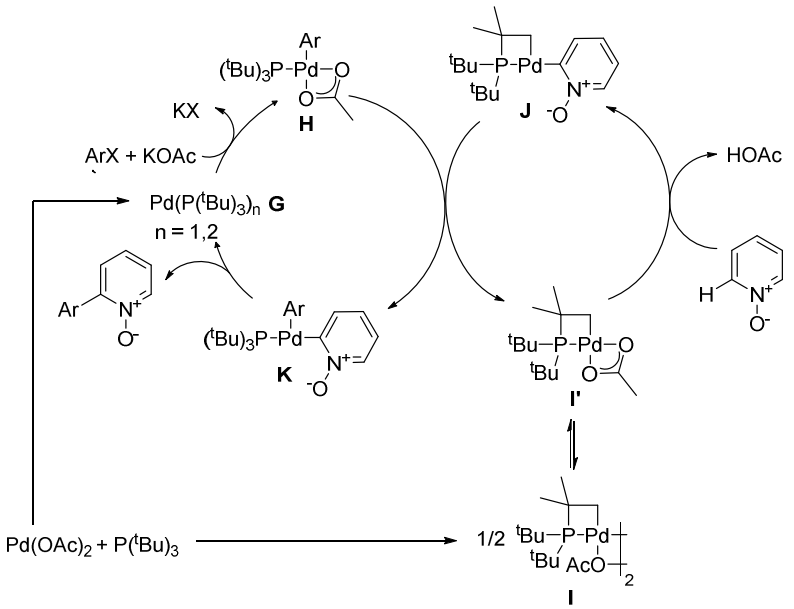
Schema 3.5: Darstellung von substituierten 2,2'-Bipyridinen über Negishi Kreuzkupplungen; a) nach Smith *et al*.;[119] b) nach Lützen und Hapke.[118]

Nachteile der Darstellung von Bipyridinen über Metall-katalysierte Kreuzkupplungen sind vor allem in der Verwendung von Pyridylmetallorganylen zu finden. Zusätzliche Syntheseschritte für die benötigten Ausgangsmaterialien sind nicht nur zeitaufwendig und beeinträchtigen die Gesamtausbeute, sondern können Beschränkungen des Substitutionsmusters aufweisen. Des Weiteren sind Pyridylorganometalle meist luft- und wasserempfindlich und hochgradig giftig. Ferner kann der verwendete Katalysator durch das gebildete Produkt, insbesondere im Falle von 2,2'-Bipyridinen, komplexiert und somit in seiner Reaktivität beeinträchtigt werden.



Schema 3.6: Palladium-katalysierte C-H Arylierung von Pyridin *N*-Oxiden mit Pyridinhalogeniden.

Eine effiziente Alternative stellt eine Metall-katalysierte C-H Aktivierung eines Kupplungspartners zur C-C Knüpfung dar. Duric und Tzschucke gelang die Darstellung von unsymmetrisch-substituierten Bipyridinen durch eine Kupplung von Pyridin *N*-Oxiden mit Halopyridinen und anschließender Reduktion der *N*-Oxide (Schema 3.6). Diese Palladium-katalysierte, C2-selektive Arylierung wies gute bis sehr gute Ausbeuten je nach Substitutionsmuster der Edukte auf. Dabei erzielten Pyridin *N*-Oxide mit elektronenziehenden Substituenten die höchsten Ausbeuten um die 70%. Pyridin *N*-Oxide bieten eine luftstabile und günstige Alternative zu Pyridylorganometallen. Unkäuflich Derivate lassen sich einfach durch die Oxidation des entsprechenden Pyridins mit Wasserstoffperoxid darstellen.[120]

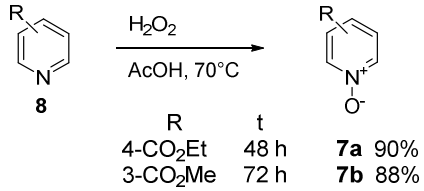


Schema 3.7: Vorgeschlagener Mechanismus der direkten Arylierung von Pyridin *N*-oxiden mit Arylhalogeniden der Arbeitsgruppe Hartwig.[121]

Für die direkte Arylierung von Pyridin *N*-Oxiden wurden zwei Reaktionsmechanismen vorgeschlagen. Die Arbeitsgruppe Fagnou beschreibte einen Pd(0)-Pd(II)-Mechanismus.[122] Hartwig *et al*. formulierten einen erweiterten kooperativen Mechanismus, bestehend aus zwei ineinandergreifende Katalysezyklen (Schema 3.7). Durch eine oxidative Addition des Arylhalogenids an die Pd(0)-Spezies **G** und durch einen Bromid-Acetat-Austausch wird der Palladiumkomplex **H** gebildet. Eine C-H Aktivierung des Pyridin *N*-Oxides wird durch die monomere Spezies **I'** des cyclometallierten Komplexes **I** veranlasst. Anschließend transferiert der resultierende Heteroarylpalladiumkomplex **J** das Pyridin *N*-Oxid zu **H** unter Ausbildung des Komplexes **K**. Durch eine reduktive Eliminierung wird schließlich die C-C-Bindung geknüpft, das Produkt freigesetzt und der Katalysator regeneriert.[121]

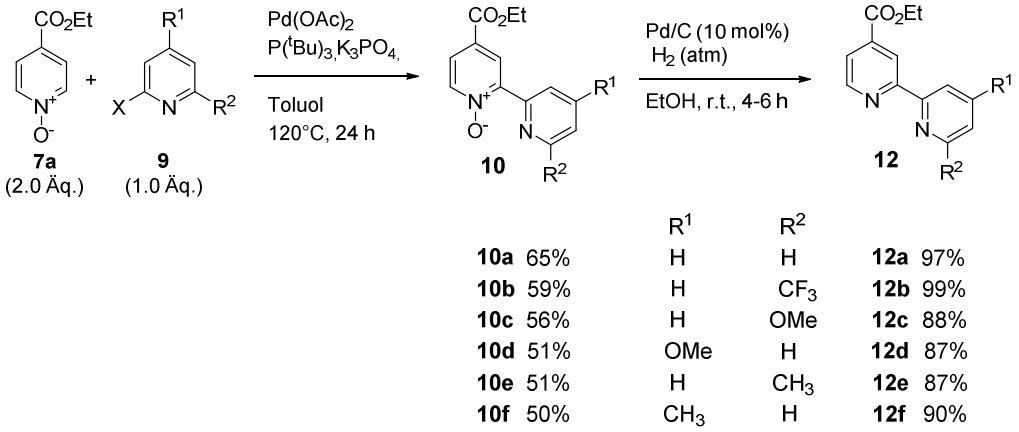
3.2 Synthese von unsymmetrisch-substituierten 2,2'-Bipyridinen

Dieses Kapitel beschreibt die Synthese von unsymmetrisch-substituierten 2,2'-Bipyridinen nach der in der Arbeitsgruppe entwickelten C-H Arylierung von Pyridin *N*-Oxiden mit Halopyridinen. Das Substitutionsmuster der dargestellten 2,2'-Bipyridine wurde vorwiegend durch das Halopyridin beeinflusst. 4-(Ethoxycarbonyl)pyridin 1-oxid sowie 3-(Methoxycarbonyl)pyridin 1-oxid wurden als Kupplungspartner verwendet, da die Esterfunktion leicht zugänglich für weitere Modifikationsschritte ist.



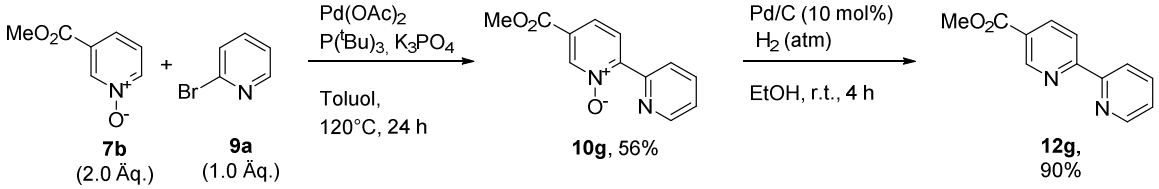
Schema 3.8: Synthese von 4-(Ethoxycarbonyl)pyridin 1-oxid (**7a**) und 3-(Methoxycarbonyl)pyridin 1-oxid (**7b**).

Die Pyridin *N*-Oxide **7a** und **7b** konnten in sehr guten Ausbeuten ausgehend von den kommerziell erhältlichen Nicotinaten **8** dargestellt werden (Schema 3.8). In Anlehnung an die Literaturvorschrift wurde Ethylisonicotinat (**8a**) in einem 40 g und Methylnicotinat (**8b**) in einem 60 g Maßstab durch H_2O_2 in Essigsäure oxidiert.[122,123] Nach der erfolgreichen Synthese wurden die *N*-Oxide **7** mit Halopyridinen **9** in Gegenwart des Katalysators $Pd(OAc)_2$, des Liganden $P(^tBu)_3$ und der Base K_3PO_4 in Toluol bei 120°C zu den 2,2'-Bipyridin *N*-Oxiden **10** umgesetzt. Dabei wurden die Pyridin *N*-Oxide **7** in einem Überschuss im Vergleich zu den Pyridinhalogeniden **9** eingesetzt (Schema 3.9 und Schema 3.10). Bei der Palladium-katalysierten C-H Arylierung ist die Bildung von Terpyridin *N*-Oxiden **11** in Ausbeuten bis zu 20% aufgrund einer zweifachen C-H Aktivierung von **7** als Nebenprodukt bekannt.



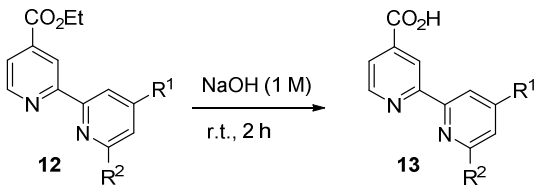
		R^1	R^2		
10a	65%	H	H	**12a**	97%
10b	59%	H	CF_3	**12b**	99%
10c	56%	H	OMe	**12c**	88%
10d	51%	OMe	H	**12d**	87%
10e	51%	H	CH_3	**12e**	87%
10f	50%	CH_3	H	**12f**	90%

Schema 3.9: Synthese von unsymmetrisch-substituierten 2,2'-Bipyridinen **12a-f**; mit X = Br, Cl.



Schema 3.10: Synthese von Methyl [2,2'-bipyridin]-5-carboxylat (**12g**).

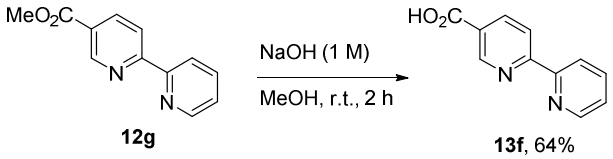
Die erzielten Ausbeuten der 2,2'-Bipyridin *N*-Oxide **10** entsprechen weitgehend den Literaturwerten. Für 5-(Methoxycarbonyl)-[2,2'-bipyridin] 1-oxid (**10g**) konnte die Literaturausbeute von 25% auf 56% und für 4-(Ethoxycarbonyl)-4'-methyl-[2,2'-bipyridin] 1-oxid (**10f**) von 35% auf 50% verbessert werden. Dies kann durch den Austausch der Base K_2CO_3 durch K_3PO_4 begründet werden.[124] Die Reduktion der *N*-Oxide gelang unter H_2-Atmosphäre in Gegenwart eines Palladium-Aktivkohle-Gemisches in sehr guten Ausbeuten. Nach der Deoxygenierung wurden die dargestellten 2,2'-Bipyridine **12** als Liganden für die Darstellung von Palladiumkomplexen eingesetzt.



R^1	R^2	LM		
H	H	EtOH	**13a**	95%
H	CF_3	EtOH	**13b**	62%
H	OMe	MeCN	**13c**	quant.
OMe	H	EtOH	**13d**	72%
H	CH_3	EtOH	**13e**	68%

Abbildung 3.11: Verseifung der 4-CO_2Et-substiuierten 2,2'-Bipyridine **12a-e**; LM = Lösungsmittel.

Für eine anschließende Funktionalisierung der Estersubstituenten wurden die unsymmetrisch-substituierten 2,2'-Bipyridine **12a-e** zu den entsprechenden Carbonsäuren **13a-e** verseift. Je nach Löslichkeit der unsymmetrisch-substituierten 2,2'-Bipyridine **12a-e** wurde Ethanol oder Acetonitril als Lösungsmittel verwendet (Schema 3.11). Die Verseifung von Methyl [2,2'-bipyridin]-5-carboxylat (**12g**) erfolgte in Methanol (Schema 3.12).



Schema 3.12: Verseifung von Methyl [2,2'-bipyridin]-5-carboxylat (**12g**).

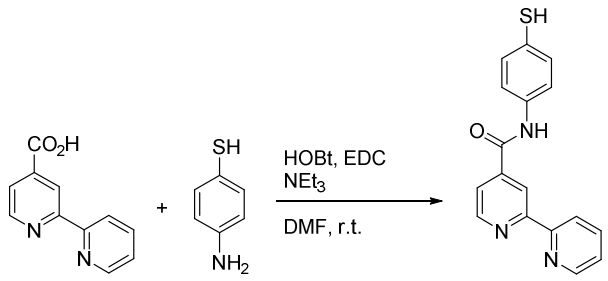
3.3 Darstellung von Donorliganden

Für eine Immobilisierung des Strukturmotivs der 2,2'-Bipyridine auf Elektrodenoberflächen wurde die Knüpfung von Amidbindungen zwischen den dargestellten Bipyridincarbonsäurederivaten **13** und Organosulfiden sowie einem endständigen Aryldiazoniumsalz untersucht.

3.3.1 Synthese von Thiol- und Disulfid-funktionalisierten 2,2'-Bipyridinen

Um den Syntheseaufwand zur Darstellung von Thiol- und Disulfid-funktionalisierten Donorliganden möglichst gering zu gestalten, wurden zunächst Amidbindungen zwischen der Carbonsäure **13a** und den kommerziell erhältlichen Aminen *p*-Mercaptoanilin (**14**) sowie Cystamin Dihydrochlorid (**15**) untersucht.

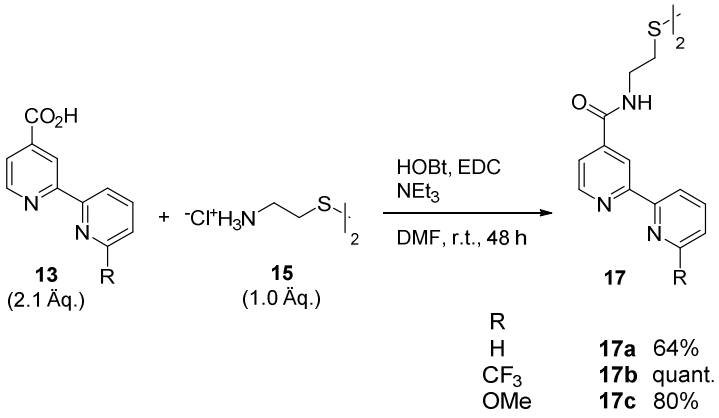
Zur Knüpfung der Amidbindungen über Kupplungsreagenzien wurde das Benzotriazol HOBT (1-Hydroxybenzotriazol) und EDC (1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid) als Carbodiimid gewählt, da das resultierende Harnstoffderivat aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit einfach aus der Reaktionslösung ausgewaschen werden kann. Als nicht-nukleophile Base wurde Triethylamin verwendet. Das Amidprodukt (**16**) der Umsetzung von 4-Aminothiophenol (**14**) mit 2,2'-Bipyridincarbonsäure **13a** konnte nach einer Optimierung der Reaktionsbedingungen in einer Ausbeute von 68% erhalten werden. Durch eine Erhöhung der Äquivalente der Carbonsäure **13a** sowie der Reaktionszeit wurde das Produkt nach wässriger Aufarbeitung isoliert.



13a	**14**		**16**
Äq.	Äq.	Zeit	Ausbeute
1.0	1.0	24 h	45%
1.0	0.9	48 h	68%

Schema 3.13: Synthese von *N*-(4-Mercaptophenyl)-[2,2'-Bipyridin]-4-carboxamid (**16**).

Bereits während meiner Masterarbeit wurde das Produkt dargestellt, jedoch nur in einer verminderten Ausbeute von 45%, da sich das Produkt teilweise während der Säulenchromatographie zersetzte (Schema 3.13). Dieser Aufreinigungsschritt war für die Abtrennung von unverbrauchtem 4-Aminothiophenol (**14**) notwendig. Durch einen leichten Überschuss der Carbonsäure **13a** und der erhöhten Reaktionszeit konnte ein vollständiger Umsatz des Amins **14** erreicht werden. Die 2,2'-Bipyridincarbonsäure **13a** konnte mit Hilfe einer wässrigen Aufarbeitung unter leicht basischen Bedingungen aus der Reaktionsmischung ausgewaschen und so die Chromatographie vermieden werden.



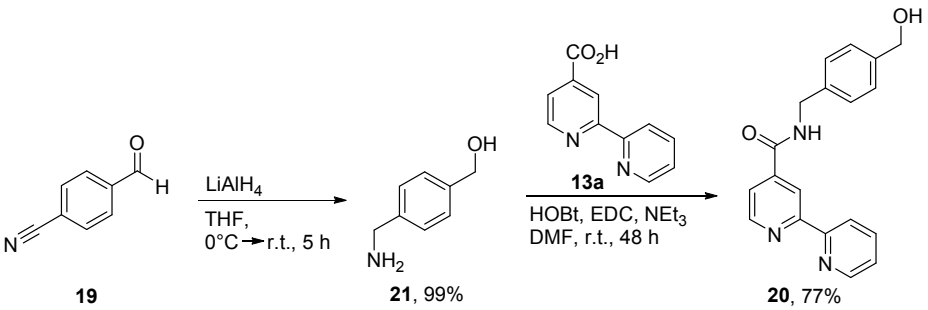
13 (2.1 Äq.) **15** (1.0 Äq.) **17**

R		
H	**17a**	64%
CF_3	**17b**	quant.
OMe	**17c**	80%

Schema 3.14: Synthese von **17a-c**.

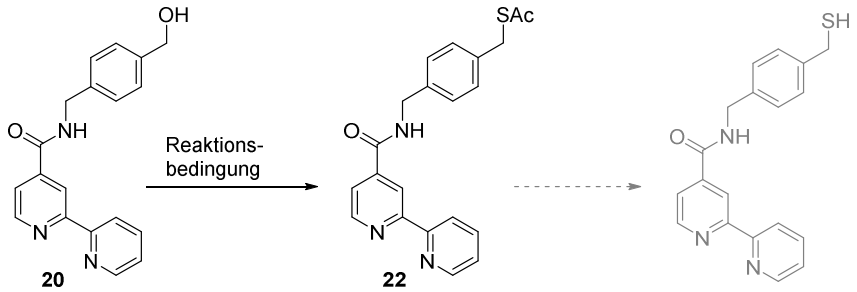
Zur Knüpfung von Amidbindungen zwischen Cystamin Dihydrochlorid (**15**) und den Bipyridincarbonsäuren **13a-c** wurden die Äquivalente der Kupplungsreagenzien, der Carbonsäuren sowie von Triethylamin angepasst. Schließlich wurde jedes Molekül des Disulfides mit zwei Carbonsäuremolekülen funktionalisiert. Weiterhin wurden die verwendeten Bipyridincarbonsäuren **13a-c** in einem leichten Überschuss eingesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung wurden die Amide **17a-c** in guten bis sehr guten Ausbeute isoliert (Schema 3.14).

Neben der flexiblen Alkylkette von **15** und dem starren Gerüst von 4-Aminothiophenol (**14**), wurde (4-(Aminomethyl)phenyl)methanthiol (**18**) als weiterer Kupplungspartner ausgewählt. Das benzylische Mercaptoamin **18** ist kommerziell nicht erhältlich. Folglich wurde zunächst eine geeignete, kurze Syntheseroute entworfen. Als Ausgangsverbindung wurde 4-Cyanobenzaldehyd (**19**) ausgewählt. **19** kann nach einer gleichzeitigen Hydrierung des Nitrils und des Aldehyds mit der Carbonsäure **13a** zum Amid **20** verknüpft werden. Im Anschluss kann dann die Hydroxyfunktion in eine gute Abgangsgruppe überführt und das endständige Thiol über eine Substitutionsreaktion dargestellt werden.



Schema 3.15: Darstellung von *N*-(4-(Hydroxymethyl)benzyl)-[2,2'-bipyridin]-4-carboxamid (**20**).

Die Hydrierung von 4-Cyanobenzaldehyd (**19**) zu (4-(Aminomethyl)phenyl)methanol (**21**) erfolgte in THF unter der Verwendung eines Überschusses an $LiAlH_4$ in einer Ausbeute von 99%. Durch die Carbodimidmethode wurde das Amid **20** in einer Ausbeute von 77% dargestellt (Schema 3.15).

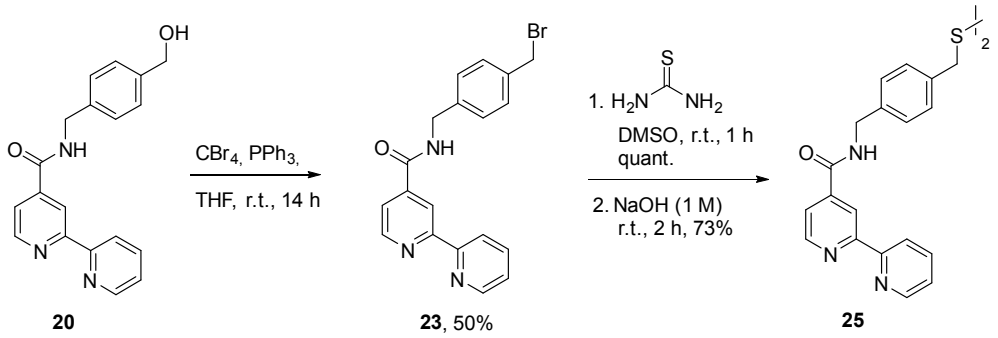


Eintrag	Reaktionsbedingung	Ergebnis
1	AcSH, DIAD, PPh_3, THF, 0°C→r.t., 12 h	Rohprodukt, keine Isolierung
2	1) TsCl, DMAP, NEt_3, 70°C, 12 h	
	2) AcSH, NEt_3, r.t., 24 h	Rohprodukt, keine Isolierung

Tabelle 3.1.: Verwendete Reaktionsbedingungen für die Substitution der Alkoholfunktion.

Die durchgeführten Substitutionsreaktionen der Hydroxyfunktion erwiesen sich als problematisch. Zwar konnte eine Umsetzung zum Produkt durch eine Mitsunobo Reaktion im Roh-NMR sowie anhand von ESI-MS Messungen gezeigt werden, jedoch scheiterten säulenchromatographische Aufreinigungsversuche (Tabelle 3.1, Eintrag 1). Auch eine

Variation der Abgangsgruppe (Tabelle 3.1, Eintrag 2) führte zu keiner erfolgreichen Isolierung des Thioacetats **22**, welches ein geschütztes Thiol darstellt.



Schema 3.16: Alternative Syntheseroute. Anstelle des endständigen Thiols wurde das Disulfid **25** isoliert.

Daraufhin wurde in Anlehnung an eine Publikation von Maeda und Mitarbeitern der Alkohol **20** zunächst in das entsprechende Bromid **23** durch eine Appelreaktion überführt und säulenchromatographisch aufgereinigt.[125] Anschließend wurde **23** zum Thioharnstoff **24** umgesetzt. Die Spaltung des Thioharnstoffderivats **24** erfolgte unter basischen Bedingungen. Nach Extraktion mit DCM wurde anstelle des endständigen Thiols das Disulfid **25** in quantitativer Ausbeute isoliert (Schema 3.16).

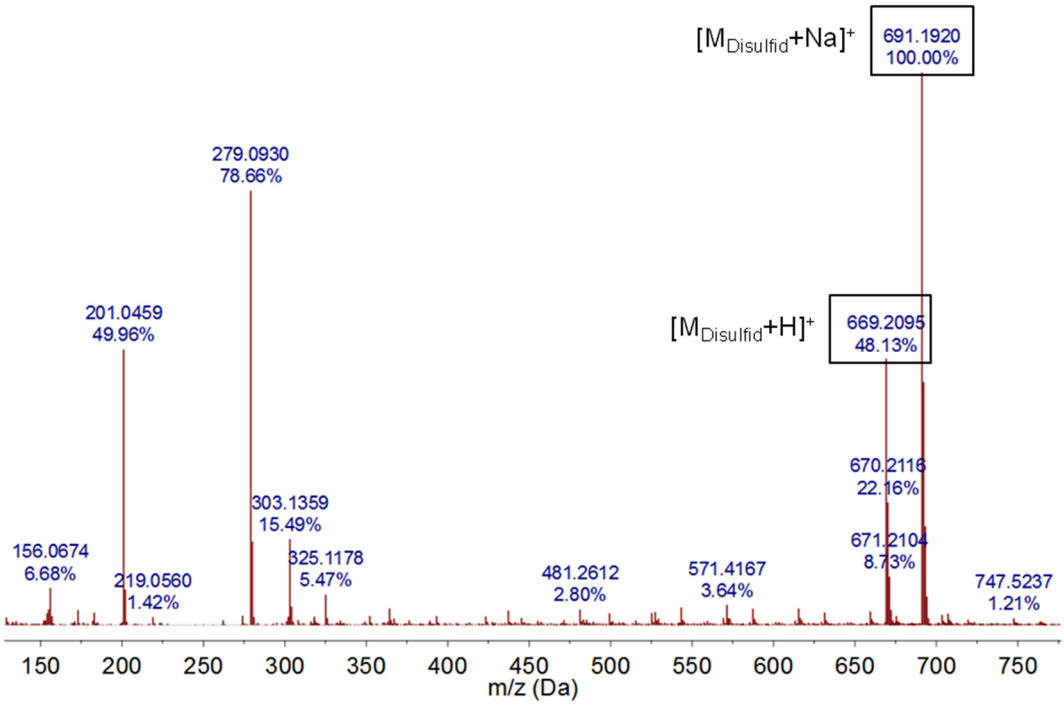


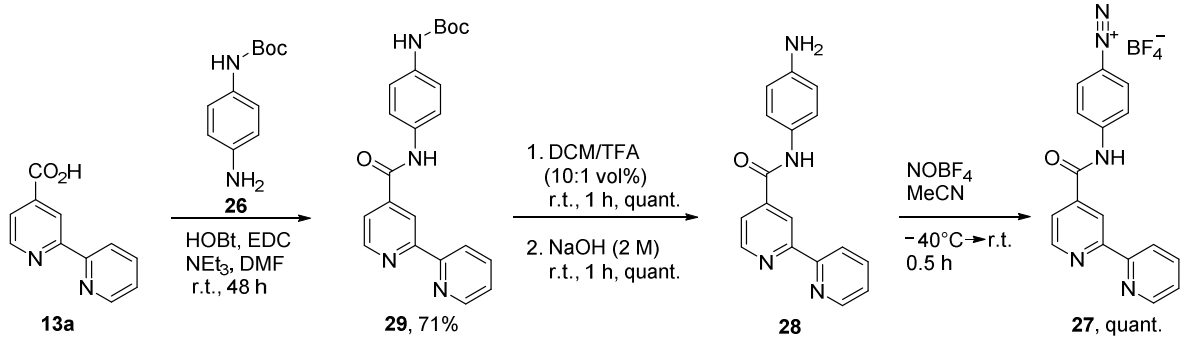
Abbildung 3.1: Massenspektrum von **25**. Bedingungen: positiver Modus, in DCM/MeOH, Fragmentorspannung 250 V.

Das Massenspektrum von **25** weist die Signale für die protonierte Spezies $[M_{Disulfid}+H]^+$ bei *m/z* = 669.2095 (berechnetes Signal: 669.2106) sowie für $[M_{Disulfid}+Na]^+$ bei 691.1920 (berechnetes Signal: 691.1926) auf (Abbildung 3.1). Die Signale bei 279.0930 sowie bei 201.0459 können einer Fragmentierung des Moleküls zugeordnet werden. Ein Signal für das protonierte Thiol $[M_{Thiol}+H]^+$ bei *m/z* = 336.1171 oder für $[M_{Thiol}+Na]^+$ bei *m/z* = 358.0990 wurde nicht detektiert.

Nach der erfolgten Synthese der Donorliganden **16**, **17a-c** und **25** können diese auf Goldoberflächen immobilisiert und spektro-elektrochemisch untersucht werden.

3.3.2 Synthese eines diazotierten Donorliganden

Weiterhin wurde untersucht die Bipyridincarbonsäure **13a** mit einer Aryldiazoniumfunktion durch eine Amidbingung zu verknüpfen.



Schema 3.17: Durchgeführte Syntheseroute zur Darstellung von 4-([2,2'-bipyridin]-4-carboxamid)-benzoldiazoniumtetrafluoroborat (**27**).

Mit der Carbodiimidmethode gelang die Knüpfung einer Amidbindung zwischen der Carbonsäure **13a** und dem einfach Boc-geschütztem Diamin **26** in 71% Ausbeute. Nach anschließender Entschützung des Amins konnte die Umsetzung zum Aryldiazoniumsalz **27** durch eine Diazotierung mit $NOBF_4$ in quantitativer Ausbeute realisiert werden (Schema 3.17). Im IR-Spektrum von **27** ist eine scharfe Absorptionsbande bei 2258 cm^{-1} zu beobachten, die der $\nu(N^+{\equiv}N)$ Schwingung zugeordnet werden kann. Die Absorptionsbande bei 1531 cm^{-1} kann der δ(NH) Deformation der Amidbindung zugeordnet werden. Im IR-Spektrum von **28** sind Überlappungen der $\delta(NH)_{Amid}$ und der $\delta(NH_2)$ zwischen 1550 und 1515 cm^{-1} zu beobachten. Weiterhin weist das Spektrum starke, charakteristische Banden des Aminsubstituenten bei 1258 und bei 792 cm^{-1} auf. Ein Vergleich der IR-Spektren bestätigt eine erfolgreiche Diazotierung von **28**.

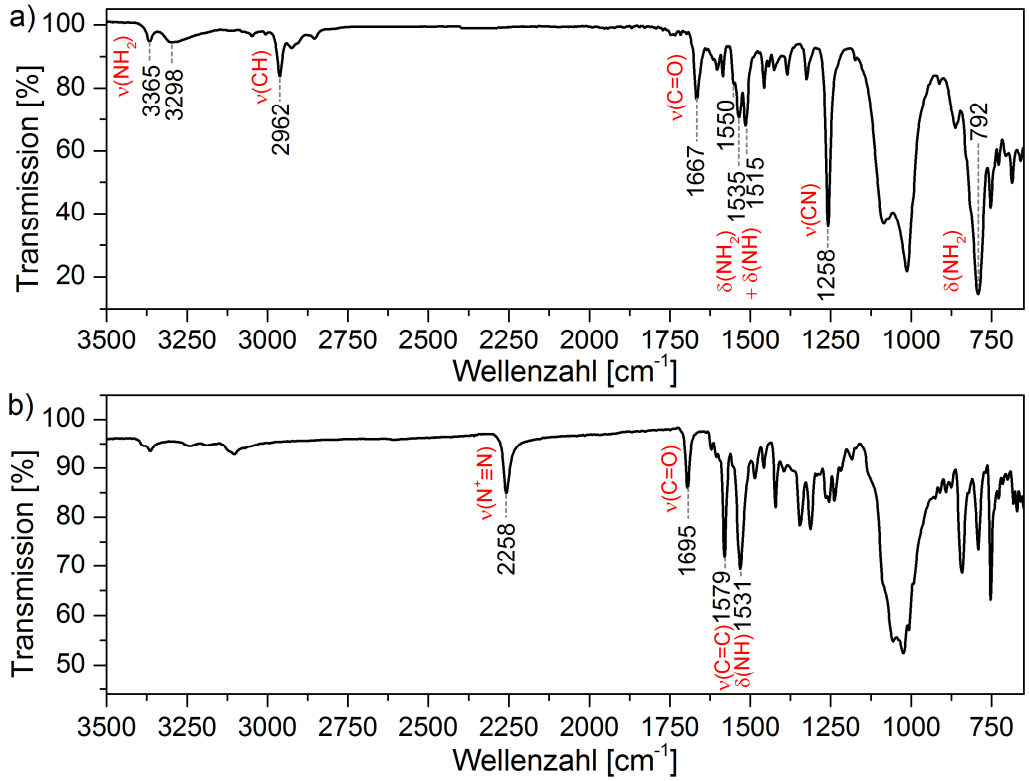


Abbildung 3.2: a) Feststoff-Infrarotspektrum von **28**; b) Feststoff-Infrarotspektrum von **27.**

Nach der erfolgreichen Synthese des Aryldiazoniumsalzes **27** wurde dieses auf Elektrodenoberflächen immobilisiert und spektro-elektrochemisch untersucht.

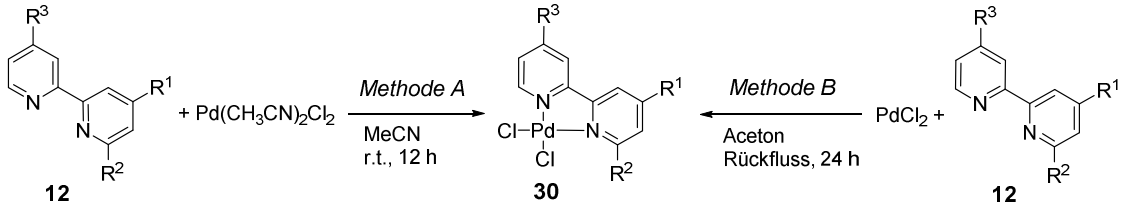
3.4 Synthese von Pd-Komplexen

Für die Darstellung von [Pd(II)(bpy)X_2]-Komplexen wurde das kommerziell erhältliche 2,2'-Bipyridin (**12h**) sowie die synthetisierten unsymmetrisch-substiuierten 2,2'-Bipyridine **12a-f** verwendet (Kapitel 3.2). Als einzähnige anionische Liganden wurden Chlorid, Acetat und Trifluoracetat ausgewählt.

3.4.1 Synthese von [Pd(II)(bpy)Cl_2]-Komplexen

Die Darstellung der [Pd(II)(bpy)Cl_2]-Komplexe **30** erfolgte durch zwei unterschiedliche Synthesemethoden. In Methode A wurden die 2,2'-Bipyridinderivate **12** mit $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ bei r.t. in Acetonitril umgesetzt. Diese milde Darstellung der Chloridokomplexe ergab für das unsubstituierte 2,2'-Bipyridin (**12h**) eine Ausbeute von 90% (**30a**). Für die unsymmetrisch-substituierten Bipyridine **12b** und **12c** wurden die entsprechenden Chloridokomplex **30b** und **30c** in reduzierten Ausbeuten von 71% und 42% isoliert (Schema 3.18). Ein Problem der

Synthese nach Methode A ist eine vom Substituenten abhängige Löslichkeit der Chloridokomplexe. Während 2,2'-Bipyridinpalladium(II)dichlorid (**30a**) bei der Umsetzung als feiner Feststoff aus der Reaktionslösung ausfiel, wies **30b** eine sehr gute Löslichkeit in Acetonitril auf. Eine Isolation des Pd-Komplexes **30b** konnte erst durch ein Entfernen der Reaktionslösung unter vermindertem Druck und anschließendem Ausfällen in EE/Hexan erreicht werden. Die Umsetzung von **12c** zu **30c** verlief in Acetonitril bei Raumtemperatur nur unvollständig ab (Schema 3.18). Aufgrund der Schwierigkeiten und Einbußen in der Ausbeute wurde für die Darstellung der Chloridokomplexe nach einer allgemein anwendbaren Synthesevorschrift gesucht. Abhilfe konnte die Vorschrift von Cadierno verschaffen.[126] In Aceton unter Rückfluss konnten die Pd-Komplexe **30d-f** in guten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt werden (Schema 3.18). Im ^{1}H-NMR weisen die Signale der Bipyridinliganden eine deutliche Tieffeldverschiebung infolge der Komplexierung von $PdCl_2$ auf. Im Vergleich zu dem freien Bipyridin **12f** sind die Protonen des Pd-Komplexes **30f** bis zu 0.5 ppm verschoben (Abbildung 3.3, Tabelle 3.2).



R^3	R^1	R^2	Methode		
H	H	H	A	**30a**	90%
CO_2Et	H	CF_3	A	**30b**	71%
CO_2Et	H	OMe	A	**30c**	42%
CO_2Et	OMe	H	B	**30d**	87%
CO_2Et	H	CH_3	B	**30e**	89%
CO_2Et	CH_3	H	B	**30f**	85%
CO_2Et	H	H	B	**30g**	94%
CO_2H	H	H	B	**30f**	85%

Schema 3.18: Methoden A und B zur Darstellung von [Pd(II)(bpy)Cl_2]-Komplexen (30).

Durch das Abdampfen einer konzentrierten Dichlormethanlösung des Pd-Komplexes **30e** konnten orangefarbige, sechseckige Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden. Ebenfalls konnten Einkristallle des Pd-Komplexes **30b** durch ein Überschichten einer konzentrierten Lösung des Pd-Komplexes **30b** in EE mit Hexan gezüchtet werden.

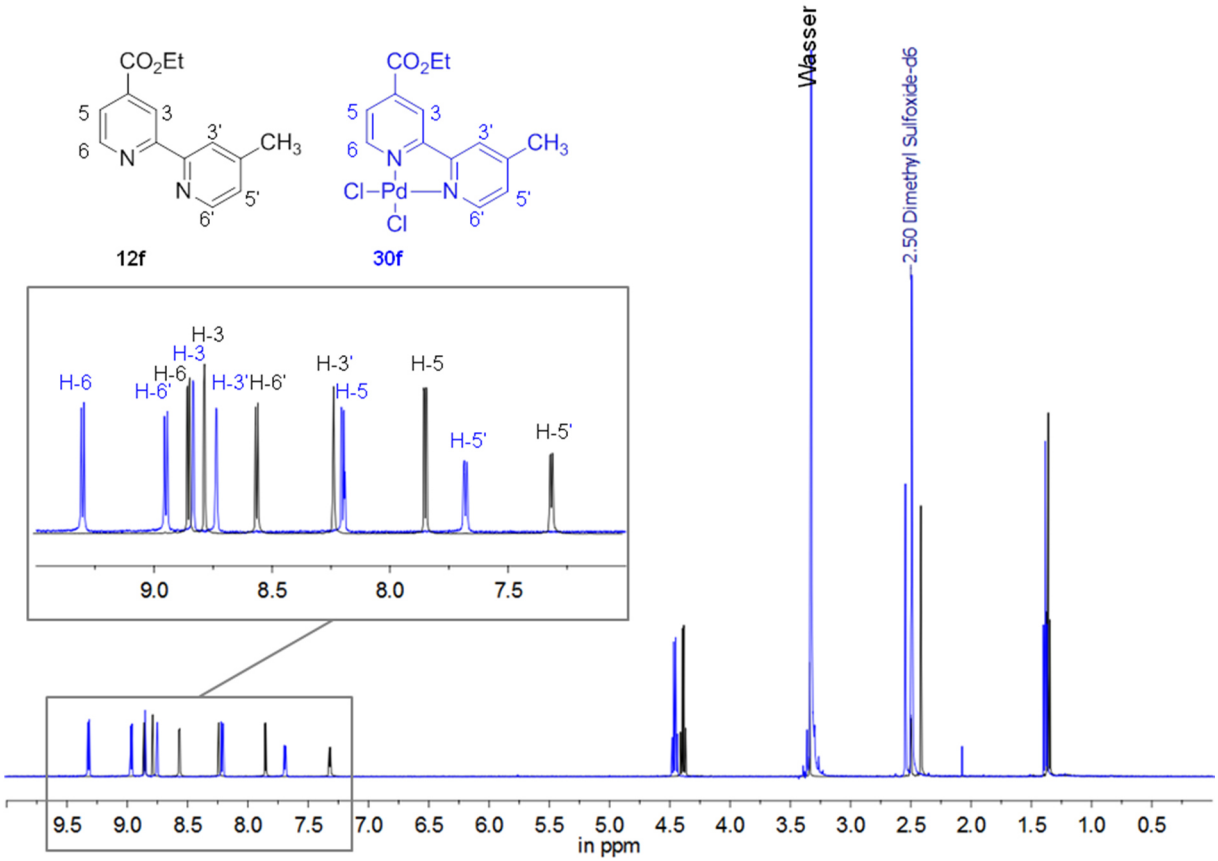


Abbildung 3.3: ^{1}H-NMR Spektrum des Pd-Komplexes **30f** und des freien Bipyridinliganden **12f** in DMSO-d_6.

Verbindung	H-3	H-5	H-6	H-3'	H-5'	H-6'
Ligand **12f**	8.79 (dd)	7.85 (dd)	8.86 (dd)	8.24 (m)	7.32 (ddd)	8.57 (dd)
Komplex **30f**	8.83 (d)	8.20 (dd)	9.30 (d)	8.74 (d)	7.68 (ddd)	8.95 (d)

Tabelle 3.2: ^{1}H-NMR Daten von **12f** und **30f** in DMSO-d_6 bei r.t.

Die Kristallstrukturen der Pd-Komplexe **30e** und **30b** weisen ähnliche Pd-N-Bindungslängen auf (Abbildung 3.4 und Abbildung 3.5). Dabei ist die jeweilige Pd-N2-Bindung mit 2.018 Å (Pd-Komplex **30e**) und 2.009 Å (Pd-Komplex **30b**) kürzer als die Pd-N1-Bindungen (für **30e**: 2.074 Å; und für **30b**: 2.061 Å). Die resultierenden N1-Pd-N2-Winkel sind mit 80.58° (**30e**) und mit 80.28° (**30b**) ähnlich. Das Palladiumatom weist eine annähernd quadratisch-planare Koordinationssphäre auf, der Bipyridinligand kippt aus dieser Ebene heraus. Die unterschiedlichen Pd-N-Bindungslängen sowie die Verkippung der Bipyridinliganden aus den Koordinationsebenen kann durch einen sterischen Einfluss des Substituenten in C6'-Position begründet werden.

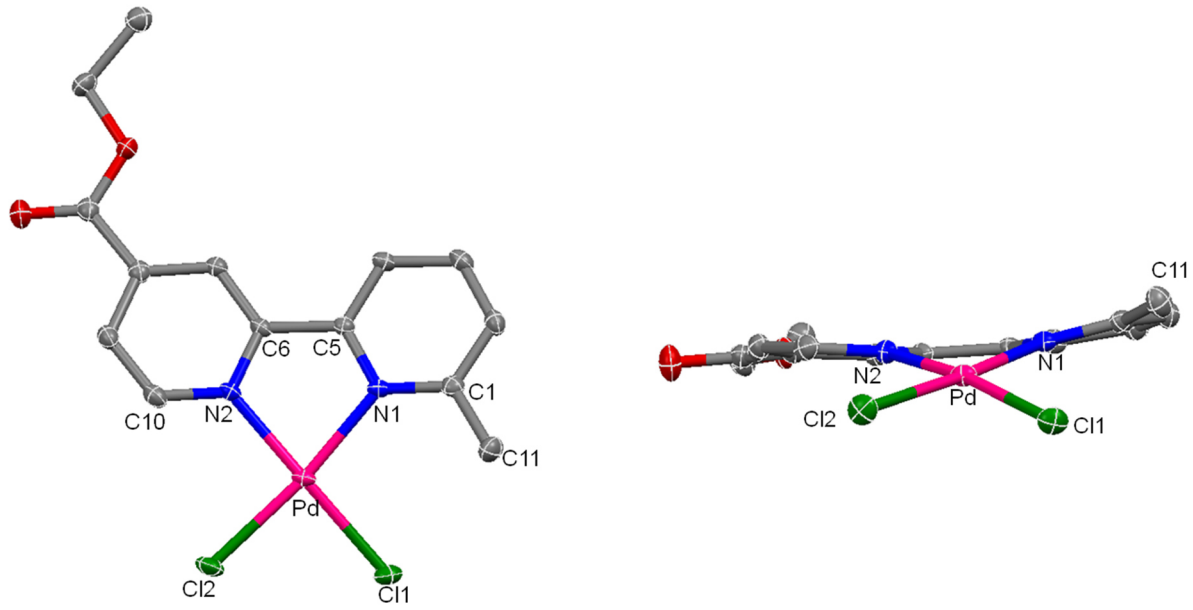


Abbildung 3.4: Kristallstruktur von **30e**. Ortep-Zeichnung bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurde übersichtshalber entfernt. Angaben von ausgewählten Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionsebenen [°] des Komplexes **30e**: Pd-Cl1 = 2.2886(5), Pd-Cl2 = 2.2898(6), Pd-N1 = 2.074(2), Pd-N2 = 2.018(1), C1-C11 = 1.495(3); Cl1-Pd-Cl2 = 88.12(2), Cl1-Pd-N1 = 98.76(5), Cl2-Pd-N2 = 92.51(5), N1-Pd-N2 = 80.58(7); Cl1-Pd-N1-C1 = –23.2(2), Cl2-Pd-N2-C10 = 9.3(2), Cl1-Pd-N1-C5 = 151.3(1), Cl2-Pd-N2-C6 = –159.6(1), N1-C5-C6-N2 = 0.1(2), C11-C1-N1-Pd = –15.0(3).

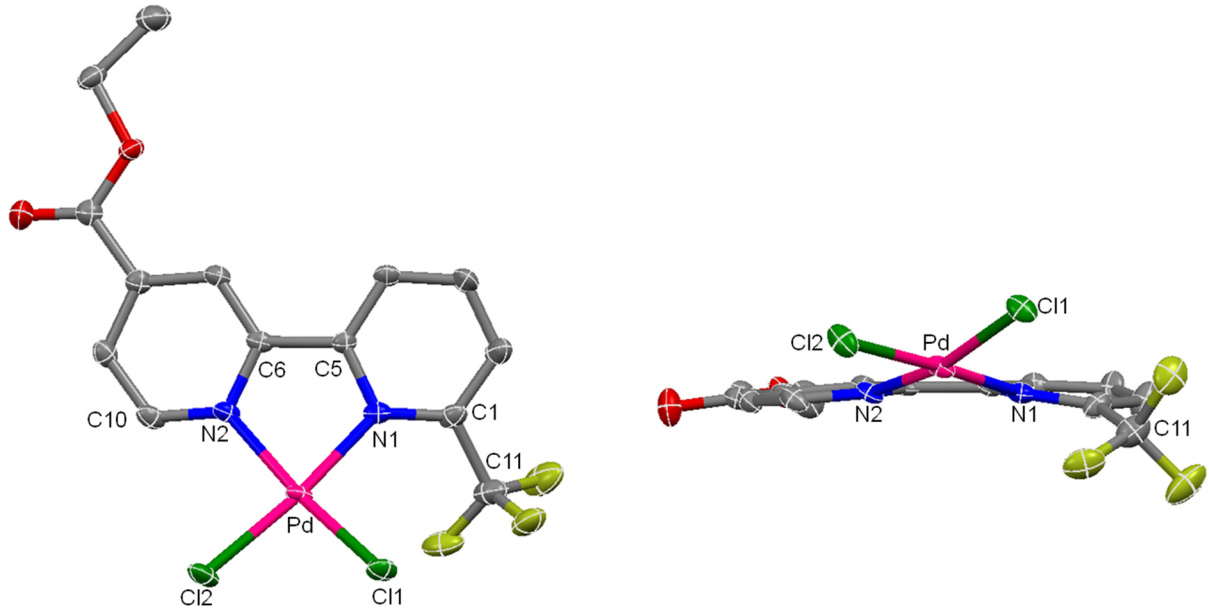
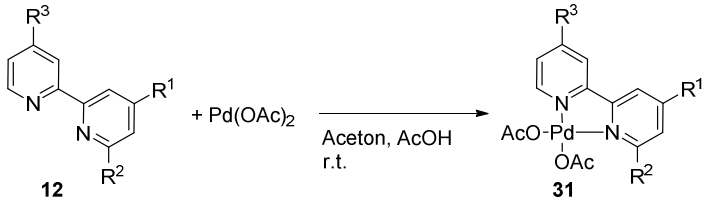


Abbildung 3.5: Kristallstruktur von **30b**. Ortep-Zeichnung bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurde übersichtshalber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionsebenen [°] des Komplexes **30b**: Pd-Cl1 = 2.259(5), Pd-Cl2 = 2.259(4), Pd-N1 = 2.061(4); Pd-N2 = 2.009(4), C1-C11 = 1.508(5); Cl1-Pd-Cl2 = 88.79(3), Cl1-Pd-N1 = 97.31(6), Cl2-Pd-N2 = 93.40(6), N1-Pd-N2 = 80.29(8); Cl1-Pd-N1-C1 = 26.1(2), Cl2-Pd-N2-C10 = –7.6(2), Cl1-Pd-N1-C5 = –144.7(2), Cl2-Pd-N2-C6 = 158.9(2), N1-C5-C6-N2 = 0.6(3), C11-C1-N1-Pd = 24.6(4).

3.4.2 Synthese von [Pd(II)(bpy)(OAc)$_2$]- und [Pd(II)(bpy)(CO_2CF_3)$_2$]-Komplexen

Analog zu den Dichloridokomplexen sollten [Pd(II)(bpy)(OAc)$_2$]-Komplexe dargestellt werden. In Anlehnung an einer Literaturvorschrift von Milani wurde 2,2'-Bipyridin (**12h**) sowie Ethyl-[2,2'-bipyridin]-4-carboxylat (**12a**) zu den entsprechenden Diacetatokomplexen **31a** und **31b** in sehr guten Ausbeute umgesetzt (Schema 3.19).[127] Aufgrund von Löslichkeitsproblem von Ethyl-4'-methoxy-[2,2'-bipyridin]-4-carboxylat (**12d**) wurde die Synthese für die Darstellung des Pd-Komplexes **31c** modifiziert. Hierfür wurde zunächste das substituierte Bipyridin **11d** in Chloroform gelöst und filtriert. Anschließend wurde Pd(OAc)$_2$ als Feststoff zu der Reaktionslösung zugefügt. Das Fällen des Komplexes **31c** wurde durch ein Überschichten der Reaktionslösung mit Hexan erreicht. Bei der Umsetzung von Ethyl-6'-(trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridin]-4-carboxylat (**12b**) mit Pd(OAc)$_2$ entsprechend der Literaturvorschrift konnte zwar ein gelber Feststoff isoliert werden, jedoch ließen die aufgenommenen ^{1}H- und ^{19}F-NMR Spektren auf eine nicht vollständige Umsetzung, auf eine teilweise Zersetzung sowie partielle Dissoziation des Komplexes **31d** in Lösung schließen. Als Grund hierfür ist vor allem der sterische Effekt, welcher durch den CF_3-Substituenten in C6'-Position resultiert, zu nennen. Der CF_3-Substituent kann eine Komplexierung von Pd(OAc)$_2$ erschweren sowie das von Milani postulierte Dissoziationsgleichgewicht von Komplexen mit den allgemeinen Zusammensetzungen [Pd(II)(L-L)(OAc)$_2$] und [Pd(II)(L-L)(CO_2CF_3)$_2$] zugunsten der kationischen Spezies verschieben (Schema 3.21).



R^3	R^1	R^2		
H	H	H	**31a**	95%
CO_2Et	H	H	**31b**	quant.
CO_2Et	OMe	H	**31c**[a]	61%
CO_2Et	H	CF_3	**31d**	–

Schema 3.19: Synthese von [Pd(II)(bpy)(OAc)$_2$]-Komplexen; [a] Reaktion wurde in $CHCl_3$ durchgeführt.

Im ^{1}H-NMR weisen die Wasserstoffatome H6 und H6', welche benachbart zu den Pyridinatomen liegen, infolge der Komplexierung von Pd(OAc)$_2$ eine Hochfeldverschiebung von ca. 0.5 ppm auf. Die restlichen Protonen weisen hingegen eine Tieffeldverschiebung auf (Abbildung 3.6 und Tabelle 3.3). Ein vergleichbares Verschiebungsmuster wurde für [Pd(II)(2,2'-bipyridin)(OAc)$_2$] in $CDCl_3$ sowie in DMSO-d_6 beschrieben.[127]

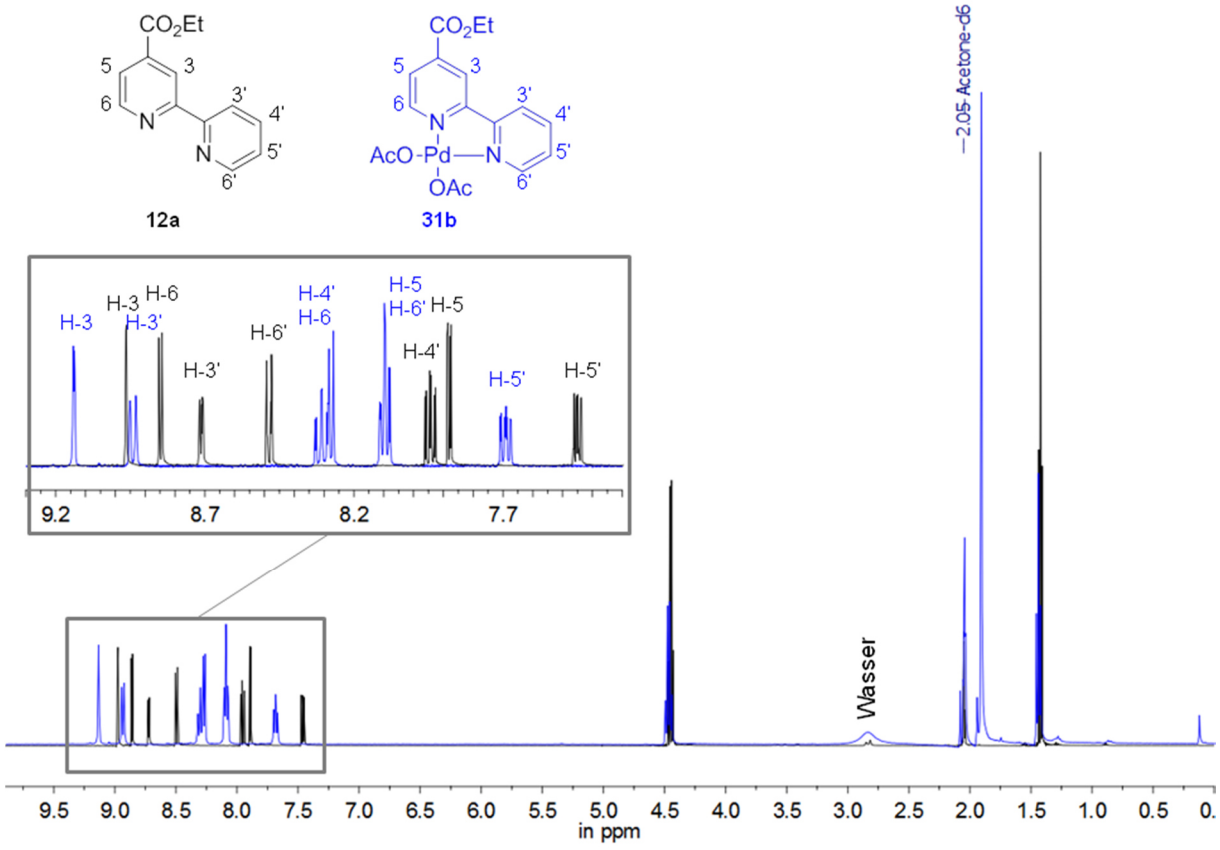


Abbildung 3.6: ^{1}H-NMR Spektrum des Komplexes **31b** und des freien Bipyridins **12a** in Aceton-d_6.

Verbindung	H-3	H-5	H-6	H-3’	H-4’	H-5’	H-6’
Ligand **12a**	8.96 (dd)	7.88 (dd)	8.85 (dd)	8.71 (ddd)	7.95 (m)	7.45 (ddd)	8.48 (dt)
Komplex **31b**	9.14 (dd)	8.09* (m)	8.28* (dd)	8.94 (d)	8.33* (m)	7.69 (ddd)	8.11* (d)

Tabelle 3.3: ^{1}H-NMR Daten von **12a** und **31b** in Aceton-d_6 bei r.t.; *Signale überlappen.

Durch ein Überschichten mit Hexan einer konzentrierten Lösung des Pd-Komplexes **31c** in Chloroform konnten Kristalle erhalten werden. Eine anschließende Untersuchung der Kristalle mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse wies jedoch einen zu hohen Fehlerwert auf. Dennoch belegt die erhaltene Kristallstruktur die Konnektivität des Pd-Komplexes **31c** (Abbildung 3.7). Die Acetatliganden weisen eine einzähnige Koordination an das Metallzentrum auf. Der Bipyridinligand liegt in einer Ebene mit dem Palladiumatom während die Acetatliganden aus der Ebene herausragen. Die Geometrie von **31c** ähnelt der beschriebenen Kristallstruktur von [Pd(II)(2,2’-bipyridin)$(OAc)_2$].[128] Aufgrund der Abweichung des zulässigen Fehlerwertes wurde die Kristallstruktur in der „Stick und Ball“-Darstellung abgebildet. Bindungslängen sowie Winkelangaben unterliegen einer zu hohen Ungenauigkeit und wurden deshalb nicht angegeben.

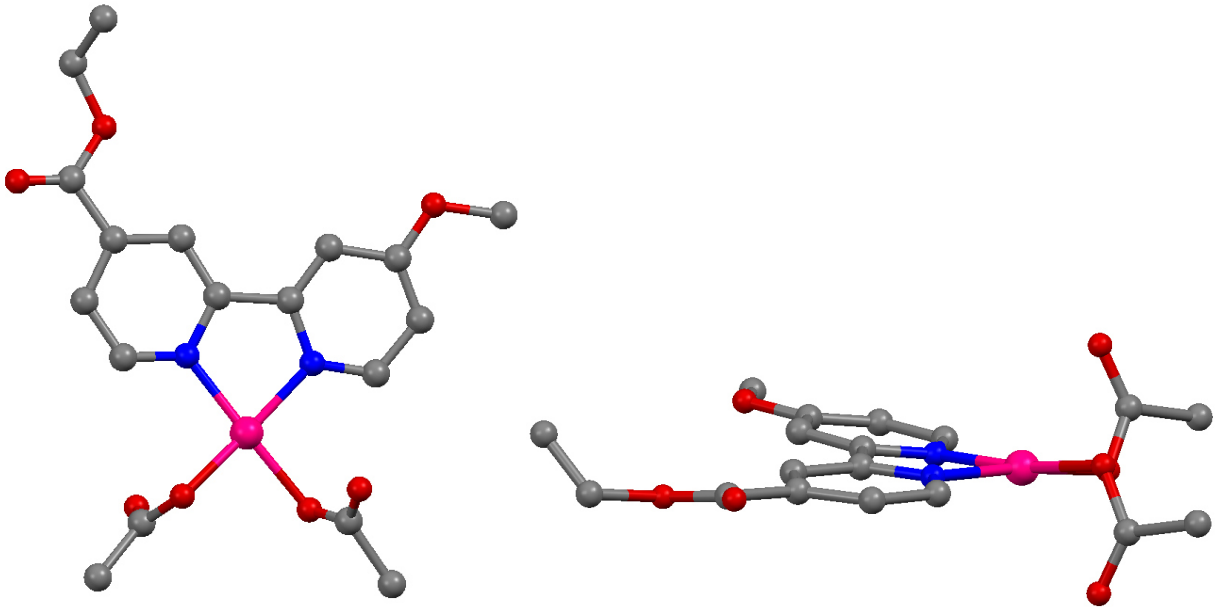
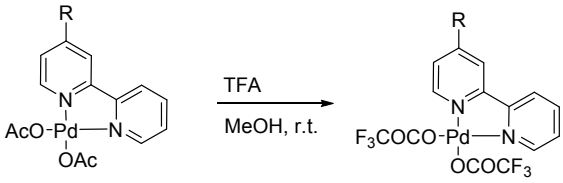


Abbildung 3.7: Kristallstruktur des Komplexes **31c** in der "Stick und Ball"-Darstellung. Palladium (pink), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau), Sauerstoff (rot). Die Wasserstoffatome wurden übersichtshalber entfernt.

Ausgehend von den [Pd(II)(bpy)$(OAc)_2$]-Komplexen **31a-b** konnte in einem weiteren Syntheseschritt die [Pd(II)(bpy)$(CO_2CF_3)_2$]-Komplexe **32** dargestellt werden. Dafür wurden die Pd-Vorläufer **31** in trockenem Methanol gelöst und mit einem Überschuss an konzentrierter Trifluoressigsäure versetzt. Infolge einer Ligandenaustauschreaktion fielen die Trifluoracetatokomplexe **32** als feiner Niederschlag aus. Nach Filtration wurden die Trifluoracetatokomplexe **32a** und **32b** in guten Ausbeuten erhalten (Schema 3.20).



R		
H	**32a**	86%
CO_2Et	**32b**	83%

Schema 3.20: Synthese von **32a** und **32b**.

Übereinstimmend mit der Literatur weisen die dargestellten Trifluoracetatokomplexe **32** im ^{1}H-NMR verbreiterte Signale mit undefinierten Bandenstrukturen auf. Die ^{19}F-NMR Spektren hingegen weisen ein scharfes Signal bei –73.3 ppm für **32a** und **32b** auf und bestätigen den Ligandenaustausch.[115,117] Abermals lassen sich die verbreiterten Signale durch das Dissoziationsgleichgewicht begründen. Infolge der schwachen σ-Donor-Eigenschaften der Trifluoracetatliganden liegen die Komplexe vermehrt in der dissoziierten Spezies vor.

$$[Pd(L\text{-}L)(CX_3CO_2)_2]_{solvatisiert} \underset{+\,CX_3CO_2^-}{\overset{-\,CX_3CO_2^-}{\rightleftharpoons}} [Pd(L\text{-}L)(CX_3CO_2)]^+ \text{ bzw. } [Pd(L\text{-}L)(CX_3CO_2)(solv.)]^+$$

mit X = H, F;
L-L= Derivate von 1,10'-Phenatrolin, 2,2'-Bipyridin

Schema 3.21: Dissoziationsgleichgewicht nach Milani.[127]

Weiterhin wurden die Strukturen der Diacetato- und Trifluoracetatokomplexe **31a-b** und **32a-b** durch IR-Spektroskopie untersucht. Für [Pd(II)(2,2'-bipyridin)$(OAc)_2$] (**31a**) und [Pd(II)(2,2'-bipyridin)$(CF_3CO_2)_2$] (**32a**) wurden folgende Werte für die symmetrische ($\nu_{sym}(CO_2)$) und unsymmetrische Carbonylstreckschwingung ($\nu_{unsym}(CO_2)$) der einzähnigen Acetat- bzw. Trifluoracetatliganden beschrieben:[127,130]

[Pd(II)(2,2'-bipyridin)$(OAc)_2$]: $\nu_{unsym}(CO_2)$: 1625 cm^{-1}; $\nu_{sym}(CO_2)$: 1377 cm^{-1}; $\Delta\nu$: 248 cm^{-1};

[Pd(II)(2,2'-bipyridin)$(CF_3CO_2)_2$]: $\nu_{unsym}(CO_2)$: 1710 cm^{-1}; $\nu_{sym}(CO_2)$: 1405 cm^{-1}; $\Delta\nu$: 305 cm^{-1}.

Charakteristisch für einzähnige Acetat- und Trifluoracetatliganden ist eine Differenz der unsymmetrischen und symmetrischen Carbonylstreckschwingung von über 200 bzw. 260 cm^{-1}.

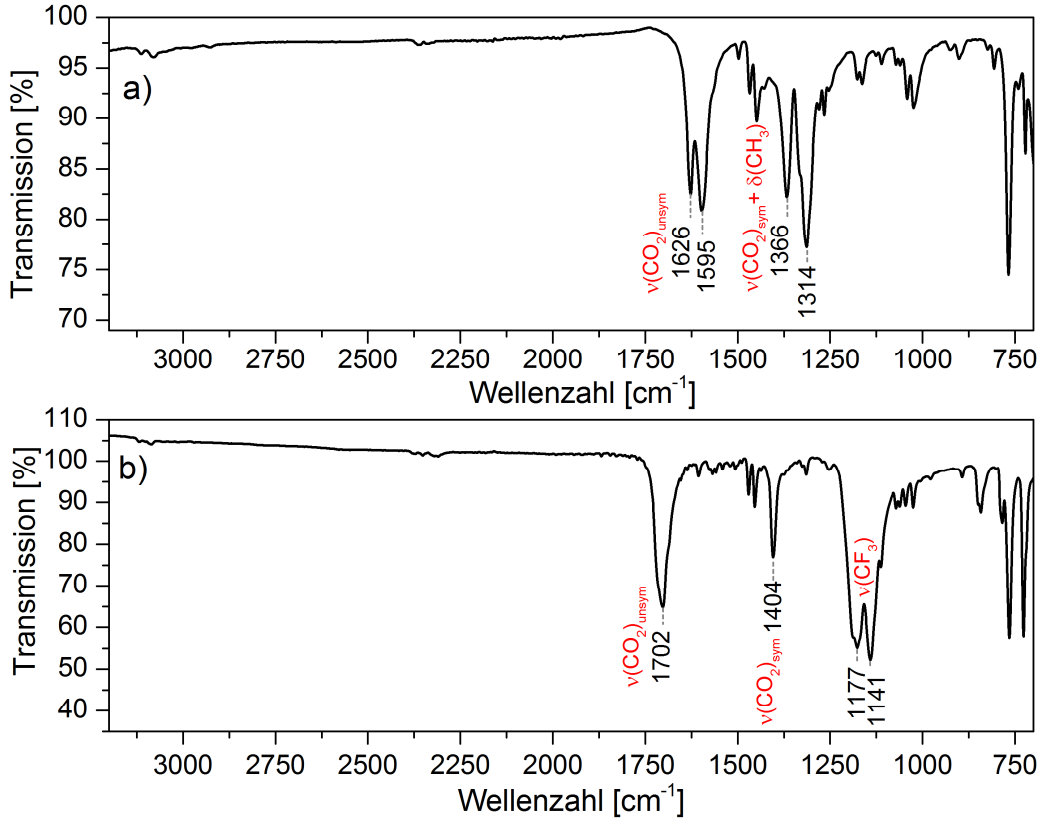


Abbildung 3.8: Feststoff-IR-Spektren von a) **31a** und b) **32a**.

Die Feststoff-IR-Spektren stimmen gut mit den Literaturdaten überein (Abbildung 3.8). Für den Diacetatokomplex **31a** ist eine Aufspaltung der $\nu_{unsym}(CO_2)$ bei 1626 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} infolge einer Kupplung der Übergangsdipolmomente zu beobachten. Im Bereich der symmetrischen Carbonylstreckschwingung treten zwei starke Banden auf. Diese können der $\nu_{sym}(CO_2)$ sowie der $\delta(CH_3)$ Schwingung zugeordnet werden. Das IR-Spektrum von **32a** weist eine breite Bande bei 1702 cm^{-1} ($\nu_{unsym}(CO_2)$), eine scharfe Bande bei 1404 cm^{-1} ($\nu_{sym}(CO_2)$) und charakteristische Banden um 1150 cm^{-1} für die CF_3 Streckschwingungen auf (Abbildung 3.8b). Die Differenz zwischen der asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingung beträgt 298 cm^{-1}.

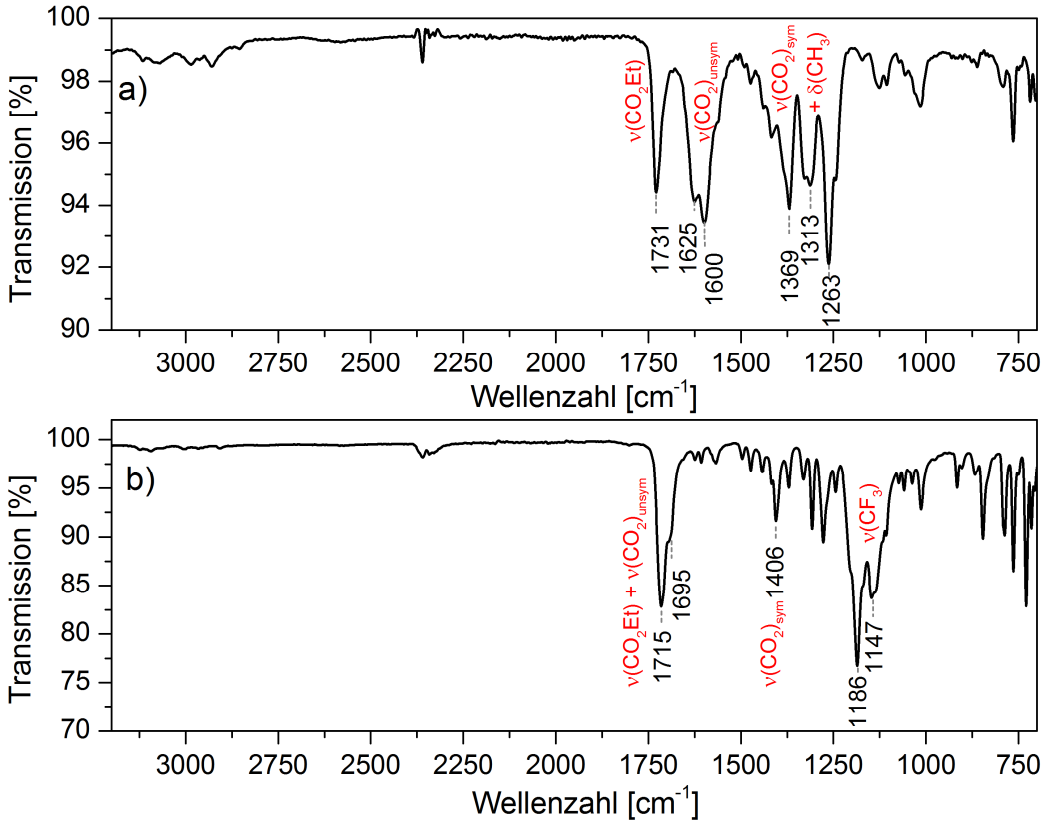


Abbildung 3.9: Feststoff-IR-Spektren von a) **31b** und b) **32b**

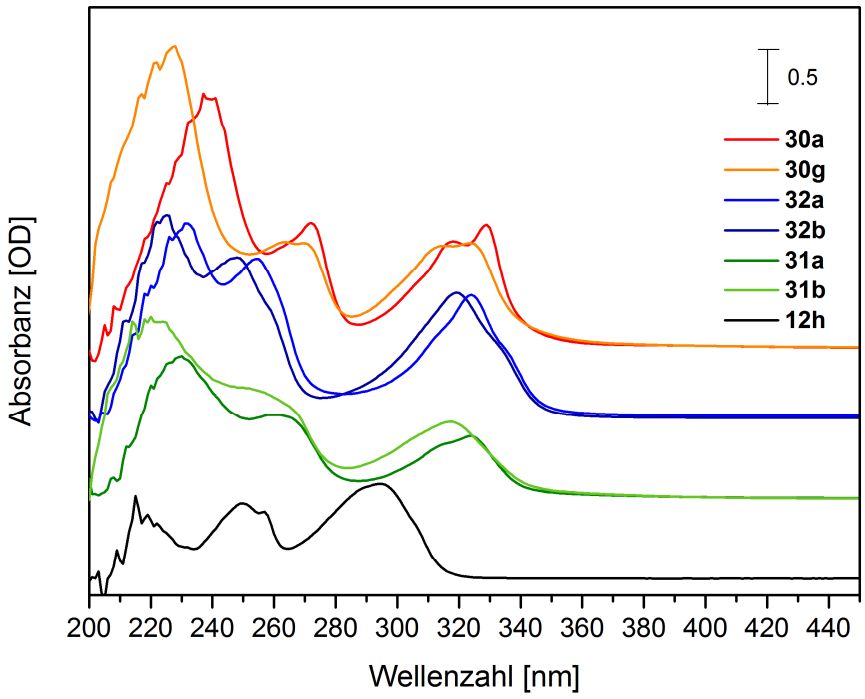
Die IR-Spektren der Komplexe **31b** und **32b** sind vergleichbar zu den Absorptionsbanden der unsubstituierten Pd-Komplexe **31a** und **32b** (Abbildung 3.9). Zusätzlich zu den charakteristischen Banden der anionischen Liganden ist die Carbonylstreckschwingung des 4-CO_2Et-Substituenten zu beobachten. Im unkomplexierten Zustand ist diese Carbonylstreckschwingung bei 1715 cm^{-1} zu beobachten. Im IR-Spektrum des Komplexes **31b** ist diese um einige Wellezahlen verschoben (Abbildung 3.9a). Im Absorptionsspektrum des Komplexes **32b** überlappt die Bande des Ethylesters mit der Bande der asymmetrischen Carbonylschwingung des Trifluoracetatliganden (Abbildung 3.9b). Sowohl für die unsubstituierten Pd-Komplexe **31a** und **32a** als auch für die estersubstituierten Pd-Komplexe

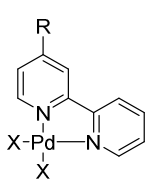
31b und **32b** weisen die Spektren der Trifluoracetatokomplexe eine höhere Intensität der IR-Banden auf.

Nach der Darstellung der Pd-Komplexe **30**, **31** und **32** wurden diese auf ihre optischen Eigenschaften untersucht.

3.4.3 UV-Vis-Spektroskopie

Die optischen Eigenschaften der dargestellten [Pd(II)(bpy)X_2]-Komplexe **30**, **31** und **32** wurden mit Hilfe von UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Dabei wurden der Einfluss des Substitutionsmusters der unsymmetrisch-substituierten Bipyridine sowie der Einfluss der einzähnigen, anionischen Liganden untersucht. Weiterhin wurde das UV-Vis-Spektrum von 2,2'-Bipyridin aufgenommen.



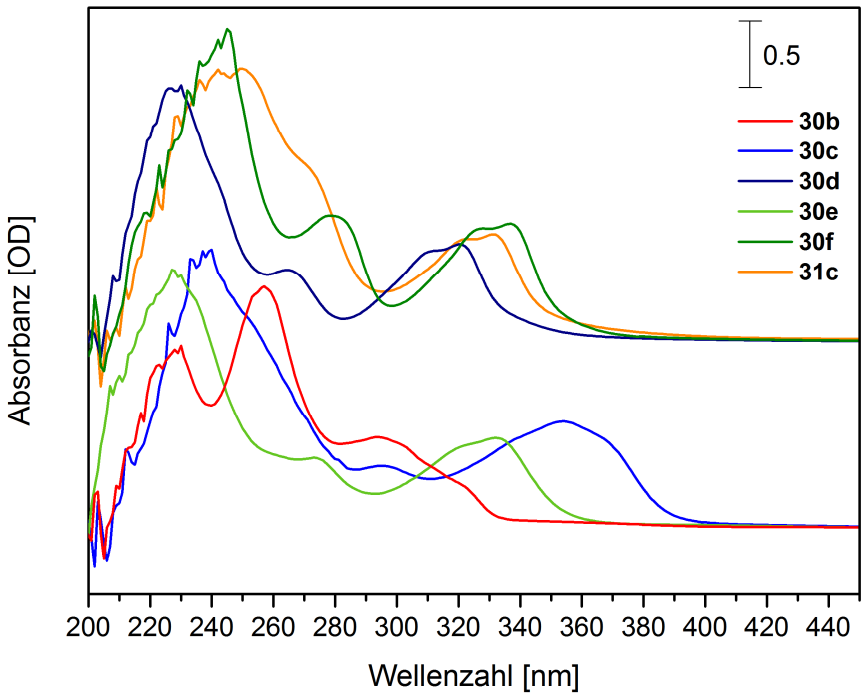


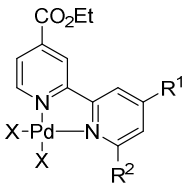
	R	X
30a	H	Cl
30g	CO_2Et	Cl
31a	H	OAc
31b	CO_2Et	OAc
32a	H	CO_2CF_3
32b	CO_2Et	CO_2CF_3

Abbildung 3.10: UV-Vis-Spektren der unsubstituierten Pd-Komplexe **30a**, **31a** und **32a** und der 4-CO_2Et-substituierten Pd-Komplexe **30g**, **31b** und **32b** bei r.t. in MeCN.

Das UV-Vis-Spektrum von 2,2'-Bipyridin (**12h**) weist zwei Banden auf: eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei 295 nm, die auf eine Anregung eines Elektrons des freien

Elektronenpaars am Stickstoffatom in ein antibindendes π*-Molekülorbital zurückgeführt werden kann. Solche n-π* Übergänge sind für Verbindungen charakteristisch, welche Doppelbindungen mit zumindest einem Heteroatom enthalten.[131] Das zweite Absorptionsmaximum ist bei 250 nm mit einer Schulter bei 257 nm zu beobachten und kann π-π*-Übergange des aromatischen Systems zugeordnet werden (Abbildung 3.10).[132],[133]





	R^1	R^2	X
30b	H	CF_3	Cl
30c	H	OMe	Cl
30d	OMe	H	Cl
30e	H	CH_3	Cl
30f	CH_3	H	Cl
31c	OMe	H	OAc

Abbildung 3.11: UV-Vis-Spektren der substituierten Pd-Komplexe **30b-f** und **31c** bei r.t. in MeCN.

Die unsubstituierten Pd-Komplexe **30a**, **31a** und **32a** sowie die 4-CO_2Et-substituierten Pd-Komplexe **30g**, **31b** und **32b** weisen Absorptionsbanden für die π-π*-Übergange der Bipyridinliganden zwischen 210 nm und 280 nm auf. Auffallend ist eine intensiv ausgeprägte Bandenstruktur um 220-230 nm der Dichloridokomplexe **30a** und **30g**. Die hohe Intensität der Absorption kann durch eine von Chloridliganden bewirkte Verringerung der Energiedifferenz zwischen den HOMO und LUMO Orbitalen begründet werden. Des Weiteren ist ein Einfluss der 4-CO_2Et-Substituenten auf die Bandenstruktur erkennbar. Im Vergleich zu den unsubstituierten Komplexen bewirkt die elektronenziehende Gruppe eine Blauverschiebung der Absorptionsbanden. Erwartungsgemäß treten in den UV-Vis-Spektren der komplexierten

Bipyridine keine n-π*-Absorptionsbanden auf. Die neu auftretenden Banden zwischen 300 nm und 340 nm können metallzentrierten d-d-Übergängen zugeordnet werden (Abbildung 3.10).[134] Die Komplexe **30c** und **31c** weisen anstelle von zwei π-π*-Absorptionsbanden ein verbreitertes unsymmetrisches Signal zwischen 215 und 290 nm auf. Für **30d** und **30e** ist jeweils eine starke π-π*-Absorption bei 225 nm mit einer schwachen Bande zwischen 260-275 nm erkennbar. Das UV-Vis-Spektrum von **31c** weist ein breites Signal mit einer Schulter für die π-π*-Bipyridinübergänge auf. Für **30b** sind die Intensitäten der π-π*-Banden umgedreht. Hier ist die Bande bei 257 nm deutlich intensiver als die Absorption bei 230 nm. Weiterhin weisen die zweifach substituierten Pd-Komplexe **30b** und **30c** deutliche Unterschiede in der Bandenstruktur der d-d Übergänge zwischen 300 nm und 340 nm auf. Der sterisch-anspruchsvolle CF_3-Substituent in der C6'-Position bewirkt eine Blauverschiebung des d-d Übergangs, für den Pd-Komplex **30c** veranlasst der +M-Effekt des OMe-Substituenten eine Rotverschiebung der Absorptionsbande (Abbildung 3.11 und Tabelle 3.4). MLCT-Absorptionsbanden (Metall-Ligand Ladungstransfer; engl*.: Metal-to-ligand charge-transfer*), welche um 450 nm auftreten, wurden bei keinem der Pd-Komplexe beobachtet. Aufgrund von Löslichkeitsproblemen wurde das UV-Vis-Spektrum von **30h** in DMSO aufgenommen.

Eintrag	Verbindung	λ_{max} nm ($\varepsilon \cdot 10^{-3} \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$)			
1	**12h**	250 (13.4 ± 0.3)	255 (sh)	295 (16.9 ± 0.3)	-
2	**30a**	238 (150.0 ± 1.5)	272 (21.5 ± 0.6)	317 (17.5 ± 0.7)	328 (20.9 ± 0.6)
3	**30b**	226 (25.0 ± 1.7)	257 (35.1 ± 1.1).	293 (13.1 ± 0.5)	317 (sh)
4	**30c**	236 (46.0 ± 0.7)	295 (sh)	353 (15.8 ± 0.5)	-
5	**30d**	228 (39.0 ± 1.0)	264 (12.0 ± 0.5)	308 (sh)	321 (14.7 ± 0.6)
6	**30e**	226 (36.8 ±0.9)	274 (sh)	320 (sh)	333 (13.9 ± 0.2)
7	**30f**	242 (48.6 ± 0.7)	278 (19.6 ± 0.5)	326 (sh)	337 (18.4 ± 0.3)
8	**30g**	230 (43.5 ± 1.1)	262 (19.9 ± 0.1)	312 (sh)	323 (19.8 ± 0.6)
9	**30h**[a]	275 (18.4 ± 0.1)	335 (14.6 ± 0.3)	-	-
10	**31a**	230 (26.3 ± 0.5)	260 (14.4 ± 0.3)	314(sh)	323 (10.5 ± 0.4)
11	**31b**	221 (26.6 ± 0.9)	253 (sh)	316 (12. 7 ± 0.9)	-
12	**31c**	244 (37.9 ± 1.0)	273 (sh)	321 (sh)	331 (15.5 ± 0.4)
13	**32a**	232 (35.6 ± 0.5)	254 (23.5 ± 0.7)	323 (20.4 ± 0.5)	-
14	**32b**	224 (22.1 ± 0.7)	247 (15.6 ± 1.1)	319 (13. 6 ± 0.9)	-

Tabelle 3.4: Absorptionsbanden und Extinktionskoeffizienten der Pd-Komplexe **30**, **31** und **32** in MeCN bei r.t.; die Extinktionskoeffizienten ε wurden aus den Absorptionsspektren von drei unterschiedlichen Konzentrationen bestimmt. [a] Messung wurde in DMSO aufgenommen.

3.5 Weitere Funktionalisierung von Bipyridincarbonsäuren

Für ein Kooperationsprojekt mit der AG Hirsch aus Groningen in den Niederlanden wurde für den Aufbau einer dynamischen kombinatorischen Bibliothek (DCL; engl.: *dynamic combinatorial libraries*) die dargestellten Bipyridincarbonsäuren **13a** und **13f** mit unterschiedlichen Aminen zu den entsprechenden Amiden umgesetzt. Nach Komplexierung mit Eisen(II)chlorid dienen die Trisbipyridinkomplexe sowie die freien Liganden der Entwicklung einer DCL.[135,136] Die Synthese der Verbindungen **33** wurde unter meiner Aufsicht von meinen Bachelorstudenten K. Li und T. Brückner durchgeführt. Experimente zur Anreicherung wurden in den Laboren der AG Hirsch durchgeführt und werden in dieser Arbeit nicht weiter beschrieben.

Pionierarbeiten auf dem Gebiet der dynamischen kombinatorischen Chemie (DCC; engl.: *dynamic combinatorial chemistry*) erfolgten von den Arbeitsgruppen um Sanders und Lehn in den neunziger Jahren und machten DCLs zu einem Schlüsselinstrument in chemischen und biologischen Aspekten, besonders in der Arzneimittelforschung.[137–139] Im Unterschied zu der herkömmlichen kombinatorischen Chemie, die auf der Synthese von kinetisch-stabilen Bauteilen basiert, nutzt das Konzept der DCLs reversible Bindungen für den Aufbau einer Zufallsbibliothek unter thermodynamischer Kontrolle. Dabei stehen die Komponenten in ständiger Wechselwirkung zueinander und können nach der Zugabe eines Zielmoleküls zugunsten der am besten geeigneten Rezeptoren äquilibrieren. Nach dem Prinzip von Le Chatelier wird die Verteilung der Bausteine auf äußere Reize angepasst. DCL können je nach Aufbau eine beliebige Komplexität annehmen.[137,140–142]

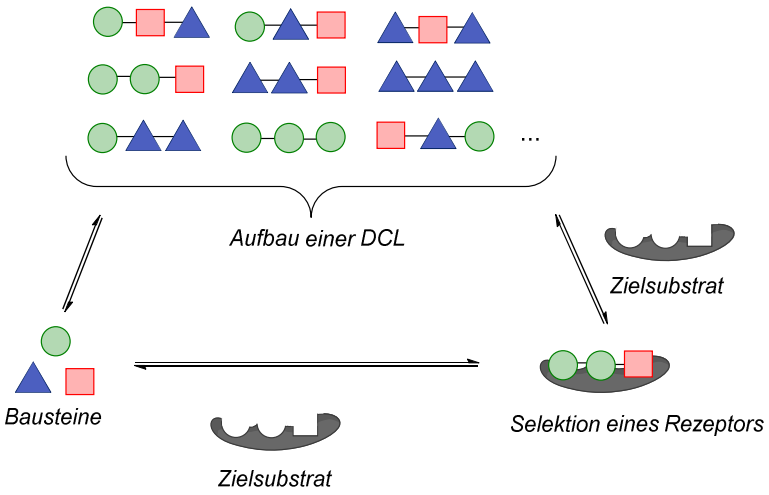
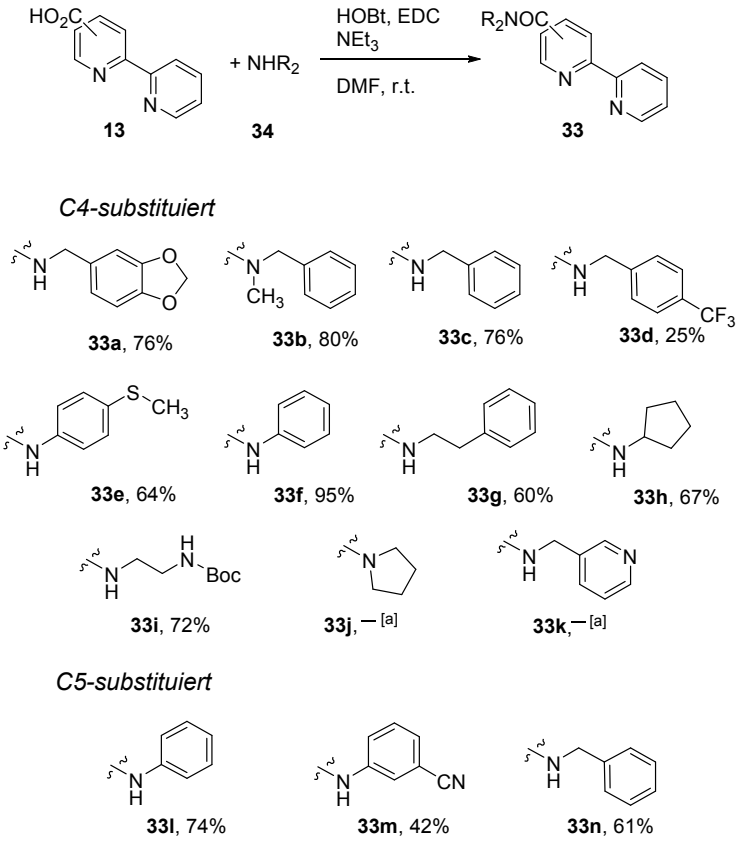


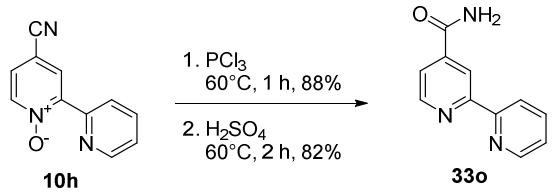
Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer DCL mit verschiedenartigen Bausteinen mit gleicher Anordnung.

Für die Knüpfung von Amidbindungen zwischen den Bipyridincarbonsäuren **13a** und **13f** mit unterschiedlichen Aminen **34** wurden die Carbodiimidmethode verwendet.



Schema 3.22: Synthese von funktionalisierten Amiden **33** ausgehend von [2,2'-Bipyridin]-4-carbonsäure (**13a**) und ausgehend von [2,2'-Bipyridin]-5-carbonsäure (**13f**); [a] Amidprodukt konnte auch nicht über die *in-situ*-Bildung des Säurechlorids dargestellt werden.

Nach wässriger Aufarbeitung konnten die Amide **33a-i** und **33l-n** (Schema 3.22) in guter bis moderater Ausbeute erhalten werden. Lediglich *N*-(4-(Trifluoromethyl)benzyl)-[2,2'-bipyridin]-4-carboxamid (**33d**) wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer deutlich verringerten Ausbeute von 25% isoliert. Eine Umsetzung von **13a** mit Pyrrolidin (**34j**) sowie mit Pyridin-3-ylmethanamin (**34k**) ergab bei der Verwendung der Carbodiimidmethode oder über eine *in-situ*-Bildung der entsprechenden Säurechloride, nur stark verunreinigte Rohprodukte. Eine Isolierung blieb erfolglos.



Schema 3.23: Synthesesequenz zur Darstellung von **33o** ausgehend von 4-Cyanobipyridin *N*-oxid (**10h**).

Das Carboxamid **33o** wurde ausgehen von 4-Cyanobipyridin *N*-oxid **10h** über eine zweistufige Synthese in einer Gesamtausbeute von 72% dargestellt. Die Reduktion des *N*-Oxides **10h** zu dem entsprechenden Bipyridin **12i** erfolgte durch die Verwendung von Phosphortrichlorid bei 60°C. Anschließend wurde das Nitril **12i** mit konzentrierter Schwefelsäure zu dem Carboxamid **33o** umgesetzt (Schema 3.23).

4 Immobilisierung von Übergangsmetallkomplexen

Die Immobilisierung der Adsorbatmoleküle und die Charakterisierung der funktionalisierten Oberflächen erfolgte in Lösung unter der Verwendung von oberflächenverstärkter Infrarotabsorptions-Spektroskopie (SEIRA; engl.: *surface-enhanced infrared absorption*). Im SEIRA-Setup agiert der nanostrukturierte Goldfilm als IR-Signalverstärker und kann zusätzlich als Arbeitselektrode in einer elektrochemischen Zelle dienen. Dieser kombinierte Aufbau ermöglicht die zeitgleiche Analyse von strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften. In den folgenden Kapiteln werden Grundlagen der Schwingungsspektroskopie sowie das Messprinzip der SEIRA-Spektroskopie erläutert.

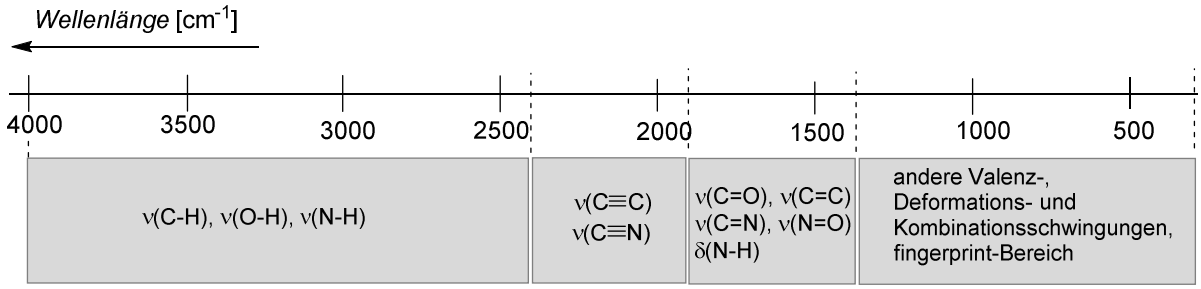
4.1 Physikalische Grundlagen der Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie beruht auf Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie welche Übergänge zwischen den Schwingungsniveaus der Moleküle bewirken. Im Falle der IR-Spektroskopie resultiert die Anregung der Übergänge durch eine resonante Absorption der IR-Strahlung.

Für eine Beschreibung der molekularen Schwingungsvorgänge kann das Modell des harmonischen Oszillators verwendet werden. Hierbei werden die Atome eines zweiatomigen Moleküls als Punktmassen, die durch eine elastische Feder verbunden sind, betrachtet. Bei einer Veränderung des Gleichgewichtsabstands ist, entsprechend dem Hookeschen Federgesetz, die rücktreibende Kraft proportional zur Auslenkung. In diesem Modell entspricht die Federkonstante f der Bindungsstärke zwischen den Atomen. Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ einer ungedämpften harmonischen Schwingung kann als Funktion der Federkonstante und der reduzierten Masse μ beschrieben werden (Gleichung 4.1).

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{f}{\mu}} \qquad \text{Gl. 4.1}$$

Diese Beziehung veranschaulicht deutlich, dass die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ einer Schwingung mit zunehmender Bindungsstärke und mit abnehmender Atommasse ansteigt (Abbildung 4.1).



ν- Streckschwingung, δ- Deformatiosschwingung

Abbildung 4.1: Absorptionsbereiche verschiedener funktioneller Gruppen.

Ein realistischeres Modell zur Beschreibung der Schwingungszustände liefert das Morse Potential beziehungsweise der anharmonische Oszillator. Im Gegensatz zum Modell des klassischen harmonischen Oszillators berücksichtigt dieses, dass die Absorption von höheren Energiebeträgen und die daraus resultierenden Schwingungsamplituden die Molekülbindungen schwächen und zur Dissoziation führen können. Der asymmetrische Verlauf der Potentialkurve deutet auf die Schwächung der Bindungskräfte des schwingenden Moleküls infolge von zunehmenden Atomabständen r hin (Abbildung 4.2). Die Energiedifferenz zwischen benachbarten Zuständen wird mit wachsenden Energiebeträgen immer geringer, bis schließlich die Dissoziation des Moleküls einsetzt. Weiterhin werden Abstoßungskräfte unterhalb des Gleichgewichtsabstandes r_0 in Betracht gezogen.

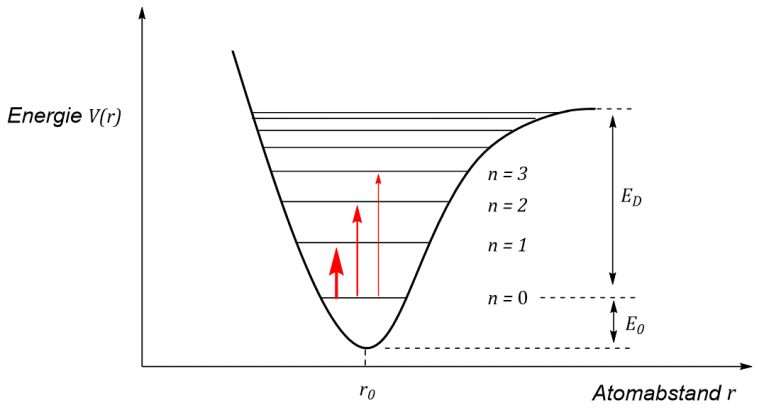


Abbildung 4.2: Potentialkurve des anharmonischen Oszillators mit der Nullpunktsenergie E_0, der Dissoziationsenergie E_D und unterschiedlichen Energiebeträge n; die unterschiedlichen Pfeilstärken entsprechen den unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten.

Prinzipiell sind Schwingungsübergänge nur dann IR-aktiv wenn diese mit einer Dipolmomentänderung einhergehen. Die resultierenden Bandenintensitäten werden durch die Symmetrie des Moleküls sowie durch die Schwingung verursachten Dipolmomentänderungen bestimmt. Mehratomige Moleküle mit N Atomen besitzen $3N$ Freiheitsgrade aufgrund der drei Raumkoordinaten. Durch die Freiheitsgrade werden die möglichen Bewegungen des Moleküls im dreidimensionalen Raum beschrieben. Durch Translation und Rotation finden keine

relativen Änderungen der Positionen einzelner Bewegungen einzelner Atome oder Atomgruppen relativ zueinander statt und stellen damit keine Schwingung dar. Deshalb entfallen die Freiheitsgrade, die durch Rotation oder Translation beschrieben werden. Für nicht lineare Moleküle bleiben $n = 3N - 6$ und für lineare Moleküle $n = 3N - 5$ Freiheitsgrade übrig, die die Schwingung des Moleküls wiedergeben. Die Anzahl n kennzeichnet die Zahl der Normalschwingungen eines Moleküls. Hierbei wird in Streck- und Deformationsschwingungen unterschieden (Abbildung 4.3). Die Streckschwingung auch Valenzschwingung genannt, beschreibt eine Schwingung entlang der Bindungsachse zweier Atome. Durch Streckung und Stauchung bewegen sich die beiden Atome aufeinander zu bzw. voneinander weg. Bei dreiatomigen Molekülen unterscheidet man zwischen symmetrischer und asymmetrischer Streckschwingung. Deformationsschwingungen beschreiben Biege- bzw. Beugebewegungen bei denen sich Bindungswinkel im Molekül verändern. Dabei kann die Deformation in und außerhalb der Molekülebene stattfinden (*in plane*, *out of plane*). Obwohl Absorptionsbanden häufig charakteristischen Schwingungen einzelner Molekülfragmenten zugeordnet werden, gilt dass Normalschwingungen eine gleichphasige Oszillation des gesamten Moleküls darstellen. Dabei schwingen lediglich einzelne Molekülfragmente mit einer am stärksten ausgeprägten Amplitude, woraus solche Zuordnungen resultieren.

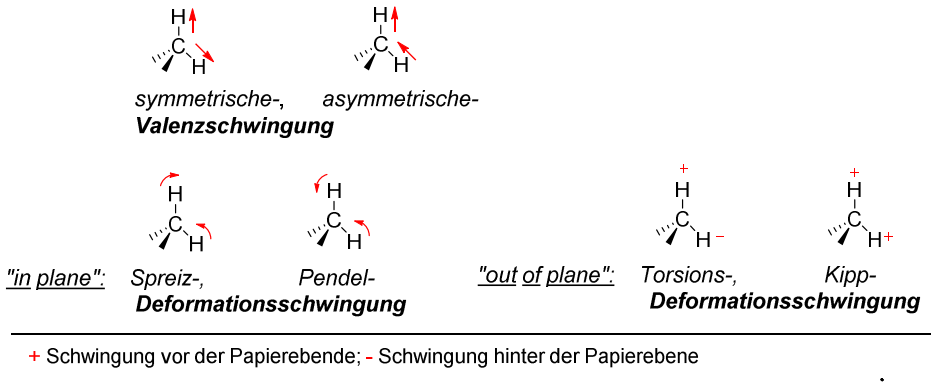


Abbildung 4.3: Übersicht der allgemeinen Schwingungsformen.

4.2 FTIR-Spektroskopie

In der heutigen Zeit werden für die Aufnahme von Infrarot-Spektren vorwiegend Fourier-Transformations (FT) Spektrometer verwendet. Anstelle eines Monochromators wird ein Michelson-Interferometer eingesetzt um ein Interferogramm zu erzeugen. Ein FTIR-Spektrometer bietet einige Vorteile gegenüber der dispersiven Infrarotspektroskopie. FTIR-Spektrometer weisen eine hohe Genauigkeit der Frequenz beziehungsweise der Wellenlänge-Achse auf, durch die Verwendung eines HeNe-Lasers als Referenz (Connes-Vorteil). Des Weiteren werden anstelle von Spaltblenden, um einzelne Wellenlängen zu

separieren, kreisförmige Blenden eingesetzt und das gesamte Lichtspektrum wird simultan gemessen (Fellget- oder Multiplex-Vorteil). Das spart zum einen Zeit und zum anderen erreicht die gesamte eingestrahlte Lichtenergie auch den Detektor. Somit wird die Lichtausbeute als auch das Signal-Grundrausch-Verhältnis stark verbessert (Jacquinot-, Lichtleitwert- oder Throughput-Vorteil).[132,143]

4.3 Abgeschwächte Totalreflexion

Trifft Strahlung durch ein Medium mit einem hohen Brechungsindex auf ein Medium mit einem kleineren Brechungsindex kann eine Totalreflexion des Lichtstrahls zurück in das optisch dichtere Medium erfolgen. Diese Reflexion ist neben der Wellenzahl und den optischen Eigenschaften wie Brechungs- und Absorptionskoeffizienten abhängig vom Einstrahlwinkel. Bei einer Totalreflexion des Lichtstrahls dringt das elektromagnetische Feld (EM) der reflektierten Strahlung als abklingende Welle ins optisch dünnere Medium ein und bildet ein evaneszentes Feld aus. Die Amplitude der Welle klingt an der Grenzfläche entlang der Oberflächennormalen (z-Achse) exponentiell mit der Eindringtiefe d_p ab (Gleichung 4.2). Dabei beeinflusst im Wesentlichen die Wellenlänge λ der eintreffenden Strahlung, jedoch auch der Einfallswinkel θ sowie der Quotient der Brechungsindizes des verwendeten Reflexionselementes n_1 und des Adsorbats n_2 die Eindringtiefe (Gleichung 4.3). Befindet sich im Bereich der Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes die Möglichkeit zur Wechselwirkung z.B. durch Absorption, Fluoreszenz oder ein optisches Element wird die Welle im optisch dünneren Medium zurückgehalten und die Reflexion wird an der Grenzfläche geschwächt. Dieser Effekt wird als abgeschwächte Totalreflexion (ATR; engl.: *attenuated total reflexion*) bezeichnet und findet Anwendung unter anderem in der SEIRA-Spektroskopie. Hier wechselwirkt die evaneszente Welle mit einer aufgebrachten Goldschicht und darauf adsorbierten Molekülen. Die resultierende Absorption der Strahlung bewirkt eine Abschwächung der Reflexion und wird am Detektor erkannt. Die Eindringtiefe der evaneszenten Welle liegt bei der Verwendung von infraroter Strahlung im Bereich von <1μm.[6,143]

$$EM = EM_0\, exp\left(-\frac{z}{d_p}\right) \quad \text{Gl. 4.2} \qquad mit \qquad d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{sin^2\theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad \text{Gl. 4.3}$$

4.4 Oberflächenverstärkte Infrarot-Absorption

Um 1980 entdeckte die Arbeitsgruppe Hartstein die oberflächenverstärkte IR-Schwingung von organischen Verbindungen adsorbiert auf Gold- und Silberoberflächen.[144] Durch die Verstärkung des elektromagnetischen Feldes weisen Moleküle in der Nähe von Metalloberflächen stärker induzierte Dipole als freie Moleküle auf. Der Verstärkungsfaktor der SEIRA-Spektroskopie umfasst eine Reichweite von 8 nm und liegt bei 10^2 bis 10^3 im Vergleich zur klassischen IR-Spektroskopie.[6,145] Bei der Untersuchung von Adsorbatmolekülen auf Gold- oder auf Silberoberflächen kann die Metallschicht zusätzlich in einem elektrochemischen Aufbau als Arbeitselektrode dienen. Diese Kombination macht die SEIRA-Spektroskopie zu einer vielseitigen und wirksamen Technik bei der Untersuchung von biologischen und chemischen Fragestellungen.

4.4.1 Effekte der Oberflächenverstärkung

Der oberflächenverstärkte Effekt beruht auf mehreren Phänomenen.[146,147] Ein entscheidender Faktor stellt dabei die Topologie der Metallschicht dar. Eine raue Oberfläche ist bedeutend für den Mechanismus der Oberflächenverstärkung und kann als eine Aneinanderreihung von ellipsoiden Partikeln verstanden werden (Abbildung 4.4).[6,148]

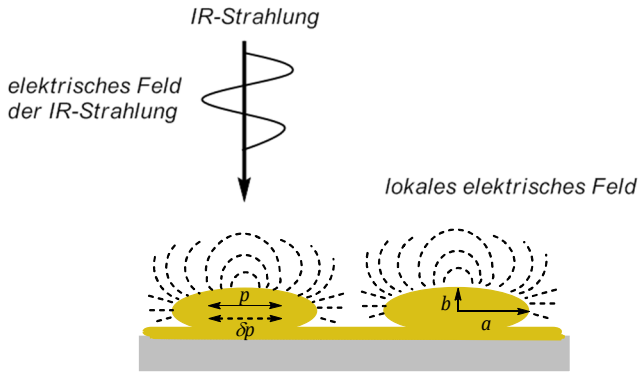


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des elektromagnetischen Mechanismus der Oberflächenverstärkung von rauen Oberflächen; p = Dipol, δp = zusätzlicher Dipol, induziert durch Molekülschwingungen einer SAM, a und b sind Größen des ellipsoiden Metallpartikels.

Elektromagnetischer Mechanismus - Verstärkung der Oberflächenplasmonenresonanz-spektroskopie

Die Oberflächenplasmonen werden durch die einfallende IR-Strahlung angeregt und bewirken eine Polarisierung der Metalloberfläche. Diese kollektive Anregung der Elektronen verläuft entlang der Oberfläche und erzeugt eine lokale Verstärkung des elektromagnetischen Feldes. Dieses ist senkrecht zur Oberfläche polarisiert. Das induzierte Dipolmoment p ist das Produkt

des Metallpartikel-Volumens V, der Amplitude des elektromagnetischen Feldes EM und des Polarisierbarkeitkoefizient κ (Gleichung 4.4).[149]

$$p = \kappa \cdot V \cdot EM \quad \text{Gl. 4.4}$$

Das lokale elektromagnetische Feld EM_{lokal} wird mit der sechsten Potenz der Entfernung d zur Metalloberfläche vermindert (Gleichung 4.5).

$$|EM_{lokal}|^2 = \frac{4p^2}{d^6} \quad \text{Gl. 4.5}$$

Da der induzierte Dipol von der Partikelgröße abhängt, lässt sich aus dem lokal verstärkten elektromagnetischen Feld ein Verstärkungsfaktor F_V in Abhängigkeit von der Distanz d zur Metalloberfläche und vom Metallpartikelradius a_0 ableiten (Gleichung 4.6):

$$F_V(d) = F_V(0) \cdot \left(\frac{a_0}{a_0 + d}\right)^6 \quad \text{Gl. 4.6}$$

Das Ausmaß der Oberflächenverstärkung wird von der Partikelbeschaffenheit des Metallfilms beeinflusst. Nach Bruggemann verbessern ellipsoide Partikel mit einem Verhältnis von a/b >1 die Intensität der induzierten Dipole (Vergleich Abbildung 4.4).[143,150]

Elektromagnetischer Mechanismus - Perturbation der optischen Eigenschaften des Metalls

Das durch die Polarisierung erzeugte elektromagnetische Feld ist stärker als das der einfallenden Strahlung und regt adsorbierte Moleküle zur Schwingung an.[149] Als oszillierende Dipolfelder induzieren diese eine zusätzliche Polarisierung der Metallinseln δp. Die Polarisierung erfolgt mit der Frequenz der molekularen Schwingung der adsorbierten Moleküle und bewirkt somit eine Verstärkung der IR-Absorption.[143,146,147]

Chemischer Mechanismus - Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen und Charge-Transfer-Effekte

Durch die Anbindung der Adsorbatmoleküle an der Metalloberfläche wird die Polarisierbarkeit sowie die Charge-Transfer-Eigenschaften der Monolage verändert. Die Metalloberfläche und die SAM bilden eine Art Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zueinander aus, welche eine Erhöhung des Absorptionskoeffizienten bzw. des Dipolmoments der SAM-Moleküle verursacht. Zusätzlich bewirken die optischen Eigenschaften von Metallen eine Verstärkung des SEIRA-Effektes.[143,146,147]

Einheitliche Orientierung

Chemisorbierte und physisorbierte Moleküle bilden oft hochgeordnete Monolagen auf Metalloberflächen aus, um intermolekulare Wechselwirkungen zu maximieren. Folglich sind die molekularen Dipole einheitlich ausgerichtet und Schwingungen senkrecht zur Oberfläche

geben gemäß der Oberflächenauswahlregel Absorptionsbanden, welche bis zu dreimal stärker ausgeprägt sind im Vergleich zu einem ungeordneten System.[143,146–148]

4.5 Oberflächenauswahlregeln der SEIRA-Spektroskopie

Die in abgeschwächter Totalreflexion gemessene oberflächenverstärkte Infrarot-Spektroskopie weist eine hohe Abhängigkeit des Einfallwinkels sowie von der Polarisierung der IR-Strahlung auf. Das *p*-polarisierte Licht (Licht dessen Polarisationsebene parallel zur Einfallsebene liegt) führt zu starken IR-Signalen, da das erzeugte Polarisationsfeld gleichgerichtet zu dem äußeren elektromagnetischen Feld ist und dieses verstärkt. Das durch *s*-polarisiertem Licht (Licht dessen Polarisationseben senkrecht zur Einfallsebene liegt) erzeugte elektromagnetische Feld wird durch die freien Elektronen im Metallgitter kompensiert und führt zu keinen IR-Signalen.[150,151] In Folge der Oberflächenauswahlregeln sind durch SEIRA-Spektroskopie keine Schwingungen der Moleküle parallel zur Oberfläche detektierbar. Da der verstärkte Effekt der IR-Banden mit d^{-6} innerhalb von ca. 8 nm abnimmt, kann das resultierende Spektrum zum Großteil der SAM zugeordnet werden und in viel geringeren Maßen Lösungs- und oder in Lösung befindlichen Molekülen.[6,143,148]

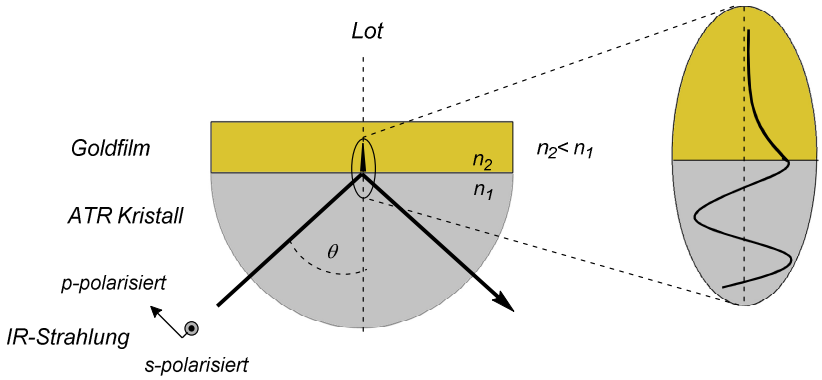


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau der abgeschwächten Totalreflexions-Spektroskopie. Der einfallende IR-Strahl wurde in seine *p*- und *s*-polarisierte Ebene aufgespalten; mit θ als Einfallswinkel.

4.5.1 Anwendung der Differenzspektroskopie am Beispiel der Amidbindung

Die Infrarot-Spektroskopie wird im Allgemeinen für die Charakterisierung von chemischen Verbindungen eingesetzt. Für kleine Moleküle geben die auftretenden Absorptionsbanden Rückschlüsse über die Struktur. Für vielfältige, umfangreichere Strukturen beinhaltet ein IR-Spektrum einen so hohen Informationsgehalt, dass die Auswertung erschwert wird. Daher wird die Differenzspektroskopie angewendet. Durch die Berechnung von Differenzspektren lassen sich Strukturmodifikationen, wie eine Protonierung bzw. Deprotonierung,

Umorientierungen oder Zustandsänderungen zwischen oxidierten und reduzierten Spezies aufzeichnen. Alle gleichbleibenden Absorptionsbanden werden ausgelöscht. Das Differenzspektrum beinhaltet nur die Schwingungsbanden, die infolge der Zustandsänderung resultieren. Für eine Zustandsänderung von $Z1 \rightarrow Z2$ wird die Differenz der Absorbanz des Ausgangszustandes (Ab_{Z1}) und des Zustandes $Z2$ (Ab_{Z2}) anhand der Intensitäten (I_{Z1}, I_{Z2}) berechnet (Gleichung 4.7). Neu auftretende Banden des Zustandes $Z2$ werden als positiv aufgezeichnet, verschwindende Banden des Ausgangszustandes treten als negative Banden auf.[148]

$$\Delta Ab = Ab_{Z2} - Ab_{Z1} = -log\frac{I_{Z2}}{I_0} + log\frac{I_{Z1}}{I_0} = -log\frac{I_{Z2}}{I_{Z1}} \quad \text{Gl. 4.7}$$

Ein vielfach untersuchtes Strukturmotiv ist hierbei die Amidbindung.[152–154] Aufgrund der charakteristischen Positionen der Absorptionsbanden der Amidschwingung lassen sich, z.B. in Peptiden oder Proteinen aufgrund der Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen, spektroskopisch Strukturmotive wie α-Helix oder β-Faltblatt unterscheiden. Weiterhin können Aussagen bezüglich der räumlichen Orientierung von Amidbindungen getroffen werden. Denn aufgrund des partiellen Doppelbindungs-Charakters der Peptidbindung ist diese planar und die Carbonylfunktion ist vorwiegend trans zum Amidproton angeordnet. Folglich verlaufen, durch die sp^2-Hybridisierung der Atome, die Übergangsdipolmomente der C=O Streckschwingung und der N-H Beugeschwingung annähernd orthogonal zueinander.

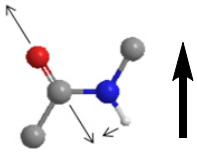
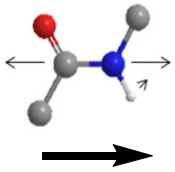
Bezeichnung	Wellenzahl [cm^{-1}]	Charakteristische Schwingung	Schwingungsmodell
Amid I	1700-1600	Kombination der C=O Streckschwingung mit einem geringen Beitrag der N-H Beugeschwingung	
Amid II	1580-1480	Kombination der N-H Beugung und C-N Streckschwingung	

Tabelle 4.1: Normalschwingungen von Amidbindungen. Die fett-gemalten schwarzen Pfeile kennzeichnen die angenäherte Orientierung der Übergangsdipolmomente. Grau = Kohlenstoff; rot = Sauerstoff; blau = Stickstoff; weiß = Wasserstoffatom; übersichtshalber wurde nur das Proton der Amidbindung abgebildet.

Die bedeutendsten, charakteristischsten Schwingungen der Amid Bindung werden als Amid I und Amid II bezeichnet. Die Amid I Schwingung beschreibt die ν(C=O) Schwingung sowie einem geringen Anteil der N-H Beugeschwingung. Als Amid II wird eine Kombination der N-H Beugung mit der C-N Streckschwingung bezeichnet. Das Übergangsdipolmoment der Amid I Schwingung verläuft dabei näherungsweise parallel zur C=O-Bindung, das der Amid II

Schwingung senkrecht dazu in der Amid-Bindungsebene (Tabelle 4.1). Das Bandenmotiv der Amid I und II Schwingung wird prinzipiell stark durch auftretende Wasserstoffbrückenbindungen als auch von Übergangsdipolmomenten geprägt.[152,155] Weitere Schwingungen des Strukturmotives werden als Amid A, Amid B sowie Amid III bezeichnet.[155]

Jiang *et al*. nutzten die charakteristischen Absorptionsbanden zur Untersuchung von Amidbindungsknüpfungen zwischen Biotinmolekülen und einer aminterminierten Monolage. Durch die Aufnahme von SEIRA-Spektren konnte die Reaktion sowie auftretende Orientierungsänderungen verfolgt werden. Ein geringer Bedeckungsgrad von Biotin resultiert in einer isotropen Orientierung der SAM. Mit fortschreitendem Amidknüpfungsprozess wird eine kompakte Monolage geformt, welche durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen entlang der Amidbindung begünstigt ist.[156] Spektroskopisch konnte eine Verschiebung der Amidbande I zu höheren Wellenzahlen (von 1677 cm^{-1} zu 1689 cm^{-1}) infolge einer Bindungsstärkung durch auftretende Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden.

4.6 Aufbau der verwendeten SEIRA-Zelle

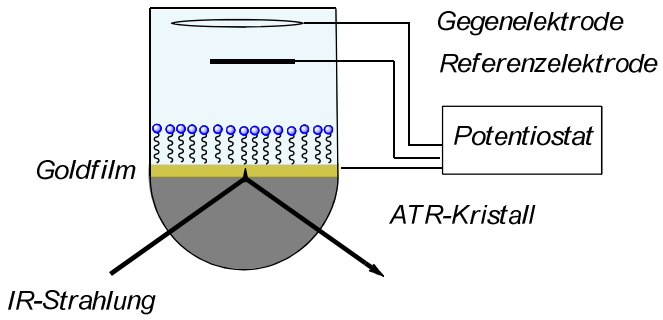


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau der spektro-elektrochemischen SEIRA-Zelle.

Die Spektrenaufnahme erfolgt im SEIRA-Experiment durch Messungen in abgeschwächter Totalreflexion. Dabei wird ein Siliziumkristall als Reflexionselement verwendet, welcher im Bereich von 4000-1000 cm^{-1} transparent für IR-Strahlung ist (Abbildung 4.7). Der auf dem Siliziumkristall abgeschiedene Goldfilm dient als Signalverstärker in der SEIRA-Spektroskopie und kann zusätzlich als Arbeitselektrode in einer elektrochemischen Zelle verwendet werden (Abbildung 4.6). Dieser kombinierte Aufbau bietet den großen Vorteil gegenüber herkömmlichen Oberflächencharakterisierungen, dass spektroskopische als auch elektrochemische Informationen aus dem gleichen Experiment erhalten werden können.

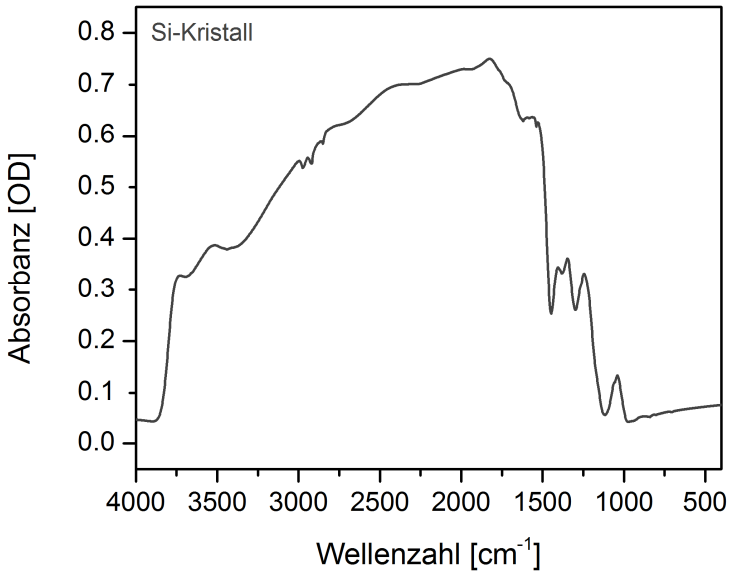


Abbildung 4.7: SEIRA-Spektrum des Siliziumkristalls, welcher als Reflexionselement für die Spektrenaufnahme in abgeschwächter Totalreflexion dient.

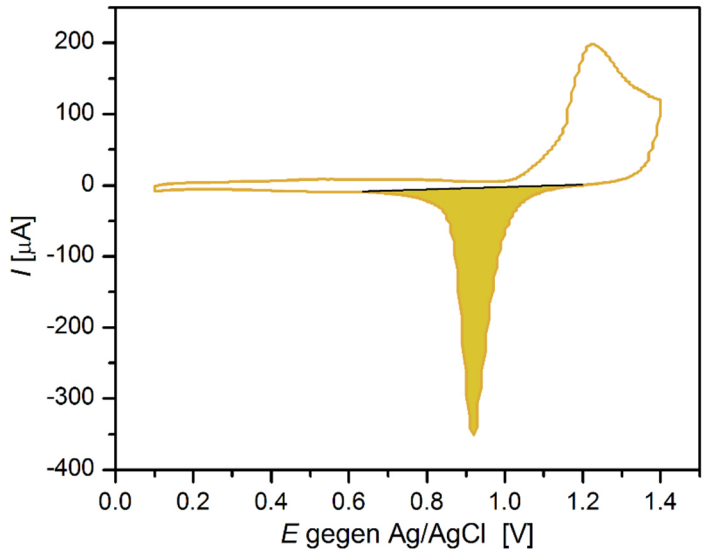


Abbildung 4.8: Elektrochemische Reinigung der nanostrukturierten Goldelektrode durch zyklische Voltammetrie in H_2SO_4 aq. (0.1 M); Scanrate 0.05 V/s, 12 Zyklen, Potentialbereich von 0.1 bis 1.4 V gegen Ag/AgCl; Die Oberfläche der Elektrode ($A_{Elektrode}$) kann durch die Fläche des Reduktionssignal (A_{Au}; eingefärbt) bei 920 ± 50 mV berechnet werden.

SEIRA-aktive Metallfilme können über Hochvakuum-Abscheidung des Metalls sowie chemisch auf die Trägersubstanz angefertigt werden. Während dieser Arbeit wurden die Goldfilme durch die Reduktion eines Gold(I)-Salzes zu Au(0) auf den Siliziumkristall chemisch abgeschieden. Die anschließend durchgeführten zyklischen Voltammogramme in wässriger H_2SO_4 dienen der Reinigung und der Aufrauung der Goldelektrode sowie zur Bestimmung der Oberflächengröße. Das Voltamogramm weist ein breites Oxidationssignal um 1.22 ± 0.05 V auf. Die scharfe Reduktionsbande um 0.92 ± 0.05 V ist auf die entsprechende Reduktion der

Goldelektrode zurückzuführen (Abbildung 4.8). Auf Grundlage von diesem Reduktionssignal kann die Oberfläche der verwendeten Goldelektrode nach der *"Gold Oxide reduction charge density methode"* (Methode der Goldoxid-Reduktionsladungsdichte) bestimmt werden. Hierfür wird die Ladung, welche benötigt wird um die oxidierte Au-Spezies zu reduzieren mit der spezifischen Ladungsdichte von 400 $\mu C\ cm^{-2}$ verglichen.[157] Nach der erfolgten Reinigung kann der Goldfilm funktionalisiert werden. Dafür wurde eine ethanolische Lösung des Substrates vorbereitet und in die SEIRA-Zelle vorgelegt.

4.7 Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie (CV) ist eine weit verbreitete Methode für die Untersuchung von Redoxvorgängen in der anorganischen und organischen Chemie. Mit ihr lassen sich Katalyseströme aufzeigen und elektrodenimmobilisierte Spezies charakterisieren.[12,42,72,158,159] Ausgehend von einem Anfangspotential wird an der Arbeitselektrode ein sich zeitlich linear änderndes Potential angelegt, welches nach dem Erreichen des Umkehrpotentials E_λ zum Ausgangswert zurückgeführt wird. Dabei bestimmt die Scanrate die Zeitskala des Voltammogramms. Liegt das Standardpotential E^0 einer elektroaktiven Spezies innerhalb des voltammetrisch untersuchten Potentialbereichs, fließt über die Elektrode ein Faradayscher Strom. Die elektroaktive Spezies wird durch die Potentialänderung an der Elektrode oxidiert oder reduziert, folglich sinkt die Substratkonzentration entsprechend der Nernstschen Gleichung (Gleichung 4.8). Ist die Hälfte der Teilchen umgesetzt ist das Standardpotential E^0 des reversiblen Redoxprozesses gemäß der Nernst-Gleichung erreicht und es gilt:

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_e F} ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad \text{Gl. 4.8}$$

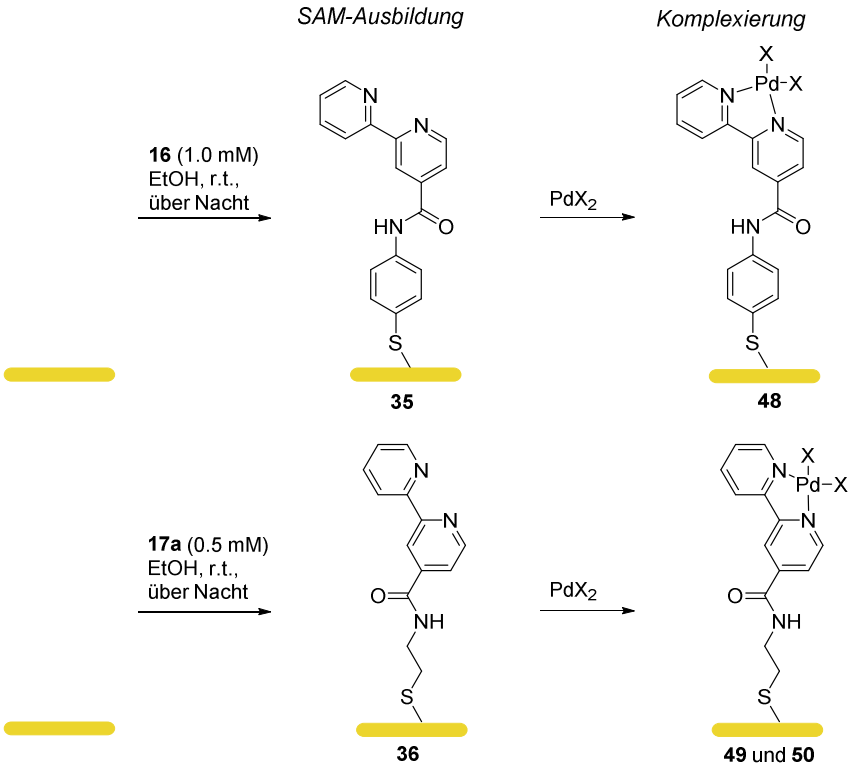
mit E = Elektrodenpotential, R = molare Gaskonstante, T = absolute Temperatur, z_e = Anzahl der übertragenen Elektronen, a = Aktivität des Redoxpaars.

Das Maximum der Strom-Spannungskurve wird als Spitzenpotential bezeichnet. Bei dieser Stromstärke wurden alle Teilchen einer Redoxspezies, die an der Elektrodenoberfläche adsorbiert sind, umgesetzt. Damit die Redoxreaktion weiter fortschreiten kann, muss die adsorbierte Schicht durch Moleküle aus der Lösung ausgetauscht werden. Nach dem Erreichen von E_λ wird das Potential zurückgeführt. Bei reversiblen Redoxprozessen findet nun die entgegengesetzte Reaktion an der Elektrode statt.[158,159] Befindet sich die elektroaktive Spezies in der Lösung erfolgt ein heterogener Ladungstransfer verbunden mit einem diffusionsbedingten Massentransport der elektroaktiven Spezies zur Elektrode oder umgekehrt. Je nach Elektrodenpotential und Redoxpotential des Redoxpaars tritt eine Oxidation bzw. Reduktion ein. Eine Immobilisierung der elektroaktiven Verbindung auf eine

Elektrodenoberfläche vereinfacht dabei den Elektronentransfer.[72] Anhand von variierenden Scanraten kann der Elektronentransfer auf seine Reversibilität untersucht werden. Reversible Elektronentransferreaktionen von chemisorbierten Spezies weisen eine lineare Abhängigkeit zwischen der Stromstärke und der Scanrate auf. Für oberflächenimmobilisierte Spezies ist eine konstante Funktion auch bei sehr hohen Scanraten zu erwarten.

4.8 Selbstorganisierende Monolagen der Donorliganden

Das Kapitel beschreibt die Untersuchung von selbstorganisierenden Monolagen der dargestellten Donorliganden **16** und **17a** im SEIRA-Setup. Nach einer erfolgreichen Immobilisierung wird die Adsorptionskinetik, die molekulare Struktur der SAMs, der jeweilige Bedeckungsgrad sowie deren elektrochemische Potentialstabilität untersucht. Das Kapitel 4.10 befasst sich mit einer Komplexierung der bipyridinterminierten Monolagen **35** und **36** mit Metallsalzen wie $Pd(CNCH_3)_2Cl_2$ (Schema 4.1).



Schema 4.1: Allgemeine Beschichtungsstrategie von Goldelektroden im SEIRA-Aufbau.

4.8.1 SAM-Ausbildung von **16**

Für die Untersuchung der Ausbildung einer Monolage von **16** im SEIRA-Aufbau wurde als Referenzspektrum ein blanker Goldfilm in Kontakt mit Ethanol verwendet. Durch die Verwendung des Referenzspektrums sind Absorptionsbanden von adsorbierenden Spezies mit positiven Intensitäten und die von desorbierenden Spezies, wie Lösungsmittelmoleküle, mit negativen Intensitäten zu beobachten. Die gemessenen SEIRA-Spektren weisen bereits kurz nach der Zugabe der ethanolischen Lösung des Donorliganden **16** positive Absorptionsbanden im Bereich zwischen 1700 und 1450 cm^{-1}, welche Doppelbindungsvalenzschwingungen und Amindeformationsschwingungen zugeordnet werden können, sowie im fingerprint-Bereich unter 1450 cm^{-1} auf (Abbildung 4.9). Die positive Intensität dieser IR-Banden deutet auf eine Adsorption der Donorligandenmoleküle **16** an der Goldelektrode hin. Die negativen Signale bei 2976, 2902 cm^{-1} sowie zwischen 1440 und 1375 cm^{-1} können CH_2- und CH_3 Valenz- und Deformationsschwingungen von Ethanol zugeordnet werden, welches durch eine SAM-Ausbildung von der Oberfläche verdrängt wird (Abbildung 4.9).

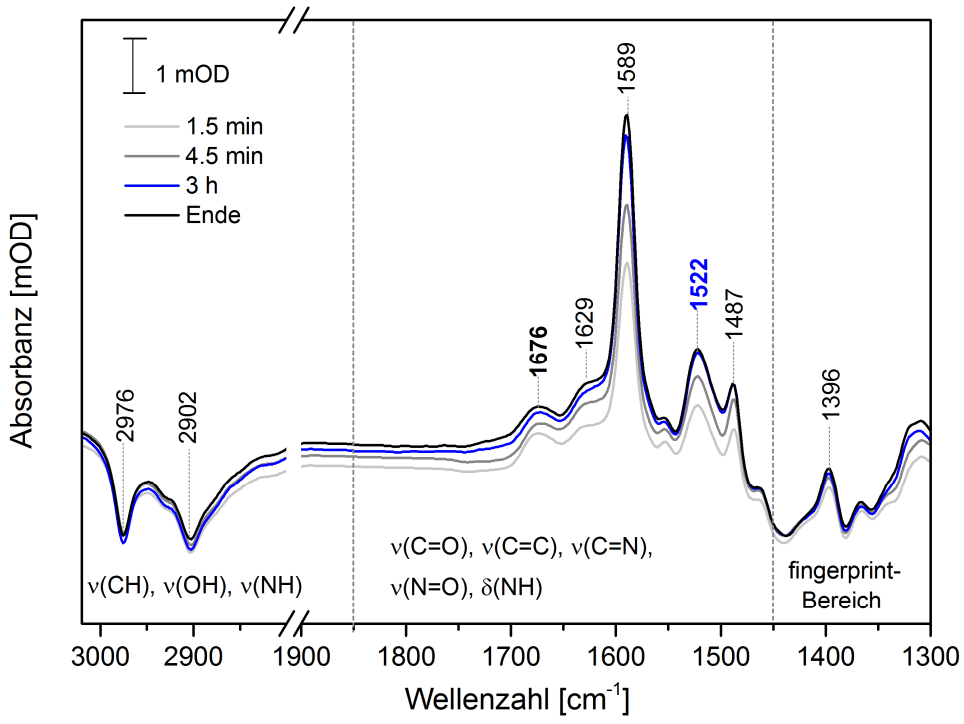


Abbildung 4.9: SEIRA-Spektren der Monolage **35** nach 1.5 min, nach 4.5 min, nach 3 h und am Ende der Adsorption mit Ethanol als Referenzspektrum. Die Funktionalisierung der Goldelektrode mit **16** erfolgt aus einer 1 mM ethanolischen Lösung. Zwischen 1900- 2800 cm^{-1} wurden keine Banden detektiert, daher wurde der Bereich nicht abgebildet.

Die auftretenden Absorptionsbanden der SAM **35** entsprechen den Banden des Feststoff-IR-Spektrums von **16**, wobei das SEIRA-Spektrum allerdings, gemäß den Auswahlregeln der

Oberflächen-Spektroskopie, eine veränderte Bandenstruktur aufweist (Abbildung 4.10). Im Vergleich zum Feststoff-IR-Spektrum sind die Signale im SEIRA-Spektrum infolge von Solvatationseffekten sowie durch die resultierende Schwefel-Gold-Bindung um einige Wellenzahlen verschoben. Die positiven Banden des SEIRA-Spektrums sowie der Vergleich mit dem Feststoff-IR-Spektrum bestätigen die Ausbildung einer SAM (Abbildung 4.10). Für eine Zuordnung der Absorptionsbanden wurden DFT-Rechnungen für eine SAM **35** umgeben von Acetontril von J. Kozuch (TU Berlin, AG Hildebrandt) durchgeführt. Ein Lösungsmittelwechsel von EtOH auf MeCN bewirkt leichte Verschiebungen der Absorptionsbanden der SAM **35** sowie schwache Änderungen der relativen Intensitäten (Abbildung 4.10, Tabelle 4.2).

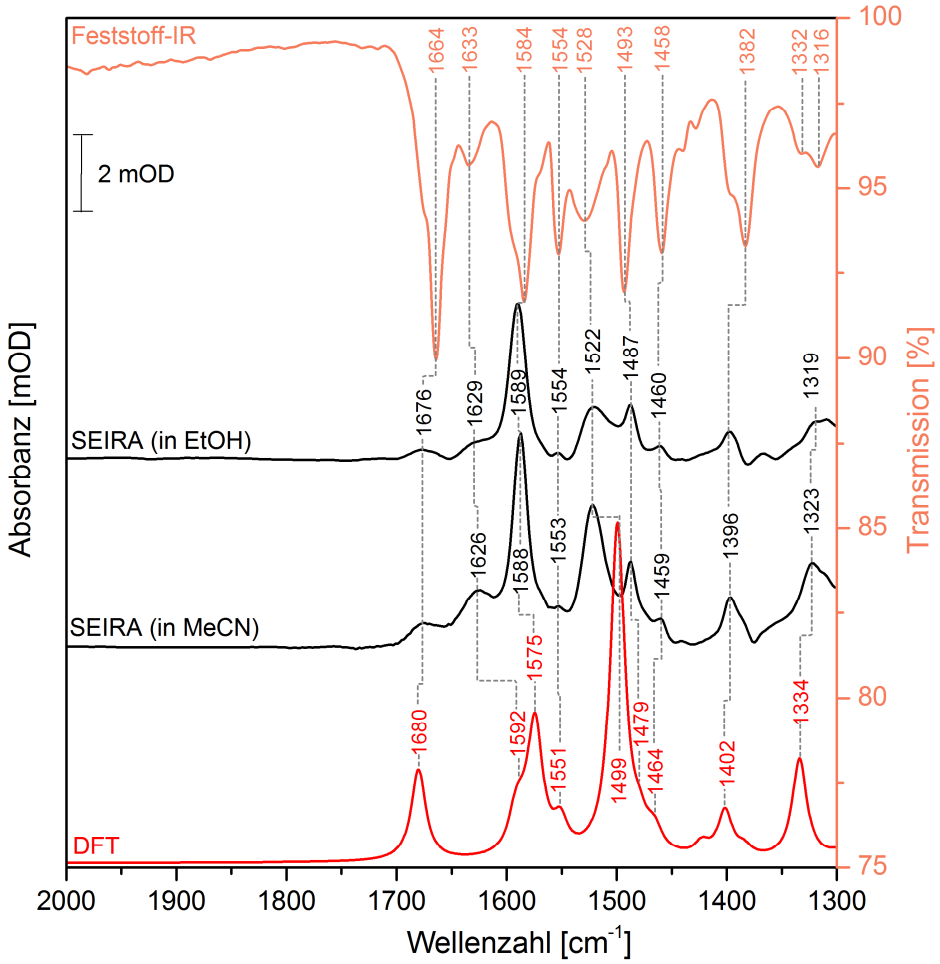


Abbildung 4.10: Feststoff-IR-Spektrum von **16**, SEIRA-Spektren der Thiol-Monolage **35** nach der Immobilisierung mit Ethanol und MeCN als Referenzspektrum und das berechnete DFT-Spektrum von **35** mit MeCN als Referenzspektrum.

Solvatationseffekte und auftretende intermolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen können Abweichungen der Bandenlage zwischen Experiment und Rechnung von bis zu 30-40 cm^{-1} verursachen.[154] Insbesondere betrifft dies die Amidbindung, welche sowohl Wasserstoffbrückenbindungen zu einem benachbarten

Adsorbatmolekül als auch zu Lösungsmittelmolekülen ausbilden kann. Weiterhin kann das Strukturmotiv der Amidbindung das Ordnungsverhalten von Thiol-Monolagen infolge von intermolekularen Wechselwirkungen verbessern (Abbildung 4.11).[160]

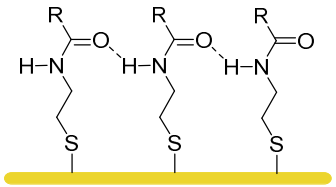


Abbildung 4.11: Modellvorstellung der intermolekularen Wechselwirkungen der Amidbindungen von Thiol-Monolagen auf Goldoberflächen.

Das berechnete IR-Spektrum erlaubt eine Zuordnung der Bande um 1676 cm^{-1} im SEIRA-Spektrum zu der Carbonylstreckschwingung der Amidfunktion. Eine Auswertung der weiteren Normalmoden zeigt, dass die Normalschwingungen des Bipyridins stark mit der N-H Deformationsschwingung gekoppelt sind. Dies kann vor allem auf den konjugierten Aufbau des aromatischen Donorliganden **16** zurückgeführt werden. Die Absorptionsbanden von 1630 bis 1570 cm^{-1} lassen sich als eine gekoppelte Oszillation der ν(C=C), δ(NH) und der $\delta(CH)_{Bpy}$ mit gleichstarken Amplituden aber unterschiedlichen Phasen beschreiben. Die Bande bei 1522 cm^{-1} hingegen kann größtenteils der δ(NH) Deformation zugeordnet werden und weist nur einen geringen Anteil der $\nu(CN)_{Amid}$, $\nu(C=C)_{Ar}$, $\delta(CH)_{Ar}$ Schwingungen auf. Im fingerprint-Bereich sind Gerüstschwingungen der Bipyridin- als auch der Phenoleinheit von **16** vertreten. Auch hier sind die unterschiedlichen relativen Intensitäten auf die Oberflächenauswahlregel der SEIRA-Spektroskopie zurückzuführen.

$\tilde{\nu}_{DFT}$ [cm^{-1}] in MeCN	$\tilde{\nu}_{Exp}$ [cm^{-1}] in MeCN	$\tilde{\nu}_{Exp}$ [cm^{-1}] in EtOH	Zuordnung
1680.1	1676	1676	**ν(C=O)**, δ(NH), $\nu(CN)_{Amid}$
1591.6	1626	1629	**$\nu(C=C)_{Ar}$**, **$\delta(CH)_{Ar}$**, **δ(NH)**, $\delta(CH)_{bpy}$
1574.9	1588	1589	**$\nu(C=C)_{Ar}$**, **$\delta(CH)_{Ar}$**, **δ(NH)**, $\delta(CH)_{bpy}$
1572.2	-	-	**$\nu(C=C)_{bpy}$**, **$\delta(CH)_{bpy}$**, δ(NH)
1551.2	1553	1554	**$\nu(C=C)_{bpy}$**, **$\delta(CH)_{bpy}$**
1499.3	1522	1522	**δ(NH)**, $\nu(CN)_{Amid}$, $\nu(C=C)_{Ar}$, $\delta(CH)_{Ar}$
1479.4	1487	1487	**$\nu(C=C)_{Ar}$**, **$\delta(CH)_{Ar}$**, δ(NH)
1467.9	-	-	**$\nu(C=C)_{bpy}$**, **$\delta(CH)_{bpy}$**, δ(NH)
1464.0	1459	1460	**$\nu(C=C)_{bpy}$**, **$\delta(CH)_{bpy}$**, δ(NH)
1401.6	1396	1396	**$\nu(C=C)_{Ar}$**, **$\delta(CH)_{Ar}$**, **δ(NH)**
1333.9	1323	1319	**$\nu(C=C)_{Ar}$**, **$\delta(CH)_{Ar}$**, **δ(NH)**

Tabelle 4.2: Absorptionsbanden der DFT-Rechnung in MeCN und der SEIRA-Spektren der SAM **35** mit MeCN und EtOH als Referenz.

Zur Untersuchung des Adsorptionsprozesses wurden die ν(C=O) und δ(NH) Amidschwingungen bei 1676 und 1522 cm^{-1} betrachtet, da ihre spektroskopischen Eigenschaften aus der Literatur gut bekannt sind.[143,155]

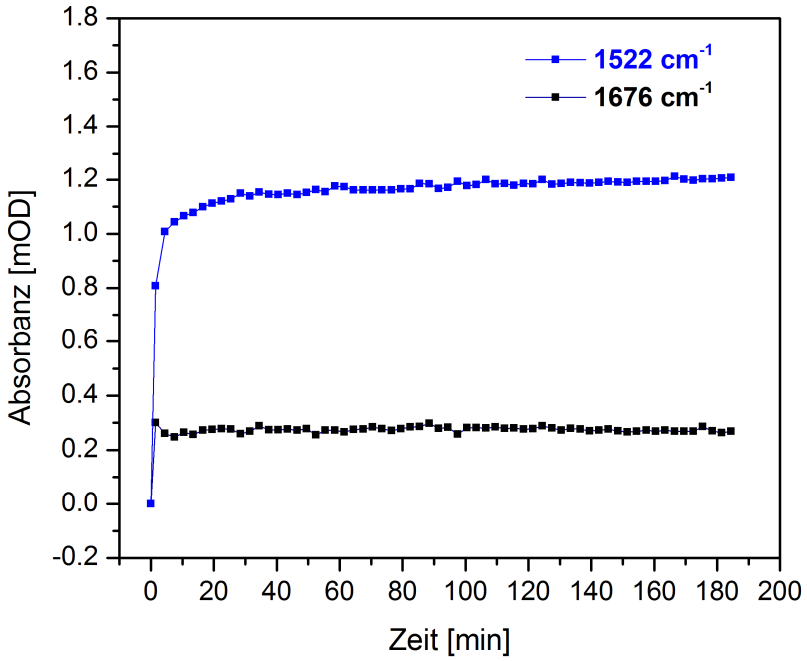


Abbildung 4.12: Intensitäten der Absorptionsbanden bei 1522 cm^{-1} und bei 1676 cm^{-1} der SAM **35** über die Zeit des Adsorptionsprozesses.

Eintrag	Wellenzahl [cm^{-1}]	Funktion	Zeitkonstanten [min]
1	1676	monoexponentiell	1.8 ± 0.3
2	1522	biexponentiell	0.98 ± 0.04 und 30.0 ± 2.5

Tabelle 4.3: Ausgleichsfunktionen und Zeitkonstanten der Adsorptionskinetik der Monolage **35**.

Die Absorptionsbande der C=O Streckschwingung bei 1676 cm^{-1} zeigt nach sofortiger Adsorption eine leichte Abnahme der Intensität, was auf zwei gegenläufige Prozesse hindeutet (Abbildung 4.12). Denkbar ist hier eine Anbindung von **16** welche mit einer Reorientierung der Adsorbatmoleküle verbunden ist. Trotz SAM-Ausbildung wird somit die Bandenintensität der C=O Streckschwingung aufgrund der Oberflächenauswahlregeln der SEIRA-Spektroskopie erniedrigt. Hingegen ist ein stetiger Zuwachs der Bande um 1522 cm^{-1} deutlich zu beobachten (Abbildung 4.12). Um die zeitabhängigen Intensitäten der Absorptionsbande der ν(C=O) Schwingung bei 1676 cm^{-1} mit einer exponentiellen Funktion anpassen zu können, wurde der zweite und dritte Datenpunkt, welche die initiale Abnahme des Kurvenverlaufs zeigen, vernachlässigt. Auf diese Weise kann die Adsorptionskinetik der C=O Streckschwingung durch einen monoexponentiellen Verlauf mit einer Zeitkonstante von 1.8 ± 0.3 min beschrieben werden (Tabelle 4.3, Eintrag 1). Eine Zeitkonstante um 2 Minuten kann als eine direkte ungehinderte Adsorption verstanden werden.[42] Die Adsorptionskinetik der

N-H Deformationsschwingung bei 1522 cm^{-1} kann durch eine biexponentielle Ausgleichsfunktion mit den Zeitkonstanten 0.98 ± 0.04 min und 30.0 ± 2.5 min beschrieben werden (Tabelle 4.3, Eintrag 2). Während die schnelle Zeitkonstante wiederum auf eine ungehinderte Anreicherung an der Oberfläche schließen lässt, kann der verlangsamte Prozess auf eine sterisch-gehinderte Anbindung sowie auf einen weiteren Reorientierungsprozess aufgrund von benachbarten Adsorbatmolekülen hinweisen. Infolge der Anreicherung richten sich die Adsorbatmoleküle aufgrund von intermolekularen Van-der-Waals Wechselwirkungen auf und bilden eine geordnetere, dichtere gepackte SAM.[161]

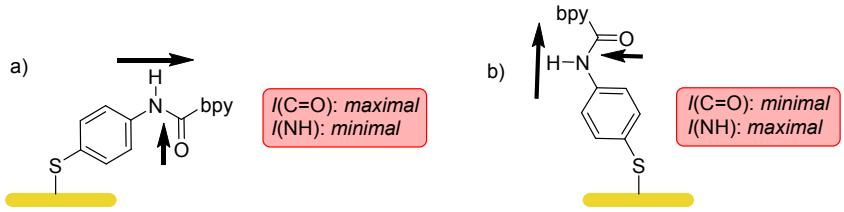


Abbildung 4.13: Verkippungen von SAM-Molekülen **35** und deren Auswirkungen auf die Intensität der Absorptionsbanden infolge der Ausrichtung der Übergangsdipolmomente der ν(C=O) und δ(NH) Schwingungen zur Oberfläche.

Infolge der Oberflächenauswahlregeln der SEIRA-Spektroskopie kann die Orientierung der Übergangsdipolmomente der Amidschwingung I und II (im zweidimensionalen Raum) durch zwei Extrema beschrieben werden. Gemäß Abbildung 4.13 kann aufgrund der zueinander näherungsweise orthogonalen Übergangsdipolmomente je nach Verkippung der SAM-Moleküle entweder die Absorptionsbande der C=O Schwingung oder die Absorptionsbande der N-H Schwingung einen maximalen Wert erreichen. Die Intensität der jeweils anderen Absorptionsbande nimmt hingegen einen minimalen Wert an. Auf diese Weise ermöglicht eine Untersuchung der zeitabhängigen, relativen Intensitäten der ν(C=O) und der δ(NH) Absorptionsbanden Rückschlüsse über die Verkippung der SAM **35** während des Adsorptionsprozesses zutreffen. Im zeitlichen Verlauf fällt das Verhältnis der Intensitäten der Absorptionsbanden der ν(C=O) Bande zu der δ(NH) Bande der reinen Monolage **35** zunächst schnell ab, verringert sich dann aber nur marginal und beträgt am Ende des Adsorptionsprozesses 0.22 (Abbildung 4.14). Unter Vernachlässigung einer möglichen Verdrehung der Adsorbatmoleküle um die C_2-Molekülachse während der SAM-Ausbildung, welche eine Intensitätsänderung der Amid I und II Schwingung zusätzlich beeinflussen kann, kann der Kurvenverlauf der relativen Intensitäten der ν(C=O) und der δ(NH) Absorptionsbanden als eine Aufrichtung der Adsorbatmoleküle verstanden werden (Abbildung 4.15).

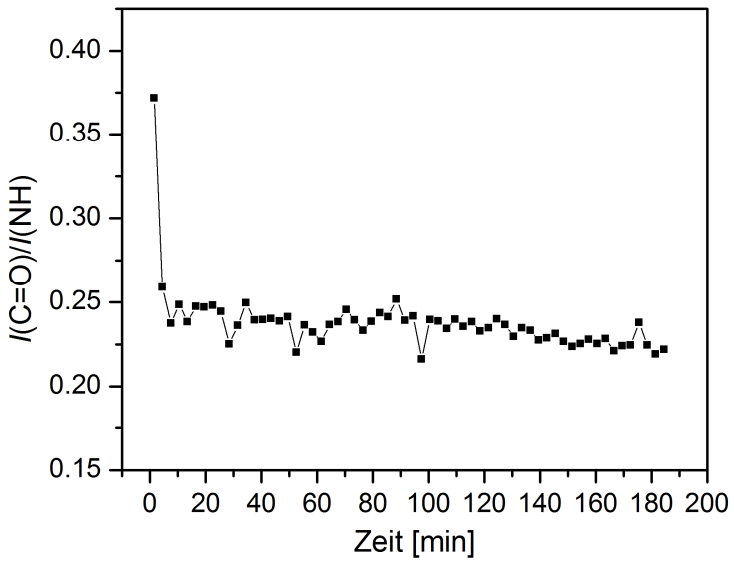


Abbildung 4.14: Kurvenverlauf der relativen Intensitäten der ν(C=O) und der δ(NH) Absorptionsbanden während des Adsorptionsprozesses von **16**.

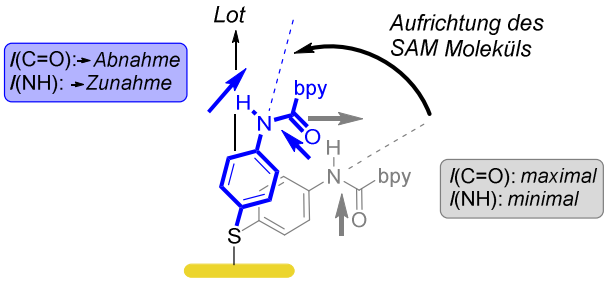


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung einer Aufrichtung eines SAM-Moleküls **35**; die Übergangsdipolmomente der Amid I und II Schwingung sind durch fett-gemalte graue bzw. blaue Pfeile skizziert.

4.8.2 SAM-Ausbildung von **17a**

Die während des Adsorptionsprozesses von **17a** an eine nanostrukturierte Goldoberfläche gemessenen SEIRA-Spektren weisen charakteristische Banden für die Ausbildung einer SAM auf. Wiederum sind negative Banden in den SEIRA-Spektren zu beobachten, welche eine Verdrängung des Ethanols von der Elektrode durch das Disulfid beschreiben (Abbildung 4.16).

Die Absorptionsbanden des SEIRA-Spektrums stimmen gut mit dem Feststoff-IR-Spektrum des Disulfides **17a** überein (Abbildung 4.17). Das SEIRA-Spektrum weist infolge der Oberflächenauswahlregeln eine reduzierte Bandenanzahl und veränderte relative Intensitäten der Absorptionsbanden auf. Wie für die SAM **35** wurde auch hier für eine Zuordnung der Absorptionsbanden DFT-Rechnungen (J. Kozuch, TU Berlin) durchgeführt.

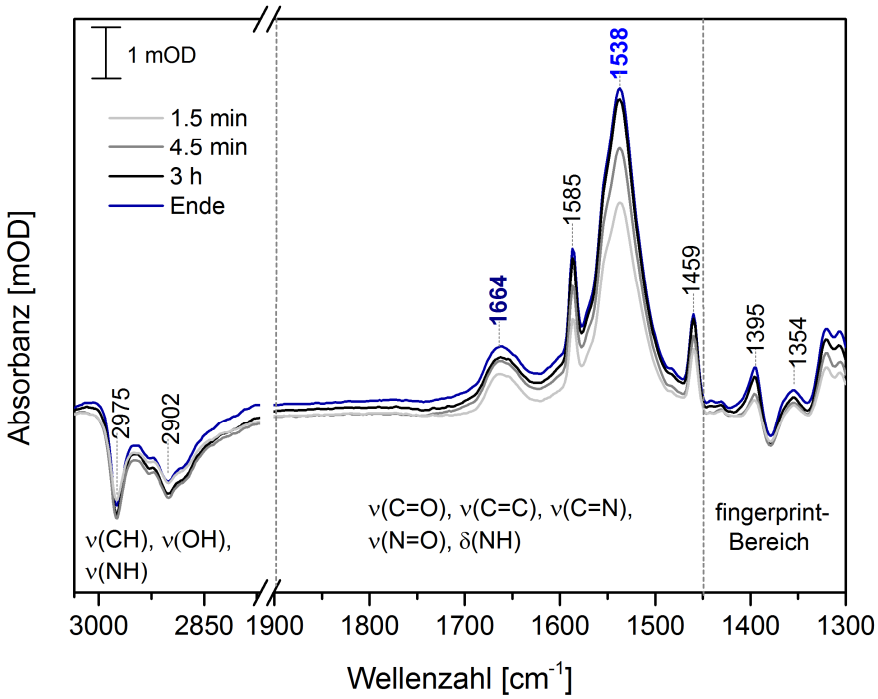


Abbildung 4.16: SEIRA-Spektren der Monolage **36** nach 1.5 min, nach 4.5 min, nach 3 h und am Ende der Adsorption mit Ethanol als Referenzspektrum. Die Funktionalisierung der Goldelektrode mit **17a** erfolgt aus einer 1 mM ethanolischen Lösung. Zwischen 1900- 2800 cm^{-1} wurden keine Banden detektiert, daher wurde der Bereich nicht abgebildet.

Der aliphatische Aufbau von **17a** erlaubt eine einfache Zuordnung der Normalschwingungen und zeigt generell eine sehr gute Übereinstimmung zwischen SEIRA- und DFT-Spektrum (Abbildung 4.17 und Tabelle 4.4). Diese gute Übereinstimmung kann auf das Fehlen der Thiophenoleinheit zurückgeführt werden. Die aliphatische Kette weist weniger vibronische Kopplungen zwischen den einzelnen Oszillationen im Molekül auf. Die Carbonylbande ist erneut um einige Wellenzahlen verschoben und ihre relative Intensität ist, unter anderem durch die Oberflächenauswahlregeln, stark vermindert. Die scharfe Bande bei 1586 cm^{-1} sowie die Schulter bei 1553 cm^{-1} im SEIRA-Spektrum mit MeCN als Referenz können aromatische Streckschwingungen des Bipyridingerüstes zugeordnet werden. Ihre geringe Breite deutet zusätzlich daraufhin, dass, anders als im Falle des aromatischen Donorliganden **16**, eine geringe Kopplung mit der N-H Deformationsschwingung vorhanden ist. Bei einer Wellenzahl von 1537 cm^{-1} absorbiert die N-H-Bindung. Im Vergleich zu der DFT-Rechnung ist die δ(NH) Bande um 26 cm^{-1} verschoben. Die Verschiebung sowie die verbreiterte Bandenstruktur der Amid I und II Schwingung lassen auf intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit Lösungsmittelmolekülen oder benachbarten SAM-Molekülen schließen. Die Absorptionsbanden der aromatischen C-H Deformations- und der Bipyridin-Gerüstschwingungen zwischen 1465 cm^{-1} und 1380 cm^{-1} stimmen in beiden Spektren gut überein. Generell zeigt die Zuordnung den großen spektroskopischen Vorteil dieses

aliphatischen Donorliganden, der es erlaubt Schwingungen der Amidgruppe und der Bipyridingruppe isoliert zu betrachten.

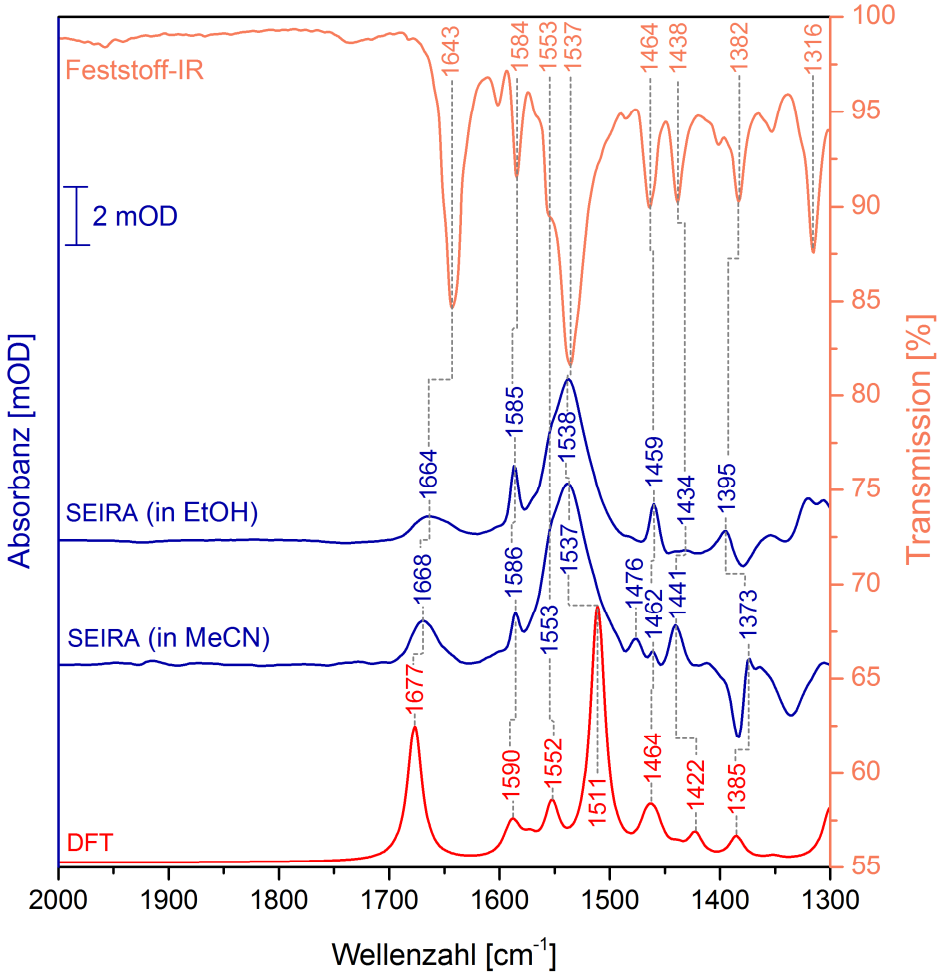


Abbildung 4.17: Feststoff-IR-Spektrum von **17a**, SEIRA-Spektren der Monolage **36** nach der Immobilisierung mit EtOH und MeCN als Referenzspektrum und das berechnete DFT-Spektrum von **36** mit MeCN als Referenzspektrum.

$\tilde{\nu}_{DFT}$ [cm^{-1}] in MeCN	$\tilde{\nu}_{Exp}$ [cm^{-1}] in MeCN	$\tilde{\nu}_{Exp}$ [cm^{-1}] in EtOH	Zuordnung
1676.9	1668	1664	**ν(C=O)**, δ(NH), ν(CN)$_{Amid}$
1590.1	1586	1585	**ν(C=C)$_{bpy}$**, δ(CH)$_{bpy}$
1585.1	-	-	**ν(C=C)$_{bpy}$**, δ(CH)$_{bpy}$
1552.4	1553	1553	**ν(C=C)$_{bpy}$**, δ(CH)$_{bpy}$
1510.9	1537	1538	**δ(NH)**, ν(CN)$_{Amid}$, δ(CH$_2$)
1464.3	(1476)/1462	1459	**ν(C=C)$_{bpy}$**, **δ(CH)$_{bpy}$**, δ(NH), δ(CH$_2$)
1457.5	-	-	**δ(CH$_2$)**, δ(NH), δ(CH)$_{bpy}$
1422.3	1441	1434	**δ(CH)$_{bpy}$**, ν(C=C)$_{bpy}$
1385.1	1373	1395	**ν(C=C)$_{bpy}$**, **δ(CH)$_{bpy}$**, δ(NH), δ(CH$_2$)

Tabelle 4.4: Absorptionsbanden der DFT-Rechnung in MeCN und der SEIRA-Spektren der SAM **36** mit MeCN und EtOH als Referenzspektrum.

Für den zeitabhängigen Intensitätsanstieg der N-H-Bande bei 1538 cm^{-1} in EtOH wurde ein monoexponentieller Kurvenverlauf mit einer Zeitkonstante von 0.48 ± 0.03 min ermittelt. Für den zeitlichen Verlauf der Bandenintensität der C=O Bande bei 1664 cm^{-1} ergeben sich die Zeitkonstanten 1.0 ± 0.02 und 30.8 ± 2.1 min für einen biexponentiellen Kurvenverlauf. Analog zum aromatischen Donorliganden **16** können diese Zeitkonstanten einer direkten Adsorption und nachfolgender Reorganisation zugeordnet werden. Die Adsorptionskinetik des Disulfids **17a** ist vergleichbar mit der Adsorptionskinetik des Thiols **16**. Die ermittelten Kinetiken weisen eine schnelle Zeitkonstante von ca. 1 min auf. Die langsame Zeitkonstante der N-H Absorptionsbande deutet auf Reorganisationsprozesse hin und wird durch die Oberflächenauswahlregeln der SEIRA-Spektroskopie beeinflusst.·

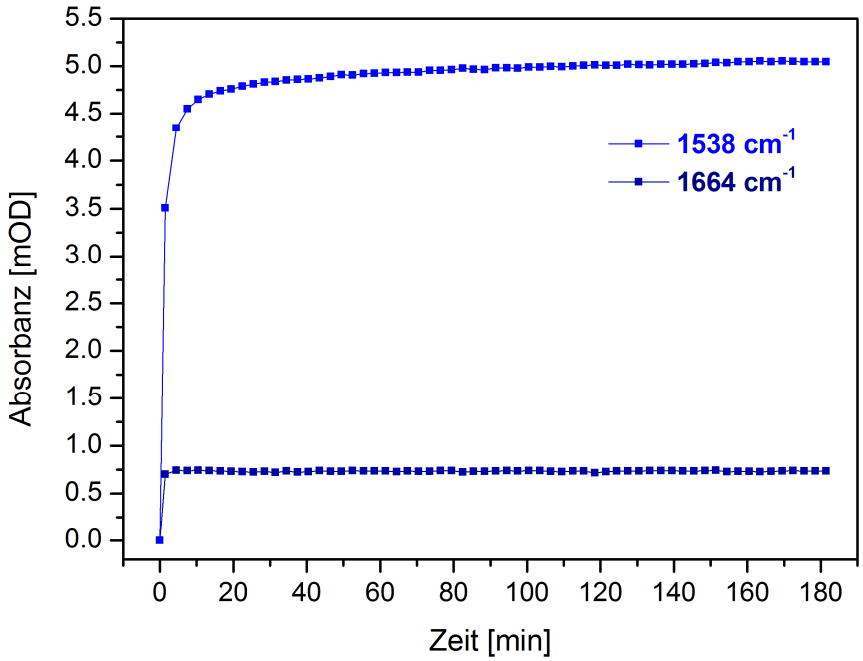


Abbildung 4.18: Intensitäten der Absorptionsbanden des Donorliganden **17a** bei 1538 cm^{-1} und bei 1664 cm^{-1} über die Zeit des Adsorptionsprozesses in EtOH.

Eintrag	Wellenzahl [cm^{-1}]	Funktion	Zeitkonstanten [min]
1	1664	monoexponentiell	0.48 ± 0.03
2	1538	biexponentiell	1.0 ± 0.02 und 30.8 ± 2.1

Tabelle 4.5: Ausgleichsfunktionen und Zeitkonstanten der Adsorptionskinetik der Monolage **36**.

Während des Adsorptionsprozesses ist zunächst eine schnelle Abnahme der Intensität der ν(C=O) Bande relativ zu der Intensität der δ(NH) Schwingung zu beobachten. Nach ca. 40 min verändert sich das Intensitätsverhältnis nur noch marginal (Abbildung 4.19). Der Kurvenverlauf kann als eine Aufrichtung der Adsorbatmoleküle verstanden werden (Abbildung 4.20) und entspricht dem Kurvenverlauf des Intensitätsverhältnisses des Adsorptionsprozesses der SAM **35**. Die kleinere Differenz zwischen dem ersten Datenpunkt (0.20) und dem letzten Datenpunkt

(0.15) im Vergleich zu der reinen SAM **35** (0.37 zu 0.22) kann durch die höhere Flexibilität der Molekülstruktur von **17a** gegenüber **16** begründet werden. Die höhere Flexibilität kann veranlassen, dass sich das Disulfid im Vergleich zu **16** in einer mehr aufgerichteten Orientierung an der Goldoberfläche anreichert.

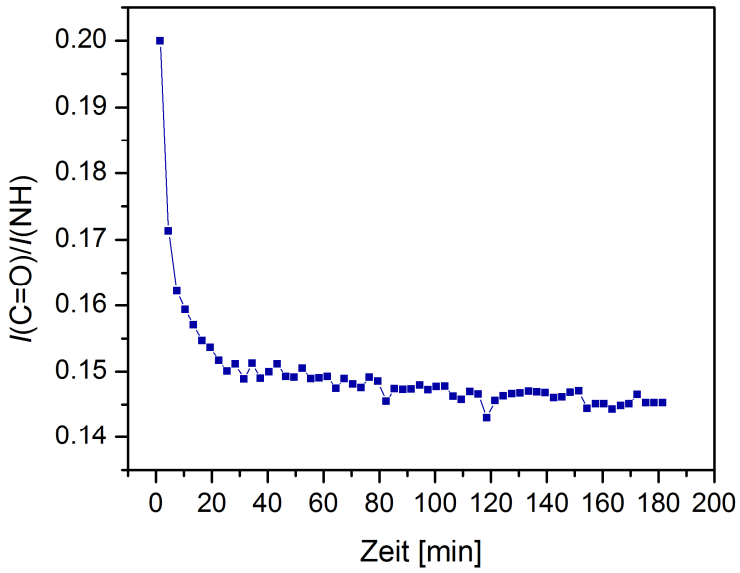


Abbildung 4.19: Kurvenverlauf der relativen Intensitäten der ν(C=O) und der δ(NH) Absorptionsbanden während des Adsorptionsprozesses von **17a**.

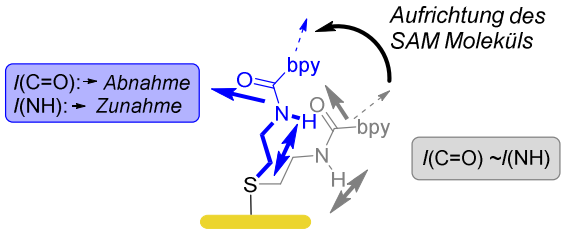


Abbildung 4.20: Schematische Darstellung einer Aufrichtung eines SAM-Moleküls **36**; die Übergangsdipolmomente der Amid I und II Schwingung sind durch fett-gemalte, graue und blaue Pfeile skizziert.

4.8.3 Bestimmung der Orientierung der Monolagen

Im Allgemeinen wird die Orientierung der Adsorbatmoleküle einer SAM durch einen Verkippungsswinkel (ϑ), sowie durch eine Drehung (φ) des Moleküls um die eigene Achse bestimmt.

Untersuchungen zur SAM Verkippung im dreidimensionalen Raum erfolgten durch einen Vergleich der Intensitäten der Absorptionsbanden von ν(C=O) und δ(NH) des Feststoff-IR-Spektrums mit den Intensitäten des SEIRA-Spektrums. Während das Feststoff-IR-Spektrum ein ungeordnetes System darstellt, bilden SAMs ein geordnetes System mit einheitlich

ausgerichteten Molekülen. Da die Intensitäten der Absorptionsbanden einer SAM immobilisiert auf Gold durch die SEIRA-Oberflächenauswahlregeln bestimmt werden, erlauben die relativen Intensitäten der Absorptionsbanden Rückschlüsse über die Orientierung der Adsorbatmoleküle einer SAM zu ziehen.

Für eine Abschätzung der Verkippung von **35** und **36** wurden für die Verdrehung der Adsorbatmoleküle um die Molekülachse Literaturwerte verwendet. Für die Verdrehung von Thiophenol-Monolagen um die C_2-Achse wurde in der Literatur ein Winkel von ±30° beschrieben.[24] Für aliphatische SAMs wurde ein Verdrehungswinkel (φ) der aliphatischen Kette von ±55° beschrieben.[17,162] Für die Donorliganden **35** und **36** können die untersuchten Molekülachsen als Geraden, welche jeweils durch das Schwefelatom und durch den Amid-Stickstoff verlaufen, beschrieben werden (Abbildung 4.21).

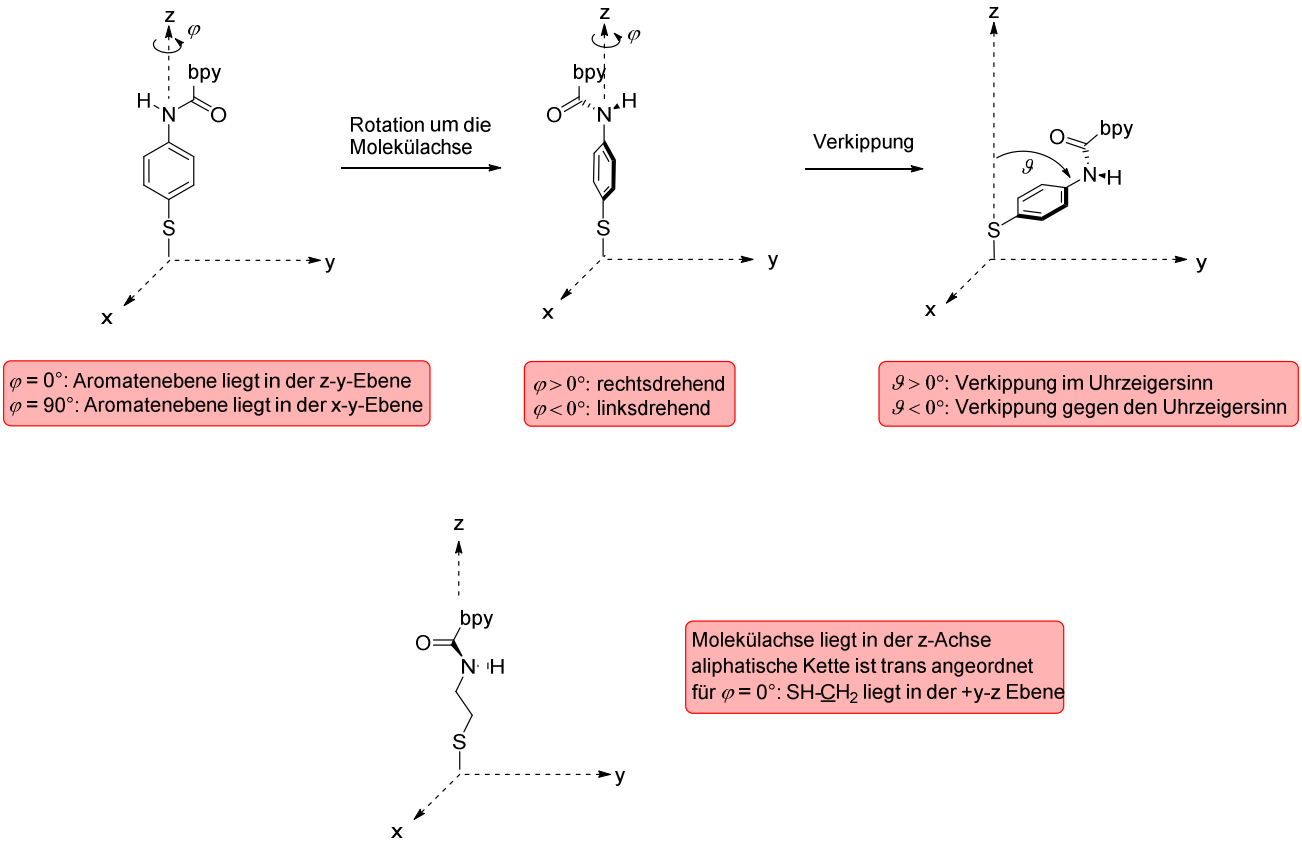


Abbildung 4.21: Graphische Darstellung von SAM-Molekülen von **35** und **36** gemäß der DFT-Rechnung und Gleichung 4.20 im dreidimensionalen Raum.

Für die Abschätzungen der Orientierungen der Adsorbatmoleküle der SAMs **35** und **36** gelten folgende Definitionen:

-Die z-Achse ist die Hauptachse

-für φ = 0 liegt die Aromatenebene bzw. das aliphatische Kohlenstoffgerüst in der y-z-Ebene

-die aliphatische Kohlenstoffkette ist so orientiert, dass SH-$\underline{C}H_2$-R in Richtung der +y-Achse zeigt.

-positive Winkel für φ entsprechen einer rechtshändigen Drehung

-positive Winkel für ϑ entsprechen einer Verkippung zur +y-Achse

In der aufgerichteten Form, d.h. die jeweilige Molekülachse (S-N-Gerade) liegt auf der z-Achse, lassen sich die Übergangsdipolmomente der ν(C=O) Schwingung ($Amid\ I$) und der δ(NH) Schwingung ($Amid\ II$) der SAM-Moleküle durch die folgenden normierten Vektoren darstellen, die aus den DFT Rechnungen entnommen wurden. Für den aromatischen Donorliganden **16** ergeben sich die Vektoren:

$$Amid\ I = \begin{pmatrix} -0.088463 \\ 0.93335 \\ -0.347898 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad Amid\ II = \begin{pmatrix} 0.066225 \\ -0.208333 \\ 0.975813 \end{pmatrix} \qquad \text{Gl.4.9}$$

Für den aliphatischen Donorliganden **17a** ergeben sich die Vektoren:

$$Amid\ I = \begin{pmatrix} -0.96497 \\ 0.24164 \\ -0.10222 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad Amid\ II = \begin{pmatrix} 0.47942 \\ 0.33117 \\ 0.8127 \end{pmatrix} \qquad \text{Gl.4.10}$$

In Kugelkoordinaten können diese Vektoren durch die Winkel α_1 und α_2 ($Amid\ I$) und die Winkel β_1 und β_2 ($Amid\ II$) ausgedrückt werden. α_1 und β_1 beschreiben die Winkel der Übergangsdipolmomente der ν(C=O) Schwingung und der δ(NH) Schwingung bezüglich der z-Achse; α_2 und β_2 kennzeichnen die Drehung der Übergangsdipolmomente um die z-Achse.

$$Amid\ I = \begin{pmatrix} \sin\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2 \\ \sin\alpha_1 \cdot \sin\alpha_2 \\ \cos\alpha_1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad Amid\ II = \begin{pmatrix} \sin\beta_1 \cdot \cos\beta_2 \\ \sin\beta_1 \cdot \sin\beta_2 \\ \cos\beta_1 \end{pmatrix} \qquad \text{Gl.4.11}$$

Für die SAM **35** lauten diese Winkel α_1 = 110.4° (Verkippung) und α_2 = 95.5° (Verdrehung) für die Orientierung des Übergangsdipolmoments der ν(C=O) Schwingung ($Amid\ I$) und β_1 = 12.6° und β_2 = 72.4° für die Orientierung des Übergangsdipolmoments der δ(NH) Schwingung ($Amid\ II$). Für die SAM **36** ergeben sich die Winkel α_1 = 95.9°, α_2 = 165.9°, β_1 = 35.6° und β_2 = 34.6°.

Mathematisch kann die Reorientierung der Adsorbatmoleküle der SAMs als eine Verdrehung (Transformation um z-Achse) und eine darauffolgende Verkippung (Transformation um x-Achse) betrachtet werden:

$$Amid\ I(\vartheta, \varphi) = R_x(\vartheta)R_z(\varphi)Amid\ I \quad \text{und} \quad Amid\ II(\vartheta, \varphi) = R_x(\vartheta)R_z(\varphi)Amid\ II \qquad \text{Gl.4.12}$$

Dabei stellen $Amid\ I$ und $Amid\ II$ die Vektoren der Übergangsdipolmomente der aufgerichteten Moleküle dar (Gl. 4.11). $Amid\ I(\vartheta, \varphi)$ und $Amid\ II(\vartheta, \varphi)$ stellen die Vektoren, die nach einer Verdrehung und einer Verkippung resultieren, dar.

Die beiden Transformationsmatrizen sind definiert als:

$$R_z(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{Gl.4.13}$$

und

$$R_x(\vartheta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\vartheta & \sin\vartheta \\ 0 & -\sin\vartheta & \cos\vartheta \end{pmatrix} \quad \text{Gl.4.14}$$

Für $Amid\ I(\vartheta, \varphi)$ ergibt sich somit:

$$Amid\ I(\vartheta,\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2 - \sin\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \sin\alpha_2 \\ \cos\vartheta{\cdot}\sin\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2 + \cos\vartheta \cdot cos\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \sin\alpha_2 + \sin\vartheta \cdot \cos\alpha_1 \\ -\sin\vartheta{\cdot}\sin\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2 - \sin\vartheta \cdot cos\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \sin\alpha_2 + \cos\vartheta \cdot \cos\alpha_1 \end{pmatrix} \quad \text{Gl.4.15}$$

Durch die Oberflächenauswahlregeln in der SEIRA-Spektroskopie ist nur die z-Komponente von Interesse, da diese der Projektion des Übergangsdipolmoments der ν(C=O) Schwingung auf der z-Achse und somit der Polarisationsrichtung der SEIRA-verstärkten IR-Strahlung entspricht. Formal entspricht dies dem Cosinus des Winkels zwischen dem Übergangsdipolmoment und der z-Achse:

$$\begin{aligned} Amid\ I(\vartheta,\varphi) \cdot z &= \cos\big(\text{Winkel}(Amid\ I(\vartheta,\varphi), z)\big) \\ &= -\sin\vartheta{\cdot}\sin\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2 - \sin\vartheta \cdot cos\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \sin\alpha_2 + \cos\vartheta \cdot \cos\alpha_1 \end{aligned} \quad \text{Gl. 4.16}$$

Analog kann dies für das Übergangsdipolmoment der δ(NH) Schwingung durchgeführt werden.

Die Intensität der Absorptionsbande der ν(C=O) Schwingung (*I*(ν(C=O), SEIRA)) von **16** bzw. **17a** im SEIRA-Spektrum ist proportional zu der Intensität der Absorptionsbande der ν(C=O) Schwingung des Feststoff-IR-Spektrums (*I* (ν(C=O), IR)) von **16** bzw. **17a**, gewichtet mit dem Quadrat des Cosinus des in Gleichung 4.16 beschrieben Winkels:

$$I(\nu(\text{C=O}), \text{SEIRA}) \propto I(\nu(\text{C=O}), \text{IR}) \cdot cos^2\big(Winkel(Amid\ I(\vartheta,\varphi), z)\big) \quad \text{Gl. 4.17}$$

Für das Verhältnis der Intensitäten der Amid I und II Absorptionsbanden im SEIRA-Spektrum (R_{SEIRA}) kann somit folgender Zusammenhang abgeleitet werden:

$$R_{SEIRA} = \frac{I(\nu(\text{C=O}), \text{SEIRA})}{I(\delta(\text{NH}), \text{SEIRA})} = \frac{I(\nu(\text{C=O}), \text{IR})}{I(\delta(\text{NH}), \text{IR})} \cdot \frac{cos^2\big(\text{Winkel}(Amid\ I(\vartheta,\varphi), z)\big)}{cos^2\big(\text{Winkel}(Amid\ II(\vartheta,\varphi), z)\big)} \quad \text{Gl. 4.18}$$

Setzt man nun in Gl. 4.18 die Gl. 4.16 ein, erhält man folgenden Ausdruck für das Intensitätsverhältnis der Amid I und II Absorptionsbanden im SEIRA-Spektrum:

$$R_{SEIRA} = R_{IR} \cdot \frac{(-\sin\vartheta{\cdot}\sin\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2 - \sin\vartheta \cdot cos\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \sin\alpha_2 + \cos\vartheta \cdot \cos\alpha_1)^2}{(-\sin\vartheta{\cdot}\sin\varphi \cdot \sin\beta_1 \cdot \cos\beta_2 - \sin\vartheta \cdot cos\varphi \cdot \sin\beta_1 \cdot \sin\beta_2 + \cos\vartheta \cdot \cos\beta_1)^2} \quad \text{Gl. 4.19}$$

Der Verkippungswinkel ϑ kann damit nach Umformung über folgende Gleichung berechnet werden:

$$\tan(\vartheta) = \frac{\left(cos\alpha_1 \mp \sqrt{\frac{R_{SEIRA}}{R_{IR}}} \cdot cos\beta_1\right)}{\left(\mp\sqrt{\frac{R_{SEIRA}}{R_{IR}}} \cdot \sin\varphi \cdot \sin\beta_1 \cdot \cos\beta_2 \mp \sqrt{\frac{R_{SEIRA}}{R_{IR}}} \cdot cos\varphi \cdot \sin\beta_1 \cdot \sin\beta_2 + \sin\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2 + cos\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \sin\alpha_2\right)} \quad \text{Gl. 4.20}$$

Durch Gleichung 4.20 kann die Verkippung der Mercaptophenolamideinheit der SAM **35** und die Verkippung der *N*-(2-mercaptoethyl)amideinheit der SAM **36** abgeschätzt werden. Aus diesen Berechnungen kann die Orientierung der Pyridinringe des 2,2'-Bipyridins ($C2_{bpy}$-$C2'_{bpy}$) sowie die Orientierung der $C4_{bpy}$-$C_{Carbonyl}$-Bindung nicht genau bestimmt werden (Abbildung 4.22). Hierfür wären wiederum mindestens zwei Bipyridin-Normalmoden mit annähernd orthogonalen Übergangsdipolmomenten nötig. Allerdings kann die Orientierung des Bipyridins darauf aufbauend aus den per DFT-geometrie-optimierten-Strukturen im nächsten Schritt abgeschätzt werden.

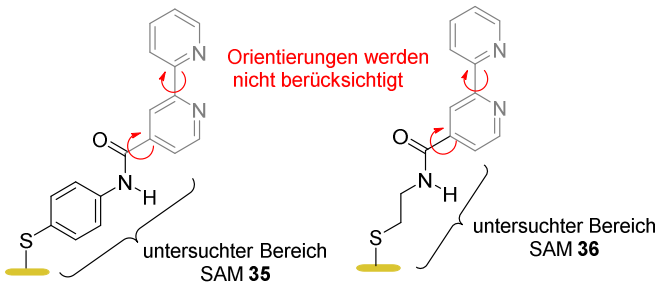


Abbildung 4.22: Kennzeichnung des untersuchten Bereichs der SAM **35** und der SAM **36**.

Für SAM 35:

Durch DFT-Rechnungen wurden die Winkel α_1 = 110.4° (Verkippung) und α_2 = 95.5° (Verdrehung) für die Orientierung des Übergangsdipolmoments der ν(C=O) Schwingung (Amid I) in Bezug zur Molekülachse bestimmt. Für die Orientierung des Übergangsdipolmoments der δ(NH) Schwingung (Amid II) ergaben die DFT-Rechnungen die Winkel β_1 = 12.6° und β_2 = 72.4°.

Mit φ = +30° (Literaturwert), R_{SEIRA} = 0.22, R_{IR} = 1.63, α_1 = 110.4°, α_2= 95.5°, β_1 = 12.6°, β_2 =72.4° konnten durch Gleichung 4.20 die Verkippungswinkel $\vartheta_1 = +1°$ und $\vartheta_2 = -46°$ berechnet werden. Der Grund für zwei Lösungen für die Orientierung liegt in der Periodizität der Gleichung 4.20, wodurch sich zwei mathematisch korrekte Lösungen ergeben, die nicht zwangsläufig physikalisch sinnvollen Strukturen entsprechen.

mit φ = +30°

a) b)

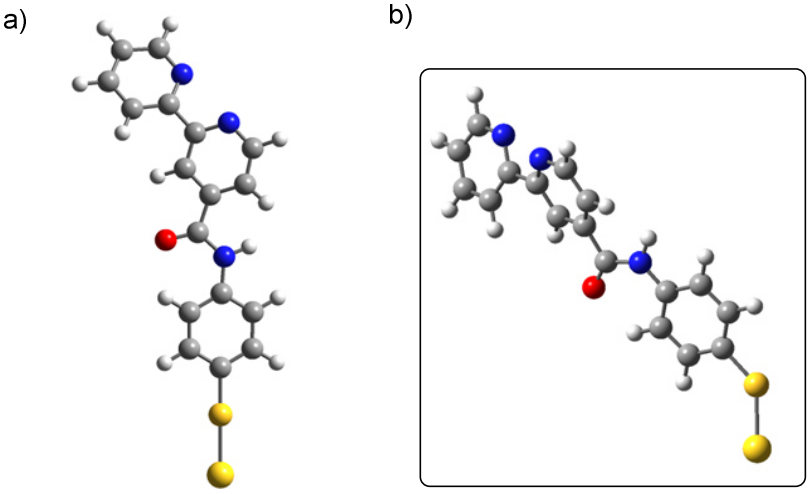


Abbildung 4.23: DFT-optimierte-Strukturen mit φ = +30°, bei denen der C-S-Au-Winkel zur Darstellung entsprechend verändert wurde mit a) ϑ = +1° und b) ϑ = –46°; Konformation b) ist die energetisch günstigere Orientierung; Konformation a) ist eine weitere mathematische Lösung der Gleichung 4.20.

Mit φ = –30° (Literaturwert), R_{SEIRA} = 0.22, R_{IR} = 1.63, α_1 = 110.4°, α_2 = 95.5°, β_1 = 12.6°, β_2 = 72.4° konnten durch Gleichung 4.20 die Verkippungswinkel $\vartheta_1 = +1°$ und $\vartheta_2 = -42°$ berechnet werden.

mit φ = -30°

a) b)

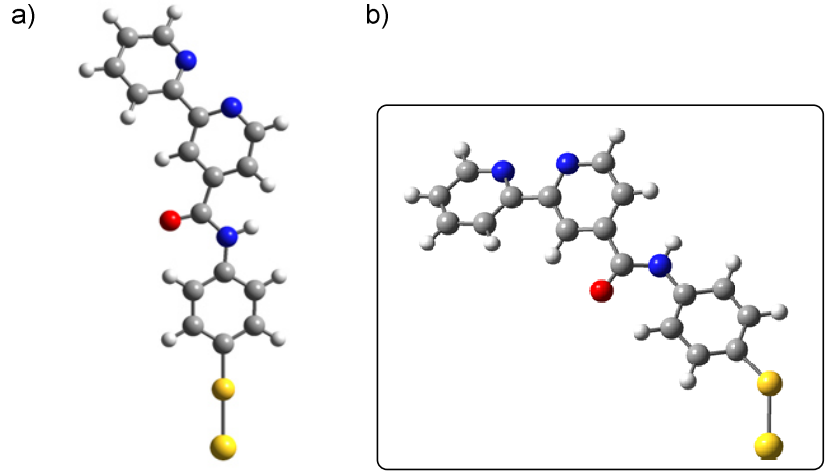


Abbildung 4.24: DFT-optimierte-Strukturen mit φ = –30°, bei denen der C-S-Au-Winkel zur Darstellung entsprechend verändert wurde mit a) ϑ = +1° und b) ϑ = –42°; Konformation b) ist die energetisch günstigere Orientierung; Konformation a) ist eine weitere mathematische Lösung der Gleichung 4.20.

Die aufrechten Anordnungen von **35** mit φ = +30° und ϑ = +1°sowie mit φ = –30° und ϑ = +1° können als energetisch ungünstigere Konformationen verstanden werden, da der resultierende C-S-Au-Winkel von ca. 180° stark von dem bevorzugtem Winkel von 104°

abweicht (Abbildung 4.23a und Abbildung 4.24a). Eine Verkippung der Mercaptophenolamideinheit von –42° bzw. –46° (Abbildung 4.23b und Abbildung 4.24b) stimmt hingegen gut mit Literaturwinkel für Thiophenol Monolagen auf Gold (49-54°) überein.[24,26] Hierbei ist anzumerken, dass aufgrund der Symmetrie von aromatischen SAMs, wie z.B. TP (Molekülachse ist die C_2-Achse), Verkippungen mit negativen und positiven Winkeln äquivalent sind. Im Falle der SAM **35** gibt das Vorzeichen aber die zusätzliche Information, dass die C=O Bindung zur Elektrode und die N-H Bindung zur Lösung orientiert ist. Weiter ist eine Drehung um die $C4_{Bpy}$-$C_{Carbonyl}$-Bindung denkbar, durch diese die Bipyridingruppe stärker aufgerichtet wäre. Die DFT-geometrie-optimierten-Strukturen zeigen, dass die Bipyridineinheit der SAM **35** für eine anschließende Komplexierung von Metallionen frei zugänglich ist.

Für SAM 36:

Wiederum wurden die Winkel für die Orientierung der Übergangsdipolmomente der ν(C=O) und δ(NH) Schwingungen in Bezug zur Molekülachse durch DFT-Rechnungen bestimmt. Diese ergaben für ν(C=O) die Winkel α_1= 95.9° und α_2= 165.9° und für δ(NH) die Winkel β_1= 35.6° und β_2= 34.6°.

Mit φ = +55° (Literaturwert), R_{SEIRA} = 0.15, R_{IR} = 0.97, α_1 = 95.9°, α_2 = 165.9°, β_1 = 35.6°, β_2 = 34.6° konnten durch Gleichung 4.20 die Verkippungswinkel $\vartheta_1 = +26°$ und $\vartheta_2 = -30°$ berechnet werden.

mit φ = +55°

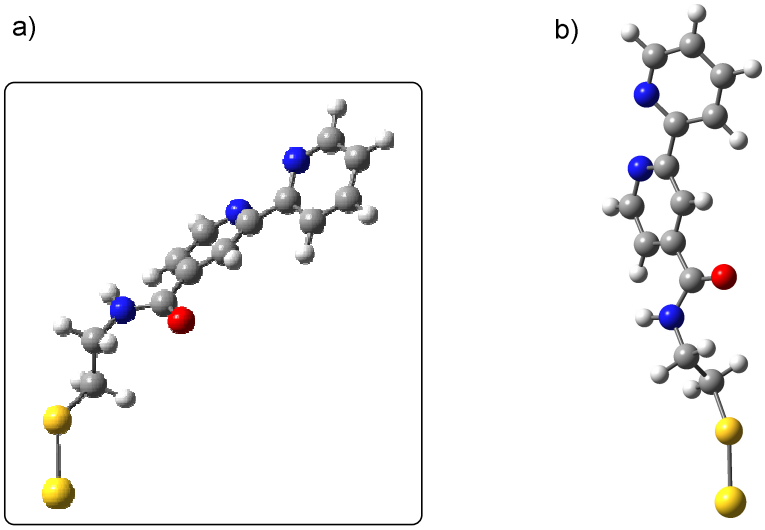


Abbildung 4.25: DFT-optimierte-Strukturen mit φ = +55°, bei denen der C-S-Au-Winkel zur Darstellung entsprechend verändert wurde mit a) ϑ = +26° und b) ϑ = –30°; Konformation a) ist die energetisch günstigere Orientierung; Konformation b) ist eine weitere mathematische Lösung der Gleichung 4.20.

Mit φ = –55° (Literaturwert), R_{SEIRA}= 0.15, R_{IR} = 0.97, α_1 = 95.9°, α_2 = 165.9°, β_1 = 35.6°, β_2 = 34.6° konnten durch Gleichung 4.20 die Verkippungswinkel $\vartheta_1 = +26°$ und $\vartheta_2 = -29°$ berechnet werden.

mit φ = -55°

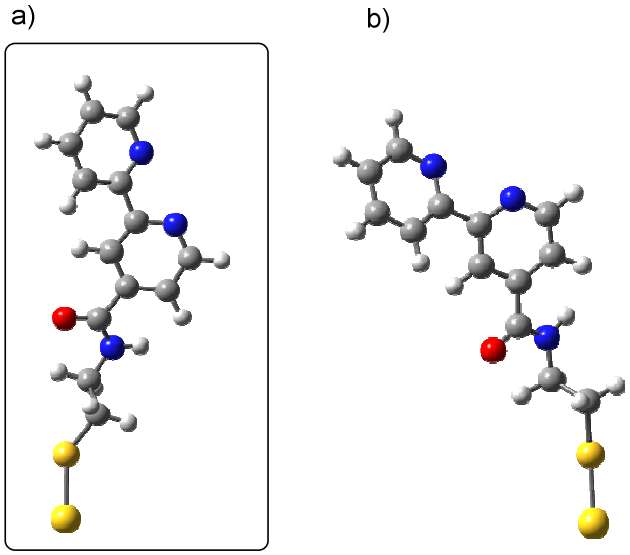


Abbildung 4.26: DFT-optimierte-Strukturen mit φ = –55°, bei denen der C-S-Au-Winkel zur Darstellung entsprechend verändert wurde mit a) ϑ_1 =+16°, und b) ϑ_2 = –24°; Konformation a) energetisch günstigere Orientierung; Konformation b) ist eine weitere mathematische Lösung der Gleichung 4.20.

Für **36** ergab die Gleichung 4.20 Verkippungswinkel von +26 und –30° für φ = +55° bzw. von +16 und –24° für φ = –55° welche C-S-Au-Winkel von 129°, 153° sowie 154° und 137° entsprechen (unter der Annahme, dass nur die C-S-Au-Bindung für die Verdrehung um +55° bzw. –55° verantwortlich ist) (Abbildung 4.25 und Abbildung 4.26). Im Gegensatz zu aromatischen SAMs ist das Vorzeichen des Verkippungswinkel entscheidend, da selbst einfache CH_3-terminierte aliphatische SAMs entlang der Molekülachse nur eine C_1-Achse aufweisen. So entsprechen positive Verkippungswinkel eher dem energetisch optimalen C-S-Au-Winkel von 104°. Negative Verkippungswinkel hingegen bewirken eine Auslenkung des C-S-Au-Winkel bis hin zu 180°. Daher können die beiden Verkippungswinkel mit einem negativen Vorzeichen als unstabile und eher unwahrscheinliche Konformationen eingestuft werden (Abbildung 4.25b und 4.26b). Der Verkippungswinkel mit +26° ergibt den geringsten C-S-Au-Winkel von 129° und ist somit die thermodynamisch stabilste und wahrscheinlichste Konformation (Abbildung 4.25a). Generell erlauben die Strukturen in der abgebildeten Orientierung der Bipyridineinheiten sowie auch nach einer Drehung um die $C4_{Bipy}$-$C_{Carbonyl}$-Bindung eine Anbindung von Metallen.

4.8.4 Desorptionsverhalten und Berechnung des Bedeckungsgrades

Für eine vollständige Charakterisierung der funktionalisierten Oberflächen wurde die reduktive Desorption der Monolagen **35** und **36** in wässriger Natronlauge untersucht. Durch voltammetrische Messungen kann die Stabilität einer Monolage untersucht und der Bedeckungsgrad einer SAM abgeschätzt werden. Laut Theorie ist im kathodischen Potentialbereich, infolge des Schwefel-Gold-Bindungsbruchs ein scharfes Signal zu beobachten. Der 1-e^--Prozess ist reversibel, im Potentialrücklauf kann eine Readsorption erfolgen (Gleichung 4.21).[4]

$$\text{R-S-Au} + e^- \rightleftharpoons \text{R-S}^- + \text{Au} \quad \text{Gl. 4.21}$$

Im Experiment jedoch ist das Auftreten von mehreren Reduktionsbanden nicht ungewöhnlich. Laut Studien zur Untersuchung des Mechanismus findet die Desorption der Adsorbatmoleküle zunächst an Kanten und Defektstellen der Oberfläche statt.[163–165] Anschließend desorbieren die hochgeordneten SAM-Moleküle. Weiterhin kann eine Ausbildung von unterschiedlich gepackten Domänen derartige "multiple-steps"-Reduktionen bewirken.[166,167] Desorptionspotentiale für aliphatische Monolagen immobilisiert auf Goldelektroden liegen für gewöhnlich um −1.0 ± 0.25 V gegen Ag/AgCl.[4]

Anhand der bei der Reduktion übertragenen Ladung (bzw. Fläche des Reduktionssignals A_{Peak}) kann der Bedeckungsgrad der Oberfläche berechnet werden. Aufgrund der vorhergehenden elektrochemischen Aufrauung der verwendeten Goldelektrode kann deren Oberfläche ($A_{Elektrode}$) durch die Fläche des Gold-Reduktionssignals (A_{Au}) berechnet werden. Bei der Oxidation bzw. Reduktion einer Goldschicht mit einer Oberfläche von 1 cm² fließt eine elektrische Ladung (Q) von 400 µC (Gl. 4.22 und Gl. 4.23; vergl. Abschnitt 4.6). Die Teilchenzahl (n_{SAM}) kann durch Division der Ladung des Desorptionssignals (Q_{Peak}) mit der Faradaykonstante berechnet werden (Gleichung 4.25). Anschließend lässt sich der Bedeckungsgrad (Γ_{SAM}) nach Gleichung 4.26 ermitteln.[168]

Bestimmung der Fläche der Goldelektrode ($A_{Elektrode}$):

$$Q_{Au} = \frac{A_{Au}}{scanrate} \quad \text{Gl. 4.22}$$

$$A_{Elektrode} = \frac{Q_{Au}}{400\,\frac{\mu C}{cm^2}} \quad \text{Gl. 4.23}$$

Bestimmung des Bedeckungsgrades (Γ_{SAM}):

$$Q_{Peak} = \frac{A_{Peak}}{scanrate} \quad \text{Gl. 4.24}$$

$$n_{SAM} = \frac{Q_{Peak}}{F} \quad \text{Gl. 4.25}$$

$$\text{mit der Faradaykonstante: } F = 96485.34 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

$$\Gamma_{SAM} = \frac{n_{SAM}}{A_{Elektrode}} \quad \text{Gl. 4.26}$$

Das Voltammogramm der SAM **35** weist Desorptionssignale bei –0.74 ± 0.05 V, –0.88 ± 0.05 V und bei –1.05 ± 0.05 V und das der SAM **36** bei –0.91 ± 0.05 V und bei –1.15 ± 0.05 V auf (Abbildung 4.27a und b). Die Reduktionspotentiale bei –1.05 ± 0.05 V (SAM **35**) und –1.15 ± 0.05 V (SAM **36**) entsprechen dabei hochgeordneten SAM-Fraktionen. Die positiveren Potentiale können Desorptionen von Molekülen an Defekten zugeordnet werden. Generell ist die SAM **36** im negativen Potentialbereich leicht stabiler und desorbiert bei einem um ca. 100 mV negativeren Potential sowohl in geordneten als auch in ungeordneten Schichten.

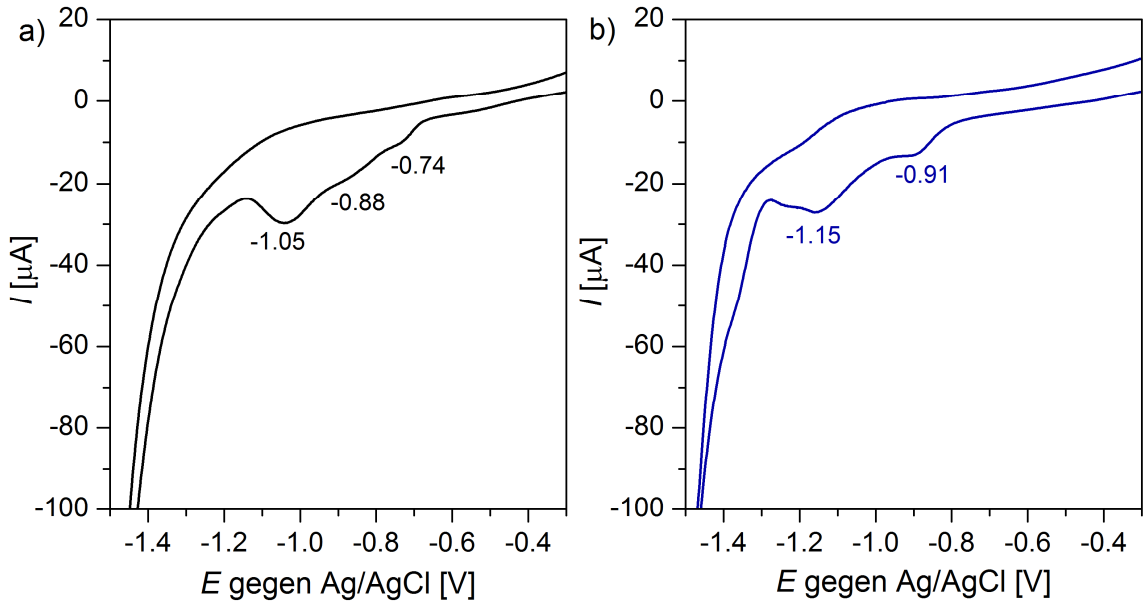


Abbildung 4.27: a) Desorptionsverhalten der SAM **35** und b) Desorptionsverhalten der SAM **36**; Bedingungen: 0.5 M Natronlauge; Scanrate 20 mV/s.

SAM	Desorptionspotentiale *E* gegen Ag/AgCl [V] (Γ_{DS}·10^{-11} mol·cm^{-2})	Bedeckungsgrad Γ_{SAM}·10^{-11} mol·cm^{-2}
35	–0.74 (2.2); –0.88 (0.58); –1.05 (22.9)	25.7
36	–0.91 (8.4); –1.15 (26.7)	35.0

Tabelle 4.6: Desorptionspotentiale und Bedeckungsgrad (Γ_{SAM}) der SAMs **35** und **36**; die Desorptionssignale weisen einen Fehler von ± 0.05 V auf; Γ_{SAM} ergibt sich aus der Summe der Bedeckungsgrade der einzelnen Desorptionssignale (Γ_{DS}): $\Gamma_{SAM} = \sum \Gamma_{DB}$; der Bedeckungsgrad ($\Gamma_{SAM}$) weist einen Fehler von ± 0.1·10^{-11} mol·cm^{-2} auf.

Die berechneten Bedeckungsgrade der SAMs **35** und **36** liegen in der typischen Größenordnung für Thiol-Monolagen auf Goldoberflächen (Tabelle 4.6).[164,168,169] Mit $2.6 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2 ist der Bedeckungsgrad der SAM **35** etwa halb so groß wie der von reinen Thiophenol-Monolagen auf Gold (Γ_{SAM} = $5.3 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2).[164] Die verminderte Anzahl von adsorbierten Molekülen spiegelt den sterischen Anspruch der Bipyridineinheit wider.

4.9 Elektrochemische Stabilität der reinen Monolagen

Nach der erfolgreichen Immobilisierung von **16** und **17a** auf Goldoberflächen wurde anschließend die elektrochemische Stabilität der ausgebildeten SAMs **35** und **36** in Acetonitril untersucht. Da die bipyridinterminierten Monolagen als Donorliganden für die Anbindung von Übergangsmetallen dienen, ist deren elektrochemische Potentialstabilität entscheidend für elektrokatalytische Anwendungen.

Prinzipiell ist das Anlegen von elektrischer Spannung an funktionalisierten Goldelektroden im positiven Potentialbereich durch die Oxidation von Au zu AuO_x und im negativen Potentialbereich durch die Desorption der Monolage begrenzt. Die einsetzende Oxidation der Goldelektrode ist in MeCN (0.1 M $TBAPF_6$) bei einem Potential von ca. 600 mV gegen Fc/Fc^+ zu beobachten (Abbildung 4.28).

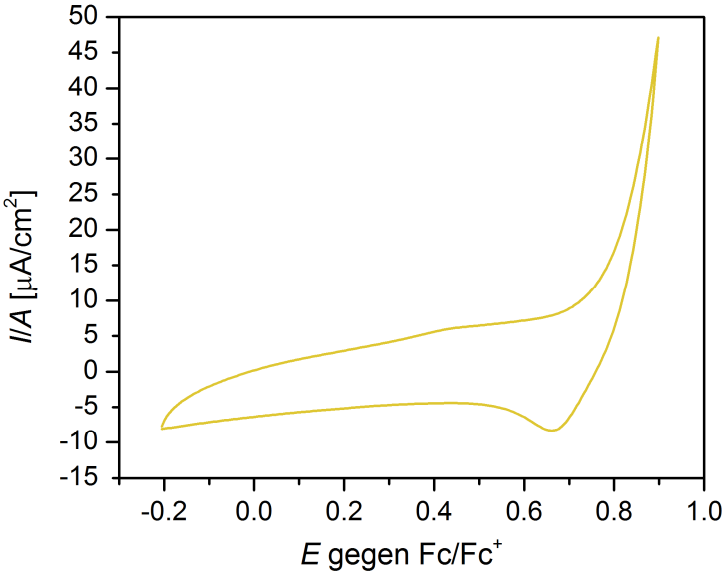


Abbildung 4.28: Einsetzende Oxidation der Goldelektrode bei ca. 600 mV gegen Fc/Fc^+ in MeCN (0.1 M $TBAPF_6$); Scanrate: 50 mV/s.

Für die zyklischen Voltammogramme wurden $TBAPF_6$ in Acetonitril als Leitelektrolyt verwendet. Ein Platindraht diente als Gegenelektrode, die SEIRA-Goldelektrode als Arbeitselektrode. Eine $Ag/AgNO_3$ Referenzelektrode, typisch für organische Lösungsmittel,

erwies sich als ungeeignet, da sich während der Messung Silberionen aus der Elektrode herauslösten und sich auf die Goldoberfläche der Arbeitselektrode abschieden. Stattdessen wurde eine Platin-Quasireferenzelektrode verwendet, deren Potential durch die Zugabe von Ferrocen bestimmt wurde.

4.9.1 Untersuchung des anodischen Potentialbereichs

Das CV der aromatischen SAM **35** weist ein starkes, irreversibles Oxidationssignal (E_{Ox}) bei 320 ± 80 mV gegen Fc/Fc^+ (ab ca. –200 mV beginnend) ohne zugehörigem Reduktionssignal im kathodischen Umkehrpotential auf. In den CVs der SAM **36** ist solch ein anodisches Strommaximum nicht zu beobachten (Abbildung 4.29a). In den Folgedurchläufen der Monolage **35** ist eine deutliche Verringerung der Peak-Stromstärke des Oxidationssignals sowie das Auftreten eines neuen reversiblen Redoxpaars (E^0 = 80 ± 50 mV; 50 mV/s) zu erkennen (Abbildung 4.29b). Die lineare Relation zwischen den anodischen und kathodischen Strompeaks und der Scanrate weist auf eine elektrodenimmobilisierte Redoxspezies hin (Abbildung 4.30 und Abbildungen 4.31).

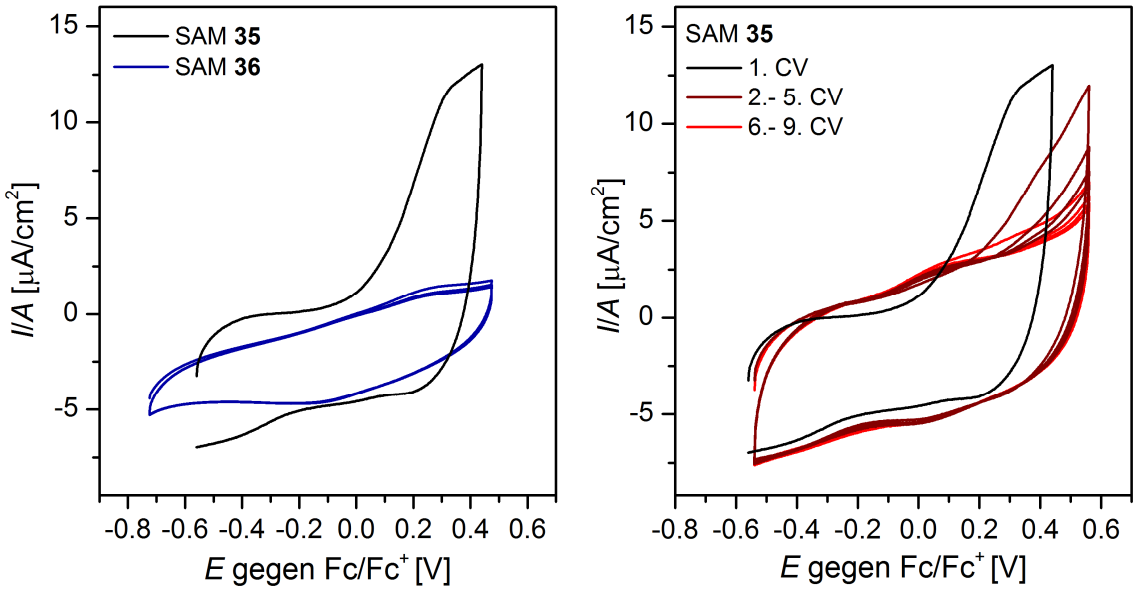


Abbildung 4.29: a) Zyklische Voltammogramme der SAMs **35** und **36**; b) Folgedurchläufe der SAM **35**; in MeCN (0.1 M $TBAPF_6$), Scanrate 50 mV/s.

Mit Hilfe der SEIRA-Spektroskopie wurde untersucht, inwieweit die voltammetrischen Messungen die Struktur der Monolage beeinflussen. Das Differenzspektrum von **35** weist starke Veränderungen auf und wird von intensiven, negativen Banden, vor allem im Bereich der N-H Deformations- und der C=C Streckschwingungen (1588 cm^{-1}, 1522 cm^{-1}, 1487 cm^{-1}; Abbildung 4.32) geprägt. Lediglich bei 1684 cm^{-1} und bei 1411 cm^{-1} sind positive Banden zu beobachten. Das Differenzspektrum deutet auf irreversible Veränderungen der SAM hin,

welche durch hohe Intensitätsverluste der Absorptionsbanden gekennzeichnet sind. Die positiven Banden bei 2295 und 2253 cm^{-1} sind auf eine geringfügige Anlagerung von Acetonitrilmolekülen aus der Lösung an der Goldelektrode zurückzuführen (Abbildung 4.32).

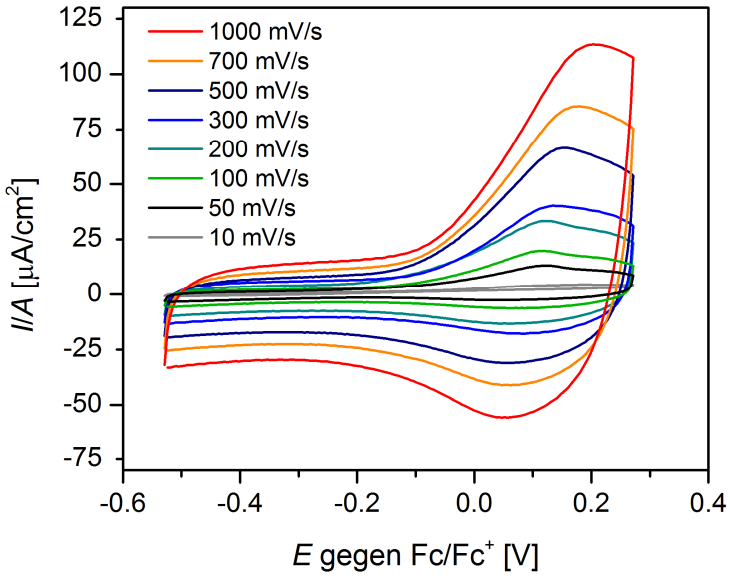


Abbildung 4.30: Zyklische Voltammogramme der neugebildeten Redoxspezies der Monolage **35** bei unterschiedlicher Scanrate in MeCN (0.1 M $TBAPF_6$).

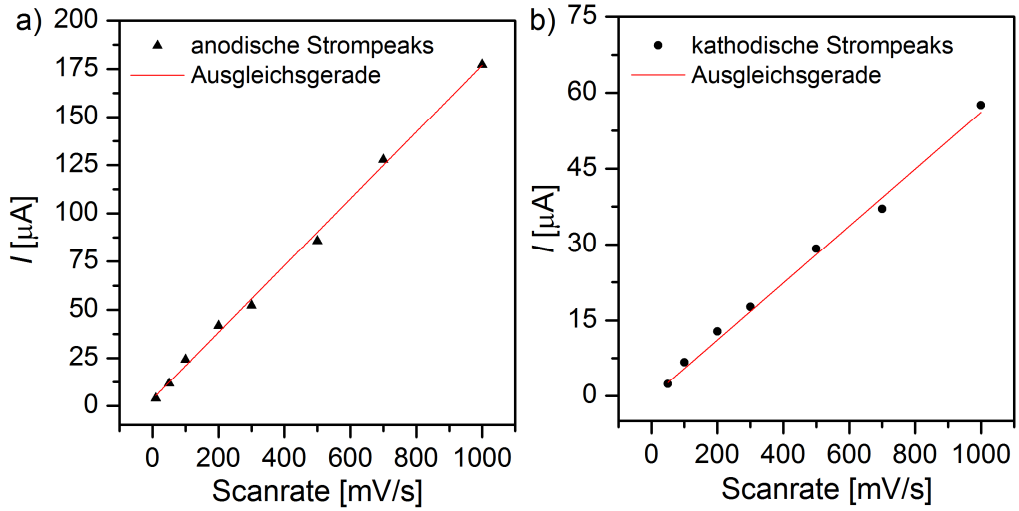


Abbildung 4.31: a) Plot der anodischen Strommaxima gegen die Scanrate; b) Plot der kathodischen Strommaxima gegen die Scanrate.

Das Oxidationssignal im CV ist vergleichbar mit einer oxidativen Elektropolymerisation von Anilinderivaten in Lösung sowie an Elektrodenoberflächen.[170–172] Aufgrund der Luftstabilität und Leitfähigkeit solcher Polyanilinschichten wurde deren Anwendung in elektrochromen Elementen sowie als Energiespeichermedium getestet und der Mechanismus der Polymerbildung vielfach untersucht.[173–177]

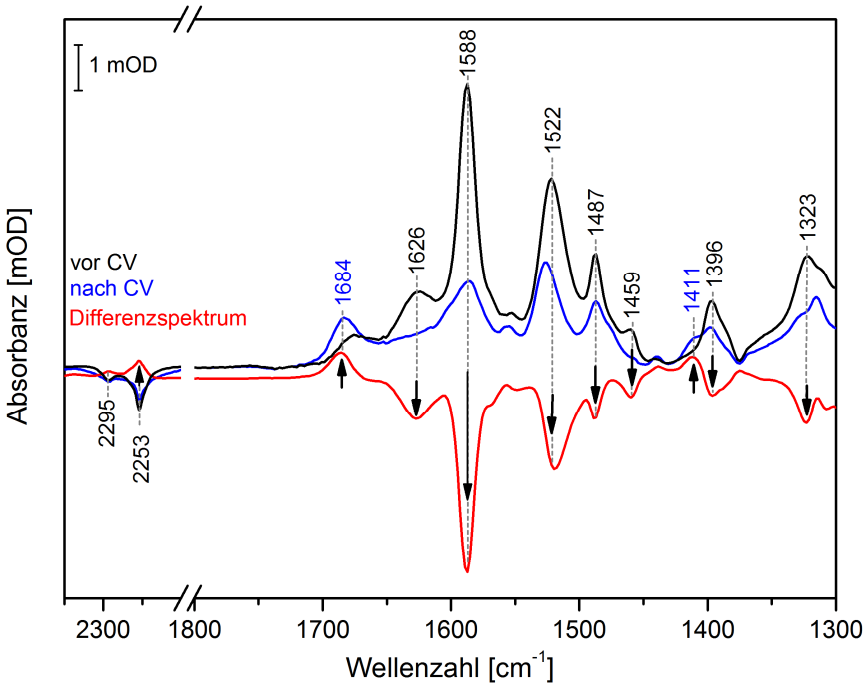
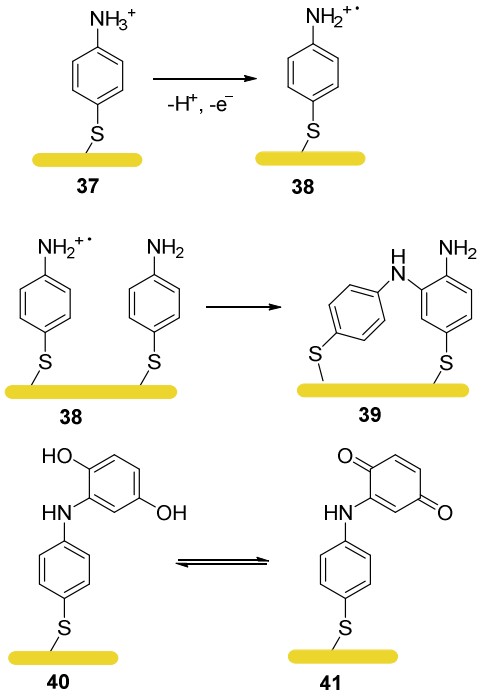


Abbildung 4.32: SEIRA-Spektren der SAM **35** vor und nach einer zyklovoltammetrischen Messung (–0.55 bis +0.40 V gegen Fc/Fc^+) in MeCN mit dem zugehörigen Differenzspektrum.

Hayes und Shannon beschreiben die Elektropolymerisation von 4-Aminothiophenol in saurer, wässrigen Perchloratlösung auf Goldelektroden nach einem ECE-Mechanismus.[178] Hierbei wird nach der Bildung eines Oxidationsproduktes (B) über eine chemische Reaktion eine neue elektrochemisch-aktive Verbindung (C) gebildet (Gleichung 4.27).[158,179]

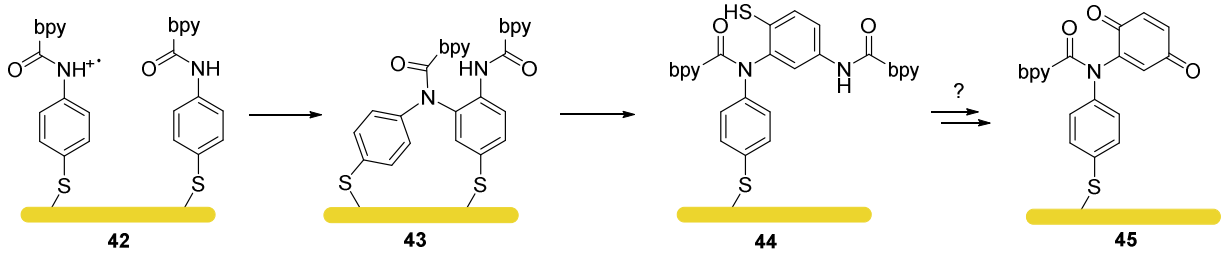
$$A \underset{+e^-}{\overset{-e^-}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{k} C \underset{+e^-}{\overset{-e^-}{\rightleftharpoons}} D \qquad \text{Gl. 4.27}$$

Nach Shannon wird im anodischen Potentialbereich ein Radikalkation **38** erzeugt, welches mit einem benachbarten Molekül einen Dimer **39** ausbildet (Schema 4.2) .[178] Anschließend bewirkt die gespannte Struktur des entstandenen Dimers eine partielle Desorption. Im sauren Medium wurde durch Hydrolyse die Bildung des Quinonderivats **41** beobachtet. Dieses stellt die neue elektro-aktive Verbindung dar und weist einen reversiblen Redoxübergang bei 0.5 V gegen Ag/AgCl auf. Elektrochemische Untersuchungen von Anilin in Acetonitril unter Schutzgas der Arbeitsgruppe von Haas ergaben, dass ein acider pH-Wert keine Voraussetzung für die Polymerisation darstellt.[180]



Schema 4.2: Vorgeschlagener ECE-Mechanismus der Elektrooxidation von 4-Aminothiophenol-Monolagen nach Hayes und Shannon.

Auf Grundlage der genannten Literatur sowie der spektroskopischen und elektrochemischen Charakterisierungen können die Änderungen der SAM **35** einer Polymerisation der Mercaptophenolamideinheit von **16** zugeordnet werden. Dabei ist das oxidative Signal bei 320 ± 80 mV gegen Fc/Fc^+ auf die Bildung eines Kations **42** zurückzuführen, welches mit einem benachbarten SAM-Molekül zu einem Polymer wie **43** reagiert. Schema 4.3 zeigt einen denkbaren Ablauf der oxidativen Polymerisation der Monolage **35** einschließlich einer möglichen partiellen Desorption. Weiterhin lässt die positive Bande bei 1684 cm^{-1} auf eine elektrochemische Spaltung der Amidbindung und die Bildung eines Quinonderivats **45** vermuten. Das gebildete Polymerisationsprodukt ist leichter oxidierbar. Der Redoxübergang ist bei E^0 = 80 ± 50 mV gegen Fc/Fc^+ (für 50 mV/s) zu beobachten und liegt in dem Potentialbereich der Quinonspezies **41** von Hayes und Shannon (E^0 = 500 mV gegen Ag/AgCl entspricht ca. 75 mV gegen Fc/Fc^+).[178] Das Auftreten von einer redoxaktiven Spezies lässt auf eine selektive Polymerisation schließen.



Schema 4.3: Vorgeschlagene Polymerisation der Monolage **35**.

Zur weiteren Untersuchung der oxidativen Polymerisation der Monolage **35** wurde der Prozess potentiometrisch titriert. Hierfür wurde das Elektrodenpotential ausgehend von der Leerlaufspannung (OCP; engl.: *open circuit potential*) schrittweise erhöht und mit Hilfe der SEIRA-Spektroskopie untersucht. Das Ausgangsspektrum wurde bei einer Leerlaufspannung von –370 mV gemessen. Die weiteren Spektren sind als Differenzspektren zum Ausgangsspektrum aufgeführt. Bei einem Potential von –330 mV sind bereits leichte Veränderungen im SEIRA-Spektrum zu beobachten. Diese werden bei einem Potential von –230 mV stärker und können als einsetzende Polymerisation verstanden werden. Ein Rückführen des Potentials zum OCP zeigt, dass die elektrochemisch-induzierten Änderungen irreversibel sind. Weiterhin wird ersichtlich, dass die Polymerisation ein langsamer Prozess ist, welcher mit Zunahme des anodischen Potentials fortschreitet (Abbildung 4.33).

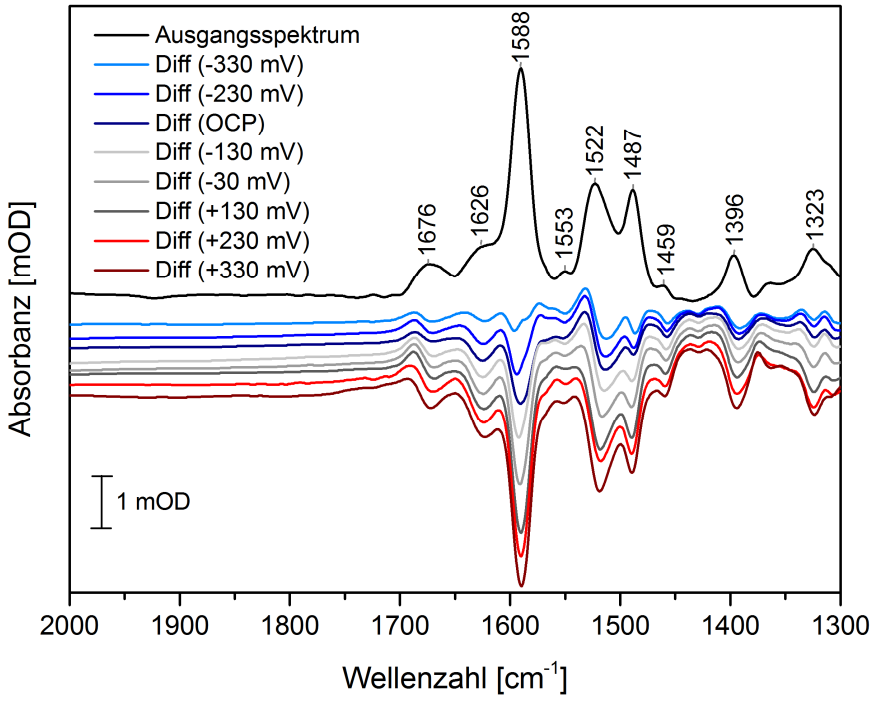


Abbildung 4.33: Potentiometrische Titration der Polymerisation der Monolage **35** im anodischen Potentialbereich. Das Ausgangsspektrum wurde bei E_{OCP} = –370 mV von **35** vor der Polymerisation mit MeCN als Referenzspektrum gemessen. Die Differenzspektren (Diff) sind gegen das Ausgangsspektrum von –330 bis + 330 mV gegen Fc/Fc^+ berechnet.

Im SEIRA-Spektrum der Monolage **36**, welches nach dem Durchlaufen der CVs (–0.70 bis +0.45 V gegen Fc/Fc^+) aufgenommen wurde, sind kaum Änderungen der Monolage im Vergleich zum Ausgangsspektrum zu beobachten (Abbildung 4.34). Die Banden bei 1668, 1537 und 1476 cm^{-1} weisen einen minimalen Intensitätsanstieg auf. Die scharfen negativen Banden zwischen 1400 und 1300 cm^{-1} ($\delta(CH_3$ und CH_2; EtOH)) sind bedingt durch den Lösungsmittelwechsel von EtOH auf Acetonitril. Die SAM **36** ist im anodischen Potentialbereich stabil.

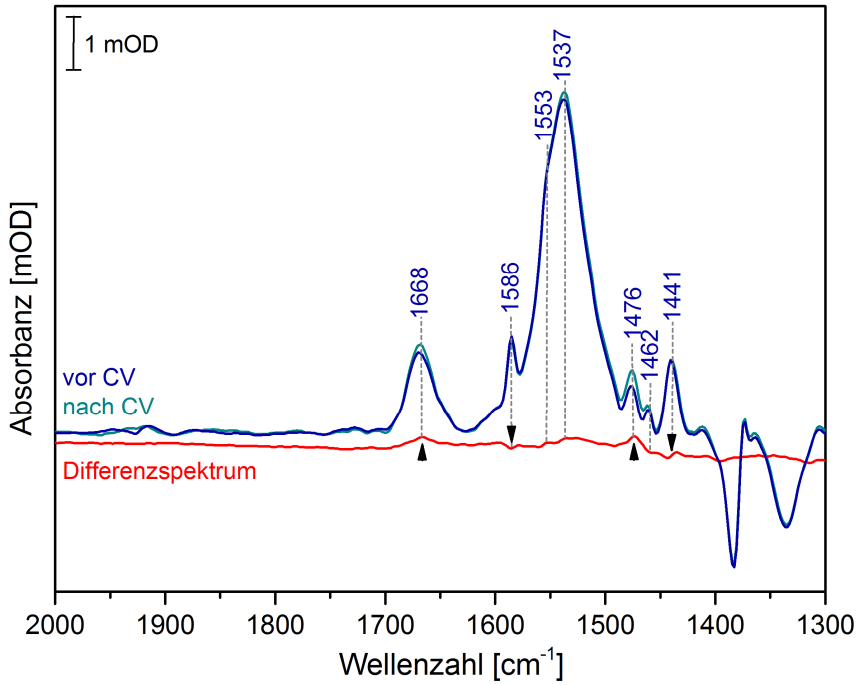


Abbildung 4.34: SEIRA-Spektrum der Monolage **36** vor und nach zyklovoltammetrischen Messungen (0.1 M $TBAPF_6$, 50 mV/s, −0.70 bis +0.45 V gegen Fc/Fc^+) in MeCN mit dem berechneten Differenzspektrum.

4.9.2 Untersuchung des kathodischen Potentialbereichs

Weiterhin wurden die SAMs **35** und **36** auf ihre Stabilität bei kathodischem Potential untersucht. Hierfür wurden die Goldelektroden frisch vorbereitet und erneut mit **16** bzw. **17a** funktionalisiert. Um eine Polymerisation des aromatischen Donorliganden zu vermeiden wurde die SAM **35** in einem Potentialbereich unter −0.5 V gegen Fc/Fc^+ untersucht. Im CV weisen beide Monolagen ein starkes Reduktionssignal auf, welches bei einem Potential von ca. −1.1 V einsetzt und anhand von Literaturdaten einer Reduktion der Bipyridineinheit zugeordnet werden kann (Abbildung 4.35).[181] Für **35** ist das kathodische Strommaxima bei E_{Red} = −1.58 ± 0.08 V und für **36** bei −1.66 ± 0.08 V zu beobachten. In den Potentialrückläufen sind Oxidationssignale bei E_{Ox} = −1.07 ± 0.08 V für **35** und E_{Ox} = −0.90 ± 0.08 V für **36** zu beobachten. Diese weisen mit Potentialdifferenzen von ΔE(**35**) = 0.5 V und ΔE(**36**) = 0.8 V zu große Potentialabstände für 1-e^--Übergänge auf. Unter Berücksichtigung der Oxidationssignale ergeben sich für die Redoxübergänge der Monolagen **35** und **36** ein Standardpotential von E^0 = −1.32 ± 0.08 V (**35**) und E^0 = −1.29 ± 0.08 V (**36**). In voltammetrischen Folgedurchläufen ist der Redoxübergang weiterhin präsent. Die Voltammogramme bei unterschiedlicher Scanrate zeigen eine deutliche Verschiebung der Strommaxima sowohl für die Reduktion als auch für die Oxidation der Monolagen **35** und **36** (Abbildung 4.36).

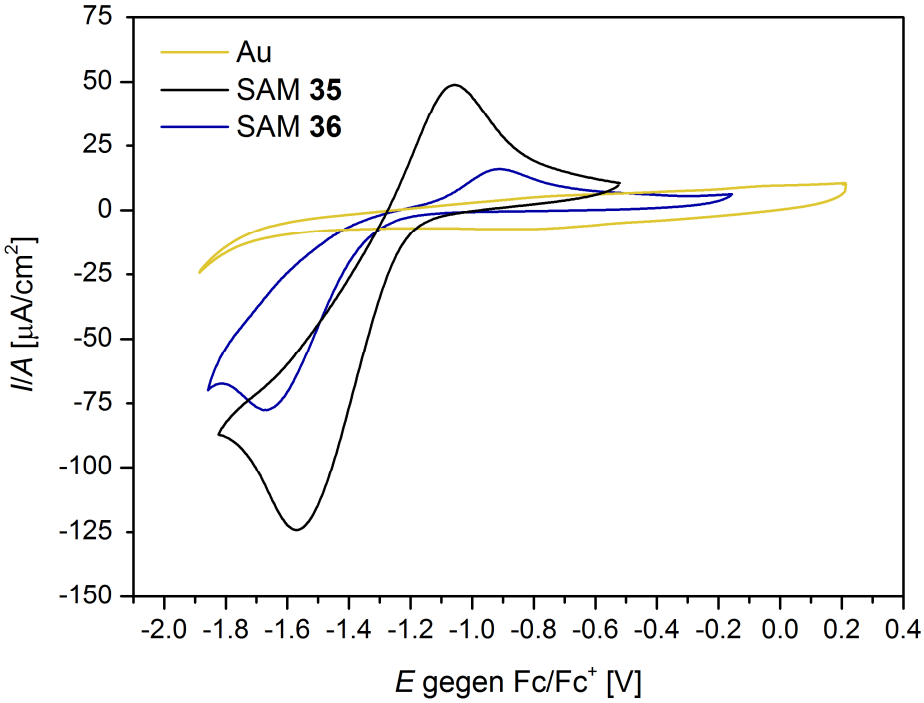


Abbildung 4.35: Zyklische Voltamogramme der Monolagen **35** und **36** sowie der unfunktionalisierten Goldelektrode in MeCN (0.1 M $TBAPF_6$); Scanrate 50 mV/s.

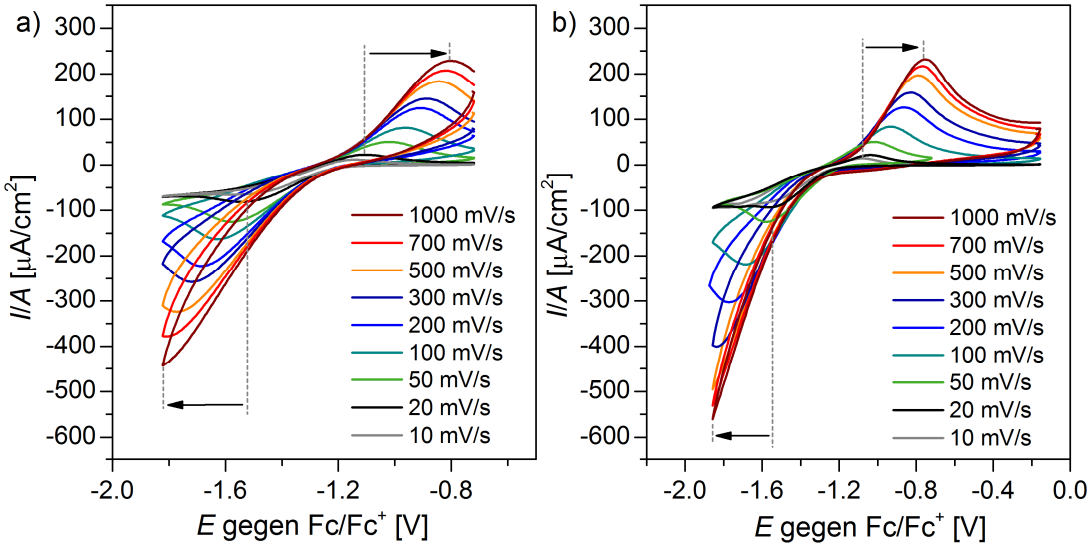
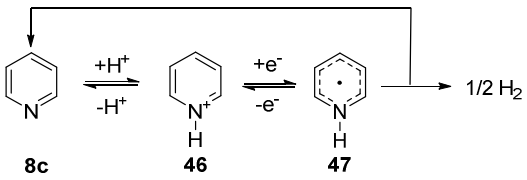


Abbildung 4.36: a) CVs der Monolage **35** in MeCN (0.1 M $TBAPF_6$) mit unterschiedlichen Scanraten; b) CVs der Monolage **36** in MeCN (0.1 M $TBAPF_6$) mit unterschiedlichen Scanraten.

Weiterhin lässt der verstärkte kathodische Stromfluss auf eine katalytische Reaktion der SAMs **35** und **36** schließen. Eine katalytische Aktivität von Pyridinderivaten in der Wasserstoffentwicklung wurde in der Literatur beschrieben und kontrovers diskutiert.[182] Von Lucio und Shaw wurde unter Schutzgas im sauren, wässrigen Medium für die Katalyse folgender Mechanismus vorgeschlagen: Zunächst wird Pyridin (**8c**) protoniert und das Pyridiniumkation **46** gebildet. Die anschließende 1-e^--Reduktion zum Radikal **47** ist mit einer

katalytischen Wasserstoffentwicklung verbunden und verläuft über einen EC'-Mechanismus. Hierbei folgt auf eine elektrochemische Umsetzung die Regenerierung des Elektro-Katalysators (Schema 4.4).[182,183] Die durchgeführten spektro-elektrochemischen Experimente wurden unter Argon mit entgastem Lösungsmittel durchgeführt. Spuren von Wasser können die H_2-Entwicklung ermöglichen.



Schema 4.4: Elektrochemischer Reduktionsmechanismus von Pyridin (**8c**) und die damit verbundene Wasserstoffentwicklung.

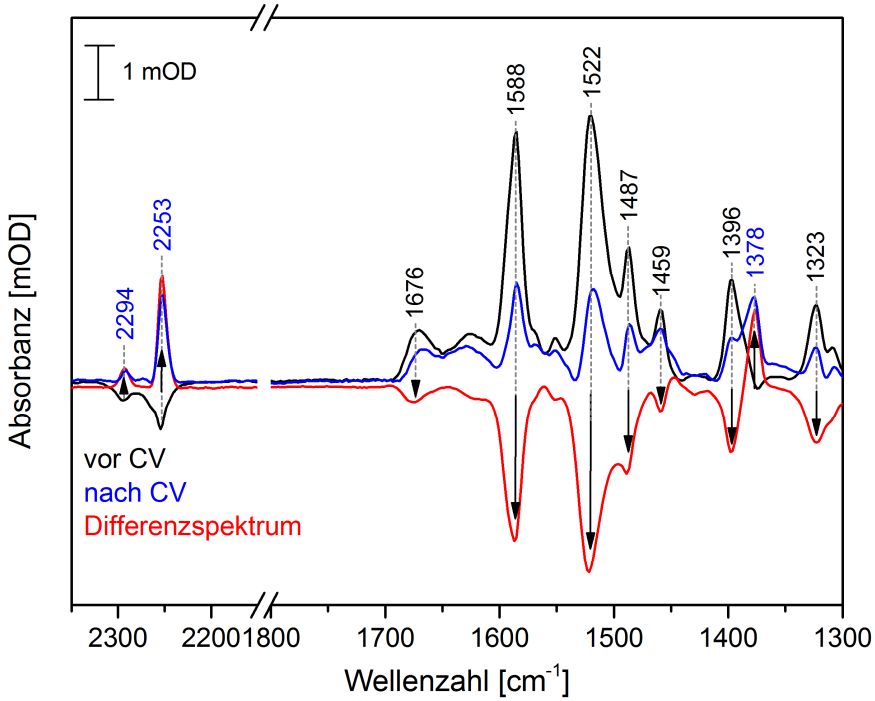


Abbildung 4.37: SEIRA-Spektren der SAM **35**, vor (schwarz, mit E = –720 mV gegen Fc/Fc^+) und nach einem CV (blau, mit E = –720 mV gegen Fc/Fc^+) in MeCN mit dem berechneten Differenzspektrum.

Anschließend wurde mit Hilfe der SEIRA-Spektroskopie untersucht, inwieweit die voltammetrischen Messungen die Struktur der Monolagen beeinflussen. Aufgrund des begrenzten Potentialfensters für **35** wurde vor den voltammetrischen Messungen ein SEIRA-Spektrum bei einem Potential von –720 mV aufgenommen und als Ausgangsspektrum gewählt. Anschließend wurden voltammetrische Messungen in dem Potentialbereich von –0.52 bis –1.8 V durchgeführt. Das Differenzspektrum der SEIRA-Spektren bei *E* = –720 mV vor und nach den voltammetrischen Messungen weist starke Veränderungen auf, welche durch einen hohen Intensitätsverlust gekennzeichnet sind. Die ausgeprägten negativen

Banden der SAM **35** zwischen 1700 und 1300 cm^{-1} sowie die positiven Lösungsmittelsignale bei 2294 und 2253 cm^{-1} lassen auf eine partielle Desorption schließen. Bei 1378 cm^{-1} tritt eine neue positive Bande auf (Abbildung 4.37).

Für eine weitere Untersuchung der spektroskopisch-sichtbaren Veränderungen der SAM **35** im kathodischen Potentialbereich wurde das Desorptionsverhalten der degenerierten SAM in NaOH untersucht (Abbildung 4.38).

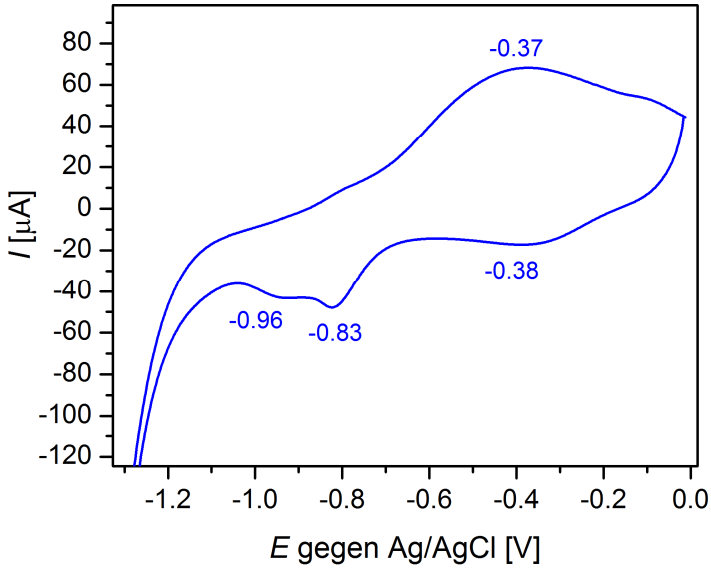


Abbildung 4.38: Desorptionsverhalten der degenerierten SAM **35**; in 0.1 M NaOH, Scanrate 20 mV/s.

Das Voltammogramm weist eine breite Reduktions-Oxidationswelle bei E^0 = –0.38 V gegen Ag/AgCl auf. Die SAM Desorptionssignale zwischen –0.80 und –1.0 V sind im Vergleich zu den Desorptionssignalen der Ausgangs-SAM **35** (Abschnitt 4.8.4) um 5 bis 9 mV verschoben und liegen damit im Fehlerbereich. Die spektroskopischen und elektrochemischen Daten lassen auf eine partielle Degeneration der SAM schließen, die eine Abspaltung der Bipyridineinheit von dem Thiophenolgerüst beinhaltet. Das breite Reduktions- und Oxidationssignal im basischen Medium sowie das unveränderte elektrochemische Verhalten in Acetonitril lassen auf eine reversible Adsorption und Desorption des abgespaltenen Bipyridinfragments an der Goldelektrode schließen. Dabei ermöglicht eine π-gebundene Physisorption, bei der das Bipyridin flach auf der Elektrodenoberfläche liegt, weiterhin die katalytische Wasserstoffentwicklung. Solch ein Adsorptions-Desorptionsverhalten sowie die katalytische Aktivität von physisorbierten Pyridin an Goldelektroden wurde von Lucio untersucht. Bei einem pH Wert von 9.2 resultierte die Zugabe von Pyridin (**8c**) zu einer gereinigten Goldarbeitselektrode in einen breiten, reversiblen Redoxübergang bei –0.66 V gegen Ag/AgCl[6], welcher als eine Adsorption und Desorption von Pyridin an der Goldelektrode

[6] Potentialumrechnung von Ag/AgCl (1.0 M) zu Ag/AgCl (3.0 M)

interpretiert wurde.[182] Die Verschiebung des Adsorption-Desorptionssignals im vorliegenden Experiment zu dem Literaturwert kann durch eine Beschichtung der Elektrode und eine daraus verschlechterte Physisorption begründet werden. Weiterhin unterstützt die positive Bande bei 1378 cm^{-1} eine Molekülfragmentierung (Abbildung 4.37). Bei der Untersuchung von gemischten Monolagen (Kapitel 4.11) konnte die Absorptionsbande bei 1378 cm^{-1} einer SAM bestehend aus Thiophenolmolekülen zugeordnet werden. Die wohl wichtigste Aussage der spektroskopischen Untersuchung der voltammetrischen Messungen ist, dass der Redoxübergang die Struktur der Monolage irreversibel beeinflusst und somit die SAM **35** nur im Potentialbereich von ca. –0.20 V bis ca. –1.20 V stabil ist.

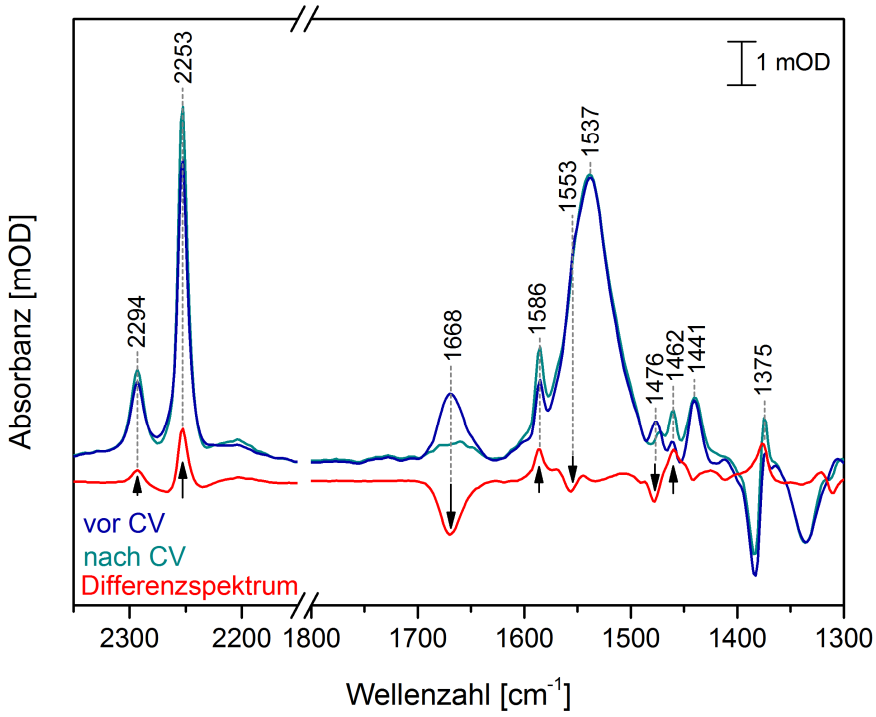


Abbildung 4.39: SEIRA-Spektren der Monolage **36** vor und nachdem Durchlaufen eines CVs (50 mV/s) im Potentialbereich –0.15 bis–1.85 V gegen Fc/Fc^+ in MeCN mit dem zugehörigen Differenzspektrum.

Analog zu der SAM **35** wurden die potentialbedingten Änderungen der Monolage **36** spektroskopisch untersucht. Das berechnete Differenzspektrum der Monolage **36** weist einige potentialbedingte Änderungen der Monolage auf. Eine stark reduzierte Bandenintensität ist für die Carbonylbande bei 1668 cm^{-1} zu beobachten. Weiterhin sind Änderungen in der Bandenstruktur der C=C Streckschwingung bei 1586, 1553 und 1476 cm^{-1} sowie bei 1462 cm^{-1} zu verzeichnen. Die Absorptionsbande der N-H Deformation bleibt unverändert. Die positiven Banden bei 2294 und 2253 cm^{-1} sind auf eine zunehmende Anlagerung von Acetonitrilmolekülen an der Elektrodenoberfläche zurückzuführen. Die Änderungen weisen auf eine Reorientierung der Monolage hin. Insbesondere die reduzierte Absorptionsbande der Carbonylschwingung lässt auf eine veränderte Orientierung der SAM bezüglich der SEIRA-

Elektrode schließen. Infolge der Reorientierung gelangen Lösungsmittelmoleküle an die Elektrodenoberfläche. Im untersuchten Potentialbereich von +0.45 bis −1.90 V ist die Monolage stabil.

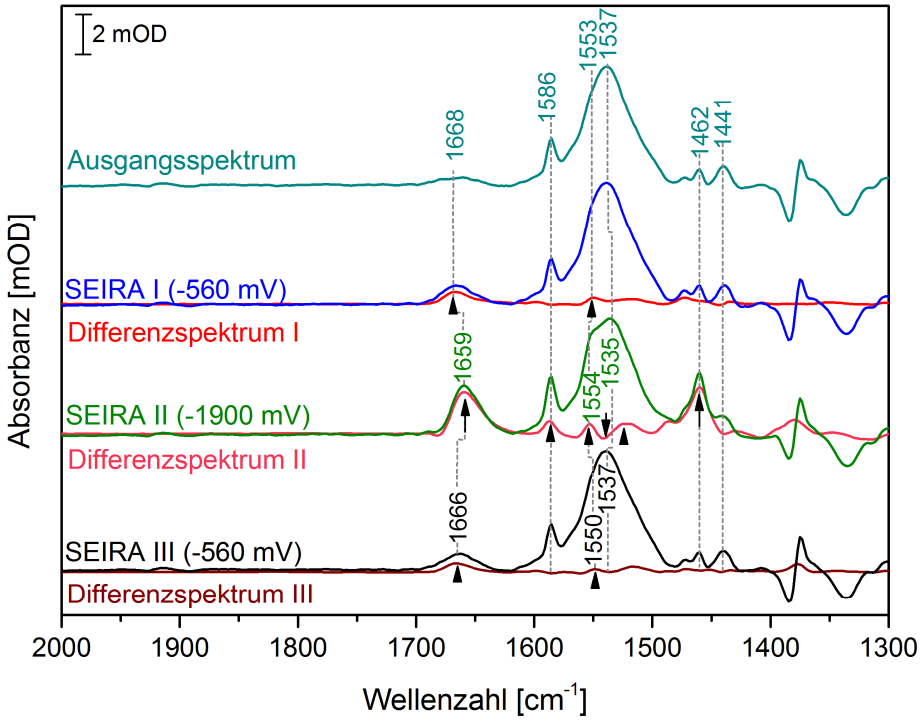


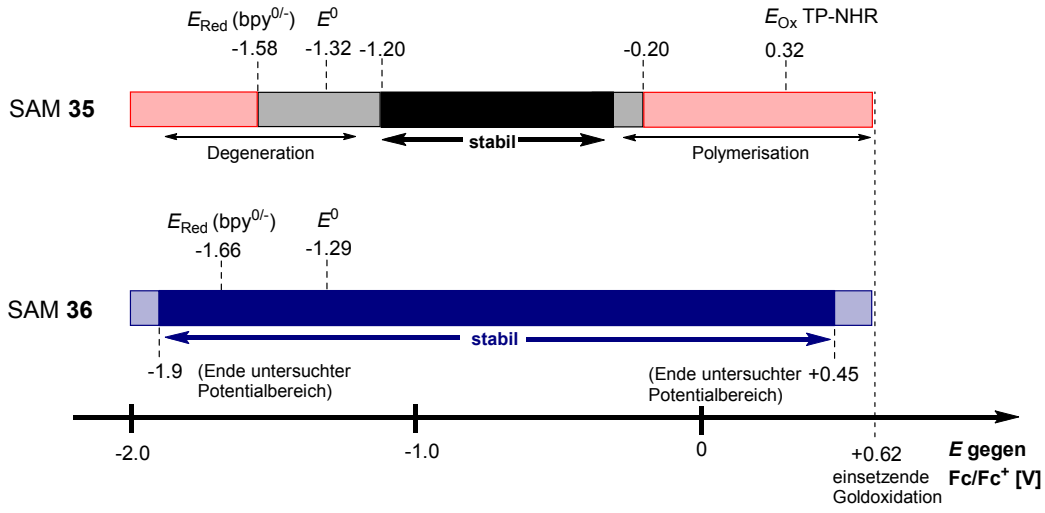
Abbildung 4.40: SEIRA-Spektren der SAM **36** bei −560 und −1900 mV in MeCN mit den berechneten Differenzspektren.

Zur weiteren Untersuchung des kathodischen Redoxübergangs der SAM **36** wurden SEIRA-Spektren nacheinander bei den Potentialen E_{I} = −560 (SEIRA I), E_{II} = −1900 (SEIRA II) und abermals bei E_{III} = −560 mV (SEIRA III) aufgenommen und die entsprechenden Differenzspektren I-III gegen das Ausgangsspektrum bei E_{OCP} = −160 mV berechnet (Abbildung 4.40). Im Vergleich zum Ausgangsspektrum sind im Differenzspektren I und III geringfügige Veränderungen zu verzeichnen. Der zu beobachtende Intensitätsanstieg der ν(C=O) Schwingung lässt auf eine reversible Reorientierung der SAM-Moleküle schließen. Das Differenzspektrum II, welches den im CV erkennbaren Redoxübergang widerspiegelt, weist eine Verschiebung der Carbonylstreckschwingung von 1668 zu 1659 cm^{-1} und einen gleichzeitigen Intensitätsanstieg auf. Weitere Veränderungen der Absorptionsbanden sind im Bereich der ν(C=C) Schwingung bei 1586, 1553 und 1462 cm^{-1} sowie in der N-H Deformation bei 1537 cm^{-1} zu verzeichnen. Diese Änderungen im Differenzspektrum II können als strukturelle Änderungen infolge des Redoxübergangs der Bipyridineinheit verstanden werden. Der Potentialsprung zurück zu −560 mV zeigt, dass die Redoxänderungen der Monolage reversibel sind. Leichte Verschiebungen der Absorptionsbanden wie die der ν(C=O)

Schwingung von 1668 (SEIRA-Spektrum I) zu 1666 cm^{-1} (SEIRA-Spektrum III) können durch Hysterese-Effekte der SAM Anordnung oder durch eine nicht komplett reoxidierte SAM erklärt werden.

4.9.3 Zusammenfassung der elektrochemischen Stabilität der reinen Monolagen

Das Potentialfenster indem die Monolage **35** stabil ist, wird im anodischen als auch im kathodischen Potentialbereich durch Redoxprozesse, die die SAM-Struktur irreversibel verändern, begrenzt (Schema 4.5). Im anodischen Potentialbereich ist bei 0.32 ± 0.08 V (ab ca. –200 mV beginnend) ein starkes Oxidationssignal ohne zugehörigem Reduktionssignal im kathodischen Umkehrpotential zu beobachten. Spektro-elektrochemische Untersuchungen deuten auf eine Polymerisation der Mercaptophenolamideinheit hin, welche eine Ausbildung von Dimeren sowie eine partielle Desorption der SAM-Moleküle bewirkt. Eine teilweise elektrochemische Oxidation der dimeren Strukturen unter der Ausbildung einer Quinonspezies wurde postuliert. Im kathodischen Potentialbereich bewirkt der Redoxübergang der Bipyridineinheit (E^0 = –1.32 V) von **35** eine partielle Degeneration der SAM. Der anodische Potentialbereich der reine SAM **36** wird von der Oxidation der Goldelektrode begrenzt. Im untersuchten Potentialbereich von +0.45 bis –1.9 V ist die Monolage stabil (Schema 4.5).

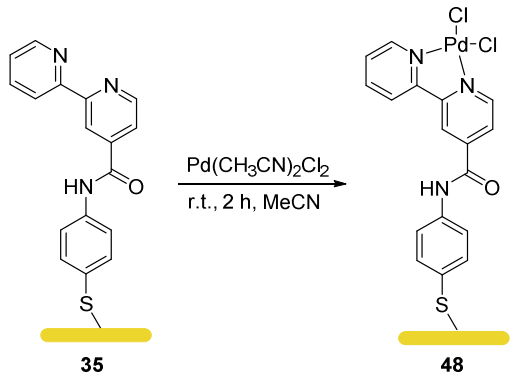


Schema 4.5: Graphische Darstellung der stabilen Potentialbereiche von **35** und **36** in MeCN; TP-NHR = Mercaptophenolamideinheit.

Die spektro-elektrochemischen Untersuchungen ergaben, dass die reine Monolage **36** in einem deutlich breiteren Potentialbereich stabil ist als die Monolage **35**.

4.10 Komplexierung der reinen Monolagen

Nach einer erfolgreichen Immobilisierung und SAM-Charakterisierung der Donorliganden **16** und **17a** wurde in einem weiteren Modifikationsschritt die Komplexierung von Palladiumsalzen an die bestehenden Monolagen **35** und **36** untersucht. Dafür wurden in der SEIRA-Zelle die bipyridinfunktionalisierten SAMs jeweils mit einer acetonitrilischen Lösung des Pd-Vorläufers versetzt und spektroskopisch untersucht. Weiterhin wurden DFT-Rechnungen der Komplexierungen durchgeführt (J. Kozuch, TU Berlin). Diese bieten einen Einblick in das modifizierte Schwingungsverhalten, welches infolge einer Komplexierung der bestehenden bipyridinfunktionalisierten Monolagen resultiert. Es ist jedoch zu beachten, dass die DFT-Rechnungen anisotrope IR-Spektren beschreiben. In der SEIRA-Spektroskopie hingegen sind Normalmoden mit Übergangsdipolmomenten, welche parallel zur Oberfläche verlaufen, nicht detektierbar.



Schema 4.6: Palladiumkoordination der bipyridinfunktionalisierten SAM **35** durch $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$.

Für eine Komplexierung mit $Pd(CH_3CN)Cl_2$ wurde die SAM **35** mit einer acetonitrilischen Lösung des Palladiumsalzes bei Raumtemperatur überschichtet und spektroskopisch untersucht (Schema 4.6). Nach 2 h wurde die Lösung entfernt, die Oberfläche mit Acetonitril gespült und weitere Spektren bis zur Einstellung eines Äquilibriums in Acetonitril aufgenommen. Die spektroskopischen Veränderungen, welche durch die Zugabe von $Pd(CH_3CN)Cl_2$ resultieren wurden mit berechneten IR-Spektren der Komplexierung verglichen (Abbildung 4.41). Im Allgemeinen wird infolge einer Komplexierung ein Differenzspektrum mit überwiegend negativen Banden erwartet, da durch die Anbindung des Metalls die Masse erhöht und somit die Oszillation der Normalschwingungen erschwert wird. Interessanterweise weist das DFT-Differenzspektrum (Abbildung 4.41a) im Bereich der ν(C=C) und δ(CH) Schwingungen des Bipyridinliganden bei 1551 cm^{-1} und 1464 cm^{-1} nur schwache Veränderungen auf. Obwohl die Amidfunktion nicht direkt an der Anbindung des Metalls beteiligt ist, wird das berechnete Differenzspektrum vor allem durch eine Verschiebung und

der daraus resultierenden starken negativen Bande der δ(NH) Deformation bei 1499 cm^{-1} geprägt. Die Carbonylstreckschwingung verzeichnet einen geringen Intensitätsanstieg. Im SEIRA-Differenzspektrum ist die δ(NH) Bande bei 1522 cm^{-1} ebenfalls zu höheren Wellenzahlen verlagert und weist einen Intensitätsverlust auf. Für die Signale der $\nu(C{=}C)_{bpy}$ und $\delta(CH)_{bpy}$ bei 1553 und bei 1487 cm^{-1} sind geringfügige Änderungen der Bandenstrukturen zubeobachten, die dem DFT-Differenzspektrum entsprechen.

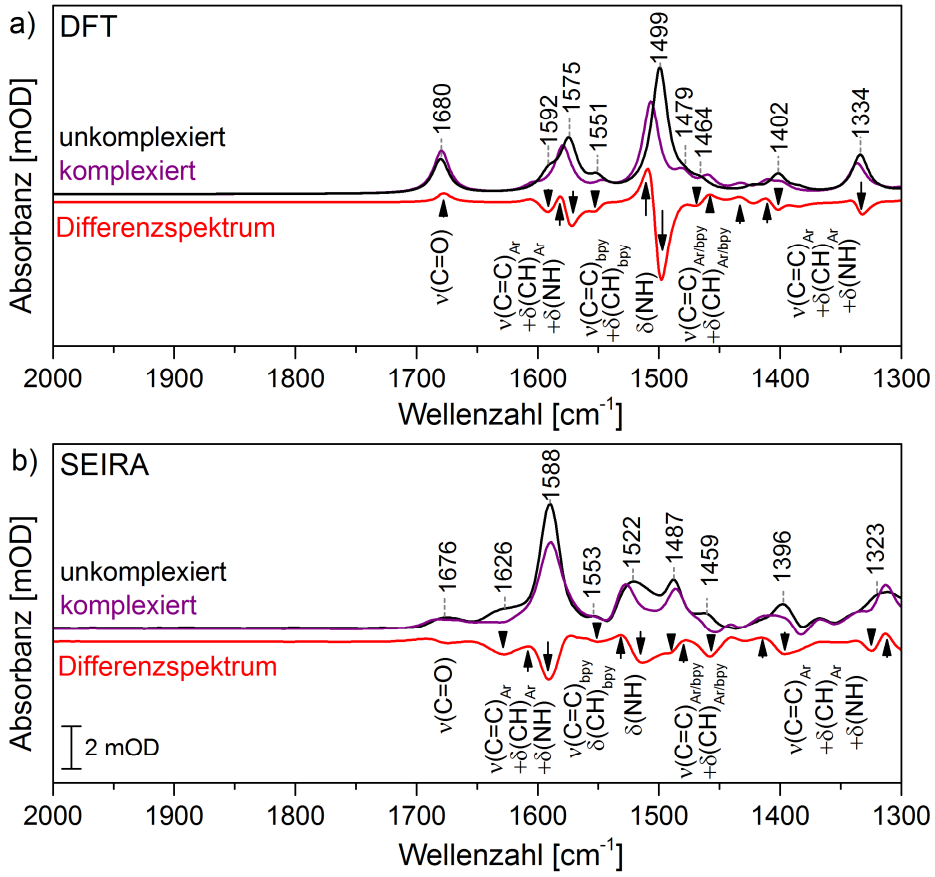
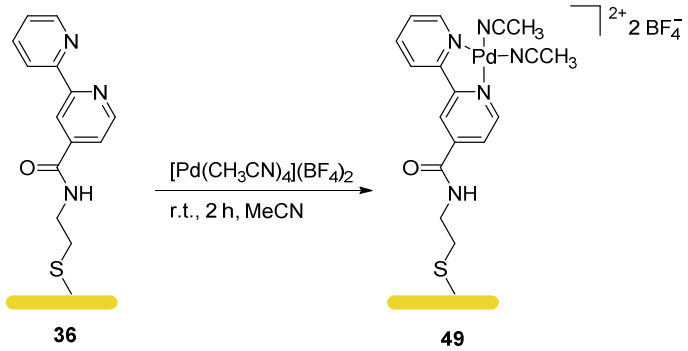


Abbildung 4.41: a) DFT-Spektren der Monolage **35** und **48** in MeCN mit dem berechneten Differenzspektrum; b) SEIRA-Spektren der Monolage **35** und **48** in MeCN mit dem berechneten Differenzspektrum.

Die beschriebenen Modifikationen können durch den aromatischen Aufbau des Donorliganden, insbesondere durch die bestehende Konjugation der Amidbindung zu der Bipyridineinheit erklärt werden. Weitere Änderungen der Bandenstruktur sind in den Normalschwingungen der Phenoleinheit sichtbar. Im DFT-Differenzspektrum sind eine Verschiebung sowie eine Intensitätsverringerung der Banden bei 1592 und 1575 cm^{-1} zu beobachten. Für die entsprechenden Banden im SEIRA-Spektrum (1626 und 1588 cm^{-1}) ist eine vergleichbare Entwicklung festzustellen. Die Unterschiede in den fingerprint-Bereichen sind ebenfalls übereinstimmend. Insgesamt sprechen die DFT-Rechnungen für eine erfolgreiche Komplexierung der SAM **35**.



Schema 4.7: Palladiumkoordination der bipyridinfunktionalisierten SAM **36** durch $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$.

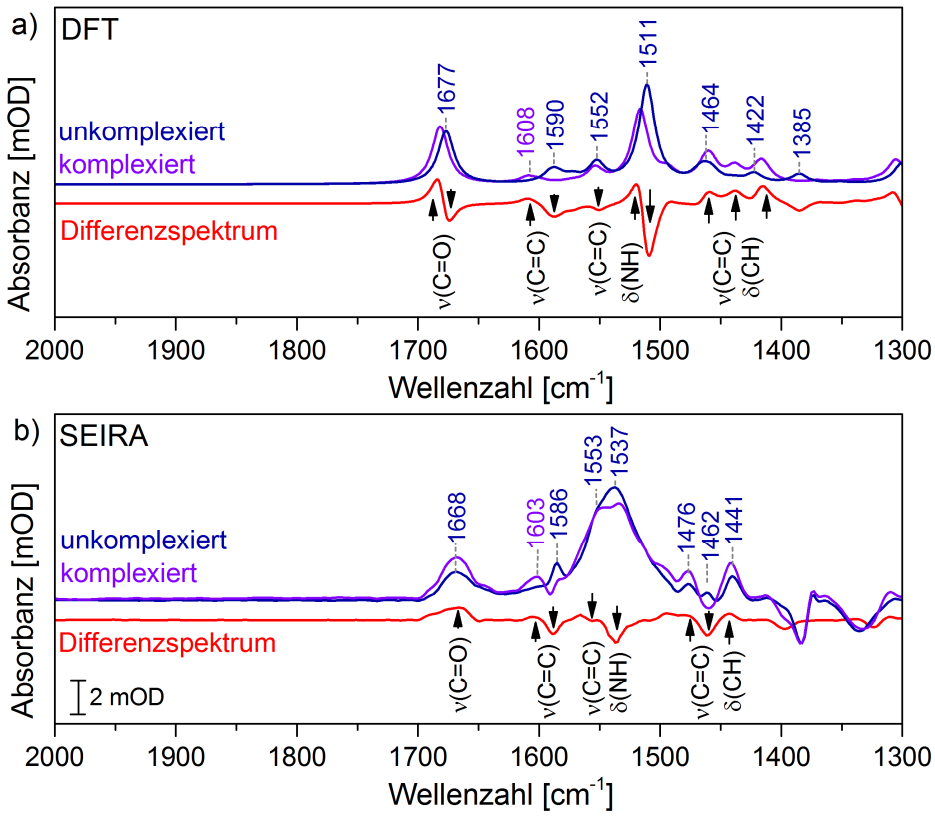


Abbildung 4.42: a) DFT Spektren der Monolage **36** und **49** in MeCN mit dem berechneten Differenzspektrum; b) SEIRA-Spektren der Monolage **36** und **49** in MeCN mit dem berechneten Differenzspektrum.

Auch die Komplexierung der Monlage **36** wurde spektroskopisch untersucht. Hierfür wurde eine acetonitrilische Lösung des Palladiumsalzes $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ zu der bipyridinfunktionalisierten Monolage **36** zugegeben (Schema 4.7). Nach 2 h wurde die Reaktionslösung aus der Zelle entfernt, gespült und weitere Spektren in MeCN aufgenommen. Sowohl in den SEIRA-Spektren als auch in den DFT-Rechnungen sind einige Veränderungen der Bandenstrukturen festzustellen (Abbildung 4.42). Die größten Unterschiede im DFT-Differenzspektrum sind abermals im Bereich der Carbonylschwingung sowie der N-H Deformation zu verzeichnen. Für ν(C=O) ist eine Verschiebung sowie eine

Intensitätszunahme und für δ(NH) ebenfalls eine Verschiebung aber eine Verringerung der Bandenintensität beobachtbar. Im SEIRA-Differenzspektrum sind die Änderungen der spektralen Positionen geringfügiger. Die Signale weisen dieselbe Entwicklung der Bandenintensitäten auf. Anstelle einer Verschiebung ist hier eine Verbreiterung der ν(C=O) Bande zu verzeichnen. In beiden Differenzspektren ist die C=C Streckschwingung bei 1590 bzw. 1586 cm^{-1} um ca. 20 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verlagert. Weiterhin sind die Veränderungen der Streck- und Deformationsschwingungen zwischen 1480-1400 cm^{-1} vergleichbar. Die DFT-Rechnungen sprechen auch hier für eine erfolgreiche Komplexierung der SAM **36** mit dem Pd-Salz. Anschließend wurde die Komplexierung der bipyridinterminierten Monolagen **35** und **36** elektrochemisch untersucht. Hierfür wurden CVs der SAMs **48** und **49** sowie einer $PdCl_2$-koordinierten Monolage des aliphatischen Donorliganden **36** (SAM **50**) in dem Potentialfenster aufgenommen, in dem die jeweiligen immobilisierten Donorliganden **16** und **17a** elektrochemisch stabil sind.

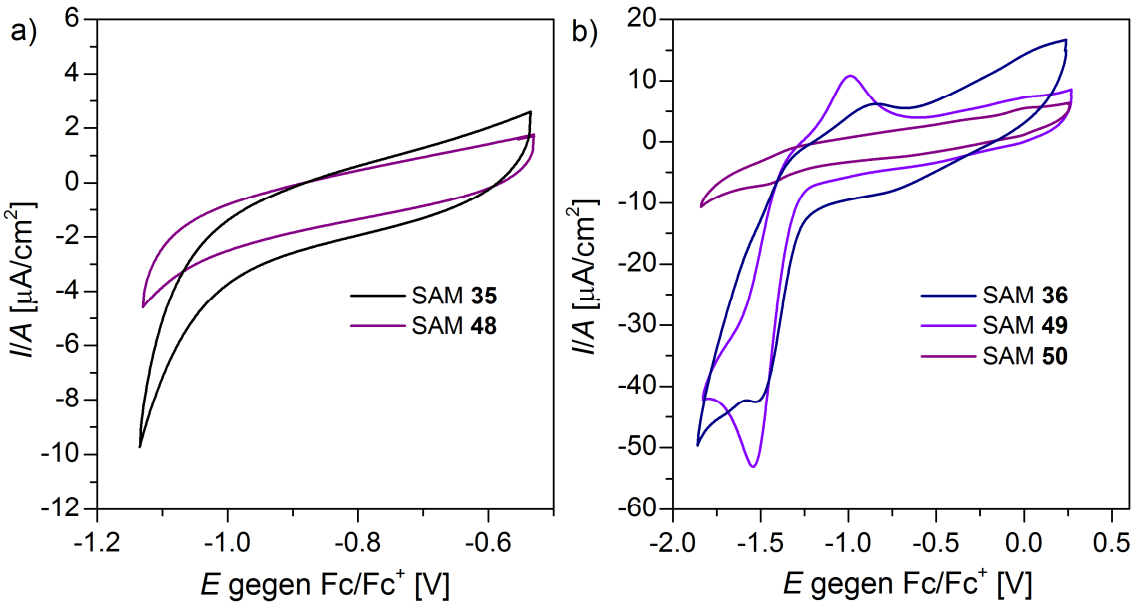


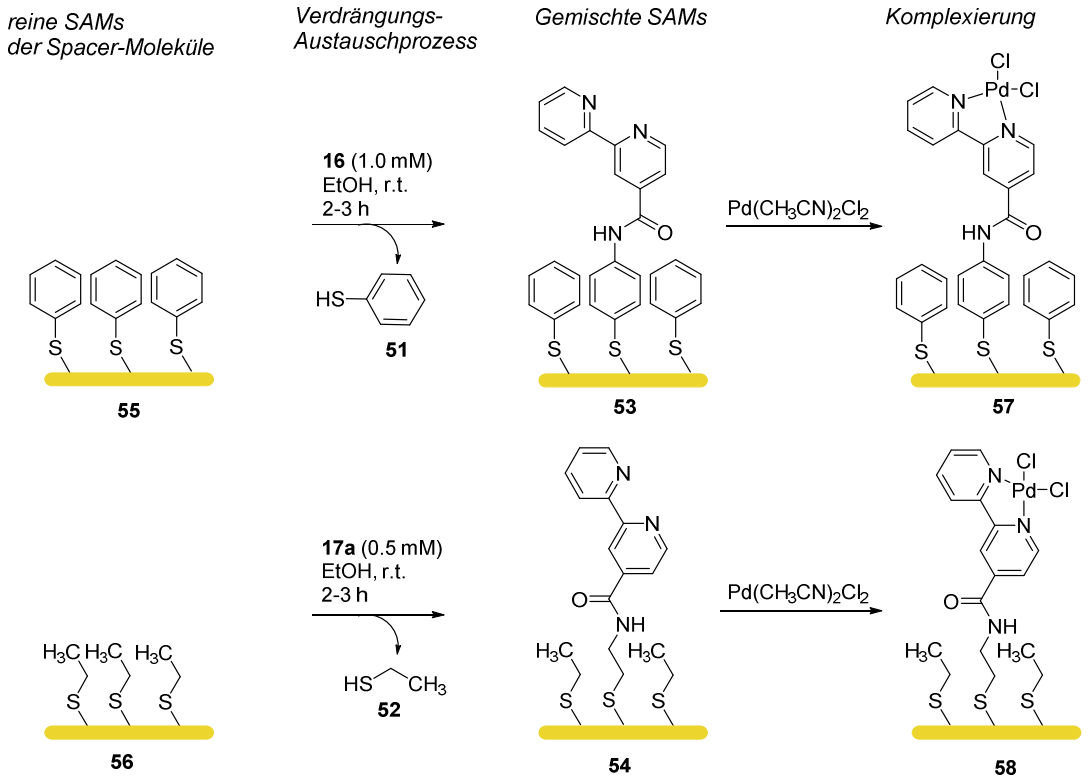
Abbildung 4.43: a) CVs von **35** und der $PdCl_2$-koordinierten Monolage **48** im Potentialbereich −0.53 bis −1.13 V gegen Fc/Fc^+; b) CV von **36** und der $PdCl_2$- und der $[Pd(CH_3CN)_2](BF_4)_2$-koordinierten SAMs **50** und **49** im Potentialbereich +0.28 bis −1.86 V gegen Fc/Fc^+; in MeCN (0.1 M $TBAPF_6$), Scanrate 50 mV/s.

Sowohl für die SAM **35** als auch für die SAM **36** wies eine Komplexierung von $PdCl_2$ eine Inhibierung des (einsetzenden) katalytischen Stroms auf (Abbildung 4.43). Die veränderte Elektroaktivität unterstützt die Annahme einer erfolgreichen Palladiumkoordination der Bipyridineinheit. Die Komplexierung von $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ an die bestehende Monolage **36** inhibiert die Katalyse nicht (Abbildung 4.43b). Die komplexierte SAM **49** kann daher als gleichwertiger Protonenreduktionskatalysator verstanden werden.

4.11 Gemischte Monolagen

Um die Bipyridineinheiten der synthetisierten Donorliganden möglichst isoliert auf der Oberfläche anzuordnen, wurde die Darstellung von gemischten Monolagen auf der SEIRA-Elektrode untersucht. Als aromatischer *Spacer* wurde Thiophenol (**51**) und aliphatischer *Spacer* wurde Ethanthiol (**52**) ausgewählt.

Die gemischten Monolagen **53** und **54** wurden ausgehend von reinen Monolagen **55** und **56** der *Spacer*-Moleküle dargestellt. Befindet sich eine reine Monolage auf der Oberfläche können die adsorbierten Moleküle teilweise durch Verdrängungs-Austauschprozesse entfernt und ersetzt werden (Schema 4.8). Nach einer erfolgreichen Darstellung der gemischten Monolagen **53** und **54** wurde deren elektrochemische Stabilität sowie die Komplexierung von Metallsalze an die Bipyridineinheiten der Donorliganden untersucht.



Schema 4.8: Strategie zur Darstellung der gemischten Monolagen **53** und **54** mit anschließender Komplexierung.

4.11.1 Gemischte Monoloage bestehend aus Thiophenol und **16**

Für die Darstellung der gemischten SAM **53** wurde zunächst die frisch vorbereitete Goldelektrode mit Thiophenol (**51**) beschichtet. Im SEIRA-Spektrum sind zwei starke Banden bei 1573 und bei 1471 cm^{-1} sowie eine Bande mit geringerer Intensität bei 1434 cm^{-1} zu

beobachten (Abbildung 4.44). Diese Absorptionsbanden stimmen gut mit dem gemessenen IR-Spektrum der Reinsubstanz überein. Zusätzlich ist im SEIRA-Spektrum eine Bande bei 1378 cm^{-1} zu verzeichnen, welche auf Unterschiede zwischen immobilisierter Spezies und Reinsubstanz hindeutet. So kann zum einen die Thiol-Gold-Bindung die spektroskopischen Eigenschaften verändern zum anderen kann die Absorptionsbande durch den oberflächenverstärkten Effekt resultieren. Die beobachteten Absorptionsbanden können aromatischen ν(C=C) sowie δ(CH) Schwingungen zugeordnet werden.

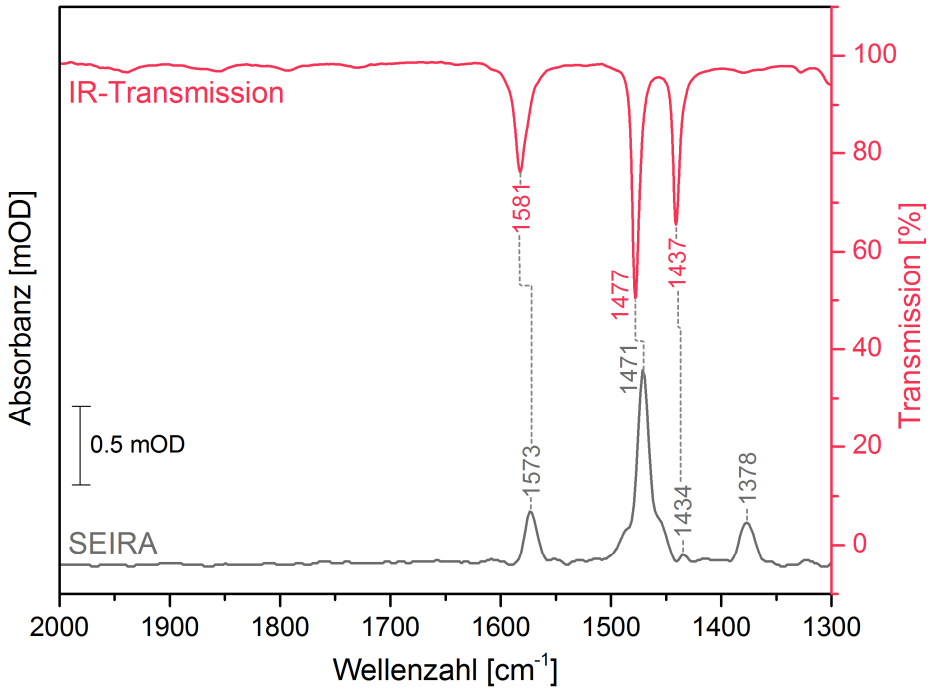


Abbildung 4.44: IR-Spektrum von Thiophenol (**51**) (Reinsubstanz) und SEIRA-Spektrum der TP-Monolage (**55**) mit Ethanol als Referenzspektrum. Die Immobilisierung von Thiophenol (**51**) erfolgte aus einer 1 mM ethanolischen Lösung.

Die Immobilisierung der Thiophenol SAM (**55**) erfolgte über Nacht. Ein Auftragen der zeitabhängigen Intensität der Absorptionsbande bei 1474 cm^{-1} ergibt einen biexponentiellen Kurvenverlauf mit den Zeitkonstanten 0.99 ± 0.07 min und 9.01 ± 2.54 Min. Diese Werte der Adsorptionskinetik von Thiophenol auf Gold entsprechen den durch Osawa und Mitarbeitern beschriebenen Werten.[164]

Anschließend wurde die SEIRA-Zelle mit EtOH gründlich gespült und mit einer ethanolischen Lösung des Donorliganden **16** versetzt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 2 h wurden keine weiteren Veränderungen in der Bandenstruktur festgestellt. Der Verdrängungs-Austauschprozess war beendet. Das SEIRA-Spektrum weist charakteristische Absorptionsbanden des Donorliganden **16** auf. Im Differenzspektrum sind negative Banden der Thiophenol-Monolage (**55**), insbesondere bei 1471 cm^{-1} zu verzeichnen (Abbildung 4.45). Die spektroskopischen Beobachtungen lassen auf eine teilweise Verdrängung der

Spacer-Moleküle von der Goldelektrode sowie auf die Ausbildung einer gemischten Monolage schließen.

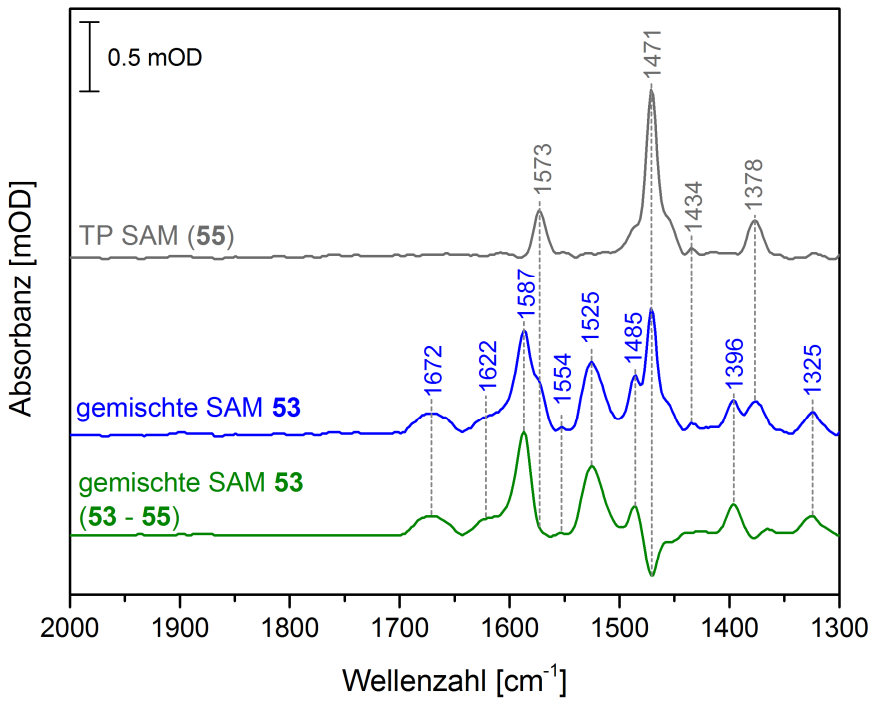


Abbildung 4.45: SEIRA-Spektrum der TP-SAM (**55**) mit EtOH als Referenzspektrum (grau), SEIRA-Spektrum der gemischten Monolage **53** mit EtOH als Referenzspektrum (blau) und SEIRA-Spektrum der gemischten Monolage **53** mit der TP-SAM (**55**) als Referenzspektrum (grün).

Durch einen Vergleich mit den Absorptionsbanden von **35** können die Absorptionsbanden der gemischten Monolage **53** den Normalmoden des Donorliganden **16** zugeordnet werden. Für die ν(C=O) Schwingung ist eine Verschiebung der Bande von 1676 cm^{-1} (reine SAM **35**) zu niedrigeren Wellenzahlen (1672 cm^{-1}, SAM **53**) zu beobachten. Eine Berechnung des Intensitätsverhältnisses ergab für die ν(C=O) Bande der gemischten SAM **53** einen Wert von 0.41. Auch die Absorptionsbanden der gekoppelten $\nu(C=C)_{Ar}$, $\delta(CH)_{Ar}$ und δ(NH) Schwingungen bei 1622 cm^{-1} und 1587 cm^{-1} weisen Verschiebungen um 7 und 2 Wellenzahlen verglichen zu der reinen Monolage **35** auf. Eine Berechnung des Intensitätsverhältnises zwischen reiner und gemischten SAM ergibt für diese zwei Absorptionsbanden Werte von 0.18 und 0.14. Die δ(NH) Bande ist von 1522 cm^{-1} (reine SAM **35**) zu höheren Wellenzahlen (1525 cm^{-1}, gemischte SAM **53**) verschoben. Das Intensitätsverhältnis liegt bei 0.33. Die Absorptionsbande bei 1460 cm^{-1} ist im SEIRA-Spektrum der gemischten Monolage **53** als Schulter erkennbar, die Intensität der Bande wurde nicht bestimmt. Bei 1396 cm^{-1} ist im SEIRA-Spektrum der reinen Monolage sowie im Spektrum der gemischten Monolage eine Absorptionsbande einer gekoppelten $\nu(C=C)_{Ar}$, $\delta(CH)_{Ar}$ und δ(NH) Schwingungen zu beobachten. In der gemischten Monolage weist diese eine Intensität von 0.26 verglichen zu **35** auf. Die größte Verschiebung der Absorptionsbande im Vergleich

zu der reinen SAM **35** ist mit 14 cm^{-1} für die Bande bei 1325 cm^{-1} zu beobachten (Tabelle 4.7, Abbildung 4.46).

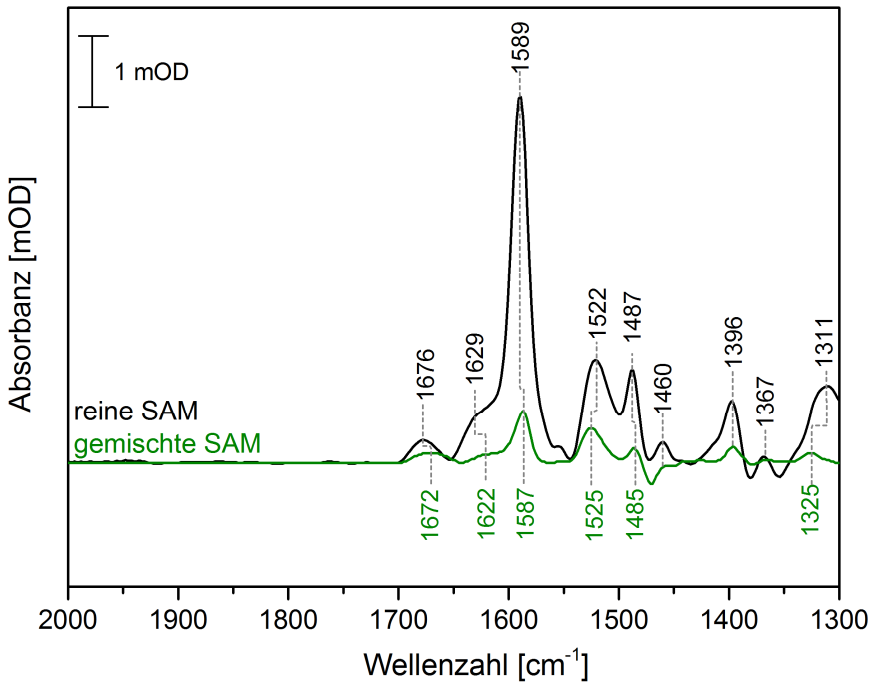


Abbildung 4.46: SEIRA-Spektrum der gemischten Monolage **53** mit der TP-SAM in EtOH als Referenzspektrum und SEIRA-Spektrum der reinen Monolage **35** mit EtOH als Referenzspektrum.

$\tilde{\nu}$(**35**)$_{EtOH}$	$\tilde{\nu}$(**53**)$_{EtOH}$	$I(\tilde{\nu}(\mathbf{53}))/I(\tilde{\nu}(\mathbf{35}))$	Zuordnung
1676	1672	0.41	**ν(C=O)**, δ(NH), ν(CN)$_{Amid}$
1629	1622	0.18	**ν(C=C)$_{Ar}$, δ(CH)$_{Ar}$, δ(NH)**, δ(CH)$_{bpy}$
1589	1587	0.14	**ν(C=C)$_{Ar}$, δ(CH)$_{Ar}$, δ(NH)**, δ(CH)$_{bpy}$
1522	1525	0.33	**δ(NH)**, ν(CN)$_{Amid}$, ν(C=C)$_{Ar}$, δ(CH)$_{Ar}$
1487	1485	0.14	**ν(C=C)$_{Ar}$, δ(CH)$_{Ar}$**, δ(NH)
1460	1460(sh)	-	**ν(C=C)$_{bpy}$, δ(CH)$_{bpy}$**, δ(NH)
1396	1396	0.26	**ν(C=C)$_{Ar}$, δ(CH)$_{Ar}$, δ(NH)**
1319	1325	0.12	**ν(C=C)$_{Ar}$, δ(CH)$_{Ar}$, δ(NH)**
		∅ = 0.20	

Tabelle 4.7: Wellenzahlen, Zuordnungen der Absorptionsbanden von **35** und **53** und Berechnung der Intensitätsverhältnisse $I(\tilde{\nu}(\mathbf{53}))/I(\tilde{\nu}(\mathbf{35}))$ der Absorptionsbanden.

Ein Vergleich der Absorptionsbanden mit der reinen SAM **35** erlaubt eine Abschätzung des Verhältnisses von Thiophenol (**51**) und **16** der gemischten Monolage **53**, da sich die Bandenintensität proportional zum Bedeckungsgrad verhält.[184] Die unterschiedlichen Werte für die Intensitäten der Normalmoden kann durch verschiedene Orientierungen der reinen und gemischten SAM aufgrund der unterschiedlichen Umgebung erklärt werden. Im Durchschnitt ergeben die Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden einen Wert von 0.20. Die

verschiedenartige Bandenstruktur, die Verschiebungen sowie die unterschiedlichen relativen Intensitäten der Absorptionsbanden lassen auf eine im Wesentlichen homogen-gemischte Monolage, mit nur untergeordneter Inselbildung der beiden Komponenten schließen. In der gemischten SAM **53** liegen die Donorliganden **16** vorwiegend isoliert und umgeben von Thiophenolmolekülen vor. Die Bipyridineinheiten sind umgeben von Lösungsmittelmolekülen und verspüren somit eine andere Umgebung. Die relative Abnahme der Intensitäten der Amid I und II Absorptionsbanden ergibt mit 0.33 und 0.41 die größten Faktoren.

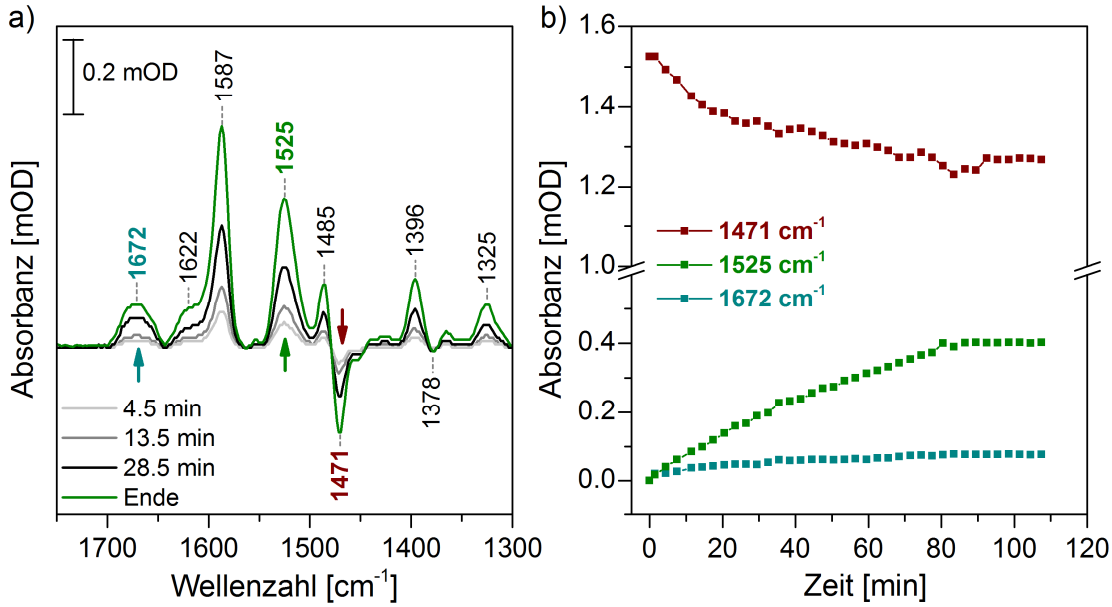


Abbildung 4.47: a) SEIRA-Spektren von **53** nach 4.5 min, nach 13.5 min, nach 28.5 min und am Ende des Verdrängungs-Austauschprozesses mit TP-SAM (**55**) in Ethanol als Referenzspektrum. b) Intensitäten der Absorptionsbanden bei 1526 cm^{-1} und bei 1672 cm^{-1} sowie die Verringerung der Intensität der Absorptionsbande bei 1471 cm^{-1} über die Zeit des Verdrängungs-Austauschprozesses.

Eintrag	Wellenzahl [cm^{-1}]	Funktion	Zeitkonstanten [min]
1	1672	monoexponentiell	39.9 ± 3.3
2	1525	monoexponentiell	65.2 ± 3.9
3	1471	monoexponentiell	–31.9 ± 2.9

Tabelle 4.8: Ausgleichsfunktionen und Zeitkonstanten der Adsorptionskinetik des Verdrängungs-Austauschprozesses der gemischten Monolage **53**.

Weiterhin wurde die Adsorptionskinetik des Verdrängungs-Austauschprozesses bestimmt. Während die Differenzspektren bei 4.5 min und 13.5 min recht schwache Banden des Donorliganden **16** aufweisen, sind die Absorptionsbanden der Normalschwingungen von **16** nach 28.5 min deutlich stärker ausgeprägt. Im zeitliche Anstieg der Intensitäten der Amid-Absorptionsbande bei 1672 cm^{-1} und bei 1525 cm^{-1} sowie in der Intensitätsabnahme der Thiophenol Absorptionsbande bei 1471 cm^{-1} beschreibt t = 0 die Zugabe von **16** zu der TP-SAM (**55**). Nach einer Reaktionszeit von ca. 95 min konnte spektroskopisch kein weiterer

Austausch zwischen den Adsorbatmolekülen verzeichnet werden, was als Einstellung des Gleichgewichtes gedeutet wurde. Die Intensität der aromatischen Streckschwingung des Thiophenols bei 1471 cm^{-1} weist von 1.53 mOD auf 1.27 mOD eine Verringerung von 17% auf (Abbildung 4.47b). Der zeitliche Verlauf der Intensität der Absorptionsbanden bei 1672 cm^{-1} und 1525 cm^{-1} kann durch einen monoexponentiellen Kurvenverlauf mit Zeitkonstanten von 39.7 ± 3.3 min und 65.2 ± 3.9 min beschrieben werden. Diese Zeitkonstanten können durch eine direkte Adsorption und nachfolgenden Reorganisationsprozesse bedingt sein, die durch die Oberflächenauswahlregeln der SEIRA-Spektroskopie sichtbar werden. Im Vergleich zu den Adsorptionskinetiken der monomolekularen SAMs **35** und **36** unterstützen die Zeitkonstanten einen Verdrängungs-Austauschprozess. Für die Ausbildung der negativen TP-Bande bei 1471 cm^{-1} wurde eine Zeitkonstante der Desorption von –31.9 ± 2.9 min ermittelt, welche gut mit der direkten Adsorption von **16** übereinstimmt (Tabelle 4.8). Eine Auswertung der Adsorptionskinetik sowie der Vergleich der Intensitäten der Absorptionsbanden ergeben, dass ca. 15 bis 25% der Thiophenolmoleküle durch den Donorliganden **16** ersetzt wurden.

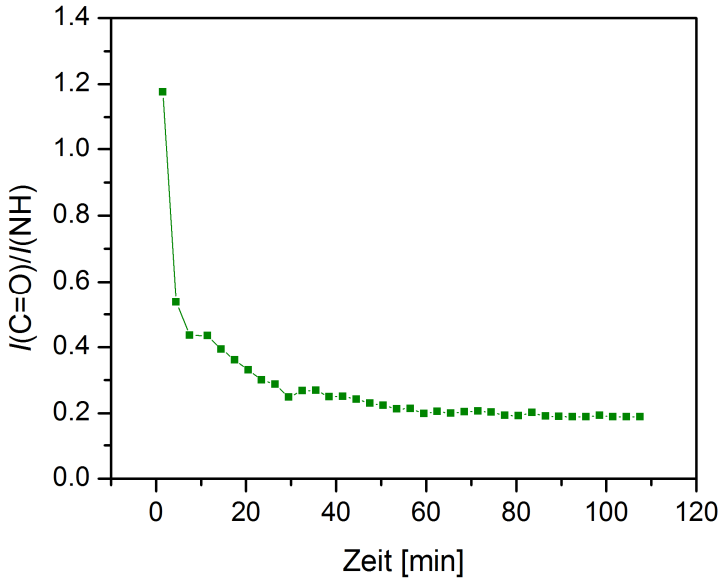


Abbildung 4.48: Kurvenverlauf der relativen Intensitäten der ν(C=O) und der δ(NH) Absorptionsbanden während des Verdrängungs-Austauschprozesses von **53**.

Der Kurvenverlauf der relativen Intensitäten *I*(C=O)/*I*(NH) zeigt, dass die Intensität der δ(NH) Absorptionsbande mit der Zeit im Verhältnis zu der Intensität der ν(C=O) Absorptionsbande ansteigt. Am Ende des Verdrängungs-Austauschprozesses beträgt der letzte Datenpunkt des Kurvenverlaufs 0.19 (Abbildung 4.48). Dieser Wert ist sehr ähnlich zu dem letzten Datenpunkt des Intensitätsvergleiches *I*(C=O)/*I*(NH) der reinen SAM **35** mit 0.22. Wiederum kann der Kurvenverlauf als eine Aufrichtung der Adsorbatmoleküle verstanden werden. Die größere Differenz zwischen dem ersten Datenpunkt (1.18) und dem letzten Datenpunkt (0.19) im

Vergleich zu der reinen SAM **35** (0.37 zu 0.22) kann durch den gehinderten bzw. verlangsamten Adsorptionsprozess von **16** in der gemischten SAM erklärt werden. Während der erste Datenpunkt der gemischten SAM **53** aufgrund einer gehinderten Adsorption der Zeitskala einer SEIRA-Messung entspricht, kann im Fall der reinen SAM **35** der erste Datenpunkt bereits eine Reorganisation der SAM-Moleküle infolge einer schnellen, ungehinderten Adsorption beinhalten.

4.11.2 Gemischte Monolage bestehend aus Ethanthiol und **17a**

Analog zu der Entwicklung der gemischten Monolage **53** wurde die Darstellung einer gemischten SAM bestehend aus Ethanthiol (**52**) und **17a** untersucht.

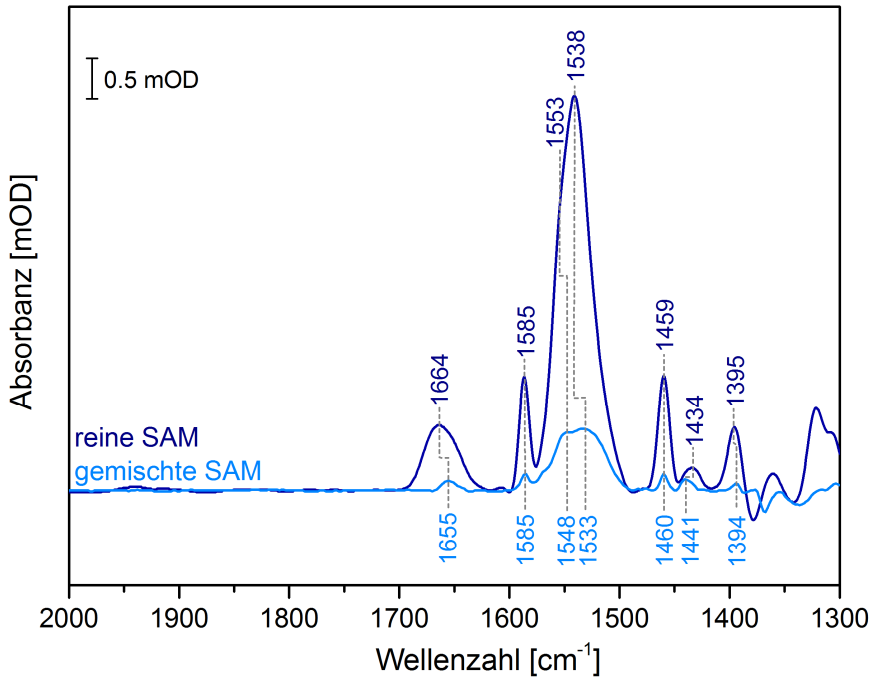


Abbildung 4.49: SEIRA-Spektren der reinen Monolage **36** mit EtOH als Referenzspektrum und der gemischten Monolage **54** mit EtSH in EtOH als Referenzspektrum.

Eine Immobilisierung von Ethanthiol (**52**) in Ethanol im SEIRA-Aufbau erfolgt in Abwesenheit von spektroskopisch sichtbaren Banden. Aufgrund der ähnlichen Normalschwingungen des übereinstimmenden Kohlenstoffgerüstes von **52** und EtOH sind Adsorptionsprozesse, die an der Goldelektrode stattfinden spektroskopisch nicht beobachtbar. Nach einer Reaktionszeit von 12 h wurde die Ethanthiollösung aus der Zelle entfernt und gegen eine ethanolischen Lösung von **17a** ersetzt. Das SEIRA-Spektrum, welches nach einer Reaktionszeit von 2 h aufgenommen wurde, weist charakteristische Absorptionsbanden des Donorliganden **17a** auf (Abbildung 4.49). Wiederum erlaubt ein Vergleich der Absorptionsbanden der gemischten SAM **54** mit denen der reinen Monolage **36** eine Zuordnung der Normalmoden (Tabelle 4.9).

$\tilde{\nu}$(**36**)	$\tilde{\nu}$(**54**)	$I(\tilde{\nu}(\mathbf{54}))/I(\tilde{\nu}(\mathbf{36}))$	Zuordnung
1664	1655	0.15	ν**(C=O)**, δ(NH), $\nu(CN)_{Amid}$
1585	1585	0.15	$\boldsymbol{\nu(C=C)_{bpy}}$, $\delta(CH)_{bpy}$
1553	1548	0.20	$\boldsymbol{\nu(C=C)_{bpy}}$, $\delta(CH)_{bpy}$
1538	1533	0.15	$\boldsymbol{\delta(NH)}$, $\nu(CN)_{Amid}$, $\delta(CH_2)$
1459	1460	0.15	$\boldsymbol{\nu(C=C)_{bpy}}$, $\boldsymbol{\delta(CH)_{bpy}}$, δ(NH), $\delta(CH_2)$
1434	1441	(0.46)[a]	$\boldsymbol{\delta(CH)_{bpy}}$, $\nu(C=C)_{bpy}$
1395	1394	0.11	$\boldsymbol{\nu(C=C)_{bpy}}$, $\boldsymbol{\delta(CH)_{bpy}}$, δ(NH), $\delta(CH_2)$
		$\varnothing$ = 0.15	

Tabelle 4.9: Wellenzahlen, Zuordnungen der Absorptionsbanden von **36** und **54** und Berechnung der Intensitätsverhältnisse $I(\tilde{\nu}(\mathbf{54}))/I(\tilde{\nu}(\mathbf{36}))$ der Absorptionsbanden. [a] da dieser Wert stark von den anderen Werten abweicht und die Bande in der reinen und gemischten Monolage eine schwache Intensität aufweist, wurde dieser Wert bei der Berechnung des Mittelwertes nicht berücksichtigt.

Die ν(C=O) Schwingung weist eine Verschiebung von 1664 cm^{-1} (reine SAM **36**) zu 1655 cm^{-1} in der gemischten SAM **54** auf. Eine Berechnung des Intensitätsverhältnisses ergab für die ν(C=O) Bande der gemischten SAM **54** einen Wert von 0.15. Die Absorptionsbanden der gemischten SAM **54** bei 1585 cm^{-1} und 1548 cm^{-1} können ν(C=C) Schwingungen des Bipyridingerüsts zugeordnet werden. Diese weisen eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen von 1 und 5 cm^{-1} und eine Intensität von 0.15 und 0.20 im Vergleich zur reinen SAM **36** auf. Die δ(NH) Deformationsschwingung ist in der gemischten SAM bei 1533 cm^{-1} zu beobachten. In der reinen SAM befindet sich diese Absorptionsbande bei 1538 cm^{-1}. Das Intensitätsverhältnis liegt bei 0.15. Weiterhin konnten die Absorptionsbanden bei 1460, 1441 und 1394 cm^{-1} ν(C=C) und bzw. oder δ(CH) Schwingung des Bipyridins zugeordnet werden. Im Vergleich zu der reinen SAM **36** sind die Normalmoden um 1 bis 7 cm^{-1} verschoben. Das Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden bei 1460 und 1394 cm^{-1} betragen 0.15 und 0.11. Die relativen Intensitäten der Amid I und II Banden ergeben jeweils einen Wert von 0.15 (Tabelle 4.9).

Wiederum lassen die unterschiedlichen Intensitäten, die verschiedenartige Bandenstruktur, die Verschiebungen sowie die veränderten relativen Intensitäten der Absorptionsbanden auf eine einheitlich gemischte Monolage schließen. Im Durchschnitt ergibt die Berechnung der Intensitätsverhältnisse einen Wert von 0.15.[a] Dieser liegt in derselben Größenordnung wie der Durchschnittswert der gemischten Monolage **53** und lässt auf eine Verdrängung, unter der Berücksichtigung von Fehlerquellen, von ca. 10-20% der Ethanthiolmoleküle durch **17a** infolge eines Verdrängungs-Austauschprozesses schließen.

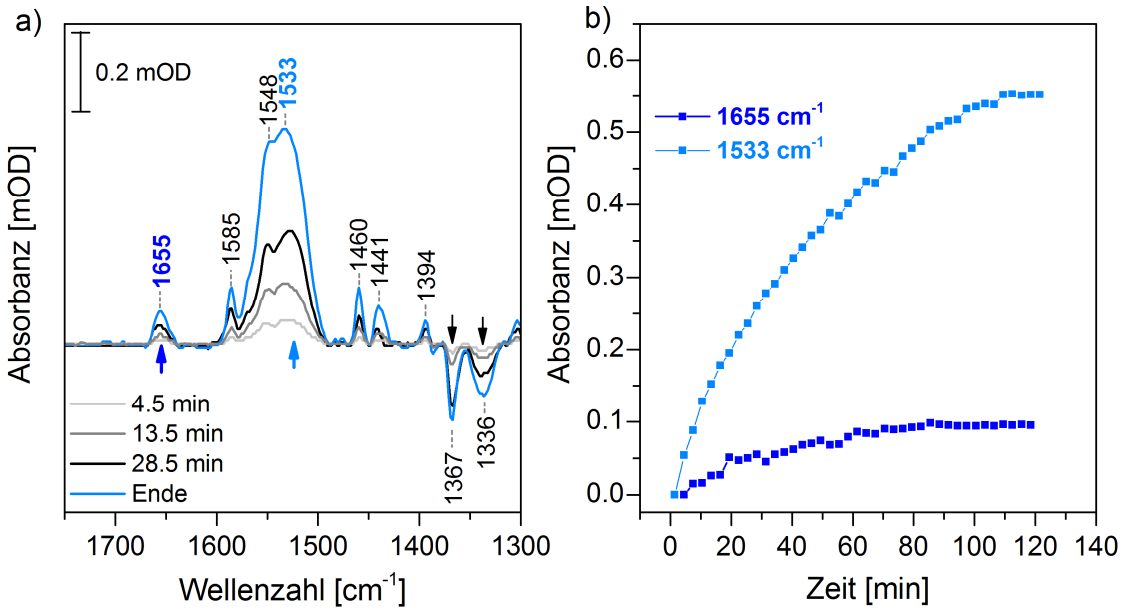


Abbildung 4.50: a) SEIRA-Spektren von **54** nach 4.5 min, nach 13.5 min, nach 28.5 min und am Ende des Verdrängungs-Austauschprozesses mit EtSH in EtOH als Referenzspektrum. b) Intensitäten der Absorptionsbanden bei 1655 und 1533 cm^{-1} von **54** über die Zeit des Verdrängungs-Austauschprozesses.

Eintrag	Wellenzahl [cm^{-1}]	Funktion	Zeitkonstanten [min]
1	1655	monoexponentiell	38.5 ± 2.9
2	1533	monoexponentiell	57.9 ± 2.0

Tabelle 4.10: Ausgleichsfunktionen und Zeitkonstanten der Adsorptionskinetik des Verdrängungs-Austauschprozesses der gemischten Monolage **54**.

Die positiven Banden der Differenzspektren nach 4.5, 13.5 und 28.5 Minuten sowie am Ende des Verdrängungs-Austauschprozess deuten auf eine Adsorption des Donorliganden **17a** an der Goldelektrode hin. Die negativen Banden bei 1367 und 1336 cm^{-1} lassen auf eine Verdrängung der Ethanthiol-Monolage von der Goldoberfläche schließen. Diese sind nur sichtbar, weil nicht Ethanthiol gegen Ethanol, sondern gegen den Donorliganden **17a** ausgetauscht wurde (Abbildung 4.50a). Der zeitliche Verlauf der Intensitätszunahmen der Amid Absorptionsbanden bei 1655 und 1533 cm^{-1} können jeweils durch einen monoexponentiellen Kurvenverlauf mit Zeitkonstanten von 38.5 ± 2.9 min und 57.9 ± 2.0 min beschrieben werden (Tabelle 4.10). Die Zeitkonstanten weisen somit eine ähnliche Kinetik wie die der aromatischen gemischten SAM **53** auf.

Die Datenpunkte des Verhältnis der Absorptionsbandenintensitäten *I*(C=O)/*I*(NH) des Verdrängungs-Austauschprozesses von **54** weisen innerhalb der ersten halben Stunde eine starke Streuung auf, was auf die anfangs geringe Intensität der Absorptionsbanden zurückzuführen ist. Anschließend liegen die Datenpunkten zwischen 0.19 und 0.17. Ab ca. 30 min kann der Kurvenverlauf als eine Schwankung um eine Gleichgewichtslage mit

abfallender Tendenz beschrieben werden. Die abfallende Tendenz nach ca. 30 min als auch der letzte Datenpunkt (0.17) ist vergleichbar zu dem Kurvenverlauf der Absorptionsbandenintensitäten *I*(C=O)/*I*(NH) während des Adsorptionsprozesses der reinen SAM **36** (letzten Datenpunkt = 0.15) und lässt auf ähnlich aufgerichtete Adsorbatmoleküle der reinen SAM **36** und der gemischten SAM **54** schließen (Abbildung 4.51).

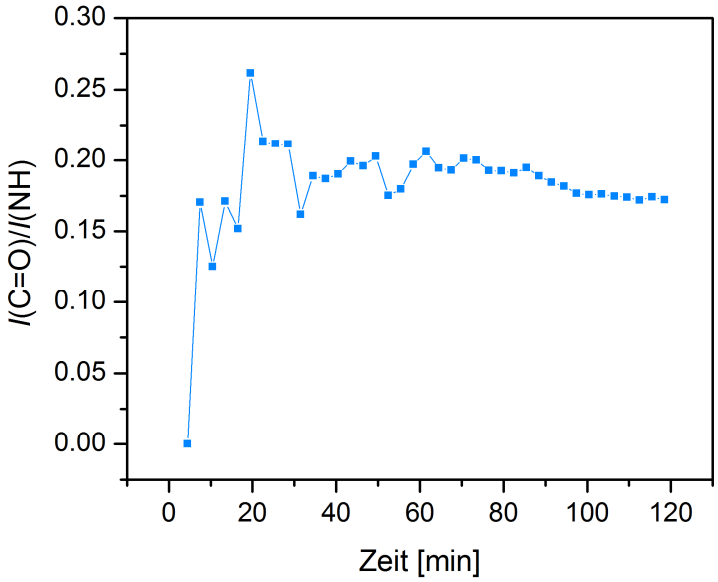


Abbildung 4.51: Kurvenverlauf der relativen Intensitäten der ν(C=O) und der δ(NH) Absorptionsbanden während des Verdrängungs-Austauschprozesses von **54**.

4.11.3 Orientierung der Donorliganden in den gemischten Monolagen

Die Verkippung der Mercaptophenolamideinheit des Donorliganden **16** in der gemischten SAM **53** sowie die Verkippung der *N*-(2-mercaptoethyl)amideinheit des Donorliganden **17a** in der gemischten Monolage **54** wurde analog zu den Verkippung der reinen Monolagen **35** und **36** über Gleichung 4.20 abgeschätzt. Wiederum wurden die Literaturwerte ±30° und ±55° für die Verdrehung der Molekülachsen, welche für **16** und **17a** jeweils eine Gerade durch das Schwefelatom und das Stickstoffatom der Amidbindung bilden, verwendet. Die Winkel α_1 und α_2 des Übergangsdipolmoments der ν(C=O) Schwingung sowie die Winkel $\beta_1$und β_2 des Übergangsdipolmoments der δ(NH) Schwingung entsprechen den Winkeln der reinen SAMs, welche durch DFT-Rechnungen bestimmt wurden.

Für SAM **53**:

Mit φ = +30°, R_{SEIRA} = 0.19, R_{IR} = 1.63, α_1 = 110.4°, α_2 = 95.5°, β_1 = 12.6°, β_2 = 72.4° konnten durch Gleichung 4.20 die Verkippungswinkel $\vartheta_1 = +4°$ und $\vartheta_2 = -48°$ berechnet werden.

Mit $\varphi = -30°$, R_{SEIRA}= 0.19, R_{IR} = 1.63, α_1 = 110.4°, α_2 = 95.5°, β_1 = 12.6°, β_2 = 72.4° konnten durch Gleichung 4.20 die Verkippungswinkel $\vartheta_1 = +4°$ und $\vartheta_2 = -44°$ berechnet werden.

Die Differenz der berechneten Verkippungswinkel der Mercaptophenolamideinheit in der gemischten **53** und der reinen Monolage **35** entspricht maximal 3°, was im Rahmen der experimentellen Genauigkeit liegt. Daher weisen die Mercaptophenolamideinheiten der gemischten SAM **53** übereinstimmende Verkippungswinkel zu der reinen SAM **35** auf. Die aufrechten Anordnungen mit φ = +30° und ϑ = +4°sowie mit φ = −30° und ϑ = −4° können wiederum als energetisch ungünstigere Konformationen und als mathematisch korrekte aber physikalisch nicht begünstigte Nebenlösung verstanden werden. Die berechneten Winkel von ca. −48° und −44° sind vergleichbar mit Literaturwerten und deuten auf eine Orientierung hin, die literaturbekannten aromatischen SAMs entspricht.[24,26]

Für SAM **54**:

Mit $\varphi = +55°$, R_{SEIRA}= 0.16, R_{IR} = 0.97, α_1 = 95.9°, α_2 = 165.9°, β_1 = 35.6°, β_2 = 34.6° konnten durch Gleichung 4.20 die Verkippungswinkel $\vartheta_1 = +26°$ und $\vartheta_2 = -29°$ berechnet werden.

Mit $\varphi = -55°$, R_{SEIRA}= 0.16, R_{IR} = 0.97, α_1 = 95.9°, α_2 = 165.9°, β_1 = 35.6°, β_2 = 34.6° konnten durch Gleichung 4.20 die Verkippungswinkel $\vartheta_1 = +15°$ und $\vartheta_2 = -23°$ berechnet werden.

Die berechneten Verkippungswinkel der *N*-(2-mercaptoethyl)amideinheit in der gemischten SAM **54** stimmen, mit einer vernachlässigbaren Abweichung um 1° mit den berechneten Verkippungswinkel der reinen Monolage **36** überein. Wie zuvor ist von diesen Konformationen die mit dem Verkippungswinkel von +26° die thermodynamisch stabilste und daher die wahrscheinlichste Struktur.

4.12 Elektrochemische Stabilität der gemischten Monolagen

Nach der erfolgreichen Darstellung der gemischten Monolagen **53** und **54** wurden deren elektrochemische Stabiltität im SEIRA-Setup in Acetonitril untersucht.

Im anodischen Potentialbereich weist das CV I von **53** bei +255 ± 80 mV ein starkes Oxidationssignal auf (bei ca. −350 mV beginnend). Das CV I der gemischten SAM **54** weist bei E^0 = −35 ± 80 mV einen breiten Redoxübergang mit einem schwachen Oxidations- und Reduktionssignal auf (Abbildung 4.52a). Nach den voltammetrischen Messungen im anodischen Potentialbereich wurden mit Hilfe der SEIRA-Spektroskopie untersucht, inwieweit die Struktur der gemischten Monolagen durch die Messungen beeinflusst wurde.

Im Differenzspektrum I sind die potentialbedingten Änderungen des Ausgangsspektrums der gemischten Monolage **53** nach dem Aufzeichnen eines CVs im Potentialbereich von –0.40 bis +0.40 V dargestellt (Abbildung 4.53). In diesem Differenzspektrum ist eine positive Bande bei 1672 cm^{-1} für die ν(C=O) Bande und eine positive Bande bei 1484 cm^{-1} zu beobachten. Weiterhin sind starke negative Banden bei 1587 und 1525 cm^{-1} und eine bei 1396 cm^{-1} zu verzeichnen.

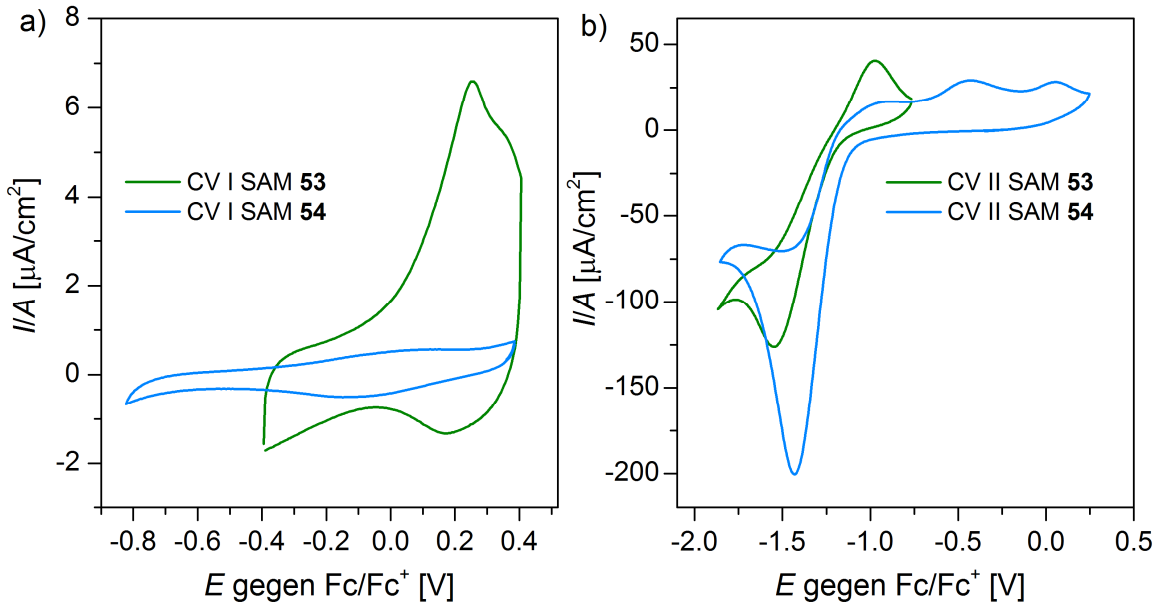


Abbildung 4.52: a) CVs der SAMs **53** und **54** im anodischen Potentialbereich und b) im kathodischen Potentialbereich; MeCN (0.1 M $TBAPF_6$), Scanrate 50 mV/s.

Das starke elektrochemische Oxidationssignal bei +255 ± 50 mV sowie die irreversiblen Veränderungen der Absorptionsbanden im SEIRA-Spektrum I der gemischten Monolage **53** deuten auf einen Polymerisationsprozess der gemischten SAM **53** entsprechend dem postulierten Polymerisationsprozess der reinen SAM **35** hin. In der gemischten Monolage kann ein Radikalkation des Donorliganden **16** mit einem benachbarten Thiophenolmolekül zu einem Dimer reagieren. Wiederum kann die gespannte Struktur des gebildeten Dimers eine partielle Desorption bewirken. Infolge der Polymerisation wird die SAM-Struktur irreversibel verändert. Die Monolage ist im anodischen Potentialbereich (E> –350 ± 80 mV gegen Fc/Fc^+, der oxidative Strom im CV beginnt ab diesem Potential) instabil.

Das Differenzspektrum I weist die potentialbedingten Änderungen des Ausgangsspektrums der gemischten Monolage **54** nach dem Aufzeichnen eines CVs im Potentialbereich von –0.82 bis +0.40 V auf (Abbildung 4.54). In diesem Differenzspektrum ist eine leichte Verschiebung der ν(C=O) Bande bei 1655 cm^{-1} zu 1657 cm^{-1} zu beobachten. Die weiteren Normalmoden weisen vor und nach der voltammetrischen Messung keine Veränderungen auf. Im untersuchten Potentialbereich von –0.82 bis +0.40 V ist die gemischte Monolage **54** stabil.

Für die Untersuchung des kathodischen Potentialbereichs wurde eine frische gemischte SAM **53** angefertigt. Die Voltammogramme von **53** und **54** weisen einen starken reduktiven Stromfluss auf (Abbildung 4.52b). Dieser beginnt bei einem Potential von ca. −950 mV. Für die gemischte Monolage **53** ist das kathodische Strommaximum bei E_{Red} = −1.55 ± 0.08 V und für **54** bei E_{Red} = −1.43 ± 0.08 V zu beobachten. In den Potentialrückläufen sind Oxidationssignale bei E_{Ox} = −0.96 ± 0.08 V für **53** und E_{Ox} = −0.45 ± 0.08 V für **54** zu beobachten. Wiederum weisen die Potentialdifferenzen von ΔE(**53**) = 0.6 V und ΔE(**54**) = 1.0 V einen zu großen Potentialabstand für 1-e⁻ Übergänge auf. Unter Berücksichtigung der Oxidationssignale ergeben sich für die Redoxübergänge der gemischten Monolagen Standardpotentiale von E^0(**53**) = −1.26 ± 0.08 V und E^0(**54**) = −0.94 ± 0.08 V. Im zyklischen Voltammogramm von **54** ist ein weiteres Oxidationssignal bei 0.053 ± 0.08 V zu beobachten. Entsprechend den reinen Monolagen **35** und **36** können die Reduktionssignal bei E_{Red} = −1.55 ± 0.08 V (gemischte SAM **53**) und bei −1.43 ± 0.08 V (gemischte SAM **54**) Reduktionen der Bipyridineinheiten der Donorliganden **16** und **17a** in den gemischten SAMs **35** und **36** zugeordnet werden. Der jeweilige starke kathodische Stromfluss kann wiederum als eine katalytische Wasserstoffentwicklung die mit einer Reduktion der Bipyridineinheit verknüpft ist, beschrieben werden. Im Vergleich zu den reinen Monolagen **35** und **36** ist der katalytische Strom trotz einer geringeren Anzahl von Bipyridinfunktionalitäten für **53** unverändert, für **54** verstärkt. Für die reine SAM **36** wurde ein Strommaximum zwischen 50 und 75 μA/cm² verzeichnet. Die gemischte Monolage **54** erreichte Wert um 200 μA/cm². Weiterhin ist das Einsetzten des katalytischen Stroms für **54** zu positiveren Potentialen verschoben. Ursache für die Verstärkung des katalytischen Stroms kann in einer erhöhten Aktivität infolge der isolierten Anordnung der Bipyridineinheiten liegen, jedoch kann auch ein erhöhter Wassergehalt des Lösungsmittels die Katalyse fördern. Nach den voltammetrischen Messungen wurden wiederum anhand der SEIRA-Spektroskopie potentialbedingte Änderungen der gemischten Monolagen untersucht.

Das SEIRA-Differenzspektrum II (Abbildung 4.53) weist die spektroskopischen Änderungen der SAM **53** nach dem Voltammogramm von −0.76 bis −1.87 V gegen Fc/Fc⁺ (CV II, Abbildung 4.52b) auf. Dieses weist eine negative Bande der ν(C=O) Schwingung bei 1672 cm⁻¹ sowie eine negative Bande bei 1587 cm⁻¹ auf. Weiterhin sind Verschiebungen verknüpft mit Intensitätsverlusten der Bande bei 1622 zu 1625 cm⁻¹ und der Bande bei 1525 cm⁻¹ zu 1529 cm⁻¹ zu beobachten. Der Absorptionsbereich der C-C und C-H Streck- und Deformationsschwingungen weisen neue positive Banden bei 1464, 1434 und bei 1378 cm⁻¹ auf. Die positiven Banden bei 1434 und 1378 cm⁻¹ stimmen mit den Absorptionsbanden der reinen Thiophenol-Monolage überein (Vergleich Abbildung 4.44). Die positiven Banden bei 2294 und 2253 cm⁻¹ beschreiben eine Anlagerung von Acetonitrilmolekülen aus der Lösung

an der Goldelektrode. Die irreversiblen Änderungen der gemischten SAM **53**, welche überwiegend negative Absorptionsbanden zwischen 1700 und 1450 cm^{-1} aufweisen, stimmen gut mit der potentialbedingten Degeneration der reinen SAM **35** im kathodischen Potentialbereich überein. Im untersuchten Potentialbereich von –0.76 bis –1.87 V weist das Reduktionssignal der Bipyridineinheit auf eine Degeneration der gemischten SAM **53** hin.

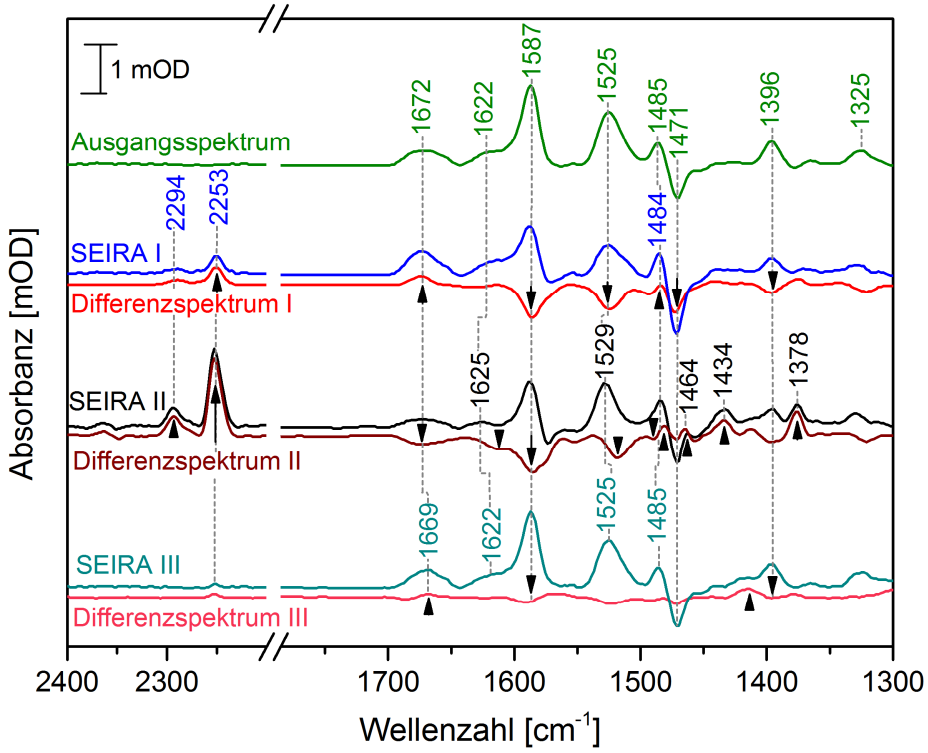


Abbildung 4.53: Potentialbedingte SEIRA-Spektren der gemischten Monolage **53** in MeCN; SEIRA I und Differenzspektrum I stellen die Änderung nach CV I (–0.40 bis +0.40 V) dar; SEIRA II und Differenzspektrum II stellen die Änderung nach CV II (–0.76 bis –1.87 V) dar; SEIRA III und Differenzspektrum III stellen die Änderung nach CV III (–0.56 bis –1.18 V) dar.

Auch die potentialbedingten Änderungen der gemischten SAM **54** wurden mit Hilfe der SEIRA-Spektroskopie untersucht. In dem Differenzspektrum II, welches die potentialbedingten Änderungen von **54** nach dem Durchlaufen des CVs II (+0.25 bis –1.86 V) aufweist, ist eine starke positive Bande der ν(C=O) Schwingung bei 1662 cm^{-1} zu beobachten. Die Bande der ν(C=C) Streckschwingung bei 1548 cm^{-1} ist zu einer höheren Wellenzahl (1551 cm^{-1}) verschoben. Die Absorptionsbande der δ(NH) Schwingung bei 1533 cm^{-1} weist eine Verschiebung zu 1520 cm^{-1} sowie eine deutliche Verringerung der Intensität auf. Ferner sind im Differenzspektrum Intensitätszunahmen der Absorptionsbanden bei 1485 und bei 1460 cm^{-1} zu verzeichnen. Der fingerprint-Bereich weist eine Verschiebung der Bande bei 1441 cm^{-1} zu 1433 cm^{-1} als auch eine neue positive Bande bei 1423 cm^{-1} auf. Die starke positive Bande der ν(C=O) Schwingung bei 1662 cm^{-1} lässt in Kombination mit der negativen Bande der N-H Deformation bei 1533 cm^{-1} auf eine Reorientierung der Bipyridineinheit der

SAM **54** schließen. Im untersuchten, kathodischen Potentialbereich +0.25 bis –1.87 V sind Reorientierungsprozesse zu beobachten. Die gemischte Monolage **54** ist stabil.

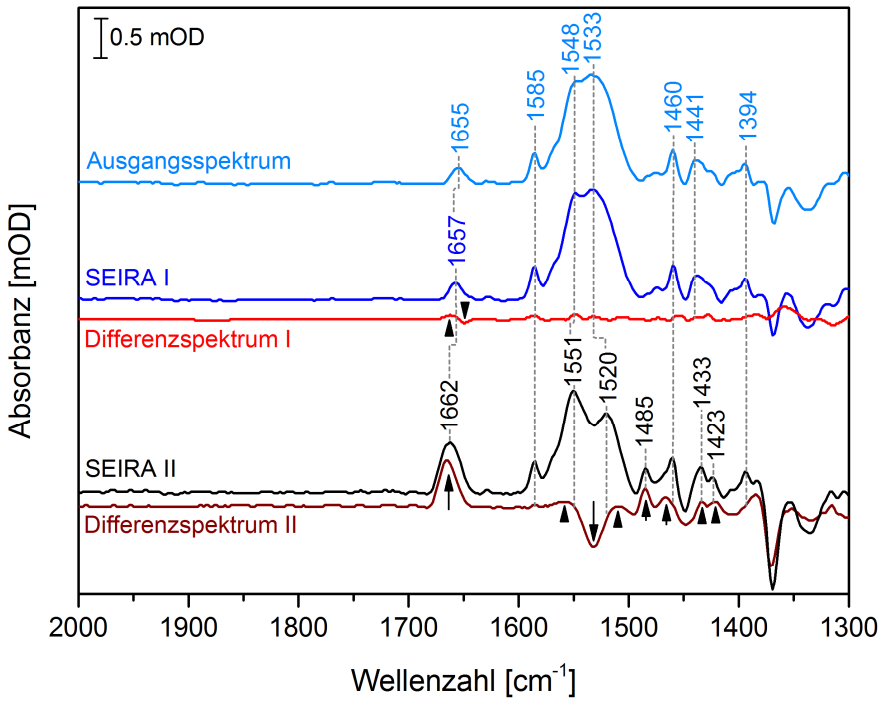
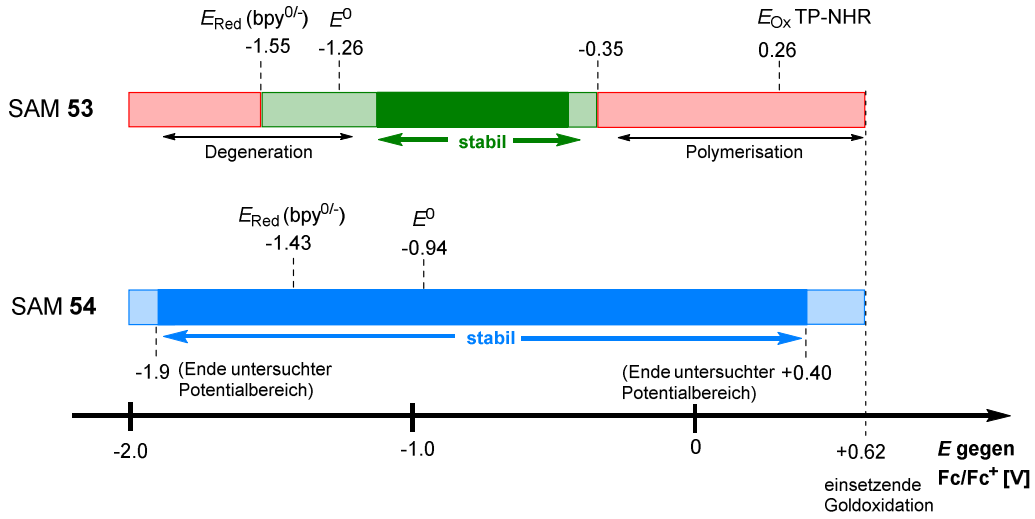


Abbildung 4.54: Potentialbedingte SEIRA-Spektren der gemischten Monolage **54** in MeCN; SEIRA I und Differenzspektrum I stellen die Änderung nach CV I (–0.82 bis +0.40 V) dar; SEIRA II und Differenzspektrum II stellen die Änderung nach CV II (+0.25 bis–1.86 V) dar.

Zur Begrenzung des stabilen elektrochemischen Potentialbereichs von **53** wurde ein Voltammogramm einer frisch angefertigten gemischten SAM im Potentialbereich von –0.56 bis –1.18 V (CV III, Abbildung 4.56a) aufgenommen. Im Voltammogramm ist bereits das Einsetzen des kathodischen Stromflusses bei ca. –950 mV zu beobachten. Das Differenzspektrum III (Abbildung 4.53) weist dabei die potentialbedingten Änderungen der gemischten SAM **53** auf. In dem Differenzspektrum sind nur geringfügige Unterschiede im Bereich der ν(C=O) Absorptionsbande sowie bei 1587 und 1396 cm^{-1} zu verzeichnen. Trotz einsetzenden kathodischen Stromflusses ist die Monolage **53** in dem Potentialbereich von –0.56 bis –1.18 V stabil.

4.12.1 Zusammenfassung der elektrochemischen Potentialstabilität der gemischten Monolagen



Schema 4.9: Graphische Darstellung des stabilen Potentialbereichs von den gemischten SAMs **53** und **54**. TP-NHR = Mercaptophenolamideinheit.

Für die gemischte Monolage **53** wird das Potentialfenster, in dem die SAM stabil ist, im anodischen als auch im kathodischen Potentialbereich durch Redoxprozesse, die die SAM-Struktur irreversibel verändern, begrenzt (Schema 4.9). Der anodische Potentialbereich weist ein starkes Oxidationssignal bei 0.255 ± 0.08 V (ab ca. −350 mV beginnend) ohne zugehörigem Reduktionssignal im kathodischen Umkehrpotential auf. Übereinstimmend zu der reinen Monolage **53** können die spektro-elektrochemischen Untersuchungen als eine Polymerisation der Mercaptophenolamideinheit verstanden werden. In der gemischten SAM kann eine potentialinduzierte Reaktion der Adsorbatmoleküle **16** mit benachbarten Thiophenolmolekülen eine Ausbildung von Dimeren sowie eine partielle Desorption der SAM-Moleküle bewirken. Im Vergleich zu der reinen SAM **35** sind das Einsetzen des oxidativen Stroms sowie das Oxidationssignal um ca. 150 mV zu negativeren Potentialen verschoben. Übereinstimmend zur reinen SAM **35** bewirkt die Reduktion der Bipyridineinheit bei −1.55 ± 0.08 V im kathodischen Potentialbereich eine partielle Degeneration der gemischten SAM **53**.

Analog zu der reinen SAM **36** wird der anodische Potentialbereich der gemischten SAM **54** ausschließlich von der Oxidation der Goldelektrode begrenzt. Im untersuchten Potentialbereich von +0.40 bis −1.87 V ist die Monolage stabil (Schema 4.9). Damit weist die gemischte Monolage **54** einen breiteren stabilen Potentialbereich als die gemischte Monolage **53** auf.

4.13 Komplexierung der gemischten Monolagen

Weiterhin wurde eine Palladiumkomplexierung der Donorliganden **16** und **17a** in den gemischten Monolagen **53** und **54** spektroskopisch und elektrochemisch untersucht. Als Palladiumsalz wurde $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ verwendet.

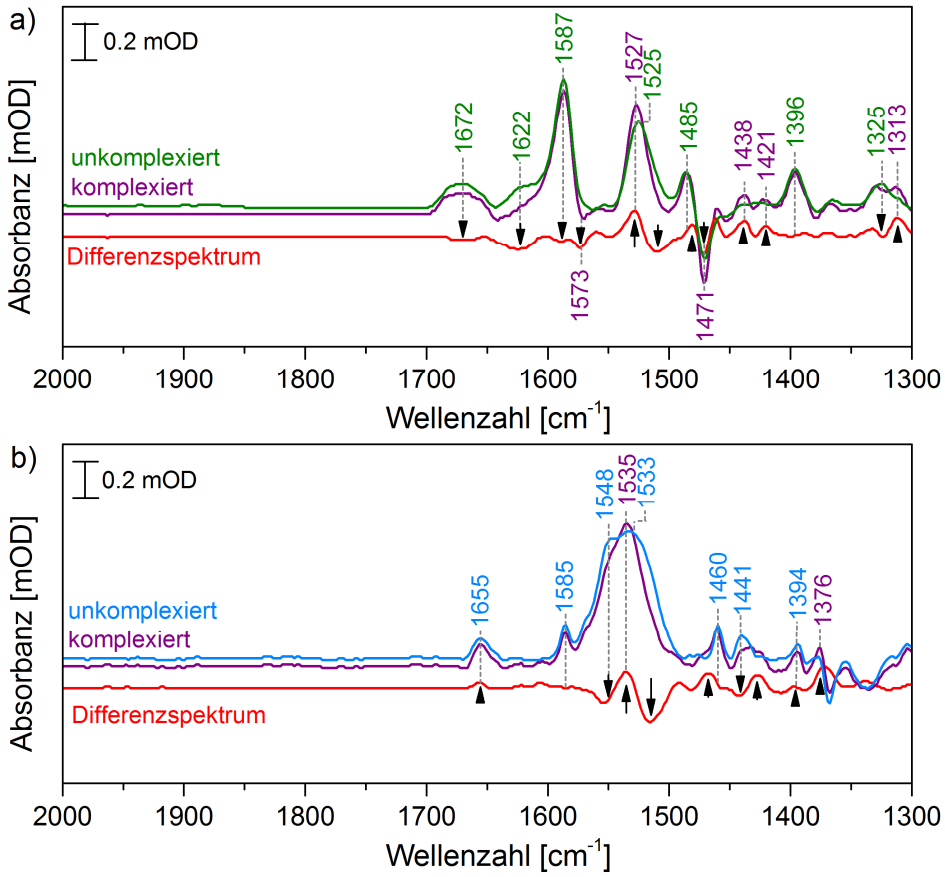


Abbildung 4.55: a) SEIRA-Spektren vor und nach einer Komplexierung der gemischten Monolage **53a** mit $PdCl_2$ mit der TP-SAM **55** als Referenzspektrum und mit dem berechneten Differenzspektrum. b) SEIRA-Spektren vor und nach einer Komplexierung der gemischten Monolage **54** mit $PdCl_2$ mit der EtSH-SAM **56** als Referenzspektrum und mit dem berechneten Differenzspektrum.

In der SEIRA-Zelle wurden die gemischten Monolagen **53** und **54** jeweils mit einer acetonitrilischen Lösung des Pd-Salzes versetzt und die Komplexierung spektroskopisch verfolgt. Nachdem keine weiteren Veränderungen im SEIRA-Spektrum beobachtet wurden, konnte die Reaktionslösung entfernt und die Zelle mit Acetonitril gespült werden. Für die anschließenden voltammetrischen Messungen wurde eine acetonitrilische $TBAPF_6$ Lösung vorgelegt.

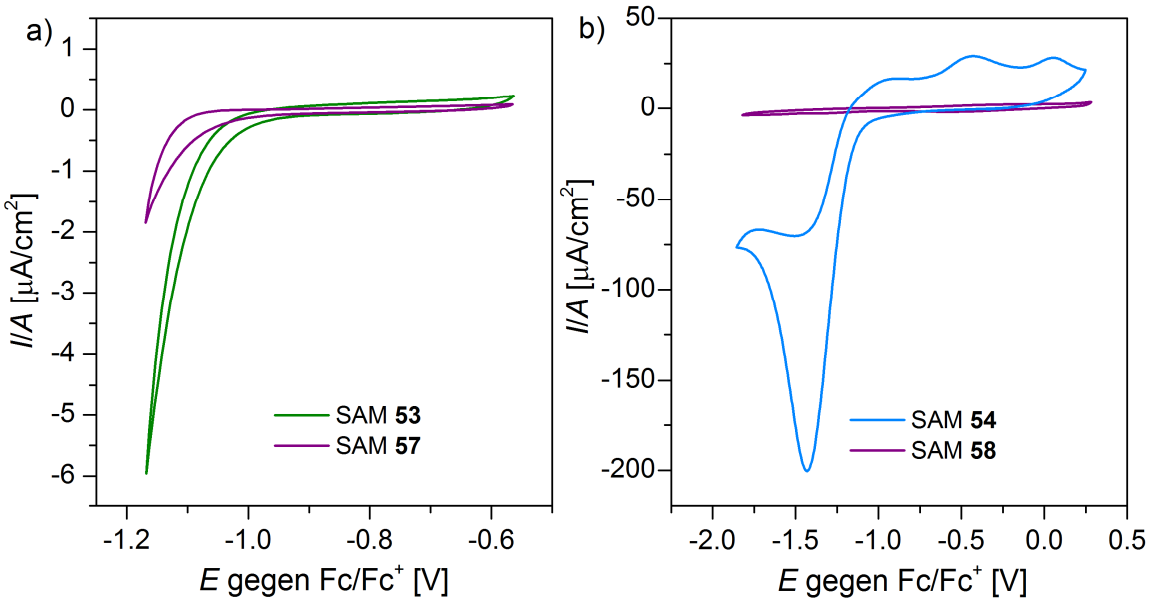


Abbildung 4.56: a) CVs der gemischten Monolage **53** und **57**; Scanrate 50 mV/s, MeCN (0.1 M $TBAPF_6$); b) CVs der gemischten Monolage **54** und **58**; Scanrate 50 mV/s, MeCN (0.1 M $TBAPF_6$).

Sowohl für **53** als auch für **54** bewirkt die Zugabe des Palladiumsalzes einige Veränderungen der Bandenstrukturen. Für die gemischte SAM **53** weist das Differenzspektrum einen leichten Intensitätsrückgang der Carbonylstreckschwingung sowie einen Anstieg und eine Verschiebung der N-H Deformationsbande von 1525 zu 1527 cm^{-1} auf. Weiterhin sind Änderungen der aromatischen ν(C=C), δ(CH) Schwingung bei 1622 und 1587 cm^{-1} sowie im fingerprint-Bereich unter 1460 cm^{-1} zu beobachten (Abbildung 4.55a). Für die gemischte SAM **54** sind spektroskopische Veränderungen insbesondere im Absorptionsbereich der ν(C=C) und δ(NH) bei 1548 und 1533 cm^{-1} zu verzeichnen. Weitere Modifikationen treten zwischen 1460 und 1376 cm^{-1} im Bereich der aromatischen ν(C=C) sowie der δ(CH) Bipyridinschwingungen auf (Abbildung 4.55b). Die Veränderungen stimmen mit den Aussagen zur Komplexierung von den reinen SAMs überein, so dass von einer erfolgreichen Komplexierung der Bipyridineinheiten der gemischten SAMs ausgegangen werden kann. Auch die Durchführung von voltammetrischen Messungen lassen auf eine erfolgreiche Komplexierung der Bipyridineinheiten der gemischten Monolagen **53** und **54** schließen. Übereinstimmend zu den reinen SAMs **35** und **36** bewirkt eine Komplexierung der Donorliganden **16** und **17a** mit $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ eine Inhibierung der (einsetzenden) katalytischen Wasserstoffentwicklung (Abbildung 4.56).

4.14 Immobilisierung des diazotierten Donorliganden auf Elektrodenoberflächen

In diesem Kapitel wird die Immobilisierung des diazotierten Donorliganden **27** auf Gold sowie auf Glaskohlenstoff beschrieben. Nach einer erfolgreichen Immobilisierung wird die Struktur, die elektrochemische Potentialstabilität sowie eine Komplexierung des immobilisierten Films auf einer Goldelektrode im SEIRA-Setup untersucht.

Die Anbindung von **27** wurde an einer Gold- sowie an einer Glaskohlenstoffelektrode untersucht. Zur Durchführung des elektrochemischen *Graftings* wurde eine acetonitrilische $TBAPF_6$ Lösung in die elektrochemische Zelle vorgelegt und das Aryldiazoniumsalz hinzugefügt.

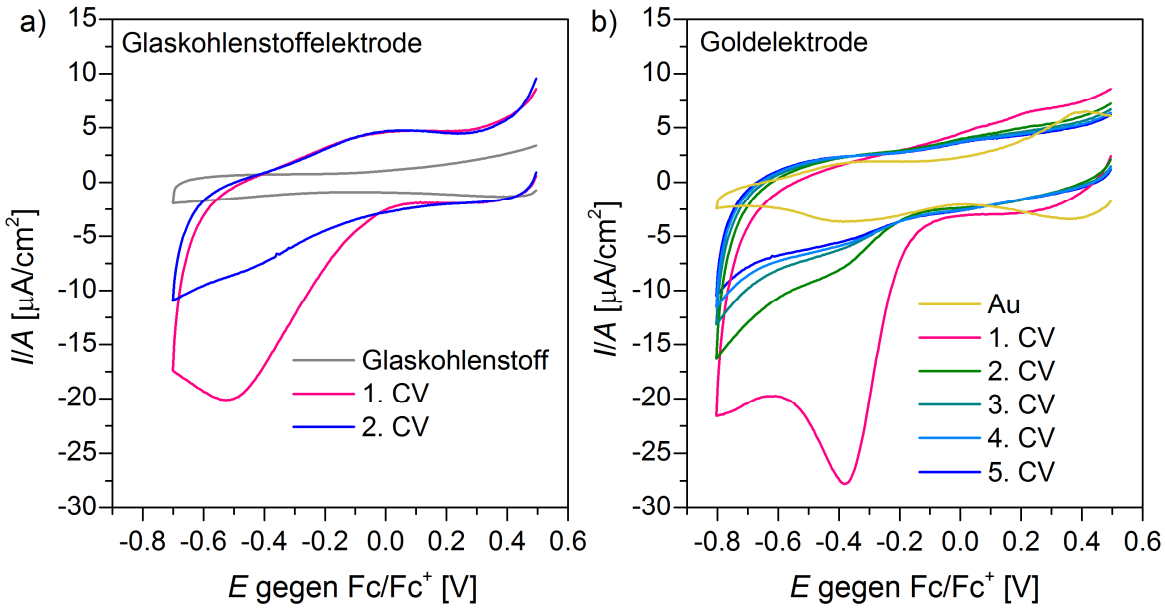


Abbildung 4.57: Elektrochemisches *Grafting* von **27** (1 mM) auf a) eine Glaskohlenstoffelektrode und b) auf eine Goldelektrode; Bedingungen: MeCN (0.1 M $TBAPF_6$), Scanrate 50 mV/s.

Die zyklovoltammetrischen Messungen weisen in den ersten Scandurchläufen eine breite irreversible Welle auf, welche charakteristisch für die Ausbildung einer C-*OF*-Bindung ist (Abbildung 4.57). Die kathodischen Strommaxima betragen −0.53 ± 0.08 V (Glaskohlenstoffelektrode) und −0.38 ± 0.08 V (Goldelektrode). Unter der Verwendung der Glaskohlenstoffelektrode ist das kathodische Signal im zweiten Scandurchlauf (2. CV, Abbildung 4.57a) nur noch geringfügig zu beobachten, was auf eine erfolgreiche Immobilisierung von **27** hindeutet. Der organische Film bewirkt eine Abschirmung, die Elektronenübertragung wird verhindert und das Reduktionssignal bleibt aus. Die Folgedurchläufe 2. bis 4. CV der Goldelektrode hingegen weisen weiterhin das

Reduktionssignal auf. Erst das 5. CV lässt auf eine breitflächige Immobilisierung von **27** schließen.

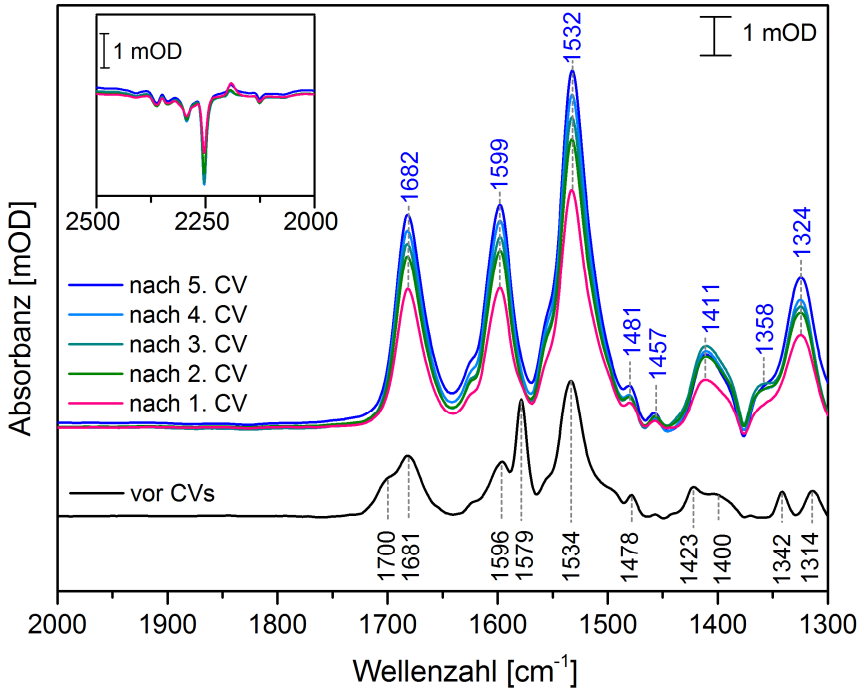
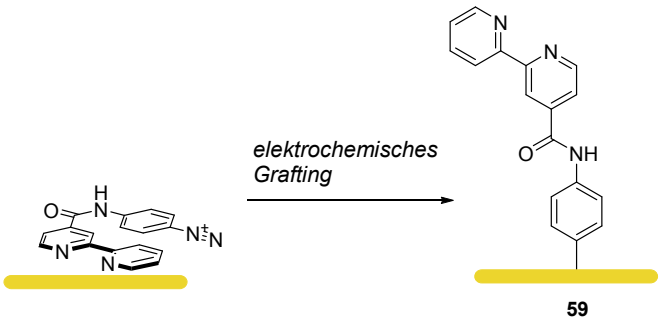


Abbildung 4.58: SEIRA-Spektren des elektrochemischen *Graftings* an eine Goldelektrode vor- und nach den zyklovoltammetrischen Messungen (1.-5. CV) mit MeCN als Referenzspektrum.

Durch die Aufnahme von SEIRA-Spektren kann die Immobilisierung von **27** an der Goldelektrode verfolgt werden. Bereits kurz nach der Zugabe der Reaktionslösung konnten Absorptionsbanden detektiert werden (Abbildung 4.58, SEIRA-Spektrum vor CVs). Nach der ersten zyklovoltammetrischen Messung sind deutliche Änderungen in der Bandenstruktur, insbesondere zwischen 1710 und 1550 cm^{-1}, sowie ein Intensitätsanstieg erkennbar. Die Veränderungen der Absorptionsbanden implizieren eine Reorganisation der Adsorbatmoleküle, der Intensitätsanstieg einen erhöhten Bedeckungsgrad. Die spektroskopischen Beobachtungen lassen auf eine zunächst vorwiegend π-gebundene Physisorption von **27** an der Goldelektrode schließen. Erst durch die Knüpfung der C-Au-Bindung richten sich die Adsorbatmoleküle auf (Schema 4.10). Aufgrund der zunächst physiosorbierten Adsorbatmoleküle ist das elektrochemische *Grafting* an der Goldelektrode gehemmt und Folgedurchläufe der voltammetrischen Messungen werden benötigt. Der Anstieg der Absorptionsbanden mit zunehmenden Folgedurchläufen kann als eine Besetzung von freien Adsorptionsplätzen verstanden werden. Die negativen Absorptionsbanden zwischen 2300-2250 cm^{-1} weisen auf eine Verdrängung von Acetonitrilmolekülen von der Elektrodenoberfläche hin. Weiterhin kann die Absorptionsbande bei 2253 cm^{-1} der $\nu(N^{+}{\equiv}N)$ Schwingung zugeordnet werden. Deren negative Intensität deutete auf eine Abspaltung von N_2 hin und ist auf die Ausbildung einer C-Au-Bindung zurückzuführen.



Schema 4.10: Postulierte Reorganisation von **27** infolge der C-Au-Bindungsknüpfung während des elektrochemischen *Graftings*.

Die charakteristischen Absorptionsbereiche im Feststoff-Infrarotspektrum und im SEIRA-Spektrum erlauben eine Zuordnung der Banden. Die Schwingung bei 1695 cm^{-1} kann der C=O Streckschwingung zugeordnet werden und tritt im SEIRA-Spektrum bei 1682 cm^{-1} auf. Die weiteren Banden entsprechen aromatischen C=C Streckschwingung und C-H Schwingungen. Bei 1531 cm^{-1} bzw. 1532 cm^{-1} ist die δ(NH) Schwingung zu beobachten. Die Absorptionsbanden des SEIRA-Spektrums stimmen gut mit dem Feststoff-IR-Spektrum von **27** überein und bestätigen eine erfolgreiche Immobilisierung (Abbildung 4.59).

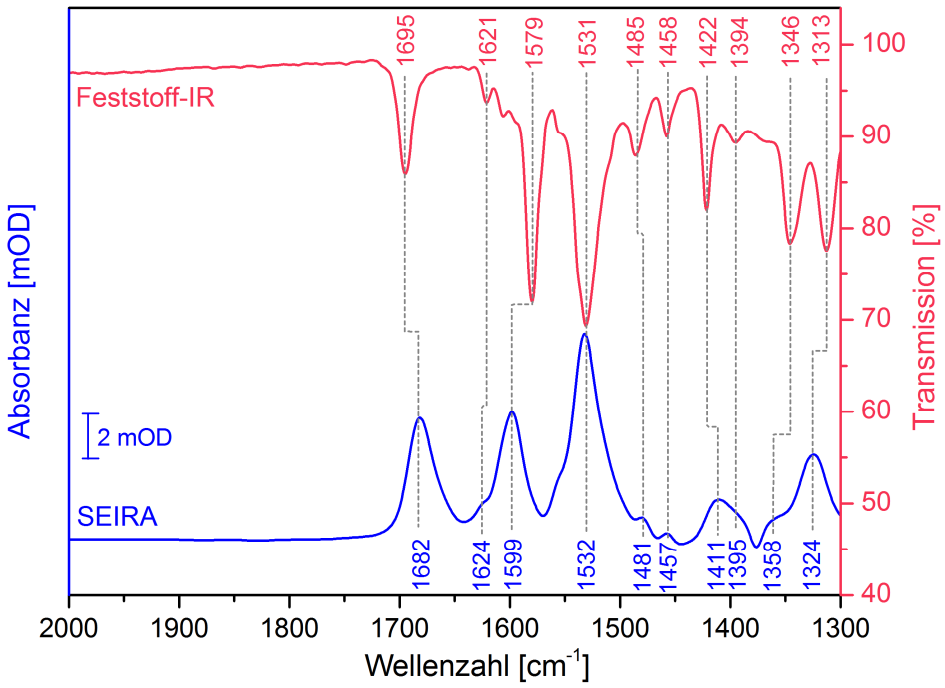


Abbildung 4.59: Feststoff-Infrarotspektrum von **27** und SEIRA-Spektrum von **59** nach dem elektrochemischen *Grafting* mit MeCN als Referenzspektrum.

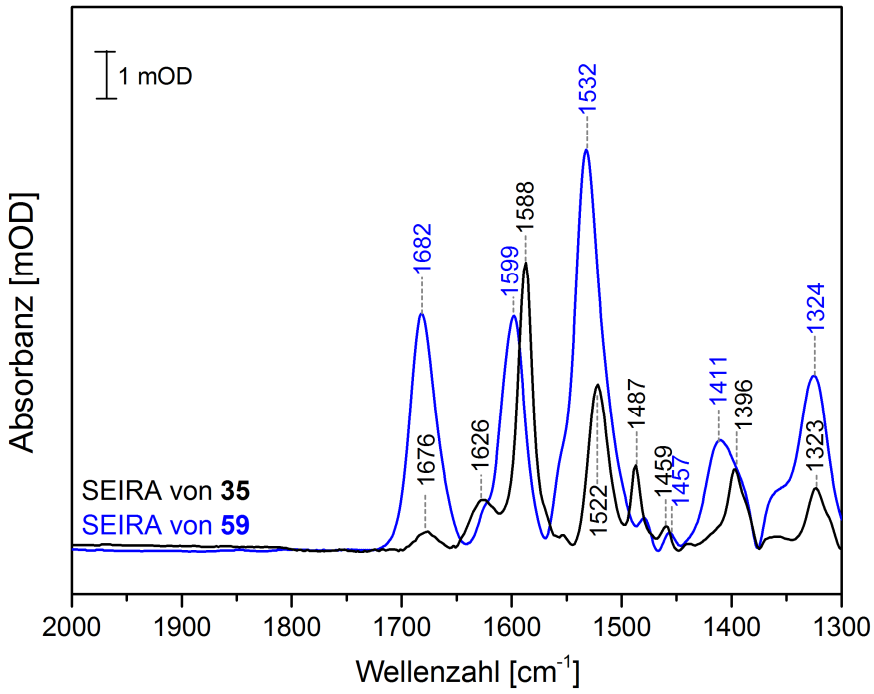


Abbildung 4.60: SEIRA-Spektrum der SAM **35** und von **59** jeweils mit MeCN als Referenzspektrum.

Im Vergleich zu der SAM **35** weisen die Absorptionsbanden von **59** mit Ausnahme der Bande bei 1588 cm^{-1} und 1487 cm^{-1} eine höhere Intensität auf (Abbildung 4.60). Die verstärkten Absorptionsbanden mit relativ ähnlichen Intensitäten lassen auf einen dünnen Film (nicht alle Bindungsstellen an der Goldelektrode sind besetzt) mit einer polymeren bzw. verzweigten Struktur, durch radikalische Reaktionen mit schon adsorbierten Molekülen, schließen. Im Gegensatz zu den Thiol-Monolagen ist der dünne Film **59** nicht einheitlich ausgerichtet, sondern weist eine ungeordnete Struktur und Orientierung auf. Aus diesem Grund wird das SEIRA-Spektrum von **59** nicht mit einem DFT-berechneten IR-Spektrum verglichen, da einige wenige berechnete Strukturen nicht die Heterogenität des Systems wiedergeben könnten.

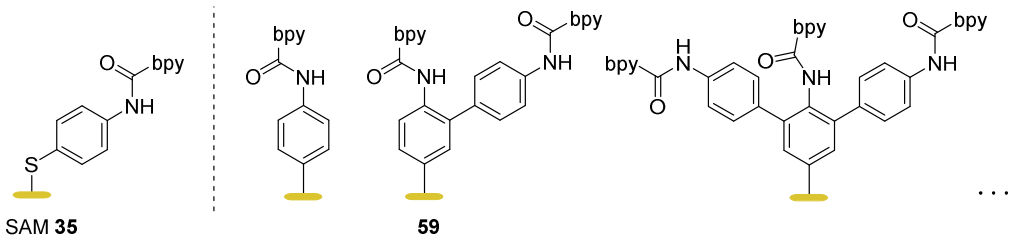


Abbildung 4.61: Darstellung eines Adsorbatmoleküls der SAM **35** und mögliche Strukturelemente von **59**.

4.14.1 Desorptionsverhalten

Das reduktive Desorptionsverhalten von **59** wurde in Natronlauge unter Argonatmosphäre in dem Potentialbereich von 0 bis −1.5 V gegen Ag/AgCl untersucht. Während für die SAMs **35**

und **36** Desorptionsbanden zwischen −0.7 und −1.2 V gegen Ag/AgCl beobachtet wurden, weist das Voltammogramm von **59** keine Desorptionssignale in diesem Potentialbereich auf (Abbildung 4.62). **59** ist zumindest bis −1.2 V stabil. Die unter −1.2 V einsetzende H^+-Reduktion durch die Goldelektrode verhindert eine weitere Untersuchung des Desorptionsverhaltens mit Hilfe von voltammetrischen Messungen.

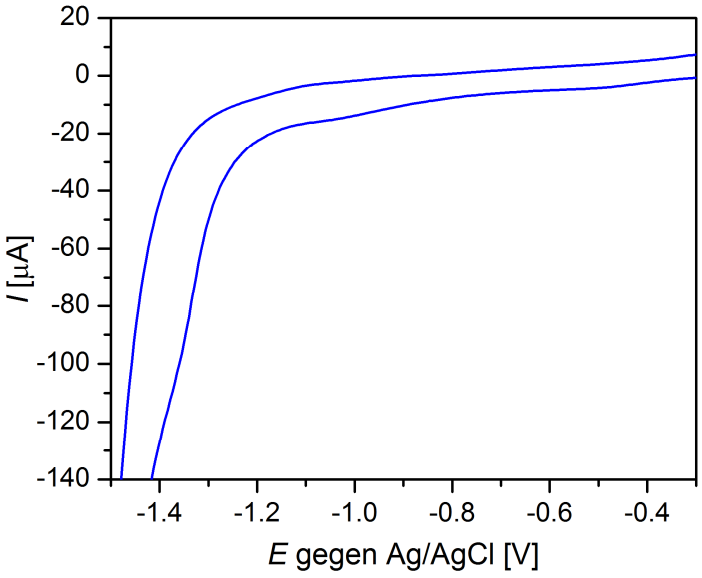


Abbildung 4.62: Desorptionsverhalten von **59** in Natronlauge (0.5 M), Scanrate 20 mV/s.

4.15 Elektrochemische Stabilität

Nach der erfolgreichen Immobilisierung von **27** auf Gold sowie auf Glaskohlenstoff wurden Untersuchungen zur elektrochemischen Potentialstabilität in Acetonitril durchgeführt. Hierfür wurde die Stabilität des dünnen Films **59** immobilisiert auf Gold in einer spektro-elektrochemischen Zelle im anodischen als auch im kathodischen Potentialbereich überprüft. Im Gegensatz zum CV der Thiol-Monolage **35** (Kapitel 4.9.1, Abbildung 4.29) weist das Zyklovoltammogramm von **59** kein Oxidationssignal zwischen 0 und 0.5 V auf. Ab ca. 0.6 V ist die einsetzende Oxidation der Goldelektrode zu beobachten. (Abbildung 4.63). Für die Thiol-Monolage **35** wurde ein starkes Oxidationssignal bei 0.320 ± 0.08 V beobachtet, welches als eine Polymerisation der Mercaptophenolamideinheit des Donorliganden **16** verstanden wurde. Für **59** bleibt diese Reaktion aus, da der Film bereits durch die Immobilisierung polymerisiert vorliegt.

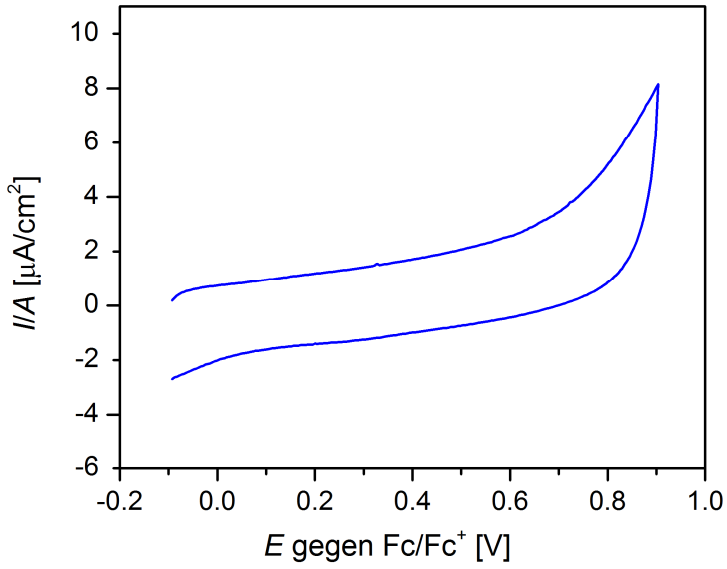


Abbildung 4.63: Zyklisches Voltammogramm von **59** im anodischen Potentialbereich in MeCN (0.1 M $TPAPF_6$); Scanrate: 50 mV/s.

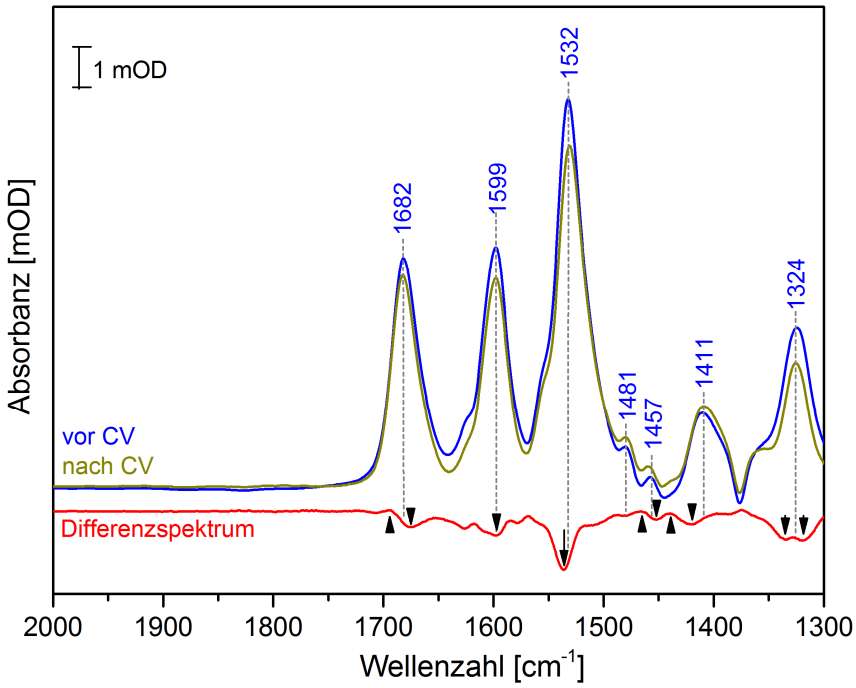


Abbildung 4.64: SEIRA-Spektren von **59** immobilisiert auf einer Goldelektrode vor und nach einer zyklovoltammetrischen Messung im Potentialbereich von –0.1 bis +0.9 V in MeCN mit dem berechneten Differenzspektrum.

Die SEIRA-Spektren von **59**, welche vor und nach der zyklovoltammetrischen Messung im Potentialbereich von –0.1 bis +0.9 V aufgenommen wurden, weisen geringfügige Änderungen auf (Abbildung 4.64). Im Differenzspektrum ist ein leichter Rückgang der Absorptionsbanden bei 1682, 1599, 1532 und bei 1324 cm^{-1} zu beobachten. Diese lassen auf ein Entfernen von locker-gebundenen Spezies schließen. Übereinstimmend zu dem zyklischen Voltammogramm

ist in den SEIRA-Spektren keine Polymerisation analog zu **35** beobachtbar. Das unterschiedliche elektrochemische Verhalten von **35** und **59** kann sowohl durch die starre C-Au-Bindung, welche eine intermolekulare Reaktion verhindern kann, als auch durch den weniger elektronenreichen Aromaten von **59** im Vergleich zu **35** begründet werden. Außerdem bleibt die Polymerisation aufgrund der Struktur des immobilisierten Filmes **59** aus. Das veränderte elektrochemische Verhalten von **59** in Vergleich zu der SAM **35** entspricht der Interpretation des SEIRA-Spektrums nach der Adsorption.

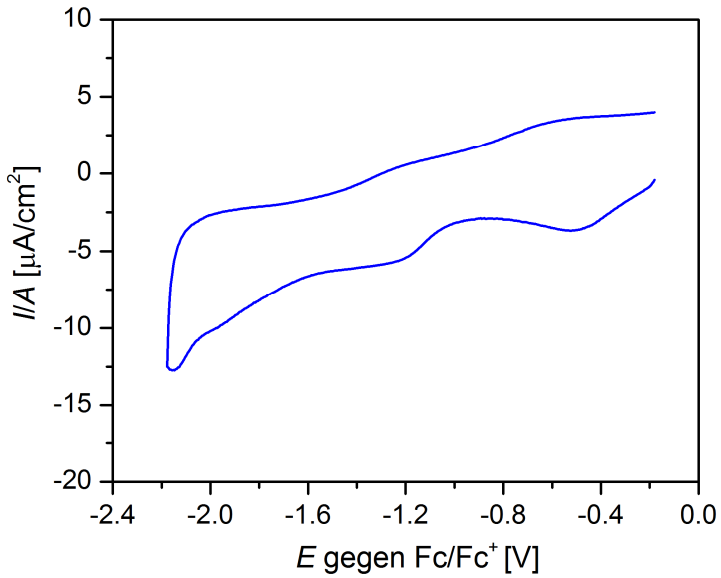


Abbildung 4.65: Zyklisches Voltammogramm von **59** in MeCN (0.1 M $TPAPF_6$); Scanrate 50 mV/s.

Weiterhin wurde die Stabilität von **59** im kathodischen Potentialbereich untersucht. Das zyklische Voltammogramm in trockenem MeCN weist Redoxübergänge bei $E^0 = -0.52 \pm 0.08$ V und bei $E^0 = -1.21 \pm 0.08$ V gegen Fc/Fc^+ auf (Abbildung 4.65). Das Signal bei -1.21 ± 0.08 V kann einem Redoxübergang der Bipyridineinheit zugeordnet werden. Die potentialbedingten Änderungen von **59** wurden spektroskopisch untersucht. Im SEIRA-Differenzspektrum sind starke negative Absorptionsbanden bei 1682, 1599, 1532, 1411 und 1324 cm^{-1} zu verzeichnen. bei 1460 cm^{-1} tritt eine positive Bande mit geringer Intensität in Erscheinung (Abbildung 4.66). Die stark reduzierten Intensitäten der Absorptionsbanden des SEIRA-Spektrums nach dem CV lassen auf eine partielle Desorption des organischen Films **59** schließen. Anschließend wurde das Desorptionsverhalten von **59** in MeCN ausgehend von einem Potential von -0.18 V in 0.10 V Schritten potentiometrische titriert. Hierfür wurde **59** erneut elektrochemisch auf eine Goldelektrode immobilisiert.

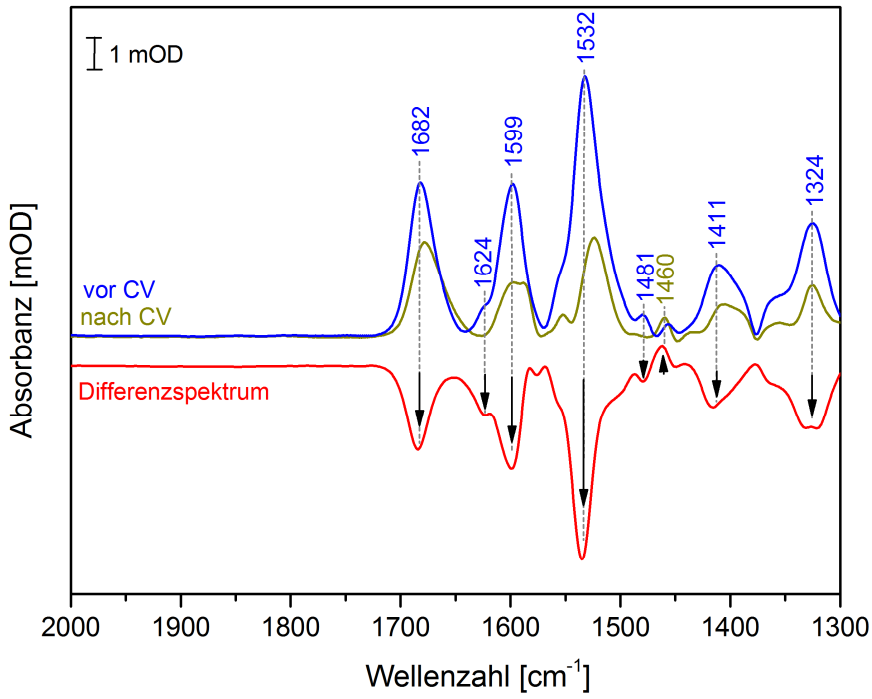


Abbildung 4.66: SEIRA-Spektrum von **59** vor und nach einer zyklovoltammetrischen Messung (−0.2 bis −1.2 V gegen Fc/Fc^+) in MeCN mit dem berechneten Differenzspektrum.

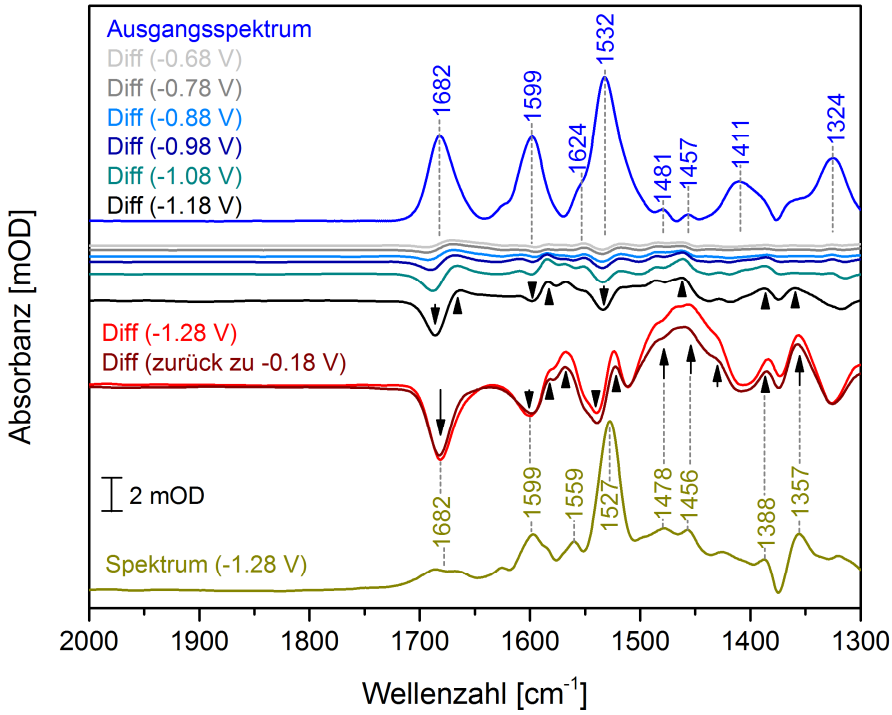
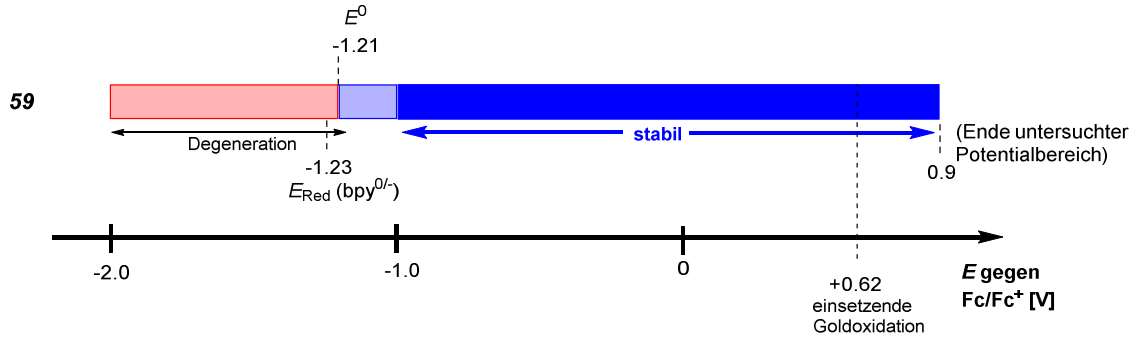


Abbildung 4.67: Potentiometrische Titration der partiellen Degeneration von **59**. Das Ausgangsspektrum ist das SEIRA-Spektrum von **59** nach dem elektrochemischen *Grafting* mit MeCN als Referenzspektrum. Die potentialbedingten Differenzspektren (Diff) sind gegen das Ausgangsspektrum berechnet. Das Spektrum bei −1.28 V hat MeCN als Referenzspektrum.

Im Potentialbereich von –0.18 bis –0.58 V wurden keine Veränderungen verzeichnet und die Differenzspektren wurden übersichtshalber nicht abgebildet. Zwischen –0.68 und –1.08 V treten geringfügige Veränderungen in der Struktur der Absorptionsbanden auf. Ab –1.18 V werden diese stärker, insbesondere im Bereich der Carbonylschwingung bei 1682 cm^{-1} als auch bei 1599 und 1532 cm^{-1}. Bei einem Potential von –1.28 V sind im Differenzspektrum bei 1682 und bei 1599 cm^{-1} starke negative Banden zu beobachten. Weiterhin weist das Differenzspektrum positive Banden im Bereich der ν(C=C) und der δ(CH) Schwingung bei 1559, bei 1478 und bei 1456 cm^{-1} sowie im fingerprint-Bereich auf. Die Absorptionsbande bei 1532 cm^{-1} wird zu 1527 cm^{-1} verlagert (Abbildung 4.67). Ein Potentialsprung zurück zum Ausgangspotential von –0.18 V zeigt, dass die Reorganisation der Adsorbatmoleküle irreversibel ist. Die potentialbedingten Veränderungen bei –1.28 V entsprechen dem Reduktionsübergang der Bipyridineinheit im zyklischen Voltammogramm. Die Irreversibilität sowie die starken negativen Banden lassen auf eine partielle Degeneration von **59** unter Abspaltung der Bipyridineinheit analog zur SAM **35** schließen.

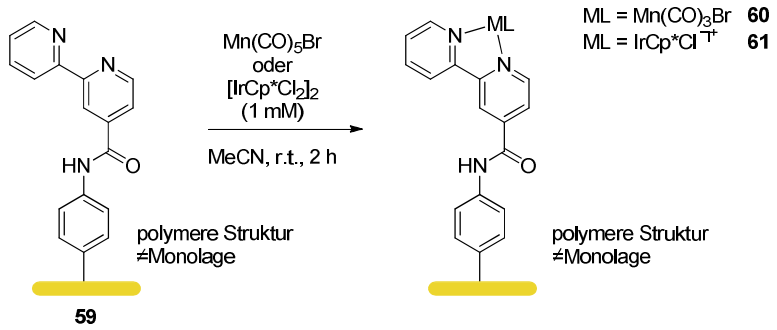
Der organische Film **59** weist eine elektrochemische Stabilität im Potentialbereich von –1.1 ± 0.08 V bis +0.9 V gegen Fc/Fc^+ auf, wobei der anodische Potentialbereich durch die Oxidation der Goldoberfläche begrenzt wird (Schema 4.11).



Schema 4.11: Graphische Darstellung des stabilen Potentialbereichs von **59** immobilisiert auf einer Goldelektrode.

4.16 Komplexierung

Nach der erfolgreichen Immobilisierung von **27** auf Goldoberflächen wurde in einem weiteren Modifikationsschritt die Komplexierung von $Mn(CO)_5Br$ und $[IrCp^*Cl_2]_2$ an den bestehenden organischen Film spektroskopisch untersucht.



Schema 4.12: Komplexierung von $Mn(CO)_5Br$ und $[IrCp^*Cl_2]_2$ an **59**.

Für die Komplexierung von **59** mit $Mn(CO)_5Br$ wurde die funktionalisierte Goldelektrode mit einer acetonitrilischen Lösung des Mn-Komplexes für 2 h versetzt. Anschließend wurde die Zelle gründlich mit MeCN gespült.

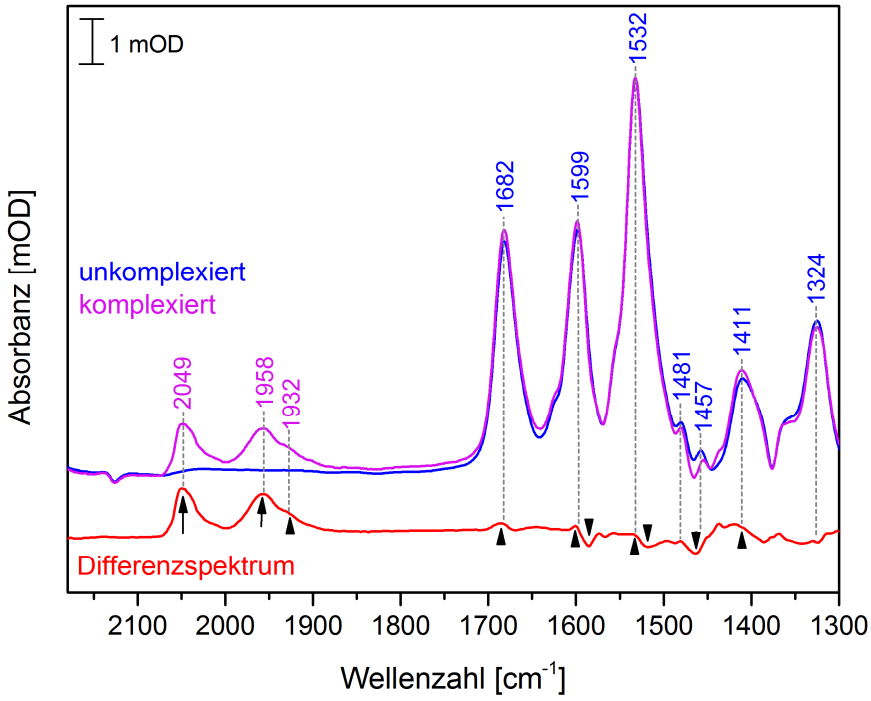


Abbildung 4.68: SEIRA-Spektren von **59** und **60** in MeCN mit dem berechneten Differenzspektrum. Für die Komplexierung wurde **59** mit einer 1 mM acetonitrilischen Lösung des Komplexes $Mn(CO)_5Br$ für 2 h versetzt.

Im SEIRA-Differenzspekrum sind positive Banden bei 2049, 1958 und 1932 cm^{-1} zu verzeichnen, welche den Carbonylliganden des Mn-Komplexes zugeordnet werden können. Die Absorptionsbanden weisen eine Verschiebung zu Literaturdaten von [Mn(2,2'-bipyridin)$(CO)_3$Br] (Lit.: Feststoff, ν(CO): 2027, 1934, 1921 cm^{-1})[185] um 11-24 cm^{-1} auf. Die Verschiebungen der Absorptionsbanden lassen auf eine Anbindung des Komplexes als auch auf Solvatationseffekte schließen. Im Absorptionsbereich der ν(C=O), ν(C=C), δ(CH) sowie im fingerprint-Bereich sind leichte Veränderungen infolge der Komplexierung von $Mn(CO)_5$Br zu beobachten (Abbildung 4.68).

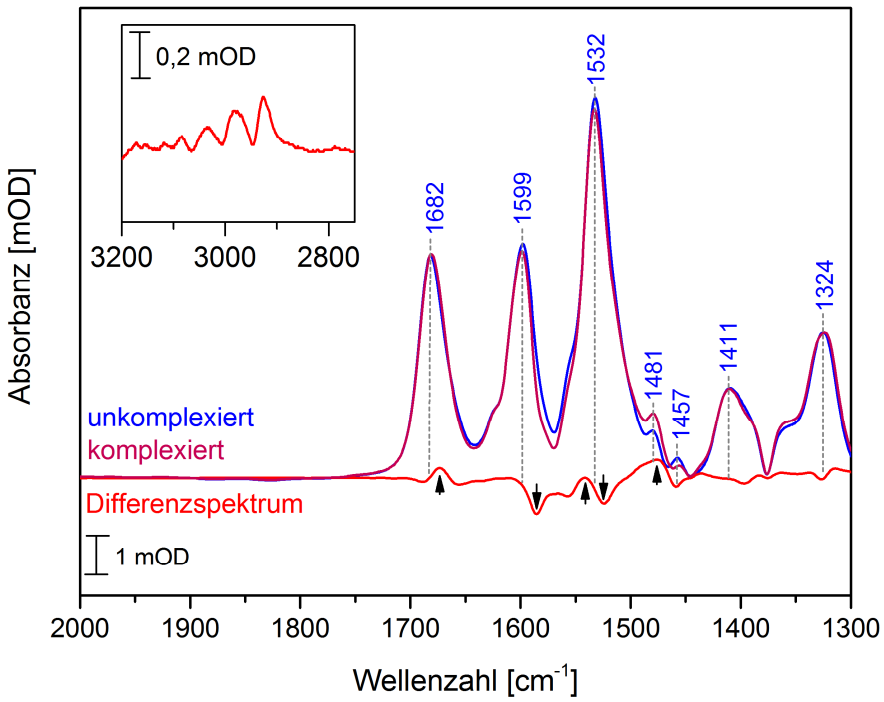


Abbildung 4.69: SEIRA-Spektren von **59** und **61** in MeCN mit dem berechneten Differenzspektrum. Für die Komplexierung wurde **59** mit einer 1 mM acetonitrilischen Lösung des Komplexes $[IrCp^*Cl_2]_2$ für 2 h versetzt.

Weiterhin wurde die Komplexierung von **59** mit $[IrCp^*Cl_2]_2$ untersucht. Hierfür wurde die funktionalisierte Goldelektrode mit einer Lösung des Komplexes versetzt. Das SEIRA-Differenzspektrum weist Veränderungen im Absorptionsbereich der ν(C=O), ν(C=C), δ(CH) sowie im fingerprint-Bereich auf. So ist eine leichte Intensitätszunahme der Carbonylstreckschwingung und leichte Intensitätsverluste der Absorptionsbanden bei 1599 cm^{-1} und 1481 cm^{-1} zu beobachten. Im Absorptionsbereich der δ(NH) Schwingung bei 1532 cm^{-1} deutet das Differenzspektrum auf eine Reorganisation hin. Zwischen 2800 und 3200 cm^{-1} sind im Differenzspektrum positive Banden mit einer geringen Intensität zu beobachten. Diese können ν(CH_3) Schwingungen des Cp*-Liganden zugeordnet werden. Da der oberflächenverstärkte Effekt mit zunehmender Distanz zur Elektrode exponentiell

nachlässt, stimmt die geringe Intensität der Absorptionsbanden mit einer erfolgreichen Komplexierung von $[IrCp^*Cl_2]_2$ durch den bipyridinterminierten Film überein.

5 Pd-katalysierte Oxidation von Benzylalkohol

Eine elektrokatalytische Oxidation von Alkoholen durch Palladium-Komplexe ist weitgehend unbekannt. Dieses Kapitel beschreibt die elektrochemischen Eigenschaften der dargestellten Pd-Komplexe **30**, **31** und **32** sowie Untersuchungen zur deren elektrokatalytischen Aktivität in der Oxidation von BnOH und dessen Natriumsalz zu Benzaldehyd. Weiterhin werden Untersuchungen zu der elektrokatalytischen Oxidation von BnOH durch die Pd-komplexiert SAM **49** diskutiert.

5.1 Elektrochemische Charakterisierung der Pd-Komplexe

Die elektrochemischen Eigenschaften der dargestellten Komplexe **30**, **31** und **32** wurden mithilfe der zyklischen Voltammetrie in Acetonitril mit $TBAPF_6$ als Leitsalze untersucht.

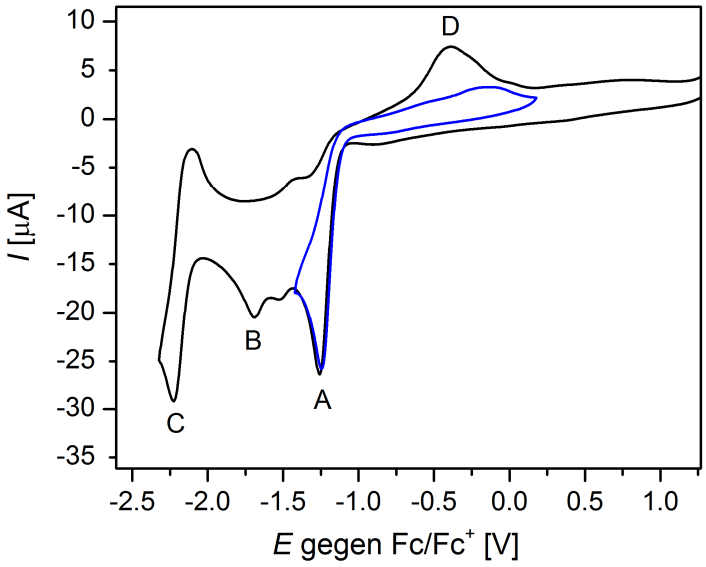


Abbildung 5.1: Voltammogramm des Pd-Komplexes **30f** im Potentialbereich von 0.17 bis –1.48 V (blau) und von 1.5 bis –2.3 V (schwarz); Bedingungen: Scanrate 100 mV/s, 1 mM Substanz in Acetonitril mit $TBAPF_6$ (0.1 M) als Leitsalz.

Das Voltammogramm des Komplexes **30f** weist eine scharfe Reduktionsbande (**A**) bei –1.24 ± 0.05 V für eine $1e^-$-Reduktion des Bipyridinliganden ($bpy^{0/-}$) ohne ein zugehöriges Oxidationssignal im anodischen Umkehrpotential auf (Abbildung 5.1).[12,186] Weitere Redoxwellen (**B**), mit geringeren Stromintensitäten, treten zwischen –1.5 und –2.0 V auf. Nachfolgend ist ein reversibles Redoxpotential (**C**) bei E^0 = –2.17 ± 0.05 V für einen $1e^-$-Übergang zu beobachten. Der Potentialrücklauf weist bei –0.50 ± 0.05 V ein

Oxidationssignal (**D**) auf, welches erst nach dem Durchlaufen eines CVs in einem kathodischen Potentialbereich unter −1.5 V auftritt. Gleichartiges Verhalten wurde bei elektrochemischen Studien von pyrensubstituierten-Bipyridin $Re(CO)_3Cl$-Komplexen beschrieben. Als möglicher Interpretationsansatz wurden Dissoziationsprozesse, durch welche zum Beispiel ein einzähniger, anionischer Ligand durch ein Lösungsmittelmolekül ausgetauscht wird, genannt.[12] Die Voltammogramme der Pd-Komplexe **30**, **31** und **32** weisen einige Unterschiede auf. Für die unsubstituierten Pd-Komplexe **30a** und **31a** sind keine Redoxübergänge zwischen −1.9 und −2.5 V (**C**) zu beobachten. Zusätzlich unterscheidet sich die Struktur des anodischen Spitzenstrompeaks von **C**. Für die Pd-Komplexe **31b**, **32b** und **30g** tritt dieser nur als Schulter auf. Im CV des Pd-Komplexes **31c** ist ein zusätzliches intensives Reduktionssignal bei −1.36 ± 0.05 V zu beobachten. Die Redoxpotentiale der Redoxübergänge **A**, **C** sowie des Oxidationssignals **D** der Pd-Komplexe **30**, **31** und **32** weisen allgemeine Tendenzen auf (Tabelle 5.1): Das Redoxpotential der $bpy^{0/-}$-Reduktion (**A**) wird von den einzähnigen Acetatliganden zu kathodischen und von den Trifluoracetatliganden zu anodischen Potentialen im Vergleich zu den [Pd(II)(bpy)Cl_2]-Komplexen verschoben. Weiterhin verlagern elektronenziehende Substituenten den $bpy^{0/-}$-Übergang (**A**) und E^0 des Redoxübergangs **C** zu positiveren Potentialen. Das Oxidationssignal **D** wird von Trifluoracetatliganden zu negativeren Potentialen verschoben.

Eintrag	Komplex	**A** ($bpy^{0/-}$)		**C**		**D**
		E_{Red} [V]	E_{Ox} [V]	E_{Red} [V]	E^0 [V]	E_{Ox} [V]
1	**30a**	−1.24	-	-	-	−0.53
2	**30b**	−0.81	−2.04	−2.14	−2.09	-
3	**30c**	−0.99	−2.14	−2.23	−2.19	−0.45[a]
4	**30d**	−0.99	−2.13	−2.23	−2.10	−0.48
5	**30e**	−1.32	−1.89	−2.01	−1.95	−0.45
6	**30f**	−1.24	−2.11	−2.22	−2.17	−0.41
7	**30g**	−1.22	−2.13	−2.24	−2.16	−0.49
8	**31a**	−1.48	−1.78	−1.90	−1.84	-
9	**31b**	−1.40	−2.17	−2.26	−2.22	−0.42[a]
10	**31c**	−1.36	−2.08	−2.20	−2.14	-
11	**32a**	−0.96	-	-	-	−0.54
12	**32b**	−0.98	−2.20	−2.10	−2.15	−0.56[a]

Tabelle 5.1: Oxidations- und Reduktionspotentiale der Pd-Komplexe **30**, **31** und **32**. Die Redoxpotentiale sind gegen Fc/Fc^+ aufgetragen und weisen einen Fehler von ± 0.05 V auf; Scanrate: 100 mV/s, Substanz in MeCN (1 mM) unter der Verwendung des Leitsalzes $TBAPF_6$ (0.1 M); [a] Signalintensität ist schwach.

5.2 Untersuchungen zur homogenen katalytischen Umsetzung von Benzylalkohol

Die Untersuchungen der elektrokatalytischen Oxidation von Benzylalkohol durch die Pd-Komplexe **30**, **31** und **32** wurden in Acetonitril mit $TBAPF_6$ als Leitsalze bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Substrat wurde Benzylalkohol (**62**) sowie das Natriumsalz des Alkohols (**63**) verwendet. Dieses konnte erfolgreich durch eine Umsetzung von **62** mit Natriumhydrid in trockenem Toluol erhalten werden.

In den durchgeführten elektrochemischen Experimenten wurde keine elektrokatalytische Aktivität der Pd-Komplexe **30**, **31** und **32** in Gegenwart von Benzylalkohol oder dessen Salz beobachtet. Die Zugabe der Substrate beeinflusste lediglich die elektrochemische Stabilität der Elektrolytlösung. Der ab ca. –2.0 V einsetzende reduktive Stromfluss nach der Zugabe von **62** oder **63** kann als eine Zersetzung der Elektrolytlösung verstanden werden (Abbildung 5.2).

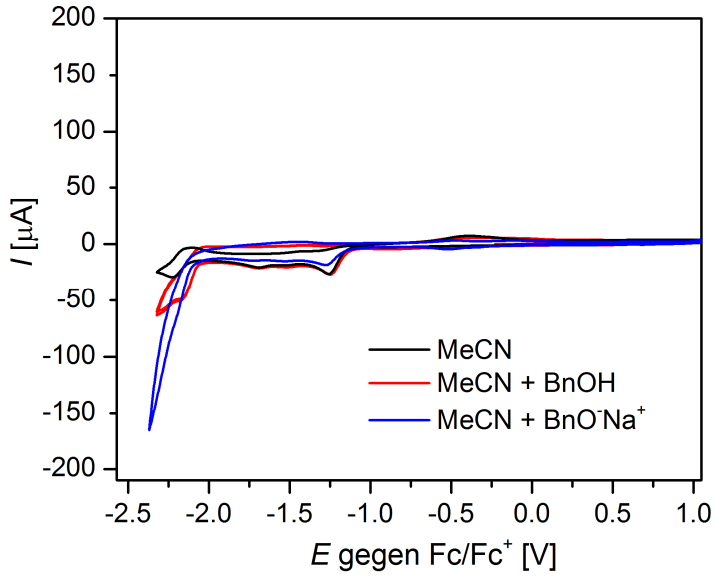
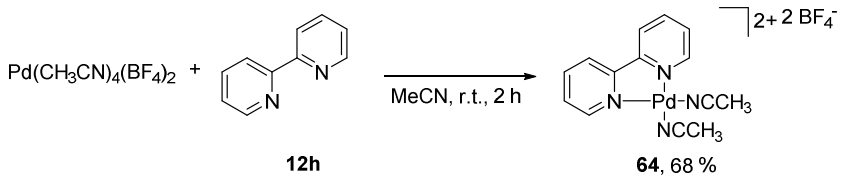


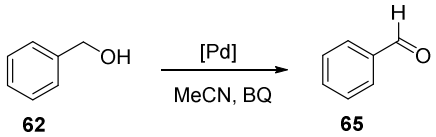
Abbildung 5.2: Zyklische Voltammogramme von **30f** (1 mM) bei unterschiedlichen Bedingungen in MeCN (0.1 M $TBAPF_6$) bei r.t.; Scanrate: 100 mV/s.; Substrat (jeweils 10 mM).

Nachdem die dargestellten Pd-Komplexe **30**, **31** und **32** in den durchgeführten zyklovoltammetrischen Messungen keine elektrokatalytische Aktivität gegenüber BnOH und BnO^-Na^+ aufwiesen, wurde die Katalyse unter literaturbekannten Bedingungen getestet. Dabei sollte vor allem untersucht werden, inwieweit die Temperatur die Aktivität der Komplexe beeinflusst.



Schema 5.1: Synthese von [Pd(2,2'-Bipyridin)$(CH_3CN)_2$]$(BF_4)_2$.

Da laut Waymouth *et al*. kationische Palladium-Komplexe ein gesteigertes Reaktionsverhalten hinsichtlich der katalytischen Oxidation von Alkoholen im Vergleich zu neutralen Komplexen aufweisen, wurde zusätzlich der kationische Komplex [Pd(2,2'-Bipyridin)$(CH_3CN)_2$]$(BF_4)_2$ (**64**) dargestellt (Schema 5.1).[101]



Eintrag	Komplex	r.t.	45°C	65°C	85°C
1	**30a**[a]	-	-	-	-
2	**30b**[a]	-	Spuren	5%[b]	11%
3	**30c**[a]	-	-	4%[b]	9%[b]
4	**30d**[a]	-	-	-	Spuren
5	**30e**[a]	-	Spuren	8%[b]	13%[b]
6	**30f**[a]	-	-	-	-
7	**30g**[a]	-	-	-	-
8	**30h**[a]	-	-	-	-
9	**31a**	-	-	-	-
10	**31b**	-	-	-	Spuren
11	**31c**	-	-	-	-
12	**32a**[a]	-	-	Spuren	Spuren
13	**32b**[a]	-	-	Spuren	Spuren
14	**64**[a]	-	Spuren	13%[b]	24%[b]

Tabelle 5.2: Untersuchungen zur katalytischen Oxidation von BnOH durch die Pd-Komplexe **30**, **31**, **32** und **64** bei unterschiedlichen Temperaturen. Bedingungen: Benzylalkohol (1.0 Äq.), Benzoquinon (1.2 Äq.), Pd-Komplex (10 mol%), Acetonitril (1 mL), jede Temperatur wurde für 2 h gehalten und anschließend wurde eine Probe zur GC-Messung entnommen, [a] Zusatz von NaOAc (2.0 Äq); [b] Bestimmung der Ausbeute durch ^{1}H-NMR Experimente mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als internen Standard.

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die katalytische Aktivität der Pd-Komplexe **30**, **31**, **32** und **64** wurden Benzoquinon (BQ) als Oxidationsmittel verwendet. In Anlehnung an Literaturvorschriften wurden die Komplexe **31** ohne Base, die Komplexe **30**, **32** und **64** unter Zusatz der Base Natriumacetat bei unterschiedlichen Temperaturen getestet. Die Auswertungen erfolgten anhand von GC-MS Messungen. Eine geringe Umsetzung von

Benzylalkohol (**62**) zu Benzaldehyd (**65**) konnte durch die Acetato-, Trifluoracetato- und Chloridokomplexe **30b-e**, **31b**, **32a-b** bei Temperaturen ab 65°C aufgezeigt werden. Dabei wiesen die in C6'-substituierten [Pd(bpy)Cl_2]-Komplexe **30b**, **30c** und **30e** sowie [Pd(2,2'-Bipyridin)($CH_3CN)_2$]($BF_4)_2$ (**64**) den größten Umsatz zum Aldehyd auf. Deren Ausbeuten wurden durch ^{1}H-NMR Spektroskopie mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als internen Standard bestimmt. Bei einer Temperatur von 65°C konnten Ausbeuten zwischen 4 und 13% und bei 85°C Ausbeute zwischen 9 und 24% ermittelt werden. Die höchste Ausbeute konnten [Pd(2,2'-Bipyridin)($CH_3CN)_2$]($BF_4)_2$ (**64**) erzielen (Tabelle 5.2). Eine Bildung von weiteren möglichen Oxidationsprodukten wie Benzoesäure wurde weder in den GC-MS Messungen noch in den ^{1}H-NMR Spektren beobachtet. Auch unter literaturbekannten Bedingungen wiesen die Palladiumkomplexe **30**, **31** **32** und **64** nur eine geringfügige Reaktivität gegenüber der Oxidation von Benzylalkohol auf (Tabelle 5.2).

5.3 Untersuchungen zur heterogenen katalytischen Umsetzung von Benzylalkohol

Weiterhin wurde die elektrokatalytische Oxidation von Benzylalkohol (**62**) und **63** durch die Pd-komplexierte SAM **49** untersucht. Hierfür wurden voltammetrische Messungen in den Potentialbereichen von –0.92 bis +0.28 V und –1.73 bis +0.28 V vor und nach der Zugabe von **63** aufgenommen (Abbildung 5.3).

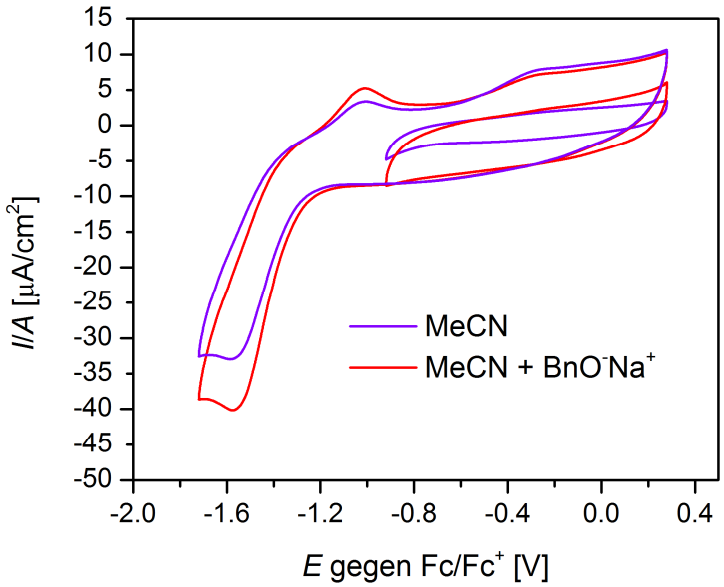


Abbildung 5.3: Zyklische Voltammogramme der SAM **49** mit und ohne Zugabe von **63** (2 mM) in MeCN (0.1 M $TBAPF_6$) von –0.92 bis +0.28 V und –1.73 bis +0.28 V; Scanrate 50 mV/s.

Im untersuchten Potentialbereich konnte nach der Zugabe des Substrates kein oxidativer Katalysestrom verzeichnet werden. Auch eine Erwärmung der Zelle bis auf 85°C durch eine Wasserbad-Ummantelung wies keine Veränderung im elektrochemischen Verhalten der SAM **49** auf. Weiterhin wurde die elektrokatalytische Oxidation von Benzylalkohol unter basischen Bedingungen in Anlehnung an eine Publikation der Arbeitsgruppe um Waymouth getestet.[187] Nach Zugabe von BnOH zu der Pd-komplexierten SAM **49** konnte im CV das Einsetzen eines katalytischen Stroms bei ca. –0.39 mV beginnend mit einer Stromstärke von 273 μA/cm^2 beobachtet werden (Abbildung 5.4a). Die unkomplexierte SAM **36** weist in Anwesenheit von BnOH keine katalytische Aktivität auf. Im zyklischen Voltammogramm der unfunktionalisierten Goldelektrode ist ein starker kathodischer Stromfluss zu verzeichnen (Abbildung 5.4b). Dieser setzt bei –0.40 V ein und weist eine Stromstärke von 427 μA/cm^2 auf. Die übereinstimmenden Potentiale der kathodischen Ströme lassen schlussfolgern, dass diese durch eine Substratumsetzung an der reinen Goldelektrode resultieren. Da die bipyridinterminierte SAM **36** die Katalyse inhibiert, kann eine Pd-Komplexierung der SAM Defektstelle verursachen, durch die das Substrat an die Goldelektrode gelangt. Der Unterschied in der maximalen Stromstärke unterstützt die Annahme der Ausbildung von Defektstellen. Das Oxidationsprodukt wurde nicht identifiziert.

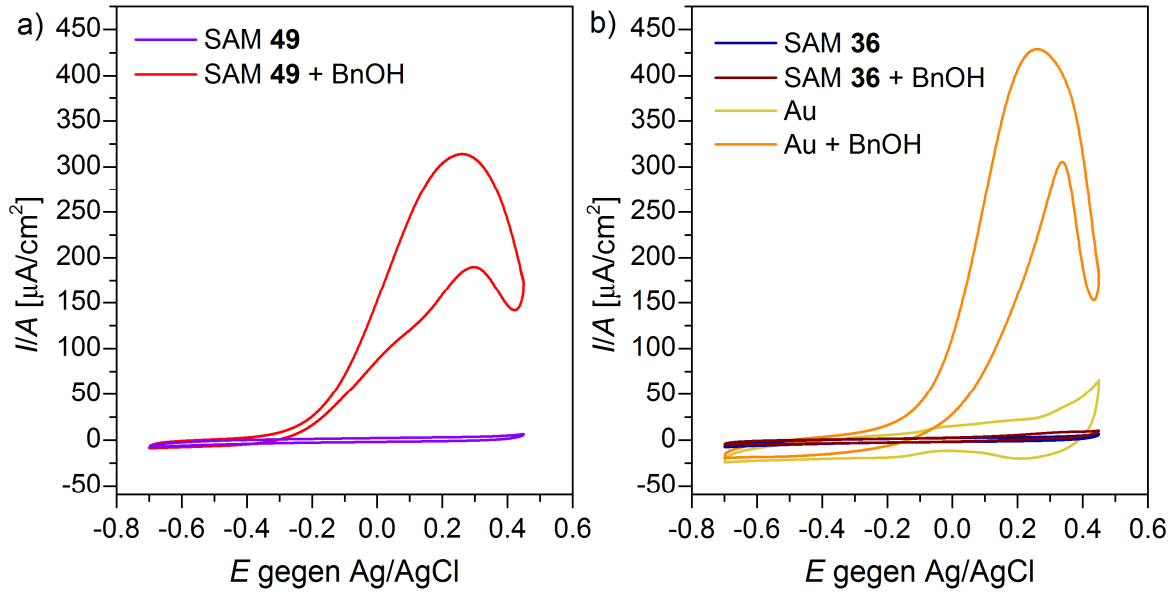


Abbildung 5.4: Untersuchungen zur elektrokatalytischen Oxidation von BnOH durch die SAM **49** unter basischen Bedingungen: 0.01 M Na_2HPO_4, 0.1 M $NaClO_4$ pH = 11.5, Zugabe von BnOH (2 mM), Scanrate 50 mV/s.

Es konnte keine elektrokatalytische Aktivität der Pd-komplexierten SAM **49** in der Oxidation von Benzylalkohol beobachtet werden. Aufgrund der Umsetzung von BnOH an der unfunktionalisierten Goldelektrode ist Gold ein ungeeignetes Trägermaterial.

6 Zusammenfassung, Schlussfolgerung & Ausblick

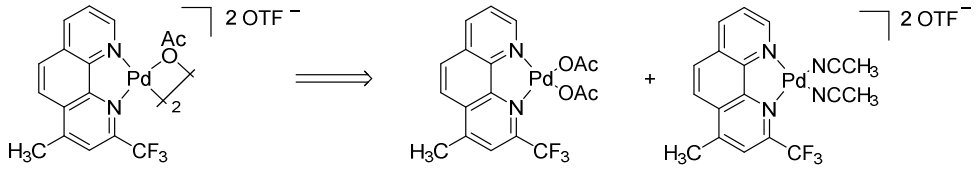
Die Knüpfung von Amidbindungen zur Funktionalisierung von 2,2'-Bipyridincarbonsäuren bzw. 2,2'-Bipyridincarbonsäurederivaten erwies sich als eine geeignete Synthesemethode und ermöglichte einen schnellen Zugang zu Donorliganden. Ausgehend von **13a** bzw. ausgehend von den Derivaten **13b** und **13c** konnte durch die Knüpfung von Amidbindungen die Donorliganden **16**, **17a**, **17b** und **17c** in Ausbeuten zwischen 64% bis quantitativer Umsetzung dargestellt werden. Weiterhin gelang die Darstellung von **25** (Gesamtausbeute 28%) und **27** (Gesamtausbeute 71%) über jeweils 4 anschließende Syntheseschritte.

Eine Vielzahl an neuer Pd-Komplexe, welche unsymmetrisch-substituierte 2,2'-Bipyridinliganden aufweisen, sowie die unsubstituierten Analoge mit den Zusammensetzungen $[Pd(II)(bpy)Cl_2]$, $[Pd(II)(bpy)(MeCO_2)_2]$, $[Pd(II)(bpy)(CF_3CO_2)_2]$ und $[Pd(II)(bpy)(CNCH_3)_2](BF_4)_2$ konnten erfolgreich in guten bis quantitativen Ausbeuten dargestellt werden. Lediglich (Ethyl 6'-methoxy-[2,2'-bipyridin]-4-carboxylat) dichloridopalladium(II) (**30c**) wurde in einer geringeren Ausbeute von 42% isoliert. Die Darstellung von Diacetato(ethyl6'-trifluoromethyl-[2,2'-bipyridin]-4-carboxylat)palladium(II) (**31d**) gelang nicht.

Die dargestellten Pd-Komplexe wiesen keine Aktivität in der elektrokatalytischen Oxidation von Benzylalkohol oder dessen Natriumsalz bei r.t. auf. Unter der Verwendung von BQ als Oxidationsmittel konnte in temperaturabhängigen Experimenten ein Einfluss der Substituenten und der einzähnigen Liganden in der katalytischen Umsetzung von BnOH zu Benzaldehyd festgestellt werden. Sowohl der unsubstituierte Dichlorido-Komplexe **30a** als auch **30g**, **30d** und **30f** wiesen keine Umsetzung oder nur Spuren des Produktes in GC-MS Messungen auf. Nur die C6'-substituierten Dichlorido-Komplexe **30e**, **30b** und **30c** zeigten eine geringfügige katalytische Aktivität in der Oxidation von Benzylalkohol bei 85°C mit Ausbeuten zwischen 9 und 13%. Die Ergebnisse lassen auf einen sterischen Effekt der C6'-Substituenten schließen. Für den kationischen Komplex **64** konnte eine Ausbeute bei 85°C von 24% ermittelt werden. Die Diacetatokomplexe als auch die Trifluoracetatokomplexe wiesen unter den Reaktionsbedingungen keine Umsetzung oder nur Spuren des Produktes auf.

Für zukünftige Arbeiten zur katalytischen Umsetzung von Alkoholen ist eine Entwicklung von aktiven Katalysatoren notwendig. Insbesondere für Untersuchungen zu einer elektrokatalytischen Umsetzung in einer elektrochemischen Zelle sind Katalysatoren, welche unter milden Bedingungen (bestenfalls bei r.t.) eine katalytische Aktivität in der Oxidation von Alkoholen aufweisen, erstrebenswert. Für die homogene Katalyse kann ein möglicher Syntheseansatz in der Darstellung von monokationischen Pallladiumkomplexen in Anlehnung

an Publikationen von Waymouth liegen (Schema 6.1). Der *in-situ*-dargestellte acetatverbrückte Komplex wies bei r.t. eine Ausbeute von 67% in der Oxidation von 2-Heptanol auf.[188] Weiterhin kann ein Austausch der 2,2'-Bipyridinliganden durch substituierte 1,10-Phenantroline Abhilfe verschaffen, da insbesondere C2-substituierte 1,10-Phenatrolin-Pd-Komplexe als effektive Katalysatoren in der Oxidation von Alkoholen beschrieben wurden.[90]



Schema 6.1: *In-situ*-dargestellter acetatverbrückter Pd-Komplex der Arbeitsgruppe um Waymouth.

Eine Anbindung von Pd-Salze wurde über die Endgruppen von SAMs, immobilisiert auf Goldelektroden der dargestellten Donorliganden **16** und **17a**, untersucht. Die Ausbildung von geordneten Monolagen konnte erfolgreich durch eine Immersion von Goldoberflächen in verdünnten, ethanolischen Lösungen von **16** und **17a** realisiert werden. Untersuchungen zur elektrochemischen Potentialstabilität der SAMs ergaben für die SAM **35** ein begrenztes, stabiles Potentialfenster von −1.2 ± 0.2 V bis −0.2 ± 0.1 V gegen Fc/Fc^+. Die Monolage **36** hingegen war im untersuchten Potentialbereich von −1.9 bis +0.45 V gegen Fc/Fc^+ stabil. In einem anschließenden Modifikationschritt konnten die Pd-Salze $Pd(CH_3CN)Cl_2$ und $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ erfolgreich an die terminalen Bipyridineinheiten der bestehenden Monolagen komplexiert werden. Weiterhin wurde zur räumlichen Isolierung der sterisch-anspruchsvollen Bipyridineinheiten die Darstellung von gemischten SAMs untersucht. Hierfür wurden zunächst reine Monolagen der *Spacer*-Moleküle TP und EtSH gebildet, welche anschließend durch einen Verdrängungs-Austauschmechanismus durch die Donorliganden **16** und **17a** zu 10-25% ersetzt wurden. Übereinstimmend zu den reinen Monolagen wies die gemischte Monolage **53** ein begrenztes stabiles Potentialfenster von −1.2 ± 0.1 V bis −0.4 ± 0.1 V gegen Fc/Fc^+ und **54** einen breiten stabilen Potentialbereich von −1.9 V bis +0.4 V gegen Fc/Fc^+ auf. In einem anschließenden Modifikationsschritt konnten die terminalen Bipyridineinheiten der gemischten Monolagen **53** und **54** durch $Pd(CH_3CN)Cl_2$ erfolgreich komplexiert werden.

Die komplexierten reinen und gemischten SAMs **48**, **49**, **50**, **55** und **56** ermöglichten einen schnellen Zugang zu geordneten Palladium-terminierten Monolagen. Doch erwies sich Gold als ein ungeeignetes Trägermaterial bei Untersuchungen zur elektrokatalytischen Oxidation von BnOH. Denn anstelle einer Umsetzung von BnOH unter basischen Bedingungen durch

die Palladium-komplexierte SAM **49** ließen die Ergebnisse auf eine Umsetzung des Substrates durch die reine Goldelektroden bedingt durch Defektstellen der SAM schließen.

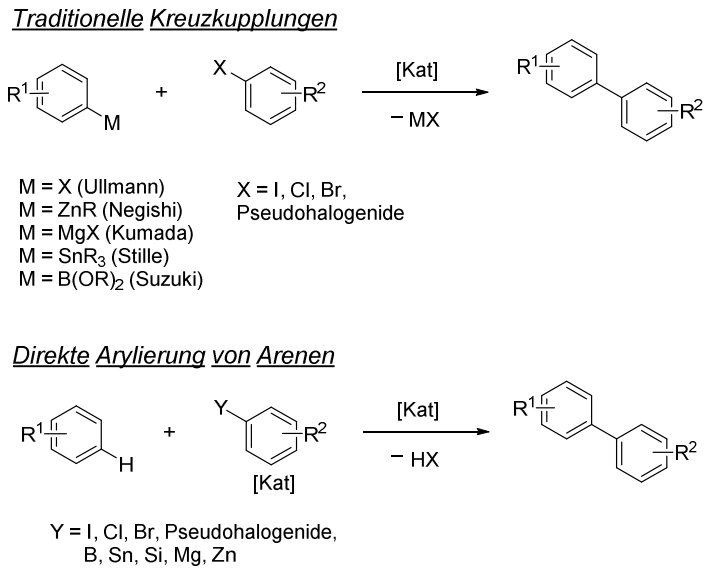
Weiterhin konnte der dargestellte diazotierte Donorligand **27** durch ein elektrochemisches *Grafting* auf eine Gold- und auf eine Glaskohlenstoffelektrode immobilisiert werden. Eine spektro-elektrochemische Auswertung ergab eine polymere Struktur des immobilisierten, organischen Films auf Gold. Die Untersuchungen zur elektrochemischen Potentialstabilität von **27** auf Gold in Acetonitril zeigten, dass der organische Film in einem Potentialbereich von −1.1 ± 0.08 bis +0.9 V gegen Fc/Fc^+ stabil ist, wobei der anodische Potentialbereich durch die Oxidation der Goldoberfläche begrenzt wurde. In einem weiteren Modifikationsschritt konnte $Mn(CO)_5Br$ sowie $[IrCp^*Cl_2]_2$ erfolgreich an die Bipyridineinheiten der immobilisierten Spezies komplexiert werden.

Ein großer Vorteil der Immobilisierung von Diazoniumsalzen gegenüber der Immobilisierung von Thiolderivaten ist, dass das elektrochemische *Grafting* eine Anbindung an diversen Elektrodenoberflächen ermöglicht. So können für Untersuchungen zu elektrokatalytischen Anwendungen z. B. Glaskohlenstoffelektroden als Trägermaterial verwendet werden. Weiterhin ermöglicht die Bipyridineinheit eine Komplexierung von literaturbekannten Elektrokatalysatoren. Der stabile anodische Potentialbereich von **27** erlaubt hierbei insbesondere die Untersuchung von oxidativ-wirkenden Katalysatoren wie zum Beispiel von [Cp*Ir(bpy)Cl] und $[Cu(bpy)(OH)_2]$, welche als Katalysatoren in der elektrokatalytischen Oxidation von Wasser in der Literatur beschrieben wurden.[88,189]

II Projekt 2

7 Einleitung und allgemeine Grundlagen

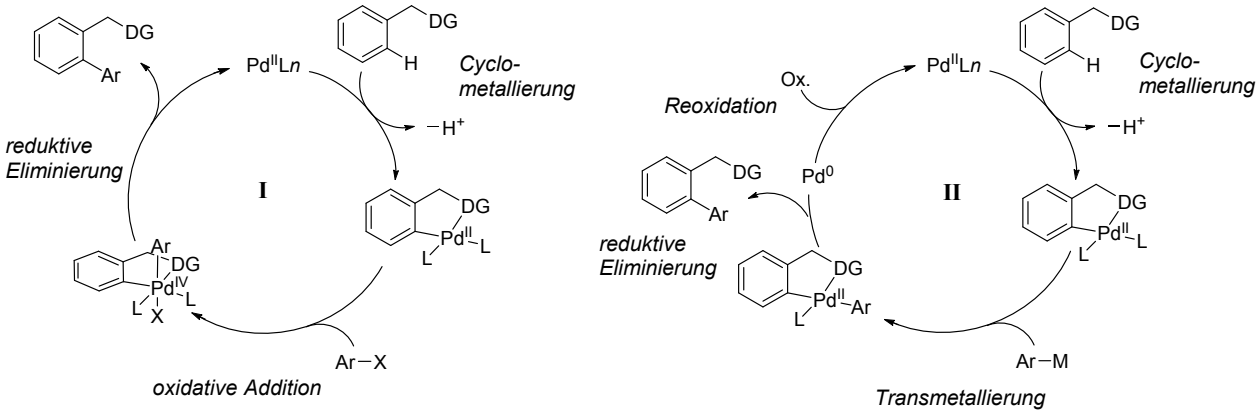
Eine direkte Umsetzung von C-H-Bindungen in C-C-Bindungen ist ein bestehender Leitgedanke in der Methodenentwicklung der organischen Chemie und findet vor allem in der Naturstoffsynthese sowie in der Darstellung von Pharmazeutika eine breite Anwendung. In diesem Zusammenhang gewinnen direkte C-H Arylierungen, die eine Metall-katalysierte Umsetzung eines unfunktionalisierten Arens mit einem Kupplungspartner durch C-H Aktivierung beschreiben, zunehmend an Bedeutung. Die Funktionalität des Kupplungspartners kann ein (Pseudo-)Halogenid oder eine metallorganische Gruppe bilden (Schema 7.1). Im Vergleich zu traditionellen Metall-katalysierten Kreuzkupplungen wie Ulmann, Negishi, Kumada, Suzuki, Stille und Hiyama Kupplungen entfällt durch den C-H Aktivierungsschritt die Synthese eines funktionalisierten Kupplungspartners. Folglich ermöglichen C-H Aktivierungsreaktionen eine Verbesserung der Atomeffizienz sowie der Gesamtausbeute durch eine Verkürzung der Synthesesequenz.[190–194]



Schema 7.1: Vergleich zwischen traditionellen Metall-katalysierten Kreuzkupplungen und direkten C-H Arylierungen.

Eine regioselektive C-H Aktivierung kann durch Substrate, welche eine dirigierende Gruppe aufweisen, erfolgen. Hierbei bindet die dirigierende Gruppe koordinativ an das Metallzentrum des Katalysators und lenkt diesen somit zu einer benachbarten C-H Bindung. Der C-H Aktivierungsprozess verläuft über Cyclometallierung, welche als Schlüsselschritt für eine anschließende C-C-Bindungsknüpfung gilt.[190–193,195]

Direkte C-H Arylierungen unter Mitwirkung von dirigierenden Gruppen wurden mit Pd-, Ru- und Rh-Katalysatoren beschrieben.[191,196–199] Für die Palladium-katalysierte C-H Arylierung von Arenen mit Elektrophilen oder Transmetallierungsreagenzien wurden zwei Katalysezyklen postuliert. Ist der Kupplungspartner ein elektrophiles Reagenz wie z. B. ein Arylhalogenid durchläuft der Reaktionsmechanismus im Allgemeinen einen Pd(II)-Pd(IV)-Zyklus (Schema 7.2, Zyklus I). Unter Mitwirkung der dirigierenden Gruppe verläuft der C-H Aktivierungsprozess über Cyclometallierung. Durch eine oxidative Addition des Elektrophiles an das Pd(II)-Zentrum wird ein Pd(IV)-Intermediat gebildet. Infolge einer reduktiven Eliminierung wird schließlich das Produkt freigesetzt und der Katalysator regeneriert. Ist der Kupplungspartner hingegen eine Organometallverbindung wie z. B. eine Arylboronsäure durchläuft der Reaktionsmechanismus einen Pd(II)-Pd(0)-Zyklus. (Schema 7.2, Zyklus II). Nach dem C-H Aktivierungsschritt, wird durch Transmetallierung der Arylrest auf den Palladazyklus übertragen. Eine anschließende reduktive Eliminierung setzt das Produkt frei. Zur Regeneration des Katalysators ist ein Oxidationsmittel, welches den Pd(0)-Komplex zu Pd(II) oxidiert, erforderlich.[190,191,195,200]



Schema 7.2: Postulierte Katalysezyklen von Palladium-katalysierten C-H Arylierungen unter Mitwirkung von dirigierenden Gruppen.

7.1 Palladazyklen

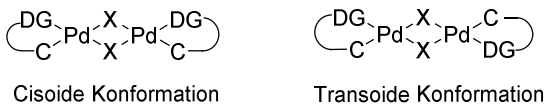
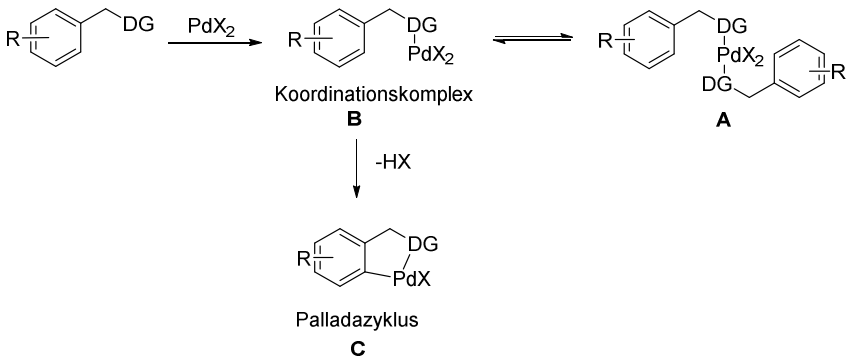


Abbildung 7.1: Cisoide und transoide Konformation von verbrückten Palladazyklen.

Die ausgebildete Pd-C-Bindung von Palladazyklen wird intramolekular durch mindestens ein neutrales Donoratom stabilisiert. Palladazyklen liegen oftmals als Halogen- oder

Acetat-verbrückte Dimere vor. Diese werden in eine cisoide und transoide Konformation unterschieden (Abbildung 7.1).[201]

Die Ausbildung von Palladazyklen kann mechanistisch in zwei Schritte unterteilt werden: in eine Koordination durch die dirigierende Gruppe an das Palladiumzentrum und in die anschließende Ausbildung der intramolekularen Pd-C-Bindung.[202,203]

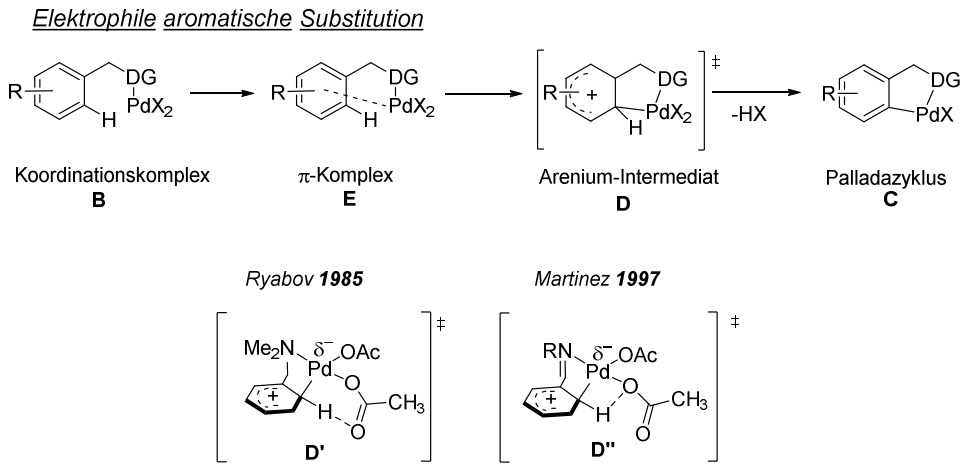


Schema 7.3: Koordination der dirigierenden Gruppe an das Palladiumzentrum.

Die Koordination des Palladiumvorläufers kann von mehr als einem Substrat erfolgen und in der Ausbildung des Pd-Komplexes **A** mit der allgemeinen Form $PdX_2(DG\text{^}CH)_2$ resultieren (Schema 7.3). Dieser ist koordinativ gesättigt und gilt daher als unreaktiv. Nur der koordinativ ungesättigten Spezies **B** wird eine Reaktivität zum Palladazyklus **C** zugeschrieben. Infolge der koordinativen Bindung wird das Metallzentrum an eine benachbarte C-H Bindung positioniert. Dabei ist die Ausbildung von fünfgliedrigen koordinativen Metallzyklen bevorzugt. Die räumliche Nähe gilt als entscheidend für den anschließenden C-H Aktivierungsschritt, welcher mit einer Entropie- sowie Enthalpieverringerung verbunden ist. Für den anschließende C-H Aktivierungsschritt zur Knüpfung der Pd-C-Bindung wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen.[202,203]

Der elektrophile Charakter des Palladiums unterstützt die Formulierung eines **elektrophilen Substitutionsmechanismus** über die Ausbildung eines Metall-Arenium-Intermediats **D** (σ-Komplex) (Schema 7.4). Hierbei initiiert der π-Komplex **E** die Knüpfung der σ-Kohlenstoff-Metall-Bindung. Eine anschließende Deprotonierung des Arenium-Intermediats bildet den Palladazyklus **C** aus. Während des elektrophilen Substitutionsmechanismus werden Acetatliganden von $Pd(OAc)_2$-Vorläufern die Funktion einer intramolekularen Base zugeschrieben.[203] Ryabov und Mitarbeiter postulierten einen sechsgliedrigen Übergangszustand (**D'**) der intramolekularen Deprotonierung des Arenium-Intermediats durch einen Acetatliganden für die Cyclopalladierung von Dimethylamin.[204,205] Für eine Cyclopalladierung von Iminen wurde hingegen von Martinez ein viergliedriger Übergangszustand (**D''**) vorgeschlagen, welcher jedoch aufgrund einer ungünstigen

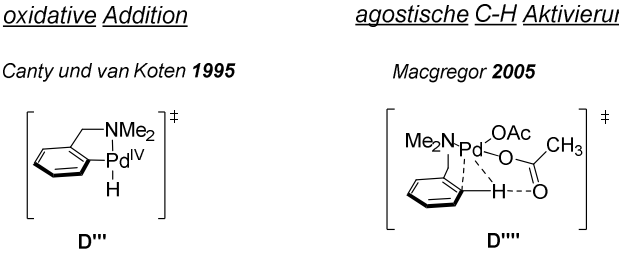
Anordnung des Acetatliganden und daraus resultierenden hohen Aktivierungsbarriere als unwahrscheinlich gilt (Schema 7.4).[206,207]



Schema 7.4: allgemeiner Reaktionsmechanismus der C-H Aktivierung durch eine elektrophile aromatischen Substitution und die vorgeschlagenen Übergangszustände **D'** und **D''** nach Ryabov und Martinez.

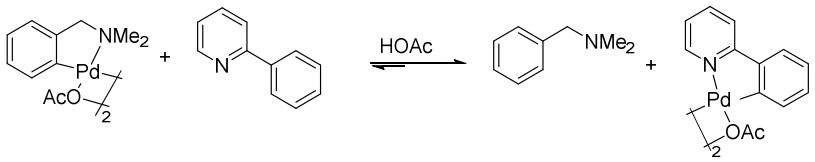
Canty und van Koten formulierten einen **oxidativen Additionsmechanismus** für eine C-H Aktivierung von Benzyldimethylamin mit $Pd(OAc)_2$. Sie postulierten die Bildung eines Pd(IV)-Komplexes (**D'''**) (Schema 7.5), welcher nach reduktiver Eliminierung den Palladazyklus **C** formt.[208] Im Allgemeinen erfordern C-H Aktivierungen über oxidative Additionen ein elektronenreiches Metallzentrum.[202] Pd(II) hingegen ist elektrophil. Weiterhin zeigten theoretische Berechnungen, dass ein oxidativer Additionsmechanismus energetisch ungünstig ist.[207]

Auf Grundlage von theoretischen Berechnungen formulierten Macgregor und seine Mitarbeiter eine **agostische C-H Aktivierung** (**D''''**) für eine Cyclometallierung von Benzyldimethylamin mit $Pd(OAc)_2$ (Schema 7.5). Hierbei wird durch einen CMD-Mechanismus (konzertierte Metallierung-Deprotonierung; engl.: *concerted metalation-deprotonation*) im selben Übergangszustand die Pd-C-Bindung geknüpft als auch die C-H Bindung gebrochen und schließlich der Palladazyklus gebildet. Während der agostischen C-H Aktivierung bleibt die Aromazität des Substrates erhalten.[203,207]



Schema 7.5: Pd(IV)-Komplex **D'''** nach Canty und van Koten und agostisches Intermediat **D''''** nach Macgregor.

Einen weiteren synthetischen Zugang zu Palladazyklen über C-H Aktivierung eröffnen **Transcyclometallierungen**. Diese beschreiben den Austausch eines cyclometallierten Liganden am Metallzentrum durch einen anderen Liganden. Als Triebkraft der Reaktion wird eine verbesserte Bindungsstärke des resultierenden Komplexes im Vergleich zum Ausgangskomplex postuliert. Transcyclometallierungen sind reversibel und unterliegen thermodynamischer Kontrolle. Erfolgt die Transcyclometallierung über ein anorganisches Pd-Intermediat, d.h. Pd-$C_{Ligand1}$ Bindungsbruch erfolgt vor Pd-$C_{Ligand2}$ Bindungsknüpfung, verläuft die Reaktion über einen dissoziativen Reaktionsmechanismus. Wird hingegen die neue Pd-$C_{Ligand1}$ Bindung vor der Spaltung der ursprünglichen Pd-$C_{Ligand2}$ Bindung geknüpft, verläuft die Transcyclometallierung über einen assoziativen Reaktionsmechanismus.[202,203,209]



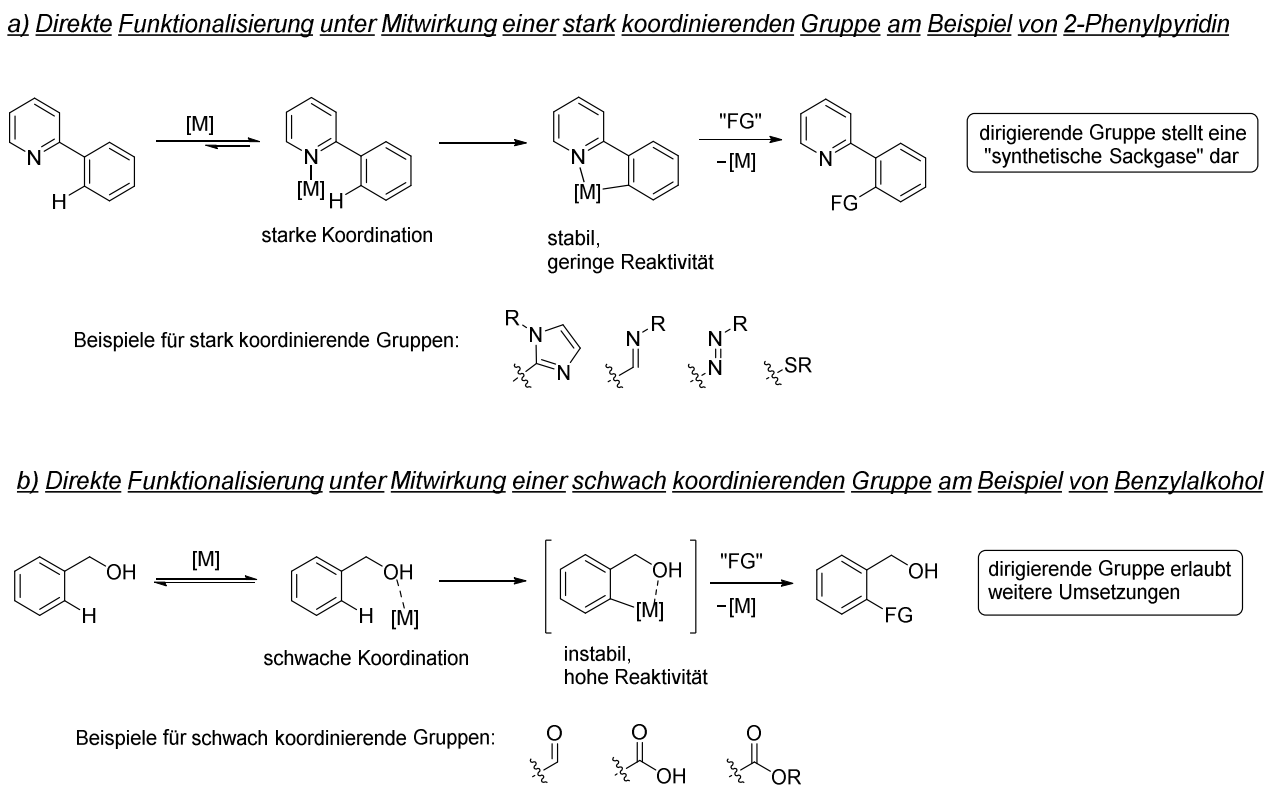
Schema 7.6: Synthese von Bis[μ-acetat[2-(pyridin-2-yl)phenyl]Pd] durch Transcyclometallierung.

Für die Bildung von Bis[μ-acetat[2-(pyridin-2-yl)phenyl]Pd] in Essigsäure durch Transcyclometallierung wurde durch kinetische Studien ein dissoziativer Reaktionsmechanismus vorgeschlagen. Eingeleitet wird die Dissoziation des Ausgangskomplexes durch eine Protonierung der Amin-Donorliganden. Der resultierende einzähnige Komplex ist Säurehydrolyse empfindlich. Nach Dissoziation kann durch Cyclometallierung der Ausgangskomplex oder Bis[μ-acetat[2-(pyridin-2-yl)phenyl]Pd] gebildet werden.[210] In dem beschriebenen Literaturbeispiel liegt das Gleichgewicht der Reaktion auf der Seite des neugebildeten Bis[μ-acetat[2-(pyridin-2-yl)phenyl]Pd] Komplexes, da 2-Phenylpyridin einen stabileren Komplex mit dem weichen Palladiumzentrum ausbildet (Schema 7.6). Ein assoziativer Reaktionsverlauf wurde insbesondere für Transcyclometallierung von Pt-Pinzetten-Komplexe unter säure-freien Bedingungen postuliert. Literaturbeispiele sowie ein ausführlicher Reaktionsmechanismus wurden von Albrecht beschrieben.[202,211]

7.2 Dirigierende Gruppen

Entsprechend der verwendeten dirigierenden Gruppe werden direkte Arylierungen über Cyclometallierung in zwei Kategorien klassifiziert: in direkte Arylierungen unter Mitwirkung von stark koordinierenden Gruppen und in direkte Arylierungen unter Mitwirkung von schwach koordinierenden Gruppen. Als stark koordinierende Gruppen werden weiche, basische

Liganden wie z. B. Imine bezeichnet. Schwach koordinierende Gruppen hingegen wie z. B. Ketone und Carbonsäure sind harte Liganden und weisen eine geringere Basizität auf. Die Ligandenstärke der koordinierenden Gruppe beeinflusst die Cyclometallierung. Hierbei begünstigen stark koordinierende Gruppen die Ausbildung des koordinativen Komplexes sowie den anschließenden C-H Aktivierungsschritt und bilden stabile Palladazyklen aus (Schema 7.7a). Schwach koordinierende Gruppen hingegen bilden meist instabile Palladazyklen aus, welche im anschließenden Funktionalisierungsschritt eine hohe Reaktivität aufweisen (Schema 7.7b).[195]

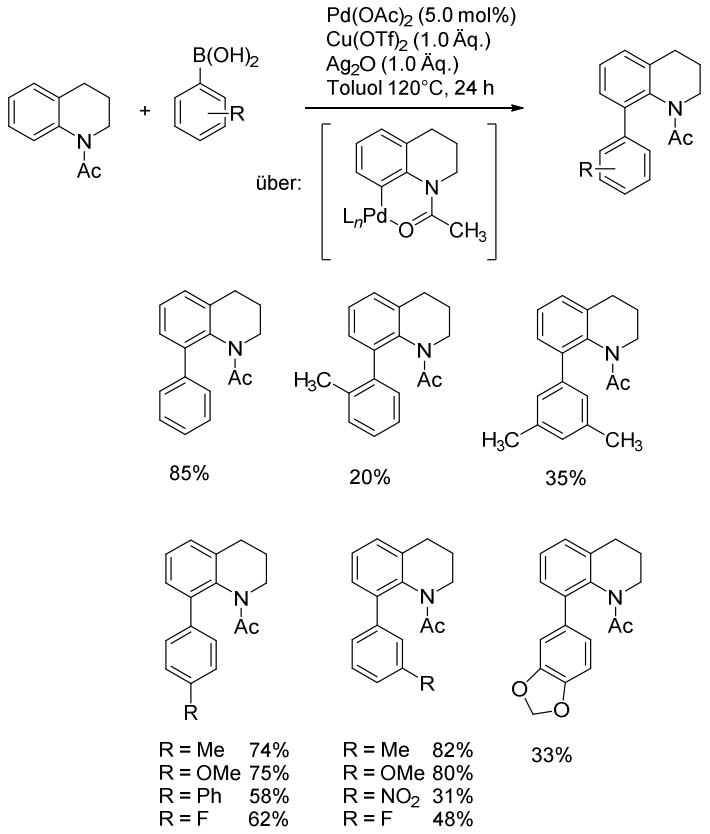


Schema 7.7: C-H Funktionalisierung unter Mitwirkung von a) einer stark koordinierenden Gruppe am Beispiel von 2-Phenylpyridin und b) einer schwach koordinierenden Gruppe am Beispiel von Benzylalkohol; FG = Funktionelle Gruppe.

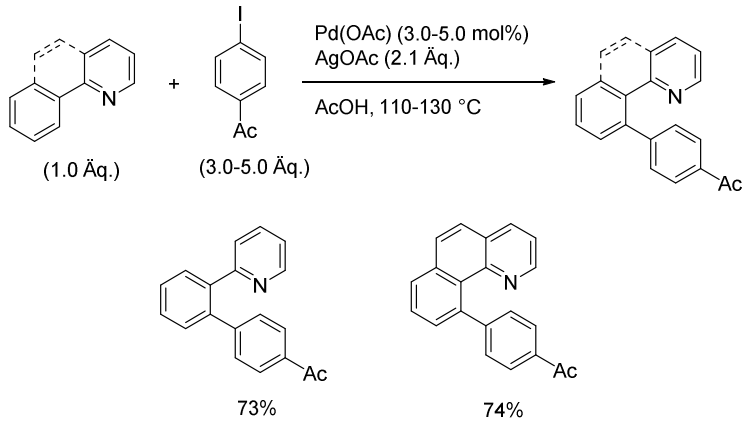
In der Literatur sind nur wenige Beispiele von direkten Arylierungen unter der Mitwirkung von schwach koordinierenden Gruppen beschrieben. Doch gelten diese als besonders erstrebenswert, da schwach dirigierende Gruppen wie Alkohole im Gegensatz zu inerten Stickstoffheterozyklen weitere Umsetzungen erlauben (Schema 7.7b). Laut Yu bilden stark dirigierende Gruppen einen ständigen Bestandteil des Substrates oder müssen zunächst synthetisch in das Substrat eingebaut und nach der Reaktion entfernt werden. Schwach dirigierende Gruppen sind hingegen gängige, einfache Strukturmotive.[195,212]

7.3 Palladium-katalysierte Arylierungen unter Mitwirkung von dirigierenden Gruppen

Ein Beispiel einer direkten Arylierung mit einem Transmetallierungsreagenz als Kupplungspartner wurde von Shi *et al*. beschrieben. Sie untersuchten die Palladium-katalysierte Umsetzung von *N*-Alkyl Acetaniliden wie Acetyltetrahydroquinolin mit Arylboronsäuren unter der Verwendung von $Cu(OTf)_2$ als Oxidationsmittel und Ag_2O als Additiv (Schema 7.8). Als Intermediat der direkten Arylierung wurde ein Palladazyklus, in welchem Pd(II) durch Sauerstoff koordiniert wird, postuliert. Trotz der Koordination durch Sauerstoff zählen Yu und seine Mitarbeiter die C-H Aktivierung als Ausnahmefall von direkten Arylierungen unter Mitwirkung von stark koordinierenden Gruppen. Denn die Reaktivität des Sauerstoffes wird stark durch den benachbarten, elektronenschiebenden Stickstoff verändert.[195] In der Palladium-katalysierten Arylierung erwiesen sich zahlreiche aromatische Boronsäuren als effektive Arylierungsreagenzien insbesondere solche mit elektronenschiebenden Substituenten in *para*-Position. Substituenten in *ortho*-Position sowie elektronenziehende Substituenten hingegen ergaben geringere Ausbeuten (Schema 7.8).[200]

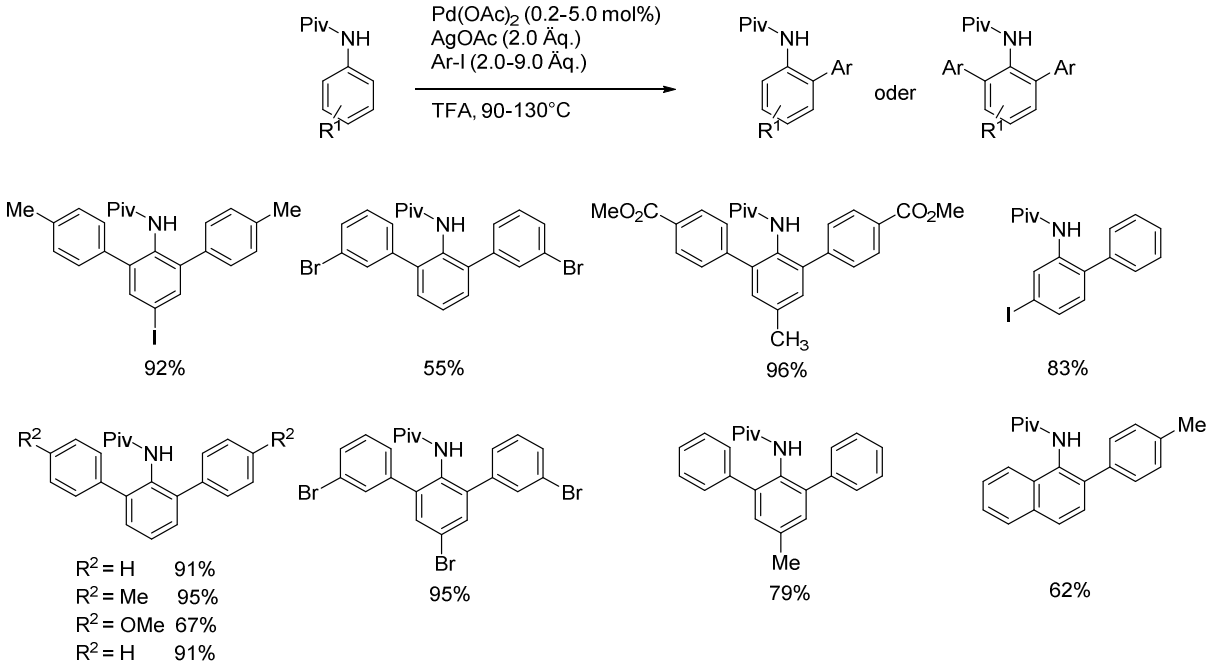


Schema 7.8: *Ortho*-Arylierung von *N*-Alkyl Acetaniliden mit Arylboronsäuren.



Schema 7.9: Monoarylierung von 2-Phenylpyridin und von 7-Benzoquinolin nach Shabashov und Daugulis.[213]

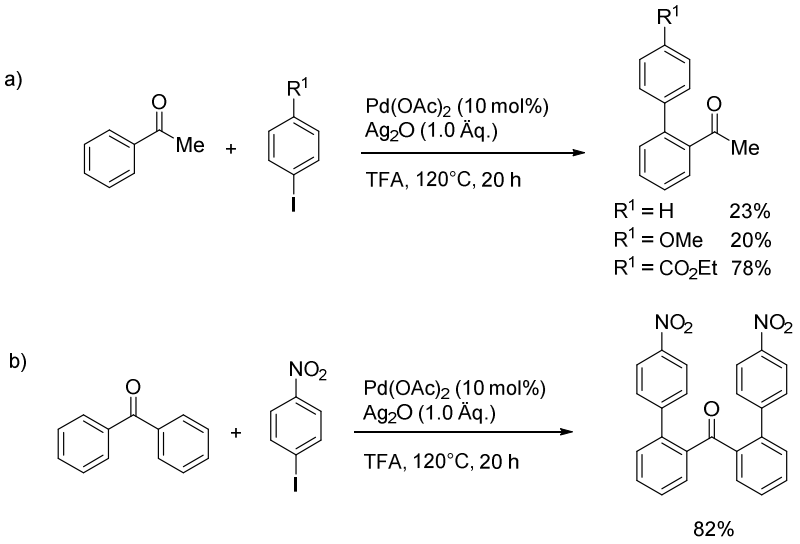
Eine Palladium-katalysierte Arylierung von Pyridinderivaten mit Aryliodiden als Kupplungspartner wurde von der Arbeitsgruppe Daugulis beschrieben (Schema 7.9). Unter der Verwendung von einem deutlichen Überschuss an Aryliodid konnten 2-Phenylpyridin sowie 7-Benzoquinolin in guten Ausbeuten monoaryliert werden (Schema 7.9). Für 2-Phenylpyridin wurde die Ausbildung der zweifach arylierten Spezies beobachtet.[213]



Schema 7.10: Palladium-katalysierte Umsetzung von Pivalaniliden mit Aryliodiden.

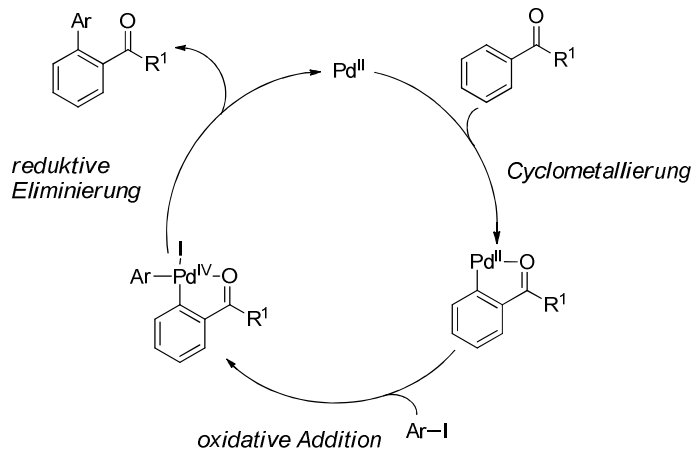
Ähnliche Bedingungen wurden von der gleichen Arbeitsgruppe für die Arylierung von Aniliden verwendet. Im Gegensatz zu dem vorherigen Beispiel resultierte die Umsetzung von *para*-substituierten Pivalaniliden in der Ausbildung von diarylierten Produkten. Für das *meta*-Iod-substituierte Substrat sowie für das Naphthalinderivat wurden die monoarylierten

Produkte erhalten. Die Katalyse zeigte eine hohe Toleranz gegenüber funktionelle Gruppen auf. Selbst bromsubstituierte Aryliodide erwiesen sich als kompatibel (Schema 7.10).[194]



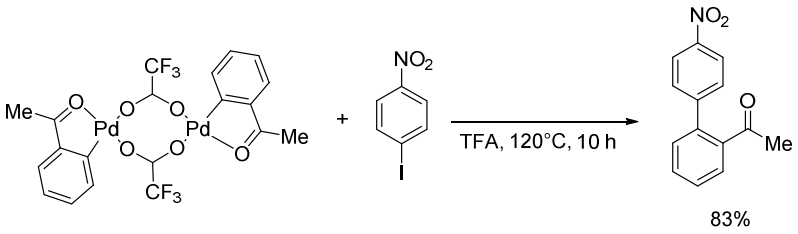
Schema 7.11: a) *Ortho*-Arylierung von Acetophenon mit Iodarenen; b) *ortho*-Diarylierung von Benzophenon mit 4-Iodnitrobenzol.

Ein Beispiel für eine direkte C-H Arylierung unter der Mitwirkung von schwach koordinierenden Ketonen wurde von Cheng *et al*. beschrieben. Unter der Verwendung von $Pd(OAc)_2$ und Ag_2O in Trifluoressigsäure konnte Acetophenon erfolgreich mit Iodarenen umgesetzt werden. Während Aryliodide mit elektronenziehenden Substituenten Ausbeuten von über 70% erzielten, wiesen elektronenschiebende Gruppen sowie Iodbenzol deutlich verringerte Umsätze von 20-23% auf (Schema 7.11a). Neben der Funktionalisierung von Acetophenon gelang der Arbeitsgruppe die zweifache Arylierung von Benzophenon mit 4-Iodnitrobenzol (Schema 7.11b). Weitere direkte Arylierungen von Benzophenon wurden nicht beschrieben.[1]



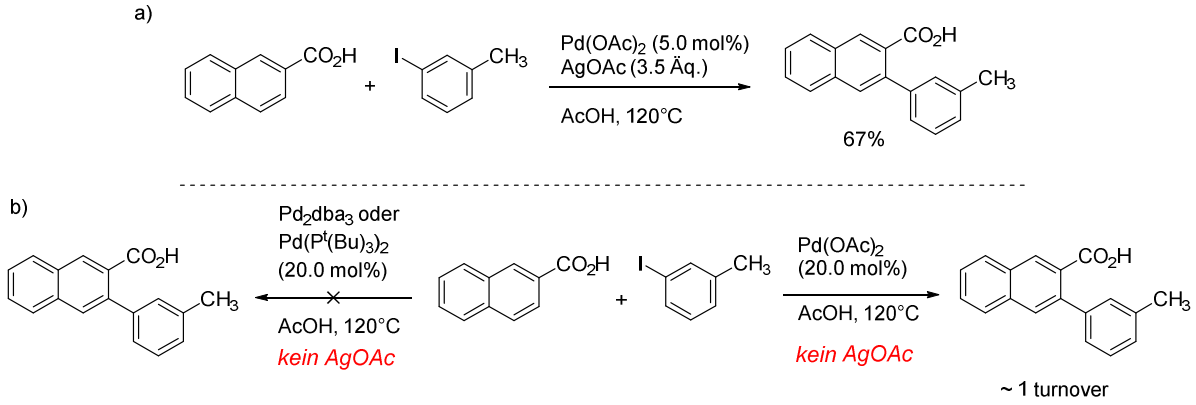
Schema 7.12: Reaktionsmechansimus nach Cheng *et al*.

Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus der C-H Arylierung wird durch Cyclometallierung eingeleitet (Schema 7.12). Durch eine oxidative Addition des Aryliodids an den Palladazyklus wird ein Pd(IV)-Komplex gebildet, welcher nach reduktiver Eliminierung das Produkt freisetzt und den Pd-Katalysator regeneriert.



Schema 7.13: Stöchiometrische Umsetzung des Palladazyklus mit 4-Iodnitrobenzol.

Stöchiometrische Umsetzungen des cyclometallierten Acetophenon-Pd-Komplexes mit 4-Iodnitrobenzol resultierten in der Ausbildung des Produktes und bekräftigen die Annahme, dass der Palladazyklus ein Intermediat in dem katalytischen Prozess darstellt (Schema 7.13).

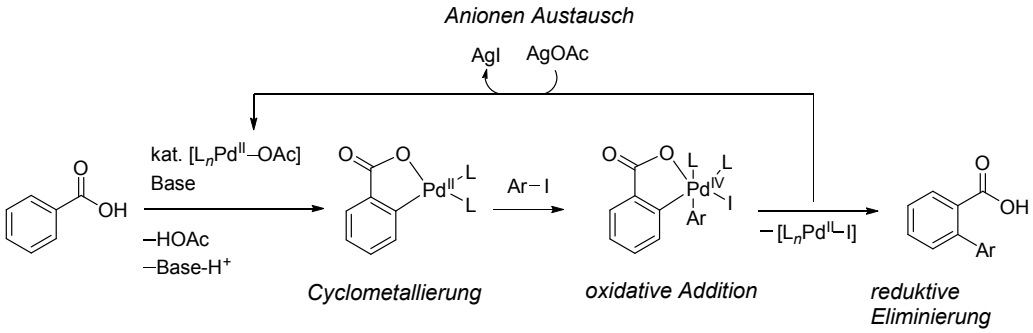


Schema 7.14: Mechanistische Studien zur Arylierung von 2-Naphthalincarbonsäure mit *meta*-Iodtoluol.

Weitere mechanistische Studien zu direkten Arylierungen unter Mitwirkung von dirigierenden Gruppen wurden von der Arbeitsgruppe Daugulis durchgeführt. Während eine direkte Arylierung von 2-Naphthalincarbonsäure mit *meta*-Iodtoluol unter der Verwendung von AgOAc das Kupplungsprodukt 3-(*meta*-Toluol)-2-Naphthalincarbonsäure in 65% Ausbeute hervorbrachte (Schema 7.14a), konnte in Abwesenheit von AgOAc nur ein geringer Umsatz des Substrates beobachtet werden. Ein Austausch des Katalysators $Pd(OAc)_2$ durch $Pd_2(dba)_3$ oder $Pd(P^t(Bu)_3)_2$ erzielte in der direkten Arylierung von 2-Naphthalincarbonsäure gar keinen Umsatz (Schema 7.14b).

Die Ergebnisse zeigen zum einen, dass die Pd(0)-Vorläufer $Pd_2(dba)_3$ und $Pd(P^t(Bu)_3)_2$ ungeeignete Katalysatoren darstellen und bestärken einen Pd(II)-Pd(IV)-Katalysezyklus (Schema 7.15).[212] Zum anderen weisen die Ergebnisse dem Silbersalz eine bedeutende

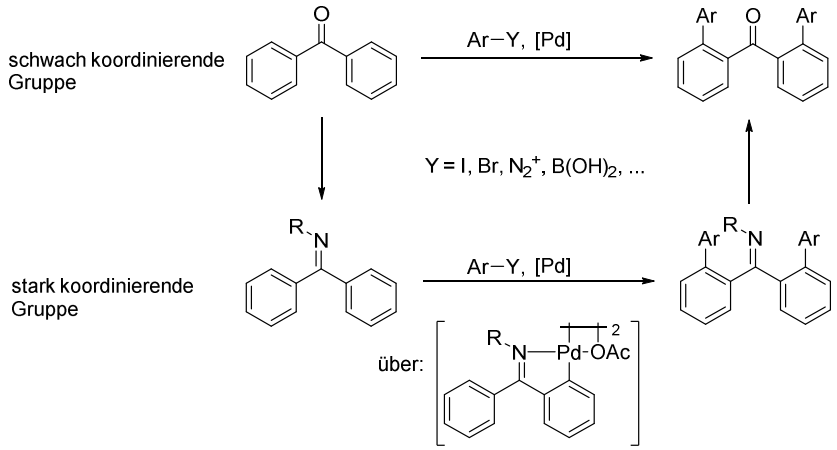
Funktion bei der Regenerierung des Katalysators zu. Vermutlich agieren die Silberkationen als Halogenidfänger und entfernen durch Salzbildung den Iodidliganden vom Metallzentrum (Schema 7.15).[1,190,212,214] Somit kann durch die Verwendung von Silbersalzen eine von Tremont *et al*. beobachtete Ausfällung von inaktiven PdI_2 während C-H Aktivierungen mit Organoiodiden als Kupplungspartner verhindert werden.[215,216]



Schema 7.15: Vorgeschlagener Mechanismus der Arylierung von Benzoesäure.

7.4 Zielsetzung

Ausgangspunkt der Forschungsarbeiten zur Palladium-katalysierten direkten Arylierung von Benzophenon gab die Publikation der Arbeitsgruppe um Cheng. In dieser wurde Benzophenon mit 3 Äquivalenten 4-Nitro-1-iodbenzol in einer Ausbeute von 82% zum zweifach-arylierten Kupplungsprodukt umgesetzt (Vergleich Abschnitt 7.3).[1] Weitere Beispiele zur *ortho*-Arylierung von Benzophenon mit Kupplungspartnern wie Arylhalogenide oder Organometallreagenzien wurden hingegen nicht beschrieben.



Schema 7.16: Reaktionsschema zur Untersuchung von Palladium-katalysierten Arylierungen von Benzophenonderivaten unter Mitwirkung von schwach und stark koordinierenden Gruppen.

Während dieses Projektes sollte die Palladium-katalysierte direkte Arylierung von Benzophenon und Derivaten untersucht werden. In Anlehnung an die Publikation von Cheng

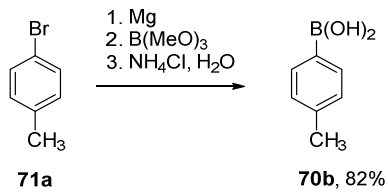
et al. sollte zunächst überprüft werden, ob die Substratbreite der direkten Arylierung auf weitere Kupplungspartner insbesondere auf Arylhalogenide mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften erweitert werden kann. Als alternative Reaktionsroute sollte eine direkte Arylierung unter Mitwirkung einer stark koordinierenden Gruppe wie z. B. Ketimine untersucht werden. Dabei kann die Darstellung und stöchiometrische Umsetzung von Palladazyklen, welche als Schlüsselschritt von direkten Arylierungen unter Mitwirkung von koordinierenden Gruppen gelten, mit Kupplungspartnern wie Arylhalogenide, Aryldiazoniumsalze sowie Transmetallierungsreagenzien zur Entwicklung der Reaktion beitragen (Schema 7.16).

8 Direkte Arylierung von Benzophenonderivaten

8.1 Synthese der Arylierungsprodukte

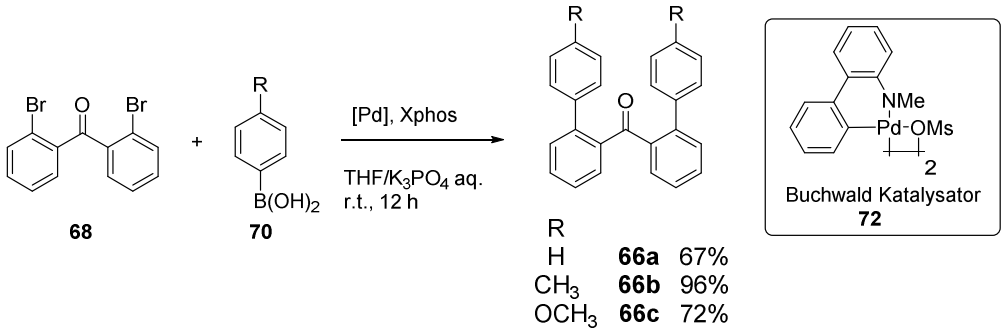
Für eine einfache Identifizierung der in *ortho*-Position diarylierten und monoarylierten Produkte **66** und **67** wurden diese zunächst über Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungen dargestellt. Hierfür wurden die kommerziell erhältlichen bromsubstituierten Benzophenonderivate **68** und **69** mit Phenyl- (**70a**), *para*-Tolyl- (**70b**) und 4-Methoxyphenylboronsäure (**70c**) umgesetzt.

Die Boronsäuren **70a** und **70c** waren im Labor vorrätig, **70b** konnte ausgehend von 4-Bromtoluol (**71a**) über die Bildung des entsprechenden Grignards in einer Ausbeute von 82% dargestellt werden (Schema 8.1).



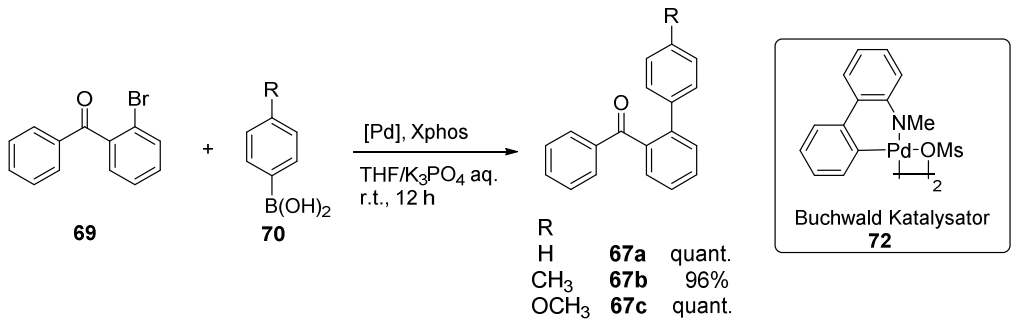
Schema 8.1: Synthese von *para*-Toluolboronsäure (**70b**).

Die Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungen erfolgten nach einer Vorschrift von der Arbeitsgruppe um Buchwald, unter der Verwendung des Buchwald Katalysators **72** und des Liganden Xphos in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und wässrigem K_3PO_4.[217] Die diarylierten Kupplungsprodukte **66a-c** konnten in Ausbeuten zwischen 67 und 96% isoliert werden (Schema 8.2).



Schema 8.2: Synthese der diarylierten Kupplungsprodukte **66a-c**.

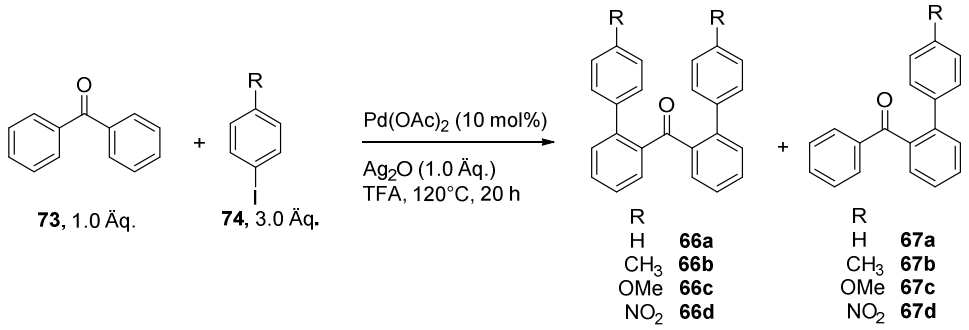
Die monoarylierten Kupplungsprodukte **67a-c** konnten ebenfalls über Suzuki-Miyaura Reaktionen dargestellt und in sehr guten Ausbeuten isoliert werden (Schema 8.3).



Schema 8.3: Synthese der monoarylierten Kupplungsprodukte **67a-c**.

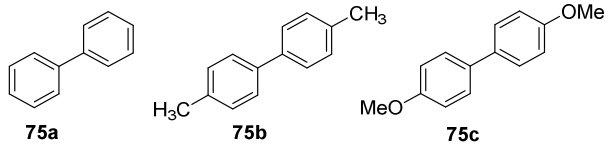
8.2 Arylierung von Benzophenon in Anlehnung an Cheng

Kupplungen von Benzophenon mit Aryliodiden wurden gemäß der Literaturvorschrift von Cheng untersucht.[1]



Eintrag	Kupplungspartner	Ergebnis
1	**74a**	**66a**[a] und **67a**[a] (Spuren); **75a**[a]
2	**74b**	**75b**[a]
3	**74c**	**75c**[a]
4	**74d**	**67d** (30%)[b,c]; **73** (63%)[b,c]; **74d** (78%)[b,d]

Homokupplungsprodukte:



75a **75b** **75c**

Tabelle 8.1: Umsetzung von Benzophenon (**73**) mit Aryliodiden **74** in Anlehnung an Cheng; [a] detektiert durch ESI-MS und ^{1}H-NMR Spektroskopie; [b] isoliert; [c] Ausbeute bezieht sich auf Benzophenon (**73**); [d] Ausbeute bezieht sich auf 4-Nitrotoluol (**74d**).

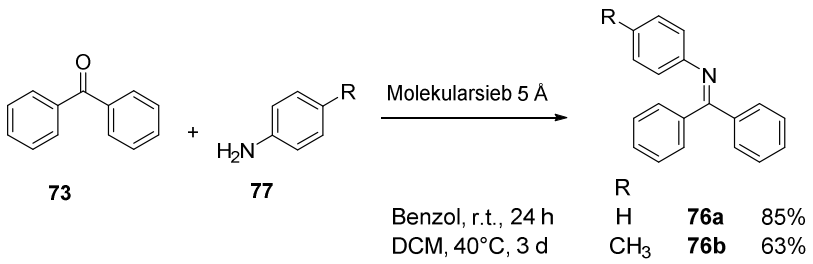
Eine Palladium-katalysierte Arylierung von Benzophenon (**73**) mit Iodbenzol (**74a**) wies Spuren des mono- und des diarylierten Produktes **66a** und **67a** auf (Tabelle 8.1, Eintrag 1). Für Umsetzungen von **73** mit 4-Iodtoluol (**74b**) und 4-Iodanisol (**74c**) konnte lediglich die Bildung

der Biphenyl-Homokupplungsprodukte **75b** und **75c** beobachtet werden (Tabelle 8.1, Einträge 2 und 3). Durch eine Kupplung von Benzophenon (**73**) mit 4-Nitro-1-iodbenzol **74d** konnte anstelle des zweifach arylierten Kupplungsproduktes **66d** nur das monoarylierte Kupplungsprodukt **67d** in 30% Ausbeute erhalten sowie Ausgangsmaterial isoliert werden (Tabelle 8.1, Eintrag 4). Die Ergebnisse lassen schlussfolgern, dass die Substratbreite des Arylhalogenids in der Palladium-katalysierten Arylierung von Benzophenon (**73**) auf elektronenarme Aryliodide wie 4-Nitro-1-iodbenzol (**74d**) beschränkt ist. Doch auch eine direkte Arylierung von Benzophenon (**73**) mit 4-Nitro-1-iodbenzol (**74d**) gemäß der Literaturvorschrift erbrachte nur eine geringe Ausbeute des monoarylierten Kupplungsproduktes (**67d**).

8.3 Untersuchungen zur *ortho*-Arylierung unter Mitwirkung von stark koordinierenden Gruppen

Für Untersuchungen zu direkten Arylierungen unter Mitwirkung von stark koordinierenden Gruppen sollte das schwach koordinierende Keton durch einen Stickstoffsubstituenten ersetzt werden. Als Zielsubstrat wurde das Strukturmotiv der Ketimine ausgewählt, da dieses nach erfolgter Arylierung durch Hydrolyse in das entsprechende Benzophenonderivat überführt werden kann.[196]

8.3.1 Synthese von Ketiminen

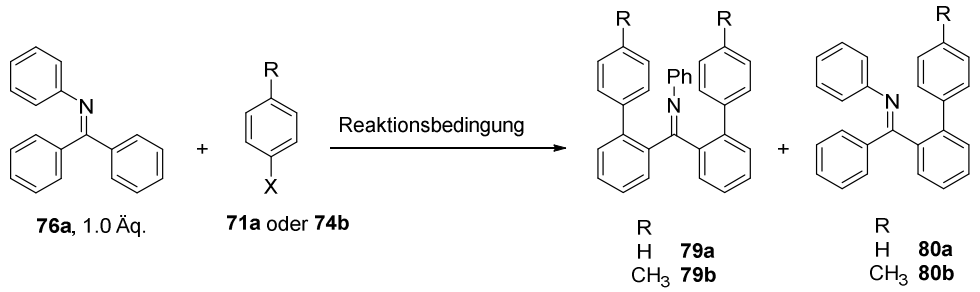


Schema 8.4: Synthese der Ketimine *N*-(Diphenylmethylen)anilin (**76a**) und *N*-(Diphenylmethylene)-4-methylanilin (**76b**).

Gemäß einer Synthesevorschrift von Westheimer konnte unter der Verwendung von Molekularsieb bei r.t. *N*-(Diphenylmethylen)anilin (**76a**) ausgehend von Benzophenon (**73**) und Anilin (**77a**) dargestellt werden.[218] Da die Umsetzung von Benzophenon (**73**) mit *para*-Toluidin (**77b**) unter den gleichen Bedingungen nur einen geringfügigen Umsatz aufwies, wurde die Reaktion unter leicht erhöhter Reaktionstemperatur bei 40°C in DCM erneut angesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das Ketimin **76b** in 63% Ausbeute erhalten

werden. Nach der erfolgreichen Synthese der Ketimine **76** wurden diese als Substrate in der Palladium-katalysierten Arylierung eingesetzt.

8.3.2 Untersuchungen zur Arylierung von Ketiminen



76a, 1.0 Äq. **71a** oder **74b**

Eintrag	Kupplungs-partner	Reaktionsbedingung	Ergebnis
1	**71a** (2.2 Äq.)	$Pd(OAc)_2$ (4 mol %), PCy_3 (8 mol%), $CsCO_3$ (2.0 Äq.), THF, 110°C, 24h	Keine Reaktion
2	**74b** (3.0 Äq.)	$Pd(OAc)_2$ (10 mol %), Ag_2O (1.0 Äq.), TFA, 120°C, 20 h	Bildung von *m/z* = 346, 436, 526; **73** (42%)[a]; **75b** (7%)[b]
3	**74b** (1.0 Äq.)	$Pd(OAc)_2$ (10 mol%), Ag_2O (1.0 Äq.), TFA, 120°C, 20 h	Bildung von *m/z* = 346, 436, 526; **73** (12%)[a]; **67b** (5%)[a]
4	**74b** (1.0 Äq.)	$Pd(OAc)_2$ (10 mol%), Ag_2O (1.0 Äq.), TFA, 80°C, 20 h	Bildung von *m/z* = 346, 436, 526; **73** (25%)[a]; **67b** (5%)[a]
5	**74b** (3.0 Äq.)	Ag_2O (1.0 Äq.), TFA, 120°C, 20 h	Keine Reaktion

Tabelle 8.2: Umsetzung des Ketimins **76a** mit Arylhalogeniden; Isolierte Ausbeuten sind in Klammern aufgeführt; [a] Ausbeute bezieht sich auf Ketimin **76a**, [b] Ausbeute bezieht sich auf das verwendete Arylhalogenid.

Zur Untersuchung der Palladium-katalysierten Arylierung des Ketimines **76a** mit Arylhalogeniden wurden Literaturbedingungen der Arbeitsgruppe Cheng und Peng ausgewählt.[1,219] Während eine Verwendung von $Pd(OAc)_2$, PCy_3, $CsCO_3$ sowie von Brombenzol (**71a**) als Kupplungspartner keinen Umsatz erzielte (Tabelle 8.2, Eintrag 1), wies die Palladium-katalysierte Arylierung von **76a** mit Iodtoluol (**74b**) in TFA bei 120°C neue aromatische Signale im Roh-NMR auf (Tabelle 8.2, Eintrag 1). Im Massenspektrum konnte eine neugebildete Spezies **78** mit einer Masse von *m/z* = 346.2084 beobachtet werden (Abbildung 8.1). Das monoarylierte Kupplungsprodukt **80** umfasst eine Molare Masse von 347.4516 g/mol, im ESI-TOF sollte demnach ein Signal bei *m/z* = 348.1752 ($[M+H]^+$) auftreten. Die Massendifferenz von 2 lässt auf eine zweifache C-H Aktivierung schließen. Das

Massenspektrum weist weitere starke Signal bei *m/z* = 436.2260 und 526.2659 auf, die nicht den Massenzahlen möglicher Arylierungsprodukte entsprechen (Abbildung 8.2, Tabelle 8.3).

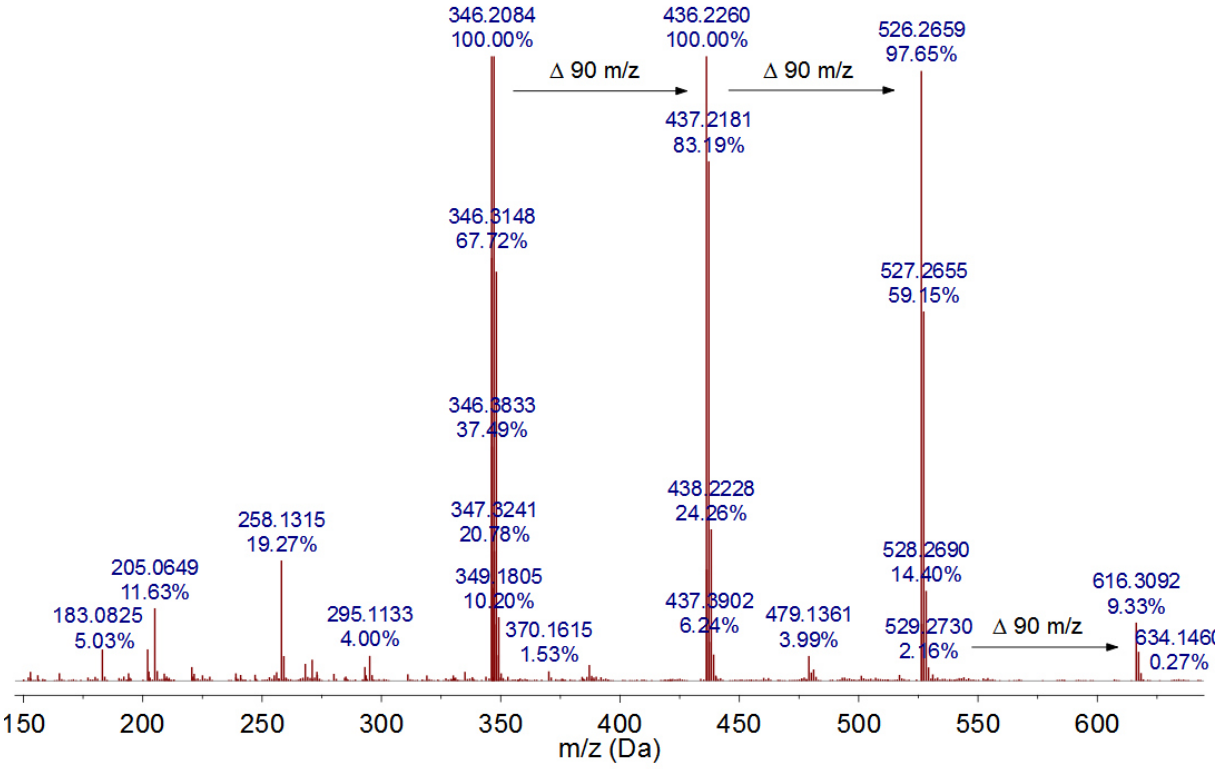


Abbildung 8.1: Massenspektrum des Rohproduktes von Tabelle 8.2, Eintrag 2; Bedingungen: HRESI-MS, positiver Modus, Fragmentorspannung 250 V, in DCM.

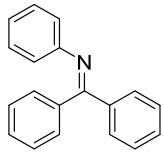
Eintrag	*m/z*	Zuordnung
1	183.0825	**73** $[M+H]^+$; **75b** $[M+H]^+$,
2	205.0649	**73** $[M+Na]^+$; **75b** $[M+Na]^+$
3	295.1133	**67b** $[M+Na]^+$,
4	346.2084	**?**
5	436.2260	**?**
6	526.2659	**?**
7	616.3092	**?**

Tabelle 8.3: Zuordnung der Signale des Massenspektrums.

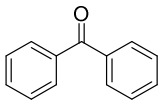
Eine Massendifferenz von 90 verweist auf eine Anbindung von Iodtoluol **74b** unter der Abspaltung des Halogenides und einem Proton. Zur Strukturaufklärung der unbekannten Spezies **78** ist eine Isolierung notwendig. Eine säulenchromatographische Aufreinigung ergab die Isolierung von **73** als hydrolysiertes Startmaterial in 42% Ausbeute sowie von 4,4'-Dimethyl-1,1'-biphenyl (**75b**, 7%). Eine Isolierung der neugebildeten Spezies **78** gelang

nicht. Eine Verminderung der Äquivalente des Aryliodids **74b** konnte die Bildung von **75b** verhindern, auch wurde nur noch 12% von Benzophenon (**73**) zurückgewonnen. Das hydrolysierte Kupplungsprodukt **67b** wurde in geringer Ausbeute von 5% isoliert (Tabelle 8.2, Eintrag 3). Eine Verringerung der Temperatur auf 80°C beeinflusste das Ergebnis nur geringfügig (Tabelle 8.2, Eintrag 4). Weiterhin konnte die neugebildete Spezies **78** mit der Massenzahl 346 nur in Mischfraktionen erhalten werden. Anstelle der Kupplungsprodukte **79** und **80** wurde das hydrolysierte Produkt **67b** und das hydrolysierte Edukt **73** isoliert. Im Kontrollexperiment wurde ohne $Pd(OAc)_2$ keine Reaktion beobachtet (Tabelle 8.2, Eintrag 5).

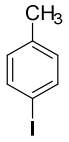
Edukte *Nebenprodukt*



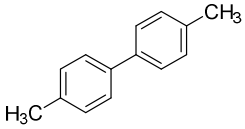
76a
M = 257.3291 g/mol
m/z berechnet:
$[M+H]^+$ = 258.1283
$[M+Na]^+$ = 280.1102



73
M = 182.0732 g/mol
m/z berechnet:
$[M+H]^+$ = 183.0810
$[M+Na]^+$ = 205.0629

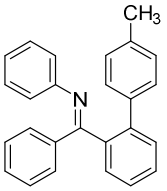


74b
M = 218.0350 g/mol
m/z berechnet:
$[M+H]^+$ = 218.9671
$[M+Na]^+$ = 240.9490

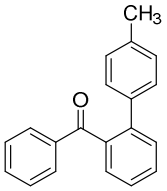


75b
M = 182.1096 g/mol
m/z berechnet:
$[M+H]^+$ = 183.1174
$[M+Na]^+$ = 205.0993

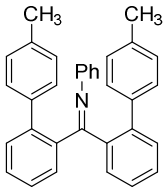
mögliche Arylierungsprodukte



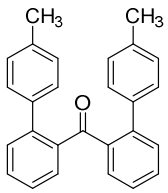
80b
M = 347.4516 g/mol
m/z berechnet:
$[M+H]^+$ = 348.1752
$[M+Na]^+$ = 370.1572



67b
M = 272.3404 g/mol
m/z berechnet:
$[M+H]^+$ = 273.1279
$[M+Na]^+$ = 295.1099



79b
M = 437.5742 g/mol
m/z berechnet:
$[M+H]^+$ = 438.2222
$[M+Na]^+$ = 460.2041



66b
M = 362.4630 g/mol
m/z berechnet:
$[M+H]^+$ = 348.1752
$[M+Na]^+$ = 385.1568

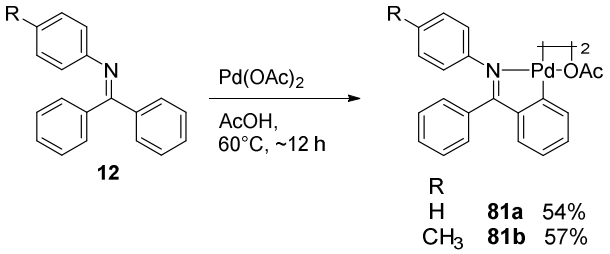
Abbildung 8.2: Übersicht der MS-Signale von Edukten, möglichen Nebenprodukten und Kupplungsprodukten.

Aufgrund der Isolierungsprobleme und der Vielzahl an detektierten Arylierungsprodukten sollte die Umsetzung von cyclometallierten Ketiminkomplexen untersucht werden. Eine stöchiometrische Umsetzung von Arylhalogeniden mit Palladazyklen sollte in der Ausbildung von monoarylierten Produkten resultieren und folglich die Charakterisierung sowie Isolierung der nicht identifizierten, neugebildeten Spezies **78** mit *m/z* = 346 erleichtern.

8.4 Untersuchungen zur Arylierung von Palladazyklen

8.4.1 Synthese von Palladazyklen

Für die Darstellung von Palladazyklen wurden die Ketimine **76a** und **76b** stöchiometrisch mit $Pd(OAc)_2$ in Essigsäure bei 60°C umgesetzt (Schema 8.5). Die Palladazyklen **81a** und **81b** wurden über Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und über Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Eine Struktursicherung der Palladazyklen durch ^{1}H- und ^{13}C-NMR Spektroskopie konnte nicht erfolgen. Hierbei wurde eine Vielzahl an Signale beobachtet, wahrscheinlich infolge von Konformationsänderungen zwischen der cisoiden- und transoiden-Konformation als auch durch eine Ausbildung von monomeren Spezies und einer Koordination von Lösungsmittelmolekülen.



Schema 8.5: Synthese der Palladazyklen **81**.

Einkristalle des Palladazyklus **81a** konnten durch ein langsames Abdampfen einer konzentrierten Lösung in Chloroform erhalten werden. Das Züchten von Einkristallen des Palladazyklus **81b** gelang durch Diffusion von Pentan in eine konzentrierte Lösung in Chloroform. Die Kristallstruktur des Palladazyklus **81a** wurde bereits in der Literatur beschrieben (Abbildung 8.3).[220] **81a** und **81b** bilden fünfgliedrige Palladazyklen aus und liegen als transoide Dimere vor. Die Acetatliganden bilden hierbei die Verbrückung. Bereits auf dem ersten Blick sind Unterschiede in der Distanz der Pd-Pd-Atome feststellbar. Der Palladazyklus **81b** weist mit 3.1290(3) Å eine deutlich größere Distanz der Palladiumatome als Palladazyklusx **81a** (3.0205(6) Å) auf. Die Pd-C- sowie die Pd-N-Bindungen weisen geringfügige Unterschiede auf. Ein Vergleich der Pd-C-Bindungslängen zeigt, dass diese mit 1.956(2) (Pd1-C1) und 1.946(2) (Pd2-C20) im Palladazyklus **81a** kürzer sind als die im Palladazyklus **81b** (1.965(2) (Pd1-C1); 1.959(3) (Pd2-C21)). Für die Pd-N-Bindungslängen zeichnet sich eine gegensätzliche Tendenz ab. Hier weisen die Bindungslängen mit 2.029(2) und 2.022(2) (**81a**) verglichen zu 2.013(2) und 2.018(2) (**81b**) einen größeren Abstand auf. Die Winkelgrößen sind in beiden Palladazyklen vergleichbar.

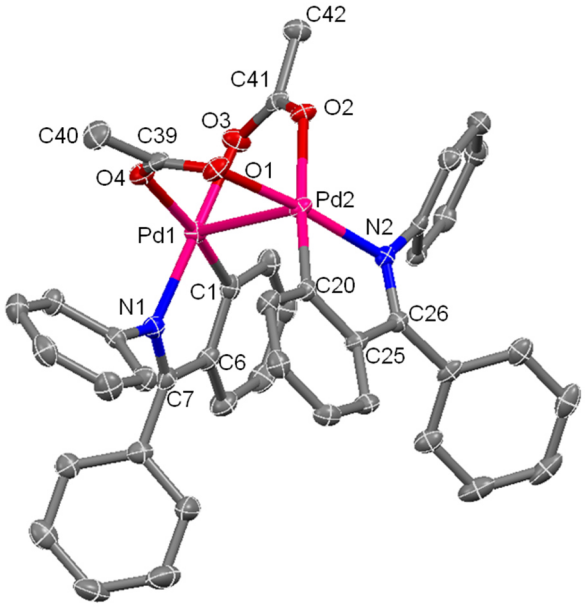


Abbildung 8.3: a) Kristallstruktur von **81a**. Ortep-Zeichnung bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurde übersichtshalber entfernt. Angaben von ausgewählten Bindungslängen [Å] und Winkel [°] des Palladazyklus **81a**: Pd1-Pd2 = 3.0205(6), Pd1-N1 = 2.022(2), Pd1-O4 = 2.126(2), Pd1-O3 = 2.037(2), Pd1-C1 = 1.956(2), Pd2-N2 = 2.029(2), P2-C20 = 1.946(2), Pd2-O1 = 2.046(2), Pd2-O2 = 2.134(2); N1-Pd1-C1 = 80.92(9), O4-Pd1-O3 = 90.04(7), N2-Pd2-C20 = 80.79(9), O1-Pd2-O2 = 90.29(6), O1-C39-O4 = 126.4(2), O2-C41-O3 = 126.6(2).

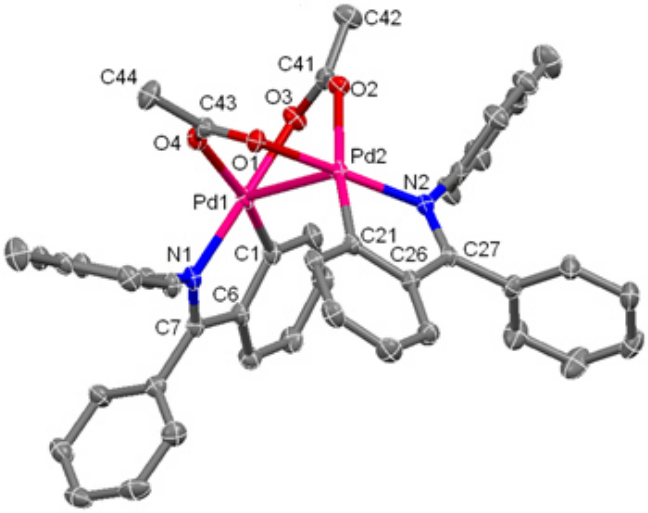
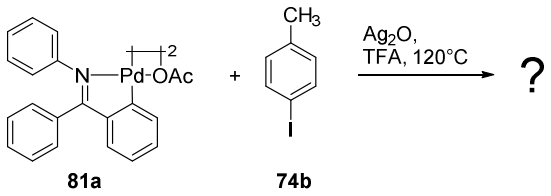


Abbildung 8.4: Kristallstruktur von **81b**. Ortep-Zeichnung bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurde übersichtshalber entfernt. Angaben von ausgewählten Bindungslängen [Å] und Winkel [°] des Paladazyklus **81b**: Pd1-Pd2 = 3.1290(3), Pd1-N1 = 2.018(2), Pd1-O4 = 2.136(2), Pd1-O3 = 2.043(2), Pd1-C1 = 1.965(2), Pd2-N2 = 2.013(2), P2-C21 = 1.959(3), Pd2-O1 = 2.046(2), Pd2-O2 = 2.126(2); N1-Pd1-C1 = 80.9(1), O4-Pd1-O3 = 91.73(8), N2-Pd2-C21 = 81.1(1), O1-Pd2-O2 = 90.21(8), O1-C43-O4 = 125.9(3), O2-C41-O3 = 126.4(3).

8.4.2 Umsetzung von Palladazyklen mit Arylhalogeniden



Schema 8.6: Umsetzung des Palladazyklus **81a** mit Iodtoluol **74b.**

Nach der erfolgreichen Darstellung wurde der Palladazyklus **81a** mit Iodtoluol **74b** umgesetzt (Schema 8.6). Übereinstimmend zu den katalytischen Reaktionen ist im Massenspektrum das Signal bei 346 *m/z* beobachtbar, die Peaks bei 436, 526 und 616 *m/z* wurden hingegen nicht detektiert (Vergleich Abschnitt 8.3.2). Mit Hilfe der Säulenchromatographie und anschließender präparativen Dünnschichtchromatographie konnten einige Milligramm der unbekannten Spezies **78** isoliert werden. Das ^{1}H-NMR Spektrum weist im Tieffeld des aromatischen Bereichs stark entschirmte Kerne auf (Abbildung 8.5). Mit Hilfe der ^{1}H-COSY Spektroskopie konnten die Signale der Spezies **78** von Verunreinigungen, welche zwischen 1-4 ppm auftreten, unterschieden werden.

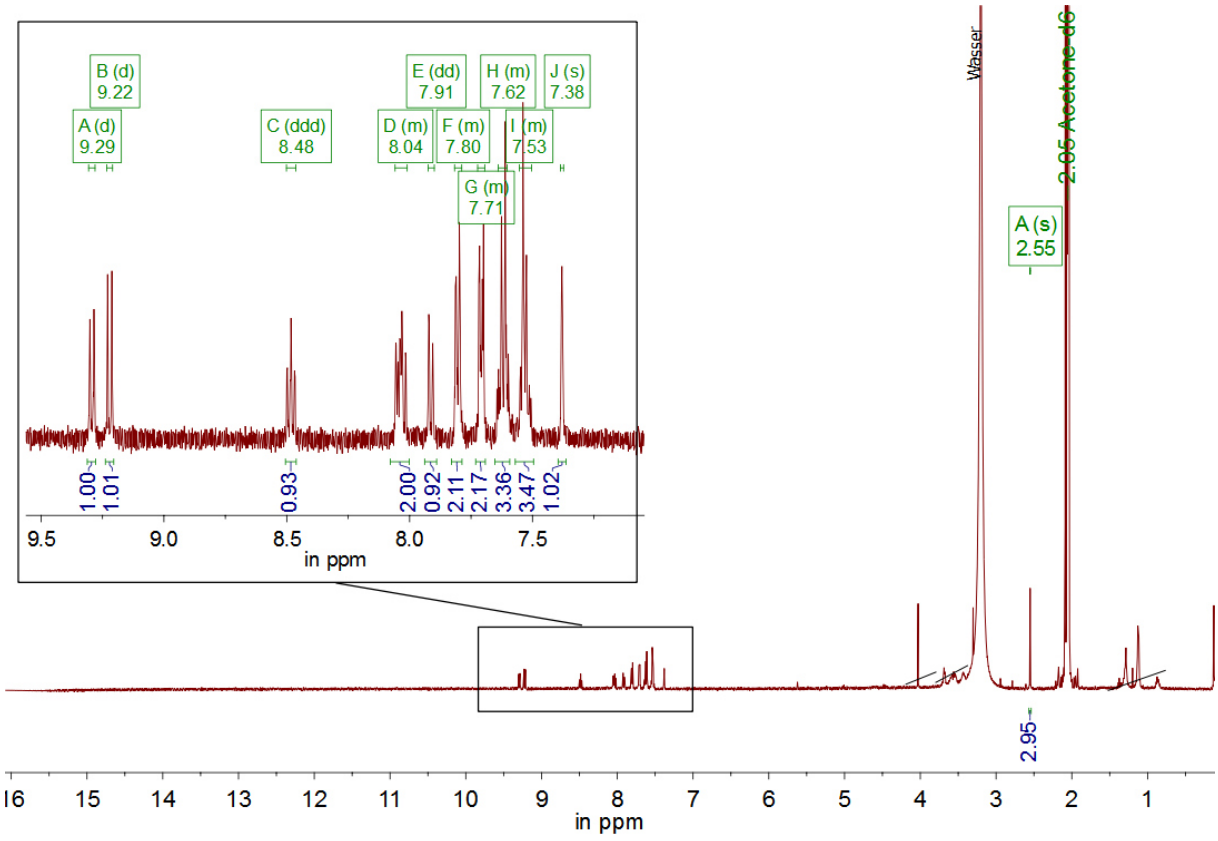


Abbildung 8.5: ^{1}H-NMR Spektrum in Aceton-d_6 der unbekannten Spezies mit *m/z* = 346.208; Die Signale von Verunreinigungen zwischen 1-4 ppm wurden zur Kennzeichnung durchgestrichen.

Infolge einer intramolekularen C-H Aktivierung kann die Ausbildung des arylierten Phenathridins **82a** sowie des Fluorenderivats **82b** in Betracht gezogen werden. Des Weiteren ist eine Ausbildung von kationischen Heterozyklen wie **82c** und **82d** durch Umlagerungen, wie zum Beispiel in Anlehnung an säurekatalysierten Beckmann Reaktionen von *o*-Arylbenzophenon Oximen möglich (Abbildung 8.6).[221] Die dargestellten Strukturen **82** sind Literatur unbekannt.

Strukturvorschläge für das Arylierungsprodukt **78** mit *m/z* 346.208

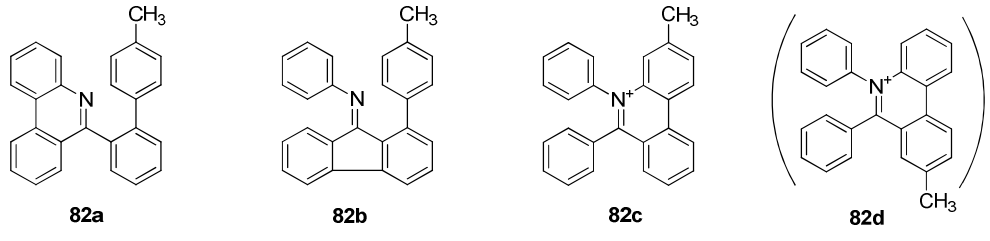
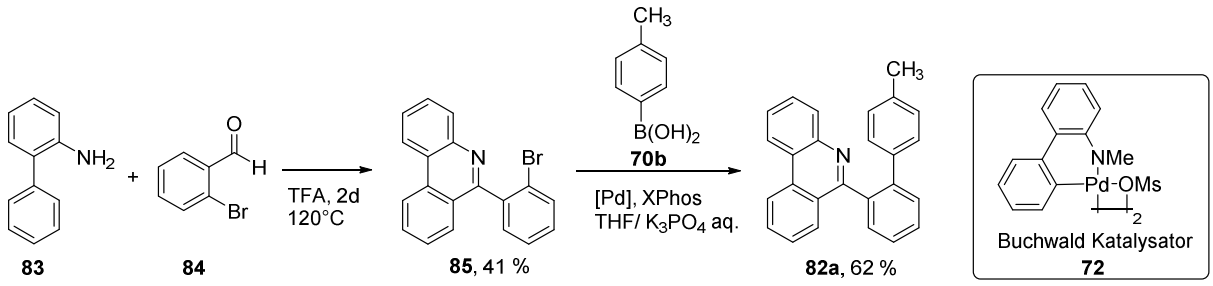


Abbildung 8.6: Strukturvorschläge für die unbekannte Spezies **78** mit *m/z* = 346.208.

Im Allgemeinen ist das Strukturmotiv der Phenanthridine Hydrolyse stabil. Zur Überprüfung ob **82a** dem isolierten Kupplungsprodukt **78** entspricht, wurde das Phenanthridinderivat **82a** ausgehend von 2-Aminobiphenyl **83** in einer zweistufigen Synthese dargestellt (Schema 8.7). Dafür wurde 2-Aminobiphenyl **83** zunächst mit 2-Bromobenzaldehyd (**84**) nach einer von Youn und Bihn entwickelten Methode zum bromsubstituierten Phenanthridin **85** umgesetzt.[222] Anschließend wurde **82a** über eine Suzuki-Miyaura Kupplung dargestellt (Schema 8.7).



Schema 8.7: Durchgeführte Syntheseroute zur Darstellung von **82a**.

Doch konnte ein Vergleich der ^{1}H-NMR Spektren zeigen, dass das Phenanthridinderivat **82a** nicht dem gebildeten Produkt **78** entspricht (Abbildung 8.7).

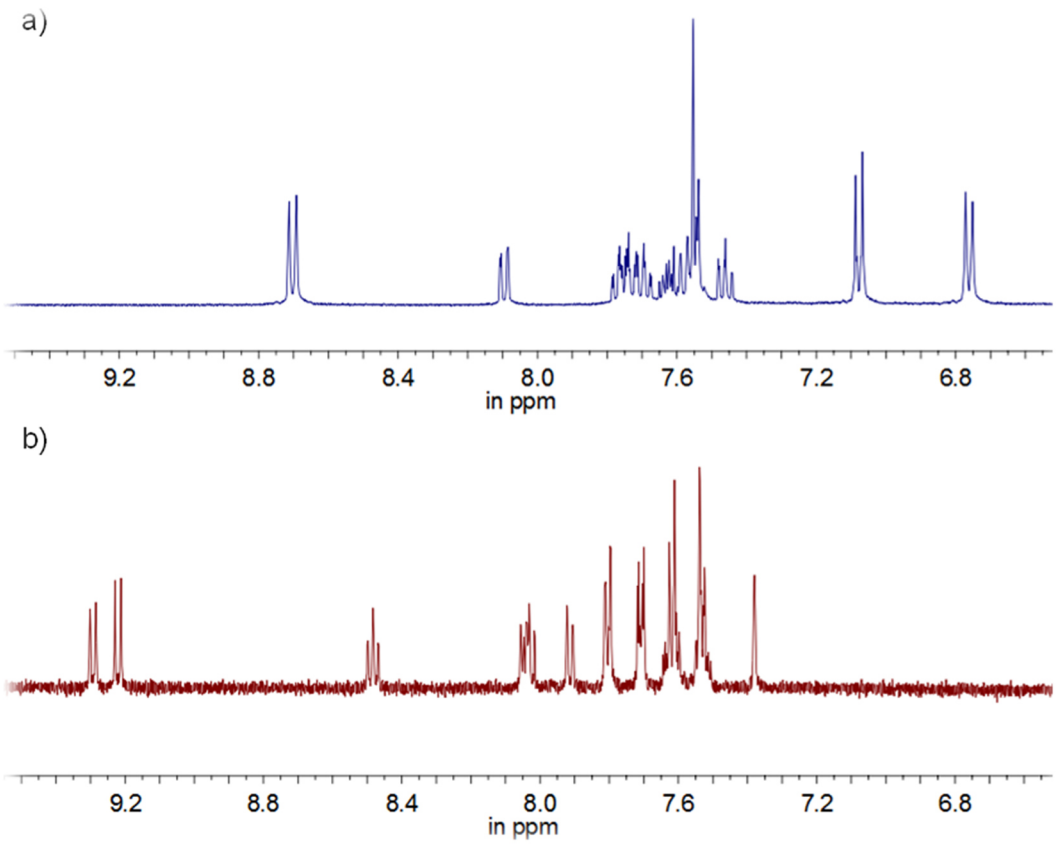
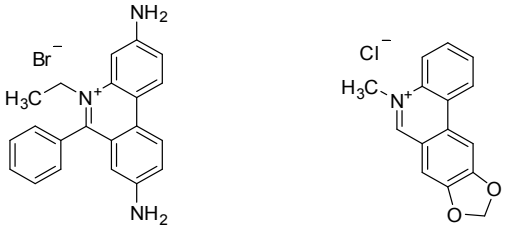


Abbildung 8.7: Ausschnitte der ^{1}H-NMR Spektren von a) **82a** in Acetone-d_6 und b) **78** in Acetone-d_6.

Da das Fluorenderivat **82b** Hydrolyse instabil ist,[223] ist dessen Ausbildung in TFA eher unwahrscheinlich. Die kationischen Spezies **82c** und **82d** sollten hydrolysestabil sein. Deren kationische Stickstoffgerüst ist unter anderem in dem Phenantridinium-Chromphor Ethidiumbromid (**86**) sowie im Naturstoff Bicolorin (**87**) anzutreffen (Abbildung 8.8).[224,225] Während Ethidiumbromid (**86**) und Bicolorin (**87**) farbige Verbindungen darstellen, wurde **78** als weißer Feststoff isoliert.[224,226] Kristallisationsansätze zur Strukturaufklärung von **78** mittels Röntgenstrukturanalyse waren nicht erfolgreich. Die Struktur der Spezies **78** konnte nicht gelöst werden.



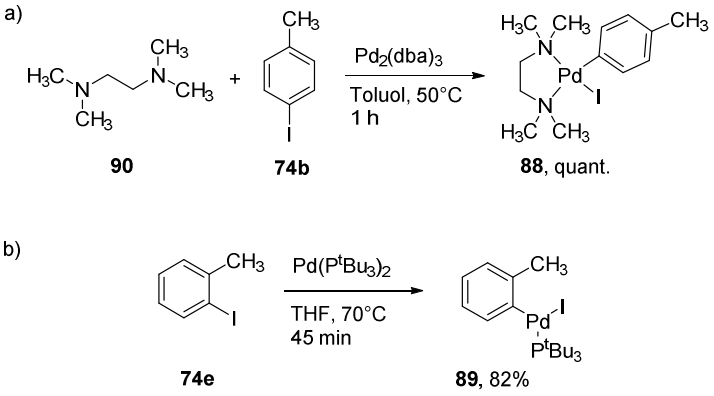
Ethidiumbromid (**86**)
(roter Feststoff)

Bicolorin (**87**)
(gelber Feststoff)

Abbildung 8.8: Struktur von Ethidiumbromid (**86**) und Bicolorin (**87**).

8.4.3 Synthese von Tolyl-Pd-Komplexen

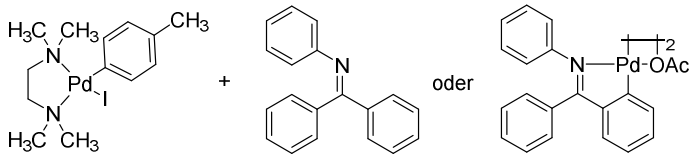
Untersuchungen zur Transmetallierung von Palladazyklen mit Toly-Pd-Komplexen setzt die Synthese von Tolyl-Pd-Komplexe voraus. Die Tolyl-Pd-Komplexe **88** und **89** sind literaturbekannt und konnten gemäß Vorschriften in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden (Schema 8.8).[227,228]



Schema 8.8: Synthese von [PdI(*para*-Tolyl)(TMEDA)] (**88**) und [PdI(*ortho*-Tolyl)(P^tBu_3)] (**89**).

8.4.4 Umsetzung von Palladazyklen mit Tolyl-Pd-Komplexen

Nach der erfolgreichen Synthese wurde der Tolyl-Pd-Komplex **88** mit dem Palladazyklus **81a** sowie mit dem Ketimine **76a** in Toluol bei 100°C umgesetzt. Mit und ohne Additiv wurde in den Experimenten nur die Bildung des Homokupplungsproduktes **75b** sowie das Ketimin **76a** als Edukt oder Zersetzungsprodukt von **81a** detektiert (Tabelle 8.4, Eintrag 1 und 2).

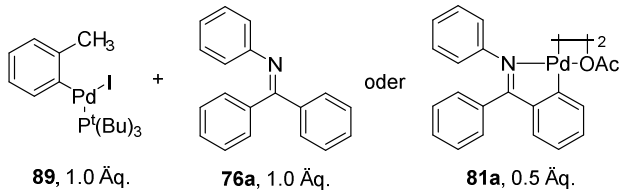


Eintrag	Temperatur [°C]	Additiv[a]	Ergebniss[b]	
			76a	**81a**
1	100	-	-	**75b**, **76a**
2	100	AgOAc	-	**75b**, **76a**

Tabelle 8.4: Transmetallierungsreaktionen mit Tolyl-Pd-Komplex **88**; Lösungsmittel: Toluol-d_8; [a] 1.1 Äq; [b] detektiert im GC-MS und ^{1}H-NMR Spektroskopie.

Weiterhin wurde die Umsetzung des Ketimines **76a** und des Palladazyklus **81a** mit [PdI(*ortho*-Tolyl)(P^tBu_3)] (**89**) untersucht. Als Additive wurde AgOAc und $AgOCOCF_3$

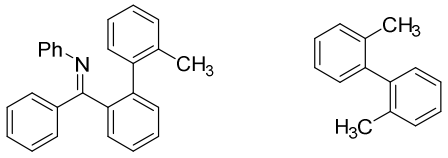
verwendet. Ohne Additiv als auch mit AgOAc konnte keine Produktbildung beobachtet werden (Tabelle 8.5, Eintrag 1 und 2). Die Umsetzung des Toly-Pd-Komplexes **89** mit **81a** unter Zusatz von $AgOCOCF_3$ als Additiv erzielte auch keinen Umsatz. Hingegen konnte das Kupplungsprodukt **80c** im ^{1}H-NMR Spektrum sowie massenspektrometrisch durch eine Reaktion von **89** mit **76a** unter Zusatz von $AgOCOCF_3$ detektiert werden.



89, 1.0 Äq. **76a**, 1.0 Äq. **81a**, 0.5 Äq.

Eintrag	Temperatur [°C]	Additiv[a]	Ergebniss[b]	
			76a	**81a**
1	100	-	-	**75d**, **76a**
2	100	AgOAc	-	**75d**, **76a**
3	100	$AgOCOCF_3$	**80c**	**75d**, **76a**

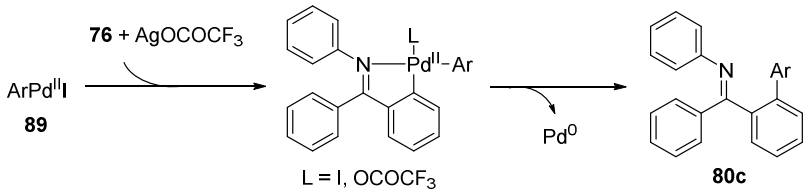
Arylierungsprodukt Homokupplungsprodukt



80c **75d**

Tabelle 8.5: Transmetallierungsreaktionen mit Toly-Pd-Komplex **89**; Lösungsmittel: Toluol-d_8; [a] 1.1 Äq; [b] detektiert im GC-MS und ^{1}H-NMR Spektroskopie.

Die Ergebnisse lassen auf einen Reaktionsmechanismus schließen, welcher eine Koordination von **76a** an den Tolyl-Pd-Komplex **89** beinhaltet und nach reduktiver Eliminierung das Produkt freisetzt (Schema 8.9). Ein Reaktionsmechanismus über Transmetallierung ist unter diesen Reaktionbedingungen eher unwahrscheinlich, da die Reaktion von **81a** mit **89** keinen Umsatz zum Kupplungsprodukt erzielte.

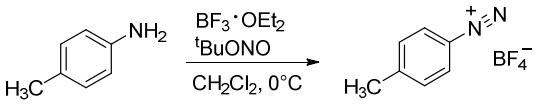


Schema 8.9: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus.

Während der Reaktion kann $AgOCOCF_3$ als Halogenidfänger das Iodid abstrahieren und einen Ligandenaustausch bewirken. Da die Testreaktionen keine katalytischen Reaktionen darstellen, ist eine von Daugulis postulierte Regenerierung des Katalysators durch das Silbersalz nicht erforderlich.[212][190]

8.4.5 Reaktion von Palladazyklen mit weiteren Kupplungspartnern

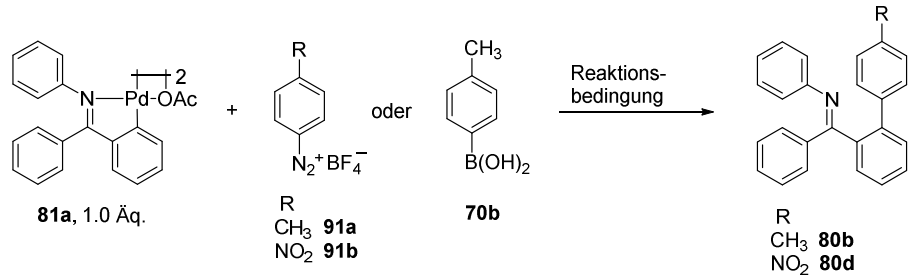
Weiterhin sollten Umsetzungen des Palladazyklus **81a** mit Aryldiazoniunmsalzen und Arylboronsäuren untersucht werden. Hierfür wurde 4-Methylbenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**91a**) durch eine Diazotierung von **77b** dargestellt (Schema 8.10).



77b **91a**, 77%

Schema 8.10: Synthese von 4-Methylbenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**91a**).

In Anlehnung an Reaktionsbedingungen von Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen mit Aryldiazoniumsalzen wurde der Palladazyklus **81a** in MeOH bei 60°C und in Dioxan bei r.t. mit 4-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**91b**) versetzt.[229] Beide Ansätze führten nicht zum Kupplungsprodukt **80d** (Tabelle 8.6, Eintrag 1 und 2). Die Reaktionsansätze in Lösungsmittelgemischen aus THF und Wasser (Tabelle 8.6, Eintrag 3) sowie aus THF und wässriger K_3PO_4 (Tabelle 8.6, Eintrag 4 und 5) wiesen die Bildung des Kupplungsproduktes **80b** auf. Das Produkt **80b** konnte in einer geringen Ausbeute von 7% isoliert werden. Transmetallierungsreaktionen mit Toluolboronsäure **70b** erzielten Ausbeuten bis zu 40%. Während eine Umsetzung von amorphem Pulver des Palladazyklus **81a** mit **70b** in 24% Ausbeute resultierte (Tabelle 8.6, Eintrag 6), erzielte die Umsetzung von Kristallen des Palladazyklus **81a** eine Ausbeute von 40% (Tabelle 8.6, Eintrag 7). Als Nebenprodukt wurde in beiden Ansätzen das Homokupplungsprodukt **75b** isoliert. Die unterschiedlichen Ausbeuten in Eintrag 6 und 7 lassen auf Verunreinigungen des amorphen Pulvers schließen. In beiden Ansätzen wurde das Ketimin **76a** als mögliches Zerfallsprodukt von **81a** nur in Spuren detektiert. Deshalb lässt auch die Ausbeute von 40% auf Verunreinigungen des kristallinen Feststoffs vermuten. Obwohl durch Röntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse der Palladazyklus **81a** charakterisiert wurde, lassen die Ergebnisse auf Verunreinigungen des Palladazyklus, welche die Ausbeute beeinträchtigen, schließen. In den Kontrollexperimenten (Tabelle 8.6, Eintrag 8 und 9) wurde keine Produktbildung beobachtet.



Eintrag	Kupplungspartner	Reaktionsbedingung	Anmerkung	Ergebnis
1	**91b** (3.0 Äq.)	MeOH, 60°C, 1d	**81a** amorphes Pulver	Keine Reaktion
2	**91b** (3.0 Äq.)	Dioxan, r.t, 1d	**81a** amorphes Pulver	Keine Reaktion
3	**91b** (3.0 Äq.)	H_2O /THF (2:1), r.t., 1d	**81a** amorphes Pulver	**80d**[a]
4	**91b** (3.0 Äq.)	K_3PO_4 aq. (0.5 M)/THF (2:1), r.t., 1d	**81a** amorphes Pulver	**80d**[a]
5	**91a** (3.0 Äq.)	K_3PO_4 aq. (0.5 M)/THF (2:1), r.t., 1d	**81a** amorphes Pulver	**80b** (7%)
6	**70b** (3.0 Äq.)	K_3PO_4 aq. (0.5 M)/THF (2:1), r.t., 1d	**81a** amorphes Pulver	**80b** (24%)[b], **75b** (18%)[c]
7	**70b** (3.0 Äq.)	K_3PO_4 aq. (0.5 M)/THF (2:1), r.t., 1d	**81a** kristalliner Feststoff	**80b** (40%)[b], **75b** (29%)[c]
8[d]	**70b** (3.0 Äq.)	K_3PO_4 aq. (0.5 M)/THF (2:1), r.t., 1d	Kontrollexperiment	Keine Reaktion
9[d]	**91b** (3.0 Äq.)	K_3PO_4 aq. (0.5 M)/THF (2:1), r.t., 1d	Kontrollexperiment	Keine Reaktion

Tabelle 8.6: Umsetzung von **81a** mit den Aryldiazoniunmsalzen **91a**, **91b** und Toluolboronsäure **70b**; [a] detektiert durch ESI-MS; [b] Isolierte Ausbeute bezogen auf **81a**; [c] isolierte Ausbeute bezogen auf **75b** ; [d] anstelle **81a** wurde das Ketimine **76a** verwendet.

9 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen & Ausblick

Untersuchungen zur Palladium-katalysierten Arylierung von Bezophenon mit Aryliodiden in TFA und mit Ag_2O als Additiv gemäß der Vorschrift von Cheng[1] ließen schlussfolgern, dass die Substratbreite des Arylhalogenids auf elektronenarme Aryliodide wie 4-Nitro-1-iodbenzol beschränkt ist. Während dieser Arbeit konnte das monoarylierte Kupplungsprodukt 4'-Nitro-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)methanon (**67d**) in einer Aubeute von 30% isoliert werden. In der Literatur hingegen wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen die Bildung des diarylierten Kupplungsprodukt **66d** in einer Ausbeute von 82% beschrieben. Arylierung von Benzophenon mit Iodbenzol, 4-Iodtoluol und 4-Iodanisol resultierten vorwiegend in der Ausbildung der entsprechenden Biphenyl-Homokupplungsprodukte **75**. Unter der Verwendung von Iodbenzol konnte die Bildung der arylierten Kupplungsprodukte **66a** und **67b** in Spuren beobachtet werden.

Für Untersuchungen zu Arylierungen unter Mitwirkung von stark koordinierenden Gruppen wurden die Ketimine *N*-(Diphenylmethylen)anilin (**76a**) und *N*-(Diphenylmethylen)-4-methylanilin (**76b**) sowie die abgeleiteten Palladazyklen **81a** und **81b** dargestellt. Deren transoide dimere Struktur wurde anhand von Kristallstrukturen bestimmt. Reaktionen von **76a** oder Palladazyklus **81a** mit *o*-Iodtoluol (**74b**) in TFA resultierten in der Bildung eines monoarylierten Kupplungsproduktes **78**, welches in geringen Mengen chromatographisch isoliert wurde. Im ^{1}H-NMR Spektrum wurden im Tieffeld des aromatischen Bereichs stark entschirmte Kerne beobachtet. Im Massenspektrum wurde eine neugebildete Spezies **78** mit einer Masse von *m/z* = 346.2084 verzeichnet, welche nicht dem monoaryliertem Produkt **80b** (M = 347.4516 g/mol bzw. *m/z* = 348.1752 ($[M+H]^+$) entspricht. Die Massendifferenz von 2 lässt auf eine zweifache C-H Aktivierung schließen. Strukturvorschläge der isolierten Spezies **78** wurden diskutiert, jedoch konnte die Struktur der gebildeten Spezies nicht geklärt werden. In zukünftigen Arbeiten sollte daher versucht werden die Struktur der gebildeten Spezies anhand von Röntgenstrukturanalyse aufzuklären.

Weiterhin wurden das Ketimin **76a** und der Palladazyklus **81a** mit den Tolyl-Pd-Komplexen [PdI(*p*-Tolyl)(TMEDA)] (**88**) und [PdI(*o*-Tolyl)(P^tBu_3)] (**89**) in Toluol bei 100°C umgesetzt. In den Testreaktionen von **88** mit und ohne AgOAc als Additiv konnte kein Umsatz zum Produkt beobachtet werden. In den Testreaktionen von **89** konnte ebenfalls mit und ohne AgOAc als Additiv kein Umsatz zum Produkt verzeichnet werden. Wiederum wurde die Bildung der Bipheny-Homokupplungsprodukte **75** beobachtet. Unter der Verwendung von $AgOCOCF_3$ als Additiv konnte das Kupplungsprodukt **80a** durch eine Reaktion von **89** mit dem Ketimin **76a** detektiert werden. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen erzielte eine Reaktion von **89**

mit dem Palladazyklus **81a** hingegen keinen Umsatz zum Kupplungsprodukt. Die Ergebnisse lassen auf einen Reaktionsmechanismus schließen, welcher eine Koordination von **76a** an den Palladiumkomplex **89** beinhaltet. Im Anschluss an diese Arbeit sollte in weiteren Experimenten die dargestellten Ketiminen und Palladazyklen mit Tolyl-Pd-Komplexen zur Reaktion gebracht werden. Hierbei sollte insbesondere die Funktion des Additivs untersucht werden. Auch sollten weitere Silbersalze als Additive getestet als auch die Ausbeute des Kupplungsproduktes der Reaktion von **89** mit **76a** bestimmt werden.

Ferner wurden Umsetzungen des Palladazyklus **81a** mit Arylboronsäuren und Aryldiazoniumsalzen untersucht. In einem Reaktionsgemisch aus THF und wäßrigem K_3PO_4 konnte bei r.t. das Kupplungsprodukt **80a** durch Reaktionen von **81a** mit Toluolboronsäure in Ausbeuten bis zu 40% isoliert werden. Kupplungsreaktionen mit 4-Methylbenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**91a**) erzielten Ausbeuten von 7%. Im Rohprodukt wurde das Ketimin **76a** als Zerfallsprodukt des eingesetzten Palladazyklus **81a** nur in Spuren detektiert. Weiterhin wurden das Kupplungsprodukt **80a** in unterschiedlichen Ausbeuten je nach Festkörperstruktur (armoph, kristallin) des Komplexes **81a** isoliert. Diese Beobachtungen lassen auf Verunreinigungen von **81a** schließen. Bei zukünftigen Arbeiten sollte daher die Reinheit der dargestellten Palladazyklen **81a** und **81b** überprüft werden. Während dieser Arbeit konnten die Strukturen der Palladazyklen durch Elementaranalysen und Kristallstrukturen charakterisiert werden. Eine Charakterisierung der Palladazyklen **81a** und **81b** durch ^{1}H- und ^{13}C-NMR Spektroskopie konnte nicht erfolgen. Hierbei wurde eine Vielzahl an Signale beobachtet, wahrscheinlich infolge von Konformationsänderungen zwischen der cisoiden und transoiden Konformation als auch durch Ausbildung von monomeren Spezies und einer Koordination von Lösungsmittelmolekülen. Eine mögliche Abhilfe zur Überprüfung der Reinheit kann eine Aufnahme von NMR Spektren bei tiefen Temperaturen verschaffen. Anschließend sollte die Umsetzung der Palladazyklen insbesondere mit Arylboronsäuren weiter untersucht werden. Da Arylboronsäure stabile Kupplungspartner darstellen, kann die Reaktionstempertaur erhöht werden. Aryldiazoniumsalze hingegen sind für gewöhnlich instabil und zersetzen sich bei höherer Temperatur.

10 Experimental Part

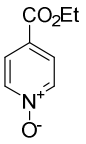
10.1 General aspects

Reactions under inert gas conditions were carried out under an argon atmosphere using dried schlenk-glassware. Glassware was dried prior use by heating under vacuum. Chemicals and solvents were purchased from commercial suppliers and used as received unless otherwise noted. Toluene was dried and distilled over sodium/benzophenone. Dry solvents were purchased from *Sigma Aldrich* and dried via *Solvent Purification System MB-SPS 800* from *MBraun*. Dry DMF were purchased from *Acros* (99.8% extra dry, over Molecular Sieves, *AcroSeal*®). $Pd_2dba_3 \cdot CHCl_3$ was prepared by Sina P. Zucker according to the literature,[230],[231] Buchwald catalyst was prepared by Andrea Sarrion Castello according to the literature.[217] Column chromatography was performed on *Merck Silica Gel 60* (230-400 mesh), on *Acros Aluminium Oxide, neutral, Brockmann I* (50-200 μm) or *Acros Aluminium Oxide, basic, Brockmann I* (50-200 μm). Thin-layer chromatography was performed on *Machery-Nagel TLC-sheets ALUGRAM® Xtra SIL*$_{254}$ or on *Machery-Nagel Polygram ALOXN/UV*$_{254}$. A deactivation of the SiO_2 occurs by flushing the column with hexane/NEt_3 (15 vol%) and pure hexane prior use. ^1H, ^{13}C and ^{19}F NMR spectra as well two dimensional spectra (COSY, HMQC, HMBC) were recorded at room temperature using a *Jeol ECX 400*, *Joel ECP 500*, *Bruker AVANCE III 500* and *Bruker AV 700*, unless otherwise noted. Data were processed with *MestReNova* from *MESTRELAB*. The chemical shifts (δ) are reported in parts per million (ppm), coupling constants (*J*) in Hertz (Hz). The spectra are referenced against internal solvent according to the literature.[232] (^{19}F = frequency calibrated log with 1 deviation.) Data are reported as follows: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet and m = multiplet. High resolution ESI-MS spectra were performed on an *Aiglent 6210 ESI-TOF*, *Aiglent Technologies*. The applied charge is reported as “positive mode” or “negative mode”. The spray charge was set to 4 kV and the data are reported in mass to charge (*m/z*). GC-MS was recorded on an *Agilent 5977E MSD* equipped with *7820A GC*. IR spectra were recorded on a *Nicolet Avatar 320 FT-IR* in the range of 4000-500 cm^{-1} with attenuated total reflectance (ATR) on a diamante optical window. The absorption bands (ν_{max}) are reported in wave numbers (cm^{-1}). The intensities of the absorption bands are given as follows: s = strong, m = medium, w = weak. Melting points were measured on *BÜCHI 510 melting point* and are uncorrected. UV-Vis spectra were recorded at r.t. on *Perkin Elmer Lambda 950 UV/Vis/NIR* spectrometer in the range of 200-2365 nm and a UV-Vis resolution of 0.05 nm.

Project 1

10.2 Synthesis of 2,2'-bipyridine derivatives

*4-(Ethoxycarbonyl)pyridine 1-oxide (**7a**)*



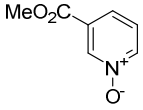
H_2O_2 (30% in water, 32.6 mL, 319.0 mmol, 1.2 eq.) was added dropwise to a solution of ethyl isonicotinate (**8a**) (40.2 g, 265.0 mmol, 1.0 eq.) in acetic acid (100%, 48.0 mL). The reaction mixture was heated to 70°C for 48 h. Acetic acid was removed partially under reduced pressure and $CHCl_2$ (150 mL) was added. The crude mixture was slowly basified by saturated Na_2CO_3 aq. and the layers were separated. The water layer was extracted with DCM (3x 150 mL). The combined organic layers were dried over $MgSO_4$, filtrated and concentrated. 39.8 g (238.4 mmol, 90%) of product **7a** were obtained as beige solid.

NMR data are in agreement with the reported values.[120]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.23 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H, ArH), 7.88 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, ArH), 4.39 (qd, *J* = 7.1, 0.8 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 1.39 ppm (td, *J* = 7.1, 0.8 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 163.38 (C=O), 139.49, 126.86, 126.45 (ArC), 62.03 (-O$\underline{C}$H$_2$CH$_3$), 14.26 ppm (-OCH$_2\underline{C}$H$_3$).

*3-(Methoxycarbonyl)pyridine 1-oxide (**7b**)*



H_2O_2 (30% in water, 41 mL, 525.0 mmol, 1.2 eq.) was added dropwise to a solution of methyl nicotinate (**8b**) (60.0 g, 437.5 mmol, 1.0 eq.) in acetic acid (100%, 72 mL). The reaction mixture was heated to 70°C for 72 h. Acetic acid was removed partially under reduced pressure and $CHCl_2$ (150 mL) was added. The crude mixture was slowly basified by saturated Na_2CO_3 aq. and the layers were separated. The water layer was extracted with DCM (3x 150 mL). The combined organic layers were dried over $MgSO_4$, filtrated and concentrated. 58.9 g (385.0 mmol, 88%) of product **7b** were obtained as beige solid.

NMR data are in agreement with the reported values.[120]

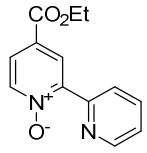
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.77 (s, *J* = 1.4 Hz, 1H, ArH), 8.33 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, ArH), 7.85 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.36 (dd, *J* = 7.9, 6.6 Hz, 1H, ArH), 3.95 ppm (s, 3H, -OCH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 163.30 (C=O), 142.58, 140.39, 130.02, 126.53, 125.94 (ArC), 53.20 ppm (-OCH_3).

General Procedure I: Synthesis of 2,2'-bipyridine *N*-oxides

The reaction was performed under argon atmosphere. Pyridine *N*-oxide (2.0 eq.), $Pd(OAc)_2$ (5 mol%) and K_3PO_4 (2.0 eq.) were weighed in a schlenk flask and transferred into a glove box. In a glove box P(^{t}Bu)$_3$ (6 mol%) dissolved in toluene and the halopyridine (1.0 eq.) was added. The reaction mixture was stirred for 15 min at r.t., then 24 h at 120°C. After cooling to r.t. the mixture was directly purified by column chromatography.

*4-(Ethoxycarbonyl)-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10a**)*



According to procedure I: 4-ethoxycarbonylpyridine *N*-oxide (**7a**) (6.0 g, 35.9 mmol, 2.0 eq.), 2-bromopyridine (**9a**) (2.8 g, 17.8 mmol, 1.0 eq.), K_3PO_4 (7.6 g, 35.9 mmol, 2.0 eq.), $Pd(OAc)_2$ (201.6 mg, 0.89 mmol, 5 mol%), P(^{t}Bu)$_3$ (218.5 mg, 1.1 mmol, 6 mol%), toluene (34 mL). Column chromatography (SiO_2, Ø = 8 cm, h = 33 cm, deactivated, acetone/hexane, 0-100 vol%, 10 vol% increments per 100 ml with 200 ml of 20 vol%, R_f = 0.31 for 40 vol% acetone) yielded 2.7 g (11.6 mmol, 65%) of product **10a** as colorless solid and 0.41 g (1.3 mmol, 14%, R_f = 0.46 for 40 vol% acetone) of product **11a** as light brown solid.

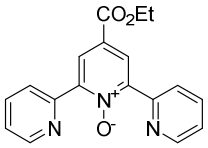
NMR data are in agreement with the reported values.[120]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.80-8.76 (m, 3H, ArH), 8.31 (dd, *J* = 6.8, 0.5 Hz, 1H, ArH), 7.87-7.80 (m, 2H, ArH), 7.37 (ddd, *J* = 7.6, 4.8, 1.2 Hz, 1H, ArH), 4.40 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 1.40 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 165.35 (C=O), 157.36, 155.48, 149.98, 149.42, 138.94, 137.08, 124.19, 122.91, 121.34, 120.43 (ArC), 61.89 (-O$\underline{C}$H$_2$CH$_3$), 14.35 ppm (-OCH$_2\underline{C}$H$_3$).

HRESI-MS (positive mode, 200 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{13}H_{13}N_2O_3$ $[M+H]^+$: 245.0926, found: 245.0946 (60); calc. for $C_{13}H_{12}N_2NaO_3$ $[M+Na]^+$: 267.0746, found: 267.0768 (100); calc. for $C_{13}H_{12}KN_2O_3$ $[M+K]^+$: 283.0485, found: 283.0505 (15).

*4'-(Ethoxycarbonyl)-[2,2':6',2''-terpyridine] 1'-oxide (**11a**)*



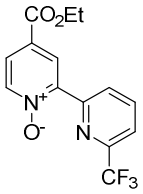
NMR data are in agreement with the reported values.[120]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.78 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, ArH), 8.64 (s, 2H, ArH), 8.59 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, ArH), 7.82 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.37 (dd, *J* = 7.6, 4,8 Hz, 2H, ArH), 4.42 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 1.41 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 163.92 (C=O), 149.97, 149.74, 148.65, 136.18, 127.72, 126.75, 125.60, 124.48 (ArC), 61.98 (-O$\underline{C}$H$_2$CH$_3$), 14.41 ppm (-OCH$_2\underline{C}$H$_3$).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{18}H_{16}N_3O_3$ $[M+H]^+$: 322.1147, found: 322.1142 (100).

*4-(Ethoxycarbonyl)-6'-(trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10b**)*



According to procedure I: 4-(ethoxycarbonyl)pyridine 1-oxide (**7a**) (1.0 g, 6.0 mmol, 2.0 eq.), 2-bromo-6-(trifluoromethyl)pyridine (**9b**) (678.0 mg, 3.0 mmol, 1.0 eq.), K_3PO_4 (1.3 g, 6.0 mmol, 2.0 eq.), $Pd(OAc)_2$ (33.7 mg, 0.15 mmol, 5.0 mol%), P(^{t}Bu)$_3$ (36.4 mg, 0.18 mmol, 6.0 mol%), toluene (6 mL). Purification by column chromatography (SiO_2, Ø = 2.5 cm, h = 24 cm, deactivated, R_f = 0.28 for 40 vol% acetone) yielded 549.0 mg (1.8 mmol, 59%) of product **10b** as white solid and 82.3 mg (0.18 mmol, 12%, R_f = 0.50 for 40 vol% acetone) of product **11b** as brown solid.

NMR data are in agreement with the reported values.[120]

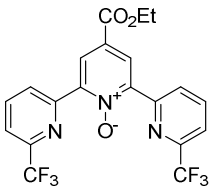
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.04 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, ArH), 8.80 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H, ArH), 8.33 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H, ArH), 8.03 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.90 (dd, *J* = 6.8, 2.6 Hz, 1H, ArH), 7.75 (dd, *J* = 7.8, 0.8 Hz, 1H, ArH), 4.43 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 1.42 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 163.56 (C=O), 149.43, 148.18 (q, J^{C-F} = 35.2 Hz), 146.21, 141.04, 138.06, 128.68, 127.82, 127.23, 125.75, 122.68 (ArC), 121.13 (q, J^{C-F} = 274 Hz, -CF_3), 62.15 (-O<u>C</u>$H_2$$CH_3$), 14.29 ppm (-$OCH_2$<u>C</u>$H_3$).

^{19}F-NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ −67.88 ppm (s, CF_3).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{14}H_{12}F_3N_2O_3$ $[M+H]^+$: 313.0800, found: 313.0800 (20); calc. for $C_{14}H_{11}F_3N_2NaO_3$ $[M+Na]^+$: 335.0619, found: 335.0633 (100).

*4'-(Ethoxycarbonyl)-6,6''-bis(trifluoromethyl)-[2,2':6',2''-terpyridine] 1'-oxide (**11b**)*



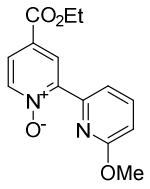
NMR data are in agreement with the reported values.[120]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.82 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, ArH), 8.72 (s, *J* = 1.2 Hz, 2H, ArH), 8.02 (td, *J* = 8.5, 0.6 Hz, 2H, ArH), 7.78 (dd, *J* = 7.9, 0.9 Hz, 2H, ArH), 4.47 (q, *J* = 7.7 Hz, 2H, -OC<u>H</u>$_2$$CH_3$), 1.44 ppm (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, -OCH_2C<u>H</u>$_3$).

^{19}F-NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ −67.83 ppm (s, CF_3).

HRESI-MS (positive mode, 200 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{20}H_{14}F_6N_3O_3$ $[M+H]^+$: 458.0939, found: 458.0976 (70); calc. for $C_{20}H_{13}F_6N_3NaO_3$ $[M+Na]^+$: 480.0759, found: 480.0786 (100); calc. for $C_{20}H_{13}F_6KN_3O_3$ $[M+K]^+$: 496.0498, found: 496.0545 (50).

*4-(Ethoxycarbonyl)-6'-methoxy-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10c**)*



According to procedure I: 4-(ethoxycarbonyl)pyridine 1-oxide (**7a**) (1.0 g, 6.0 mmol, 2.0 eq.), 2-bromo-6-methoxypyridine (**9c**) (566.8 mg, 3.0 mol, 1 eq.), K_3PO_4 (1.3 g, 6.0 mmol, 2.0 eq.), $Pd(OAc)_2$ (33.7 mg, 0.15 mmol, 5.0 mol%), $P(^tBu)_3$ (36.4 mg, 0.18 mmol, 6.0 mol%), toluene (6 mL). Column chromatography (SiO_2, Ø = 2.5 cm, h = 27 cm, deactivated, acetone/hexane, 0-100 vol%, 10 vol% increments per 100 ml with 200 ml of 20 vol%, R_f = 0.35 for 40 vol%

acetone) yielded 461.6 mg (1.7 mmol, 56%) of product **10c** as pale brown solid and 56.1 mg (0.15 mmol, 10%, R_f = 0.52 for 40 vol% acetone) of product **11c** as white solid.

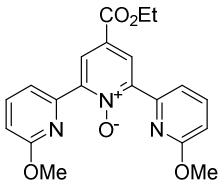
NMR data are in agreement with the reported values.[120]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.91 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H, ArH), 8.61 (dd, *J* = 7.5, 0.5 Hz, 1H, ArH), 8.30 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H, ArH), 7.79 (dd, *J* = 6.8, 2.6 Hz, 1H, ArH), 7.71 (dd, *J* = 8.2, 7.6 Hz, 1H, ArH), 6.84 (dd, *J* = 8.3, 0.6 Hz, 1H, ArH), 4.41 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 4.01 (s, 3H, -OCH$_3$), 1.40 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 163.92 (C=O), 163.38, 147.22, 145.40, 141.31, 139.32, 128.29, 126.76, 124.37, 118.54, 112.90 (ArC), 61.97 (-O$\underline{C}$H$_2$CH$_3$), 53.49 (-OCH$_3$) 14.30 (-OCH$_2$$\underline{C}H_3$).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{14}H_{15}N_2O_4$ $[M+H]^+$: 275.1037; found: 275.1084 (20); calc. for $C_{14}H_{14}N_2NaO_4$ $[M+Na]^+$: 297.0856, found: 297.0865 (100); calc. for $C_{14}H_{14}KN_2O_4$ $[M+K]^+$: 313.0604, found: 313.0596 (10).

*4'-(Ethoxycarbonyl)-6,6''-dimethoxy-[2,2':6',2''-terpyridine] 1'-oxide (**11c**)*

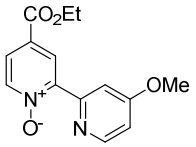


NMR data are in agreement with the reported values.[120]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.73 (s, 2H, ArH), 8.41 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, ArH), 7.71 (dd, *J* = 8.2, 7.6 Hz, 2H, ArH), 6.84 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, ArH), 4.48-4.40 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 4.02 (s, 6H, -OCH$_3$), 1.42 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{20}H_{20}N_3O_5$ $[M+H]^+$: 382.1403, found: 382.1454 (45); calc. for $C_{20}H_{19}N_3NaO_5$ $[M+Na]^+$: 404.1222, found: 404.1278 (100).

4-(Ethoxycarbonyl)-4'-methoxy-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (10d)



According to procedure I: 4-(ethoxycarbonyl)pyridine 1-oxide (**7a**) (1.0 g, 6.0 mmol, 2.0 eq.), 2-chloro-4-methoxypyridine (**9d**) (430.8 mg, 3.0 mol, 1.0 eq.), K_3PO_4 (1.3 g, 6.0 mmol, 2.0 eq.), $Pd(OAc)_2$ (33.7 mg, 0.15 mmol, 5.0 mol%), P(^{t}Bu)$_3$ (36.4 mg, 0.18 mmol, 6.0 mol%), toluene

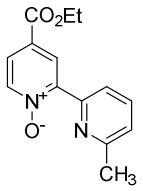
(6 mL). Column chromatography (SiO_2, Ø = 2.5 cm, h = 27 cm, deactivated, acetone/hexane, 0-100 vol%, 10 vol% increments per 100 ml with 200 ml of 20 vol%, R_f = 0.25 for 40 vol% acetone) yielded 419.0 mg (1.52 mmol, 51%) of product **10d** as white solid.

NMR data are in agreement with the reported values.[120]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.80 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H, ArH), 8.56 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, ArH), 8.45 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H, ArH), 8.30 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H, ArH), 7.85 (dd, *J* = 6.8, 2.6 Hz, 1H, ArH), 6.91 (dd, *J* = 5.7, 2.5 Hz, 1H, ArH), 4.41 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H,-OC<u>H</u>$_2$CH$_3$), 3.92 (s, *J* = 4.8 Hz, 3H, -OCH_3), 1.40 (t, *J* = 7.1 Hz, -OCH_2C<u>H</u>$_3$).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{14}H_{15}N_2O_4$ $[M+H]^+$: 275.1032, found: 275.1025 (30); calc. for $C_{14}H_{14}N_2NaO_4$ $[M+Na]^+$: 297.0851, found: 297.0854 (100); calc. for $C_{14}H_{14}KN_2O_4$ $[M+K]^+$: 313.0591, found: 313.0591 (20).

*4-(Ethoxycarbonyl)-6'-methyl-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10e**)*



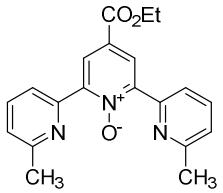
According to procedure I: 4-(ethoxycarbonyl)pyridine 1-oxide (**7a**) (1.0 g, 6.0 mmol, 2.0 eq.), 2-bromo-6-methylpyridine (**9e**) (512.9 mg, 3.0 mol, 1.0 eq.), K_3PO_4 (1.3 g, 6.0 mmol, 2.0 eq.), $Pd(OAc)_2$ (33.68 mg, 0.15 mmol, 5.0 mol%), $P(^tBu)_3$ (36.4 mg, 0.18 mmol, 6.0 mol%), toluene (6 mL). Purification by column chromatography (SiO_2, Ø = 2.5 cm, h = 27 cm, deactivated, acetone/hexane, 0-100 vol%, 10 vol% increments per 100 ml with 200 ml of 20 vol%, R_f = 0.28 for 40 vol% acetone) yielded 392.6 mg (1.5 mmol, 51%) of product **10e** as pale brown solid and 146.7 mg (0.42 mmol, 14%) of product **11e** as white solid.

NMR data are in agreement with the reported values.[120]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.72 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H, ArH), 8.53 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH), 8.29 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H, ArH), 7.82 (dd, *J* = 6.8, 2.6 Hz, 1H, ArH), 7.72 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, ArH), 7.23 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, ArH), 4.41 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H,-OC<u>H</u>$_2$CH$_3$), 2.64 (s, 3H, -CH_3), 1.41 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OCH_2C<u>H</u>$_3$).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 163.79 (C=O), 158.54, 148.22, 147.77, 140.87, 136.57, 128.43, 126.85, 124.78, 124.26, 122.32 (ArC), 61.88 (-O<u>C</u>H_2CH_3), 24.58 (-CH_3), 14.28 ppm (-OCH_2<u>C</u>H_3).

*4'-(Ethoxycarbonyl)-6,6''-dimethyl-[2,2':6',2''-terpyridine] 1'-oxide (**11e**)*

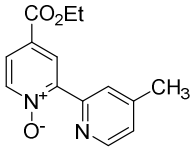


NMR data are in agreement with the reported values.[120]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.60 (s, 2H, ArH), 8.32 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, ArH), 7.70 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, ArH), 7.20 (d, *J* = 7.8, 2H, ArH), 4.42 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 2.66 (s, 6H, -CH$_3$), 1.41 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 163.92 (C=O), 158.49, 149.42, 148.75, 136.18, 127.29, 126.51, 123.88, 122.40 (ArC), 61.68 (-O$\underline{C}$H$_2$CH$_3$), 24.5 (-CH$_3$) 14.41 ppm (-OCH$_2\underline{C}$H$_3$).

*4-(Ethoxycarbonyl)-4'-methyl-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10f**)*



According to procedure I: 4-(ethoxycarbonyl)pyridine 1-oxide (**7a**) (1.0 g, 6.0 mmol, 2.0 eq.), 2-bromo-4-methylpyridine (**9f)** (512.9 mg, 3.0 mol, 1.0 eq.), K_3PO_4 (1.3 g, 6.0 mmol, 2.0 eq.), $Pd(OAc)_2$ (33.7 mg, 0.15 mmol, 5.0 mol%), P(^{t}Bu)$_3$ (36.4 mg, 0.18 mmol, 6.0 mol%), toluene (6 mL). Purification by column chromatography (SiO_2, Ø = 2.5 cm, h = 27 cm, deactivated, acetone/hexane, 0-100 vol%, 10 vol% increments per 100 ml with 200 ml of 20 vol%, R_f = 0.31 for 40 vol% acetone) yielded 386.9 mg (1.5 mmol, 50%) of product **10f** as light brown solid.

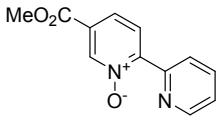
NMR data are in agreement with the reported values[120].

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.73 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H, ArH), 8.64-8.59 (m, 2H, ArH), 8.31 (dd, *J* = 6.8, 0.5 Hz, 1H, ArH), 7.85 (dd, *J* = 6.8, 2.6 Hz, 1H, ArH), 7.23-7.18 (m, 1H, ArH), 4.41 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 2.45 (s, 3H, -C$\underline{H}_3$), 1.41 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$CH$_3$).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 163.6 (C=O), 149.4, 148.2, 147.5, 140.6, 128.3, 126.5, 125.8, 125.3, 124.6* (ArC), 61.8 (-O$\underline{C}$H$_2$CH$_3$), 24.5 (-CH$_3$), 14.0 ppm (-OCH$_2\underline{C}$H$_3$).

*Signal corresponds to 2 Carbons.

*5-(Methoxycarbonyl)-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10g**)*



According to procedure I: 3-(methoxycarbonyl)pyridine 1-oxide (**7b**) (1.0 g, 6.5 mmol, 2.0 eq.), 2-bromopyridine (**9a**) (318.4 µL, 3.3 mmol, 1.0 eq.), K_3PO_4 (1.4 g, 6.5 mmol, 2.0 eq.), $Pd(OAc)_2$ (36.6 mg, 0.16 mmol, 5.0 mol%), $P(^tBu)_3$ (39.7 mg, 0.20 mmol, 6.0 mol%), toluene (7 mL). Purification by column chromatography (SiO_2, Ø = 2.5 cm, h = 27 cm, deactivated, acetone/hexane, 0-100 vol%, 10 vol% increments per 100 ml with 200 ml of 20 vol%, R_f = 0.18 for 40 vol% acetone) yielded 420.0 mg (1.8 mmol, 56%) of product **10g** as light yellow solid.

NMR data are in agreement with the reported values.[120]

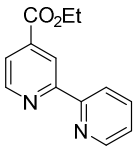
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.99 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 8.89 (dd, *J* = 1.6, 0.5 Hz, 1H, ArH), 8.74 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, ArH), 8.31 (dd, *J* = 8.4, 0.4 Hz, 1H, ArH), 7.89 (dd, *J* = 8.4, 1.6 Hz, 1H, ArH), 7.87-7.81 (m, 1H, ArH), 7.38 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.0 Hz, 1H, ArH), 3.98 ppm (s, 3H, -OCH_3).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 162.69 (C=O), 148.76, 147.93, 142.7, 141.15, 135.61, 127.66, 126.83, 124.91, 124.88, 124.09 (ArC), 52.20 ppm (-OCH_3).

General Procedure II: Reduction of 2,2'-bipyridine *N*-oxides to 2,2'-bipyridines

Bipyridine *N*-oxide (1 eq.) was dissolved in EtOH and Pd/C (5-10 mol%) was added. The mixture was degassed (vakuum/argon 3x) and under vakuum H_2 gas was added with a ballon. After full conversion (thin-layer chromatography control, 4-6 hours) the mixture was filtrated over celite and washed with EtOH. Concentration of solvent by reduced pressure yielded the corresponding bipyridine. If the conversion was not complete, the product was isolated by column chromatography.

*Ethyl [2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12a**)*



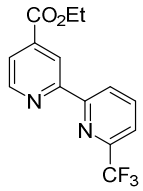
According to procedure II: 4-(ethoxycarbonyl)-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10a**) (1.5 g, 6.1 mmol, 1.0 eq.), Pd/C (10 wt%, 656.4 mg, 0.61 mmol, 10.0 mol%), EtOH (30 mL). 1.4 g (5.9 mmol, 97%) of product **12a** were obtained as light brown solid.

NMR data are in agreement with the reported values.[120]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.91 (s, *J* = 3.1 Hz, 1H, ArH), 8.80 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, ArH), 8.71 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH), 8.40 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.86 (dd, *J* = 5.0, 1.6 Hz, 1H, ArH), 7.82 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H, ArH), 7.33 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.1 Hz, 1H, ArH), 4.43 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 1.42 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 163.76 (C=O), 157.12, 155.31, 149.24, 138.72, 136.87, 124.01, 122.65, 121.09, 120.17(ArC), 61.99 (-O$\underline{C}$H$_2$CH$_3$), 14.20 ppm (-OCH$_2\underline{C}$H$_3$).

*Ethyl 6'-(trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12b**)*



According to procedure II: 4-(ethoxycarbonyl)-6'-(trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10b**) (540.0 mg, 1.7 mmol, 1.0 eq.), Pd/C (10 wt%, 92.5 mg, 0.86 mmol, 5.0 mol%), EtOH (50 mL). 509.0 mg (1.7 mmol, 99%) of product **12b** were obtained as light brown solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.99 (dd, *J* = 1.4, 0.8 Hz, 1H, ArH-3), 8.82 (dd, *J* = 5.0, 0.7 Hz, 1H, ArH-6), 8.64 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH-3'), 8.01 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH-4'), 7.91 (dd, *J* = 5.0, 1.6 Hz, 1H, ArH-5), 7.72 (dd, *J* = 7.7, 0.7 Hz, 1H, ArH-5'), 4.47 (q, *J* = 7.1 Hz, 1H, OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 1.44 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 165.20 (C=O), 155.94, 155.90 (ArC-2, ArC-2'), 150.04 (ArC-6), 147.96 (q, J^{C-F} = 34.8 Hz, ArC-6'), 139.20 (ArC-4), 138.46 (ArC-4'), 123.79 (ArC-3'), 123.61 (ArC-5), 121.58 (q, J^{C-F} = 274.3 Hz, CF_3), 120.93 (ArC-3), 120.62 (q, J^{C-F} = 2.7 Hz, ArC-5'), 62.05 (-O$\underline{C}$H$_2$CH$_3$), 14.31 ppm (-OCH$_2\underline{C}$H$_3$).

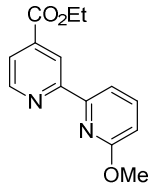
^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ −67.82 ppm (s, CF_3).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{14}H_{12}F_3N_2O_2$ $[M+H]^+$: 297.0851; found: 297.0870 (75); calc. for $C_{14}H_{11}F_3N_2NaO_2$ $[M+Na]^+$: 319.0670, found: 319.0690 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1723 (m) ν(C=O), 1590 (w), 1559 (w), 1463 (w), 1427 (w), 1404 (m) ν(C=C), 1338 (m), 1264 (m), 1179 (m), 1111 (s), 1066 (m) ν(CF_3), 1020 (m), 993 (m), 824 (m), 762 (m), 746 (m), 674 (m) δ(CH_{Ar}).

Melting point: 72°C.

*Ethyl 6'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12c**)*



According to procedure II: 4-(ethoxycarbonyl)-6'-methoxy-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10c**) (461.0 mg, 1.7 mmol, 1.0 eq.), Pd/C (10 wt%, 179.8 mg, 0.17 mmol, 10.0 mol%), EtOH (20 mL). 381.4 mg (1.48 mmol, 88%) of product **12c** were obtained as light yellow solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.92 (s, 1H, ArH-3), 8.82-8.79 (m, 1H, ArH-6), 8.04 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, ArH-3'), 7.84 (dd, *J* = 5.0, 1.6 Hz, 1H, ArH-5), 7.75-7.71 (m, 1H, ArH-4'), 6.83 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, ArH-5'), 4.47 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 4.10 (s, 3H, -OCH$_3$), 1.46 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

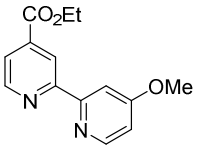
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 165.56 (C=O), 163.80 (ArC-6'), 157.41, 152.85 (ArC-2, ArC-2'), 149.92 (ArC-6), 139.57 (ArC-4'), 138.78 (ArC-4), 122.60 (ArC-5), 120.44 (ArC-3), 114.11 (ArC-3'), 111.70 (ArC-5'), 61.90 (-O$\underline{C}$H$_2$CH$_3$), 53.48 (-OCH$_3$), 14.35 ppm (-OCH$_2\underline{C}$H$_3$).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{14}H_{15}N_2O_3$ $[M+H]^+$: 259.1083, found: 259.1051 (65); calc. for $C_{14}H_{14}N_2NaO_3$ $[M+Na]^+$: 281.0902, found: 281.0895 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 2975 (w), 2945 (w) ν(-CH$_3$), 1727 (s) ν(C=O), 1588 (m), 1577 (s), 1471 (s), 1393 (s) ν(C=C), 1289 (s), 1267 (s), 1234 (s) ν(-OCH$_3$), 1132 (s), 1099 (m), 1025 (s), 989 (m), 919 (w), 876 (w), 803 (s), 763 (s), 747 (s), 686 (m) δ(CH$_{Ar}$).

Melting point: 85°C.

*Ethyl 4'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12d**)*



According to procedure II: 4-(ethoxycarbonyl)-4'-methoxy-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10d**) (419.0 mg, 1.5 mmol, 1.0 eq.), Pd/C (10 wt%, 163.0 mg, 0.15 mmol, 10.0 mol%), EtOH (20 mL). 321.3 mg (1.3 mmol, 87%) of product **12d** were obtained as beige solid

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.92 (dd, *J* = 1.4, 0.8 Hz, 1H, ArH-3), 8.80 (dd, *J* = 4.9, 0.7 Hz, 1H, ArH-6), 8.52 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, ArH-6'), 7.99 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H, ArH-3'), 7.86 (dd, *J* = 5.0,

1.6 Hz, 1H, ArH-5), 6.87 (dd, *J* = 5.7, 2.6 Hz, 1H, ArH-5'), 4.44 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -OC<u>H</u>$_2$CH$_3$), 3.95 (s, 3H, -OCH$_3$), 1.43 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$C<u>H</u>$_3$).

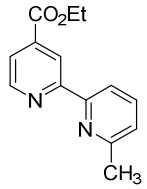
^{13}C-NMR (126 MHz, CDCl$_3$) δ 166.95, 165.40 (C=O, ArC), 157.43, 157.29, 150.55, 149.89, 139.06, 123.09, 120.72, 111.24, 106.60 (ArC), 61.92 (-O<u>C</u>H$_2$CH$_3$), 55.47 (-OCH$_3$), 14.41 ppm (-OCH$_2$<u>C</u>H$_3$).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{14}H_{15}N_2O_3$ $[M+H]^+$: 259.1083, found: 259.1097 (100); calc. for $C_{14}H_{14}N_2NaO_3$ $[M+Na]^+$: 281.0902, found: 281.0961 (10).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 2928 (w) ν(-OMe), 1719 (s) ν(C=O), 1588 (s), 1558 (s), 1490 (m), 1461 (m), 1449 (m), 1425 (m) ν(C=C), 1364 (m), 1304 (s), 1236 (m), 1204 (s), 1184 (m) ν(C-O), 1113 (m), 1096 (m), 1030 (m), 1010 (m), 919 (m), 862 (m), 828 (m), 770 (m), 747 (m) δ(CH_{Ar}).

Melting point: 65°C.

*Ethyl 6'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12e**)*



According to procedure II: 4-(ethoxycarbonyl)-6'-methyl-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10e**) (196.0 mg, 0.76 mmol, 1.0 eq.), Pd/C (10 wt%, 80.4 mg, 0.076 mmol, 10.0 mol%), EtOH (30 mL). 160.4 mg (0.66 mmol, 87%) of product **12e** were obtained as yellow oil.

^{1}H-NMR (500 MHz, CDCl$_3$) δ 8.94 (dd, *J* = 1.6, 0.9 Hz, 1H, ArH-3), 8.82 (dd, *J* = 5.0, 0.8 Hz, 1H, ArH-6), 8.16 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, ArH-3'), 7.83 (dd, *J* = 5.0, 1.6 Hz, 1H, ArH-5), 7.70 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, ArH-4'), 7.21 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, ArH-5'), 4.47 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -OC<u>H</u>$_2$CH$_3$), 2.67 (s, 3H, -CH$_3$), 1.45 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$C<u>H</u>$_3$).

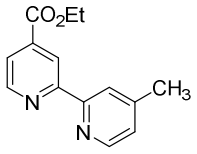
^{13}C-NMR (126 MHz, CDCl$_3$) δ 165.51 (C=O), 158.34 (ArC-6'), 157.78, 154.91 (ArC-2, ArC-2'), 149.98 (ArC-6), 138.87 (ArC-4), 137.26 (ArC-4'), 123.80 (ArC-5'), 122.67 (ArC-5), 120.59 (ArC-3), 118.40 (ArC-3'), 61.91 (-O<u>C</u>H$_2$CH$_3$), 24.75 (-CH$_3$), 14.39 ppm (-OCH$_2$<u>C</u>H$_3$) .

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{14}H_{15}N_2O_2$ $[M+H]^+$: 243.1134, found: 243.1201 (100); calc. for $C_{14}H_{14}N_2NaO_2$ $[M+Na]^+$: 265.0953, found: 265.0953 (20).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 2922 (w) ν(-CH_3), 1726 (s) ν(C=O), 1586 (m), 1557 (m), 1461 (m), 1400 (m), 1404 (m) ν(C=C), 1312 (m), 1258 (s), 1219 (m), 1121 (m), 1020 (m), 1066 (m), 1020 (m), 908 (w), 807 (m), 764 (s), 746 (m), 683 (m) δ(CH_{Ar}).

Melting point: 37°C.

*Ethyl 4'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12f**)*



According to procedure II: 4-(ethoxycarbonyl)-4'-methyl-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10f**) (386.9 mg, 1.5 mmol, 1.0 eq.), Pd/C (10 wt%, 160.4 mg, 0.15 mmol, 10.0 mol%), EtOH (5 mL). Flash column chromatography (SiO_2, hexane/acetone 7:3) yielded 330.0 mg (1.4 mmol, 90%) of product **12f** as brownish solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.93 (s, 1H, ArH-3), 8.82 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, ArH-6), 8.59 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, ArH-6'), 8.26 (s, 1H, ArH-3'), 7.88 (dd, *J* = 5.0, 1.6 Hz, 1H, ArH-5), 7.17 (dd, *J* = 4.9, 0.6 Hz, 1H, ArH-5'), 4.46 (q, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OC$\underline{H}_2$$CH_3$), 2.46 (s, 3H, -$CH_3$), 1.44 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 4H, -$OCH_2C\underline{H}_3$).

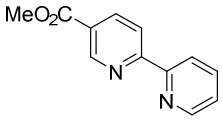
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 165.36 (C=O), 157.49, 155.23, 149.89, 149.22, 148.37, 138.96, 125.20, 122.87, 122.19, 120.59 (ArC), 61.89 (-O$\underline{C}H_2CH_3$), 21.29 (-CH_3), 14.36 ppm (-$OCH_2\underline{C}H_3$).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{14}H_{15}N_2O_2$ $[M+H]^+$: 243.1134, found: 243.1150 (100); calc. for $C_{14}H_{14}N_2NaO_2$ $[M+Na]^+$: 265.0953, found: 265.0967 (20).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1715 (s) ν(C=O), 1591 (m), 1557 (m), 1456 (m) ν(C=C), 1362 (m), 1296 (s), 1274 (m), 1257 (m), 1234 (s), 1185 (m), 1114 (m), 1093 (m), 1024 (s), 990 (m), 866 (m), 832 (m), 772 (s), 752 (s), 730 (m), 686 (s) δ(CH_{Ar}).

Melting point: 41°C.

*Methyl [2,2'-bipyridine]-5-carboxylate (**12g**)*



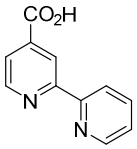
According to procedure II: 5-(methoxycarbonyl)-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10g**) (420.0 mg, 1.8 mmol, 1.0 eq.), Pd/C (10 wt%, 144.0 mg, 0.18 mmol, 10 mol%), EtOH (10 mL). 352.0 mg (1.7 mmol, 90%) of product **12g** were obtained as light brown solid.

NMR data are in agreement with the reported values.[136]

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.26 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, ArH), 8.70 (dd, *J* = 4.7, 1.7 Hz, 1H, ArH), 8.48 (m, 2H, ArH), 8.42-8.38 (m, 1H, ArH), 7.84 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H, ArH), 7.35 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.1 Hz, 1H, ArH), 3.97 ppm (s, 3H, -OCH_3).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 165.92 (C=O), 159.56, 155.16, 150.60, 149.47, 138.13, 137.17, 125.72, 124.59, 121.97, 120.61 (ArC), 52.50 ppm (-OCH_3).

*[2,2'-Bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**)*



NaOH aq. (1 M, 8.0 mL) was added to a solution of ethyl [2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12a**) (600.0 mg, 2.6 mmol, 1.0 eq.) in EtOH (8 mL). The reaction mixture was stirred for 2 h before EtOH was removed in vacuum. The remaining aqueous solution was acidified to pH 4-5 by adding HCl aq. (1 M) dropwise. The formed precipitate was collected by filtration, washed with cold water and dried in high vacuum. 500.0 mg (2.5 mmol, 95%) of product **13a** were obtained as white solid without further purifications.

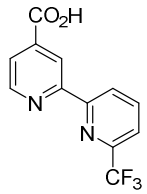
^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ 8.83 (1H, s, ArH), 8.81 (1H, d, *J* = 5.0 Hz, ArH), 8.7 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, ArH), 8.33 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, ArH), 7.95 (1H, td, *J* = 7.8, 1.6 Hz, ArH), 7.92 (1H, dd, *J* = 5.0, 1.5 Hz, ArH), 7.33 ppm (1H, dd, *J* = 7.74, 5.2 Hz, ArH).

^{13}C-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ 187.81 (C=O), 157.36, 155.00, 149.88, 148.97, 139.87, 137.60, 124.37, 123.06, 121.37, 120.43 ppm (ArC).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1699 (s) ν(C=O), 1592 (s), 1561 (s) ν(C=C), 1463 (s), 1384 (m), 1206 (m), 1249 (m), 1227 (m), 1162 (w), 1129 (w), 1070 (m), 1005 (s), 988 (m), 926 (m), 998 (m), 856 (m), 791 (m), 758 (s), 727 (m), 668 (m), 637 (m) δ(CH_{Ar}).

HRESI-MS (positive mode, 200 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{11}H_9N_2O_2^+$ $[M+H]^+$: 201.0666, found: 201.0663 (100); calc. for $C_{11}H_8N_2NaO_2^+$ $[M+Na]^+$: 223.0483, found: 223.0486 (23).

*6'-(Trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13b**)*



NaOH aq. (1 M, 5 mL) was added to a solution of ethyl 6'-(trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12b**) (101.0 mg, 0.24 mmol, 1.0 eq.) in EtOH (5 mL). The reaction mixture was stirred for 2 h before EtOH was removed in vacuum. The remaining aqueous solution was acidified to pH 4-5 by adding HCl aq. (1 M) dropwise. The formed precipitate was collected by filtration, washed with cold water and dried in high vacuum. 57.6 mg (0.21 mmol, 62%) of product **13b** were obtained as white solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, acetone-d_6) δ 9.02 (dd, *J* = 1.6, 0.9 Hz, 1H, ArH), 8.95 (dd, *J* = 4.9, 0.9 Hz, 1H, ArH), 8.79 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 8.30 (td, *J* = 8.0, 0.7 Hz, 1H, ArH), 8.02 (dd, *J* = 4.9, 1.6 Hz, 1H, ArH), 7.97 ppm (dd, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 1H, ArH).

^{13}C-NMR (101 MHz, acetone-d_6) δ 165.41 (C=O), 155.83, 155.57, 150.60, 147.31 (q, J^{C-F} = 34.4 Hz), 139.55, 139.37, 123.99, 123.92 (ArC), 121.87 (q, J^{C-F} = 273.5 Hz, CF_3), 121.05 (q, J^{C-F} = 2.8 Hz), 120.24 ppm (ArC).

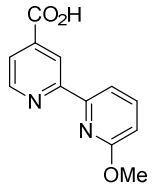
^{19}F-NMR (471 MHz, acetone-d_6) δ −68.39 ppm (s, CF_3).

HRESI-MS (positive mode, 150 V, MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{12}H_8F_3N_2O_2^+$ $[M+H]^+$: 269.0538, found: 269.0525 (100); calc. for $C_{12}H_7F_3N_2NaO_2^+$ $[M+Na]^+$: 291.0357, found: 291.0336 (55).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1735 (m) ν(COOH), 1595 (w), 1585 (m), 1473 (m), 1428 (m) ν(C=C), 1341 (s) ν(CF_3), 1197 (s), 1127 (s), 1114 (s), 1091 (s), 1010 (m), 986 (m), 935 (w), 821 (s), 766 (s), 737 (s), 670 (s) δ(CH_{Ar}).

Melting point: decomposes > 215°C.

*6'-Methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13c**)*



A solution of ethyl 6'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12c**) (41.0 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq.) in MeCN (10 mL) was mixed with NaOH aq. (1 M, 10 mL). The mixture was stirred for 2 h before MeCN was evaporated under reduced pressure. The remaining aqueous solution was acidified to pH 4-5 by adding HCl aq. (1 M) dropwise. The formed precipitate was filtrated off, washed with cold water and dried in vacuum. 36.8 mg (0.16 mmol, quant.) of product **13c** were obtained as white solid.

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 8.85 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, ArH), 8.77 (s, 1H, ArH), 8.03 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, ArH), 7.92-7.82 (m, 2H, ArH), 6.94 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, ArH), 3.99 ppm (s, 3H, -OCH_3).

^{13}C-NMR (126 MHz, DMSO-d_6) δ 166.65, 163.71 (C=O, ArC), 156.58, 152.58, 150.86, 140.72, 139.84, 123.40, 119.72, 114.27, 112.15 (ArC), 53.49 ppm (-OCH_3).

HRESI-MS (negative mode, 250 V, MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{12}H_9N_2O_3^-$ $[M–H]^-$: 229.0613, found: 229.0663 (100).

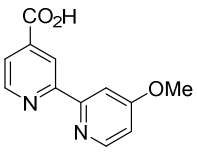
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1716 (m) ν(COOH), 1591 (m), 1556 (m), 1468 (m) ν(C=C), 1396 (m), 1275 (m), 1299 (s), 1265 (s), 1125 (s), 1035 (s) ν(C-O-Me), 1005 (m), 987 (m), 916 (m), 808 (s), 762 (s), δ(CH_{Ar}).

Elemental analysis for $C_{12}H_{10}N_2O_3$: calc.: C: 62.60%, H: 4.59%, N: 12.17%,

found: C: 62.61%, H: 4.90%, N: 12.16%.

Melting point: decomposes > 210°C.

*4'-Methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13d**)*



A solution of ethyl 4'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12d**) (107.4 mg, 0.41 mmol, 1.0 eq.) in EtOH (5 mL) was mixed with NaOH aq. (1 M, 5 mL). The reaction mixture was stirred

for 2 h before EtOH was removed under reduced pressure. The remaining aqueous solution was acidified to pH 4-5 by adding HCl aq. (1 M) dropwise and extracted with EE (20x 15 mL). The combined organic layers were dried over Na_2SO_4, evaporated under reduced pressure and dried in high vacuum. 67.7 mg (0.29 mmol, 72%) of product **13d** were obtained as white solid without further purifications.

^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O) δ 8.87 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, ArH), 8.57 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, ArH), 8.03 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, ArH), 7.97 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, ArH), 7.46 (dd, *J* = 6.9, 2.4 Hz, 1H, ArH), 4.13 ppm (s, 3H, -OCH_3).

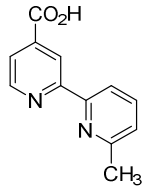
^{13}C-NMR (101 MHz, D_2O) δ 173.30, 168.14 (C=O, ArC), 151.24, 149.31, 147.64, 142.94, 141.23, 126.19, 121.98, 112.71, 110.46 (ArC), 58.03 ppm (-OCH_3).

HRESI-MS (negative mode, 250 V, MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{12}H_9N_2O_3^-$ $[M–H]^-$: 229.0618, found: 229.0679 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 2922 (m), 2856 (m) ν(CH), 1735 (s) ν(COOH), 1617 (s), 1598 (s), 1558 (m), 1468 (s), 1431 (s) ν(C=C), 1372 (m), 1301 (w), 1215 (s), 1037 (s), 1007 (s) ν(C-O-C), 861 (m), 818 (m), 769 (s), 749 (m), 677 (m) δ(CH_{Ar}).

Melting point decomposes > 220°C.

*6'-Methyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13e**)*



NaOH aq. (1 M, 4 mL) was added to a solution of ethyl 6'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12e**) (99.4 mg, 0.41 mmol, 1.0 eq.) in EtOH (4 mL). The reaction mixture was stirred for 2 h before EtOH was evaporated under reduced pressure. The remaining aqueous solution was acidified to pH 4-5 by adding HCl aq. (1 M) dropwise and extracted with EE (6x 15 mL). The combined organic layers were dried over Na_2SO_4, concentrated and dried in high vacuum. 59.4 mg (0.28 mmol, 68%) of product **13e** were obtained as white solid without further purifications.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 8.60-8.59 (m, 1H, ArH), 8.58 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH), 8.43 (dd, *J* = 6.8, 0.4 Hz, 1H, ArH), 7.86-7.82 (m, 2H, ArH), 7.40-7.38 (m, 1H, ArH), 2.58 ppm (s, *J* = 7.4 Hz, 3H, -CH_3).

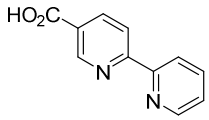
^{13}C-NMR (126 MHz, DMSO-d_6) δ 165.35 (C=O), 158.47, 148.24, 146.76, 141.74, 137.26, 127.92, 127.07, 125.73, 124.76, 122.31 (ArC), 24.65 ppm (-CH_3).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1702 (m) ν(COOH), 1615 (m), 1588 (m), 1570 (m) ν(C=C), 1467 (m), 1449 (m), 1283 (m), 1219 (s), 1181 (s), 1158 (s) ν(C-O), 910 (m), 834 (m), 783 (m), 769 (s), 736 (s), δ(CH_{Ar}).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{12}H_{11}N_2O_2^+$ $[M+H]^+$: 215.0821, found: 215.0853 (100).

Melting point: decomposes > 200°C.

*[2,2'-Bipyridine]-5-carboxylic acid (**13f**)*



NaOH aq. (2 M, 4 ml) was added to a solution of methyl [2,2'-bipyridine]-5-carboxylate (**12g**) (340.0 mg, 1.6 mmol, 1.0 eq.) in MeOH (4 ml). The reaction mixture was stirred for 2 h before MeOH was removed in vacuum. The remaining aqueous solution was acidified to pH 4-5 by adding HCl aq. (1 M). The aqueous solution was overlayed by hexane and stored over night at 5°C. The formed precipitate was collected by filtration, washed with cold water and dried in high vacuum. 204.2 mg (1.1 mmol, 64%) of product **13f** were obtained as white solid without further purifications.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ9.23 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H, ArH), 8.71 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, ArH), 8.47 (qd, *J* = 8.2, 3.3 Hz, 3H, ArH), 8.03 (td, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1H, ArH), 7.53 ppm (ddd, *J* = 7.3, 4.9, 0.7 Hz, 1H, ArH).

^{13}C-NMR (126 MHz, CD_3OD) δ166.50 (C=O), 158.27, 150.30, 148.71, 145.73, 138.41, 138.18, 126.84, 124.90, 122.09, 120.72 ppm (ArC).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{11}H_9N_2O_2^+$ $[M+H]^+$: 201.0666, found: 201.0679 (100); calc. for $C_{11}H_8N_2NaO_2^+$ $[M+Na]^+$: 223.0483, found: 223.0498 (75).

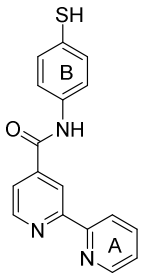
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3364 (w), 3299 (w), 3029 (w) ν(CH_{Ar}), 1708 (s) ν(C=O), 1645 (m), 1589 (m), 1557 (m) ν(C=C), 1495 (w), 1458 (m) δ(CH_2), 1376 (s), 1292 (s), 1265 (s), 1248 (s), 1144 (m), 1068 (m), 1009 (m), 869 (m), 821 (w), 756 (s), 743 (s) δ(CH_{Ar}).

Melting point: 208°C.

General Procedure III: Amide bond formation

The reaction was performed under argon atmosphere. Corresponding 2,2'-bipyridine carboxylic acid, HOBt, EDC and corresponding amine were weighed in a schlenk flask and dissolved in dry DMF. The mixture was stirred for 10 min at r.t. then NEt_3 was added via syringe. The mixture was further stirred at r.t. for 2 d. The solvent was evaporated and the residue was dissolved in EE and distilled water. The water phase was extracted with EE (2x). The combined organic layers were washed subsequently with citric acid (0.05 M), $NaHCO_3$ aq. (0.5 M) and NaCl aq. (saturated). The organic layer was dried over Na_2SO_4. Evaporation of the solvent gave the corresponding amide.

*N-(4-Mercaptophenyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**16**)*



According to procedure III: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**) (200.0 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq.), HOBt (148.6 mg, 1.1 mmol, 1.1 eq.), EDC (210.9 mg, 1.1 mmol, 1.1 eq.), 4-aminobenzenethiol (**14**) (112.5 mg, 0.90 mmol, 0.9 eq.), NEt_3 (277.0 µl, 2.0 mmol, 2.0 eq.), DMF (8 mL). 230.5 mg (0.75 mmol, 68%) of product **16** were obtained as yellow solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.95 (s, 1H, ArH-3), 8.83 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, ArH-6), 8.73 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H, ArH-A), 8.42 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH-A), 7.84 (td, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1H, ArH-A), 7.76 (dd, *J* = 5.0, 1.7 Hz, 1H, ArH-5), 7.35 (ddd, *J* = 7.4, 4.9, 1.0 Hz, 1H, ArH-A), 7.27 (dt, *J* = 3.4, 2.1 Hz, 2H, ArH-B), 6.77-6.72 (m, 2H, ArH-B).

^{13}C-NMR (700 MHz, Aceton-d_6) δ 191.1 (C=O), 157.5, 154.8, 150.61, 149.47, 144.27, 137.17, 136.20, 135.76, 124.58, 120.78, 120.14, 116.97, 114.75, 110.55 ppm (ArC).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{17}H_{14}N_3OS^+$ $[M+H]^+$: 308.0858, found: 308.0788 (12); calc. for $C_{17}H_{13}N_3NaOS^+$ $[M+Na]^+$: 330.0677, found: 330.0607 (100); calc. for $C_{34}H_{26}N_6NaO_2S_2^+$ $[2M+Na]^+$: 637.1348, found: 637.1350 (10).

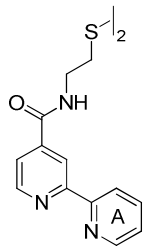
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3456 (m), 3377 (m), 3217 (w) ν(CH_{Ar}), 1674 (s) ν(C=O), 1624 (m), 1597 (s), 1533 (s), 1552 (m), 1496 (s), 1457 (m) ν(C=C), 1388 (m), 1288 (m), 1250 (w), 1173 (s), 1098 (w), 1066 (w), 991 (w), 955 (m), 935 (m), 824 (m), 793 (m), 774 (m), 744 (w), 696 (m), 685 (m), 658 (m) δ(CH_{Ar}).

Elemental analysis for $C_{17}H_{13}N_3OS$: calc.: C: 66.43%, H: 4.26%, N: 13.67%, S: 10.43%

found: C: 66.33%, H: 4.17%, N: 13.90%, S: 10.45%.

Melting point: decomposes at 125°C.

*N,N'-(Disulfanediylbis(ethane-2,1-diyl))bis(([2,2'-bipyridine]-4-carboxamide)) (**17a**)*



According to procedure III: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**) (50.0 mg, 0.25 mmol, 2.1 eq.), HOBt (33.8 mg, 0.25 mmol, 2.1 eq.), EDC (47.9 mg, 0.25 mmol, 2.1 eq.), cystamine dihydrochloride (**15**) (26.8 mg, 0.12 mmol, 1.0 eq.), NEt_3 (66.0 µL, 0.48 mmol, 4.0 eq.), DMF (3 mL). 40.0 mg (0.077 mmol, 64%) of product **17a** were obtained as white solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.74 (dd, *J* = 5.0, 0.8 Hz, 2H, ArH-6), 8.70 (d, *J* = 0.8 Hz, 2H, ArH-3), 8.60 (ddd, *J* = 4.8, 1.7, 0.9 Hz, 2H, ArH-A), 8.39 (dd, *J* = 8.0, 0.9 Hz, 2H, ArH-A), 7.82 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 2H, ArH-A), 7.76 (dd, *J* = 5.0, 1.7 Hz, 2H, ArH-A), 7.51 (t, *J* = 5.6 Hz, 2H, -CONH), 7.31 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.1 Hz, 2H, ArH-A), 3.86 (q, *J* = 6.3 Hz, 4H, (-NHC$\underline{H}_2$CH$_2$)$_2$), 3.05 ppm (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, (-NHCH$_2$C$\underline{H}_2$)$_2$).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 166.12 (C=O), 156.55, 155.18, 150.27, 148.91, 142.40, 137.52, 124.35, 121.98, 121.58, 117.80 (ArC), 39.63, 37.74 ppm (CH_2).

HRESI-MS (positive mode, 400 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{26}H_{25}N_6O_2S_2$ $[M+H]^+$: 517.1480, found: 517.1533 (100); calc. for $C_{26}H_{24}N_6NaO_2S_2$ $[M+Na]^+$: 539.1300, found: 539.1358 (85); calc. for $C_{26}H_{24}KN_6O_2S_2$ $[M+K]^+$: 555.1039, found: 555.1053 (10).

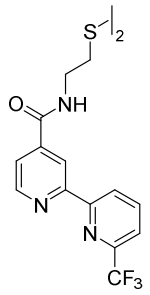
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3289 (m), 3059 (w) ν(CH_{Ar}), 2916 (s), 2848 (s) ν(CH_2), 1643 (s), 1584 (w), 1536 (s) ν(C=O) δ(N-H), 1463 (m), 1382 (m) δ(CH_3) δ(CH_2), 1315 (m), 1269 (m) ν(C=C), 1188 (m), 908 (m), 794 (s), 737 (s), 680 (m) δ(CH_{Ar}).

Elemental analysis for $C_{26}H_{24}N_6O_2S_2$: calc.: C: 60.44%, H: 4.68%, N: 16.27%, S: 12.41%

found: C: 60.70%, H: 5.03%, N: 15.97%, S: 12.71%.

Melting point: 162°C.

*N,N'-(Disulfanediylbis(ethane-2,1-diyl))bis(6'-(trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**17b**)*



According to procedure III: 6'-(trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13b**) (51.0 mg, 0.19 mmol, 2.1 eq.), HOBt (25.7 mg, 0.19 mmol, 2.1 eq.), EDC (36.4 mg, 0.19 mmol, 2.1 eq.), cystamine dihydrochloride (**15**) (20.3 mg, 0.09 mmol, 1.0 eq.), NEt_3 (49.0 µL, 0.36 mmol, 4.0 eq.), DMF (3 mL). 58.7 mg (0.090 mmol, quant.) of product **17b** were obtained as white solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 9.16 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H, -CONH), 8.86 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H, ArH-6), 8.68 (s, 2H, ArH-3), 8.65 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, ArH-3'), 8.26 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H, ArH-4'), 7.99 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, ArH-5'), 7.86 (dd, *J* = 5.0, 1.6 Hz, 2H, ArH-5'), 3.64 (dd, *J* = 12.8, 6.4 Hz, 4H, (-NHC$\underline{H}_2$CH$_2$)$_2$), 2.99 ppm (t, *J* = 6.9 Hz, 4H, (-NHCH$_2$C$\underline{H}_2$)$_2$).

^{13}C-{^{19}F}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 165.23 (C=O), 155.91, 155.03 (ArC-2, ArC-2'), 150.79 (ArC-6), 146.83 (ArC-6'), 143.42 (ArC-4), 140.50 (ArC-4'), 124.67 (ArC-3'), 122.67 (ArC-5), 122.07 (-CF_3), 121.69 (ArC-5'), 118.96 (ArC-3), 39.43, 37.34 ppm (-CH_2).

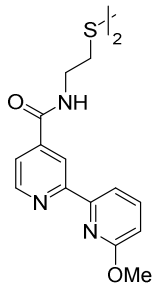
^{19}F-NMR (471 MHz, DMSO-d_6) δ –66.32 ppm (s, CF_3).

HRESI-MS (positive mode, 400 V, MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{28}H_{23}F_6N_6O_2S_2$ $[M+H]^+$: 653.1223, found: 653.1206 (22); calc. for $C_{28}H_{23}F_6N_6NaO_2S_2$ $[M+Na]^+$: 675.1043, found: 675.1025 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3336 (w) ν(C-H_{Ar}), 2962 (w) ν(CH_2), 1644 (w), 1543 (m) ν(C=O) δ(N-H), 1463 (w), 1410 (w), 1341 (m) δ(CH_3) δ(CH_2), 1257 (s), 1188 (m) ν(C=C), 1078 (s), 1014 (s) ν(CF_3), 793 (s), 757 (m), 674 (m) δ(CH_{Ar}).

Melting point: 179°C.

*N,N'-(Disulfanediylbis(ethane-2,1-diyl))bis(6'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide) (**17c**)*



According to procedure III: 6'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13c**) (57.6 mg, 0.25 mmol, 2.1 eq.), HOBt (33.8 mg, 0.25 mmol, 2.1 eq.), EDC (47.9 mg, 0.25 mmol, 2.1 eq.), cystamine dihydrochloride (**15**) (26.8 mg, 0.12 mmol, 1.0 eq.), NEt_3 (66.0 µL, 0.48 mmol, 4.0 eq.), DMF (3 mL). 55.0 mg (0.077 mmol, 80%) of product **17c** were obtained as beige solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.72 (dd, *J* = 5.0, 0.6 Hz, 2H, ArH-6), 8.68 (d, *J* = 0.9 Hz, 2H, ArH-3), 8.00 (dd, *J* = 7.4, 0.6 Hz, 2H, ArH-3'), 7.71 (dd, *J* = 8.1, 7.5 Hz, 2H, ArH-4'), 7.65 (dd, *J* = 5.0, 1.7 Hz, 2H, ArH-5), 7.35 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H, -CONH), 6.80 (dd, *J* = 8.2, 0.6 Hz, 2H, ArH-5'), 4.02 (s, 6H, $-OCH_3$), 3.88 (q, *J* = 6.3 Hz, 4H, $(-NHC\underline{H}_2CH_2)_2$), 3.07 ppm (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, $(-NHCH_2C\underline{H}_2)_2$)

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 166.42 (C=O), 163.75, 156.94, 152.47, 149.79, 142.48, 139.64, 120.97, 118.14, 114.29, 111.60 (ArC), 53.59 ($-OCH_3$), 39.53, 37.79 ppm ($-CH_2$).

HRESI-MS (positive mode, 400 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{28}H_{29}N_6O_4S_2$ $[M+H]^+$: 577.1692, found: 577.1683 (40); calc. for $C_{28}H_{28}N_6NaO_4S_2$ $[M+Na]^+$: 599.1511, found: 599.1502 (100); calc. for $C_{28}H_{28}KN_6O_4S_2$ $[M+K]^+$: 615.1251, found: 615.1201 (20).

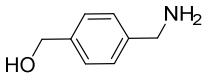
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3287 (m), 3056 (w) $\nu(CH_{Ar})$, 2917 (s), 2849 (m) $\nu(CH_2)$, 1646 (s), 1587 (m), 1575 (m), 1539 (s) ν(C=O) δ(N-H), 1465 (s), 1435 (m), 1393 (s) $\delta(CH_3)$ $\delta(CH_2)$, 1306 (s), ν(C=C), 1264 (s) ν(C-O), 1186 (w), 1024 (m), 913 (m), 809 (m), 732 (m), 680 (w) $\delta(CH_{Ar})$.

Elemental analysis for $C_{28}H_{28}N_6O_4S_2$: calc.: C: 58.32%, H: 4.89%, N: 14.57%, S: 11.12%;

found: C: 58.32%, H: 5.23%, N: 14.43%, S: 10.76%.

Melting point: 153°C.

*(4-(Aminomethyl)phenyl)methanol (**21**)*



Under argon atmosphere a suspension of $LiAlH_4$ (870.0 mg, 23.0 mmol, 6.0 eq.) in dry THF (15 mL) was added via syringe to a solution of 4-formylbenzonitrile (**19**) (500.0 mg, 3.8 mmol, 1.0 eq.) in dry THF (5 mL). The reaction mixture was refluxed for 5 h at 70°C. Under cooling in an ice bath the mixture was quenched with water (1 mL), NaOH aq. (1 M, 2 mL) and again with water (10 mL). The mixture was filtrated through celite and washed with EE, concentrated and dried in vacuum. 519.3 mg (3.8 mmol, 99%) of product **21** were obtained as white solid.

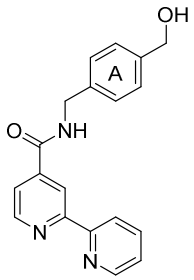
^{1}H-NMR (400 MHz, acetone-d_6) δ 7.25 (s, 4H, ArH), 4.54 (s, 2H, -CH_2), 4.38 ppm (s, 2H, -CH_2).

^{13}C-NMR (101 MHz, acetone-d_6) δ 140.58, 139.54, 127.57, 126.49 (ArC), 63.50, 54.56 ppm (-CH_2).

HRESI-MS (positive mode, 400 V, DCM/MeOH) *m/z*: calc. for $C_8H_{12}NO^+$ $[M+H]^+$: 138.0913, found: 138.0917 (100); calc. for $C_{16}H_{24}N_2O_2^+$ $[2M+H]^+$: 275.1754, found: 275.1747 (50).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3306 (m), 2853 (w) ν(CH_2), 1694 (s) δ(NH_2), 1599 (m), 1511 (m) ν(C=C), 1455 (m), 1418 (m), 1252 (m) ν(C-O), 1049 (s), 1016 (s), 804 (m), 757 (m) δ(CH_{Ar}).

*N-(4-(Hydroxymethyl)benzyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**20**)*



According to procedure III: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**) (398.1 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq.), HOBt (295.9 mg, 2.2 mmol, 1.1 eq.), EDC (419.8 mg, 2.2 mmol, 1.1 eq.), (4-(aminomethyl)phenyl)methanol (**21**) (272.8 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq.), NEt_3 (580.0 µL, 4.0 mmol, 2.0 eq.), DMF (20 mL). Column chromatography (SiO_2, Ø = 3.5 cm, h = 31 cm, $CHCl_3$ + MeOH 3 vol%, R_f = 0.55 for $CHCl_3$ + MeOH 10 vol%) yielded 487.1 mg (1.53 mmol, 77%) of product **20** as white solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ 8.78 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, ArH-6), 8.72 (s, 1H, ArH-3), 8.67 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, ArH-6'), 8.37 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH-3'), 7.94 (td, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1H, ArH-4'),

7.78 (dd, *J* = 5.0, 1.5 Hz, 1H, ArH-5), 7.45 (dd, *J* = 7.0, 5.2 Hz, 1H ArH-5'), 7.36 (td, *J* = 8.2, 6.1 Hz, 4H, ArH-A), 4.60 ppm (d_{pseudo}, *J* = 6.8 Hz, 4H, -NHC$\underline{H}_2$, -C$\underline{H}_2$OH).

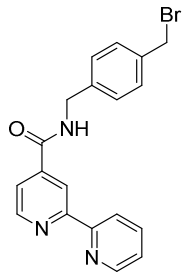
^{13}C-NMR (126 MHz, CD_3OD) δ 166.68 (C=O), 156.83, 155.22 (ArC-2, ArC-2'), 149.79 (ArC-6), 149.09 (ArC-6'), 143.21 (ArC-4), 140.58, 137.44 (ArC-A), 137.39 (ArC-4'), 127.44, 126.96 (ArC-A), 124.32 (ArC-5'), 121.33 (ArC-5), 121.30 (ArC-3'), 118.67 (ArC-3), 63.62, 43.15 ppm (-$NHCH_2$, -CH_2OH).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, MeOH): *m/z* (%): calc. for $C_{19}H_{18}N_3O_2^+$ $[M+H]^+$: 320.1399, found: 320.1406 (35); calc. for $C_{19}H_{17}N_3NaO_2^+$ $[M+Na]^+$: 342.1218, found: 342.1218 (100); calc. for $C_{19}H_{17}KN_3O_2^+$ $[M+K]^+$: 358.0958, found: 358.0958 (27).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3290 (m) ν(NH), 1645 (s) ν(C=O), 1549 (s), 1468 (m) ν(C=C), 1458 (w), 1391 (w), 1322 (w), 1018 (w), 794 (w), 754 (m) δ(CH_{Ar}).

Melting point: 138°C.

*N-(4-(Bromomethyl)benzyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**23**)*



The reaction was performed under argon atmosphere. *N*-(4-(hydroxymethyl)benzyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**20**) (100.0 mg, 0.31 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in dry THF (4 mL). CBr_4 (205.6 mg, 0.62 mmol, 2.0 eq.) and PPh_3 (204.6 mg, 0.8 mmol, 2.5 eq.) were added slowly at 0°C. The mixture was stirred at r.t. over night. The mixture was filtrated over a pad of celite and washed with DCM. The solvent was removed under reduced pressure. Column chromatography (SiO_2, 24 cm, Ø = 1.5cm, $CDCl_3$/MeOH 1-10 vol%; R_f = 0.5 for $CHCl_3$/MeOH 10 vol%) yielded 58.7 mg (0.15 mmol, 50%) of product **23** as white solid.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.82 (dd, *J* = 5.0, 0.8 Hz, 1H, ArH), 8.76 (s, 1H, ArH), 8.67 (ddd, *J* = 4.9, 1.8, 0.9 Hz, 1H, ArH), 8.49 (dt, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H, ArH), 7.93 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H, ArH), 7.84 (dd, *J* = 5.0, 1.7 Hz, 1H, ArH), 7.44-7.33 (m, 5H, ArH), 7.10 (s, 1H, -CONH), 4.66 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H, -CH_2), 4.48 ppm (s, 2H, -CH_2).

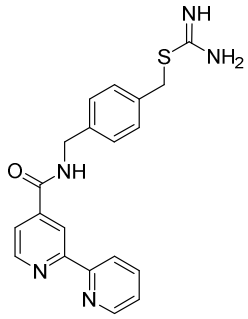
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 165.51 (C=O), 156.51, 155.10, 150.45, 148.89, 142.52, 138.14, 137.77, 137.49, 129.64, 128.67, 124.51, 122.24, 121.74, 117.54, (ArC), 43.98, 33.20 ppm (-CH_2).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH): *m/z* (%): calc. for $C_{19}H_{17}BrN_3O^+$ $[M+H]^+$: 382.0555, found: 382.0539 (80); calc. for $C_{19}H_{16}BrN_3NaO^+$ $[M+Na]^+$: 404.0374, found: 404.0359 (100); calc. for $C_{19}H_{16}BrKN_3O^+$ $[M+K]^+$: 420.0114, found: 420.0122 (25).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3249 (w) ν(NH), 3046 (w) ν(CH_{Ar}), 2917 (w), 2849 (w) ν(CH), 1668 (m), 1631 (m), 1628 ν(C=O), 1455 (m) ν(C=C), 1275 (m), 1173 (w), 1113 (w), 788 (s), 760 (s) δ(CH_{Ar}), 673 (m) ν(C-Br).

Melting point: 210°C.

*4-(([2,2'-Bipyridin]-4-carboxamido)methyl)benzyl carbamimidothioate (**24**)*



N-(4-(Bromomethyl)benzyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**23**) (122.0 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in DMSO (5 mL). Thiourea (29.2 mg, 0.38 mmol, 1.2 eq.) was added and the mixture was stirred over night at r.t.. Distilled water (50 mL) was added and the solvent was removed by lyophilization. 120.6 mg (0.40 mmol, quant.) of product **24** were obtained as yellow solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 9.56 (t, *J* = 5.9 Hz, 1H, ArH), 9.10 (d_{pseudo}, 3H, NH_x), 8.89-8.80 (m, 2H, ArH), 8.74 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H, ArH), 8.45 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH), 8.03 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, ArH), 7.90 (dd, *J* = 4.9, 1.1 Hz, 1H, ArH), 7.57-7.52 (m, 1H, ArH), 7.38 (dd, *J* = 21.2, 8.1 Hz, 4H, ArH), 4.52 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H, CH_2), 4.49 ppm (s, 2H, CH_2).

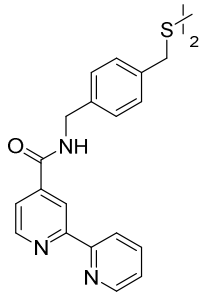
^{13}C-NMR (126 MHz, DMSO-d_6) δ 169.55 (C=NH), 165.22 (C=O), 156.08, 154.72, 150.62, 149.55, 143.18, 139.61, 138.68, 134.09, 129.60, 128.38, 125.38, 122.41, 121.56, 118.80 (ArC), 43.07, 34.57 ppm (-CH_2).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH): *m/z* (%): calc. for $C_{20}H_{20}N_5OS^+$ $[M+H]^+$: 378.1389, found: 378.1745 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1737 (s) ν(C=O), 1640 (m), 1624 (m) ν(C=C), 1455 (w), 1420 (w), 1365 (m), 1228 (s), 1215 (s), 1037 (m), 778 (m), 677 (m) δ(CH_{Ar}).

Melting point: 178°C.

*N,N'-(((Disulfandiylbis(methylen))bis(4,1-phenylen))bis(methylen))bis(([2,2'-bipyridin]-4-carboxamid)) (**25**)*



4-(([2,2'-Bipyridin]-4-carboxamido)methyl)benzylcarbamimidothioate (**24**) (50.0 mg, 0.13 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in NaOH aq. (1 M, 5 mL) at r.t. and stirred for 2 h. The pH value was set to 7 by adding HCl (1 M). The mixture was extracted with DCM (3x 10 mL) and the combined organic layers was dried over Na_2SO_4. The solvent was evaporated and the product was dried in vacuum. 32.1 mg (0.05 mmol, 73%) of product **25** were obtained as white solid.

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ9.46 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, NH), 8.78 (m, 4H, ArH), 8.68 (ddd, *J* = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 2H, ArH), 8.37 (dt, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 2H, ArH), 7.94 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.80 (dd, *J* = 5.0, 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.46 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H, ArH), 7.24 (dd, *J* = 24.0, 8.2 Hz, 8H, ArH), 4.45 (d, *J* = 5.8 Hz, 4H, CH_2), 3.72 ppm (s, 4H, CH_2).

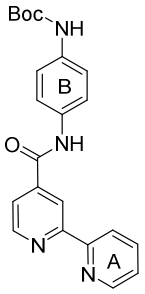
^{13}C-NMR (101 MHz, DMF-d_7) δ165.17 (C=O), 156.77, 155.40, 150.20, 149.60, 143.16, 138.85, 137.45, 136.44, 129.67, 127.95, 124.61, 121.75, 120.90, 118.31 (ArC), 43.11, 41.98 ppm (-CH_2).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{38}H_{32}N_6NaO_2^+$ $[M+Na]^+$: 691.1926, found: 691.1993 (100); calc. for: $C_{38}H_{32}KN_6O_2^+$ $[M+K]^+$: 707.1665, found: 707.1733 (50).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3445 (m) ν(N-H), 2931 (w), 2866 (w) ν(CH_2), 1650 (s) ν(C=O), 1496 (m) ν(C=C), 1386 (s), 1254 (s), 1093 δ(CH_{Ar}).

Melting point: 175°C.

*Tert-butyl(4-([2,2'-bipyridine]-4-carboxamido)phenyl)carbamate (**29**)*



According to procedure III: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**) (300.0 mg, 1.5 mmol, 1.1 eq.), HOBt (202.7 mg, 1.5 mmol, 1.1 eq.), EDC (287.6 mg, 1.5 mmol, 1.1 eq.), *tert*-butyl (4-aminophenyl)carbamate (**26**) (283.2 mg, 1.36 mmol, 1.0 eq.), NEt_3 (38.0 µL, 2.72 mmol, 2.0 eq.), DMF (15 mL). 375.2 mg (0.96 mmol, 71%) of product **29** were obtained as white solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, acetone-d_6) δ 9.96 (s, 1H, -CONH), 8.95 (dd, *J* = 1.6, 0.7 Hz, 1H, ArH-3), 8.86 (dd, *J* = 5.0, 0.8 Hz, 1H, ArH-6), 8.75 (ddd, *J* = 4.7, 1.8, 0.9 Hz, 1H, ArH-A), 8.53 (dt, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H ArH-A), 8.43 (s, 1H, -CONH), 8.00-7.96 (m, 1H, ArH-A), 7.94 (dd, *J* = 5.0, 1.7 Hz, 1H, ArH-5), 7.84-7.79 (m, 2H, ArH-B), 7.59 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, ArH-B), 7.48 (ddd, *J* = 7.5, 4.7, 1.2 Hz, 1H, ArH-A), 1.51 ppm (s, 9H, -C(CH_3)$_3$).

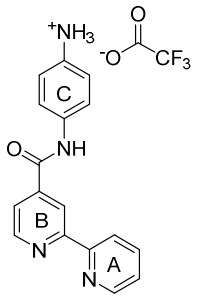
^{13}C-NMR (101 MHz, acetone-d_6) δ 163.67, 156.86 (C=O), 155.45, 152.96, 150.00, 149.38, 143.76, 137.13, 136.27, 133.64, 124.38, 121.68, 120.97, 120.89, 118.47, 118.12 (ArC), 79.09 (-<u>C</u>(CH_3)$_3$), 27.72 ppm (-C(<u>C</u>H_3)$_3$).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, $CHCl_3$/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{22}H_{23}N_4O_3$ $[M+H]^+$: 391.1770, found: 391.1794 (87); calc. for $C_{22}H_{22}N_4NaO_3$ $[M+Na]^+$: 413.1590, found: 413.1616 (100); calc. for $C_{22}H_{22}KN_4O_3$ $[M+K]^+$: 429.1329, found: 429.1354 (45).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3343 (w), 3309 (w) ν(C-H_{Ar}), 2928 (w) ν(CH_3), 1697 (m), 1645 (m), 1538 (s) ν(C=O), δ(N-H), ν(C=C), 1462 (w), 1443 (w), 1402 (m) δ(CH_3), 1309 (m), 1237 (m), 1164 (m), 1058 (m) δ_{sym}(CO_2R), δ_{asym}(CO_2R), 833 (m), 814 (m), 753 (m), 686 (m) δ(CH_{Ar}).

Melting point: 219°C.

*4-([2,2'-Bipyridine]-4-carboxamido)benzenaminium 2,2,2-trifluoroacetate (**29a**)*



Tert-butyl(4-([2,2'-bipyridine]-4-carboxamido)phenyl)carbamate (**29**) (225.0 mg, 0.58 mmol) was suspended in DCM (15 mL) and TFA (3 mL, 20 vol%) was added. The mixture was stirred at r.t. for 1 h. The solvent was removed under reduced pressure. DCM (2x 50 mL) was added and removed under reduced pressure. MeOH (2x 50 mL) was added and removed under reduced pressure. 234 mg (0.58 mmol, quant.) of product **29a** were obtained as yellow solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 10.81 (s, 1H, -CONH), 8.89 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H, ArH-B), 8.86 (s, 1H, ArH-B), 8.76 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H, ArH-A), 8.45 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, ArH-A), 8.01 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, ArH-A), 7.93 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H, ArH-B), 7.86 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, ArH-C), 7.55-7.50 (m, 1H, ArH-A), 7.30 ppm (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, ArH-C).

^{13}C-{19F}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 164.63 (C=O), 158.89, 156.46, 154.99, 150.64, 149.84, 143.62, 138.25, 137.69, 130.12, 125.24, 122.99, 122.90, 122.52, 122.28, 122.25, 121.37, 118.86 ppm (ArC, CF_3).

^{19}F-NMR (376 MHz, DMSO-d_6) δ −77.08 ppm (s, CF_3).

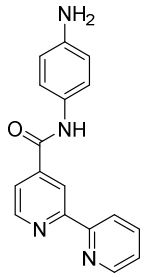
HRESI-MS (positive mode, 200 V, MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{17}H_{15}N_4O$ $[M-CO_2CF_3]^+$: 291.1241, found: 291.1255 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3050-2900 (m) ν($^+$NH$_3$)*, 1665 (s) ν(C=O), 1597 (s), 1541 (m), 1512 (s) δ(NH) δ($^+$NH$_3$) ν(C=C), 1481 (m), 1321 (m), 1260 (m), 1179 (s), 1125 (s), 1020 (m), 832 (m), 796 (s), 753 (m), 720 (m) δ(CH_{Ar}).

*Signal is broad

Melting point: 173°C.

*N-(4-Aminophenyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**28**)*



4-([2,2'-Bipyridine]-4-carboxamido)benzenaminium 2,2,2-trifluoroacetate (**29a**) (210.1 mg, 0.52 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in distilled water (10 mL) and NaOH aq. (2 M, 1 mL) was added. The mixture was stirred at r.t. for 1 h while a white precipitate was formed. The precipitate was filtrated off and washed with distilled water and dried in vacuum. 151.0 mg (0.52 mmol, quant.) of product **28** were obtained as light brown solid.

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 10.28 (s, 1H, CONH), 8.84-8.79 (m, 2H, ArH), 8.72 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H, ArH), 8.40 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH), 7.96 (t, *J* = 7.0 Hz, 1H, ArH), 7.86 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H, ArH), 7.50-7.45 (m, 1H, ArH), 7.39 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, ArH), 6.53 ppm (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, ArH).

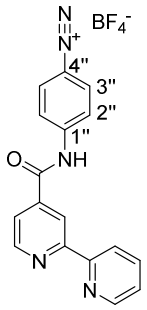
^{13}C-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 163.52 (C=O), 156.52, 155.30, 150.45, 149.94, 146.19, 144.19, 138.03, 128.06, 125.11, 122.81, 122.33, 121.24, 118.79, 114.18 ppm (ArC).

HRESI-MS (positive mode, 200 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{17}H_{15}N_4O$ $[M+H]^+$: 291.1246; found: 291.1293 (100); calc. for $C_{17}H_{14}N_4NaO$ $[M+Na]^+$: 313.1065, found: 313.1115 (5).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1667 (m) ν(C=O), 1579 (m), 1535 (s), 1514 (s) δ(N-H) ν(C=C), 1456 (w), 1385 (w), 1324 (w), 1258 (s), 1084(s), 1013 (s), 862 (m), 791 (s) δ(CH_{Ar}).

Melting point: 190°C.

*4-([2,2'-Bipyridine]-4-carboxamido)benzenediazonium tetrafluoroborate (**27**)*



In a glove box $NOBF_4$ (43.7 mg, 0.38 mmol, 1.1 eq.) was weighed out and placed in a schlenk flask sealed with a septum. $NOBF_4$ was dissolved in dry MeCN (2 mL) and cooled to –40°C (dry ice/MeCN bath). Under argon atmosphere *N*-(4-aminophenyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**28**) (100.0 mg, 0.34 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in MeCN (4 mL) and was slowly added to the $NOBF_4$ solution via syringe. The reaction mixture was stirred for 30 min at –40°C. After cooling to r.t. the mixture was overlayed by Et_2O and stored at 5°C over night. The formed precipitate was filtrated off, washed with Et_2O and dried in high vacuum. 132.5 mg (0.34 mmol, quant.) of product **27** were obtained as red-brown solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 11.70 (s, 1H, -CONH), 9.02 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, ArH-6), 8.90 (s, 1H, ArH-3), 8.82 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H, ArH-3'), 8.67 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, ArH-3''), 8.59 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, ArH-6'), 8.31 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, ArH-2''), 8.23 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, ArH-5'), 8.04 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H, ArH-5), 7.73-7.68 ppm (m, 1H, ArH-4').

^{13}C-NMR (126 MHz, DMSO-d_6) δ 165.46 (C=O), 154.16, 152.48 (ArC-2, ArC-2'), 150.41 (ArC-6), 149.42 (ArC-1''), 147.95 (ArC-3'), 142.47 (ArC-4), 140.11 (ArC-5'), 134.97 (ArC-3''), 125.64 (ArC-4'), 122.96 (ArC-5), 121.90 (ArC-6'), 121.18 (ArC-2''), 119.28 (ArC-3), 106.55 ppm (ArC-4'').

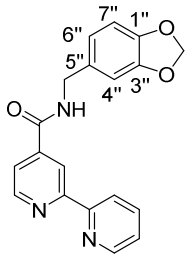
^{19}F-NMR (471 MHz, DMSO-d_6) δ –148.05 ppm (s, BF_4^-).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{17}H_{12}N_5O$ $[M–BF_4^-]^+$: 302.1037, found: 302.1093 (10); calc. for $C_{17}H_{12}N_3O$ $[M–N_2–BF_4^-]^+$: 274.0980, found: 274.1107 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 2258 (m) ν(N≡N), 1695 (m) ν(C=O), 1579 (s), 1531 (s) δ(N-H) ν(C=C), 1485 (w), 1421 (w), 1346 (m), 1312 (w), 1055 (s), 1024 (s), 841 (s), 791 (m), 753 (s), $\delta(CH_{Ar})$.

Melting point: 145°C.

*N-(Benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33a**)*



According to procedure III: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**) (200.0 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq.), HOBt (168.4 mg, 1.1 mmol, 1.1 eq.), EDC (210.3 mg, 1.1 mmol, 1.1 eq.), benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethanamine (**34a**) (149.9 µL, 1.2 mmol, 1.2 eq.), NEt_3 (280.0 µL, 2.0 mmol, 2.0 eq.), DMF (20 mL). 252.0 mg (0.76 mmol, 76%) of product **33a** were obtained as brown solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.74 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, ArH-6), 8.61 (d, *J* = 0.8 Hz, 1H, ArH-3), 8.57 (dd, *J* = 4.7, 0.8 Hz, 1H, ArH-6'), 8.38 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH-3'), 7.79 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H, ArH-4'), 7.75 (dd, *J* = 5.0, 1.7 Hz, 1H, ArH-5), 7.29 (ddd, *J* = 7.4, 4.8, 1.1 Hz, 1H, ArH-5'), 7.12 (t, *J* = 5.3 Hz, 1H, -CONH), 6.79 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, ArH-4''), 6.74 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H, ArH-6''), 6.70 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH-7''), 5.91 (s, 2H, $CH_{2,\ dioxol}$), 4.50 ppm (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, -NHC$\underline{H}_2$).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 165.51 (C=O), 156.81, 155.29 (ArC-2, ArC-2'), 150.23 (ArC-6), 149.10 (ArC-6'), 148.04, 147.24 (ArC-1'', ArC-3''), 142.55 (ArC-4), 137.26 (ArC-4'), 131.51 (ArC-5''), 124.30 (ArC-5'), 121.97 (ArC-5), 121.50 (ArC-6''), 121.45 (ArC-3'), 117.39 (ArC-3), 108.70 (ArC-7''), 108.4 (ArC-4''), 101.21 ($CH_{2,\ dioxol}$), 44.15 ppm (-NHCH_2).

HRESI-MS (positive mode, 300 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{19}H_{16}N_3O_3$ $[M+H]^+$: 334.1179, found: 334.1200 (100); calc. for $C_{19}H_{15}N_3NaO_3$ $[M+Na]^+$: 356.0998, found: 356.0982 (90).

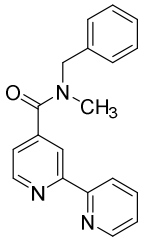
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3260 (m), 3059 (w) ν(CH_{Ar}), 2905 (w), 2783 (w) ν(CH_2), 1627 (s) ν(C=O), 1599 (m), 1581 (m), 1550 (m), 1520 (m), 1498 (s), 1456 (s), 1439 (s), ν(C=C) δ(NH_2) δ(CH_2), 1384 (m), 1354 (m), 1299 (w), 1252 (s), 1221 (m) ν(OCH_2O), 1142 (w), 1103 (m), 1037 (s), 931 (m), 871 (m), 853 (m), 797 (s), 763 (s), 675 (s) δ(CH_{Ar}).

Elemental analysis for $C_{19}H_{15}N_3O_3$: calc.: C: 68.46%, H: 4.54%, N: 12.61%;

found: C: 68.57%, H: 4.71%, N: 12.67%.

Melting point: 141°C.

*N-Benzyl-N-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33b**)*



According to procedure III: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**) (100.0 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.), HOBt (84.2 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.), EDC (105.4 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.), *N*-methyl-1-phenylmethanamine (**34b**) (77.4 μL, 0.60 mmol, 1.2 eq.), NEt_3 (140.0 μL, 1.00 mmol, 2.0 eq.), DMF (10 mL). 122.0 mg (0.40 mmol, 80%) of product **33b** were obtained as brown oil. The product **33c** is a mixture of cis/trans isomers in a ratio 0.8:1.0.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.75 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H, isomer A), 8.70-8.65 (m, 3H), 8.50 (s, 1H, isomer B), 8.44 (s, 1H, isomer A), 8.41 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, isomer A), 8.37 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, isomer B), 7.85-7.78 (m, 3H), 7.42-7.27 (m, 12H), 7.15 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 4.76 (s, 2H, -CH_2, isomer A), 4.50 (s, 2H, -CH_2, isomer B), 3.05 (s, 3H, -CH_3 isomer B), 2.88 (s, 3H, -CH_3 isomer A).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 169.94 (C=O, isomer B), 169.32 (C=O, isomer A), 156.72, 156.70, 156.67, 156.64, 155.39, 155.29 (ArC), 149.79 (ArC, isomer A), 149.31, 149.28, 145.14, 144.98, 137.21, 137.14 (ArC), 136.53 (ArC, isomer A), 135.99 (ArC, isomer B), 129.06, 128.91 (ArC), 128.47 (ArC, isomer A), 127.98, 127.85 (ArC), 126.92 (ArC, isomer B), 124.26, 124.24 (ArC), 121.41 (ArC, isomer A), 121.30 (ArC, isomer B), 121.05 (ArC), 118.69 (ArC, isomer B), 118.57 (ArC, isomer A), 55.07 (-CH_2, isomer B), 50.80 (-CH_2, isomer A), 36.71 (CH_3, isomer A), 33.14 ppm (CH_3, isomer B).

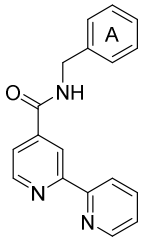
HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{19}H_{18}N_3O$ $[M+H]^+$: 304.1479, found: 304.1476 (90); calc. for $C_{19}H_{17}N_3NaO$ $[M+Na]^+$: 326.1298, found: 326.1269 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3061 (w), 3029 (w) ν(CH_{Ar}), 2927 (w), 2864 (w) ν(CH_2), 1637 (s) ν(C=O), 1603 (w),1584 (m), 1548 (m) ν(C=C), 1495 (m), 1454 (m), 1405 (m) δ(CH_2), 1325 (w), 1256 (w), 1067 (m), 796 (m), 744 (m), 699 (m) δ(CH_{Ar}).

Elemental analysis for $C_{19}H_{17}N_3O$: calc.: C: 75.23%, H: 5.65%, N: 13.85%;

found: C: 75.39%, H: 5.80%, N: 13.62%.

*N-Benzyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33c**)*



According to procedure III: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**) (100.0 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.), HOBt (84.2 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.), EDC (105.4 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.), phenylmethanamine (**34c**) (65.4 µL, 0.60 mmol, 1.2 eq.), NEt_3 (140.0 µL, 1.00 mmol, 2.0 eq.), DMF (10 mL). 110.0 mg (0.38 mmol, 76%) of product **33c** were obtained as white solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.77 (dd, *J* = 5.0, 0.5 Hz, 1H, ArH-6), 8.62 (dd, *J* = 1.6, 0.8 Hz, 1H, ArH-3), 8.62 (m, 1H, ArH-6'), 8.42 (dt, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H, ArH-3'), 7.83 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H, ArH-4'), 7.78 (dd, *J* = 5.0, 1.7 Hz, 1H, ArH-5), 7.35-7.33 (m, 4H, ArH-A), 7.33-7.27 (m, 2H, ArH-A, ArH-5'), 6.93 (s, 1H, -CONH), 4.65 ppm (d, *J* = 5.8 Hz, 2H, -NHC$\underline{H_2}$).

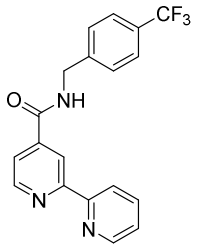
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 165.51 (C=O), 156.77, 155.24 (ArC-2, ArC-2'), 150.31 (ArC-6), 149.06 (ArC-6'), 142.57 (ArC-4), 137.64 (ArC-A), 137.38 (ArC-4'), 128.93 (ArC-A), 128.18 (ArC-A), 127.90, 124.35 (ArC-A, ArC-5'), 122.04 (ArC-5), 121.51 (ArC-3'), 117.34 (ArC-3), 44.38 ppm (-$NHCH_2$).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, $CHCl_3$/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{18}H_{16}N_3O$ $[M+H]^+$: 290.1279, found: 290.1299 (52); calc. for $C_{18}H_{15}N_3NaO$ $[M+Na]^+$: 312.1098, found: 312.1123 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3289 (m), 3059 (w) ν(CH_{Ar}), 2925 (w) ν(CH_2), 1643 (s) ν(C=O), 1582 (m), 1535 (s) ν(C=C) δ(NH_2), 1453 (s), 1426 (m) δ(CH_2), 1382 (m), 1328 (m), 1268 (m), 1240 (m), 1077 (m), 1028 (m), 861 (m), 797 (m), 743 (s), 700 (s) δ(CH_{Ar}).

Melting point: 134°C.

*N-(4-(Trifluoromethyl)benzyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33d**)*



According to procedure III: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**) (100.0 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.), HOBt (84.2 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.), EDC (105.4 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.), (4-(trifluoromethyl)phenyl)methanamine (**34d**) (71.8 µL, 0.60 mmol, 1.2 eq.), NEt_3 (140.0 µL, 1.0 mmol, 2.0 eq.), DMF (10 mL). Column chromatography (SiO_2, h = 30.5 cm, Ø = 3.5 cm, deactivated, hexane/EE 0-100 vol%, 10 vol% increments per 100 mL, R_f = 0.45 for hexane/EE 1:1) yielded 45.0 mg (0.13 mmol, 25%) of product **33d** as yellow solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.81 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, ArH), 8.64 (dd, *J* = 4.0, 0.8 Hz, 2H, ArH), 8.44 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.84 (td, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1H, ArH), 7.80 (dd, *J* = 4.9, 1.7 Hz, 1H, ArH), 7.60 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, ArH), 7.47 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, ArH), 7.34 (ddd, *J* = 7.3, 4.8, 0.9 Hz, 1H, ArH), 4.72 ppm (d, *J* = 6.0 Hz, 2H,-CH_2).

^{13}C-{^{19}F}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 168.94 (C=O), 165.70, 157.00, 155.22, 152.85, 150.44, 149.18, 145.44, 142.16, 140.41, 137.36, 128.26, 125.88, 124.45, 122.00, 121.52, 117.12 (ArC, CF_3), 43.8 ppm (CH_2).

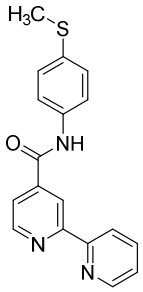
^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ −62.46 ppm (s, CF_3).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) m/z (%): calc. for $C_{19}H_{15}F_3N_3O$ $[M+H]^+$: 358.1179, found: 358.1181 (75); calc. for $C_{19}H_{14}F_3N_3NaO$ $[M+Na]^+$: 380.0998, found: 380.1002 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3261 (m), 3061 (w) ν(CH_{Ar}), 1634 (s) ν(C=O), 1618 (m),1582 (w), 1548 (s) ν(C=C) δ(NH_2), 1455 (m), 1419 (m), 1391 (m) δ(CH_2), 1322 (s) ν(CF_3), 1278 (m), 1166 (s), 1111 (s), 1066 (s), 1081 (m), 837 (m), 797 (m), 744 (m), 680 (m) δ(CH_{Ar}).

Melting point: 146°C.

*N-(4-(Methylthio)phenyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33e**)*



According to procedure III: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**) (100.0 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.), HOBt (101.3 mg, 0.75 mmol, 1.5 eq.), EDC (143.8 mg, 0.75 mmol, 1.5 eq.), 4-(methylthio)aniline (**34e**) (62.0 µL, 0.50 mmol, 1.0 eq.), NEt_3 (138.0 µL, 1.0 mmol, 2.0 eq.), DMF (10 mL). Recrystallization in DCM yielded 102.9 mg (0.40 mmol, 64%) of product **33e** as white solid.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.85 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, ArH), 8.80 (s, 1H, ArH), 8.70 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H, ArH), 8.49 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.30 (s, 1H,-CONH), 7.91 (td, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1H, ArH), 7.86 (dd, *J* = 4.9, 1.5 Hz, 1H, ArH), 7.66 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, ArH), 7.44-7.37 (m, 1H, ArH), 7.29 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, ArH), 2.49 ppm (s, 3H,-SCH_3).

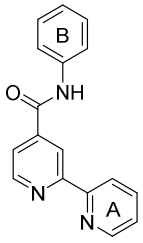
^{13}C-NMR (126 MHz, THF-d_8) δ 156.86 (C=O), 155.63, 149.77, 149.12, 143.82, 136.88, 136.80, 133.72, 127.41, 124.11, 121.82, 120.88, 120.75, 120.66, 117.81 (ArC), 15.48 ppm (-SCH_3).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{18}H_{16}N_3OS$ $[M+H]^+$: 322,1014, found: 322,1011 (100); calc. for $C_{18}H_{15}N_3NaOS$ $[M+Na]^+$: 344.0834, found: 344.0840 (75).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3306 (m) $\nu(CH_{Ar})$, 1648 (s) ν(C=O), 1598 (m), 1582 (s), 1553 (w), 1514 (s) ν(C=C) $\delta(NH_2)$, 1496 (m), 1457 (m), 1437 (s) $\delta(CH_2)$, 1384 (m), 1330 (m), 1256 (m), 1091 (w), 1068 (w), 991 (w), 815 (s), 796 (m) $\delta(CH_{Ar})$.

Melting point: 135°C.

*N-Phenyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33f**)*



According to procedure III: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**) (100.0 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.), HOBt (84.2 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.), EDC (105.4 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.), aniline (**34f**) (54.7 μL, 0.60 mmol, 1.2 eq.) NEt_3 (140.0 μL, 1.0 mmol, 2.0 eq.), DMF (10 mL). 130.0 mg (0.47 mmol, 95%) of product **33f** were obtained as white solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.82 (dd, *J* = 5.0, 0.5 Hz, 1H, ArH-6), 8.74 (dd, *J* = 1.6, 0.7 Hz, 1H, ArH-3), 8.69 (ddd, *J* = 4.7, 1.6, 0.8 Hz, 1H, ArH-A), 8.45 (dt, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H, ArH-A), 8.33 (s, 1H,-CONH), 7.88-7.84 (m, 1H, ArH-A), 7.82 (dd, *J* = 4.9, 1.6 Hz, 1H, ArH-5), 7.70 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, ArH-B), 7.42-7.35 (m, 3H, ArH-A, ArH-B), 7.21 ppm (tt, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 1H, ArH-B).

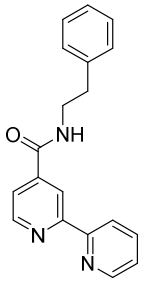
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 163.90 (C=O), 156.98, 155.17, 150.33, 149.16, 143.07, 137.40, 137.20, 129.16, 125.14, 124.34, 121.87, 121.42, 120.54, 117.17 ppm (ArC).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{17}H_{14}N_3O$ $[M+H]^+$: 276.1179, found: 276.1128 (17); calc. for $C_{17}H_{13}N_3NaO$ $[M+Na]^+$: 298.0998, found: 298.0958 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3284 (m) ν(CH_{Ar}), 1654 (s) ν(C=O), 1597 (m), 1583 (m), 1556 (m), 1524 (s) ν(C=C) δ(NH_2), 1444 (s), 1387 (m), 1330 (m), 1261 (m) 1068 (w), 991 (w), 798 (m), 755 (s) δ(CH_{Ar}).

Melting point: 162°C.

*N-Phenethyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33g**)*



According to procedure III: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**) (100.0 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.), HOBt (84.2 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.), EDC (105.4 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.), 2-phenylethanamine (**34g**) (75.7 μL, 0.60 mmol, 1.2 eq.), NEt_3 (140.0 μL, 1.0 mmol, 2.0 eq.), DMF (10 mL). 90.0 mg (0.30 mmol, 60%) of product **33g** were obtained as brown solid.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.78 (dd, *J* = 5.0, 0.9 Hz, 1H, ArH), 8.67 (ddd, *J* = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 1H, ArH), 8.57 (dd, *J* = 1.8, 0.8 Hz, 1H, ArH), 8.42 (dt, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1H, ArH), 7.84 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H, ArH), 7.71 (dd, *J* = 5.0, 1.7 Hz, 1H, ArH), 7.37-7.30 (m, 4H, ArH), 7.24 (m, 2H, ArH), 6.51 (m, 1H, -CONH), 3.77-3.72 (m, 2H, CH_2), 2.96 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH_2).

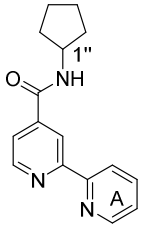
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 165.62 (C=O), 156.89, 155.27, 150.19, 149.16, 142.76, 138.61, 137.15, 128.82, 128.79, 126.70, 124.23, 121.68, 121.34, 117.26 (ArC), 41.43, 35.67 ppm (CH_2).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{19}H_{18}N_3O$ $[M+H]^+$: 304.1479, found: 304.1451 (75); calc. for $C_{19}H_{17}N_3NaO$ $[M+Na]^+$: 326.1298, found: 326.1298 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3298 (m), 3061 (w) ν(CH_{Ar}), 2996 (w), 2929 (w) ν(CH_2), 1644 (s) ν(C=O), 1582 (m), 1538 (s), 1495 (m) ν(C=C) δ(NH_2), 1454 (m) δ(CH_2), 1385 (m), 1325 (m), 1265 (m), 1194 (w), 1067 (w), 990 (w), 917 (w), 861 (m), 797 (s), 742 (s), 694 (s), 679 (s) δ(CH_{Ar}).

Melting point: 138°C.

*N-Cyclopentyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33h**)*



According to procedure III: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**) (200.0 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq.), HOBt (168.4 mg, 1.1 mmol, 1.1 eq.), EDC (210.3 mg, 1.1 mmol, 1.1 eq.), cyclopentanamine (**34h**) (118.4 µL, 1.2 mmol, 1.2 eq.), NEt_3 (280.0 µL, 2.00 mmol, 2 eq.), DMF (20 mL). 180.0 mg (0.67 mmol, 67%) of product **33h** were obtained as brown solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.73 (dd, *J* = 5.0, 0.7 Hz, 1H, ArH-6), 8.63 (ddd, *J* = 4.8, 1.7, 0.9 Hz, 1H, ArH-A), 8.54 (dd, *J* = 1.6, 0.8 Hz, 1H, ArH-3), 8.39 (dt, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H, ArH-A), 7.80 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H, ArH-A), 7.72 (dd, *J* = 5.0, 1.7 Hz, 1H, ArH-5), 7.31 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 1H, ArH-A), 6.55 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H, -CONH), 4.43-4.35 (m, 1H, H-1''), 2.11-2.03 (m, 2H, $CH_{2,\ Cyclopentane}$), 1.76-1.58 (m, 4H, $CH_{2,\ Cyclopentane}$), 1.55-1.46 ppm (m, 2H, $CH_{2,\ Cyclopentane}$).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 165.36 (C=O), 156.81, 155.47 (ArC-2, ArC-2'), 150.18, 149.16 (ArC), 143.13 (ArC-4), 137.22, 124.27, 121.96, 121.48, 117.25 (ArC), 52.06 (C-1''), 33.14 ($C_{Cyclopentane}$), 23.97 ppm ($C_{Cyclopentane}$).

HRESI-MS (positive mode, 300 V, $CHCl_3$/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{16}H_{18}N_3O$ $[M+H]^+$: 268.1479, found: 268.1441 (80); calc. for $C_{16}H_{17}N_3NaO$ $[M+Na]^+$: 290.1298, found: 290.1237 (100).

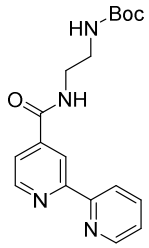
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3278 (m), 3062 (w) $\nu(CH_{Ar})$, 2955 (m), 2868 (w) $\nu(CH_2)$, 1632 (s) ν(C=O), 1603 (m),1584 (m), 1541 (s) ν(C=C) $\delta(NH_2)$, 1483 (w), 1458 (m) $\delta(CH_2)$, 1384 (m), 1329 (m), 1261 (m), 1185 (w), 1099 (m), 1072 (m), 991 (m), 855 (m), 797 (s), 758 (s), 683 (s) $\delta(CH_{Ar})$.

Elemental analysis for $C_{11}H_9N_3O$: calc.: C: 71.89%, H: 6.41%, N: 15.72%;

found: C: 71.95%, H: 6.79%, N: 15.79%.

Melting point: 136°C.

*Tert-butyl (2-([2,2'-bipyridine]-4-carboxamido)ethyl)carbamate (**33i**)*



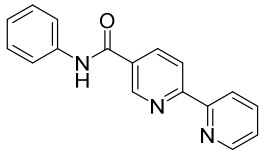
According to procedure III: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**) (400.0 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq.), HOBt (310.8 mg, 2.2 mmol, 1.1 eq.), EDC (336.9 mg, 2.2 mmol, 1.1 eq.), *N*-bocethylenediamine (**34i**) (331,5 µL, 2.1 mmol, 1.1 eq.), NEt_3 (554.5 µL, 4.0 mmol, 2.0 eq.), DMF (7 mL). 492.5 mg (1.4 mmol, 72%) of product **33i** were obtained as colorless solid.

Data are in agreement with reported values.[233]

^{1}H-NMR (500 MHz $CDCl_3$, 2 drops CD_3OD) δ 8.68 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, ArH), 8.60 (s, 1H, ArH), 8.57 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H, ArH), 8.30 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH), 8.13 (s, 1H, NH), 7.76 (td, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1H, ArH), 7.68 (dd, *J* = 5.0, 1.5 Hz, 1H, ArH), 7.27 (ddd, *J* = 7.4, 4.8, 1.0 Hz, 1H, ArH), 3.54-3.48 (m, 2H, CH_2), 3.34-3.28 (m, 2H, CH_2), 3.06 (s, 1H, NH), 1.33 ppm (s, 9H, CH_3).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{19}H_{22}N_4O_3^+$ $[M+H]^+$: 343.1765, found: 343.1768 (100).

*N-Phenyl-[2,2'-bipyridine]-5-carboxamide (**33l**)*



According to procedure III: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13f**) (50.0 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.), HOBt (42.1 mg, 0.28 mmol, 1.1 eq.), EDC (52.7 mg, 0.28 mmol, 1.1 eq.), aniline (**34f**) (27.4 µl, 0.30 mmol, 1.2 eq.), NEt_3 (70.0 µL, 0.50 mmol, 2.0 eq.), DMF (5 mL). 51.0 mg (0.19 mmol, 74%) of product **33l** were obtained as brown solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.10 (s, 1H, ArH), 8.65-8.62 (m, 1H, ArH), 8.36-8.28 (m, 3H, ArH), 7.84 (ddd, *J* = 7.9, 1.7, 0.8 Hz, 1H, ArH), 7.66 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, ArH), 7.37-7.29 (m, 4H, ArH), 7.14-7.08 ppm (m, 1H, ArH).

^{13}C-NMR (126 MHz, DMF-d_7) δ 158.07 (C=O), 155.10, 153.50, 149.77, 148.97, 139.64, 137.55, 136.67, 131.00, 128.91, 124.93, 124.13, 121.34, 120.49, 120.14 ppm (ArC).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{17}H_{14}N_3O$ $[M+H]^+$: 276.1179, found: 276.1139 (70); calc. for $C_{17}H_{13}N_3NaO$ $[M+Na]^+$: 298.0998, found: 298.0963 (100).

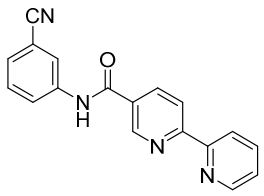
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3364 (m), 3055 (w) ν(CH_{Ar}), 1655 (s) ν(C=O), 1587 (m), 1553 (m), 1521 (s) ν(C=C) δ(NH_2), 1494 (m), 1460 (m), 1432 (s) δ(CH_2), 1373 (m), 1330 (m), 1259 (s), 1089 (m), 1060 (m), 1020 (s), 949 (w), 866 (m), 801 (s), 754 (s), 687 (s) δ(CH_{Ar}).

Elemental analysis for $C_{17}H_{13}N_3O$: calc.: C: 74.17%, H: 4.76%, N: 15.26%;

found: C: 74.41%, H: 4.85%, N: 15.66%.

Melting point: 216°C.

*N-(3-Cyanophenyl)-[2,2'-bipyridine]-5-carboxamide (**33m**)*



According to procedure III: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13f**) (100 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.), HOBt (84.6 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.), EDC (77.6 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.), 3-aminobenzonitrile (**34l**) (72.4 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq.), NEt_3 (140.0 µl, 1.00 mmol, 2.0 eq.), DMF (10 mL). Column chromatography (SiO_2, h = 25.5 cm, Ø = 3.5 cm, DCM/MeOH 0-2 vol%, R_f = 0.12 DCM + 2 vol% MeOH). 63.8 mg (0.21 mmol, 42%) of product **33m** were obtained as colorless solid.

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3Cl) δ 8.84 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, ArH), 8.74 (d, *J* = 0.9 Hz, 1H, ArH), 8.67 (ddd, *J* = 4.8, 1.6, 0.9 Hz, 1H, ArH), 8.45 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, ArH), 8.11 (s, 1H, ArH), 7.92-7.80 (m, 3H, ArH), 7.51-7.43 (m, 2H, ArH), 7.37 ppm (ddd, *J* = 7.5, 4.7, 1.1 Hz, 1H, ArH).

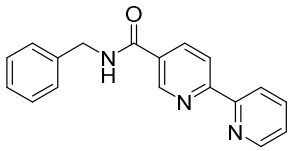
^{13}C-NMR (126 MHz, DMSO-d_6) δ 164.94 (C=O), 156.59, 155.00, 150.57, 149.85, 143.09, 139.96, 137.99, 130.70, 128.15, 125.62, 123.83, 123.78, 122.41, 121.28, 119.11, 118.75 (ArC), 112.04 ppm (-CN).

HRESI-MS (positive mode, 200 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{18}H_{13}N_4O$ $[M+H]^+$: 301.1089, found: 301.1107 (70); calc. for $C_{18}H_{12}N_4NaO$ $[M+Na]^+$: 323.0909, found: 323.0923 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3307 (m), 3285 (m) ν(CH$_{Ar}$), 2235 (m) ν(CN), 1681 (s), 1586 (s), 1547 (s), ν(C=C) δ(NH), 1476 (w), 1458 (m), 1434 (s) δ(CH$_2$), 1388 (m), 1259 (s), 1234 (s), 1182 (w), 1156 (w), 1070 (m), 993 (m), 895 (s), 875 (m), 794 (s), 760 (m) δ(CH$_{Ar}$).

Melting point: 183°C.

*N-Benzyl-[2,2'-bipyridine]-5-carboxamide (**33n**)*



According to procedure III: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13f**) (50.0 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.), HOBt (42.1 mg, 0.28 mmol, 1.1 eq.), EDC (52.7 mg, 0.28 mmol, 1.1 eq.), phenylmethanamine (**34c**) (32.7 µL, 0.30 mmol, 1.2 eq.), NEt$_3$ (70.0 µL, 0.50 mmol, 2.0 eq.), DMF (5 mL). 44.0 mg (0.15 mmol, 61%) of product **33n** were obtained as brown solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, CDCl$_3$) δ 9.07 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H, ArH), 8.70 (ddd, *J* = 4.7, 1.6, 0.8 Hz, 1H, ArH), 8.50-8.48 (m, 1H, ArH), 8.44 (dt, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1H, ArH), 8.22 (dd, *J* = 8.3, 2.3 Hz, 1H, ArH), 7.86-7.82 (m, 1H, ArH), 7.39-7.35 (m, 6H, ArH), 6.52 (m, 1H, NH), 4.69 ppm (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, CH$_2$).

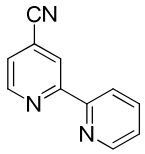
^{13}C-NMR (126 MHz, CDCl$_3$) δ 165.45 (C=O), 158.56, 149.36, 147.82, 137.81, 137.07, 135.81, 128.90, 128.81, 128.04, 127.83, 127.74, 124.38, 121.71, 120.70 (ArC), 44.26 ppm (CH$_2$).

HRESI-MS (positive mode, 300V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for C$_{18}$H$_{16}$N$_3$O [M+H]$^+$: 290.1299, found: 290.1279 (60); calc. for C$_{18}$H$_{15}$N$_3$NaO [M+Na]$^+$: 312.1098, found: 312.1124 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3364 (w), 3299 (w), 3029 (w) ν(CH$_{Ar}$), 2961 (w), 2925 (w) ν(CH$_2$), 1661 (m) ν(C=O), 1634 (m), 1592 (m), 1552 (m) ν(C=C) δ(NH$_2$), 1495 (m), 1454 (m) δ(CH$_2$), 1383 (m), 1294 (m), 1259 (m), 1151 (w), 1099 (m), 1025 (m), 864 (m), 802 (m), 754 (s), 742 (s), 686 (s) δ(CH$_{Ar}$).

Melting point: 130°C.

*[2,2'-Bipyridine]-4-carbonitrile (**12i**)*



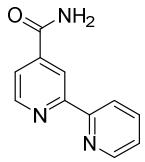
Under argon atmosphere 4-cyano-[2,2'-bipyridine] 1-oxide (**10h**) (809.0 mg, 4.1 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in dry DCM (40 mL). PCl_3 (540.0 µL, 6.2 mmol, 1.5 eq.) was added slowly via syringe. The mixture was stirred at 60°C for 1 h. At 0°C (ice bath) the mixture was basified with Na_2CO_3 aq. (0.5 M) and the pH was adjusted to 10-12 with NaOH aq. (2 M). The mixture was extracted with DCM (3x 50 mL). The combined organic layers were dried over Na_2SO_4, concentrated and dried in vacuum. 650 mg (3.6 mmol, 88%) of product **12i** were obtained as yellow solid.

Data are in agreement with reported values.[120]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.82 (dd, *J* = 5.0, 0.9 Hz, 1H, ArH), 8.71-8.68 (m, 2H, ArH), 8.41 (dt, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1H, ArH), 7.88-7.81 (m, 1H, ArH), 7.51 (dd, *J* = 4.9, 1.6 Hz, 1H, ArH), 7.37 ppm (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 1H, ArH).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 157.6, 154.1, 150.1, 149.6, 137.3, 124.9, 124.8, 124.7, 123.0, 121.5, 121.4 (ArC), 116.8 ppm (CN).

*[2,2'-Bipyridine]-4-carboxamide (**33o**)*



[2,2'-bipyridine]-4-carbonitrile (**12i**) (200.0 mg, 1.1 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in concentrated sulfuric acid (6 mL) and stirred over night. The mixture was diluted with distilled water (10 mL), neutralized with NaOH (1 M) and extracted with EE (3x 10 mL). The combined organic layers were dried over Na_2SO_4, filtrated and concentrated in vacuum. Column chromatography (SiO_2, Ø = 3.5 cm, h = 35.5 cm, hexane/acetone 0-10 vol%, after 400 mL hexane + 2 vol% acetone, R_f = 0.35 for hexane/acetone (2:1)) yielded 180.0 mg (0.90 mmol, 82%) of product **33o** as white solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, acetone-d_6) δ 8.89 (dd, *J* = 1.7, 0.8 Hz, 1H, ArH), 8.80 (dd, *J* = 5.0, 0.8 Hz, 1H, ArH), 8.71 (ddd, *J* = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 1H, ArH), 8.50 (dt, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H, ArH), 7.98-7.91 (m, 2H, ArH), 7.85 (dd, *J* = 5.0, 1.7 Hz, 1H, ArH), 7.45 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 1H ArH).

^{13}C-NMR (126 MHz, acetone-d_6) δ 166.71 (C=O), 156.90, 155.53, 149.94, 149.37, 142.84, 137.09, 124.31, 121.65, 120.84, 118.36 ppm (ArC).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, $CHCl_3$/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{11}H_{10}N_3O$ $[M+H]^+$: 200.0779, found: 200.0837 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3353 (m), 3191 (m) $\nu(NH_2)$, 1671 (s), 1623 (s), 1587 (s), 1587 (s), 1550 (s) ν(C=O) $\delta(NH_2)$, 1468 (m), 1404 (m), 1385 (s) ν(C=C), 1250 (m), 1232 (w), 1088 (m), 1072 (m), 993 (m) $\delta(CH_{Ar})$.

Elemental analysis for $C_{11}H_9N_3O$: calc.: C: 66.32%, H: 4.55%, N: 21.09%;

found: C: 66.41%, H: 4.94%, N: 21.27%.

Melting point: 183°C.

10.3 Complex synthesis

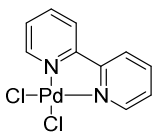
General Procedure IV, Method A: Synthesis of [Pd(II)(bpy)Cl_2]-type complexes

The reaction was performed under argon atmosphere. Bipyridine derivative (1.0 eq.) was added slowly as solid to a solution of $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ (1.0 eq.) in MeCN. The mixture was stirred over night. The work up differed depending on the behavior of the complex in MeCN solution.

General Procedure IV, Method B: Synthesis of [Pd(II)(bpy)Cl_2] -type complexes

The reaction was performed under argon atmosphere. Bipyridine derivative (1.0 eq.) was added as solid to a suspension of $PdCl_2$ (1.0 eq.) in acetone. The mixture was refluxed for 24 h. At r.t. the resulting precipitate was filtrated, washed with cold acetone and dried in vacuum. The corresponding complex was obtained without further purification.

*(2,2'-Bipyridine)dichloridopalladium(II) (**30a**)*



According to procedure IV, method A: $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ (51.6 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.), MeCN (8 mL), 2,2'-bipyridine (**12h**) (31.2 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.). The formed precipitate was filtrated off, washed with cold MeCN and dried in high vacuum. 59.6 mg (0.18 mmol, 90%) of complex **30a** were obtained as light yellow solid.

Data are in agreement with reported values.[234]

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 9.12 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, ArH), 8.59 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, ArH), 8.36 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, ArH), 7.81 ppm (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, ArH).

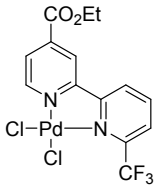
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1601 (m), 1498 (m), 1468 (m) ν(C=C); 1311 (m), 1241 (w), 1163 (m), 1109 (w), 1071 (w), 1038 (w), 1023 (w), 759 (s), 734 (m), 718 (m) δ(CH_{Ar}).

UV-Vis (MeCN) λ_{max}/nm (ε/M^{-1}·cm^{-1}): 328 (20850 ± 926); 317 (17500 ± 707); 272 (21500 ± 600); 238 (150000 ± 1500).

Elemental analysis for $C_{10}H_8Cl_2N_2Pd$: calc.: C: 36.01%, H: 2.42%, N: 8.40%;

found: C: 36.40%, H: 2.19%, N: 8.61%.

*(Ethyl 6'-(trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)dichloridopalladium(II)(**30b**)*



According to procedure IV, method A: $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ (51.6 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.), MeCN (8 mL), ethyl 6'-(trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12b**) (51.6 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.). MeCN was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in EE (3 mL) and overlayed by hexane (6 mL) at 5°C. The formed precipitate was filtrated off, washed with hexane and dried in vacuum. 67.2 mg (0.14 mmol, 71%) of complex **30b** were obtained as light yellow solid.

Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained by diffusion of hexane in a concentrated solution of the complex **30b** in EE at 5°C.

^{1}H-NMR* (500 MHz, DMSO-d_6) δ 8.94 (dd, *J* = 5.0, 0.8 Hz, 1H, ArH-6), 8.74 (dd, *J* = 1.5, 0.8 Hz, 1H, ArH-3), 8.67 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH-3'), 8.28 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH-4'), 8.02 (dd, *J* = 7.7, 0.7 Hz, 1H, ArH-5'), 7.95 (dd, *J* = 4.9, 1.6 Hz, 1H, ArH-5), 4.41 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 1.37 (dd, *J* = 9.7, 4.5 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

^{13}C-{^{19}F}-NMR* (126 MHz, DMSO-d_6) δ 164.97 (C=O), 155.46, 155.37, 151.43, 147.03, 140.72, 139.19, 124.67, 124.19, 122.02, 122.01, 119.89 (ArC, -CF_3), 62.42 (-O$\underline{C}$H$_2$CH$_3$), 14.58 ppm (-OCH$_2$$\underline{C}H_3$).

^{19}F-NMR (376 MHz, DMSO-d_6) δ −66.44 ppm (s, CF_3).

HRESI-MS (positive mode, 350 V, DCM) *m/z*: calc. for $C_{14}H_{11}ClF_3N_2O_2Pd$ $[M-Cl]^+$: 436.9496, found: 436.9520 (100); calc. for $C_{14}H_{11}F_3N_2O_2Pd$ $[M-2Cl]^{2+}$: 401.9807, found: 401.9738 (20).

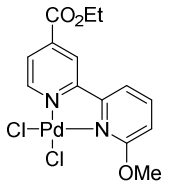
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3078 (w) $\nu(CH_2)$, 1729 (s), 1624 (s), 1599 (w) ν(C=O), 1455 (m), 1455 (m) $\delta(CH_3)$, 1305 (s), 1270 (s) ν(C=C), 1203 (s) ν(C-O), 1131 (s), 1103 (s), 1069 (s) $\nu(CF_3)$, 912 (w), 820 (s), 746 (s), 702 (m) $\delta(CH_{Ar})$.

Melting point: decomposes > 230°C.

UV-Vis (MeCN) λ_{max}/nm (ε/M^{-1}·cm^{-1}): 317 (sh); 293 (13114 ± 484); 257 (35100 ± 1080); 226 (24985 ± 1707).

*The ^{1}H- and the ^{13}C-NMR spectrum contains signals of EE.

*(Ethyl 6'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)dichloridopalladium(II) (**30c**)*



According to procedure IV, method A: $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ (51.6 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.), MeCN (6 mL), ethyl 6'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12c**) (51.6 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.). The formed precipitate was filtrated off, washed with cold MeCN and dried in high vacuum. 36.7 mg (0.84 mmol, 42%) of complex **30c** were obtained as light yellow solid.

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d$_6$) δ 8.88 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, ArH), 8.80-8.74 (m, 1H, ArH), 8.03 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, ArH), 7.94-7.85 (m, 2H, ArH), 6.95 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, ArH), 4.40 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 4.00 (s, 3H, -OCH$_3$), 1.37 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR (101 MHz, DMSO-d$_6$) δ 164.57, 163.23 (C=O, ArC), 156.05, 151.77, 150.43, 140.31, 138.38, 122.66, 119.02, 113.86, 111.78 (ArC), 61.71 (-O$\underline{C}$H$_2$CH$_3$), 53.02 (-OCH$_3$), 13.98 ppm (-OCH$_2\underline{C}$H$_3$).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1724 (s), 1609 (m) ν(C=O), 1574 (w), 1497 (m), 1469 (m) $\delta(CH_3)$, 1307 (w), 1296 (m), 1267 (s), 1240 (m) ν(C=C) ν(C-O), 1147 (s), 1021 (m), 905 (m), 912 (w), 797 (s), 762 (s), 752 (m) $\delta(CH_{Ar})$.

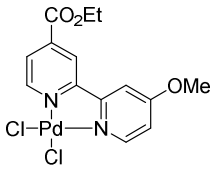
Elemental analysis for $C_{14}H_{14}Cl_2N_2O_3Pd$: calc.: C: 38.60%, H: 3.24%, N: 6.43%;

found: C: 38.75%, H: 3.19%, N: 6.67%.

Melting point: decomposes > 230°C.

UV-Vis (MeCN) λ_{max}/nm (ε/$M^{-1}\cdot cm^{-1}$): 353 (15814 ± 544); 295 (sh); 236 (46000 ± 657).

*(Ethyl 4'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)dichloridopalladium(II) (**30d**)*



According to procedure IV, method B: $PdCl_2$ (35.5 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.), acetone (7.0 mL), ethyl 4'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12d**) (51.6 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.). 75.0 mg (0.17 mmol, 87%) of complex **30d** were obtained as yellow solid.

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 9.23 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H, ArH-6), 8.92 (s, 1H, ArH-3), 8.81 (dd, *J* = 6.8, 0.5 Hz, 1H, ArH-6'), 8.32 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H, ArH-3'), 8.15 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, ArH-5), 7.36 (dd, *J* = 6.5, 2.4 Hz, 1H, ArH-5'), 4.42 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 4.04 (s, *J* = 11.4 Hz, 3H, -OC$\underline{H}_3$), 1.36 ppm (dd, *J* = 7.5, 6.7 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR (126 MHz, DMSO-d_6) δ 169.03, 163.65 (C=O, ArC), 157.89, 157.53, 151.38, 151.07, 141.51, 126.74, 123.47, 113.57, 111.69 (ArC), 63.11 (-OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 57.90 (-OCH$_3$), 14.58 ppm (-OCH$_2$CH$_3$).

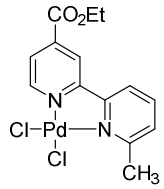
HRESI-MS (positive mode, 300V, DCM) *m/z*: calc. for $C_{14}H_{14}ClN_2OPd$ $[M-Cl]^+$: 398.9800, found: 398.9728 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1724 (s) ν(C=O), 1617 (s), 1557 (w), 1486 (s) ν(C=C), 1418 (s), 1321 (m), 1268 (s), 1232 (s) ν(C-O-CH$_3$), 1186 (w), 1037 (s), 1013 (m), 920 (m), 856 (m), 762 (s), δ(CH$_{Ar}$).

Melting point: decomposes > 230°C.

UV-Vis (MeCN) λ_{max}/nm (ε/$M^{-1}\cdot cm^{-1}$): 321 (14733 ± 628); 308 (sh); 264 (12000 ± 500); 228 (39000 ± 1000).

*(Ethyl 6'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)dichloridopalladium(II)(**30e**)*



According to procedure IV, method B: $PdCl_2$ (35.5 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.), acetone (7 mL), ethyl 6'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12e**) (48.4 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.). 74.9 mg (0.18 mmol, 89%) of complex **30e** were obtained as yellow solid.

Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained by evaporation of a concentrated solution of the complex **30e** in DCM at 5°C.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.49 (dd, J = 5.9, 0.6 Hz, 1H, ArH), 8.52 (d, J = 1.7 Hz, 1H, ArH), 8.09-7.99 (m, 3H, ArH), 7.49 (dd, J = 7.6, 1.6 Hz, 1H, ArH), 4.52 (q, J = 7.1 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 3.17 (s, 3H, -CH$_3$), 1.48 ppm (t, J = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 166.85 (C=O), 162.87, 158.19, 155.99, 151.96, 141.21, 139.57, 129.51, 124.89, 121.90, 120.22 (ArC), 63.13 (-O$\underline{C}$H$_2$CH$_3$), 28.12 (-CH$_3$), 13.91 ppm (-OCH$_2$$\underline{C}H_3$).

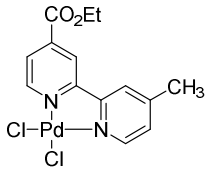
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1722 (s) ν(C=O), 1608 (m), 1560 (m), 1489 (m) ν(C=C), 1456 (m), 1366 (m), 1299 (s), 1265 (s), 1248 (s), 1233 (s) ν(C-O), 1106 (m), 1010 (m), 903 (m), 817 (s), 762 (s), δ(CH$_{Ar}$).

HRESI-MS (positive mode, 400 V, DCM) *m/z*: calc. for $C_{14}H_{14}ClN_2O_2Pd$ $[M-Cl]^+$: 382.9779, found: 382.9758 (80); calc. for $C_{14}H_{14}N_2O_2Pd$ $[M-2Cl]^{2+}$: 348.0090, found: 348.0094 (100).

Melting point: decomposes > 260°C.

UV-Vis (MeCN) λ_{max}/nm (ε/M^{-1}·cm^{-1}): 333 (13933 ± 188); 320 (sh); 274 (sh); 226 (36757 ± 889).

*(Ethyl 4'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)dichloridopalladium(II)(**30f**)*



According to procedure IV, method B: $PdCl_2$ (35.5 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.), acetone (7.0 mL), ethyl 4'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12f**) (48,4 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.). 72.4 mg (0.17 mmol, 85%) of complex **30f** were obtained as yellow solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 9.30 (d, J = 6.0 Hz, 1H, ArH-6), 8.95 (d, J = 5.9 Hz, 1H, ArH-6'), 8.83 (d, J = 1.8 Hz, 1H, ArH-3), 8.74 (d, J = 1.8 Hz, 1H, ArH-3'), 8.20 (dd, J = 6.0, 1.8 Hz, 1H, ArH-5), 7.68 (ddd, J = 6.0, 1.9, 0.9 Hz, 1H, ArH-5'), 4.46 (q, J = 7.1 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 2.55 (s, 3H, -CH$_3$), 1.40 ppm (t, J = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR (176 MHz, DMSO-d_6) δ 163.54 (C=O), 158.05, 155.61, 154.17, 151.38, 149.37, 141.42, 128.63, 126.43, 125.71, 122.96 (ArC), 63.03 (-O$\underline{C}$H$_2$CH$_3$), 21.30 (-CH$_3$), 14.48 ppm (-OCH$_2\underline{C}$H$_3$).

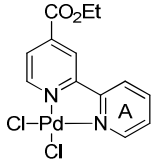
HRESI-MS (positive mode, 400 V, DCM) *m/z*: calc. for $C_{14}H_{14}ClN_2O_2Pd$ $[M-Cl]^+$: 382.9779, found: 382.9757 (65); calc. for $C_{14}H_{14}N_2O_2Pd$ $[M-2Cl]^{2+}$: 348.0090, found: 348.0088 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1718 (s) ν(C=O), 1615 (w), 1557 (w), 1470 (w) ν(C=C), 1406 (m), 1368 (m), 1302 (s), 1267 (s), 1235 (s), 1210 (m) ν(C-O), 1111 (m), 1015 (m), 916 (m), 848 (s), 770 (s), δ(CH$_{Ar}$).

Melting point: decomposes > 272°C.

UV-Vis (MeCN) λ_{max}/nm (ε/M^{-1}·cm^{-1}): 337 (18400 ± 320); 326 (sh); 278 (19600 ± 450); 242 (48600 ± 720).

*(Ethyl [2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)dichloridopalladium(II) (**30g**)*



According to procedure IV, method B: $PdCl_2$ (35.5 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq.), acetone (7.0 mL), ethyl [2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12a**) (45.65 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq.). 76.5 mg (0.19 mmol, 94%) of complex **30g** were obtained as yellow solid.

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 9.26 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H, ArH-6), 9.09 (dd, *J* = 5.7, 1.3 Hz, 1H, ArH-A), 8.81 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, ArH-3), 8.78 (dd, *J* = 8.2, 0.7 Hz, 1H, ArH-A), 8.33 (td, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H, ArH-A), 8.16 (dd, *J* = 6.0, 1.8 Hz, 1H, ArH-5), 7.81 (ddd, *J* = 7.4, 5.7, 1.3 Hz, 1H, ArH-A), 4.42 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 1.36 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 163.05 (C=O), 157.55, 155.79, 150.88, 149.73, 141.35, 140.92, 127.77, 126.09, 124.72, 122.76 (ArC), 62.57 (-O$\underline{C}$H$_2$CH$_3$), 14.00 ppm (-OCH$_2\underline{C}$H$_3$).

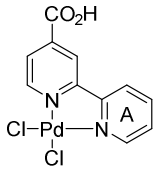
HRESI-MS (positive mode, 400 V, DCM) *m/z* (%): calc. for $C_{13}H_{12}ClN_2O_2Pd$ $[M-Cl]^+$: 368.9622, found: 368.9573 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1719(s) ν(C=O), 1608 (w), 1563 (w), 1446 (w) ν(C=C), 1414 (w), 1366 (m), 1309 (s), 1269 (s), 1242 (m) ν(C-O), 1105 (m), 1023 (m), 906 (w), 866 (w), 792 (m), 761(s), 711(s) δ(CH$_{Ar}$).

Melting point: decomposes > 230°C.

UV-Vis (MeCN) λ_{max}/nm (ε/M^{-1}·cm^{-1}): 323 (19828 ± 624); 312 (sh); 262 (19889 ± 133); 230 (43471 ± 1050).

*([2,2'-Bipyridine]-4-carboxylic acid)dichloridopalladium(II) (**30h**)*



According to procedure IV, method B: $PdCl_2$ (35.5 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.), acetone (7.0 mL) [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**) (40.01 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.). 64.0 mg (0.17 mmol, 85%) of complex **30h** were obtained as light yellow solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 9.27 (dd, *J* = 5.9, 0.4 Hz, 1H, ArH-6), 9.12 (dd, *J* = 5.8, 1.1 Hz, 1H, ArH-A), 8.83 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, ArH-3), 8.80 (dd, *J* = 8.3, 0.7 Hz, 1H, ArH-A), 8.34 (td, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H, ArH-A), 8.17 (dd, *J* = 5.9, 1.8 Hz, 1H, ArH-5), 7.85-7.81 ppm (m, 1H, ArH-A).

^{13}C-NMR (126 MHz, DMSO-d_6) δ 165.10 (C=O), 157.93, 156.47, 151.29, 150.25, 143.14, 141.90, 128.21, 126.87, 125.18, 123.53 ppm (ArC).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1702 (s) ν(C=O), 1605 (w), 1558 (w), 1479 (w) ν(C=C), 1433 (s), 1278 (s), 1237 (s) ν(C-O), 1136 (m), 1070 (w), 940 (m), 855 (w), 762 (s) δ(CH$_{Ar}$).

Elemental analysis for $C_{14}H_{14}Cl_2N_2O_3Pd$: calc.: C: 35.00%, H: 2.14%, N: 7.42%;

found: C: 35.15%, H: 2.19%, N: 7.67%.

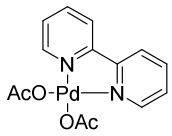
Melting point: decomposes > 230°C.

UV-Vis (DMSO) λ_{max}/nm (ε/$M^{-1}\cdot cm^{-1}$): 335 (14643 ± 252); 275 (18443 ± 111).

General Procedure V: Synthesis of [Pd(II)(bpy)$(OAc)_2$] -type complexes

Under argon atmosphere $Pd(OAc)_2$ (1.0 eq.) was dissolved in acetone at r.t.. Acetic acid was added via syringe prior bipyridine derivative (1.0 eq.) was added as solid. The mixture was stirred for 30 minutes. The work up differed depending on the behavior of the complex in acetone solution.

*Diacetato [2,2'-bipyridine]-palladium(II)(**31a**)*



According to procedure V: $Pd(OAc)_2$ (50.0 mg, 0.22 mmol, 1.0 eq.), acetone (5 mL), acetic acid (100 µL), 2,2'-bipyridine (**12h**) (41.7 mg, 0.27 mmol, 1.2 eq.). The formed precipitate was filtrated off, washed with cold acetone and dried in high vacuum. 79.4 mg (0.21 mmol, 95%) of complex **31a** were obtained as light yellow solid.

Data are in agreement with reported values.[127]

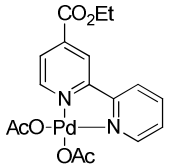
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.21 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, ArH), 8.09 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, ArH), 8.00 (td, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 2H, ArH), 7.36-7.31 (m, 2H, ArH), 1.99 ppm (s, *J* = 7.5 Hz, 6H, $(-CO_2CH_3)_2$).

HRESI-MS (positive mode, 170 V, acetone/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{12}H_{11}N_2O_2Pd$ $[M-OAc]^+$: 320.9855, found: 320.9876 (100); calc. for $C_{10}H_8N_2Pd$ $[M-2OAc]^{2+}$: 261.9784, found: 261.9722 (7).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1625(s), 1596(s) ν(C=O), 1467 (m), 1448 (m) $\delta(CH_3)$, 1361 (s), 1318 (s) ν(OAc), 1159 (s), 1039 (s), 1024 (m), 765 (s) $\delta(CH_{Ar})$.

UV-Vis (MeCN) λ_{max}/nm (ε/$M^{-1}\cdot cm^{-1}$): 323 (10500 ± 353); 314(sh); 260 (14400 ± 283); 230 (26300 ± 495).

*Diacetato(ethyl [2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)palladium(II)(**31b**)*



According to procedure V: $Pd(OAc)_2$ (50.0 mg, 0.22 mmol, 1.0 eq.), acetone (5 mL), acetic acid (100 μL), ethyl [2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12a**) (61.6 mg, 0.27 mmol, 1.2 eq.). The mixture was overlayed by hexane. The formed precipitate was filtrated off, washed with hexane and dried at high vacuum. 99.0 mg (0.22 mmol, quant.) of complex **31b** were obtained as light yellow solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 9.11 (dd, *J* = 8.9, 1.4 Hz, 1H, ArH-3), 8.92 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, ArH-3'), 8.26 (td, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H, ArH-4'), 8.17 (dd, *J* = 5.8, 0.6 Hz, 1H, ArH-6), 8.04 (dd, *J* = 5.8, 1.7 Hz, 1H, ArH-5), 7.97 (ddd, *J* = 5.6, 1.5, 0.5 Hz, 1H, ArH-6'), 7.64 (ddd, *J* = 7.6, 5.6, 1.3 Hz, 1H, ArH-5'), 4.44 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 1.90 (d, *J* = 2.0 Hz, 6H, -(CO_2CH_3)$_2$), 1.43 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -$OCH_2C\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 175.71, 162.97 (C=O), 156.40, 154.66, 150.47, 149.41, 141.23, 140.91, 127.87, 126.25, 124.50, 122.57 (ArC), 62.55 (-O$\underline{C}H_2CH_3$), 23.50, 23.45 (-$CO_2\underline{C}H_3$)$_2$, 13.96 ppm (-$OCH_2\underline{C}H_3$).

HRESI-MS (positive mode, 200 V, acetone/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{15}H_{15}N_2O_4Pd$ $[M-OAc]^+$: 393.0067; found: 393.0111 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3069 (w), 2985 (w), 2929(w) ν(CH_2), 1728 (s), 1624 (s), 1599 (s) ν(C=O), 1473 (m), 1414 (m) δ(CH_3), 1369 (m), 1313 (m) ν(C=C), 1263 (s) ν(C-O), 1125 (m), 1105 (m), 1015 (m), 746 (m) δ(CH_{Ar}).

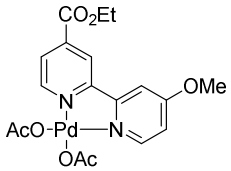
Elemental analysis for $C_{17}H_{18}N_2O_6Pd$: calc.: C: 45.10%, H: 4.01%, N: 6.19%

found: C: 45.17%, H :4.32%, N: 6.22%.

Melting point: 123°C.

UV-Vis (MeCN) λ_{max}/nm (ε/M^{-1}·cm^{-1}): 316 (12671 ± 878); 253 (sh); 221 (26630 ± 865).

*Diacetato(4'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)palladium(II) (**31c**)*



Under argon atmosphere $Pd(OAc)_2$ (44.9 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.) was added as solid to a solution of ethyl 4'-methoxy-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12d**) (53 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.) in chloroform (3 mL) and stirred for 3 hours at r.t.. The mixture was overlayed by hexane. The formed precipitate was filtrated off, washed with hexane and dried at high vacuum. 58.6 mg (0.12 mmol, 61%) of complex **31c** were obtained as yellow solid.

^{1}H-NMR (401 MHz, DMSO-d_6, T = 313 K) δ 9.02 (s, 1H, ArH-3), 8.39 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H, ArH-3'), 8.23 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, ArH-6), 8.10 (dd, *J* = 5.9, 1.7 Hz, 1H, ArH-5), 7.81 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H, ArH-6'), 7.31 (dd, *J* = 6.6, 2.7 Hz, 1H, ArH-5'), 4.44 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 4.08 (s, 3H, -OCH$_3$), 1.90 (d, *J* = 5.9 Hz, 6H, (-CO$_2$CH$_3$)$_2$), 1.39 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR (101 MHz, DMSO-d_6, T = 313 K) δ 176.09 (C=O$_{Acetate}$), 175.98 (C=O$_{Acetate}$), 168.87 (ArC-4'), 163.41 (C=O), 156.68, 156.39 (ArC-2, ArC-2'), 150.75 (ArC-6), 150.46 (ArC-6'), 141.39 (ArC-4), 126.63 (ArC-3), 123.19 (ArC-5), 113.74 (ArC-5'), 111.31 (ArC-3'), 62.90 (-O$\underline{C}$H$_2$CH$_3$), 57.66 (-OCH$_3$), 23.88 (-CO$_2\underline{C}$H$_3$)$_2$), 23.81, 14.34 ppm (-OCH$_2\underline{C}$H$_3$).

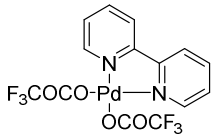
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 2924 (w), 2853(w) ν(-OMe), 1730(m), 1617(s) ν(C=O), 1488 (m), 1418 (m) ν(C=C), 1365 (m), 1311 (s), 1266 (s), 1242 (m) ν(C-O), 1043 (m), 1014 (m), 856 (m), 713 (s), 704 (s) δ(CH$_{Ar}$).

HRESI-MS (positive mode, 400 V, acetone) *m/z*: calc. for $C_{16}H_{17}N_2O_5Pd$ $[M-OAc]^+$: 423.0172, found: 423.0196 (100); calc. for $C_{14}H_{14}N_2O_3Pd$ $[M-2OAc]^{2+}$: 364.0039, found: 364.0039 (80).

UV-Vis (MeCN) λ_{max}/nm (ε/M^{-1}·cm^{-1}): 331 (15500 ± 353); 321 (sh); 273 (sh); 244 (37940 ± 950).

Melting point: 135°C.

*Bis(trifluoroacetato [2,2'-bipyridine])palladium(II) (**32a**)*



Complex **31a** (76.0 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in dry MeOH (640.0 µl). TFA (concentrated, 400.0 µl) was added via syringe. The mixture was stirred for 30 minutes. The formed precipitate was filtrated, washed with a little amount of MeOH and dried in high vacuum. 82.1 mg (0.17 mmol, 86%) of complex **32a** were obtained as yellow solid without further purifications.

^{1}H-NMR* (500 MHz, DMSO-d_6) δ 8.61 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, ArH), 8.44 (td, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 2H, ArH), 8.05 (s, 2H, ArH), 7.84 (ddd, *J* = 7.3, 5.8, 1.3 Hz, 2H, ArH).

^{13}C-{^{19}F}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 156.68 (C=O), 149.24, 142.85, 142.82, 128.43, 124.85 (ArC), 100.00 (-CF_3).

^{19}F-NMR (376 MHz, DMSO-d_6) δ −73.32 ppm (s, CF_3).

HRESI-MS (positive mode, 300 V, MeOH/DCM) m/z (%): calc. for $C_{12}H_8F_3N_2O_2Pd$ $[M-CO_2CF_3]^+$: 374.9571, found: 374.9573 (100).

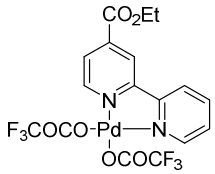
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1702 (s) ν(C=O), 1470 (w), 1454 (w), 1403 (m), 1177 (s), 1141 (s) ν(CF_3), 1071 (w), 1046 (w), 1026 (w), 843 (m), 784 (m), 766 (s), 727 (s) δ(CH_{Ar}).

Melting point: decomposes > 235°C.

UV-Vis (MeCN) λ_{max}/nm (ε/M^{-1}·cm^{-1}): 323 (20400 ± 533); 254 (23500 ± 707); 232 (35600 ± 500).

*Signals are broad and the fine structures are not well resolved.[127]

*Bis(trifluoroacetato [ethyl [2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)palladium(II) (**32b**)*



Complex **31b** (50.0 mg, 0.11 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in dry MeOH (320 µl). TFA (concentrated, 300 µl) was added via syringe. The mixture was stirred for 30 minutes. The formed precipitate was filtrated off, washed with a little amount of MeOH and dried in high

vacuum. 51.4 mg (0.092 mmol, 83%) of complex **32b** were obtained as yellow solid without further purifications.

^{1}H-NMR* (500 MHz, DMSO-d_6) δ 8.89-8.89 (m, 1H, ArH), 8.85 (dd, *J* = 8.2, 0.6 Hz, 1H, ArH), 8.44 (td, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 1H, ArH), 8.29-8.19 (m, 2H, ArH), 8.08 (s, 1H, ArH), 7.91-7.85 (m, 1H, ArH), 4.46 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -OC$\underline{H}_2$CH$_3$), 1.40 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -OCH$_2$C$\underline{H}_3$).

^{13}C-{^{19}F}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 162.74 (C=O), 157.33, 155.58, 149.93, 149.88, 148.84, 149.79, 142.43, 142.36, 141.94, 128.35, 126.67, 126.66, 125.17, 123.15, 62.73 (-O$\underline{C}$H$_2$CH$_3$), 13.95 ppm (-OCH$_2\underline{C}$H$_3$).

^{19}F-NMR (376 MHz, DMSO-d_6) δ −73.32 ppm (s, CF_3).

HRESI-MS (positive mode, 350 V, DCM) *m/z* (%): calc. for $C_{15}H_{12}F_3N_2O_4Pd$ $[M–CO_2CF_3]^+$: 446.9784, found: 446.9796 (100); calc. for $C_{13}H_{12}N_2O_2Pd$ $[M–2CO_2CF_3]^{2+}$: 333.9934, found: 333.9936 (25).

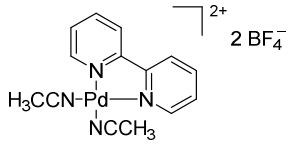
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3088 (w) ν(CH_2), 1700 (s), 1621 (w), 1562 (w) ν(C=O), 1402 (m), 1371 (w) δ(CH_3), 1304 (m), 1243 (m) ν(C=C), 1262 (s) ν(C-O), 1179 (s), 1136 (s), ν(CF_3), 1071 (m), 1058 (m), 1013 (m), 844 (s), 786 (s), 763 (s), 728 (s) δ(CH_{Ar}).

Melting point: decomposes > 235°C.

UV-Vis (MeCN) λ_{max}/nm (ε/M^{-1}·cm^{-1}): 319 (13566 ± 923); 247 (15550 ± 1100); 224 (22100 ± 700).

*Signals are broad and the fine structures are not well resolved.

*Palladium(II)bis(acetonitrile)(2,2'-bipyridine)-bis(tetrafluoroborate) (**64**)*



Under argon atmosphere $Pd(CH_3CN)_4(BF_4)_2$ (70.0 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in dry MeCN (1 mL). 2,2'-bipyridine (**12h**) (24.5 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq.) was added as solid. The mixture was stirred for 2 h. The formed precipitate was filtrated off, washed with cold MeCN and dried in high vacuum. 55 mg (0.11 mmol, 68%) of complex **64** were obtained as yellow solid without further purification.

Data are in agreement with the reported values.[235]

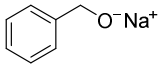
^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 8.48 (ddd, *J* = 5.9, 1.4, 0.5 Hz, 2H, ArH), 8.41-8.34 (m, 2H, ArH), 8.28 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 2H, ArH), 7.73 (ddd, *J* = 7.6, 5.9, 1.5 Hz, 2H, ArH), 1.94 (s, 6H, $(NCC\underline{H}_3)_2$).

^{19}F-NMR (376 MHz, CD_3CN) δ −151.51 (s, BF_4).

Elemental analysis for $C_{14}H_{14}B_2F_8N_4Pd$: calc.: C: 33.78%, H: 3.21%, N: 10.50%,

found: C: 33.65%, H :3.17%, N: 10.67%.

*Sodium phenylmethanolate (**63**)*



In a glove box NaH (27.7 mg, 1.2 mmol, 1.0 eq.) was weighed in a schlenk flask and suspended in dry toluene (3 mL). At 0°C benzyl alcohol (**62**) (144.0 µl, 1.4 mmol, 1.2 eq.) was added slowly via syringe. The mixture was stirred at 0°C for 2 h. After cooling to r.t. the solvent was evaporated and the resulting solid was dried in vacuum. 143.1 mg (1.10 mmol, 92%) of product **63** were obtained as white solid.

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 7.36-7.27 (m, 4H, ArH), 7.25-7.20 (m, 1H, ArH), 4.58 ppm (s, 2H, -CH_2).

^{13}C-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 129.09, 128.72, 128.06, 127.12, 126.63, 126.45 (ArC), 62.91 ppm (-CH_2).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3308 (m) ν(O^-Na^+), 3088 (w), 3061 (w), 3028 (w) ν(CH_{Ar}), 2872 (w) ν(CH_2), 1595 (s), 1549 (s) ν(C=C), 1406 (s) δ(O^-Na^+), 1308 (w), 1207 (w), 1067 (w), 1008 (m), 919 (w), 844 (m), 733 (m), 706 (s), 679 (s) δ(CH_{Ar}).

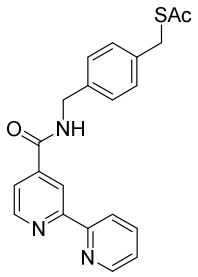
Elemental analysis for C_7H_7NaO: calc.: C: 64.61%, H: 5.42%,

found: C: 64.86%, H: 5.15%.

Melting point: > 250°C.

10.4 Synthesis attempts

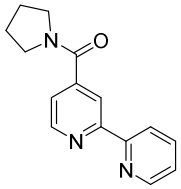
*S-4-(([2,2'-Bipyridine]-4-carboxamido)methyl)benzyl ethanethioate (**22**)*



Attempt 1: N-(4-(hydroxymethyl)benzyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**20**) (70.0 mg, 0.22 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in dry THF (4 mL). PPh_3 (230.0 mg, 0.88 mmol, 4.0 eq.) and AcSH (60.0 μL, 0.88 mmol, 4.0 eq.) were added and the reaction mixture was cooled down to 0°C (ice bath). DIAD (0.17 mL, 0.88 mmol, 4.0 eq.) was added drop by drop. The mixture was allowed to reach r.t. and was stirred for 12 h. The mixture was diluted with Et_2O (3 mL) and washed with $NaHCO_3$ (2x 3 mL, 1 M). The solvent was evaporated and the residue purified by column chromatography (SiO_2, Ø = 1.5 cm, h = 12 cm, hexane/EE 8:1). The product **22** could not be isolated.

Attempt 2: N-(4-(hydroxymethyl)benzyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**20**) (50.0 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in dry MeCN (4 mL). NEt_3 (26.0 μL, 0.19 mmol, 1.2 eq.) and TsCl (35.9 mg, 0.19 mmol, 1.2 eq.) were added and the mixture was stirred at 70°C for 12 h. After cooling to r.t. AcSH (14.0 mL, 0.19 mmol, 1.2 eq.) and NEt_3 (26.0 mL, 0.19 mmol, 1.2 eq.) were added. The mixture was stirred for 24 h. The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (SiO_2, Ø = 2.0 cm, h = 8 cm, $CHCl_3$ + 2 vol% MeOH). The product **22** could not be isolated.

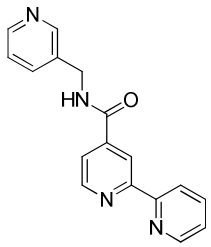
*[2,2'-Bipyridin]-4-yl(pyrrolidin-1-yl)methanone (**33j**)*



Attempt 1: According to procedure III: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**) (200.0 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq.), HOBt (230.0 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq.), EDC 288.0 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq.), pyrrolidine (**34j**) (100.0 μL, 1.2 mmol, 1.2 eq.), NEt_3 (280.0 μL, 2.0 mmol, 2.0 eq.), DMF (5 mL). No product formation was observed.

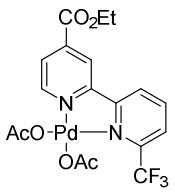
Attempt 2: [2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**) (200.0 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in dry THF (18 mL) and $SOCl_2$ (12.2 mL) was added. The reaction mixture was stirred under reflux for 2 h. The solvent and $SOCl_2$ were removed in high vacuum. Dry THF (6 mL) and NEt_3 (280.0 μL, 2.0 mmol, 2 eq.) were added and the reaction mixture was stirred at r.t. After 5 min pyrrolidine (**34j**) (123.0 μL, 1.5 mmol, 1.5 eq.) was added and the mixture was stirred for 12 h at 60°C. The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (SiO_2, Ø = 2.5 cm, h = 23 cm, hexane + 10 vol% acetone). The product **33j** could not be isolated.

*N-(Pyridin-3-ylmethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide (**33k**)*



[2,2'-bipyridine]-4-carboxylic acid (**13a**) (200.0 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in dry THF (18 mL) and $SOCl_2$ (12.2 mL) was added. The reaction mixture was stirred under reflux for 2 h. The solvent and $SOCl_2$ were removed in high vacuum. Dry THF (6 mL) and NEt_3 (280.0 μL, 2.0 mmol, 2 eq.) were added and the reaction mixture was stirred at r.t.. After 5 min pyridin-3-ylmethanamine (**34k**) (152.7 μL, 1.5 mmol, 1.5 eq.) was added and the mixture was stirred for 12 h at 60°C. The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (SiO_2, Ø = 2.5 cm, h = 23 cm, hexane + 10 vol% acetone). The product **33k** could not be isolated.

*Diacetato(ethyl 6'-(trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate)palladium(II) (**31d**)*



According to procedure IV: $Pd(OAc)_2$ (50.0 mg, 0.22 mmol, 1.0 eq.), acetone (5 mL), acetic acid (100 μL), ethyl 6'-(trifluoromethyl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxylate (**12b**) (80.0 mg, 0.27 mmol, 1.2 eq.). Complex **31d** was only obtained as crude product.

10.5 Surface chemistry

10.5.1 General aspects

SEIRA spectra were recorded using a *Bruker IFS66v/s* FTIR-spectrometer in the range of 4000-1000 cm^{-1} with a spectral resolution of 4 cm^{-1}. The ATR set-up consisted of a trapezoidal Si crystal (L x W x H = 25 mm x 20 mm x 10 mm) in the Kretschmann configuration was irritated at an angle of incidence of 60°. The FTIR-spectrometer was equipped with a photoconductive liquid N_2-cooled MCT detector (HgCdTe) and a globar as IR radiation source. The globar, the Michelson Interferometer and the detector were operated under vacuum, while the sample chamber was filled with nitrogen gas. One SEIRA spectrum consisted of 400 scans, taking three minutes of measurement time. To perform SEIRA spectroscopy the ATR prism was coated with a nanostructured gold film. *OPUS 5.5* software was used to evaluate SEIRA spectra. Electrochemical experiments were performed by using a *μAutolabIII/FRA2* potentiostat. Cyclic voltammetry and chronoamperometry were monitored by using *Nova 1.8* software. Furthermore electrochemical experiments were performed using a three-electrode configuration: the Au film (real area of ca. 1.65 cm^2; geometric area of 0.79 cm^2 corrected by the roughness factor of 2.1-*vide infra*; determined for each Au film by the Au-oxide reduction charge density method) was serving as working electrode and a Pt-wire was serving as counter electrode. For aqueous solutions an Ag/AgCl electrode (3 M KCl; distributed by *World Precision Instruments*, *Inc.*) was used as reference electrode. For organic solvents a quasi-reference electrode (glass capillary filled with 0.1 M $TBAPF_6$) was used and the potential was determined by Ferrocene. Depending on the solvent the potentials were referred to Ag/AgCl or Fc/Fc^+ couple. Prior electrochemical experiments the solvent was purged with argon. While the electrochemical experiments the cell was purged constantly with Ar. The nanostructured SEIRA Au film was prepared by electroless deposition. Therefore the ATR Si crystal was polished with alumina powder (*Microgrit WCA-9*, grain size ca. 6 μm) and subsequently washed with water. The Si crystal was immersed into NH_4F solution (400 g/L) for 2 minutes. In a tempered water bath set to 65°C the Si crystal was treated with the Au plating solution. After 1 minute the reaction was stopped by adding water. The Au plating solution is consisting of a 1:1:1 (volume ratio) admixture of HF solution (2 %; w/w), $NaAuCl_4 \cdot 2\ H_2O$ (0.03 M) solution and reduction solution comprised of Na_2SO_3 (0.3 M), $Na_2SO_3 \cdot 5\ H_2O$ (0.1 M) and NH_4Cl (0.1 M). During the electroless deposition Au(III) was reduced to Au(0) while the Si crystal was oxidized (equations 10.1 and 10.2).

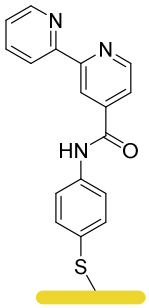
$$Si(0)\ (s) + 6F^-\ (aq) \rightarrow SiF_6^{2-}\ (aq) + 4e^- \qquad \text{eq. 10.1}$$

$$AuCl_4^-\ (aq) + 3e^- \rightarrow Au(0)\ (s) + 4Cl^-\ (aq) \qquad \text{eq. 10.2}$$

Afterwards the coated ATR crystal was introduced into a spectroelectrochemical cell (homemade by AG Hildebrandt). The spectroelectrochemical cell was assembled and cleaned by electrochemistry. CVs were performed in 0.1 M H_2SO_4 solution in a potential range of 0.1 to 1.4 V vs Ag/AgCl (12 cycles, 50 mV/s). During the electrocleaning of the Au film the solution was purged constantly with Ar. Prior use *SIGRADUR G* glassy carbon plates (1 mm thick) from *HTW* (Germany) were polished with three difference sizes of alumina powder (*Microgrit WCA-9*, grain sizes: 5, 0.3 and 0.05 μm; 3x 5 min) and subsequently washed and sonicated in EtOH and water. The glassy carbon plate was assembled into a spectroelectrochemical cell. Thiophenol, ethanethiol and $TBAPF_6$ were purchased from Aldrich and used without further purifications. Dry MeCN, stored over molecular sieves used for electrochemical grafting and cyclic voltammetry experiments of **27** was purchased from *Acros*. Acetonitrile in HPLC grade used for cyclic voltammetry experiments of the SAMs **35**, **36** and mixed SAMs **53** and **54** was purchased from *HiPerSolv CHROMANORM*.

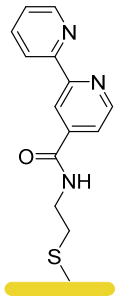
10.5.2 Execution of experiments

*Immobilization of SAM **35** on gold*



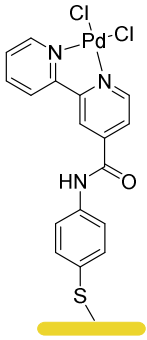
According to the electroless Au deposition and electrochemically Au cleaning a gold film was prepared and assembled in a spectroelectrochemical cell. The gold film was treated with an ethanolic solution of **16** (3 ml, 0.1 mM) over night. The solution was carefully removed with a pipette. The cell was washed thoroughly with fresh EtOH (4x 2 ml) and EtOH (3 ml) was added. The SAM **35** was characterized by SEIRA spectroscopy and cyclic voltammetry.

*Immobilization of SAM **36** on gold*



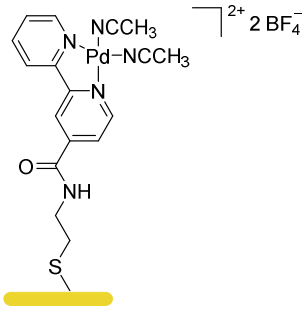
According to the electroless Au deposition and electrochemically Au cleaning a gold film was prepared and assembled in a spectroelectrochemical cell. The gold film was treated with an ethanolic solution of **17a** (3 ml, 0.1 mM) over night. The solution was carefully removed with a pipette. The cell was washed thoroughly with fresh EtOH (4x 2 ml) and EtOH (3 ml) was added. The SAM **36** was characterized by SEIRA spectroscopy and cyclic voltammetry.

*Complexation of SAM **35** with $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ to form SAM **48***



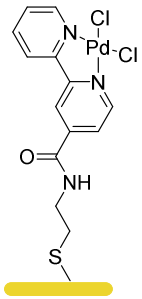
In a spectroelectrochemical cell $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ (300 µl, 1 mM) dissolved in MeCN was added to **35**. After 2 h the solution was carefully removed with a pipette. The cell was washed thoroughly with fresh MeCN (4x 2 ml) and MeCN (3 ml) was added. The SAM **48** was characterized by SEIRA spectroscopy and cyclic voltammetry.

*Complexation of SAM **36** with $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ to form SAM **49***



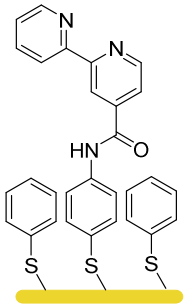
In a spectroelectrochemical cell $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ (300 µl, 1 mM) dissolved in MeCN was added to SAM **36**. After 2 h the solution was carefully removed with a pipette. The cell was washed thoroughly with fresh MeCN (4x 2 ml) and MeCN (3 ml) was added. The SAM **49** was characterized by SEIRA spectroscopy and cyclic voltammetry.

*Complexation of SAM **36** with $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ to form SAM **50***



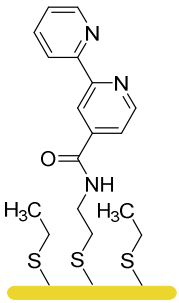
In a spectroelectrochemical cell $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ (300 µl, 1 mM) dissolved in MeCN was added to SAM **36**. After 2 h the solution was carefully removed with a pipette. The cell was washed thoroughly with fresh MeCN (4x 2 ml) and MeCN (3 ml) was added. The SAM **35** was characterized by cyclic voltammetry.

*Formation of mixed SAM **53***



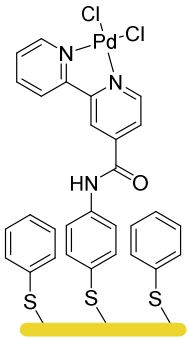
According to the electroless Au deposition and electrochemically Au cleaning a gold film was prepared and assembled in a spectroelectrochemical cell. The gold film was treated with an ethanolic solution of TP **51** (3 ml, 0.1 mM) over night. The solution was carefully removed with a pipette. The cell was washed with fresh EtOH (4x 2 ml) and an ethanolic solution of **16** (3 ml, 0.1 mM) was added. After 2 h the solution was removed carefully with a pipette and the cell was washed thoroughly with fresh EtOH (4x 2 ml). Afterwards fresh EtOH (3 ml) was added. The SAM **53** was characterized by SEIRA spectroscopy and cyclic voltammetry.

*Formation of mixed SAM **54***



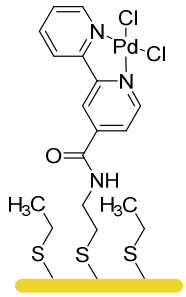
According to the electroless Au deposition and electrochemically Au cleaning a gold film was prepared and assembled in a spectroelectrochemical cell. The gold film was treated with an ethanolic solution of EtSH **52** (3 ml, 0.1 mM) over night. The solution was carefully removed with a pipette. The cell was washed with fresh EtOH (4x 2 ml) and an ethanolic solution of **17a** (3 ml, 0.1 mM) was added. After 2 h the solution was removed carefully with a pipette and the cell was washed thoroughly with fresh EtOH (4x 2 ml). Afterwards fresh EtOH (3 ml) was added. The SAM **54** was characterized by SEIRA spectroscopy and cyclic voltammetry.

*Complexation of mixed SAM **53** with $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ to form SAM **57***



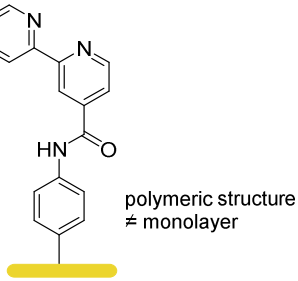
In a spectroelectrochemical cell $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ (300 µl, 1 mM) dissolved in MeCN was added to SAM **53**. After 2 h the solution was carefully removed with a pipette. The cell was washed thoroughly with fresh MeCN (4x 2 ml) and MeCN (3 ml) was added. The SAM **57** was characterized by SEIRA spectroscopy and cyclic voltammetry.

*Complexation of mixed SAM **54** with $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ to form SAM **58***



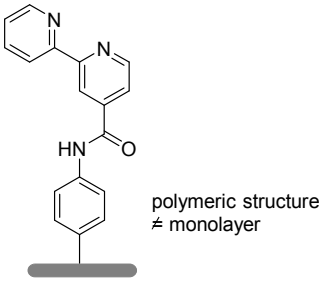
In a spectroelectrochemical cell $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ (300 µl, 1 mM) dissolved in MeCN was added to mixed SAM **54**. After 2 h the solution was carefully removed with a pipette. The cell was washed thoroughly with fresh MeCN (4x 2 ml) and MeCN (3 ml) was added. The SAM **58** was characterized by SEIRA spectroscopy and cyclic voltammetry.

*Electrochemical grafting of **27** on a gold electrode*



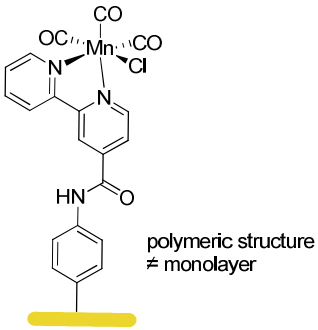
According to the electroless Au deposition and electrochemically Au cleaning a gold film was prepared and assembled in a spectroelectrochemical cell. The cell was filled with **27** (1 mM) dissolved in dry MeCN (0.1 M $TBAPF_6$, 3 ml) and purged with Argon for 10 minutes. CVs (5 cycles, 0.5 to −0.7 V vs Fc/Fc^+, 50 mV/s) were performed. Afterwards the solution was removed carefully with a pipette and washed thoroughly with fresh MeCN (4x 2 ml). The cell was refilled with dry MeCN (3 ml). The layer **59** was characterized by SEIRA spectroscopy and cyclic voltammetry.

*Electrochemical grafting of **27** on a glassy carbon electrode*



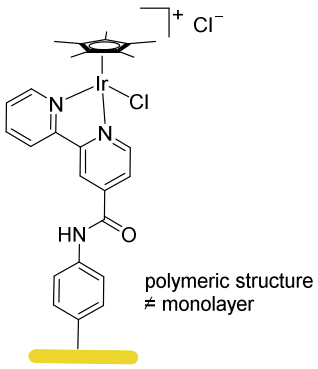
Glassy carbon plate was polished with alumina powder and subsequently washed and sonicated in EtOH and water. The glassy carbon plate was assembled into a spectroelectrochemical cell. The cell was filled with **27** (1 mM) dissolved in dry MeCN (0.1 M $TBAPF_6$, 3 ml) and purged with Argon for 10 minutes. CVs (2 cycles, 0.5 to −0.8 V vs Fc/Fc^+, 50 mV/s) were performed. Afterwards the solution was removed carefully with a pipette and washed thoroughly with fresh MeCN (4x 2 ml). The cell was refilled with dry MeCN (3 ml). The layer **59** was not further characterized.

*Complexation of layer **59** with $Mn(CO)_5Br$*



In a spectroelectrochemical cell $Mn(CO)_5Br$ (300 µl, 1 mM) dissolved in MeCN was added to layer **59**. After 2 h the solution was carefully removed with a pipette. The cell was washed thoroughly with fresh MeCN (4x 2 ml) and MeCN (3 ml) was added. The layer **60** was characterized by SEIRA spectroscopy.

*Complexation of layer **59** with $[IrCp^*Cl_2]_2$*



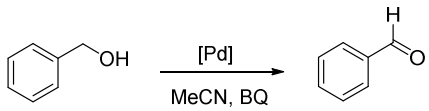
In a spectroelectrochemical cell $[IrCp^*Cl_2]_2$ (300 µl, 1 mM) dissolved in MeCN was added to layer **59**. After 2 h the solution was carefully removed with a pipette. The cell was washed thoroughly with fresh MeCN (4x 2 ml) and MeCN (3 ml) was added. The layer **61** was characterized by SEIRA spectroscopy.

10.6 Catalysis

10.6.1 Attempts of electrocatalytic oxidation of benzyl alcohol at r.t.

Under a constantly stream of argon BnOH (**62**) (10 mM) or **63** (10 mM) was added to corresponding Pd complex (1 mM) dissolved in dry MeCN (0.1 M $TBAPF_6$). At r.t. cyclic voltammograms were measured at scan rates of 50 mV/s and 100 mV/s. None of the Pd complexes **30**, **31** or **32** displayed a catalytic current wave.

10.6.2 Oxidation of benzyl alcohol at r.t., 45°C, 65°C and 85°C with BQ as oxidant



BQ (1.2 eq.), and the corresponding Pd complex (10 mol%) were weighed in a vial and dissolved in MeCN (1 mL). For Pd-complexes **30** and **32** NaOAc (2.0 eq.) was additional added. Benzyl alcohol (**62**) (1.0 eq.) was added via syringe. The reaction mixture was stirred at r.t. (2 h), 45°C (2 h), 65°C (2 h) and 85°C (2 h). After each temperature a sample (50.0 μL) was taken via syringe, filtrated over cotton and used directly for GC-MS measurements. At r.t. no product formation was observed; at 45°C traces of the product was observed for complex **30b**, **30e** and **64**; at 65°C product formation was observed for complexes **30b**, **30c**, **30e** and **64**. Complexes **32a-b** gave traces of the product at 65°C; at 85°C product formation was observed for complexes **30b**, **30c**, **30e**, **64**. Complexes **31b**, **30d**, **32a-b** gave traces of the product at 85°C.

Applied amounts:

Pd complex	NaOAc	BnOH	BQ
30a (3.3 mg, 0.010 mmol)	16.4 mg (0.20 mmol)	10.0 μL (0.10 mmol)	13.3 mg (0.12 mmol)
30b (4.7 mg, 0.010 mmol)	16.7 mg (0.20 mmol)	10.0 μL (0.10 mmol)	14.5 mg (0.13 mmol)
30c (4.6 mg, 0.011 mmol)	16.5 mg (0.20 mmol)	10.0 μL (0.10 mmol)	13.2 mg (0.12 mmol)
30d (4.3 mg, 0.010 mmol)	17.7 mg (0.22 mmol)	10.0 μL (0.10 mmol)	13.4 mg (0.12 mmol)
30e (4.2 mg, 0.010 mmol)	16.9 mg (0.21 mmol)	10.0 μL (0.10 mmol)	14.7 mg (0.14 mmol)
30f (4.4 mg, 0.011mmol)	16.5 mg (0.20 mmol)	10.0 μL (0.10 mmol)	13.0 mg (0.12 mmol)

30g (4.0 mg, 0.010 mmol)	16.8 mg (0.21 mmol)	10.0 μL (0.10 mmol)	13.2 mg (0.12 mmol)
30h (3.8 mg, 0.010 mmol)	16.4 mg (0.20 mmol)	10.0 μL (0.10 mmol)	14.5 mg (0.13 mmol)
31a (3.9 mg, 0.010 mmol)	-	10.0 μL (0.10 mmol)	14.3 mg (0.13 mmol)
31b (4.6 mg, 0.010 mmol)	-	10.0 μL (0.10 mmol)	13.1 mg (0.12 mmol)
31c (5.2 mg, 0.011 mmol)	-	10.0 μL (0.10 mmol)	14.8 mg (0.14 mmol)
32a (4.9 mg, 0.010 mmol)	17.7 mg (0.22 mmol)	10.0 μL (0.10 mmol)	13.5 mg (0.13 mmol)
32b (6.3 mg, 0.011 mmol)	16.4 mg (0.20 mmol)	10.0 μL (0.10 mmol)	13.8 mg (0.13 mmol)
64 (5.2 mg, 0.010 mmol)	17.0 mg (0.20 mmol)	10.0 μL (0.10 mmol)	14.0 mg (0.13 mmol)

GC method:

Carrier Gas: Helium
Temperature (column): 70°C (hold 1.0 min), 70°C→150°C (rate 5°C/min)
Temperature (injection): 210°C
Column Flow (15 mL/min)
Split Ratio: 100:1
Injection volume: 1 μL

Column:

Capillary Column (HP-5ms Ultra Inert, (5%-phenyl)methylpolysiloxane) from *Agilent*, length: 30.00 m, diameter: 250 μm.

Detected mass:

Benzyl alcohol (**62**), r_t: 3.9 min (*m/z*: 108.1, 82.0, 54.1); benzaldehyde (**65**), r_t: 4.7 min (*m/z*: 106.1).

10.6.3 ^{1}H-NMR Experiments for complexes **30b**, **30c**, **30e** and **64**

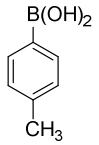
In a glovebox the corresponding Pd complex (10 mol%), BQ (1.2 eq.) NaOAc (2.0 eq.), 1,3,5-trimethoxybenzene were weighed in a vial and a stock solution of benzyl alcohol (**62**) in $CNCD_3$ (0.06 mmol, 0.61 mL) was added. The mixture was immediately transferred in a NMR tube and flame-sealed. The tubes were heated to 45°C (2 h), to 65°C (2 h) and 85°C (2 h). After each temperature a ^{1}H-NMR was measured. The yield was calculated by a comparison of the integrated peak area of the aldehyde proton of benzaldehyde at 10.0 ppm (1H) *vs* the integrated peak area of the internal standard at 3.7 ppm (9H).

Applied amounts and results:

Pd complex	BQ	1,3,5-Trimethoxybenzene	NaOAc	Yield at 65°C	Yield at 85°C
30b (2.8 mg, 6.0 μmol)	8.0 mg (0.074 mmol)	6.0 mg (0.036 mmol)	10.1 mg (0.12 mmol)	5% (3.0 μmol)	11% (6.6 μmol)
30c (2.6 mg, 6.0 μmol)	7.9 mg (0.073 mmol)	7.0 mg (0.042 mmol)	10.5 mg (0.13 mmol)	4% (2.4 μmol)	9% (4.5 μmol)
30e (2.5 mg, 6.0 μmol)	8.1 mg (0.075 mmol)	6.4 (0.038 mmol)	10.4 mg (0.13 mmol)	8% (4.8 μmol)	13% (7.8 μmol)
64 (3.1 mg, 6.0 μmol)	8.0 mg (0.074 mmol)	5.4 (0.032 mmol)	9.9 mg (0.12 mmol)	13% (7.8 μmol)	24% (14.4 μmol)

Project 2

*p-Tolylboronic acid (**70b**)*



The reaction was performed under argon atmosphere. Magnesium chips (489.80 mg, 20.15 mmol, 1.1 eq.) and one crystal of iodine were dissolved in dry THF (10 mL). A few milliliters of 4-bromotoluene (**71a**) (3.1 g, 18.3 mmol, 1.0 eq.) were added immediately, the main part was dissolved in dry THF (25 mL) upon addition via syringe. The reaction mixture was stirred at r.t. for 2 h. At 0°C trimethyl borate (5.5 mL, 45.8 mmol, 2.5 eq.) dissolved in dry THF (21 mL) was added via syringe and the reaction mixture was stirred over night at r.t.. NH_4Cl aq. (saturated, 70 mL) was added and THF was removed under reduced pressure. The water layer was extracted with Et_2O (3x 50.0 mL). The combined ether layers were dried with $MgSO_4$ and concentrated. Crystallization in MeOH yielded 2.0 g (14.73 mmol, 82%) of product **70b** as white solid.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.12 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, ArH), 7.31 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, ArH), 2.41 ppm (d, *J* = 20.3 Hz, 3H, -CH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 143.01*, 135.81, 128.88 (ArC), 22.02 ppm (CH_3).

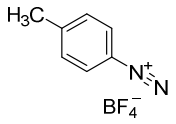
HRESI-MS (positive mode, 70 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for C_7H_9BNaO $[M+Na]^+$: 159.0593, found: 159.0567 (30); calc. for C_7H_9BKO $[M+K]^+$:175.0333, found: 175.0335 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}) 1610 (m), 1515 (w), 1449 (w) 1401(m) ν(C=C), 1365 (s), 1340 (s) $\delta(CH_3)$, 1298 (s), 1180 (s), 1109 (m), 1081 (m), 1021 (m), 819 (m), 731 (s), 709 (s), 680 (s) $\delta(CH_{Ar})$.

Melting point: decomposes at 241°C.

*Signal corresponds to 2 Carbons.

*4-Methylbenzenediazonium tetrafluoroborate (**91a**)*



The reaction was performed under argon atmosphere. A solution of $BF_3{\cdot}OEt_2$ (50% BF_3 basis, 2.0 mL, 15.0 mmol, 1.5 eq.) in dry DCM (10 mL) was cooled down to –41°C (dry ice/MeCN bath). *P*-toluidine (1.1 g, 10.0 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in anhydrous DCM (10 mL) and slowly added via syringe. The mixture was stirred for 20 min at –41°C. The formed precipitate was dissolved by additional DCM (10mL) upon *tert*-butyl nitrite (1.43 mL, 12.0 mmol, 1.2 eq.), diluted in DCM (10 mL) was added. The mixture was stirred for 10 min at –41°C, and 30 min at 0°C and then allowed to warm to r.t.. The mixture was overlayed by pentane (30 mL) and stored at 7°C. The formed precipitate was filtrated and washed with cold pentane (2x 10 mL). Crystallization of the product in acetone/Et_2O yielded 1.58 g (7.62 mmol, 77%) of product **91a** as brown solid.

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 8.50 (dd, *J* = 8.9, 2.0 Hz, 2H, ArH), 7.76 (d, *J* = 8.7 Hz, 2, ArH), 2.54 ppm (s, 3H, -CH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 155.50, 130.23, 127.66, 115.53 (ArC), 20.61 ppm (-CH_3).

^{19}F-NMR (376 MHz, DMSO-d_6) δ –148.13 ppm (s, BF_4^-).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 2287 (m) ν(N≡N), 1582 (m) ν(C=C), 1044 (s), 1014 (s), 820 (s) $\delta(CH_{Ar})$.

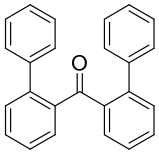
Melting point: 110°C.

10.7 Suzuki Miyaura reactions

General Procedure VI: for Suzuki Miyaura reactions:

Under argon atmosphere a schlenk flask was charged with bromobenzophenone derivative **68** or **69**, buchwald catalyst (**72**) (2.5 mol%) and X-Phos (2.0 mol%). A degassed mixture of dry THF and K_3PO_4 aq. (0.5 M) (1:2) was added and stirred for 10 minutes before the corresponding boronic acid **70** was added. The mixture was stirred over night at r.t.. The mixture was extracted with Et_2O (3x) and the combined ether layers were dried with $MgSO_4$. The solvent was evaporated under reduced pressure. The corresponding product was isolated by crystallization or by column chromatography.

*Di([1,1'-biphenyl]-2-yl)methanone (**66a**)*



According to the general procedure VI: bis(2-bromophenyl)methanone (**68**) (170 mg, 0.5 mmol, 1.0 eq.), phenylboronic acid (**70a**) (182 mg, 1.5 mmol, 3.0 eq.), buchwald catalyst (**72**) (4.8 mg, 0.013 mmol, 2.5 mol%), Xphos (4.8 mg, 0.010 mmol, 2.0 mol%). Crystallization in MeOH yielded 62.8 mg (0.19 mmol, 67%) of product **66a** as grey solid.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.42 (dd, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 2H, ArH), 7.32 (td, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 2H, ArH), 7.23-7.08 ppm (m, 14H, ArH).

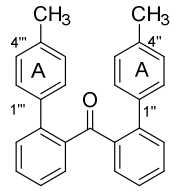
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 200.43 (C=O), 141.64, 140.59, 139.17, 130.81, 130.70, 130.37, 129.01, 127.96, 127.17, 126.77 ppm (ArC).

HRESI-MS (positive mode, 400 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{25}H_{19}O$ $[M+H]^+$: 335.1436; found: 335.1628 (15); calc. for $C_{25}H_{18}ONa$ $[M+Na]^+$: 357.1255, found: 357.1458 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1671 (s) ν(C=O), 1590 (w), 1562 (w), 1474 (m), 1448 (w) ν(C=C), 1294 (m) 1248 (s), 1157 (w), 1099 (w), 1006 (w), 926 (s), 746 (s), 695 (s) δ(CH_{Ar}).

Melting point: 142°C.

*Bis(4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methanone (**66b**)*



According to the general procedure VI: bis(2-bromophenyl)methanone (**68**) (170.0 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.), *p*-tolylboronic acid (**70b**) (203.9 mg, 1.5 mmol, 3.0 eq.), buchwald catalyst (**72**) (4.8 mg, 0.013 mmol, 2.5 mol%), Xphos (4.8 mg, 0.010 mmol, 2.0 mol%). Column chromatography (SiO_2, h = 13.5 cm, Ø = 2.5 cm, hexane, after 300 mL hexane + 10 vol% EE, R_f = 0.75 for 25 vol% EE) gave 173.90 mg (0.48 mmol, 96%) of product **66b** as light yellow solid.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ7.42 (ddd, *J* = 7.7, 1.4, 0.5 Hz, 2H, ArH-3, ArH-3'), 7.38-7.32 (td, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 2H, ArH-6, ArH-6'), 7.23-7.15 (m, 4H, ArH-4, ArH-4', ArH-5, ArH-5'), 7.06-7.00 (m, 8H, ArH-A), 2.29 ppm (s, 6H, CH_3).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ200.26 (C=O), 141.94 (ArC-2, ArC-2'), 139.25, 137.81 (ArC-1, ArC-1', ArC-1'', ArC-1'''),136.82 (ArC-4'', ArC-4'''), 130.81 (ArC-3, ArC-3'), 130.67 (ArC-4, ArC-4'), 130.49 (ArC-6, ArC-6'), 128.93, 128.72 (ArC-A), 126.49 (ArC-5, ArC-5'), 21.19 ppm (CH_3).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{27}H_{23}O$ $[M+H]^+$: 363.1749, found: 363.1793 (33); calc. for $C_{27}H_{22}NaO$ $[M+Na]^+$: 385.1568, found: 385.1731 (100); calc. for $C_{27}H_{22}KO$ $[M+K]^+$: 401.1308, found: 401.1449 (92).

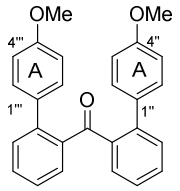
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1671 (s) ν(C=O); 1592 (w), 1561 (w), 1475 (w), 1439 (w) ν(C=C), 1246 (s) ν(C-CH_3), 1158 (m), 1109 (w), 1047 (m), 924 (s), 819 (s), 760 (s) δ(CH_{Ar}).

Elemental analysis for $C_{27}H_{22}O$: calc.: C: 89.47%, H: 6.12%,

found: C: 89.06%, H: 6.15%.

Melting point: 145°C.

*Bis(4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methanone (**66c**)*



According to the general procedure VI: bis(2-bromophenyl)methanone (**68**) (170.0 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.), (4-methoxyphenyl)boronic acid (**70c**) (229.4 mg, 1.5 mmol, 3.0 eq.), buchwald catalyst (**72**) (4.8 mg, 0.013 mmol, 2.5 mol%), Xphos (4.8 mg, 0.010 mmol, 2.0 mol%). Purification by column chromatography (SiO_2, hexane + 1 vol% EE, after 300 mL hexane + 5 vol% EE, R_f = 0.63 for hexane/EE (2:1) gave 141.0 mg (0.48 mmol, 72%) of product **66c** as white solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.43 (dd, *J* = 7.7, 1.2 Hz, 2H, ArH-6, ArH-6'), 7.32 (td, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 2H, ArH-5, ArH-5'), 7.19 (td, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 2H, ArH-4, ArH-4'), 7.13 (dd, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 2H, ArH-3, ArH-3'), 7.06-7.02 (m, 4H, ArH-A), 6.76-6.71 (m, 4H, ArH-A), 3.76 ppm (s, *J* = 5.3 Hz, 6H, -OCH_3).

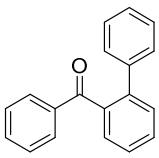
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 200.65 (C=O), 158.91 (ArC-4'', ArC-4'''), 141.38 (ArC-1, ArC-1'), 139.20 (ArC-2, ArC-2'), 133.09 (ArC-1'', ArC-1'''), 130.84 (ArC-6, ArC-6'), 130.74 (ArC-5, ArC-5'), 130.46 (ArC-3, ArC-3'), 130.22 (ArC-A), 126.45 (ArC-4, ArC-4'), 113.52 (ArC-A), 55.40 ppm (-OCH_3).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{27}H_{23}O_3$ $[M+H]^+$: 395.1647; found: 395.1793; calc. for $C_{27}H_{22}NaO_3$ $[M+Na]^+$: 417.1467, found: 417.1577 (100); calc. for $C_{27}H_{22}KO_3$ $[M+K]^+$: 433.1206, found: 433.1295 (70).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1711 (s), 1645 (m) ν(C=O), 1592 (w), 1514 (w), 1441 (w) ν(C=C), 1359 (m), 1220 (s) ν(C-OCH_3), 1180 (m), 1111 (w), 1033 (m), 930 (m), 831 (m), 755 (m), δ(CH_{Ar}).

Melting point: 140°C.

*[1,1'-Biphenyl]-2-yl(phenyl)methanone (**67a**)*



According to the general procedure VI: (2-bromophenyl)(phenyl)methanone (**69**) (200.0 mg, 0.76 mmol, 1.0 eq.), phenylboronic acid (**70a**) (140.2 mg, 1.2 mmol, 1.5 eq.), buchwald catalyst

(**72**) (7.4 mg, 0.019 mmol, 2.5 mol%), Xphos (7.3 mg, 0.015 mmol, 2.0 mol%). Column chromatography (SiO_2, hexane + 1 vol% Et_2O, after 300 mL hexane + 2 vol% Et_2O, R_f = 0.27 for 10% Et_2O) yielded 197.9 mg (0.76 mmol, quant.) of product **67a** as white solid.

Spectra data were consistent with data reported in literature.[236]

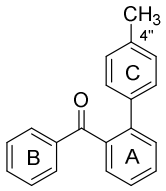
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.65-7.61 (m, 2H, ArH), 7.60-7.55 (m, 1H, ArH), 7.53-7.37 (m, 4H, ArH), 7.29-7.23 (m, 4H, ArH), 7.22-7.12 ppm (m, 3H, ArH).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 198.87 (C=O), 141.24, 140.26, 139.06, 137.48, 132.89, 130.45, 130.15, 129.99, 129.09, 128.86, 128.33, 128.16, 127.41, 127.15 ppm (ArC).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{19}H_{15}O$ $[M+H]^+$: 259.1123; found: 259.1129 (70); calc. for $C_{19}H_{14}NaO$ $[M+Na]^+$: 281.0942, found: 281.0984 (100); calc. for $C_{19}H_{14}KO$ $[M+K]^+$: 297.0682, found: 297.0693 (30).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1710 (s), 1662 (s) ν(C=O), 1595 (w), 1579 (w), 1449 (w) ν(C=C), 1359 (m), 1278 (s), 1219 (s), 1152 (w), 927 (s), 776 (m), 742 (s), 697(m) δ(CH_{Ar}).

*(4'-Methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)methanone (**67b**)*



According to the general procedure VI: (2-bromophenyl)(phenyl)methanone (**69**) (200.0 mg, 0.76 mmol, 1.0 eq.), *p*-tolylboronic acid (**70b**) (156.2 mg, 1.2 mmol, 1.5 eq.), buchwald catalyst (**72**) (7.4 mg, 0.019 mmol, 2.5 mol%), Xphos (7.3 mg, 0.015 mmol, 2.0 mol%). Column chromatography (SiO_2, Ø = 2.5 cm, h = 25 cm hexane/acetone (1:1), R_f = 0.87 for hexane/acetone (1:1)) yielded 200.3 mg (0.74 mmol, 96%) of product **67b** as brownish solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.68 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 2H, ArH-B), 7.60-7.57 (m, 1H, ArH-A), 7.53-7.49 (m, 2H, ArH-A), 7.48-7.43 (m, 2H, ArH-A, ArH-B), 7.34-7.29 (m, 2H, ArH-B), 7.20-7.17 (m, 2H, ArH-C), 7.04 (dd, *J* = 8.4, 0.6 Hz, 2H, ArH-C), 2.27 ppm (s, 3H, -CH_3).

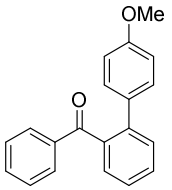
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 198.84 (C=O), 141.18, 138.92, 137.44 (ArC), 137.30 (ArC-4''), 137.05, 132.80, 130.29, 130.10, 129.98 (ArC), 129.01 (ArC-C), 128.85 (ArC-C), 128.69, 128.10, 126.76 (ArC), 21.06 ppm (-CH_3).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, MeOH) m/z (%): calc. for $C_{20}H_{17}O$ $[M+H]^+$: 273.1279, found: 273.1292 (100). calc. for $C_{20}H_{16}NaO$ $[M+Na]^+$: 295.1099, found: 295.1104 (90); calc. for $C_{20}H_{16}KO$ $[M+K]^+$: 311.0838, found: 311.0853 (40).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 2962 (w), 2920 (w) $\nu(CH_2)$, 1662 (m), 1656 (m) ν(C=O), 1595 (w), 1580 (w), 1558 (w), 1476 (w), 1447 (m) ν(C=C), 1312 (m), 1278 (m), 1259 (s),1149 (w), 1091 (s), 1016 (s), 925 (m), 816 (s), 797 (s), 772 (s), 702 (s), 685 (s) $\delta(CH_{Ar})$.

Melting point: decomposes at 68°C.

*(4'-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)methanone (**67c**)*



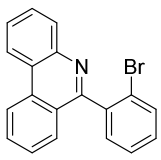
According to the general procedure VI: (2-bromophenyl)(phenyl)methanone (**69**) (200.0 mg, 0.76 mmol, 1.0 eq.), (4-methoxyphenyl)boronic acid (**70c**) (174.9 mg, 1.2 mmol, 1.5 eq.), buchwald catalyst (**72**) (7.4 mg, 0.019 mmol, 2.5 mol%), Xphos (7.3 mg, 0.015 mmol, 2.0 mol%). Column chromatography (SiO_2, Ø = 2.5 cm, h = 25 cm, hexane + 1 vol% Et_2O, R_f = 0.80 for 25 vol% Et_2O) yielded 208.6 mg (0.76 mmol, quant.) of product **67c** as light yellow solid.

Data are in agreement with the reported values.[236]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.67-7.62 (m, 2H, ArH), 7.55 (ddd, *J* = 7.7, 7.1, 1.6 Hz, 1H, ArH), 7.50-7.38 (m, 4H, ArH), 7.31-7.25 (m, 2H, ArH), 7.17 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, ArH), 6.73 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, ArH), 3.71 ppm (s, 3H,-CH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 199.10 (C=O), 159.02, 140.78, 138.93, 137.46, 132.91, 132.74, 130.37, 130.19, 130.04, 129.99, 128.77, 128.18, 126.72, 113.85 (ArC), 55.26 ppm (-OCH_3).

*6-(2-Bromophenyl)phenanthridine (**85**)*



[1,1'-biphenyl]-2-amine (**83**) (300.0 mg, 1.8 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in TFA (17 mL). 2-bromobenzaldehyde (**84**) (656.0 mg, 3.6 mmol, 2.0 eq.) was added and the resulting mixture

was heated at 120°C for 48 h. The mixture was basified with $NaHCO_3$ aq. (saturated) and extracted with CH_2Cl (3x 25 mL). The combined organic layers were washed with brine and dried over $MgSO_4$. The solvent was evaporated and the residue purified by column chromatography (SiO_2, Ø = 3.0 cm, h = 25.5 cm, hexane + 5-15 vol% Et_2O). 27.0 mg (0.081 mmol, 41%) of product **85** were obtained as yellow oil.

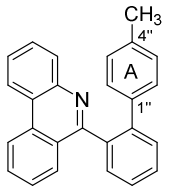
Data are in agreement with the reported values.[14]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.71 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, ArH), 8.65 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H, ArH), 8.26 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H, ArH), 7.86 (ddd, *J* = 8.3, 6.9, 1.4 Hz, 1H, ArH), 7.81-7.66 (m, 4H, ArH), 7.60 (ddd, *J* = 8.1, 6.9, 1.1 Hz, 1H, ArH), 7.54-7.47 (m, 2H, ArH), 7.39 ppm (ddd, *J* = 8.1, 6.2, 3.0 Hz, 1H, ArH).

^{13}C-NMR (101 MHz $CDCl_3$) δ 160.69 (-C=N), 143.71, 140.61, 133.11, 133.00, 131.12, 130.90, 130.49, 130.21, 129.02, 128.61, 127.68, 127.46, 127.42, 125.37, 124.19, 122.98, 122.28, 122.18 ppm (ArC).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{19}H_{13}BrN$ $[M+H]^+$: 334.0231, found: 334.0251 (100).

*6-(4'-Methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)phenanthridine (**82a**)*



According to the general procedure VI: 6-(2-bromophenyl)phenanthridine (**85**) (129.1 mg, 0.39 mmol, 1.0 eq.), p-tolylboronic acid (**70b**) (105.0 mg, 0.77 mmol, 2.0 eq.), buchwald catalyst (**72**) (3.7 mg, 0.097 mmol, 2.5 mol%), Xphos (3.7 mg, 0.077 mmol, 2.0 mol%). Column chromatography (SiO_2, Ø = 2.5 cm, h = 23 cm, hexane + 1 vol% acetone, after 400 mL hexane + 2 vol% acetone, R_f = 0.25 for hexane + 5 vol% acetone) gave 83.0 mg (0.24 mmol, 62%) of product **82a** as white solid.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.55-8.48 (m, 2H, ArH), 8.25 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, ArH), 7.75 (ddd, *J* = 8.2, 7.0, 1.3 Hz, 1H, ArH), 7.68-7.50 (m, 7H, ArH), 7.37 (ddd, *J* = 8.1, 7.0, 1.0 Hz, 1H, ArH), 7.09 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, ArH-A), 6.77 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, ArH-A), 2.07 ppm (s, 3H, -CH_3).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 162.26 (-C=N), 143.70 (ArC), 141.58 (ArC-1), 138.37, 138.16 (ArC-1''), 136.27 (ArC-4''), 132.73, 130.61, 130.41, 130.30, 130.16, 129.07, 129.01, 128.94,

128.74, 128.65, 127.44, 126.98, 126.92, 125.68, 123.92, 122.06, 121.84 (ArC), 20.98 ppm (-CH_3).

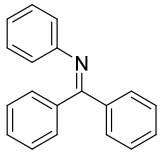
HRESI-MS (positive mode, 400 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{26}H_{20}N$ $[M+H]^+$: 346.1596, found: 346.1635 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}) 1710 (s) ν(C=N), 1608 (w), 1589 (w), 1482 (w) ν(C=C), 1358 (s), 1218 (s), 1171 (w), 1090 (w), 820 (m), 755 (s), 727 (s) δ(CH_{Ar}).

Melting point: decomposes at 109°C.

10.8 Synthesis of ketimines

*N-(Diphenylmethylene)aniline (**76a**)*



Molecular sieve (5 Å, 3.0 g) was thoroughly dried in a 200°C hot oven and cooled to r.t. in a dry schlenk flask in vacuum. Under argon atmosphere benzophenone (**73**) (10.0 g, 54.9 mmol, 1.0 eq.) and aniline (**77a**) (600.0 µL, 6.9 mmol, 1.2 eq.) were added, dissolved in benzene (28 mL) and stirred for 48 h at r.t.. The mixture was filtrated and the solvent was removed under reduced pressure. Crystallization in EtOH yielded 11.9 g (46.1 mmol, 85%) of product **76a** as yellow crystals.

NMR data are in agreement with the reported values.[237]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.78-7.74 (m, 2H, ArH), 7.50-7.38 (m, 3H, ArH), 7.30-7.22 (m, 3H, ArH), 7.17-7.09 (m, 4H, ArH), 6.92-6.88 (m, 1H, ArH), 6.72 (ddd, *J* = 4.0, 3.2, 1.6 Hz, 2H, ArH).

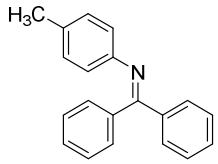
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 168.4 (C=N), 151.4, 139.8, 136.4, 130.9, 129.7, 129.5, 128.7, 128.6, 128.3, 128.0, 123.3, 121.1 ppm (ArC).

HRESI-MS (positive mode, 200 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{19}H_{16}N$ $[M+H]^+$: 258.1204, found: 258.1276 (100).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1608 (m), 1590 (w), 1569 (w) ν(C=N), 1481 (w), 1441 (w) ν(C=C), 1317 (w), 1293 (w), 1219 (m), 1072 (m), 1025 (m), 958 (m), 775 (s), 693 (s) δ(CH_{Ar}).

Melting point: 117°C.

*N-(Diphenylmethylene)-4-methylaniline (**76b**)*



Molecular sieve (5 Å, 1.5 g) was thoroughly dried in a 200°C hot oven and cooled to r.t. in a dry schlenk flask in vacuum. Under argon atmosphere benzophenone (**73**) (2.5 g, 13.7 mmol, 1.0 eq.) and *p*-toluidine (**77b**) (1.8 g, 16.5 mmol, 1.2 eq.) were added, dissolved in DCM (15 mL) and stirred for 3 d at 40°C. The mixture was filtrated and the solvent was evaporated under reduced pressure. Column chromatography (SiO_2, Ø = 3.5, h = 35.0 cm hexane + 5 vol% NEt_3, R_f = 0.58 for hexane + 10 vol% NEt_3) yielded 2.36 g (8.70 mmol, 63%) of product **76b** as yellow oil.

Data are in agreement with the reported values.[237]

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ7.79-7.73 (m, 2H, ArH), 7.50-7.38 (m, 3H, ArH), 7.33-7.25 (m, 3H, ArH), 7.18-7.12 (m, 2H, ArH), 6.97 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, ArH), 6.66 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, ArH), 2.25 ppm (s, *J* = 2.1 Hz, 3H, -CH_3).

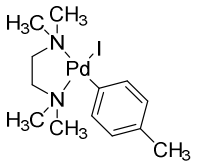
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 168.0 (C=N), 148.7, 140.1, 136.6, 132.7, 130.7, 129.7, 129.4, 129.2, 128.6, 128.3, 128.1, 121.2 (ArC), 20.9 ppm (-CH_3).

HRESI-MS (positive mode, 200 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{20}H_{18}N$ $[M+H]^+$: 272.1439, found: 272.1832; calc. for $C_{20}H_{17}NNa$ $[M+Na]^+$: 294.3454, found: 294.3454 (100); calc. for $C_{20}H_{17}KN$ $[M+K]^+$: 310.0998, found: 310.1041 (30).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1614 (m) ν(C=N), 1570 (m), 1503 (m), 1444 (m) ν(C=C), 1316 (m), 1289 (m), 1220 (m), 1140(w), 1073 (w), 957 (m), 908 (m), 821(m) δ(CH_{Ar}).

10.9 Synthesis of tolyl Pd complexes

*Iodo(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine)(4-tolyl)palladium(II)(**88**)*



Under argon atmosphere $Pd_2dba_3{\cdot}CHCl_3$ (517.6 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in dry toluene (7 mL). 1-Iodo-4-methylbenzene (**74b**) (153.3 mg, 0.70 mmol, 1.4 eq.) and

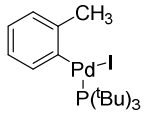
N[1],*N*[1],*N*[2],*N*[2]-tetramethylethane-1,2-diamine (**90**) (98.0 mL, 0.65 mmol, 1.3 eq.) were added. The mixture was stirred at 50°C for 1 h. After cooling to r.t. the mixture was filtrated over celite and washed with DCM. The solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was dissolved in DCM (2 mL), overlayed by Et_2O (10 mL) and stored at 7°C. The formed precipitate was filtrated off, washed with cold Et_2O (2x 2.0 mL) and dried in vacuum. 220.3 mg (0.50 mmol, quant.) of complex **88** were obtained as orange crystals.

Data are in agreement with the reported values.[238]

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.14-7.11 (m, 2H, ArH), 6.78 (dd, *J* = 8.1, 0.6 Hz, 2H, ArH), 2.74 (dd, *J* = 6.8, 4.2 Hz, 2H, $-CH_2$), 2.69 (s, 6H, $-N(CH_3)_2$), 2.57 (dd, *J* = 10.4, 5.2 Hz, 2H, $-CH_2$), 2.35 (s, 6H, $-N(CH_3)_2$), 2.24 ppm (s, 3H, $-CH_3$).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 139.42, 136.02, 131.67, 127.62 (ArC), 62.12, 58.25 ($-CH_2$), 49.91, 49.71 ($-N(CH_3)_2$), 20.60 ppm ($-CH_3$).

*(Iodo)(2-methylphenyl)[tris(1,1-dimethylethyl)phosphine]palladium(II) (**89**)*



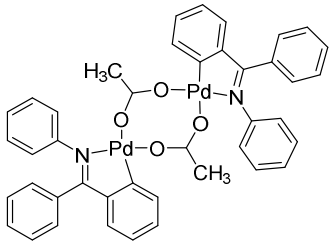
In a glove box 1-iodo-2-methylbenzene (**74e**) (1.0 mL) and $PdP(^tBu)_3$ (50.9 mg, 0.10 mmol) were weighed in a Teflon capped vial. THF (1.0 mL) was added and the mixture was stirred for 45 min at 70°C. The mixture was overlayed by pentane (20.0 mL), stirred for 10 minutes at r.t. and stored at −7°C. The formed precipitate was filtrated off, washed with cold pentane and dried in vacuum. 43.0 mg (0.082 mmol, 82%) of complex **89** were obtained as orange solid.

Data are in agreement with the reported values.[121]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.16 (dd, *J* = 7.9, 2.1 Hz, 1H, ArH), 6.82-6.71 (m, 2H, ArH), 6.74-6.67 (m, 1H, ArH), 2.87 (s, 3H, $-CH_3$), 1.45 ppm (d, *J* = 12.5 Hz, 27H, $-P(^tBu)_3$).

^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$) δ 59.24 ppm (s, $P(^tBu)_3$).

*N-(Diphenylmethylene)aniline-Derived Palladacycle (**81a**)*



Under argon atmosphere $Pd(OAc)_2$ (364.6 mg, 1.65 mmol, 1.0 eq.) and *N*-(diphenylmethylene)aniline (**76a**) (300.0 mg, 1.7 mmol, 1.0 eq.) were suspended in AcOH (6 mL). The reaction mixture was heated to 60°C for 12 h. After cooling to r.t. the product was collected by filtration, washed several times with Et_2O and dried in vacuum. Additional precipitation occurs while the filtrate was stored at r.t. for several days. In total 288.3 mg (0.34 mmol, 54%) of palladacycle **81a** were isolated as yellow solid.

Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained by evaporation a concentrated solution of the complex **81a** in chloroform at r.t..

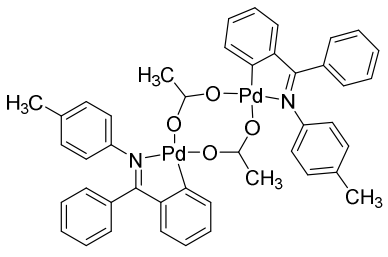
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1581 (m), 1560 (s), 1542 (m) ν(C=C), 1410 (s) $\delta(CH_3)$, 1337 (m), 1231 (w), 1213 (w), 1150 (w), 1073 (w), 1072 (w), 980 (w), 835 (w), 783 (m), 758 (m), 728 (s), 694 (s) $\delta(CH_{Aromat})$.

Elemental analysis for $C_{42}H_{36}N_2Pd_2O_4$: calc.: C: 59.66%, H: 4.29%, N: 3.31%;

found: C: 59.31%, H: 4.22%, N: 3.44%.

Melting point: decomposes at 205°C.

*N-(Diphenylmethylene)-4-methylaniline-Derived Palladacycle (**81b**)*



Under argon atmosphere $Pd(OAc)_2$ (224.5 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq.) and *N*-(diphenylmethylene)-4-methylaniline (**76b**) (271.5 mg, 1.0 mmol, 1 eq.) were suspended in AcOH (5 mL). The reaction mixture was heated to 60°C for 12 h. After cooling to r.t. the product was collected by filtration, washed several times with Et_2O and dried in vacuum. Additional

precipitation occurs while the filtrate was stored at r.t. for several days. In total 249.0 mg (0.29 mmol, 57%) of palladacycle **81b** were isolated as yellow solid.

Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained by diffusion of pentane in a concentrated solution of the palladacycle **81b** in chloroform at −18°C.

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1581 (m), 1566 (s), 1548(m) ν(C=C), 1410 (s) $\delta(CH_3)$, 1340 (m), 1299 (w), 1258 (w), 1154 (w), 1048 (w), 1019 (w), 982 (w), 832 (w), 774 (m), 734 (m), 696 (s) $\delta(CH_{Aromat})$.

Elemental analysis for $C_{44}H_{42}N_2Pd_2O_4$: calc.: C: 60.49%, H: 4.61%, N: 3.21%;

found: C: 60.51%, H: 4.62%, N: 3.23%.

Melting point: decomposes at 220°C.

10.10 Catalysis

10.10.1 Direct Arylation of benzophenone with aryl iodides

General Procedure VII: Direct arylation of benzophenone

Under argon atmosphere benzophenone (**73**) (1.0 eq.), $Pd(OAc)_2$ (10 mol%), Ag_2O (1.0 eq.) and corresponding aryl iodide **74** (3.0 eq.) were weighed in a schlenk flask and dissolved in TFA (2 mL). The reaction mixture was stirred at 120°C for 20 h. The mixture was filtrated over celite and washed with DCM. The solvent was removed in vacuum. Reactions were analyzed by ^{1}H-NMR spectroscopy and MS.

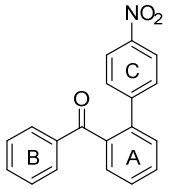
Results and applied amounts of aryl iodides:

Entry	**73**	$Pd(OAc)_2$	Ag_2O	**74**	Result
1	182.2 mg (1.0 mmol)	22.0 mg (0.010 mmol)	233.2 mg (1.0 mmol)	Iodobenzene (**74a**) (0.34 mL)	**66a** and **67a** (traces),**75a**
2	184.0 mg (1.0 mmol)	24.8 mg (0.011 mmol)	231.0 mg (1.0 mmol)	1-Iodo-4-methylbenzene (**74b**) (654.1 mg)	**75b**
3	183.5 mg (1.0 mmol)	23.2 mg (0.010 mmol)	232.0 mg (1.0 mmol)	1-Iodo-4-methoxybenzene (**74c**) (702.0 mg)	**75c**

4	182.7 mg (1.0 mmol)	25.0 mg (0.011 mmol)	235.0 mg (1.0 mmol)	1-Iodo-4-nitrobenzene (**74d**) (747.0 mg)	**67d** (30%)[a]; **73** (63%)[a]; **74d** (78%)[b]

[a] isolated, yield refers to benzophenone; [b] isolated, yield refers to **74d**.

*(4'-Nitro-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)methanone (**67d**)*



Work up of the reaction of **73** with **74d**: Column chromatography (SiO_2, Ø = 1.5cm, h = 24 cm, hexane + 5 vol% Et_2O; R_f = 0.25 for hexane/Et_2O (2:1)) yielded 90.0 mg (0.29 mmol, 30%) of product **67d** as brownish solid.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.11-8.05 (m, 2H, ArH-C), 7.70-7.65 (m, 2H, ArH-B), 7.63 (ddd, *J* = 7.6, 6.5, 2.4 Hz, 1H, ArH-A), 7.58-7.52 (m, 2H, ArH-A), 7.50-7.45 (m, 2H, ArH-A, ArH-B), 7.44-7.39 (m, 2H, ArH-C), 7.36-7.30 ppm (m, 2H, ArH-B).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 197.85 (C=O), 147.11, 147.06, 139.16, 138.97, 137.14, 133.53, 130.84, 130.15, 130.07, 129.87, 129.34, 128.53, 128.43, 128.40, 124.49, 123.61 ppm (ArC).

HRESI-MS (positive mode, 200 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{19}H_{14}NO_3$ $[M+H]^+$: 304.0974, found: 304.0926 (82); calc. for $C_{19}H_{13}NNaO_3$ $[M+Na]^+$: 326.0793, found: 326.0750 (100); calc. for $C_{19}H_{13}KNO_3$ $[M+K]^+$: 342,0533, found: 342.0485 (70).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 1736 (m), 1663 (s) ν(C=O), 1595 (m), 1578 (w), 1558 (w) ν(C=C), 1515 (s), 1347 (s) $\nu(NO_2)$, 1315 (w), 1281 (w), 927 (m), 855 (m), 743 (m), 695 (m) $\delta(CH_{Ar})$.

Elemental analysis for $C_{19}H_{13}NO_3$: calc.: C: 75.24%, H: 4.32%, N: 4.62%

found: C: 75.19%, H: 4.54%, N: 4.54%.

Melting point: 98°C.

10.10.2 Direct Arylation of ketimines with aryl halides

Entry 1:

Under argon atmosphere *N*-(diphenylmethylene)aniline (**76a**) (257.3 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq.), $Pd(OAc)_2$ (8.9 mg, 4 mol%) and $CsCO_3$ were weighed in a schlenk flask and transferred into a glove box. PCy_3 (22.4 mg, 8 mol%) dissolved in dry THF (2 mL) and bromobenzene (**71a**) (0.66 mL, 2.2 mmol, 2.2 eq.) were added. The reaction mixture was stirred at 110°C for 24 h. At r.t. the solvent was evaporated. The residue was dissolved in EE (5 mL) and washed with distilled water (2x 5 mL). The organic layer was dried over $MgSO_4$. No product formation was observed.

Entry 2:

Under argon atmosphere *N*-(diphenylmethylene)aniline (**76a**) (257.3 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq.), $Pd(OAc)_2$ (22.0 mg, 10 mol%), Ag_2O (231.0 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq.), 1-iodo-4-methylbenzene (654.1 mg, 3.0 mmol, 3.0 eq.) were weighed in a schlenk flask and dissolved in TFA (2 mL). The reaction mixture was stirred at 120°C for 24 h. The mixture was filtrated over celite and washed with DCM. The solvent was removed in vacuum. Column chromatography (SiO_2, Ø = 2.5 cm, h = 38 cm, hexane, after 2 L hexane + 1 vol% Et_2O) yielded 76.4 mg of benzophenone (**73**) (0.42 mmol, 42%) and 34.7 mg of 4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (**75b**) (0.21 mmol, 7% refers to 1-iodo-4-methylbenzene).

Entry 3:

Under argon atmosphere *N*-(diphenylmethylene)aniline (**76a**) (128.7 mg, 0.5 mmol, 1.0 eq.), $Pd(OAc)_2$ (11.2 mg, 10 mol%), Ag_2O (115.9 mg, 0.5 mmol, 1.0 eq.) 1-iodo-4-methylbenzene (109.0 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq.) were weighed in a schlenk flask and dissolved in TFA (1 mL) The reaction mixture was stirred at 120°C for 24 h. The mixture was filtrated over celite and washed with DCM. The solvent was removed in vacuum. Column chromatography (SiO_2, Ø = 2.0 cm, h = 21 cm, hexane + 1 vol% Et_2O, after 600 mL hexane + 2 vol% Et_2O) and preparative thin-layer chromatography (SiO_2, hexane + 0.5 vol% Et_2O) yielded 10.9 mg of benzophenone (**73**) (0.069 mmol, 12%) and 7.2 mg of (4'-methyl-[1,1'--biphenyl]-2-yl)(phenyl)methanone (**67b**) (0.026 mmol, 5%) as white solid.

Entry 4:

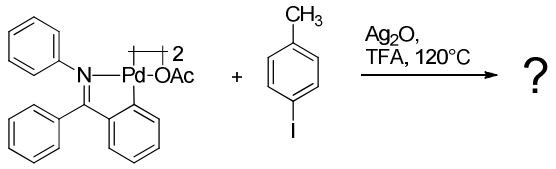
Under argon atmosphere *N*-(diphenylmethylene)aniline (**76a**) (128.7 mg, 0.5 mmol, 1.0 eq.), $Pd(OAc)_2$ (11.2 mg, 10 mol%), Ag_2O (115.9 mg, 0.5 mmol) 1-iodo-4-methylbenzene (109.0 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq.) were weighed in a schlenk flask and dissolved in TFA (1 mL). The reaction mixture was stirred at 80°C for 24 h. The mixture was filtrated over celite and washed with DCM. The solvent was removed in vacuum. Column chromatography (SiO_2,

Ø = 2.0 cm, h = 21 cm, hexane + 1 vol% Et_2O, after 600 mL hexane + 2% Et_2O) and preparative thin-layer chromatography (SiO_2, hexane + 0.5 vol% Et_2O) yielded 22.0 mg of benzophenone (**73**) (0.12 mmol, 25%) and 7.1 mg of (4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)methanone (**67b**) (0.026 mmol, 5%) as white solid.

Control experiment:

Under argon atmosphere *N*-(diphenylmethylene)aniline (**76a**) (67.5 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.), Ag_2O (58.0 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.) 1-iodo-4-methylbenzene (163.1 mg, 3.0 mmol, 3.0 eq.) were weighed in a schlenk flask and dissolved in TFA (0.5 mL). The reaction mixture was stirred at 120°C for 24 h. The solvent was removed in vacuum. Product formation was not observed.

10.10.3 Reaction of palladacycle with 1-iodo-4-methylbenzene

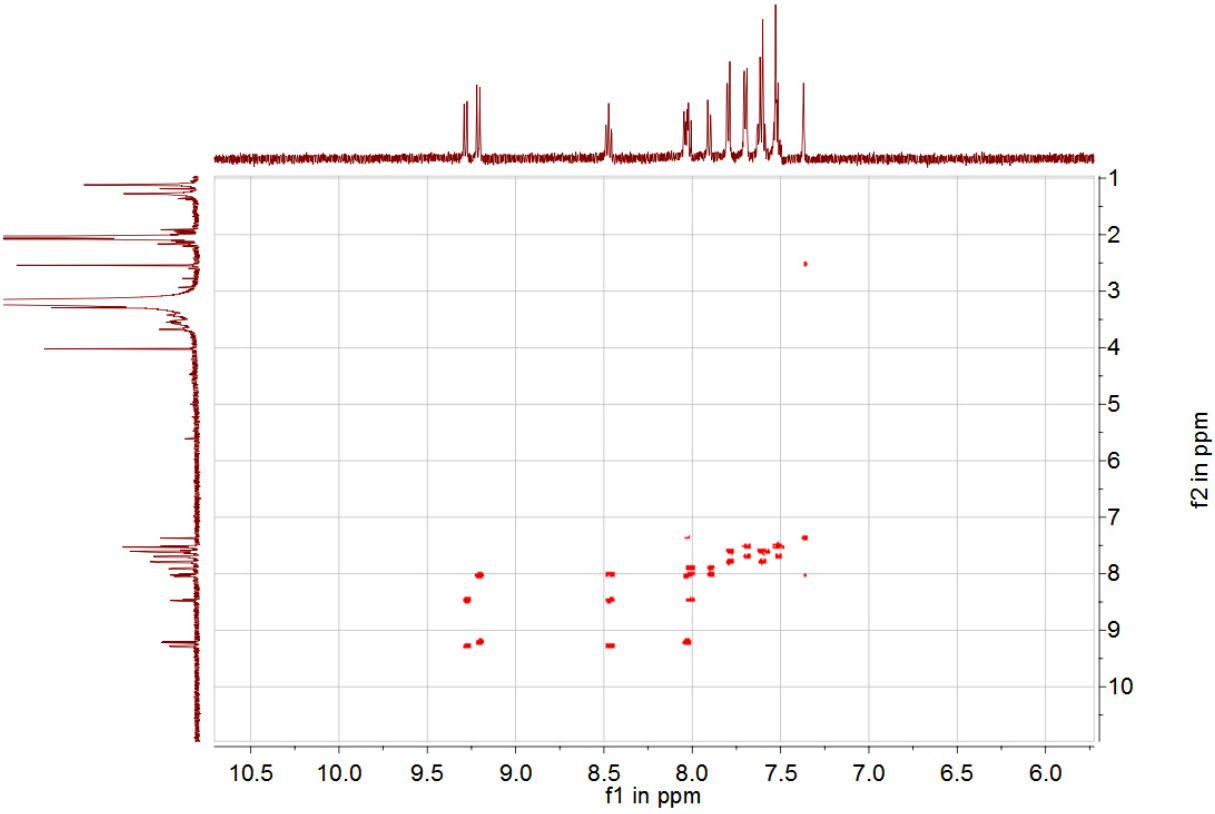


Under argon atmosphere palladacycle **81a** (50.0 mg, 0.059 mmol, eq. 1.0), 1-iodo-4-methylbenzene (**74b**) (51.6 mg, 0.24 mmol, 4.0 eq.) were weighed in a schlenk tube. TFA (2 mL) was added. The mixture was degassed in high vacuum, refilled with argon and stirred for 24 h at 120°C. After cooling to r.t. the mixture was filtrated over celite and washed with DCM. The solvent was removed under high pressure. Column chromatography (alox neutral, Ø = 2.0 cm, h = 8 cm, DCM + 1 vol% TFA) and thin-layer chromatography (alox, DCM + 10 vol% TFA) yielded species **78**.

^{1}H-NMR (500 MHz, acetone-d_6) δ 9.29 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 9.22 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.48 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.09-8.00 (m, 2H), 7.91 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.80 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 2H), 7.71 (dd, *J* = 7.4, 1.8 Hz, 2H), 7.62 (q, *J* = 6.2 Hz, 3H), 7.53 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 7.38 (s, 1H) 2.55 ppm (s, 3H).

HRESI-MS (positive mode, 250 V, DCM) *m/z* (%): found: 346.2084 (100).

^{1}H-COSY of **78** (500 MHz, acetone-d_6):



10.10.4 Transmetalation reactions

General Procedure VIII: Transmetalation reactions

Under argon atmosphere the tolyl palladium complexes **88** (1.0 eq.) or **89** (1.0 eq.), ketimine **76a** (1.0 eq.) or derived palladacycle **81a** (0.5 eq.) and, if applicable, an additive (1.1 eq.) were weighted into a NMR tube. Toluene-d_8 was added (0.6 mL) and the NMR tube was flame-sealed. The tube was heated to 100°C for 12 h.

GC method:

Carrier Gas: Helium
Temperature (column): 120°C (hold 1.0 min), 120°C→250°C (rate 20°C/min)
Temperature (injection): 250°C
Column Flow (15 mL/min)
Split Ratio: 100:1
Injection volume: 1 µL

Column:

Capillary Column (HP-5ms Ultra Inert, (5%-phenyl)methylpolysiloxane) from *Agilent*, length: 30.00 m, diameter: 250 µm.

Detected mass:

4,4'-Dimethyl-1,1'-biphenyl (**75b**), r_t: 5.8 min (*m/z*: 182.2, 167.1); benzophenone (**73**), r_t: 5.9 min (*m/z*: 182.1, 105.1); **76a**, r_t: 8.8 min (*m/z*: 257.1, 180.0, 165.1).

*Results and applied amounts of transmetalation reactions of complex **88**:*

Entry	**88**	**76a** or **81a**	Additive	GC-MS
1	15.0 mg (0.034 mmol)	**81a** (14.4 mg, 0.017 mmol)	–	**76a**, **75b**
2	15.0 mg (0.034 mmol)	**81a** (14.6 mg, 0.017 mmol)	AgOAc (6.2 mg, 0.037 mmol)	**76a**, **75b**
3	15.1 mg (0.034 mmol)	**76a** (8.8 mg, 0.034 mmol)	–	**76a**
4	15.0 mg (0.034 mmol)	**76a** (8.9 mg, 0.034 mmol)	AgOAc (6.4 mg, 0.037 mmol)	**76a**, **75b**

*Results and applied amounts of transmetalation reactions of complex **89**:*

Entry	**89**	**76a** or **81a**	Additive	MS	^{31}P-NMR [ppm]
1[a]	18.2 mg, (0.035 mmol)	**76a** (8.9 mg, 0.035 mmol)	–	**76a**, **75b**, **73**	–6.91, –7.54
2[a]	18.5 mg, (0.035 mmol)	**81a** (14.6 mg, 0.017 mmol)	–	**76a**, **75b**, **73**	–6.92, –7.52 –8.70
3[a]	18.2 mg, (0.035 mmol)	**76a** (9.0 mg, 0.035 mmol)	AgOAc (6.2 mg, 0.037 mmol)	**76a**, **75b**	–7.95, –8.35
4[a]	(18.3 mg, 0.035 mmol)	**81a** (14.5 mg, 0.017 mmol)	AgOAc (6.5 mg, 0.039 mmol)	**76a**, **75b**,	–8.65, –11.41
5[b]	(17.9 mg, 0.034 mmol)	**76a** (8.8 mg, 0.034 mmol)	$AgOCOCF_3$ (8.2 mg, 0.037 mmol)	**80a** (*m/z* = 348.1), signal *m/z* = 307.8	86.37 (d, *J* = 51.1 Hz) 81.96 (d, *J* = 51.9 Hz)

6[b]	(18.0 mg), 0.035 mmol)	**81a** (14.6 mg, 0.017 mmol)	$AgOCOCF_3$ (8.5 mg, 0.038 mmol)	**76a**	−11.01

[a] GC-MS, [b] ESI-MS.

10.10.5 Reactions of palladacyle with coupling reagents

*Reactions of **81a** with **91a**:*

Entry 1:

Under argon atmosphere palladacycle **81a** (100.0 mg, 0.12 mmol, 1.0 eq.) and 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (**91a**) (85.3 mg, 3.0 eq.) were weighed in a schlenk flask. Dry MeOH (5 mL) was added. The suspension was stirred for 12 h at 60°C. Product formation of **80b** was not observed.

Entry 2:

Under argon atmosphere palladacycle **81a** (100.0 mg, 0.12 mmol, 1.0 eq.) and 4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (**91a**) (85.3 mg, 3.0 eq.) were weighed in a schlenk flask. Dry Dioxane (5 mL) was added. The suspension was stirred for 12 h at r.t.. Product formation of **80b** was not observed.

Entry 3:

Under argon atmosphere palladacycle **81a** (100.0 mg, 0.12 mmol, 1.0 eq.) and 4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (**91a**) (85.3 mg, 3.0 eq.) were dissolved in dry THF and K_3PO_4 aq. (0.5 M) in a ratio 1:2 (5 mL). The mixture was stirred for 12 h at r.t. Product formation of **81b** was observed by mass spectroscopy.

HRESI-MS (positive mode, 300 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{25}H_{19}N_2O_2$ $[M+H]^+$: 379.1447, found: 379.1439 (60); calc. for $C_{25}H_{18}N_2NaO_2$ $[M+Na]^+$: 401.1266, found: 401.1249 (11);

Entry 4:

Under argon atmosphere palladacycle **81a** (100.0 mg, 0.12 mmol, 1.0 eq.) and 4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (**91a**) (85.3 mg, 3.0 eq.) were dissolved in dry THF and distilled water in a ratio 1:2 (5 mL). The mixture was stirred for 12 h at r.t.. Product formation of **81b** was observed by mass spectroscopy.

HRESI-MS (positive mode, 300 V, DCM/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{25}H_{19}N_2O_2$ $[M+H]^+$: 379.1447, found: 379.1458 (100); calc. for $C_{25}H_{18}N_2NaO_2$ $[M+Na]^+$: 401.1266, found: 401.1259 (5).

Control experiment:

Under argon atmosphere ketimine **76a** (67.8 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.) and 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (**91b**) (88.9 mg, 1.5 eq.) were dissolved in dry THF and K_3PO_4 aq. (0.5 M) in a ratio 1:2 (5 mL). The mixture was stirred for 12 h at r.t.. Product formation of **80b** was not observed.

*Reactions of **81a** with **70b** or **91a**:*

General Procedure IX: Reaction of palladacycle **81a** with **70b** or **91a**

Under argon atmosphere palladacycle **81a** (1.0 eq.) and **70b** (3.0 eq.) or **91a** (3.0 eq.) were dissolved in a degassed mixture of dry THF and K_3PO_4 aq. (0.5 M) in a ratio 1:2 (4-5 mL) and stirred for 12 h at r.t. The solvent was evaporated. Column chromatography (SiO_2, hexane + 0-5 vol% EE, R_f = 0.78 for hexane/EE (3:1)) yielded the product **80b** as brownish solid.

Results and applied amounts:

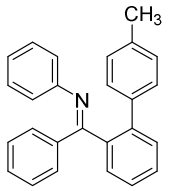
Entry	**81a**	**70b** or **91a**	Result	
			80b	**75b**[a]
1	(70.0 mg, 0.080 mmol, amorphous)	**70b** (33.8 mg, 0.24 mmol)	24%	18%
2	(100.0 mg, 0.12 mmol, amorphous)	**91a** (74.2 mg, 0.36 mmol)	7%	-
3	(76.0 mg, 0.090 mmol, crystalline)	**70b** (36.7 mg, 0.27 mmol)	40%	29%

[a] yield reffers to **70b**.

Control experiment:

Ketimine **76a** (67.8 mmol, 0.25 mmol, 1.0 eq.) and *p*-tolylboronic acid (**70b**) (51.0 mg, 0.38 mmol, 1.5 eq.) were dissolved in a degassed mixture (1:2) of dry THF and K_3PO_4 aq. (0.5 M, 3 mL) and stirred for 12 h at r.t. The solvent was evaporated at reduced pressure. No product formation was observed.

*(E)-N-((4'-Methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)methylene)aniline (**80b**)*



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ7.84 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.49-7.27 (m, 6H), 7.25-7.17 (m, 1H), 6.94 (dd, *J* = 11.8, 7.9 Hz, 4H), 6.82 (t, *J* = 9.1 Hz, 3H), 6.19 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.30 (s, 3H,-CH_3).

^{13}C-NMR (176 MHz, $CDCl_3$) δ 198.97 (C=N), 141.30, 139.03, 137.56, 137.17, 132.92, 132.55, 130.57, 130.41, 130.11, 129.68, 129.27, 129.13, 128.97, 128.75, 128.31, 126.88, 126.76, 124.86 (ArC), 21.23 (CH_3).

HRESI-MS (positive mode, 300 V, $CHCl_3$/MeOH) *m/z* (%): calc. for $C_{26}H_{22}N$ $[M+H]^+$: 348.1752, found: 348.1780; calc. for $C_{26}H_{21}NNa$ $[M+Na]^+$: 370.1572, found: 370.1592.

IR (ν_{max}/cm^{-1}) 1707 (m) ν(C=N), 1662 (m), 1614 (m), 1593 (m), 1482 (m), 1447 (m) ν(C=C), 1314 (w), 1277 (m), 1175 (w), 1025 (w), 958 (w), 926 (w), 820 (m), 757 (s), 694 (s) δ(CH_{Ar}).

Elemental analysis for $C_{19}H_{13}NO_3$: calc.: C: 89.88%, H: 6.09%, N: 4.03%

found: C: 89.69%, H: 6.24%, N: 4.24%.

11 Literatur

[1] P. Gandeepan, K. Parthasarathy, C.-H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8569–8571.

[2] E. P. Friis, J. E. T. Andersen, L. L. Madsen, N. Bonander, P. Møller, J. Ulstrup, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1114–1122.

[3] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.

[4] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1170.

[5] R. Urcuyo, E. Cortés, A. A. Rubert, G. Benitez, M. L. Montero, N. G. Tognalli, A. Fainstein, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24707–24717.

[6] J. Heberle, K. Ataka, *BIOspektrum* **2004**, *1*, 42–44.

[7] M.-C. Bernard, A. Chaussé, E. Cabet-Deliry, M. M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica, C. Vautrin-Ul, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3450–3462.

[8] J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429–439.

[9] M. Hapke, L. Brandt, A. Lutzen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2782–2797.

[10] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553–3590.

[11] J. H. Alstrum-Acevedo, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6802–6827.

[12] J. D. Blakemore, A. Gupta, J. J. Warren, B. S. Brunschwig, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18288–18291.

[13] D. Wöhrle, O. R. Hild, *Chemie unserer Zeit* **2010**, *44*, 174–189.

[14] H. Linder, H. Bayrhuber, *Metzler* **n.d.**

[15] J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruna, P. L. McEuen, et al., *Nature* **2002**, *417*, 722–725.

[16] S. Richter, J. Poppenberg, C. H. H. Traulsen, E. Darlatt, A. Sokolowski, D. Sattler, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16289–16297.

[17] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805–1834.

[18] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chemie* **1989**, *101*, 522–528.

[19] H. A. Biebuyck, C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1994**, *10*, 1825–1831.

[20] W. Azzam, P. Cyganik, G. Witte, M. Buck, C. Wöll, *Langmuir* **2003**, *19*, 8262–8270.

[21] H.-T. Rong, S. Frey, Y.-J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wuehn, C. Wöll, G. Helmchen, *Langmuir* **2001**, *17*, 1582–1593.

[22] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437–463.

[23] S.-C. Chang, I. Chao, Y.-T. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6792–6805.

[24] S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing, A. Terfort, *Langmuir* **2001**, *17*, 2408–2415.

[25] G. Schkolnik, J. Salewski, D. Millo, I. Zebger, S. Franzen, P. Hildebrandt, *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13*, 7466–7482.

[26] D. Käfer, A. Bashir, G. Witte, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10546–10551.

[27] I. Thom, M. Buck, *Surf. Sci.* **2005**, *581*, 33–46.

[28] P. Cyganik, M. Buck, W. Azzam, C. Wöll, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4989–4996.

[29] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151–256.

[30] J. J. Gooding, F. Mearns, W. Yang, J. Liu, *Electroanalysis* **2003**, *15*, 81–96.

[31] R. E. Holmlin, R. Haag, M. L. Chabinyc, R. F. Ismagilov, A. E. Cohen, A. Terfort, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5075–5085.

[32] D. M. Adams, L. Brus, C. E. D. Chidsey, S. Creager, C. Creutz, C. R. Kagan, P. V Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R. A. Marcus, et al., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6668–6697.

[33] M. M. Thuo, W. F. Reus, C. A. Nijhuis, J. R. Barber, C. Kim, M. D. Schulz, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2962–2975.

[34] C. H.-H. Traulsen, E. Darlatt, S. Richter, J. Poppenberg, S. Hoof, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *Langmuir* **2012**, *28*, 10755–10763.

[35] K. Heister, D. L. Allara, K. Bahnck, S. Frey, M. Zharnikov, M. Grunze, *Langmuir* **1999**, *15*, 5440–5443.

[36] C. D. Bain, J. Evall, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7155–7164.

[37] J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12528–12536.

[38] P. E. Laibinis, M. A. Fox, J. P. Folkers, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1991**, *7*, 3167–3173.

[39] A. Auditore, N. Tuccitto, G. Marzanni, S. Quici, F. Puntoriero, S. Campagna, A. Licciardello, *Chem. Commun.* **2003**, 2494–2495.

[40] K. Tamada, M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll, *Langmuir* **1997**, *13*, 1558–1566.

[41] S. J. S. and S. V. A. and A. N. P. and M. C. W. and D. L. A. and N. W. and P. S. Weiss, *Nanotechnology* **1996**, *7*, 438.

[42] S. Wiebalck, J. Kozuch, E. Forbrig, C. C. Tzschucke, L. J. C. Jeuken, P. Hildebrandt, *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 2249–2256.

[43] J. Poppenberg, S. Richter, E. Darlatt, C. H.-H. Traulsen, H. Min, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 367–377.

[44] Zhou, T. Baunach, V. Ivanova, D. M. Kolb, *Langmuir* **2004**, *20*, 4590–4595.

[45] R. Taylor, *Nature* **1989**, *342*, 629 NO-Nature, Dec 7, 1989, Vol.342(6250), 62.

[46] M. B. Smith, *March's Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms, and Structure*, Wiley, Hoboken, NJ CN, **2013**.

[47] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 201–207.

[48] C. Combellas, D. Jiang, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. Podvorica, *Langmuir* **2009**, *25*, 286–293.

[49] J. Pinson, in *Aryl Diazonium Salts*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**, pp. 1–35.

[50] D. M. Shewchuk, M. T. McDermott, *Langmuir* **2009**, *25*, 4556–4563.

[51] A. Jacques, S. Devillers, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Electrochim. Acta* **2013**, *109*, 781–789.

[52] F. I. Podvorica, F. Kanoufi, J. Pinson, C. Combellas, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 2164–2170.

[53] J. Ghilane, J.-C. Lacroix, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4722–4728.

[54] G. Chamoulaud, D. Belanger, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7501–7507.

[55] F. Ait El Hadj, A. Amiar, M. Cherkaoui, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, *Electrochim. Acta* **2012**, *70*, 318–324.

[56] A. Girard, F. Geneste, N. Coulon, C. Cardinaud, T. Mohammed-Brahim, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *282*, 146–155.

[57] M. Chen, K. Kobashi, B. Chen, M. Lu, J. M. Tour, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 469–475.

[58] B.-H. Chiou, Y.-T. Tsai, C. M. Wang, *Langmuir* **2014**, *30*, 1550–1556.

[59] A. Merson, T. Dittrich, Y. Zidon, J. Rappich, Y. Shapira, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1075–1076.

[60] X. Lefevre, O. Segut, P. Jegou, S. Palacin, B. Jousselme, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1662–1671.

[61] Y. A. Atmane, L. Sicard, A. Lamouri, J. Pinson, M. Sicard, C. Masson, S. Nowak, P. Decorse, J.-Y. Piquemal, A. Galtayries, et al., *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26000–26006.

[62] G. Herzog, *Chromatographia* **2016**, *79*, 935.

[63] A. Berisha, M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica, in *Electroanal. Chem.*, CRC Press, **2015**, pp. 115–224.

[64] E. de la Llave, A. Ricci, E. J. Calvo, D. A. Scherlis, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17611–17617.

[65] G. Liu, T. Böcking, J. J. Gooding, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *600*, 335–344.

[66] M. D'Amours, D. Belanger, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4811–4817.

[67] A. Laforgue, T. Addou, D. Belanger, *Langmuir* **2005**, *21*, 6855–6865.

[68] A. J. Bard, *Electroanal. Chem. a Ser. Adv.* **1966**.

[69] F. Anariba, U. Viswanathan, D. F. Bocian, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 3104–3112.

[70] R. Ahmad, L. Boubekeur-Lecaque, M. Nguyen, S. Lau-Truong, A. Lamouri, P. Decorse, A. Galtayries, J. Pinson, N. Felidj, C. Mangeney, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 19098–19105.

[71] A. Yesildag, D. Ekinci, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7000–7009.

[72] S. A. Yao, R. E. Ruther, L. Zhang, R. A. Franking, R. J. Hamers, J. F. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15632–15635.

[73] C. L. Anfuso, A. M. Ricks, W. Rodríguez-Córdoba, T. Lian, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 26377–26384.

[74] C. L. Anfuso, D. Xiao, A. M. Ricks, C. F. A. Negre, V. S. Batista, T. Lian, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24107–24114.

[75] S. Oh, J. R. Gallagher, J. T. Miller, Y. Surendranath, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1820–1823.

[76] Y. Tsukahara, T. Wada, K. Tanaka, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1134–1135.

[77] A. Hosseini, C. J. Barile, A. Devadoss, T. A. Eberspacher, R. A. Decreau, J. P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11100–11102.

[78] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.

[79] R. Robinson, A. R. Karikachery, P. R. Sharp, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 2601–2611.

[80] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788–1798.

[81] Z. She, Y. Cheng, L. Zhang, X. Li, D. Wu, Q. Guo, J. Lan, R. Wang, J. You, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 27831–27837.

[82] Y. K. Yan, M. Melchart, A. Habtemariam, P. J. Sadler, *Chem. Commun.* **2005**, 4764–4776.

[83] R. Lincoln, L. Kohler, S. Monro, H. Yin, M. Stephenson, R. Zong, A. Chouai, C. Dorsey, R. Hennigar, R. P. Thummel, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17161–17175.

[84] C. Mari, R. Rubbiani, G. Gasser, *Inorganica Chim. Acta* **2017**, *454*, 21–26.

[85] R. Dey, D. Ghoshal, *Polyhedron* **2012**, *34*, 24–30.

[86] C. Kaes, M. W. Hosseini, C. E. F. Rickard, B. W. Skelton, A. H. White, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1998**, *37*, 920–922.

[87] H. Pruchnik, T. Lis, M. Latocha, A. Zielińska, F. P. Pruchnik, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *777*, 81–87.

[88] S. M. Barnett, K. I. Goldberg, J. M. Mayer, *Nat Chem* **2012**, *4*, 498–502.

[89] T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390–391.

[90] S. S. Stahl, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43*, 3400–3420.

[91] B. A. Steinhoff, S. S. Stahl, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4179–4181.

[92] K. M. Gligorich, M. S. Sigman, *Chem. Commun.* **2009**, 3854–3867.

[93] M. S. Sigman, D. R. Jensen, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 221–229.

[94] T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6011–6014.

[95] G.-J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Sci.* **2000**, *287*, 1636–1639.

[96] J. A. Mueller, D. R. Jensen, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8202–8203.

[97] J. A. Mueller, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7005–7013.

[98] A. G. De Crisci, K. Chung, A. G. Oliver, D. Solis-Ibarra, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2013**, *32*, 2257–2266.

[99] A. J. Ingram, K. L. Walker, R. N. Zare, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13632–13646.

[100] N. R. Conley, L. A. Labios, D. M. Pearson, C. C. L. McCrory, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2007**, *26*, 5447–5453.

[101] D. M. Pearson, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2009**, *28*, 3896–3900.

[102] R. M. Painter, D. M. Pearson, R. M. Waymouth, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 9456–9459.

[103] M. M. Konnick, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5753–5762.

[104] G.-J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, M. Hoogenraad, G. Verspui, R. A. Sheldon, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 497–505.

[105] P. B. White, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18594–18597.

[106] J. E. Steves, S. S. Stahl, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11184–11188.

[107] D. Konning, T. Olbrisch, F. D. Sypaseuth, C. C. Tzschucke, M. Christmann, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5014–5016.

[108] F. D. Sypaseuth, C. Matlachowski, M. Weber, M. Schwalbe, C. C. Tzschucke, *Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21*, 6564–6571.

[109] F. Kröhnke, *Synthesis (Stuttg).* **1976**, *1976*, 1–24.

[110] L. Kürti, B. Czakó, *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis : Background and Detailed Mechanisms*, Elsevier, Amsterdam [U.a.] CN, **2005**.

[111] B. Jiang, W.-J. Hao, X. Wang, F. Shi, S.-J. Tu, *J. Comb. Chem.* **2009**, *11*, 846–850.

[112] C. Allais, J.-M. Grassot, J. Rodriguez, T. Constantieux, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10829–10868.

[113] J. Dash, T. Lechel, H.-U. Reissig, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5541–5544.

[114] M. Heller, U. S. Schubert, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8269–8272.

[115] B. Zhang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1676–1681.

[116] K. Deshayes, R. D. Broene, I. Chao, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6787–6795.

[117] C. Gütz, A. Lützen, *Synthesis (Stuttg).* **2010**, *2010*, 85–90.

[118] A. Lützen, M. Hapke, *European J. Org. Chem.* **2002**, *2002*, 2292–2297.

[119] A. P. Smith, S. A. Savage, J. C. Love, C. L. Fraser, *Org. Synth.* **2002**, *78*, 51–62.

[120] S. Duric, C. C. Tzschucke, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2310–2313.

[121] Y. Tan, F. Barrios-Landeros, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3683–3686.

[122] L.-C. Campeau, S. Rousseaux, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18020–18021.

[123] R. W. Murray, R. Jeyaraman, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2847–2853.

[124] S. Duric, F. D. Sypaseuth, S. Hoof, E. Svensson, C. C. Tzschucke, *Chem. – A Eur. J.* **2013**, *19*, 17456–17463.

[125] T. Maeda, Y. Nagaoka, Y. Kawai, N. Takagaki, C. Yasuda, S. Yogosawa, Y. Sowa, T. Sakai, S. Uesato, *Biol. Pharm. Bull.* **2005**, *28*, 849–853.

[126] E. Tomas-Mendivil, J. Diez, V. Cadierno, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1605–1615.

[127] B. Milani, E. Alessio, G. Mestroni, A. Sommazzi, F. Garbassi, E. Zangrando, N. Bresciani-Pahor, L. Randaccio, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1994**, 1903–1911.

[128] J. E. Bercaw, M. W. Day, S. R. Golisz, N. Hazari, L. M. Henling, J. A. Labinger, S. J. Schofer, S. Virgil, *Organometallics* **2009**, *28*, 5017–5024.

[129] A. L. Gottumukkala, J. F. Teichert, D. Heijnen, N. Eisink, S. van Dijk, C. Ferrer, A. van den Hoogenband, A. J. Minnaard, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3498–3501.

[130] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227–250.

[131] J. B. Lambert, *Spektroskopie : Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*, Pearson, München [u.a.] CN, **2012**.

[132] B. Zeeh, M. Hesse, H. Maier, *Spektroskopische Methoden in Der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **n.d.**

[133] M. S. Henry, M. Z. Hoffman, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 618–625.

[134] P. M. Gidney, R. D. Gillard, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans. Inorg. Chem.* **1973**, 132–134.

[135] P. Reeh, J. de Mendoza, *Chem. – A Eur. J.* **2013**, *19*, 5259–5262.

[136] M. Nakamura, M. Tsutsumi, Y. Ishikawa, H. Umemiya, T. Hasegawa, K. Izawa, H. Abe, Y. Togashi, T. Kinone, S. Sekiguchi, et al., *Tetrahedron* **2013**, *69*, 3019–3026.

[137] O. Ramström, J.-M. Lehn, *Nat Rev Drug Discov* **2002**, *1*, 26–36.

[138] K. C. Nicolaou, R. Hughes, S. Y. Cho, N. Winssinger, C. Smethurst, H. Labischinski, R. Endermann, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2000**, *39*, 3823–3828.

[139] O. Ramström, J.-M. Lehn, *ChemBioChem* **2000**, *1*, 41–48.

[140] B. de Bruin, P. Hauwert, J. N. H. Reek, *Angew. Chemie* **2006**, *118*, 2726–2729.

[141] P. T. Corbett, S. Otto, J. K. M. Sanders, *Chem. – A Eur. J.* **2004**, *10*, 3139–3143.

[142] Z. Grote, R. Scopelliti, K. Severin, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, *42*, 3821–3825.

[143] F. Siebert, P. Hildebrandt, *Vibrational Spectroscopy in Life Science*, Wiley-VCH-Verl., Weinheim CN, **2008**.

[144] A. Hartstein, J. R. Kirtley, J. C. Tsang, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 201–204.

[145] M. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2861–2880.

[146] M. Osawa, *Top. Appl. Phys.* **2001**, *81*, 163–187.

[147] R. F. Aroca, D. J. Ross, *Appl. Spectrosc.* **2004**, *58*, 324A–338A.

[148] J. A. Kozuch, *Dr. thesis* **2012**, 127.

[149] M. Osawa, K. Ataka, *Surf. Sci.* **1992**, *262*, L118–L122.

[150] M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, Y. Nishikawa, *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47*, 1497–1502.

[151] Y. Suzuki, M. Osawa, A. Hatta, W. Suetaka, *Appl. Surf. Sci.* **1988**, *33–34*, 875–881.

[152] K. Ataka, J. Heberle, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4986–4987.

[153] H. Wackerbarth, P. Hildebrandt, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 714–724.

[154] J. Kozuch, C. Weichbrodt, D. Millo, K. Giller, S. Becker, P. Hildebrandt, C. Steinem, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9546–9555.

[155] A. Barth, C. Zscherp, *Q. Rev. Biophys.* **2002**, *35*, 369–430.

[156] X. Jiang, A. Zuber, J. Heberle, K. Ataka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6381–6387.

[157] S. Trasatti, O. A. Petrii, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 711–734.

[158] B. Speiser, *Chemie unserer Zeit* **1981**, *15*, 62–67.

[159] J. Heinze, *Angew. Chemie* **1984**, *96*, 823–840.

[160] T. J. Mullen, A. A. Dameron, A. M. Andrews, P. S. Weiss, *Aldrichimica Acta* **2007**, *40*, 21–31.

[161] G. E. Poirier, E. D. Pylant, *Sci.* **1996**, *272*, 1145–1148.

[162] D. Yan, G. K. Jennings, R. D. Weinstein, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 4528–4533.

[163] S. Yoshimoto, M. Yoshida, S. Kobayashi, S. Nozute, T. Miyawaki, Y. Hashimoto, I. Taniguchi, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *473*, 85–92.

[164] L.-Y. Wan, M. Terashima, H. Noda, M. Osawa, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3563–3569.

[165] M. M. Walczak, C. A. Alves, B. D. Lamp, M. D. Porter, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 103–114.

[166] E. Valério, L. M. Abrantes, A. S. Viana, *Electroanalysis* **2008**, *20*, 2467–2474.

[167] V. Batz, M. A. Schneeweiss, D. Kramer, H. Hagenström, D. M. Kolb, D. Mandler, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *491*, 55–68.

[168] A. H. Suroviec, *Chem. Educ.* **2012**, *17*, 83-85, 3 .

[169] M. M. Walczak, D. D. Popenoe, R. S. Deinhammer, B. D. Lamp, C. Chung, M. D. Porter, *Langmuir* **1991**, *7*, 2687–2693.

[170] Y. Shim, M. Won, S. Park, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 538–544.

[171] A. Ritter, *Smart Materials in Architecture, Interior Architecture and Design*, De Gruyter, Berlin, **2007**.

[172] M. J. Bleda-Martínez, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4962–4968.

[173] C. P. Silva, J. Pavez, J. F. Silva, M. Sancy, J. Guerrero, M. A. Páez, J. H. Zagal, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2010**, *522*, 112/[412]-124/[424].

[174] A. Kitani, M. Kaya, K. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 1069–1073.

[175] X. Chen, H. Lin, J. Deng, Y. Zhang, X. Sun, P. Chen, X. Fang, Z. Zhang, G. Guan, H. Peng, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 8126–8132.

[176] H. Wei, X. Yan, S. Wu, Z. Luo, S. Wei, Z. Guo, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25052–

25064.

[177] S. Gottesfeld, A. Redondo, S. W. Feldberg, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 271–272.

[178] W. A. Hayes, C. Shannon, *Langmuir* **1996**, *12*, 3688–3694.

[179] R. Holze, *Elektrochemisches Praktikum*, Teubner, Stuttgart [u.a.], **2001**.

[180] M. C. Miras, C. Barbero, R. Kötz, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 335–336.

[181] H. Nitadori, T. Takahashi, A. Inagaki, M. Akita, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 51–62.

[182] A. J. Lucio, S. K. Shaw, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12523–12530.

[183] E. Barton Cole, P. S. Lakkaraju, D. M. Rampulla, A. J. Morris, E. Abelev, A. B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11539–11551.

[184] J. P. Collman, N. K. Devaraj, T. P. A. Eberspacher, C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **2006**, *22*, 2457–2464.

[185] J. J. Walsh, G. Neri, C. L. Smith, A. J. Cowan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12698–12701.

[186] M. Hissler, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *Chem. – A Eur. J.* **1999**, *5*, 3366–3381.

[187] K. R. Brownell, C. C. L. McCrory, C. E. D. Chidsey, R. H. Perry, R. N. Zare, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14299–14305.

[188] D. M. Pearson, N. R. Conley, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2011**, *30*, 1445–1453.

[189] J. M. Thomsen, D. L. Huang, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 12452–12472.

[190] T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147–1169.

[191] D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174–238.

[192] L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792–9826.

[193] X. Chen, K. M. Engle, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094–5115.

[194] O. Daugulis, V. G. Zaitsev, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 4046–4048.

[195] K. M. Engle, T.-S. Mei, M. Wasa, J.-Q. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 788–802.

[196] L. Ackermann, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3123–3125.

[197] L. Ackermann, A. Althammer, R. Born, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 2619–2622.

[198] S. Oi, S. Fukita, Y. Inoue, *Chem. Commun.* **1998**, 2439–2440.

[199] K. Ueura, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2229–2231.

[200] Z. Shi, B. Li, X. Wan, J. Cheng, Z. Fang, B. Cao, C. Qin, Y. Wang, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46*, 5554–5558.

[201] J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527–2572.

[202] M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576–623.

[203] M. P. J. Dupont, **2008**.

[204] A. D. Ryabov, I. K. Sakodinskaya, A. K. Yatsimirsky, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans. Inorg. Chem.* **1985**, 2629–2638.

[205] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403–424.

[206] M. Gomez, J. Granell, M. Martinez, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1998**, 37–44.

[207] D. L. Davies, S. M. A. Donald, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13754–13755.

[208] A. J. Canty, G. van Koten, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 406–413.

[209] J. K.-P. Ng, S. Chen, Y. Li, G.-K. Tan, L.-L. Koh, P.-H. Leung, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5100–5109.

[210] A. D. Ryabov, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1252–1260.

[211] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chemie* **2001**, *113*, 3866–3898.

[212] H. A. Chiong, Q.-N. Pham, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9879–9884.

[213] D. Shabashov, O. Daugulis, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3657–3659.

[214] O. Daugulis, H.-Q. Do, D. Shabashov, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1074–1086.

[215] J. Stuart McCallum, J. R. Gasdaska, L. S. Liebeskind, S. J. Tremont, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4085–4088.

[216] S. J. Tremont, H. ur Rahman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5759–5760.

[217] N. C. Bruno, N. Niljianskul, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4161–4166.

[218] F. H. Westheimer, K. Taguchi, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1570–1572.

[219] J. Peng, T. Chen, C. Chen, B. Li, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9507–9513.

[220] J. Albert, J. Granell, R. Qadir, J. Quirante, C. Calvis, R. Messeguer, J. Badía, L. Baldomà, M. Font-Bardia, T. Calvet, *Organometallics* **2014**, *33*, 7284–7292.

[221] P. T. Lansbury, R. P. Spitz, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2623–2624.

[222] S. W. Youn, J. H. Bihn, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4598–4601.

[223] S. Sarkar, N. Tadigoppula, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 40964–40968.

[224] C. Prunkl, M. Pichlmaier, R. Winter, V. Kharlanov, W. Rettig, H.-A. Wagenknecht, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 3392–3402, S3392/1–S3392/39.

[225] T.-T. Fan-Chiang, H.-K. Wang, J.-C. Hsieh, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 5640–5645.

[226] F. Viladomat, J. Bastida, G. Tribo, C. Codina, M. Rubiralta, *Phytochemistry* **1990**, *29*, 1307–1310.

[227] S. P. Zucker, *Masterthesis* **2012**.

[228] X. Liao, Z. Weng, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 195–200.

[229] A. Roglans, A. Pla-Quintana, M. Moreno-Mañas, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4622–4643.

[230] S. S. Zalesskiy, V. P. Ananikov, *Organometallics* **2012**, *31*, 2302–2309.

[231] Y. Ishii, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1974**, *239*, 114–128.

[232] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.

[233] R. Albrecht, *Dr. thesis* **2014**.

[234] S. S. Kamath, V. Uma, T. S. Srivastava, *Inorganica Chim. Acta* **1989**, *161*, 49–56.

[235] R. Nesper, P. S. Pregosin, K. Püntener, M. Wörle, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2239–2249.

[236] I. Sapountzis, W. Lin, C. C. Kofink, C. Despotopoulou, P. Knochel, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 1654–1658.

[237] S. Liu, Y. Yu, L. S. Liebeskind, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1947–1950.

[238] N. D. Ball, J. B. Gary, Y. Ye, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7577–7584.

[239] J. Kozuch, *Unpubl. dataset* **2016**, 1–3.

[240] A. D. Becke, *Phys. Rev. A At. Mol. Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098–3100.

[241] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.

[242] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al., **2013**.

[243] I. M. Alecu, J. Zheng, Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2872–2887.

[244] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

[245] Y. Rippers, T. Utesch, P. Hildebrandt, I. Zebger, M. A. Mroginski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 16146–16149.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der elektronischen Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. C. Christoph Tzschucke für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die Bereitstellung der interessanten Projekte. Auch bedanke ich mich für die gute Betreuung und Durchsicht meiner Doktorarbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Christoph A. Schalley bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei Dr. Jacek Kozuch bedanke ich mich für die gute Kooperation, für die Korrektur meiner Arbeit, für Hilfestellungen bei Auswertungen und Durchführungen von DFT-Rechnungen. Weiterhin danke ich meinem Kooperationspartner Tomos Harris für die gute Kooperation.

Dr. Julian A. W. Sklorz, Manuela Weber und Prof. Dr. Dieter Lenz danke ich für die Durchführung von Kristallstrukturanalysen.

Einen großen Dank möchte ich den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der AG Tzschucke Dr. Michal Andrä, Dr. Sasa Duric, Dr. Ralf Albrecht, Dr. Swantje Wiebalck, Dr. Fanni Daruny Sypaseuth, Dr. Shanshan Liu, Sina Zucker, Emma Svensson Akusjärvi und Stefan Hentschel für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und für diverse Hilfestellung aussprechen. Ein großer Dank geht auch an meine ehemaligen Kommilitonen und Uni Freunde insbesondere Katharina Huth, Dr. Julian Sklorz und Christian Grunewald für die schöne Zeit.

Meinen Student Kevin Li und meiner Studentin Theresa Brückner danke ich für die experimentelle Unterstützung.

Des Weiteren bedanke ich mich bei den Mitgliedern der Service- und Analytikabteilung der Freien Universität Berlin für die Anfertigungen zahlreicher Analysen.

Für die Durchsicht meiner Arbeit bedanke ich mich außerdem bei Ines, Thomas, Julian, Naoamy und Lisa.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, meinem Freund Thomas und seiner Familie. Bei Bärbel und Matthias bedanke ich mich für das entgegengebrachte Vertrauen. Meinen Eltern Martina und Thomas sowie meinem Opa Erwin und meiner Großtante Pitty danke ich für die jahrlange Unterstützung und Geduld. Auch möchte ich meiner lieben Oma Christa gedenken, die im Sommer verstorben ist. Ines und Lisa, euch danke ich für eure Hilfe, Verständnis und aufmunternden Worte. Tommi, dir danke ich fürs ständige Dasein, Zuhören und für deine Unterstützung. Außerdem danke ich dir, dass du meine Launen ertragen hast. Vielen Dank ♥

III Appendix

Appendix A: Cyclic voltammetry of Pd complexes

General description:

CVs of Pd complexes **30**, **31** and **32** were performed on a *PGSTAT Metrohm* potentiostat. Cyclic voltammetry were monitored by using *Nova 1.5* software from *Metrohm*. Electrochemical experiments were performed using a three-electrode setup: a Pt working electrode (*d* = 3.0 mm), a Pt wire counter electrode and a Pt-quasi reference electrode (Pt-wire in glass capillary filled with MeCN ($TBAPF_6$, 0.1 M)). Pd complexes **30**, **31** and **32** were measured with a substrate concentration of 1 mM in MeCN by using $TBAPF_6$ as conducting salt (0.1 M) and a scan rate of 50 mV/s and 100 mV/s. All potentials were determined and reported versus the Fc/Fc^+ couple in MeCN. While the electrochemical experiments the cell was purged constantly with Ar.

*CVs of Pd complexes **30a**, **31a** and **32a***

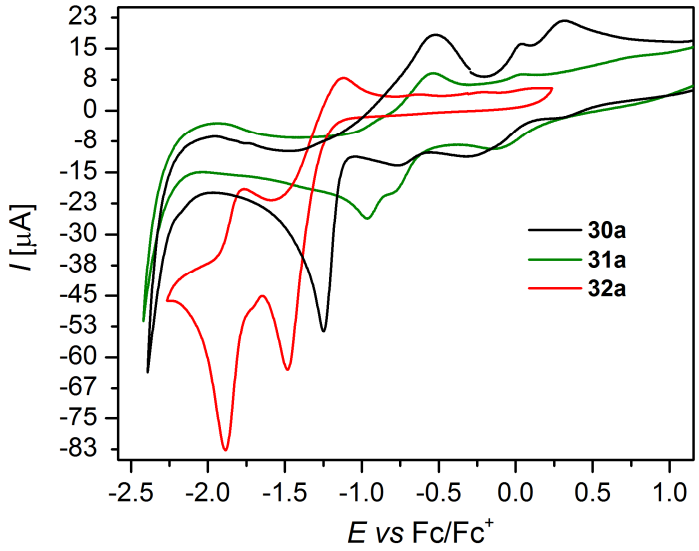


Figure 1: CVs of Pd complexes **30a**, **31a** and **32a** in MeCN (0.1 M $TBAPF_6$), scan rates 100 mV/s.

*CVs of Pd complexes **30b**, **30c** and **30d***

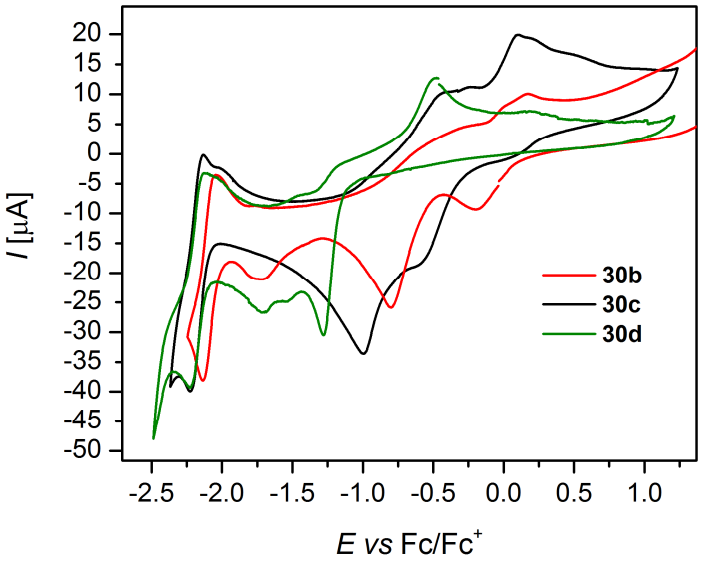


Figure 2: CVs of Pd complexes **30b**, **30c** and **30d** in MeCN (0.1 M $TBAPF_6$), scan rates 100 mV/s.

*CVs of Pd complexes **30e**, **30f** and **31c***

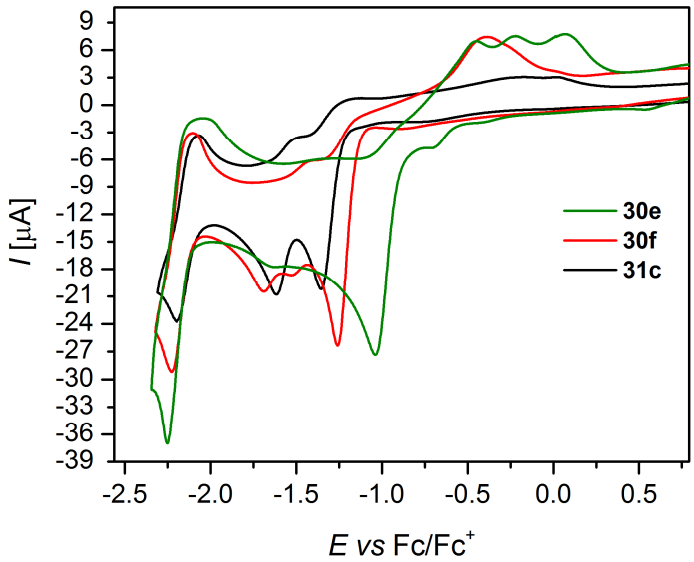


Figure 3: CVs of complexes **30e**, **30f** and **31c** in MeCN (0.1 M $TBAPF_6$), scan rates 100 mV/s.

*CVs of Pd complexes **30g**, **31b** and **32b***

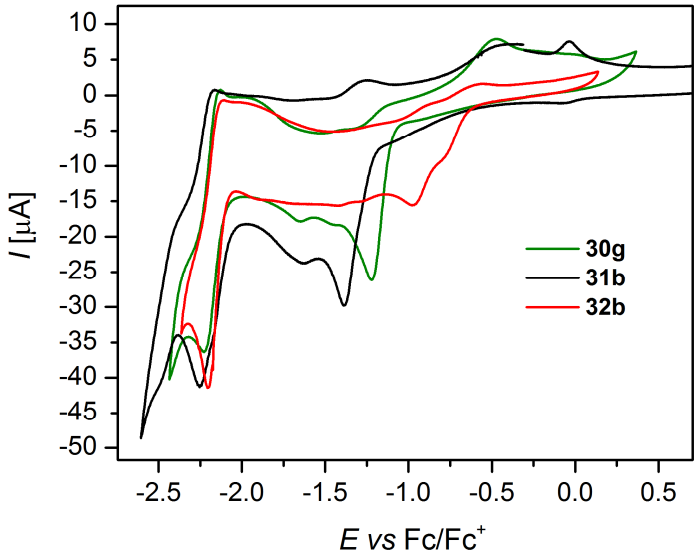


Figure 4: CVs of Pd complexes **30g**, **31b** and **32b** in MeCN (0.1 M $TBAPF_6$), scan rates 100 mV/s.

Appendix B: Kinetics of SAM formation

*Formation of SAM **35***

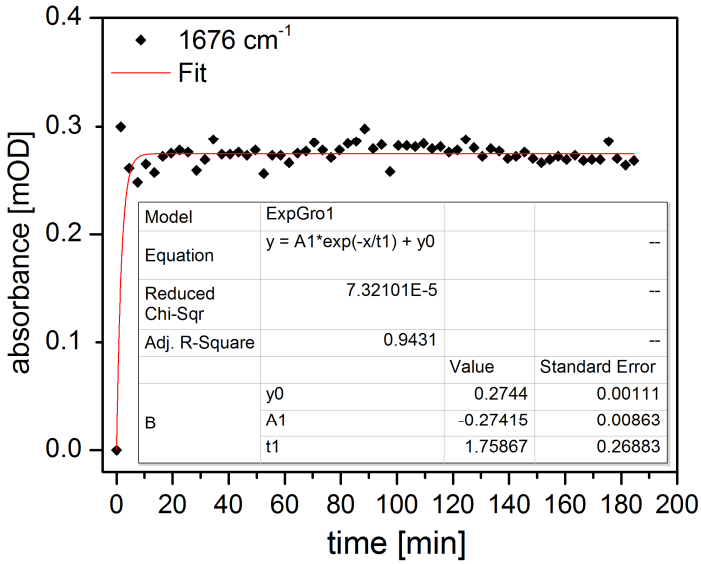


Figure 5: Time-dependent increase of the C=O vibration band at 1676 cm^{-1} of SAM **35** and its respective time constant from monoexponential fit to the data.

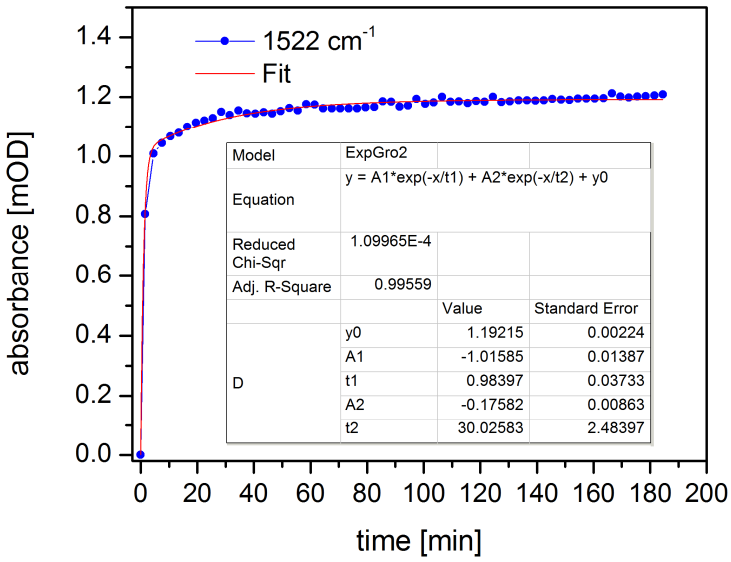


Figure 6: Time-dependent increase of the N-H vibration band at 1522 cm^{-1} of SAM **35** and its respective time constants from biexponential fit to the data.

*Formation of SAM **36***

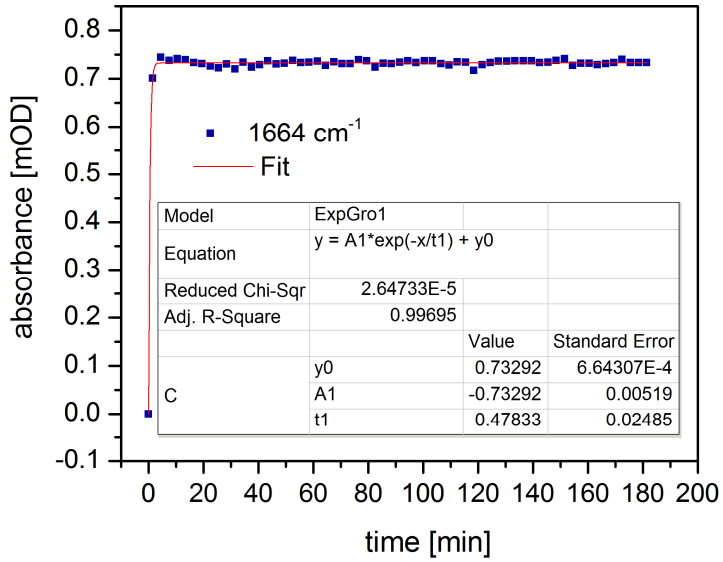


Figure 7: Time-dependent increase of the C=O vibration band at 1664 cm^{-1} of SAM **36** and its respective time constant from monoexponential fit to the data.

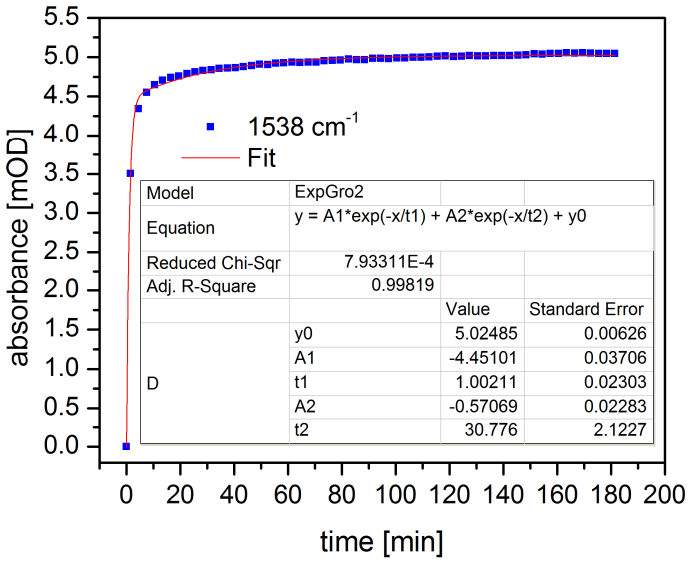


Figure 8: Time-dependent increase of the N-H vibration band at 1538 cm^{-1} of SAM **36** and its respective time constants from biexponential fit to the data.

*Formation of SAM **55***

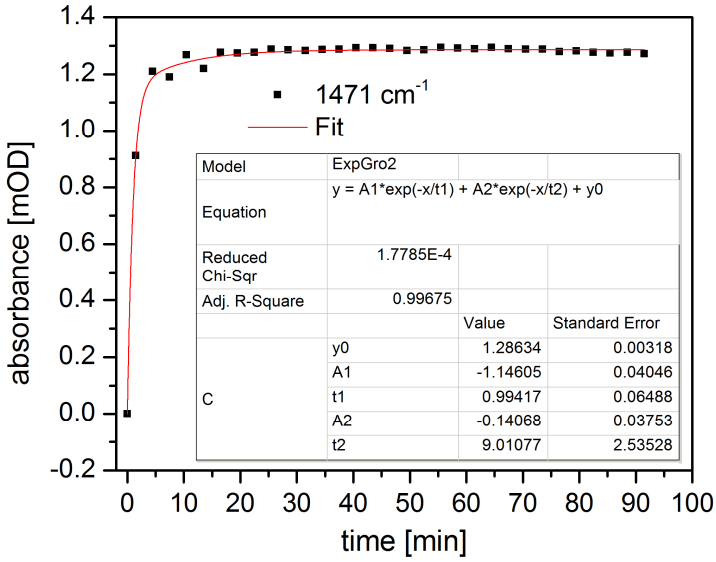


Figure 9: Time-dependent increase of the TP vibration band at 1471 cm^{-1} of SAM **55** and its respective time constants from biexponential fit to the data.

*Formation of SAM **53***

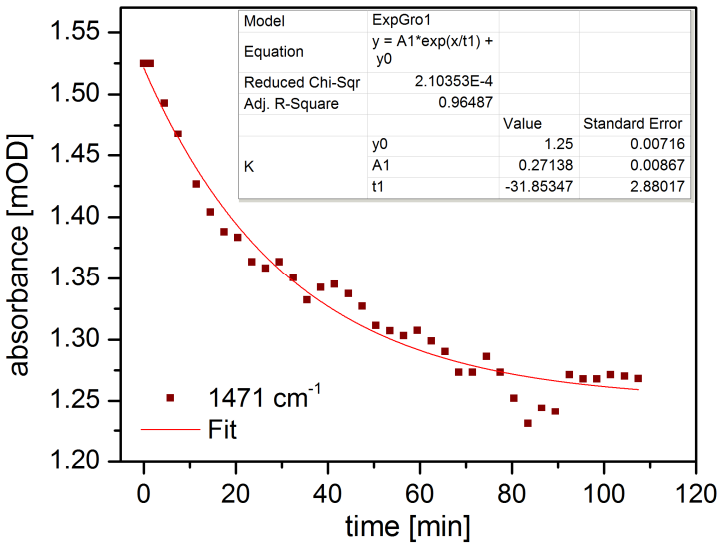


Figure 10: Time-dependent decrease of the TP vibration band at 1471 cm^{-1} of SAM **53** and its respective time constant from monoexponential fit to the data.

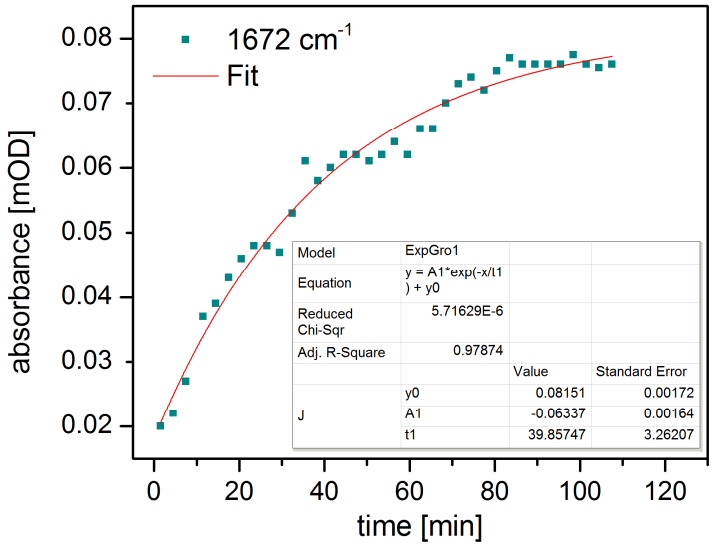


Figure 11: Time-dependent increase of the C=O vibration band at 1672 cm^{-1} of SAM **53** and its respective time constant from monoexponential fit to the data.

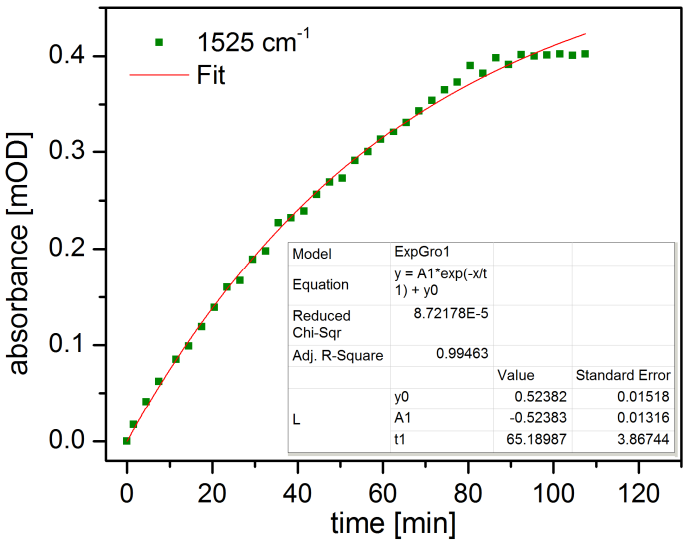


Figure 12: Time-dependent increase of the C=O vibration band at 1525 cm^{-1} of SAM **53** and its respective time constant from monoexponential fit to the data.

*Formation of SAM **54***

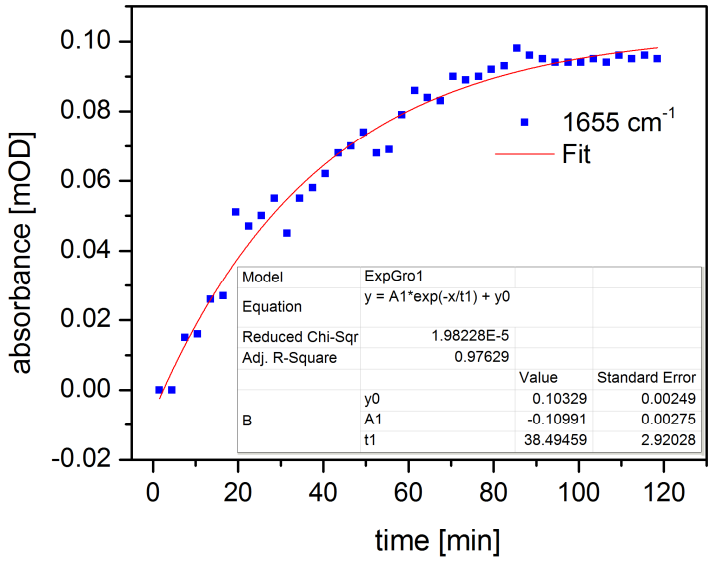


Figure 13: Time-dependent increase of the C=O vibration band at 1655 cm^{-1} of SAM **54** and its respective time constant from monoexponential fit to the data.

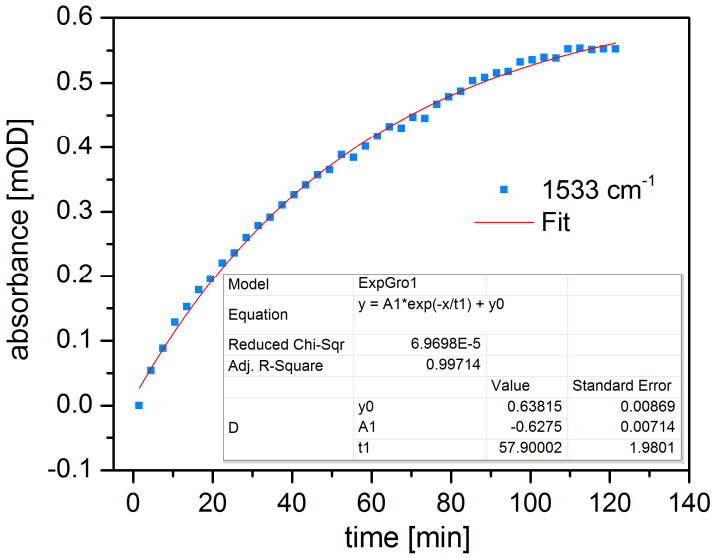


Figure 14: Time-dependent increase of the N-H vibration band at 1533 cm^{-1} of SAM **54** and its respective time constant from monoexponential fit to the data.

Appendix C: General equation for the determination of orientations of amide groups based on two normal modes[239]

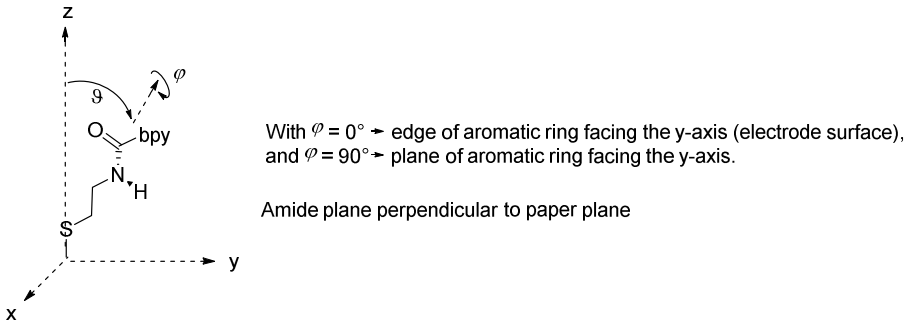


Figure 15: Generalized orientation scheme for molecules such as an aliphatic amide.

The main axis, which is parallel to the polarization direction of the electromagnetic radiation, is the z axis. Further, the molecule will be tilted towards the y-axis, this being equal to a rotation around an axis parallel to the x axis by ϑ. Beside this tilt "away" from the z axis (ϑ), at the same time, it can be twisted (φ) around its own molecular axis (Figure 15).

To determine the orientation of a functional group such as an amide, one can assume in the first step that the molecule stands upright with its principal molecule axis along the z axis, and the C-chain-kinks directed towards +y (Figure 16). The transition dipole moments of the two normal modes, i.e. amide I and II, which will be treated, can be expressed by the normalized vectors:

$$\text{Amide 1} = \begin{pmatrix} \sin\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2 \\ \sin\alpha_1 \cdot \sin\alpha_2 \\ \cos\alpha_1 \end{pmatrix} \quad \text{and} \quad \text{Amide 2} = \begin{pmatrix} \sin\beta_1 \cdot \cos\beta_2 \\ \sin\beta_1 \cdot \sin\beta_2 \\ \cos\beta_1 \end{pmatrix} \qquad (1)$$

α_1 and β_1 are the angles of the transition dipole moments of Amide 1 and Amide 2 in respect to the z-axis/molecular axis, α_2 and β_2 denote the twist around the z-axis.

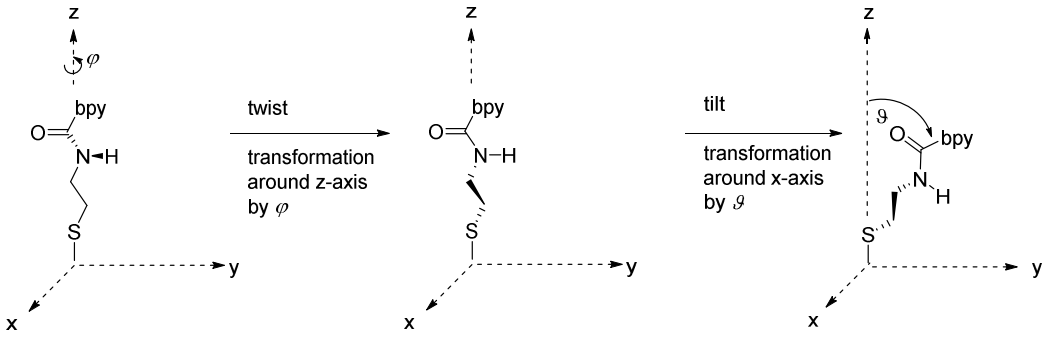


Figure 16: Treatment of molecule (or transition dipole moments of normal modes, respectively) to yield orientation in respect to z-axis.

The twist around its own axis can be treated as a transformation around the z axis when the molecule is still not tilted using the following transformation (rotation) matrix:

$$R_z(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad (2)$$

The tilt can be expressed as the transformation around the x axis (towards +y; thus here clockwise/left-handed rotation):

$$R_x(\vartheta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\vartheta & \sin\vartheta \\ 0 & -\sin\vartheta & \cos\vartheta \end{pmatrix} \qquad (3)$$

The reorientation to lead two new vectors of the transition dipole moments related to the tilted and twisted molecule can be calculated as:

$$Amide1(\vartheta,\varphi) = R_x(\vartheta)R_z(\varphi)Amide1 \quad \text{and} \quad Amide2(\vartheta,\varphi) = R_x(\vartheta)R_z(\varphi)Amide2 \qquad (4)$$

For $Amide1(\vartheta,\varphi)$ this yields:

$$Amide1(\vartheta,\varphi) = R_x(\vartheta)\begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \sin\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2 \\ \sin\alpha_1 \cdot \sin\alpha_2 \\ \cos\alpha_1 \end{pmatrix} =$$

$$R_x(\vartheta)\begin{pmatrix} \cos\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2 - \sin\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \sin\alpha_2 \\ \sin\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2 + cos\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \sin\alpha_2 \\ \cos\alpha_1 \end{pmatrix} \qquad (5)$$

$$Amide1(\vartheta,\varphi)=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & \cos\vartheta & \sin\vartheta\\ 0 & -\sin\vartheta & \cos\vartheta\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\cos\alpha_2-\sin\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\sin\alpha_2\\ \sin\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\cos\alpha_2+cos\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\sin\alpha_2\\ \cos\alpha_1\end{pmatrix}=$$

$$\begin{pmatrix}\cos\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\cos\alpha_2-\sin\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\sin\alpha_2\\ \cos\vartheta\cdot\sin\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\cos\alpha_2+\cos\vartheta\cdot cos\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\sin\alpha_2+\sin\vartheta\cdot\cos\alpha_1\\ -\sin\vartheta\cdot\sin\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\cos\alpha_2-\sin\vartheta\cdot cos\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\sin\alpha_2+\cos\vartheta\cdot\cos\alpha_1\end{pmatrix}\quad(6)$$

The angle to the z-axis can now be calculated using the scalar product:

$$Amide1(\vartheta,\varphi)\cdot z=\cos(Angle_Amide1\text{vs}Z)=$$

$$\begin{pmatrix}\cos\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\cos\alpha_2-\sin\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\sin\alpha_2\\ \cos\vartheta\cdot\sin\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\cos\alpha_2+\cos\vartheta\cdot cos\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\sin\alpha_2+\sin\vartheta\cdot\cos\alpha_1\\ -\sin\vartheta\cdot\sin\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\cos\alpha_2-\sin\vartheta\cdot cos\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\sin\alpha_2+\cos\vartheta\cdot\cos\alpha_1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}\quad(7)$$

$$\cos(Angle_Amide1\text{vs}Z)=-\sin\vartheta\cdot\sin\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\cos\alpha_2-\sin\vartheta\cdot cos\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\sin\alpha_2+\cos\vartheta\cdot\cos\alpha_1\quad(8)$$

The same can be performed for Amide2. In a SEIRA experiment the ratio between the intensities of two normal modes is:

$$R_{SEIRA}=\frac{I(Amide1,SEIRA)}{I(Amide2,SEIRA)}=\frac{I(Amide1,IR)}{I(Amide2,IR)}\cdot\frac{cos^2(Angle_Amide1\text{vs}Z)}{cos^2(Angle_Amide2\text{vs}Z)}=R_{IR}\cdot\frac{cos^2(Angle_Amide1\text{vs}Z)}{cos^2(Angle_Amide2\text{vs}Z)}\quad(9)$$

$$R_{SEIRA}=R_{IR}\cdot\frac{(-\sin\vartheta\cdot\sin\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\cos\alpha_2-\sin\vartheta\cdot cos\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\sin\alpha_2+\cos\vartheta\cdot\cos\alpha_1)^2}{(-\sin\vartheta\cdot\sin\varphi\cdot\sin\beta_1\cdot\cos\beta_2-\sin\vartheta\cdot cos\varphi\cdot\sin\beta_1\cdot\sin\beta_2+\cos\vartheta\cdot\cos\beta_1)^2}\quad(10)$$

Equation (10) now leads an expression for ϑ and φ, respectively.

For ϑ (tilt or inclination towards the surface):

$$\pm\sqrt{\frac{R_{SEIRA}}{R_{IR}}}(-\sin\vartheta\cdot\sin\varphi\cdot\sin\beta_1\cdot\cos\beta_2-\sin\vartheta\cdot cos\varphi\cdot\sin\beta_1\cdot\sin\beta_2+\cos\vartheta\cdot\cos\beta_1)=-\sin\vartheta\cdot\sin\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot$$

$$\cos\alpha_2-\sin\vartheta\cdot cos\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\sin\alpha_2+\cos\vartheta\cdot\cos\alpha_1\quad(11)$$

$$\pm\sqrt{\frac{R_{SEIRA}}{R_{IR}}}(-\sin\vartheta\cdot\sin\varphi\cdot\sin\beta_1\cdot\cos\beta_2-\sin\vartheta\cdot cos\varphi\cdot\sin\beta_1\cdot\sin\beta_2)+\sin\vartheta\cdot\sin\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\cos\alpha_2+\sin\vartheta\cdot$$

$$cos\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\sin\alpha_2=\cos\vartheta\cdot\cos\alpha_1\pm\sqrt{\frac{R_{SEIRA}}{R_{IR}}}\cos\vartheta\cdot\cos\beta_1\quad(12)$$

$$\sin\vartheta\left(\pm\sqrt{\frac{R_{SEIRA}}{R_{IR}}}\cdot\sin\varphi\cdot\sin\beta_1\cdot\cos\beta_2\pm\sqrt{\frac{R_{SEIRA}}{R_{IR}}}\cdot cos\varphi\cdot\sin\beta_1\cdot\sin\beta_2+\sin\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\cos\alpha_2+cos\varphi\cdot\sin\alpha_1\cdot\right.$$

$$\left.\sin\alpha_2\right)=\cos\vartheta\cdot\left(cos\alpha_1\pm\sqrt{\frac{R_{SEIRA}}{R_{IR}}}\cdot cos\beta_1\right)\quad(13)$$

$$\tan(\vartheta) = \frac{\left(cos\alpha_1 \pm \sqrt{\frac{R_{SEIRA}}{R_{IR}}} cos\beta_1\right)}{\left(\pm\sqrt{\frac{R_{SEIRA}}{R_{IR}}} \cdot \sin\varphi \cdot \sin\beta_1 \cdot \cos\beta_2 \pm \sqrt{\frac{R_{SEIRA}}{R_{IR}}} cos\varphi \cdot \sin\beta_1 \cdot \sin\beta_2 + \sin\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2 + cos\varphi \cdot \sin\alpha_1 \cdot \sin\alpha_2\right)} \quad (14)$$

Appendix D: Surface coverage

SAM	A_{Au} [A·V]	$scanrate\ [V/s]$	$A_{Electrode}$
35	$3.0 \cdot 10^{-5}$	0.05	1.5 cm^2
36	$3.2 \cdot 10^{-5}$	0.05	1.6 cm^2

Table 2: Parameters for the calculation of the surface area of the SAMs **35** and **36**.

E [V]	A_{DS} [A · V]	$scanrate\ [V/s]$	$\Gamma_{DB}\ [mol/cm^2]$
–0.73	$6.70 \cdot 10^{-8}$	0.02	$2.17 \cdot 10^{-11}$
–0.85	$1.80 \cdot 10^{-8}$	0.02	$5.83 \cdot 10^{-12}$
–1.04	$7.06 \cdot 10^{-7}$	0.02	$2.29 \cdot 10^{-10}$
$\boldsymbol{\Gamma_{SAM}}$			$2.56 \cdot 10^{-10}$

Table 3: Parameters for the calculation of the surface coverage of SAM **35**.

E [V]	A_{DS} [A · V]	$scanrate\ [V/s]$	$\Gamma_{DB}\ [mol/cm^2]$
–0.91	$2.44 \cdot 10^{-5}$	0.02	$8.43 \cdot 10^{-11}$
–1.14	$7.76 \cdot 10^{-7}$	0.02	$2.67 \cdot 10^{-10}$
$\boldsymbol{\Gamma_{SAM}}$			$3.51 \cdot 10^{-10}$

Table 4: Parameters for the calculation of the surface coverage of SAM **36**.

Appendix E: DFT calculations

General description:

To provide a deeper understanding of SEIRA spectra, the aromatic and aliphatic donor ligands were calculated using density functional theory (DFT) in their free and complexed form. The thiol hydrogen was substituted by an Au atom to account for structural changes upon binding to the Au surface. Geometry optimization and vibrational analysis were performed on the BP86[240,241] level of theory using Gaussian 09.[242] The method of BP86 was used to avoid the need for the introduction of scaling factors of the resulting frequencies.[243] For C, H, N, and O atoms the 6-31g* basis set was chosen; for the heavier S and Cl the TZVP basis set, and for

Au and Pd LanL2DZ (using a pseudo core potential) were employed.[244,245] All geometry optimizations were performed using the keywords “opt=tight” and “int=ultrafine”.

*Optimized Geometry for SAM **35***

Charge = 0; Multiplicity = 1

ATOM	X	Y	Z
C	0.22077100	-1.54972200	0.50529200
C	1.45633900	-1.18706700	1.08837000
C	2.02649100	0.05851000	0.81823900
C	1.37657100	0.97482600	-0.04431900
C	0.14000700	0.61839000	-0.63331600
C	-0.42186500	-0.63321300	-0.35573700
H	1.96969400	-1.88779500	1.75417600
H	2.98483800	0.32775900	1.27776900
H	-0.35826200	1.32100700	-1.30150400
H	-1.37656200	-0.90682900	-0.81647500
S	-0.57338000	-3.09826700	0.94350200
N	2.01035900	2.21421100	-0.26120600
C	1.63376200	3.24573800	-1.10258900
O	0.64248400	3.20952100	-1.84831100
C	2.54180000	4.45352100	-1.07123300
C	3.35077300	4.81945700	0.02122300
C	2.54989900	5.28290100	-2.20634200
H	3.36127600	4.25675800	0.96049300
C	3.37639100	6.42413900	-2.23186200
H	1.92738700	5.00734300	-3.06207200
N	4.17282900	6.76542100	-1.18511400
C	4.13803400	5.97713900	-0.09560100
H	4.77278400	6.28951800	0.74401600
C	3.42020500	7.31549300	-3.43453600
C	2.29070600	7.46538100	-4.26902900
C	4.64963700	8.76996100	-4.74565800
C	2.37613100	8.30752800	-5.38625400
H	1.35242200	6.95262700	-4.03622500
C	3.58310900	8.97557900	-5.63754500
H	5.61013000	9.27751100	-4.90898000
H	1.51044400	8.44434400	-6.04285500
H	3.69894700	9.64285100	-6.49737600
N	4.58847300	7.96682800	-3.66623700
H	2.90108200	2.33079200	0.22546200
Au	0.23111100	-4.59221300	-0.60552800

Table 5: Atomic coordinates of SAM **35**.

*Optimized Geometry for SAM **48***

Charge = 0; Multiplicity = 1

ATOM	X	Y	Z
C	-0.46660600	-1.29155700	0.42605300
C	-0.48485800	-0.21070700	1.33661100
C	0.20708900	0.96716700	1.04820300
C	0.93575800	1.09357800	-0.15901500
C	0.96074100	0.01643000	-1.07549700

C	0.26054800	-1.15861000	-0.77691300
H	-1.04639800	-0.29682700	2.27194700
H	0.18568900	1.79793800	1.76302400
H	1.51895100	0.11363100	-2.00668100
H	0.27679600	-1.98837100	-1.49075300
S	-1.25277500	-2.85133100	0.84374000
N	1.61217500	2.31317800	-0.37475400
C	2.33350400	2.71151100	-1.47954900
O	2.48900800	2.03049900	-2.50496100
C	2.94426100	4.09414300	-1.38604800
C	3.24863900	4.77276300	-0.19121600
C	3.27338300	4.71533300	-2.60261400
H	3.07017700	4.34115400	0.79753000
C	3.85666000	5.98831800	-2.61149800
H	3.06507600	4.17939600	-3.53132600
N	4.13364400	6.63553700	-1.43162400
C	3.84332500	6.03717100	-0.25576100
H	4.10615300	6.60494400	0.64064300
C	4.21418500	6.72638400	-3.83340600
C	4.01555500	6.24165100	-5.13645100
C	5.13929100	8.72253900	-4.68335100
C	4.39366700	7.02741900	-6.23222200
H	3.56897000	5.25746100	-5.29387700
C	4.96388200	8.28673500	-6.00212600
H	5.57776100	9.69270800	-4.43537700
H	4.24312800	6.65728900	-7.25029400
H	5.27421200	8.93500300	-6.82555100
N	4.77396700	7.96234900	-3.62720400
H	1.48567100	3.00546100	0.36578700
Pd	4.98478000	8.48800000	-1.65143500
Cl	5.95770100	10.59353700	-2.09334200
Cl	5.15305800	8.92027800	0.66717000
Au	-3.41229500	-2.59208100	0.10858800

Table 6: Atomic coordinates of SAM **48**.

*Optimized Geometry for SAM **36***

Charge = 0; Multiplicity = 1

ATOM	X	Y	Z
C	2.41787400	0.89906100	0.52318900
N	2.92962900	2.25016300	0.31324700
C	2.40189100	3.09406200	-0.62683800
O	1.47898800	2.76136900	-1.39270800
C	3.02230100	4.47234000	-0.70747600
C	3.71378600	5.10116600	0.34450800
C	2.86994200	5.18103800	-1.91144100
H	3.83605000	4.63528200	1.32757300
C	3.42682800	6.46914600	-2.04097200
H	2.33567200	4.70131000	-2.73626900
N	4.10961300	7.06873800	-1.03068900
C	4.23015600	6.38895800	0.12422300
H	4.76760800	6.90478800	0.93099400
C	3.29506300	7.23902300	-3.31874000
C	2.16719400	7.07303200	-4.15251800
C	4.20274200	8.79724700	-4.76603900

C	2.08334400	7.81188400	-5.34065900
H	1.35630100	6.39650600	-3.86537500
C	3.12480300	8.69429400	-5.66186200
H	5.03633600	9.47898300	-4.98338300
H	1.21409500	7.70494700	-5.99817100
H	3.10515300	9.29256400	-6.57820700
N	4.30257800	8.09818500	-3.61899300
H	3.72390900	2.55466000	0.87515700
H	1.91573400	0.59179300	-0.40865300
H	3.27001800	0.22247500	0.70661700
C	1.42671500	0.85578600	1.70538900
H	0.56731000	1.51172800	1.49821800
H	1.91805700	1.18297100	2.63508400
S	0.84187900	-0.90439300	1.89650000
Au	-0.62625400	-0.76393200	3.63818200

Table 7: Atomic coordinates of SAM **36**.

*Optimized Geometry for SAM **49***

Charge = 2; Multiplicity = 1

ATOM	X	Y	Z
C	2.17087700	0.76774800	0.51716200
N	2.86230000	2.02741600	0.24104300
C	2.33167500	2.97131000	-0.58634200
O	1.24706100	2.84132300	-1.17933800
C	3.15181100	4.23298600	-0.79094900
C	4.12233600	4.72570200	0.09863200
C	2.86195000	4.98294400	-1.94314400
H	4.37132200	4.22572700	1.03789200
C	3.55531800	6.16799800	-2.20619800
H	2.08039300	4.61949700	-2.61456100
N	4.51290700	6.61707900	-1.32749600
C	4.78272900	5.92213600	-0.20144000
H	5.53896000	6.33931500	0.46362500
C	3.34188800	7.02406800	-3.37824800
C	2.41953800	6.76869700	-4.40302400
C	4.01884900	9.02499900	-4.44483000
C	2.30187500	7.67150200	-5.46790500
H	1.79921200	5.87069400	-4.36880700
C	3.11074900	8.81504500	-5.48901400
H	4.67180700	9.89707900	-4.41506000
H	1.58465500	7.47987800	-6.27050700
H	3.05255400	9.54633900	-6.29859100
N	4.12752400	8.14986400	-3.42079300
H	3.77937400	2.16985300	0.66353500
H	1.52411200	0.55031600	-0.34840800
H	2.92767900	-0.02945100	0.60396800
C	1.32769300	0.86327100	1.80566600
H	0.56197000	1.64631200	1.69593500
H	1.96750300	1.09723100	2.67067100
S	0.50532100	-0.78963100	2.06384500
Pd	5.41352400	8.34132900	-1.87138000
Au	-0.70017600	-0.46286900	3.97372400
N	6.24542000	10.08534900	-2.50062100
C	6.77989600	11.08973900	-2.76540800

N	6.68548100	8.43303200	-0.28552700
C	7.45780300	8.56961400	0.58007100
C	7.43323800	12.34005500	-3.10660700
H	6.92403900	12.80140900	-3.96941700
H	7.38681800	13.02810800	-2.24576700
H	8.48838600	12.14944000	-3.36518100
C	8.41157200	8.72646700	1.66299800
H	8.09926200	8.11245000	2.52435300
H	9.41103700	8.40248700	1.32720800
H	8.45476500	9.78569100	1.96752700

Table 8: Atomic coordinates of SAM 49.

Appendix F: Crystallographic Data

General aspects:

X-ray analysis were performed by *Stoe IPDS 2T* diffractometer with a rotating anode and *D8 Venture, Bruker Photon CMOS* diffractometer. The reflections were corrected for absorption and scaled on the basis of multi-scan measured reflections by using the *SADABS* program (0.15-0.53 correction range). The structures were solved and refined on F^2 for all reflections by using *SHELXL-2014.* The positions of hydrogen atoms were calculated for idealized positions. Calculations of the geometry and higher symmetry were performed with *PLATON*. Molecular graphics were displayed with *Mercury 3.1.*

*Crystallographic data of Pd complex **30b***

Crystal structure analysis of Pd complex **30b** including measurement, structure determination and refinement was performed by Dr. Julian Sklorz.

Chemical formula	C14 H11 Cl2 F3 N2 O2 Pd
M [g mol^{-1}]	473.55
Crystal system	triclinic
Space group	P –1
a [Å]	9.06(2)
b [Å]	9.16(3)
c [Å]	11.75(3)
α [°]	92.92(4)
β [°]	109.42(3)
γ [°]	101.58(3)
V [Å^3]	894(4)

Z	2
Density [g mol^{-1}]	1.760
F [000]	464
Radiation type	MoK\a
μ [mm^{-1}]	1.375
Crystal size [mm]	0.097
Meas. Refl.	33757
Indep. Refl.	3747
Observd. [$I > 2\sigma(I)$] refl.	3333
R_{int}	0.0385
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]. *wR(F2)*	0.0289
S	1.045
$\Delta\rho_{max}$. $\Delta\rho_{min}$ [e Å^{-3}]	0.387

Table 9: Crystal data and structure refinement for Pd complex 30b.

Atom	x	y	z
Pd1	0.82777(2)	0.68663(2)	0.63250(2)
Cl1	0.95716(7)	0.50854(7)	0.71187(6)
Cl2	1.02820(8)	0.77421(8)	0.56225(7)
F1	0.8758(2)	0.6652(2)	0.90431(15)
F3	0.8046(2)	0.4247(2)	0.89441(16)
O2	0.1710(2)	0.8830(2)	0.25760(17)
F2	0.7069(2)	0.5662(3)	0.98470(16)
O1	0.3442(2)	1.0481(2)	0.20293(19)
N1	0.6304(2)	0.6206(2)	0.6838(2)
N2	0.6802(2)	0.8028(2)	0.5283(2)
C5	0.4962(3)	0.6422(3)	0.5980(2)
C8	0.4419(3)	0.8939(3)	0.3534(2)
C6	0.5239(3)	0.7446(3)	0.5114(2)
C7	0.4028(3)	0.7867(3)	0.4236(2)
H8AA	0.2935	0.7427	0.4111
C10	0.7173(3)	0.9056(3)	0.4604(3)
H0AA	0.8274	0.9462	0.4727
C4	0.3440(3)	0.5785(3)	0.5963(2)
H1BA	0.252	0.5963	0.5354

C12	0.3154(3)	0.9513(3)	0.2615(2)
C9	0.6014(3)	0.9550(3)	0.3731(3)
H6AA	0.6308	1.0303	0.3268
C3	0.3268(3)	0.4896(3)	0.6832(3)
H2BA	0.2231	0.4378	0.6797
C1	0.6110(3)	0.5469(3)	0.7752(2)
C13	0.0338(3)	0.9269(3)	0.1741(3)
H3AA	0.0215	0.8959	0.0888
H3AB	0.0474	1.0372	0.1863
C2	0.4617(3)	0.4766(4)	0.7754(3)
H3BA	0.4525	0.4196	0.839
C11	0.7535(4)	0.5509(4)	0.8885(3)
C14	-0.1086(4)	0.8493(4)	0.2014(3)
H4AA	-0.2059	0.8718	0.1446
H4AB	-0.0966	0.8844	0.2849
H4AC	-0.1174	0.7406	0.1928

Table 10: Atomic coordinates of Pd complex **30b**.

Atoms	Bond lengths [Å]
Pd1-Cl1	2.259(5)
Pd1-Cl2	2.259(4)
Pd1-N1	2.061(4)
Pd1-N2	2.009(4)
F1-C11	1.318(5)
F3-C11	1.326(6)
O2-C12	1.317(4)
O2-C13	1.449(4)
F2-C11	1.342(5)
O1-C12	1.190(4)
N1-C5	1.355(4)
N1-C1	1.339(4)
N2-C6	1.352(4)
N2-C10	1.328(5)
C5-C6	1.467(5)
C5-C4	1.378(5)
C8-C7	1.381(5)

C8-C12	1.494(4)
C8-C9	1.376(5)
C6-C7	1.369(4)
C7-H8AA	0.950(3)
C10-H0AA	0.951(3)
C10-C9	1.372(4)
C4-H1BA	0.950(3)
C4-C3	1.367(5)
C9-H6AA	0.951(4)
C3-H2BA	0.950(3)
C3-C2	1.368(4)
C1-C2	1.377(5)
C1-C11	1.508(5)
C13-H3AA	0.991(4)
C13-H3AB	0.990(4)
C13-C14	1.484(6)
C2-H3BA	0.950(4)
C14-H4AA	0.980(4)
C14-H4AB	0.980(4)
C14-H4AC	0.980(5)

Table 11: Bond lengths of Pd complex **30b**.

Atoms	Bond angles [°]
Cl1-Pd1-Cl2	88.79(3)
Cl1-Pd1-N1	97.31(6)
Cl1-Pd1-N2	165.60(6)
Cl2-Pd1-N1	173.68(6)
Cl2-Pd1-N2	93.40(6)
N1-Pd1-N2	80.29(8)
C12-O2-C13	117.9(2)
Pd1-N1-C5	110.5(2)
Pd1-N1-C1	131.7(2)
C5-N1-C1	117.3(2)
Pd1-N2-C6	112.5(2)
Pd1-N2-C10	126.7(2)
C6-N2-C10	119.4(2)

N1-C5-C6	115.5(2)
N1-C5-C4	122.1(2)
C6-C5-C4	122.2(2)
C7-C8-C12	121.5(2)
C7-C8-C9	119.2(2)
C12-C8-C9	119.2(2)
N2-C6-C5	115.1(2)
N2-C6-C7	121.3(2)
C5-C6-C7	123.5(2)
C8-C7-C6	119.1(2)
C8-C7-H8AA	120.5(3)
C6-C7-H8AA	120.5(3)
N2-C10-H0AA	119.1(3)
N2-C10-C9	121.9(3)
H0AA-C10-C9	119.0(3)
C5-C4-H1BA	120.3(3)
C5-C4-C3	119.3(3)
H1BA-C4-C3	120.4(3)
O2-C12-O1	125.7(2)
O2-C12-C8	110.6(2)
O1-C12-C8	123.6(2)
C8-C9-C10	119.1(3)
C8-C9-H6AA	120.5(3)
C10-C9-H6AA	120.5(3)
C4-C3-H2BA	120.6(3)
C4-C3-C2	118.8(3)
H2BA-C3-C2	120.6(3)
N1-C1-C2	122.4(3)
N1-C1-C11	120.2(2)
C2-C1-C11	117.2(3)
O2-C13-H3AA	110.5(3)
O2-C13-H3AB	110.5(3)
O2-C13	106.2(2)
H3AA-C13-H3AB	108.7(3)
H3AA-C13-C14	110.5(3)
H3AB-C13-C14	110.5(3)

C3-C2-C1	119.4(3)
C3-C2-H3BA	120.3(3)
C1-C2-H3BA	120.3(3)
F1-C11-F3	109.1(3)
F1-C11-F2	106.6(3)
F1-C11-C1	113.6(3)
F3-C11-F2	105.9(3)
F3-C11-C1	113.2(3)
F2-C11-C1	107.9(3)
C13-C14-H4AA	109.5(3)
C13-C14-H4AB	109.4(3)
C13-C14-H4AC	109.5(3)
H4AA-C14-H4AB	109.4(3)
H4AA-C14-H4AC	109.5(3)
H4AB-C14-H4AC	109.5(3)

Table 12: Bond angles of Pd complex **30b**.

*Crystallographic data of Pd complex **30e***

Crystal structure analysis of Pd complex **30e** including measurement, structure determination and refinement was performed by Prof. Dieter Lentz.

Chemical formula	C14 H11 Cl2 N2 O2 Pd
M [g mol^{-1}]	416.55
Crystal system	triclinic
Space group	P –1
a [Å]	8.4478(17)
b [Å]	9.3168(18)
c [Å]	10.214(2)
α [°]	84.150(4)
β [°]	77.134(4)
γ [°]	70.680(4)
V [Å^3]	739.2(3)
Z	2
Density [g mol^{-1}]	1.871
F [000]	410
Radiation type	MoK\a
μ [mm^{-1}]	1.620

Crystal size [mm]	-
Meas. Refl.	10094
Indep. Refl.	4323
Observd. [$I > 2\sigma(I)$] refl.	3873
R_{int}	0.0288
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$], *wR(F2)*	0.0242
S	1.116
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ [e Å^{-3}]	0.850

Table 13: Crystal data and structure refinement for Pd complex **30e**.

Atom	x	y	z
Pd1	0.609416(18)	0.937447(15)	0.648091(15)
Cl1	0.38754(6)	1.11757(5)	0.77254(5)
Cl2	0.70387(7)	1.13035(5)	0.53963(6)
C1	0.4533(2)	0.7211(2)	0.8493(2)
C2	0.4008(2)	0.5919(2)	0.8730(2)
H2	0.3305	0.5781	0.9568
C3	0.4492(3)	0.4846(2)	0.7769(2)
H3	0.4093	0.399	0.7917
C4	0.5578(2)	0.5038(2)	0.6578(2)
H4	0.5989	0.4285	0.5915
C5	0.6056(2)	0.6341(2)	0.6368(2)
C6	0.7355(2)	0.6542(2)	0.5203(2)
C7	0.8180(2)	0.5472(2)	0.4216(2)
H7	0.7842	0.4595	0.422
C8	0.9503(2)	0.5697(2)	0.3224(2)
C9	0.9999(2)	0.6981(2)	0.3275(2)
H9	1.0933	0.714	0.2631
C10	0.9117(2)	0.8006(2)	0.4266(2)
H10	0.9444	0.8885	0.4289
C11	0.4090(3)	0.8283(2)	0.9611(2)
H11A	0.5055	0.8653	0.959
H11B	0.3848	0.7752	1.0473
H11C	0.3077	0.9147	0.9502
C12	1.0386(2)	0.4623(2)	0.2104(2)

C13	1.0584(3)	0.2278(2)	0.1240(2)
H13A	1.1844	0.2028	0.0985
H13B	1.0091	0.268	0.0433
C14	1.0110(3)	0.0889(2)	0.1811(2)
H14A	1.0643	0.0482	0.2588
H14B	1.0514	0.0116	0.1125
H14C	0.8862	0.1164	0.2094
N1	0.5472(2)	0.74537(17)	0.73002(16)
N2	0.7810(2)	0.78110(17)	0.52038(17)
O1	0.98830(18)	0.33975(16)	0.22921(15)
O2	1.1424(2)	0.48513(18)	0.11585(17)

Table 14: Atomic coordinates of Pd complex **30e**.

Atoms	Bond lengths [Å]
Pd1-Cl1	2.2886(5)
Pd1-Cl2	2.2898(6)
Pd1-N1	2.074(2)
Pd1-N2	2.018(1)
C1-C2	1.397(3)
C1-C11	1.495(3)
C1-N1	1.340(2)
C2-H2	0.951(2)
C2-C3	1.371(3)
C3-H3	0.950(2)
C3-C4	1.386(3)
C4-H4	0.950(2)
C4-C5	1.384(3)
C5-C6	1.471(2)
C5-N1	1.371(3)
C6-C7	1.389(3)
C6-N2	1.359(3)
C7-H7	0.950(2)
C7-C8	1.388(2)
C8-C9	1.401(3)
C8-C12	1.492(3)

C9-H9	0.951(2)
C9-C10	1.372(3)
C10-H10	0.951(2)
C10-N2	1.340(2)
C11-H11A	0.980(3)
C11-H11B	0.980(2)
C11-H11C	0.980(2)
C12-O1	1.327(3)
C12-O2	1.205(2)
C13-H13A	0.990(2)
C13-H13B	0.990(2)
C13-C14	1.503(3)
C13-O1	1.459(2)
C14-H14A	0.980(2)
C14-H14B	0.980(2)
C14-H14C	0.980(2)

Table 15: Bond lengths of Pd complex **30e**.

Atoms	Bond angles [°]
Cl1-Pd1-Cl2	88.12(2)
Cl1-Pd1-N1	98.76(5)
Cl1-Pd1-N2	171.56(5)
Cl2-Pd1-N1	173.09(5)
Cl2-Pd1-N2	92.51(5)
N1-Pd1-N2	80.58(7)
C2-C1-C11	118.8(2)
C2-C1-N1	120.5(2)
C11-C1-N1	120.7(2)
C1-C2-H2	119.6(2)
C1-C2-C3	120.9(2)
H2-C2-C3	119.5(2)
C2-C3-H3	120.8(2)
C2-C3-C4	118.5(2)
H3-C3-C4	120.8(2)
C3-C4-H4	120.4(2)

C3-C4-C5	119.1(2)
H4-C4-C6	120.5(2)
C4-C5-C5	122.1(2)
C4-C5-N1	121.8(2)
C6-C5-N1	115.8(2)
C5-C6-C7	123.6(2)
C5-C6-N2	115.2(2)
C7-C6-N2	121.1(2)
C6-C7-H7	120.3(2)
C6-C7-C8	119.3(2)
H7-C7-C8	120.4(2)
C7-C8-C9	118.7(2)
C7-C8-C12	121.8(2)
C9-C8-C12	119.5(2)
C8-C9-H9	120.4(2)
C8-C9-C10	119.1(2)
H9-C9-C10	120.5(2)
C9-C10-H10	118.9(2)
C9-C10-N2	122.3(2)
H10-C10-N2	118.8(2)
C1-C11-H11A	109.5(2)
C1-C11-H11B	109.5(2)
C1-C11-H11C	109.5(2)
H11A-C11-H11B	109.5(2)
H11A-C11-H11C	109.5(2)
H11B-C11-H11C	109.5(2)
C8-C12-O1	111.3(2)
C8-C12-O2	123.7(2)
O1-C12-O2	125.0(2)
H13A-C13-H13B	108.7(2)
H13A-C13-C14	110.4(2)
H13A-C13-O1	110.4(2)
H13B-C13-C14	110.4(2)
H13B-C13-O1	110.4(2)
C14-C13-O1	106.5(2)
C13-C14-H14A	109.5(2)

C13-C14-H14B	109.5(2)
C13-C14-H14C	109.5(2)
H14A-C14-H14B	109.5(2)
H14A-C14-H14C	109.4(2)
H14B-C14-H14C	109.4(2)
Pd1-N1-C1	130.9(1)
Pd1-N1-C5	110.1(1)
C1-N1-C5	118.9(2)
Pd1-N2-C6	112.6(1)
Pd1-N2-C10	127.0(1)
C6-N2-C10	119.5(2)
C12-O1-C13	117.3(2)

Table 16: Bond angles of Pd complex **30e**.

*Crystallographic data of palladacycle **81a***

Crystal structure analysis of palladacycle **81a** including measurement, structure determination and refinement was performed by Manuela Weber.

Chemical formula	C42 H34 N2 O4 Pd2
M [g mol^{-1}]	843.51
Crystal system	orthorhombic
Space group	P b c a
a [Å]	18.0664(3)
b [Å]	16.0650(3)
c [Å]	24.4069(5)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [Å^3]	7083.8(2)
Z	8
Density [g mol^{-1}]	1.582
F [000]	3392
Radiation type	MoK\a
μ [mm^{-1}]	1.061
Crystal size [mm]	0.240
Meas. Refl.	56573
Indep. Refl.	7268

Observd. [$I > 2\sigma(I)$] refl.	5922
R_{int}	0.0401
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]. *wR(F2)*	0.0556
S	1.064
$\Delta\rho_{max}$. $\Delta\rho_{min}$ [e Å^{-3}]	–0.561

Table 17: Crystal data and structure refinement for palladacycle **81a**.

Atom	x	y	z
C1	-0.01351(12)	-0.07933(15)	0.36937(10)
C2	-0.06467(13)	-0.07252(17)	0.32697(10)
H2	-0.0669	-0.023	0.3058
C3	-0.11251(14)	-0.13796(17)	0.31559(11)
H3	-0.1464	-0.1331	0.286
C4	-0.11170(14)	-0.21025(17)	0.34659(12)
H4	-0.1454	-0.254	0.3386
C5	-0.06172(14)	-0.21845(16)	0.38913(11)
H5	-0.0611	-0.2677	0.4107
C6	-0.01218(13)	-0.15380(15)	0.40022(11)
C7	0.04200(13)	-0.15403(15)	0.44480(10)
C8	0.05303(13)	-0.22764(15)	0.48093(11)
C9	0.04198(13)	-0.22152(16)	0.53720(11)
H9	0.027	-0.1701	0.5529
C10	0.05286(13)	-0.29047(17)	0.57049(12)
H10	0.0454	-0.2862	0.6089
C11	0.07453(15)	-0.36539(18)	0.54773(13)
H11	0.0825	-0.4124	0.5706
C12	0.08462(17)	-0.37217(18)	0.49197(14)
H12	0.0992	-0.4239	0.4765
C13	0.07361(15)	-0.30357(16)	0.45825(12)
H13	0.0801	-0.3085	0.4198
C14	0.13561(12)	-0.07365(15)	0.49077(10)
C15	0.20032(14)	-0.11883(16)	0.48699(11)
H15	0.2066	-0.1588	0.4587
C16	0.25616(14)	-0.10519(17)	0.52501(11)
H16	0.3005	-0.1369	0.5232
C17	0.24772(14)	-0.04606(17)	0.56534(11)

H17	0.2864	-0.0366	0.5909
C18	0.18321(14)	-0.00066(17)	0.56861(11)
H18	0.1774	0.04	0.5966
C19	0.12665(13)	-0.01416(16)	0.53113(10)
H19	0.0822	0.0172	0.5332
C20	0.26824(12)	-0.05801(14)	0.35637(10)
C21	0.32160(12)	-0.05006(15)	0.39671(10)
H21	0.3259	6E-4	0.4165
C22	0.36911(13)	-0.11609(16)	0.40837(11)
H22	0.4055	-0.1101	0.4362
C23	0.36381(13)	-0.19053(15)	0.37978(11)
H23	0.3964	-0.2351	0.3882
C24	0.31121(13)	-0.19994(15)	0.33918(11)
H24	0.3076	-0.2507	0.3194
C25	0.26317(12)	-0.13390(14)	0.32738(10)
C26	0.20845(12)	-0.13393(14)	0.28318(10)
C27	0.19405(12)	-0.21033(14)	0.25022(11)
C28	0.19746(13)	-0.20974(16)	0.19306(11)
H28	0.2067	-0.1592	0.174
C29	0.18731(13)	-0.28353(18)	0.16409(12)
H29	0.1902	-0.2834	0.1252
C30	0.17309(14)	-0.35671(17)	0.19163(13)
H30	0.1659	-0.4067	0.1715
C31	0.16923(14)	-0.35804(16)	0.24808(13)
H31	0.1591	-0.4087	0.2667
C32	0.18017(13)	-0.28520(15)	0.27746(12)
H32	0.1782	-0.2862	0.3164
C33	0.12202(12)	-0.04505(14)	0.23417(10)
C34	0.05672(12)	-0.09030(14)	0.23145(10)
H34	0.0491	-0.1366	0.255
C35	0.00273(13)	-0.06725(16)	0.19404(10)
H35	-0.0423	-0.0977	0.1922
C36	0.01393(14)	0.00008(16)	0.15924(11)
H36	-0.0232	0.0157	0.1337
C37	0.07992(14)	0.04437(16)	0.16216(10)
H37	0.0882	0.09	0.1381

C38	0.13366(13)	0.02239(15)	0.19986(10)
H38	0.1783	0.0534	0.2022
C39	0.18189(14)	0.12288(14)	0.43366(11)
C40	0.21131(15)	0.17750(17)	0.47882(12)
H40A	0.1713	0.2127	0.493
H40B	0.2511	0.2128	0.4644
H40C	0.2307	0.1426	0.5085
C41	0.05709(13)	0.13146(14)	0.30903(10)
C42	0.02054(14)	0.19812(16)	0.27478(11)
H42A	-0.025	0.2167	0.2929
H42B	0.0085	0.1755	0.2386
H42C	0.0544	0.2454	0.2707
N1	0.07793(10)	-0.08414(12)	0.45062(8)
N2	0.17663(10)	-0.06141(12)	0.27549(8)
O1	0.22742(9)	0.10283(10)	0.39649(7)
O2	0.12506(8)	0.12004(10)	0.30227(7)
O3	0.01510(9)	0.09184(11)	0.34130(7)
O4	0.11532(9)	0.10192(10)	0.43627(7)
Pd1	0.05384(2)	0.00686(2)	0.39623(2)
Pd2	0.19699(2)	0.02599(2)	0.33355(2)

Table 18: Atomic coordinates of palladacycle **81a**.

Atoms	Bond lengths [Å]
C1-C2	1.392(3)
C1-C6	1.414(3)
C1-Pd1	1.956(2)
C2-H2	0.949(3)
C2-C3	1.389(4)
C3-H3	0.950(3)
C3-C4	1.386(4)
C4-H4	0.950(3)
C4-C5	1.382(4)
C5-H5	0.950(3)
C5-C6	1.397(4)
C6-C7	1.464(3)

C7-C8	1.489(3)
C7-N1	1.305(3)
C8-C9	1.391(4)
C8-C13	1.390(4)
C9-H9	0.950(3)
C9-C10	1.388(4)
C10-H10	0.950(3)
C10-C11	1.382(4)
C11-H11	0.950(3)
C11-C12	1.377(5)
C12-H12	0.950(3)
C12-C13	1.390(4)
C13-H13	0.949(3)
C14-C15	1.379(3)
C14-C19	1.382(3)
C14-N1	1.440(3)
C15-H15	0.950(3)
C15-C16	1.388(4)
C16-H16	0.950(3)
C16-C17	1.376(4)
C17-H17	0.949(3)
C17-C18	1.377(4)
C18-H18	0.951(3)
C18-C19	1.389(4)
C19-H19	0.949(2)
C20-C21	1.384(3)
C20-C25	1.413(3)
C20-Pd2	1.946(2)
C21-H21	0.950(2)
C21-C22	1.394(3)
C22-H22	0.950(3)
C22-C23	1.388(4)
C23-H23	0.950(2)
C23-C24	1.381(4)
C24-H24	0.950(2)
C24-C25	1.401(3)

C25-C26	1.463(3)
C26-C27	1.490(3)
C26-N2	1.313(3)
C27-C28	1.396(4)
C27-C32	1.397(3)
C28-H28	0.951(3)
C28-C29	1.392(4)
C29-H29	0.951(3)
C29-C30	1.378(4)
C30-H30	0.950(3)
C30-C31	1.380(4)
C31-H31	0.950(3)
C31-C32	1.387(4)
C32-H32	0.951(3)
C33-C34	1.387(3)
C33-C38	1.385(3)
C33-N2	1.435(3)
C34-H34	0.950(2)
C34-C35	1.386(3)
C35-H35	0.950(2)
C35-C36	1.390(4)
C36-H36	0.949(3)
C36-C37	1.390(4)
C37-H37	0.951(3)
C37-C38	1.383(3)
C38-H38	0.950(2)
C39-C40	1.506(4)
C39-O1	1.266(3)
C39-O4	1.251(3)
C40-H40A	0.981(3)
C40-H40B	0.981(3)
C40-H40C	0.981(3)
C41-C42	1.511(3)
C41-O2	1.253(3)
C41-O3	1.265(3)
C42-H42A	0.981(3)

C42-H42B	0.979(3)
C42-H42C	0.980(3)
N1-Pd1	2.022(2)
N2-Pd2	2.029(2)
O1-Pd2	2.046(2)
O2-Pd2	2.134(2)
O3-Pd1	2.037(2)
O4-Pd1	2.126(2)
Pd1-Pd2	3.0205(6)

Table 19: Bond lengths of palladacycle **81a**.

Atoms	Angles [°]
C2-C1-C6	118.3(2)
C2-C1-Pd1	127.3(2)
C6-C1-Pd1	114.2(2)
C1-C2-H2	119.9(2)
C1-C2-C3	120.2(2)
H2-C2-C3	119.9(2)
C2-C3-H3	119.4(3)
C2-C3-C4	121.2(2)
H3-C3-C4	119.4(3)
C3-C4-H4	120.1(3)
C3-C4-C5	119.8(2)
H4-C4-C5	120.2(3)
C4-C5-H5	120.2(3)
C4-C5-C6	119.5(2)
H5-C5-C6	120.3(3)
C1-C6-C5	121.0(2)
C1-C6-C7	114.2(2)
C5-C6-C7	124.8(2)
C6-C7-C8	122.1(2)
C6-C7-N1	114.3(2)
C8-C7-N1	123.5(2)
C7-C8-C9	120.6(2)
C7-C8-C13	119.8(2)

C9-C8-C13	119.6(2)
C8-C9-H9	120.0(2)
C8-C9-C10	120.1(2)
H9-C9-C10	119.9(2)
C9-C10-H10	120.0(3)
C9-C10-C11	120.0(2)
H10-C10-C11	120.0(3)
C10-C11-H11	119.9(3)
C10-C11-C12	120.2(3)
H11-C11-C12	119.8(3)
C11-C12-H12	119.9(3)
C11-C12-C13	120.2(3)
H12-C12-C13	119.9(3)
C8-C13-C12	119.9(3)
C8-C13-H13	120.0(3)
C12-C13-H13	120.1(3)
C15-C14-C19	120.7(2)
C15-C14-N1	120.4(2)
C19-C14-N1	118.8(2)
C14-C15-H15	120.4(3)
C14-C15-C16	119.2(2)
H15-C15-C16	120.4(3)
C15-C16-H16	119.8(3)
C15-C16-C17	120.4(2)
H16-C16-C17	119.8(3)
C16-C17-H17	119.9(3)
C16-C17-C18	120.0(2)
H17-C17-C18	120.0(3)
C17-C18-H18	119.9(3)
C17-C18-C19	120.1(2)
H18-C18-C19	120.0(3)
C14-C19-C18	119.4(2)
C14-C19-H19	120.3(2)
C18-C19-H19	120.3(2)
C21-C20-C25	118.8(2)
C21-C20-Pd2	126.9(2)

C25-C20-Pd2	114.3(2)
C20-C21-H21	119.9(2)
C20-C21-C22	120.3(2)
H21-C21-C22	119.9(2)
C21-C22-H22	119.7(2)
C21-C22-C23	120.7(2)
H22-C22-C23	119.6(2)
C22-C23-H23	119.9(2)
C22-C23-C24	120.2(2)
H23-C23-C24	120.0(2)
C23-C24-H24	120.4(2)
C23-C24-C25	119.4(2)
H24-C24-C25	120.2(2)
C20-C25-C24	120.7(2)
C20-C25-C26	114.4(2)
C24-C25-C26	124.7(2)
C25-C26-C27	121.1(2)
C25-C26-N2	113.6(2)
C27-C26-N2	125.3(2)
C26-C27-C28	121.7(2)
C26-C27-C32	118.9(2)
C28-C27-C32	119.3(2)
C27-C28-H28	120.2(2)
C27-C28-C29	119.7(2)
H28-C28-C29	120.1(3)
C28-C29-H29	119.9(3)
C28-C29-C30	120.2(3)
H29-C29-C30	119.9(3)
C29-C30-H30	119.6(3)
C29-C30-C31	120.6(3)
H30-C30-C31	119.8(3)
C30-C31-H31	120.0(3)
C30-C31-C32	119.7(3)
H31-C31-C32	120.2(3)
C27-C32-C31	120.4(2)
C27-C32-H32	119.8(2)

C31-C32-H32	119.8(3)
C34-C33-C38	120.7(2)
C34-C33-N2	121.5(2)
C38-C33-N2	117.6(2)
C33-C34-H34	120.3(2)
C33-C34-C35	119.3(2)
H34-C34-C35	120.4(2)
C34-C35-H35	119.7(2)
C34-C35-C36	120.5(2)
H35-C35-C36	119.8(2)
C35-C36-H36	120.3(3)
C35-C36-C37	119.5(2)
H36-C36-C37	120.3(3)
C36-C37-H37	119.8(2)
C36-C37-C38	120.4(2)
H37-C37-C38	119.8(2)
C33-C38-C37	119.7(2)
C33-C38-H38	120.2(2)
C37-C38-H38	120.1(2)
C40-C39-O1	116.3(2)
C40-C39-O4	117.3(2)
O1-C39-O4	126.4(2)
C39-C40-H40A	109.5(2)
C39-C40-H40B	109.4(2)
C39-C40-H40C	109.5(2)
H40A-C40-H40B	109.5(3)
H40A-C40-H40C	109.4(3)
H40B-C40-H40C	109.5(3)
C42-C41-O2	117.4(2)
C42-C41-O3	116.0(2)
O2-C41-O3	126.6(2)
C41-C42-H42A	109.5(2)
C41-C42-H42B	109.5(2)
C41-C42-H42C	109.4(2)
H42A-C42-H42B	109.5(2)
H42A-C42-H42C	109.5(2)

H42B-C42-H42C	109.5(2)
C7-N1-C14	122.3(2)
C7-N1-Pd1	116.3(2)
C14-N1-Pd1	121.2(1)
C26-N2-C33	124.3(2)
C26-N2-Pd2	115.8(2)
C33-N2-Pd2	119.3(1)
C39-O1-Pd2	121.1(2)
C41-O2-Pd2	130.8(2)
C41-O3-Pd1	122.7(2)
C39-O4-Pd1	132.3(2)
C1-Pd1-N1	80.92(9)
C1-Pd1-O3	92.30(9)
C1-Pd1-O4	170.84(8)
C1-Pd1-Pd2	115.77(7)
N1-Pd1-O3	172.04(8)
N1-Pd1-O4	96.03(7)
N1-Pd1-Pd2	102.81(6)
O3-Pd1-O4	90.04(7)
O3-Pd1-Pd2	83.84(5)
O4-Pd1-Pd2	73.29(5)
C20-Pd2-N2	80.79(9)
C20-Pd2-O1	91.48(8)
C20-Pd2-O2	174.85(8)
C20-Pd2-Pd1	110.54(7)
N2-Pd2-O1	172.25(7)
N2-Pd2-O2	97.45(7)
N2-Pd2-Pd1	97.36(6)
O1-Pd2-O2	90.29(6)
O1-Pd2-Pd1	84.90(5)
O2-Pd2-Pd1	74.45(4)

Table 20: Bond angles of palladacycle **81a**.

*Crystallographic data of palladacycle **81b***

Crystal structure analysis of palladacycle **81b** including measurement, structure determination and refinement was performed by Dr. Julian Sklorz.

Chemical formula	C45 H39 Cl3 N2 O4 Pd2
M [g mol^{-1}]	991.01
Crystal system	triclinic
Space group	P −1
a [Å]	10.4435(7)
b [Å]	13.4624(9)
c [Å]	16.5047(11)
α [°]	80.941(2)
β [°]	75.031(2)
γ [°]	71.351(2)
V [Å^3]	2116.9(3)
Z	2
Density [g mol^{-1}]	15.546
F [000]	9.932.870
Radiation type	MoK\a
μ [mm^{-1}]	1.083
Crystal size [mm]	0.14
Meas. Refl.	68511
Indep. Refl.	11951
Observd. [$I > 2\sigma(I)$] refl.	9558
R_{int}	0.0558
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]. *wR(F2)*	0.0355
S	10.536
$\Delta\rho_{max}$. $\Delta\rho_{min}$ [e Å^{-3}]	12.211

Table 21: Crystal data and structure refinements of palladacycle **81b**.

Atom	x	y	z
Pd1	0.42398(2)	0.624449(14)	0.817837(12)
Pd2	0.40494(2)	0.838609(14)	0.708463(11)
O2	0.2088(2)	0.81118(14)	0.73078(11)
O1	0.3491(2)	0.90115(14)	0.82210(11)

O4	0.3172(2)	0.75222(14)	0.89522(11)
O3	0.2506(2)	0.63956(14)	0.77573(12)
N1	0.5972(2)	0.58595(16)	0.86302(13)
N2	0.4691(2)	0.79224(15)	0.59082(13)
C14	0.6108(3)	0.65103(19)	0.91992(16)
C7	0.6870(3)	0.49508(19)	0.84532(15)
C21	0.5748(3)	0.88158(18)	0.67348(15)
C27	0.5856(3)	0.80665(18)	0.54749(15)
C34	0.3869(3)	0.74871(19)	0.55665(15)
C41	0.1773(3)	0.7266(2)	0.74831(16)
C18	0.6403(3)	0.8124(2)	0.94489(17)
H18	0.6640(3)	0.8755(2)	0.92349(17)
C26	0.6506(3)	0.85688(19)	0.59108(15)
C15	0.5781(3)	0.62575(19)	1.00615(16)
H15	0.5580(3)	0.56130(19)	1.02739(16)
C6	0.6492(3)	0.43774(19)	0.79132(15)
C19	0.6425(3)	0.7443(2)	0.88900(16)
H19	0.6655(3)	0.7616(2)	0.83004(16)
C1	0.5218(3)	0.48968(19)	0.76807(15)
C22	0.6229(3)	0.93734(19)	0.71737(16)
H22	0.5733(3)	0.95615(19)	0.77238(16)
C17	0.6042(3)	0.7899(2)	1.03168(16)
C43	0.3100(3)	0.8474(2)	0.88923(16)
C8	0.8152(3)	0.45387(19)	0.87862(16)
C28	0.6466(3)	0.7784(2)	0.45891(16)
C25	0.7722(3)	0.8842(2)	0.55499(17)
H25	0.8223(3)	0.8660(2)	0.49991(17)
C16	0.5750(3)	0.6950(2)	1.06126(16)
H16	0.5525(3)	0.6773(2)	1.12019(16)
C39	0.4097(3)	0.6411(2)	0.56226(18)
H39	0.4844(3)	0.5949(2)	0.58487(18)
C2	0.4746(3)	0.4389(2)	0.71961(16)
H2	0.3885(3)	0.4722(2)	0.70384(16)
C24	0.8197(3)	0.9385(2)	0.60049(19)
H24	0.9030(3)	0.9568(2)	0.57696(19)
C42	0.0391(3)	0.7267(2)	0.7358(2)

H42a	-0.0234(8)	0.7205(18)	0.7907(2)
H42b	-0.0012(11)	0.7925(8)	0.7044(12)
H42c	0.0522(5)	0.6671(10)	0.7041(12)
C9	0.8219(3)	0.3769(2)	0.94589(17)
H9	0.7466(3)	0.3484(2)	0.96871(17)
C23	0.7441(3)	0.9656(2)	0.68063(18)
H23	0.7754(3)	1.0042(2)	0.71099(18)
C3	0.5537(3)	0.3391(2)	0.69419(17)
H3	0.5214(3)	0.3053(2)	0.66059(17)
C38	0.3228(4)	0.6010(2)	0.53474(19)
H38	0.3389(4)	0.5271(2)	0.53890(19)
C5	0.7282(3)	0.3377(2)	0.76630(17)
H5	0.8139(3)	0.3036(2)	0.78230(17)
C37	0.2123(3)	0.6669(2)	0.50102(17)
C11	1.0494(3)	0.3826(2)	0.9463(2)
H11	1.1289(3)	0.3589(2)	0.9700(2)
C44	0.2493(3)	0.9042(2)	0.96892(17)
H44a	0.3138(11)	0.8788(13)	1.0066(6)
H44b	0.234(2)	0.9800(3)	0.9547(2)
H44c	0.1609(12)	0.8907(15)	0.9970(8)
C35	0.2780(3)	0.8160(2)	0.52360(19)
H35	0.2619(3)	0.8899(2)	0.52001(19)
C10	0.9396(3)	0.3420(2)	0.97948(19)
H10	0.9441(3)	0.2899(2)	1.02555(19)
C4	0.6791(3)	0.2887(2)	0.71747(17)
H4	0.7315(3)	0.2206(2)	0.70005(17)
C12	1.0446(3)	0.4577(2)	0.8787(2)
H12	1.1212(3)	0.4847(2)	0.8554(2)
C13	0.9269(3)	0.4936(2)	0.84480(18)
H13	0.9232(3)	0.5454(2)	0.79847(18)
C36	0.1923(3)	0.7749(2)	0.49577(19)
H36	0.1183(3)	0.8215(2)	0.47263(19)
C31	0.7633(3)	0.7288(2)	0.29314(18)
H31	0.8023(3)	0.7116(2)	0.23658(18)
C33	0.7356(4)	0.6792(2)	0.44169(19)
H33	0.7574(4)	0.6279(2)	0.48657(19)

C29	0.6168(3)	0.8538(2)	0.39268(17)
H29	0.5562(3)	0.9221(2)	0.40413(17)
C30	0.6758(3)	0.8291(3)	0.31003(17)
H30	0.6563(3)	0.8807(3)	0.26498(17)
C20	0.5979(4)	0.8647(2)	1.09288(19)
H20a	0.6914(5)	0.8549(13)	1.1003(11)
H20b	0.560(2)	0.9373(2)	1.0708(7)
H20c	0.539(2)	0.8505(12)	1.1472(5)
C32	0.7934(4)	0.6544(2)	0.3585(2)
H32	0.8537(4)	0.5861(2)	0.3468(2)
C40	0.1170(4)	0.6230(3)	0.4717(2)
H40a	0.1721(5)	0.5709(15)	0.4313(12)
H40b	0.065(2)	0.5896(18)	0.5201(3)
H40c	0.0525(18)	0.6803(4)	0.4447(15)
Cl2	0.03036(9)	1.13826(6)	0.85143(5)
Cl1	0.02216(9)	1.07941(7)	0.69132(5)
Cl3	-0.07402(10)	0.96469(7)	0.84828(5)
C45	0.0448(3)	1.0335(2)	0.79435(18)
H45	0.1403(3)	0.9839(2)	0.79015(18)

Table 22: Atomic coordinates of palladacycle **81b**.

Atoms	Bond lengths [Å]
Pd1-Pd2	3.1290(3)
Pd1-O4	2.136(2)
Pd1-O3	2.043(2)
Pd1-N1	2.018(2)
Pd1-C1	1.965(2)
Pd2-O2	2.126(2)
Pd2-O1	2.046(2)
Pd2-N2	2.013(2)
Pd2-C21	1.959(3)
O2-C41	1.255(4)
O1-C43	1.273(3)
O4-C43	1.249(3)
O3-C41	1.266(3)

N1-C14	1.441(4)
N1-C7	1.303(3)
N2-C27	1.299(3)
N2-C34	1.440(4)
C14-C15	1.389(4)
C14-C19	1.387(4)
C7-C6	1.463(5)
C7-C8	1.487(4)
C21-C26	1.416(3)
C21-C22	1.393(5)
C27-C26	1.461(5)
C27-C28	1.492(3)
C34-C39	1.383(4)
C34-C35	1.385(4)
C41-C42	1.509(5)
C18-H18	0.950(4)
C18-C19	1.391(4)
C18-C17	1.394(4)
C26-C25	1.393(4)
C15-H15	0.950(4)
C15-C16	1.389(4)
C6-C1	1.411(4)
C6-C5	1.398(3)
C19-H19	0.950(4)
C1-C2	1.393(5)
C22-H22	0.950(3)
C22-C23	1.398(4)
C17-C16	1.393(4)
C17-C20	1.511(5)
C43-C44	1.514(4)
C8-C9	1.394(3)
C8-C13	1.388(4)
C28-C33	1.385(3)
C28-C29	1.395(4)
C25-H25	0.950(4)
C25-C24	1.393(5)

C16-H16	0.950(4)
C39-H39	0.950(4)
C39-C38	1.387(6)
C2-H2	0.951(4)
C2-C3	1.397(3)
C24-H24	0.949(4)
C24-C23	1.391(4)
C42-H42a	0.980(6)
C42-H42b	0.98(1)
C42-H42c	0.98(2)
C9-H9	0.950(4)
C9-C10	1.393(5)
C23-H23	0.950(5)
C3-H3	0.950(5)
C3-C4	1.390(4)
C38-H38	0.949(4)
C38-C37	1.396(5)
C5-H5	0.950(4)
C5-C4	1.395(5)
C37-C36	1.393(4)
C37-C40	1.513(6)
C11-H11	0.950(5)
C11-C10	1.377(4)
C11-C12	1.382(4)
C44-H44a	0.98(1)
C44-H44b	0.981(5)
C44-H44c	0.98(1)
C35-H35	0.949(4)
C35-C36	1.388(5)
C10-H10	0.950(4)
C4-H4	0.951(3)
C12-H12	0.950(4)
C12-C13	1.396(5)
C13-H13	0.950(4)
C36-H36	0.951(4)
C31-H31	0.950(4)

C31-C30	1.391(4)
C31-C32	1.378(4)
C33-H33	0.950(4)
C33-C32	1.396(4)
C29-H29	0.950(3)
C29-C30	1.389(4)
C30-H30	0.950(4)
C20-H20a	0.98(1)
C20-H20b	0.980(6)
C20-H20c	0.98(1)
C32-H32	0.950(4)
C40-H40a	0.98(2)
C40-H40b	0.98(2)
C40-H40c	0.98(2)
Cl2-C45	1.763(3)
Cl1-C45	1.764(3)
Cl3-C45	1.759(3)
C45-H45	0.999(4)

Table 23: Bond lengths of palladacycle **81b**.

Atoms	Bond angles [°]
Pd2-Pd1-O4	70.03(5)
Pd2-Pd1-O3	80.77(6)
Pd2-Pd1-N1	107.47(6)
Pd2-Pd1-C1	121.21(8)
O4-Pd1-O3	91.73(8)
O4-Pd1-N1	93.95(8)
O4-Pd1-C1	168.6(1)
O3-Pd1-N1	171.23(8)
O3-Pd1-C1	92.3(1)
N1-Pd1-C1	80.9(1)
Pd1-Pd2-O2	72.69(5)
Pd1-Pd2-O1	84.21(5)
Pd1-Pd2-N2	102.03(6)
Pd1-Pd2-C21	116.47(8)

O2-Pd2-O1	90.21(8)
O2-Pd2-N2	94.82(8)
O2-Pd2-C21	170.51(9)
O1-Pd2-N2	172.92(8)
O1-Pd2-C21	93.1(1)
N2-Pd2-C21	81.1(1)
Pd2-O2-C41	130.1(2)
Pd2-O1-C43	120.0(2)
Pd1-O4-C43	135.4(2)
Pd1-O3-C41	123.2(2)
Pd1-N1-C14	120.6(2)
Pd1-N1-C7	116.5(2)
C14-N1-C7	122.5(2)
Pd2-N2-C27	116.3(2)
Pd2-N2-C34	121.1(2)
C27-N2-C34	122.5(2)
N1-C14-C15	119.8(2)
N1-C14-C19	119.8(2)
C15-C14-C19	120.0(3)
N1-C7-C6	114.1(2)
N1-C7-C8	122.3(2)
C6-C7-C8	123.6(2)
Pd2-C21-C26	113.8(2)
Pd2-C21-C22	128.0(2)
C26-C21-C22	118.0(2)
N2-C27-C26	114.7(2)
N2-C27-C28	123.1(2)
C26-C27-C28	122.1(2)
N2-C34-C39	120.5(2)
N2-C34-C35	119.2(2)
C39-C34-C35	120.1(3)
O2-C41-O3	126.4(3)
O2-C41-C42	117.9(2)
O3-C41-C42	115.8(2)
H18-C18-C19	119.3(3)
H18-C18-C17	119.3(3)

C19-C18-C17	121.3(3)
C21-C26-C27	114.0(2)
C21-C26-C25	121.7(3)
C27-C26-C25	124.3(2)
C14-C15-H15	120.1(3)
C14-C15-C16	119.8(3)
H15-C15-C16	120.1(3)
C7-C6-C1	114.7(2)
C7-C6-C5	123.9(2)
C1-C6-C5	121.4(3)
C14-C19-C18	119.6(3)
C14-C19-H19	120.2(3)
C18-C19-H19	120.2(3)
Pd1-C1-C6	113.7(2)
Pd1-C1-C2	127.5(2)
C6-C1-C2	118.6(2)
C21-C22-H22	120.0(3)
C21-C22-C23	120.1(3)
H22-C22-C23	119.9(3)
C18-C17-C16	118.1(3)
C18-C17-C20	121.7(3)
C16-C17-C23	120.2(3)
O1-C43-O4	125.9(3)
O1-C43-C44	116.9(2)
O4-C43-C44	117.2(2)
C7-C8-C9	119.8(2)
C7-C8-C13	120.5(3)
C9-C8-C13	119.7(3)
C27-C28-C33	120.8(3)
C27-C28-C29	119.6(2)
C33-C28-C29	119.6(3)
C26-C25-H25	120.4(3)
C26-C25-C24	119.3(3)
H25-C25-C24	120.3(3)
C15-C16-C17	121.2(3)
C15-C16-H16	119.4(3)

C17-C16-H16	119.4(3)
C34-C39-H39	120.2(3)
C34-C39-C38	119.7(3)
H39-C39-C38	120.2(3)
C1-C2-H2	120.0(3)
C1-C2-C3	120.1(3)
H2-C2-C3	120.0(3)
C25-C24-H24	120.2(3)
C25-C24-C23	119.5(3)
H24-C24-C23	120.3(3)
C41-C42-H42a	109.5(7)
C41-C42-H42b	109.5(9)
C41-C42-H42c	109.5(8)
H42a-C42-H42b	110(1)
H42a-C42-H42c	109(1)
H42b-C42-H42c	109(1)
C8-C9-H9	120.2(3)
C8-C9-C10	119.7(3)
H9-C9-C10	120.2(3)
C22-C23-C24	121.3(3)
C22-C23-H23	119.3(3)
C24-C23-H23	119.3(3)
C2-C3-H3	119.6(3)
C2-C3-C4	120.8(3)
H3-C3-C4	119.6(3)
C39-C38-H38	119.2(4)
C39-C38-C37	121.5(3)
H38-C38-C37	119.3(4)
C6-C5-H5	120.6(3)
C6-C5-C4	118.9(3)
H5-C5-C4	120.5(3)
C38-C37-C36	117.5(3)
C38-C37-C40	121.4(3)
C36-C37-C40	121.0(3)
H11-C11-C10	119.8(3)
H11-C11-C12	119.8(3)

C10-C11-C12	120.3(3)
C43-C44-H44a	109.5(8)
C43-C44-H44b	109.4(6)
C43-C44-H44c	109.5(9)
H44a-C44-H44b	109(1)
H44a-C44-H44c	109(1)
H44b-C44-H44c	109(1)
C34-C35-H35	120.2(3)
C34-C35-C36	119.7(3)
H35-C35-C36	120.1(3)
C9-C10-C11	120.4(3)
C9-C10-H10	119.8(3)
C11-C10-H10	119.8(3)
C3-C4-C5	120.2(3)
C3-C4-H4	119.9(3)
C5-C4-H4	119.9(3)
C11-C12-H12	120.1(3)
C11-C12-C13	119.7(3)
H12-C12-C13	120.2(3)
C8-C13-C12	120.2(3)
C8-C13-H13	119.9(3)
C12-C13-H13	119.9(3)
C37-C36-C35	121.5(3)
C37-C36-H36	119.3(3)
C35-C36-H36	119.3(3)
H31-C31-C30	120.0(3)
H31-C31-C32	120.0(3)
C30-C31-C32	120.0(3)
C28-C33-H33	120.0(4)
C28-C33-C32	120.1(3)
H33-C33-C32	119.9(4)
C28-C29-H29	120.0(3)
C28-C29-C30	120.0(3)
H29-C29-C30	120.0(3)
C31-C30-C29	120.1(3)
C31-C30-H30	119.9(4)

C29-C30-H30	120.0(4)
C17-C20-H20a	109.5(8)
C17-C20-H20b	109.5(7)
C17-C20-H20c	109.6(9)
H20a-C20-H20a	109(1)
H20a-C20-H20c	109(1)
H20b-C20-H20c	110(1)
C31-C32-C33	120.2(3)
C31-C32-H32	119.8(4)
C33-C32-H32	120.0(4)
C37-C40-H40a	109.5(9)
C37-C40-H40b	109(1)
C37-C40-H40c	109(1)
H40a-C40-H40b	110(1)
H40a-C40-H40c	109(1)
H40b-C40-H40ca	110(1)
Cl2-C45-Cl1	110.9(2)
Cl2-C45-Cl3	110.2(2)
Cl2-C45-H45	108.0(3)
Cl1-C45-Cl3	111.6(2)
Cl1-C45-H45	108.0(3)
Cl3-C45-H45	108.0(3)

Table 24: Bond angles of palladacycle **81b**.