

***Tris*-(2,2′-bipyridin)-Ruthenium(II)-terminierte
Oligofluorene:
Synthese und Charakterisierung**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch - Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich - Schiller - Universität Jena

von Diplomchemiker Torsten Walter
geboren am 12.05.1980 in Zwickau

Jena, Februar 2008

Gutachter:

1. Prof. Dr. E. Klemm (Jena)
2. Prof. Dr. W. Weigand (Jena)
3. Prof. Dr. O. Nuyken (München)

Tag der öffentlichen Verteidigung: 4. Juni 2008

meinen Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1	Von Polymeren zu Oligomeren	1
1.2	Monodisperse Oligofluorene	4
1.3	Zweikernige Metallkomplexe mit oligomeren konjugierten Spacern	6
1.4	Zielsetzung	9
2	ALLGEMEINER TEIL	10
2.1	Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen	10
2.2	Die <i>Suzuki</i> -Kreuzkupplung	12
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	16
3.1	Auswahl der Synthesestrategie	16
3.2	Ausgangsverbindungen	23
3.2.1	Synthese von 2,2'-Bipyridin-Derivaten	23
3.2.1.1	Synthese von 5-Brom-2,2'-bipyridin	24
3.2.1.2	Synthese von 4-Brom-2,2'-bipyridin	25
3.2.2	Synthese der Fluorenbausteine	26
3.2.2.1	Synthese von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren	26
3.2.2.2	Synthese von 9,9-Dioctyl-2,7-diethylenyldiborat und 2-Trimethylsilyl-9,9-dioctylfluoren-7-ethylenylborat	27
3.2.3	Synthese von Ruthenium(II)- <i>bis</i> -(2,2'-bipyridin)-dichlorid	29
3.3	bpy^x-F_m-TMS und bpy^x-F_m-Br Zwischenstufen	30
3.3.1	Synthese der bpy ^x -F _m -TMS und bpy ^x -F _m -Br Zwischenstufen	30
3.3.2	Optische Eigenschaften der bpy ^x -F _m -TMS und bpy ^x -F _m -Br Zwischenstufen	35
3.4	bpy^x-F_n-bpy^x Brückenliganden	37
3.4.1	Synthese der bpy ^x -F _n -bpy ^x Brückenliganden	37
3.4.2	Optische Eigenschaften der bpy ^x -F _n -bpy ^x Brückenliganden	44

3.5	Einkernige M^X-F_m-TMS Ruthenium(II)-Komplexe	49
3.5.1	Synthese der einkernigen M^X-F_m -TMS Ruthenium(II)-Komplexe	49
3.5.2	Optische Eigenschaften der einkernigen M^X-F_m -TMS Ruthenium(II)-Komplexe	56
3.6	Zweikernige $M^X-F_n-M^X$ Ruthenium(II)-Komplexe	60
3.6.1	Synthese der zweikernigen $M^X-F_n-M^X$ Ruthenium(II)-Komplexe	60
3.6.2	Optische Eigenschaften der zweikernigen $M^X-F_n-M^X$ Ruthenium(II)-Komplexe	68
3.7	Elektrochemische Untersuchungen der Ruthenium(II)-Komplexe	73
4	EXPERIMENTELLER TEIL	75
4.1	Allgemeine Bemerkungen	75
4.2	Synthese der Ausgangsverbindungen	78
4.3	Synthese der bpy^X-F_m -TMS und bpy^X-F_m -Br Zwischenstufen	86
4.4	Synthese der bpy^X-F_n - bpy^X Brückenliganden.	92
4.5	Synthese der Ruthenium(II)-komplexierten Verbindungen	97
5	ZUSAMMENFASSUNG IN THESEN.	104
6	LITERATURVERZEICHNIS	110
7	ANHANG	119
7.1	Übersicht der Verbindungen	119
7.2	Verzeichnis der Abkürzungen	122
	LEBENS LAUF	125
	PUBLIKATIONS LISTE	126
	DANKSAGUNG.	127
	SELBSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG	128

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

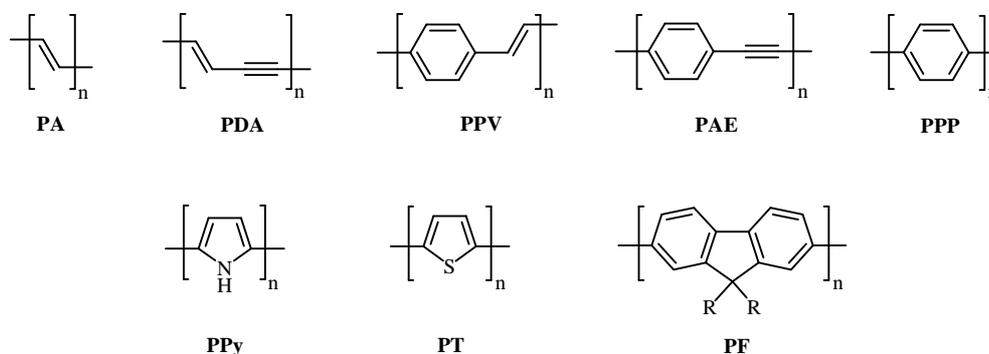
1.1 Von Polymeren zu Oligomeren

Im Jahre 1953 wurde *Hermann Staudinger* für seine „Entdeckungen auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie“ mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet^[1]. 33 Jahre zuvor prägte er den Begriff des Makromoleküls^[2], mit dem er die ungewöhnlich großen Moleküle beschrieb, aus denen z. B. Gummi, Lacke und Klebstoffe bestehen. Trotz des anfänglichen Widerstandes damaliger führender Wissenschaftler sollten sich Staudingers Erkenntnisse über die Struktur und Eigenschaften von Makromolekülen schon bald durchsetzen und so die rasche Erforschung und Weiterentwicklung von Polymeren erst möglich machen.

Einfach aufgebaute Kunststoffe wie Polystyren, Polyethen oder Polyvinylchlorid wurden bereits vor 1950 kommerziell hergestellt und vermarktet. Die ständige Weiterentwicklung und Verbesserung der Materialeigenschaften führte in den sechziger Jahren zu vielseitig verwendeten Polymeren wie Polycarbonaten, Polyestern oder Polyurethanen. In der Folgezeit wurden zunehmend Spezialpolymere wie Polyamide^[3] entwickelt, die die besonderen Ansprüche an ihre chemische Beständigkeit, thermische und mechanische Belastbarkeit erfüllen konnten.

Heeger, McDiarmid und *Shirakawa* entdeckten 1977, dass die elektrische Leitfähigkeit von Polyacetylen (**PA**) nach Oxidation mit Iod um mehrere Größenordnungen ansteigt^[4,5]. Diese Arbeiten legten den Grundstein für die Entwicklungen auf dem Gebiet der konjugierten Polymere. Zu deren etablierten Klassen (**Schema 1.1**) gehören heute neben **PA** auch Polydiacetylene (**PDA**)^[6,7], Poly(phenylenvinylene) (**PPV**)^[8,9], Poly(arylenethinylene) (**PAE**)^[10,11], Poly(*para*-phenylene) (**PPP**)^[8,12-14], Polypyrrole (**PPy**)^[14,15], Polythiophene (**PT**)^[14,15] und Polyfluorene (**PF**)^[16-36] (siehe **Abschnitt 1.2**). Diese Polymere besitzen ein delokalisiertes π -Bindungssystem und können durch Dotierung oder Anregung freie Elektronen ausbilden und zeigen elektrische Leitfähigkeit^[3]. In diesen Polymeren sind optische und elektronische Eigenschaften von Halbleitern (elektrische Leitfähigkeit) und Kunststoffen (Flexibilität, gute Verarbeitbarkeit und Filmbildung) vereint. Zusätzlich lassen sich ihre Eigenschaften gezielt durch Variation und Substitution der enthaltenen Strukturelemente beeinflussen. Diese herausragende Kombination ihrer Eigenschaften ermöglicht eine mannigfaltige Anwendung von

organischen Halbleiterpolymeren in polymeren Leuchtdioden (PLED)^[37,38], Solarzellen^[39-41], Transistoren^[42] oder als Sensoren in der Spurenanalytik^[43].



Schema 1.1 Strukturen wichtiger konjugierter Polymere

Bei der Synthese von Polymeren entstehen statistisch verteilte, unterschiedlich große Polymerketten. Zusätzlich können bei der Synthese zufällige Strukturdefekte auftreten, wodurch in den Makromolekülen unterschiedlich viele konjugierte Einheiten vorliegen. Diese Uneinheitlichkeit in ihrer Struktur kann sich nachteilig auf erwünschte Eigenschaften, wie z. B. die Emission von Licht, und somit auf ihre Anwendbarkeit auswirken.

Monodisperse Oligomere hingegen zeichnen sich durch ihre einheitliche Struktur und Größe aus. Sie sind defektfrei und zeigen definierte Eigenschaften, die durch die Anzahl der enthaltenen Wiederholungseinheiten gesteuert werden können. Gegenüber Polymeren zeigen Oligomere häufig einen geringeren nichtstrahlenden Energieverlust^[44] und eine höhere Photostabilität^[45], was sie zu interessanten Kandidaten für optisch aktive Materialien macht. Zwar erfordert die Synthese monodisperser Oligomere einen ungleich höheren präparativen Aufwand, geeignete Synthesemethoden führen jedoch zu chemisch hochreinen Verbindungen, die in den gleichen Anwendungsgebieten wie entsprechende Polymere eingesetzt werden können. Dazu zählen Solarzellen^[46], Transistoren^[47] oder organische Leuchtdioden (OLED)^[45] sowie der Einsatz als molekulare Drähte in miniaturisierten elektronischen Bauteilen^[48,49].

So sind Oligomere von reinen Modellsubstanzen zur Erforschung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ihrer Polymere zu einer eigenständig erforschten Materialklasse

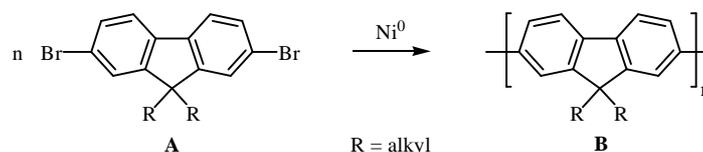
avanciert. Ihre Synthese und Anwendungsmöglichkeiten stehen im Zentrum des wissenschaftlichen Interesses^[44,45,50].

1.2 Monodisperse Oligofluorene

Polyfluorene (**PF**)^[16-36] entsprechen strukturell **PPP**, in denen jeder zweite Phenylring mit seinem Nachbarn über eine Methylenbrücke verknüpft ist. Die dadurch zwischen je zwei Phenylringen erzwungene Planarität verstärkt die Konjugation innerhalb der Polymerkette. Zusätzlich werden eine hohe chemische und thermische Stabilität erreicht^[51]. Die reaktive Methylengruppe ermöglicht die gezielte Einführung verschiedener Substituenten. Damit können diverse Eigenschaften der Polymere, wie Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, Chiralität oder Flüssigkristallinität gesteuert werden.

9,9-dialkylierte Polyfluorene (**B**) sind Gegenstand intensiver Forschung. Sie sind effiziente „Blau-Emitter“ und daher besonders für eine Anwendung in PLEDs bzw. OLEDs interessant^[16-23]. Sie zeigen Photo- und Elektrolumineszenz mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten, hohe thermische und chemische Stabilität, gute Löslichkeit in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und daher ausgezeichnete Verarbeitungseigenschaften^[24,25].

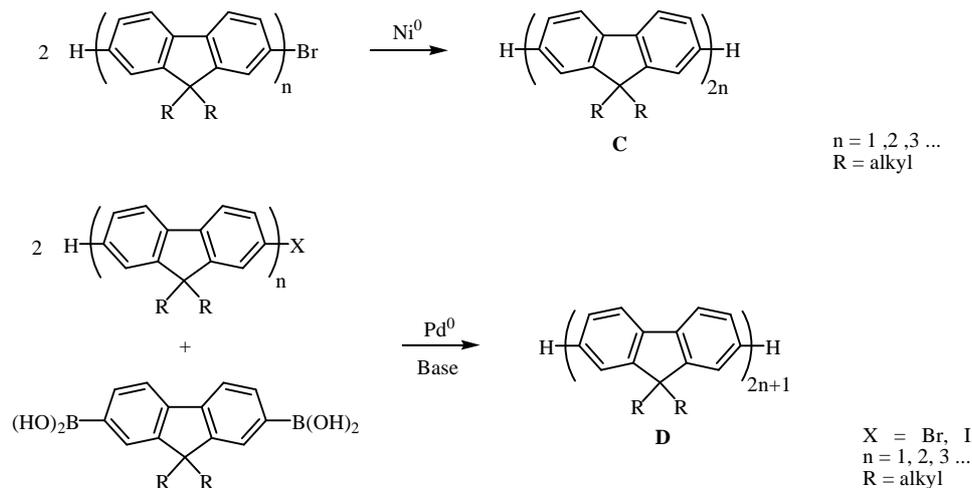
Die gebräuchlichste Synthesemethode von alkylierten Polyfluorenen stellt die nickelkatalysierte Dehalogenierungspolymerisation von Dibromdialkylfluoren (**A**) nach *Yamamoto*^[52] dar (**Schema 1.2**). Sie führt zu polydispersen Makromolekülen, die geringe strukturelle Defekte aufweisen. Diese Defektstrukturen werden – neben oxidativen Vorgängen^[53-58] und Excimer- bzw. Aggregatbildung^[54,59-64] – für die so genannte unerwünschte „grüne Emission“ verantwortlich gemacht^[65].



Schema 1.2 Synthese von 9,9-Dialkylpolyfluoren (**A**)

Für ein besseres Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in solchen Polyfluorenen sind in den letzten Jahren von verschiedenen Gruppen monodisperse Oligofluorene untersucht worden. *Miller et al.*^[66], *Lee et al.*^[67], *Wegner et al.*^[68-71], *Yoon et al.*^[68], *Geng et al.*^[72-74], *Dudek et al.*^[75] und *Andraud et al.*^[76] synthetisierten und charakterisierten 9,9-dialkylierte Oligofluorene verschiedener Längen (Dimer bis

Dodecamer). Als löslichkeitsvermittelnde Substituenten in der 9-Position wurden hauptsächlich Hexyl-, 2-Ethylhexyl, 2-Methylbutyl und 3,7-Dimethyloctylgruppen eingeführt. Der stufenweise Aufbau der Oligomere gelang durch *Yamamoto*^[52]- und/oder *Suzuki*^[77]-Kupplung verschiedener halogenerter und boronsäurefunktionalisierter (Oligo)fluorene. Beispielhaft soll hier eine Möglichkeit für die Synthese dialkylierter geradzahlicher (**C**) und dialkylierter ungeradzahlicher Oligofluorene (**D**) dargestellt werden (**Schema 1.3**).



Schema 1.3 Synthese geradzahlicher (**C**) und ungeradzahlicher (**D**) 9,9-dialkylierter Oligofluorene

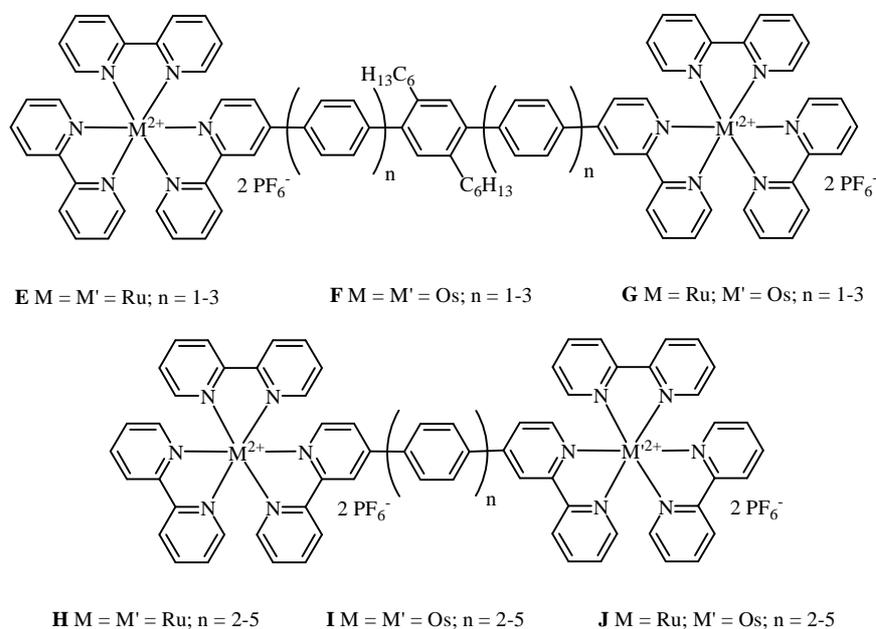
Ziel war es, die physikalischen und optischen Eigenschaften von Oligofluorenen in Abhängigkeit der Anzahl der Wiederholungseinheiten zu bestimmen, um so Rückschlüsse auf das Verhalten polymerer Fluorene ziehen zu können. So wurde zum Beispiel die effektive Konjugationslänge auf 12 – 14 Fluoreneinheiten bestimmt^[66,68,71]. Weiterhin zeigen Oligofluorene bereits ab etwa sechs Fluoreneinheiten eine langlebige, tiefblaue Emission mit hohen Quantenausbeuten, was deren Verwendung in OLEDs ermöglicht^[72,74].

1.3 Zweikernige Metallkomplexe mit oligomeren konjugierten Spacern

Die Verknüpfung stäbchenförmiger konjugierter Oligomere mit endständigen 2,2'-Bipyridineinheiten ermöglicht eine Komplexierung durch Übergangsmetalle wie Ruthenium oder Osmium. Solche dinuklearen Organometall-Komplexe sind Gegenstand umfangreicher Forschungen^[78-93]. Ihre außergewöhnlichen optischen und elektronischen Eigenschaften – wie z. B. (Elektro-) Lumineszenz und reversibles Redoxverhalten – ermöglichen ihre Anwendung in optischen oder optoelektronischen Bauteilen für die Erzeugung, Speicherung und Verarbeitung von Lichtsignalen^[94-97], z. B. in Leuchtdioden^[80,98-100].

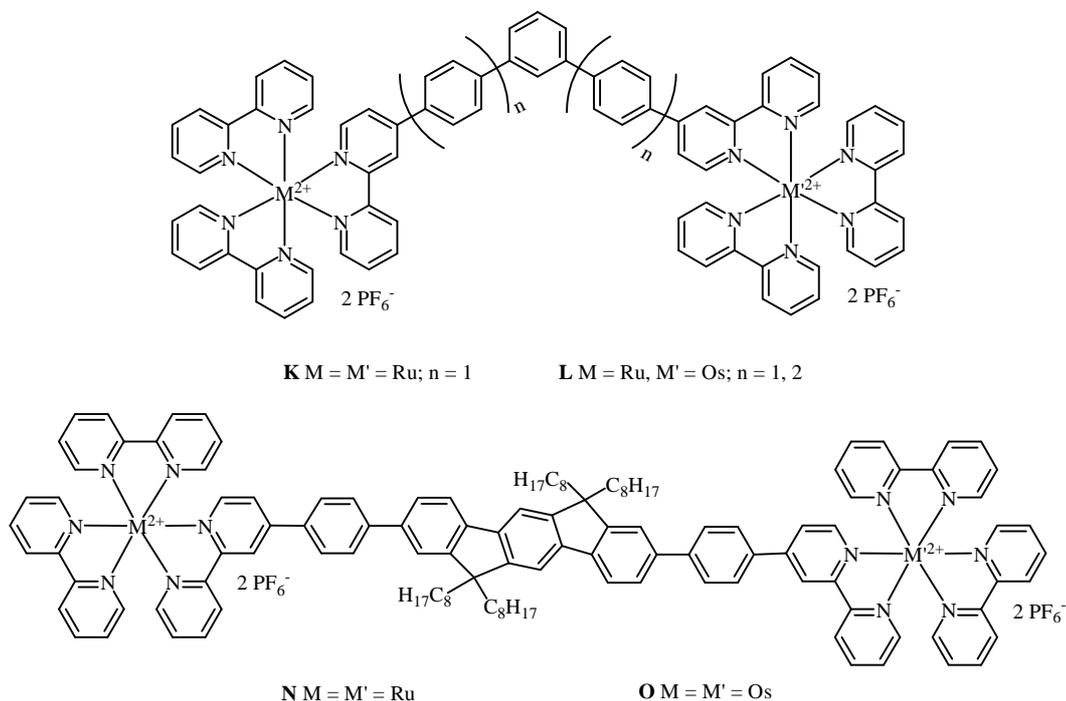
Die Verbindung zweier Metallzentren mit konjugierten Spacern unterschiedlicher Länge ermöglicht Untersuchungen zu photoinduzierten Energie- und Elektronentransferprozessen über längere Distanzen und / oder entlang bevorzugter Richtungen^[81,101-103].

Schlicke, Welter und De Cola stellten 1999 und 2005 homo- und heterodinukleare *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium- bzw. *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Osmium-Komplexe (**E** – **J**, **Schema 1.4**) vor, die über Oligophenolenbrücken unterschiedlicher Länge verbunden sind^[81,82,84].



Schema 1.4 Homo- und Heterodinukleare Ruthenium- und Osmium-Komplexe (**E** – **J**)
(Schlicke / Welter / De Cola 1999, 2005)

Die homodinuklearen Metallkomplexe **E**, **F**, **H** und **I** zeigen unabhängig von der Länge des Spacers Absorptionsmaxima von 455 nm (**E**, **H**) bzw. 590 nm (**F**, **I**). Das Absorptionsverhalten der heterodinuklearen Komplexe **G** und **J** ist identisch mit dem einer 1:1 Mischung ihrer entsprechenden homodinuklearen Ruthenium- und Osmiumkomplexe. Diese Resultate weisen auf eine sehr schwache elektronische Interaktion der Metallzentren hin. Die Emissionsspektren von **E** und **F** bzw. **H** und **I** zeigen Maxima bei 625 nm bzw. 750 nm, ebenfalls unabhängig von Anzahl der Phyleneinheiten im Spacer. Hervorzuheben sind die gemischten Komplexe **G** und **J**, bei denen die Ruthenium-Emission durch eine Energieübertragung entlang des konjugierten Spacers zum Osmium gelöscht wird. Geschwindigkeit und Intensität dieses Quenchings nehmen mit steigendem Abstand zur Osmiumeinheit ab und werden auch von der Struktur des Spacers bestimmt. So zeigen die hexylsubstituierten Komplexe **G** – verursacht durch die verschlechterte Konjugation entlang der Oligophenylenkette – eine wesentlich langsamere Energieübertragung vom Ruthenium (Donor) zum Osmium (Akzeptor) als die unsubstituierten Komplexe **J**.



Schema 1.4 meta-oligophenyleneverknüpfte (D'Aleo 2005) und indenofluorensubstituierte (Welter 2005) (hetero)dinukleare Ruthenium- und Osmium-Komplexe

Weitergehende strukturelle Variationen der Brückenliganden, wie in den von *D'Aleo* et al.^[85] sowie *Welter* et al.^[82] untersuchten Komplexen **K**, **L**, **N** und **O** (**Schema 1.5**) führt zu keiner signifikanten Änderung des Absorptions- und Emissionsverhalten im sichtbaren Bereich. Energieübertragungsprozesse vom angeregten Rutheniumzentrum zum Osmiumzentrum laufen bei den gewinkelten heterodinuklearen Komplexen **L** langsamer ab als bei vergleichbaren linearen Komplexen **J**, was durch das geringere Ausmaß der Konjugation entlang der gewinkelten Oligophenylkette verursacht wird.

Alle hier vorgestellten Verbindungen zeigen geringe Lumineszenzquantenausbeuten Φ_f zwischen 1 und 2 %, was durch eine effektive Löschung der Fluoreszenz durch die anwesenden Metalle hervorgerufen wird^[81].

1.4 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuartiger dinuklearer Ruthenium-Komplexe, in denen erstmals dialkylierte Oligofluorene als Abstandhalter fungieren. Im Fokus stand dabei die Entwicklung einer gut durchführbaren Synthese der Oligofluorene und deren Bindung an endständige 2,2'-Bipyridineinheiten. Die Verknüpfung mit den 2,2'-Bipyridinen sollte in deren 5- und 4-Position erfolgen. Diese linearen bzw. angularen Brückenliganden sollten durch anschließende Komplexierung mit Ruthenium(II)-*bis*-(2,2'-bipyridin)-dichlorid in die zweikernigen Ruthenium(II)-Komplexe überführt werden. Zusätzlich sollten einkernige, Oligofluoren-substituierte *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium-Komplexe dargestellt werden. Diese sollten durch Komplexierung einseitig 2,2'-Bipyridin-substituierter Oligofluorene synthetisiert werden.

Durch die Charakterisierung der metallfreien und metallhaltigen Verbindungen sollte geklärt werden, welchen Einfluss die Anzahl der enthaltenen Fluoreneinheiten und die Art der Verknüpfung mit den 2,2'-Bipyridinen (linear bzw. angular) auf die photophysikalischen Eigenschaften der Zielverbindungen hat. Durch den Vergleich der optischen Eigenschaften der mono- und dinuklearen Ruthenium(II)-Komplexe sollten Hinweise auf die elektronische Wechselwirkung der beiden Metallzentren erhalten werden. Weiterhin sollten die Metallkomplexe auf ihre Redoxeigenschaften hin untersucht werden.

Die unterschiedliche Länge der Brückenliganden sollte durch den Einbau von einer, drei und fünf Fluoreneinheiten realisiert werden. Um die Löslichkeit dieser starren, stäbchenförmigen Oligomere zu gewährleisten, sollten am Fluoren Octylketten eingeführt werden. Für die C-C-Knüpfung zwischen den einzelnen Fluoren- und 2,2'-Bipyridineinheiten wurde die *Suzuki*-Kreuzkupplung^[77] gewählt (siehe **Abschnitt 2**). Eine ausführliche Beschreibung der Synthesestrategie ist in **Abschnitt 3.1** zu finden.

2 ALLGEMEINER TEIL

2.1 Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen

Eine besondere Rolle in der organischen Synthesechemie spielen heute Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen^[104]. Das Übergangsmetall Palladium und dessen Komplexe haben sich als äußerst effiziente Katalysatoren für C-C-Bindungsknüpfungen erwiesen. Die hohe Aktivität des Palladiums bei diesen Reaktionen resultiert aus dessen leichtem Wechsel zwischen seinen Hauptoxidationsstufen 0 und +II. Dadurch ist sowohl die oxidative Addition eines Edukts (Oxidationszahl von 0 auf +II), als auch die reduktive Eliminierung (Oxidationszahl von +II auf 0) des sich aus den beiden am Palladium koordinierten Edukten bildenden Produktes möglich. Einen Überblick über die in der organischen Synthesechemie etablierten Kreuzkupplungen gibt **Abbildung 1**.

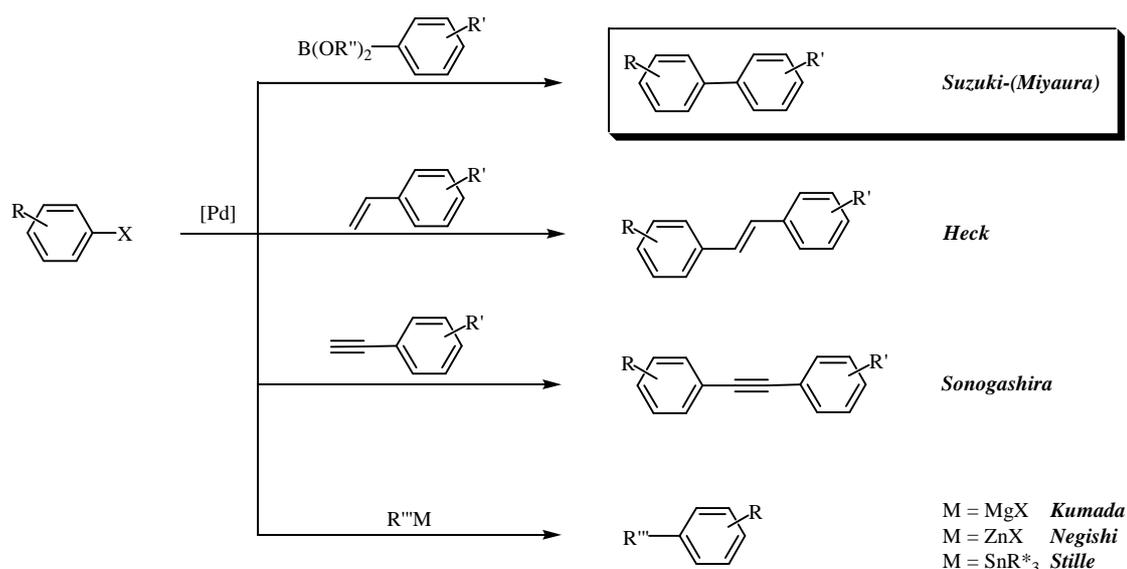


Abbildung 2.1 Überblick über ausgewählte palladiumkatalysierte C-C-Knüpfungen

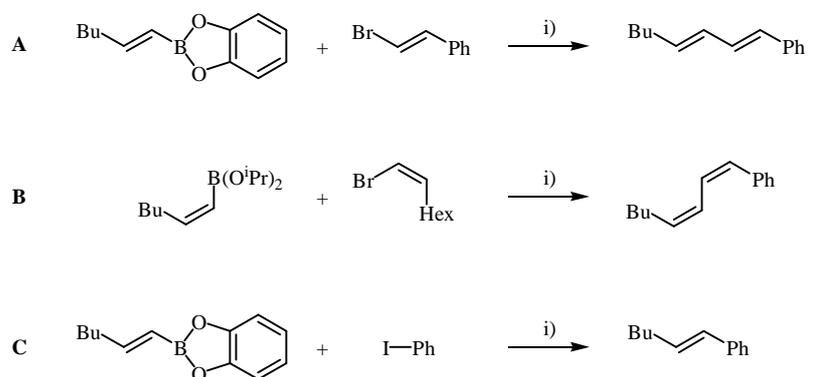
Zu den wichtigsten Kupplungsreaktionen gehören die *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung^[77,105], bei der Arylhalogenide und Arylboronsäuren bzw. deren Ester oder Boranate zu Biphenylen reagieren (siehe **Abschnitt 2.2**). Aryl- bzw. Alkenylhalogenide und endständige Alkene werden in der *Heck*-Reaktion^[106] zu Stilbenstrukturen umgesetzt. Bei der *Sonogashira*-Kreuzkupplung^[107] (auch *Heck-Cassar-Sonogashira-Hagihara*-

Reaktion^[10] genannt) werden terminale Alkine mit Arylhalogeniden oder -triflaten durch ein Palladium(0)/Kupfer(I)-Katalysatorsystem in Anwesenheit einer Base gekuppelt.

Es können auch Arylhalogenide mit stöchiometrischen Mengen alkyl- bzw. arylmetallorganischer Verbindungen verknüpft werden. Hierbei sind drei wichtige Reaktionen zu nennen: die *Stille*-Kupplung^[108] (Einsatz von Alkenyl- und Arylstannaten), die *Negishi*-Kupplung^[109] (Verwendung von Arylzinkverbindungen) und die *Kumada*-Kupplung^[110] (Einsatz von Grignardverbindungen).

2.2 Die Suzuki-Kreuzkupplung

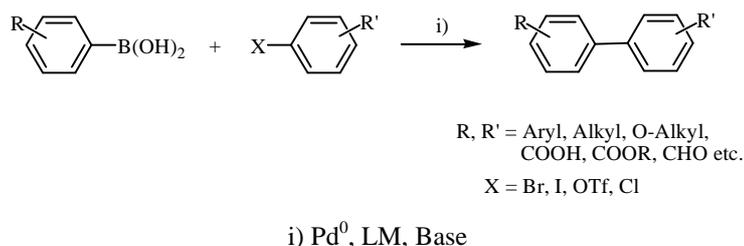
Seit fast 40 Jahren stellt die palladiumkatalysierte Kreuzkupplung zwischen Organoboranen und organischen Elektrophilen in Gegenwart von Basen eine außerordentlich wertvolle und vielfältig anwendbare C-C-Knüpfungsreaktion dar^[77,111-113]. Akira Suzuki und Norio Miyaura berichteten 1979 über die stereoselektive Synthese von konjugierten Alkadienen^[114] und arylierten (E)-Alkenen^[115] durch eine Umsetzung von halogenierten Alkenen bzw. Aromaten mit Alkenylboranen (**Schema 2.1**).



i) 1 – 3 mol% Pd(PPh₃)₄, Toluol, 2M NaOEt, 2 h; **A**: 86 %, **B**: 87 %, **C**: 100 %

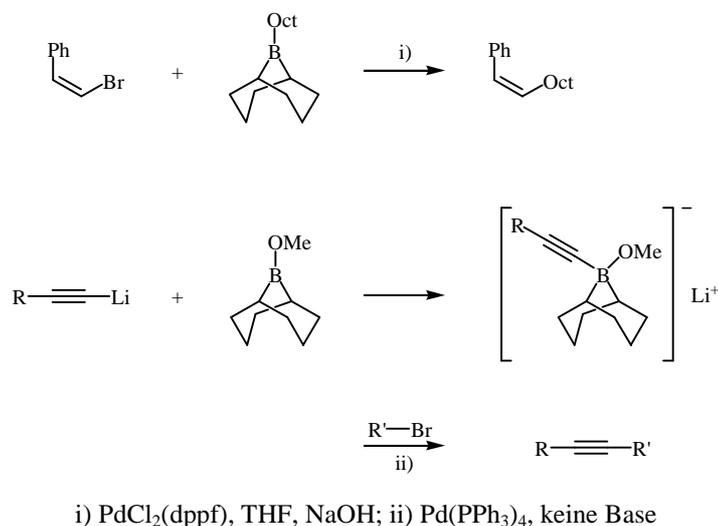
Schema 2.1 Synthese von (E,E)- bzw. (Z,Z)-Alkadienen und arylierten (E)-Alkenen nach *Suzuki-Miyaura*

Die Kupplung aromatischer Boronsäuren bzw. deren Ester mit Halogenarylen stellt eine selektive und milde Synthesemethode für Biaryle^[105] dar (**Schema 2.2**). Diese Variante der *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung eröffnete den Zugang zu starren, stäbchenförmigen Oligo- bzw. Polyphenylenstrukturen, die als organische Halbleiter, molekulare Drähte, Flüssigkristalle und nichtlineare optische Materialien Anwendung gefunden haben^[116].



Schema 2.2 Synthese von Biarylen nach *Suzuki-Miyaura*

Schließlich wurde die *Suzuki-Miyaura*-Reaktion auch für die Verknüpfung von Alkyl^[117]- und Alkinboranen^[118,119] mit organischen Halogeniden verwendet (**Schema 2.3**).



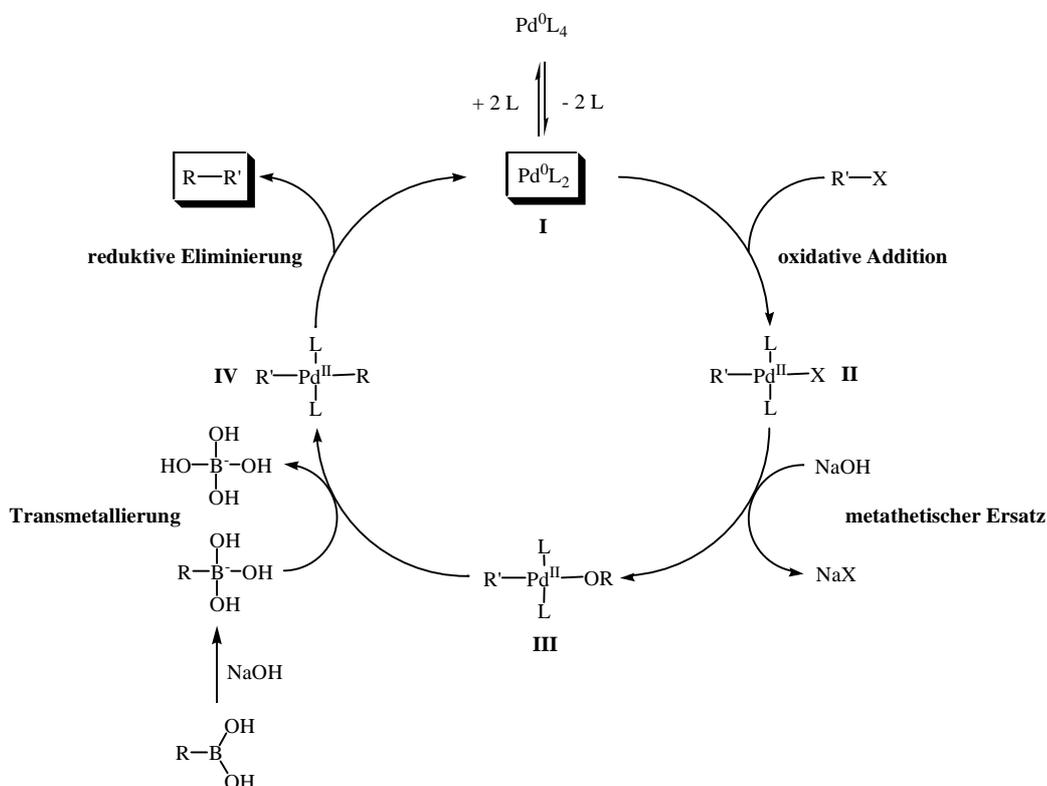
Schema 2.3 Reaktion von Alkyl- und Alkinylboranen mit organischen Halogeniden nach *Suzuki-Miyaura*

Die *Suzuki-Miyaura*-Reaktion wird formal unterteilt in die „konventionelle“ *Suzuki*-Reaktion von Boronsäuren und deren Estern und die *Suzuki-Miyaura-Reaktion* von Boranderivaten.

Unter den genannten Synthesevarianten kommt der C-C-Knüpfung zwischen Arylhalogeniden und Arylboronsäuren bzw. deren Estern die größte Bedeutung zu. Vorteilhaft ist die hohe Toleranz der *Suzuki*-Reaktion gegenüber anderen funktionellen Gruppen. So können neben alkyl- und arylsubstituierten Aromaten auch Ester, Carbonsäuren, Aldehyde, geschützten Amine und Alkohole sowie Ether eingesetzt werden^[77,112,113].

Weitere Vorteile sind die milden Reaktionsbedingungen, die gute Zugänglichkeit der Arylhalogenide und Boronsäuren, die leichte Abtrennbarkeit der anorganischen Bor-Nebenprodukte und die geringe erforderliche Katalysatormenge. Da als Basen oft wässrige Lösungen verschiedener basischer Salze (Hydroxide, Carbonate, Phosphate etc.) verwendet werden, müssen die Lösungsmittel nicht getrocknet werden. Aufgrund der hohen Ausbeuten wurde die *Suzuki*-Reaktion als Polykondensationsreaktion in die makromolekulare Chemie eingeführt^[12,13,120]. Die geringe Toxizität der verwendeten Edukte ist vorteilhaft für die Synthese von pharmazeutischen Produkten^[121].

Der allgemein vorgeschlagene Katalysezyklus^[77,122-124] für diese Kupplungsreaktion ist in **Schema 2.4** dargestellt. Beim ersten Schritt entsteht durch die Dissoziation zweier Liganden der aktive Pd(0)-Komplex **I**. Die anschließende oxidative Addition^[125,126] des Halogenaromaten führt zur Pd(II)-Spezies **II**. Dieser Schritt ist oft geschwindigkeitsbestimmend^[127]. Das Halogenid wird dann metathetisch gegen ein Hydroxid getauscht, was zum Intermediat **III** führt. Bei der anschließenden Transmetallierung mit der zuvor aktivierten (hydroxylierten) Boronsäure wird der zweite Arylrest auf den Metallkomplex übertragen (**IV**). Es folgen die notwendige *trans-cis*-Isomerisierung (aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt) und die reduktive Eliminierung^[128] des Produkts.



Schema 2.4 Katalysezyklus der Suzuki-Kreuzkupplung^[77,122-124]

Neben dem häufig verwendeten *Tetrakis*(triphenylphosphin)-palladium(0) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ^[77] kommen auch *Bis*(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, *Bis*(tri-*o*-tolylphosphin)-palladium(II)-dichlorid $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3]$, *Bis*(triphenylphosphin)-palladium(II)-acetat $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$ ^[77,129] und 1,1'-*Bis*(diphenylphosphin)ferrocen-palladium(II)-dichlorid $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ als Katalysatorsysteme zum Einsatz. Bei Verwendung

von Palladium(II)-haltigen Katalysatoren wird meist Triphenylphosphin zugegeben, um die aktive Pd(0)-Spezies *in situ* zu erhalten^[127].

Die Kombination von *Tris*(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) **Pd₂(dba)₃** bzw. Palladium(II)-acetat **Pd(OAc)₂** mit verschiedenen Alkyl- und Arylphosphinen wie Tricyclohexylphosphin **PCy₃**, Tri-*tert*-butylphosphin **P(^tBu)₃** oder Di-*tert*-butyl(biphenyl)phosphin **P[(^tBu)₂BPh]** ermöglicht die Kupplung von Arylchloriden mit Arylboronsäuren unter milden Bedingungen^[129-134].

Für Arylhalogenide gilt die Reaktivitätsreihe I > OTf > Br >> Cl^[77], wobei die Chloride meist nur in Gegenwart aktivierender elektronenziehender Gruppen am Aromaten reagieren^[123,130,132,133]. Aromatische Diazoniumtetrafluoroborate^[68,135,136] ermöglichen eine selektive Kupplung mit Arylboronsäuren sogar in Gegenwart von Arylbromiden und -triflaten. Dabei wird keine Base benötigt.

Als Lösungsmittel dienen Zweiphasengemische aus Wasser und Benzol oder Toluol sowie Tetrahydrofuran. Neben Natriumhydroxid, Natriumethanolat und Natriumcarbonat^[77] kommen auch Kaliumcarbonat, Natriumphosphat, Kaliumfluorid^[137], Cäsiumcarbonat^[138], Thalliumhydroxid, Thalliumethanolat und Thalliumcarbonat^[139,140] als Basen zum Einsatz. Für die Kupplung basenempfindlicher Substrate wurde erfolgreich Cäsiumfluorid eingesetzt („basenfreie Suzuki-Kupplung“^[141]).

Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung ermöglichen mittlerweile weitreichende Modifikationen der klassischen Reaktionsbedingungen, z. B. eine extreme Verkürzung der Reaktionszeiten durch Einsatz von Mikrowellenunterstützung^[142-145], das Arbeiten ohne Basen^[68,135,136,141] oder ohne Phosphinliganden bei Raumtemperatur^[146] und sogar ohne Übergangsmetall in Wasser^[147,148].

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Auswahl der Synthesestrategie

In der Literatur sind viele Synthesebeispiele beschrieben, die zum stufenweisen Aufbau definierter Strukturen zwei Moleküle an einer Stelle verknüpfen und anschließend die Funktionalität des neuen Moleküls an anderer Stelle so verändern, dass eine erneute Verknüpfung möglich ist. Durch Wiederholung dieser Sequenz lassen sich einheitliche und z. T. sehr große Strukturen synthetisieren, z. B. lineare^[66-76] und sternförmig verzweigte Oligofluorene^[149,150].

Wird dabei vom Kern der Struktur ausgegangen und das Molekül Schritt für Schritt nach außen hin vergrößert, spricht man von einer *divergenten* Synthesemethode. Diese wurde in den 1980er Jahren von *Tomalia*^[151,152], *Newkome*^[153] und *Meijer*^[154] für die Synthese von dendritischen Strukturen entwickelt. Nachteil dieser Methode ist die mögliche unvollständige Umsetzung der Endgruppen bei der Vergrößerung der Kerneinheit, die sich als zunehmende Strukturdefekte beim Wachsen des Moleküls bemerkbar machen. Aufgrund der nur geringen Vergrößerung der Struktur pro Reaktionsschritt weisen die strukturell intakten und defekten Verbindungen sehr ähnliche physikalische Eigenschaften auf, was ihre Trennung (z. B. durch Säulenchromatographie) erschwert.

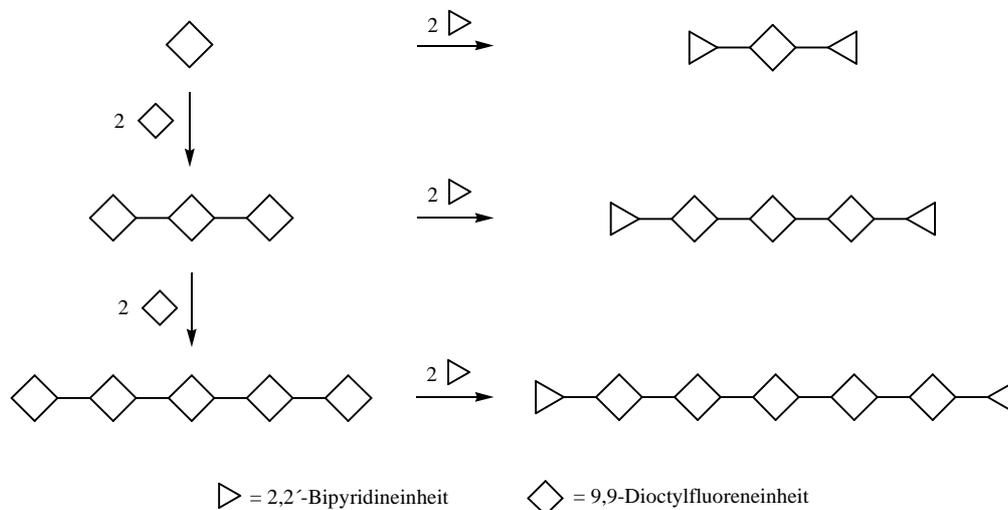
Beginnt man die Synthese eines Dendrimers oder Oligomers von der Peripherie her, spricht man von einer *konvergenten* Synthesestrategie. Sie geht auf Arbeiten von *Hawker* und *Frechet*^[155,156] sowie *Moore*^[157] um 1990 zurück. Nach erfolgreicher Darstellung der „Arme“ oder „Zweige“ und „Äste“ wird als letzter Schritt die Kerneinheit eingefügt. Da der Größenunterschied der einzelnen Stufen relativ groß ist, ist eine Abtrennung defekter Moleküle oft leichter möglich als bei der *divergenten* Methode.

Auch die Kombination beider Synthesemethoden zum Aufbau oligomerer und dendritischer Strukturen wurde beschrieben^[150]. Hierbei werden „Arme“ synthetisiert, welche dann mit zusammengesetzten Kerneinheiten verbunden werden (*divergent-konvergente* Methode).

Die konjugierten *Bis*-(2,2'-bipyridin)-Liganden mit Oligofluoren-Spacern unterschiedlicher Länge dienen als Ausgangsverbindungen für die Synthese ihrer Ruthenium(II)-Komplexe und besitzen die allgemeine Struktur **bpy^x-F_n-bpy^x**. Hierbei steht *x* für die Verknüfungsposition des 2,2'-Bipyridins (**bpy**) mit den Oligofluorenen (*x* = 5 bei linearer Verknüpfung, *x* = 4 bei angularer Verknüpfung). *n* gibt die Anzahl der im Molekül enthaltenen 9,9-Dioctylfluoreneinheiten (**F_n**) (*n* = 1, 3, 5) an.

Beim stufenweisen Aufbau dieser Liganden stellt die C-C-Verknüpfung zweier Aromaten den elementaren Schritt dar. Für die hierbei verwendete *Suzuki*-Kupplung^[77] sind analytisch reine Halogenverbindungen und Boronsäuren bzw. deren Ester erforderlich.

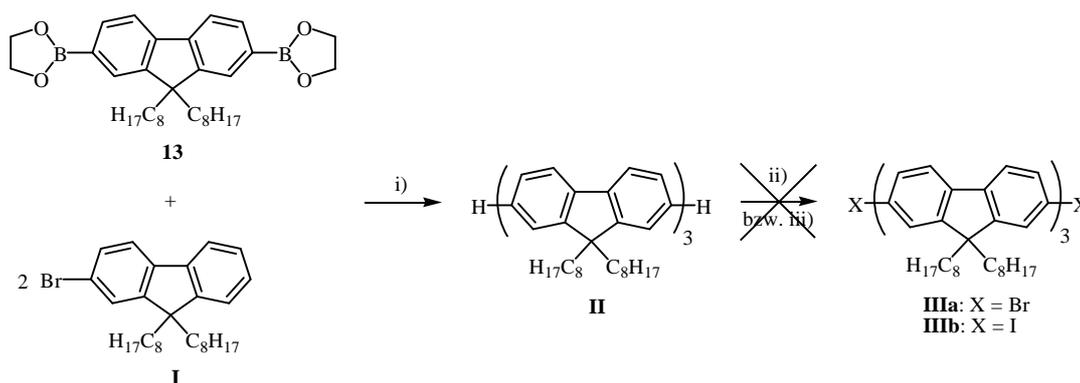
Zunächst wurde für diese Synthesaufgabe ein *divergenter* Ansatz favorisiert. Die zentrale Fluoreneinheit sollte schrittweise auf drei und fünf Fluoreneinheiten vergrößert werden. An diese Mono-, Ter- und Pentafluorene sollten anschließend die zwei endständigen 2,2'-Bipyridineinheiten angeknüpft werden (**Schema 3.1**).



Schema 3.1 *Divergenter* Ansatz zur Synthese von **bpy^x-F_n-bpy^x**

Die C-C-Knüpfung zwischen den einzelnen Fluorenmolekülen bzw. zwischen den Fluoreneinheiten und den 2,2'-Bipyridineinheiten sollte durch die *Suzuki*-Kreuzkupplung realisiert werden. Bei der Synthese der Zielmoleküle **bpy^x-F_n-bpy^x** sollten zwei Äquivalente 5-Brom-2,2'-bipyridin (**4**) bzw. 4-Brom-2,2'-bipyridin (**8**) mit einem Oligo-(9,9-dioctylfluoren)-diboronsäureester (**(OR)₂B-F_n-B(OR)₂**) (*n* = 1, 2, 3) umgesetzt werden. Für die Synthese dieser Diboronsäureester wurden verschiedene Ansätze verfolgt.

Bei *Ansatz 1* erfolgte im ersten Schritt eine Umsetzung von 9,9-Dioctylfluoren-2,7-diethylenyldiborat (**13**) mit zwei Äquivalenten 2-Brom-9,9-dioctylfluoren (**I**). Das so erhaltene Terfluoren **II** sollte anschließend in 2- und 7''-Position halogeniert werden, um die Einführung zweier Boronsäurefunktionalitäten zu ermöglichen (**Schema 3.2**). Da jedoch sowohl die Bromierung als auch die Iodierung von **II** keine einheitlichen Verbindungen **IIIa** bzw. **IIIb** (zu hoher oder zu niedriger Halogengehalt) lieferte, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

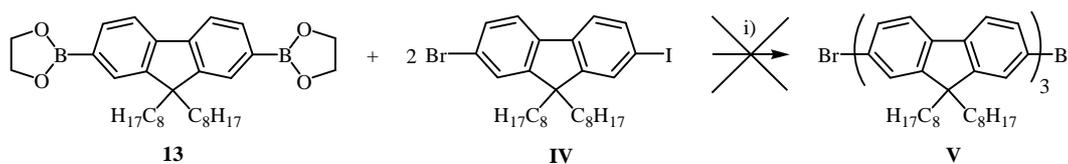


i) Pd(PPh₃)₄, Toluol, 2M Na₂CO₃, Aliquat 336, 90 °C, 48 h, 74 %; ii) Br₂, FeCl₃, CHCl₃, 0 °C; iii) I₂, KIO₃, CH₃COOH, H₂SO₄, H₂O, 100 °C

Schema 3.2 Synthese und Halogenierung des Terfluorens **II** (*Ansatz 1*)

Bei *Ansatz 2* sollten nun die benötigten Halogenfunktionen für die Einführung der Boronsäurefunktionalitäten an **F₃** schon in den Ausgangsverbindungen der Trimersynthese enthalten sein.

Die Reaktion von **13** mit 2-Brom-7-Iod-9,9-dioctylfluoren (**IV**) (*Ansatz 2a*) sollte aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität^[77] der Brom- und der Iodgruppe in der *Suzuki*-Reaktion zum dibromierten Terfluoren **V** führen (**Schema 3.3**).



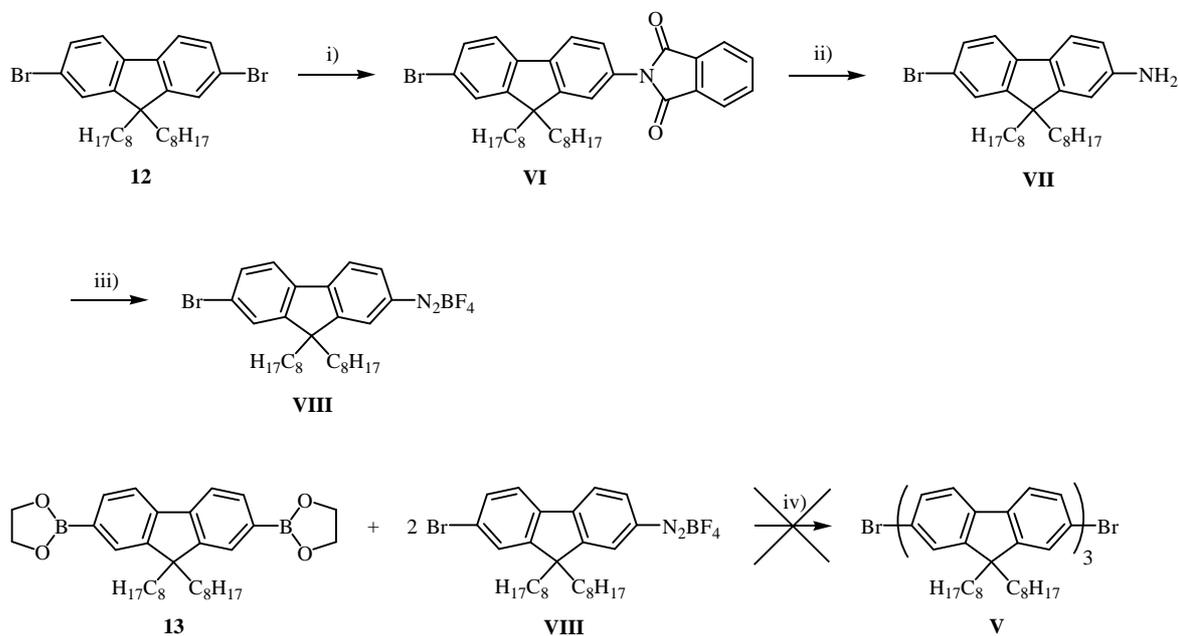
i) Pd(PPh₃)₄, Toluol, 2M Na₂CO₃, Aliquat 336, 40 °C bzw. 90 °C, 48 h

Schema 3.3 Synthese des dibromierten Terfluorens **V** nach *Ansatz 2a*

Jedoch wurden sowohl bei 40 °C als auch bei 90 °C Reaktionstemperatur lediglich Produktgemische erhalten, deren Trennung mittels Säulenchromatographie nicht gelang.

Eine höherer Reaktivitätsunterschied und damit eine höhere Selektivität wurden nun von der Umsetzung von 2-Brom-9,9-dioctylfluoren-7-diazoniumtetrafluorborat (**VIII**) mit dem Diboronsäureester **13** erwartet (*Ansatz 2b*). Bei dieser Variante der *Suzuki*-Kupplung wird mit Palladium(II)-acetat als Katalysator und ohne Basenzusatz^[68] gearbeitet, so dass die Bromfunktionalität unter diesen Bedingungen nicht reagiert.

Die Synthese von **VIII** erfolgte in einer dreistufigen Reaktion. 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (**12**) kann mit einem Äquivalent Kaliumphthalimid in Gegenwart von Kupfer(I)iodid zu 2-Brom-7-phthalimido-9,9-dioctylfluoren (**VI**) umgesetzt werden^[158]. Die Reduktion von **VI** mit Hydrazinhydrat in Ethanol^[158] ergibt 2-Amino-7-brom-9,9-dioctylfluoren (**VII**), welches mit Butylnitrit und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in Dichlormethan zum Diazoniumsalz **VIII** umgesetzt werden kann^[68]. **VIII** wurde nun *in situ* mit **13** zur Reaktion gebracht, allerdings konnten bei dieser *Suzuki*-Kupplung wiederum nur Produktgemische (**V**) erhalten werden (**Schema 3.4**).

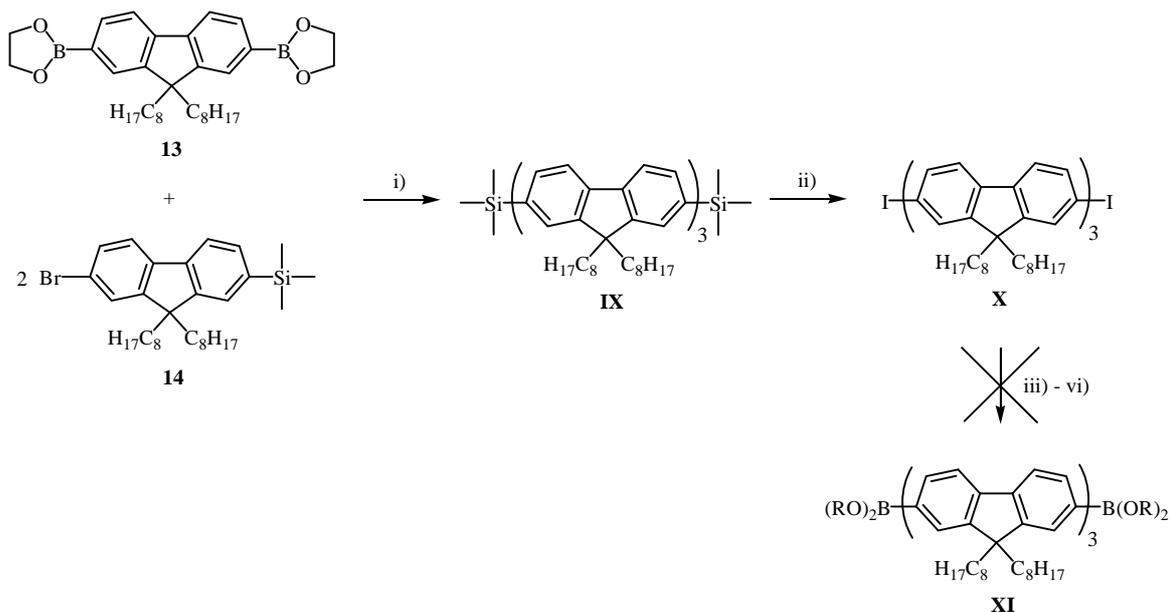


i) Kaliumphthalimid, CuI , DMA, 160 °C, 24 h, 40 %; ii) $\text{NH}_3\text{NH}_2\text{OH}$, EtOH, 80 °C, 3 h, 70 %;

iii) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, BuNO_2 , CH_2Cl_2 , -10 °C, 2 h; iv) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, EtOH, 60 °C, 5 h

Schema 3.4 Synthese des dibromierten Terfluorens **V** nach *Ansatz 2b*

Die Synthese eines dihalogenierten Terfluorens gelang erst durch den Einsatz von 2-Brom-7-trimethylsilyl-9,9-dioctylfluoren (**14**) (*Ansatz 2c*). Durch Umsetzung von **14** mit **13** konnte 2,7''-Bis-(trimethylsilyl)-9,9,9',9'',9'',9''-hexaoctylterfluoren (**IX**) erhalten werden. Die Umwandlung der Trimethylsilylgruppen in eine Iodfunktion gelang durch Reaktion von **IX** mit Iodchlorid in Tetrachlormethan^[72]. Die Umsetzung des diiodierten Terfluorens **X** zum Diboronsäureester **XI** gelang jedoch nicht (**Schema 3.5**).

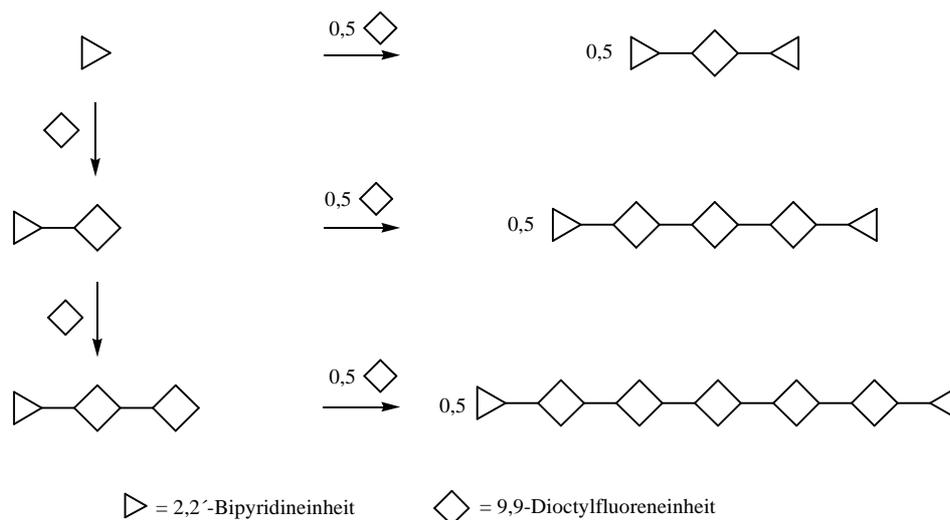


i) Pd(PPh₃)₄, Toluol, 2M Na₂CO₃, Aliquat 336, 90 °C, 48 h, 70 %; ii) ICl, CCl₄, 0 °C, 1 h, 60 %;
 iii) *n*-BuLi, THF, -75 °C; iv) B(O^{*i*}Pr)₃; v) H⁺, H₂O; vi) HOCH₂CH₂OH

Schema 3.5 Synthese des Diboronsäureesters **XI** nach *Ansatz 2b*

Aufgrund der aufgetretenen Probleme bei der Synthese und Funktionalisierung des Terfluorens und dessen Umwandlung in einen Diboronsäureester vom Typ (OR)₂B-F₃-B(OR)₂ wurde eine andere Synthesestrategie herangezogen, die das Einführen der Boronsäuregruppe in solch große Moleküle unnötig macht.

Dieser *konvergente* Aufbau der Brückenliganden vom Typ **bpy^x-F_n-bpy^x** geht von den terminalen 2,2'-Bipyridineinheiten aus. An diese werden nacheinander zwei Fluoreneinheiten geknüpft. Die Verbindung der unterschiedlich großen Zwischenstufen mit einer zentralen Fluoreneinheit führt dann zu den Zielverbindungen (**Schema 3.6**).



Schema 3.6 Konvergenter Ansatz zur Synthese von $\text{bpy}^x\text{-F}_n\text{-bpy}^x$

Da die Synthese der Brückenliganden von den terminalen 2,2'-Bipyridineinheiten ausgeht, müssen diese in 4- bzw. 5-Position bromiert werden. Für die Verknüpfung mit einer bzw. zwei 2,2'-Bipyridineinheiten ist die Einführung von einer bzw. zwei Boronsäurefunktionalität(en) am Fluoren notwendig. Bei den Monoboronsäuren, die für den Aufbau der Zwischenstufen vom Typ $\text{bpy}^x\text{-F}_m\text{-R}$ ($m = 1, 2$; $R = \text{TMS}, \text{Br}$) erforderlich sind, muss zusätzlich eine funktionelle Gruppe eingeführt werden, die unter *Suzuki*-Bedingungen stabil ist und anschließend leicht in ein Halogen umgewandelt werden kann, so dass eine weitere C-C-Knüpfung möglich ist. Hierbei hat sich die Trimethylsilylgruppe als am Besten geeignet herausgestellt.

Um die Löslichkeitseigenschaften der starren Oligomere zu verbessern, werden am Fluoren zusätzlich Alkylketten in der 9-Position eingeführt.

Der genaue Syntheseweg der Ausgangsverbindungen, Zwischenstufen $\text{bpy}^x\text{-F}_m\text{-R}$ und Brückenliganden $\text{bpy}^x\text{-F}_n\text{-bpy}^x$ ist in den **Abschnitten 3.2 bis 3.4** beschrieben.

Da es sich bei den metallfreien Liganden $\text{bpy}^x\text{-F}_n\text{-bpy}^x$ und $\text{bpy}^x\text{-F}_m\text{-TMS}$ um substituierte 2,2'-Bipyridine handelt, können diese durch eine Reaktion mit dem Komplex-Precursor Ruthenium(II)-*bis*-(2,2'-bipyridin)-dichlorid (**17**) in die entsprechenden *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)-Komplexe $\text{M}^x\text{-F}_n\text{-M}^x$ und $\text{M}^x\text{-F}_m\text{-TMS}$ überführt

werden^[159]. Hierbei steht x für die Verknüfungsposition der *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)-Einheit (**M**) mit den Oligofluorenen ($x = 5$ bei linearer Verknüpfung, $x = 4$ bei angularer Verknüpfung). n und m geben die Anzahl der im Komplex enthaltenen 9,9-Dioctylfluoreneinheiten (**F_n** bzw. **F_m**) ($n = 1, 3, 5$; $m = 1, 2$) an.

Der genaue Syntheseweg der Ruthenium(II)-Komplexe ist in den **Abschnitten 3.5** und **3.6** beschrieben.

3.2 Ausgangsverbindungen

Für den schrittweisen Aufbau der Zwischenstufen **bpy^x-F_m-R** und der Brückenliganden **bpy^x-F_n-bpy^x** ist ein Set von vier Ausgangsverbindungen erforderlich (siehe **Abschnitt 3.1**). Die Synthese von 5-Brom-2,2'-bipyridin (**4**), 4-Brom-2,2'-bipyridin (**8**), 9,9-Dioctylfluoren-2,7-diethylenyldiborat (**13**) und 2-Trimethylsilyl-9,9-dioctylfluoren-7-ethylenylborat (**15**) wird in diesem Abschnitt beschrieben.

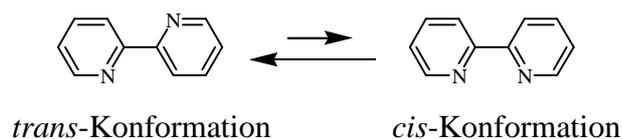
Für die anschließende Synthese der ein- und zweikernigen *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)-Komplexe wird der Komplex-Precursor Ruthenium(II)-*bis*-(2,2'-bipyridin)-dichlorid (**17**) benötigt. Dessen Synthese wird hier ebenfalls beschrieben.

3.2.1 Synthese von 2,2'-Bipyridin-Derivaten

Ebenso wie Pyridin zählt 2,2'-Bipyridin zu den Elektronenmangelaromaten und ist für elektrophile Substitutionen - im Gegensatz zu Benzen oder Biphenyl - nur schwer zugänglich^[160]. Elektrophile Substitutionen sind nur unter drastischen Reaktionsbedingungen, bevorzugt in der 5- und 5'-Stellung, möglich. Der Elektronenmangel eröffnet aber wiederum die Möglichkeit einer nukleophilen Substitution an den Ringkohlenstoffatomen. Eine Aktivierung des Aromaten durch Bildung von 2,2'-Bipyridin-N,N'-dioxid bzw. 2,2'-Bipyridin-N-oxid erleichtert elektrophile Substitutionen, bevorzugt werden hierbei die 4- und 4'-Positionen.

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit von substituierten 2,2'-Bipyridinen sind Kupplungsreaktionen von verschiedenen Pyridinen mit Metallen oder Metallorganyle, z. B. mit Zinn^[161], Nickel^[162], Palladium^[163] oder Kupfer^[164].

Von Göller et al.^[165] wurde gezeigt, dass die *trans*-Konformation beim 2,2'-Bipyridin die thermodynamisch günstigere ist. Gegenüber der *cis*-Konformation ergibt sich nach verschiedenen Rechenmodellen ein Energievorteil von 32 ± 3 kJ/mol. Ursache dafür sind sterische C-H-N-Wechselwirkungen zwischen den beiden Ringen. Zusätzlich verringert die *trans*-Konformation das resultierende Dipolmoment des Moleküls, welches durch die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen verursacht wird.

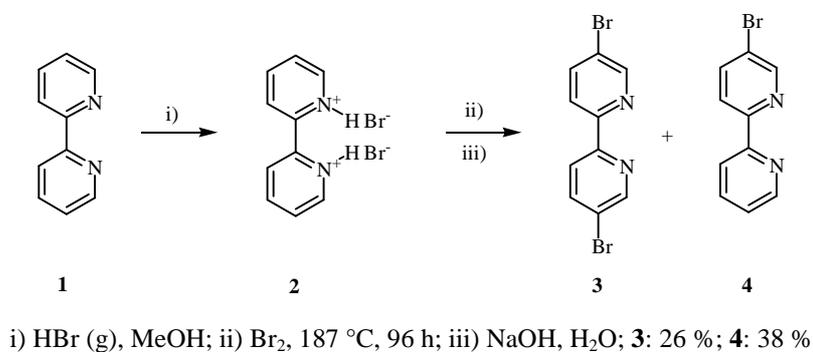


Der Übersichtlichkeit halber und um die Komplexbildungsmöglichkeiten einfacher darstellen zu können, sind in dieser Arbeit alle 2,2'-Bipyridine in der *cis*-Konformation abgebildet.

3.2.1.1 Synthese von 5-Brom-2,2'-bipyridin

Für die Darstellung von 5-Brom-2,2'-bipyridin (**4**) stellt die Bromierung von 2,2'-Bipyridin-di-hydrobromid (**2**) im Druckrohr^[166] eine gebräuchliche Synthesvariante dar.

Durch Einleiten von Bromwasserstoff (Gas) in eine Lösung von 2,2'-Bipyridin in Methanol fällt hellgelbes 2,2'-Bipyridin-di-hydrobromid (**2**) aus. Das Hydrobromid (**2**) wird mit elementarem Brom verrieben und 72 Stunden auf 180 °C erhitzt. Dabei entsteht neben 5-Brom-2,2'-bipyridin (**4**) auch das erwünschte Nebenprodukt 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin (**3**) (**Schema 3.7**). Die Verwendung eines Autoklaven (Büchi Mini Clave, DN 20, 200 ml) ermöglicht die Umsetzung größerer Mengen des Hydrobromids (**2**) als in handelsüblichen Glasampullen und vermindert zudem die Berstgefahr während der Reaktion.



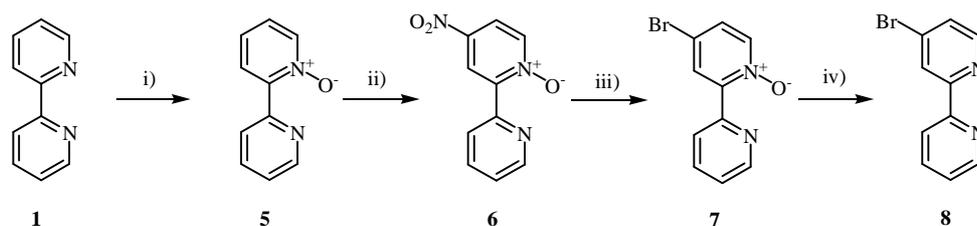
Schema 3.7 Synthese von 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin (**3**) und 5-Brom-2,2'-bipyridin (**4**)

Nach der Bromierung wird die Reaktionsmischung aufgearbeitet und durch partielles Einengen aus Methylenchlorid fraktioniert. Das zuerst ausgefallene 5,5'-Brom-2,2'-bipyridin (**3**) wird durch eine säulenchromatographische Trennung gereinigt und als farbloses Pulver in 26 % Ausbeute erhalten.

Das Rohprodukt von 5-Brom-2,2'-bipyridin (**4**) wird zunächst sublimiert und dann ebenfalls durch Säulenchromatographie gereinigt. Die Ausbeute an **4** beträgt 38 %. Die Gesamtausbeute der Reaktion im Autoklaven ist mit den in der Literatur beschriebenen Angaben vergleichbar^[166].

3.2.1.2 Synthese von 4-Brom-2,2'-bipyridin

Die bereits in der Literatur beschriebene Darstellung von 4-Brom-2,2'-bipyridin (**8**) erfolgt über eine vierstufige Synthese^[167,168]. Im ersten Schritt wird einer der Pyridinringe des 2,2'-Bipyridins (**1**) durch Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure aktiviert. Durch eine elektrophile Substitution kann in der 4-Position eine Nitrogruppe eingeführt werden. Das so erhaltene 4-Nitro-2,2'-bipyridin-N-oxid (**6**) wird durch Substitution mit Acetylbromid in das 4-Brom-2,2'-bipyridin-N-oxid (**7**) überführt. Mit Phosphortribromid wird nun das N-Oxid abgespalten. Das rohe 4-Brom-2,2'-bipyridin (**8**) wird durch Sublimation gereinigt (**Schema 3.8**).



i) *m*-CPBA, CHCl₃, 24 h; ii) HNO₃, H₂SO₄; iii) CH₃COBr, CH₃COOH; iv) PBr₃; **8**: 16 % (Gesamtausbeute)

Schema 3.8 Synthese von 4-Brom-2,2'-bipyridin (**8**)

Während der Arbeiten zu dieser Dissertation wurde die Substitution mit Acetylbromid und die Abspaltung des N-Oxids in einer Eintopfreaktion durchgeführt, d. h. das 4-Brom-2,2'-bipyridin-N-oxid (**7**) nicht isoliert. Die Gesamtausbeute an **8** beträgt 16 %.

3.2.2. Synthese der Fluorenbausteine

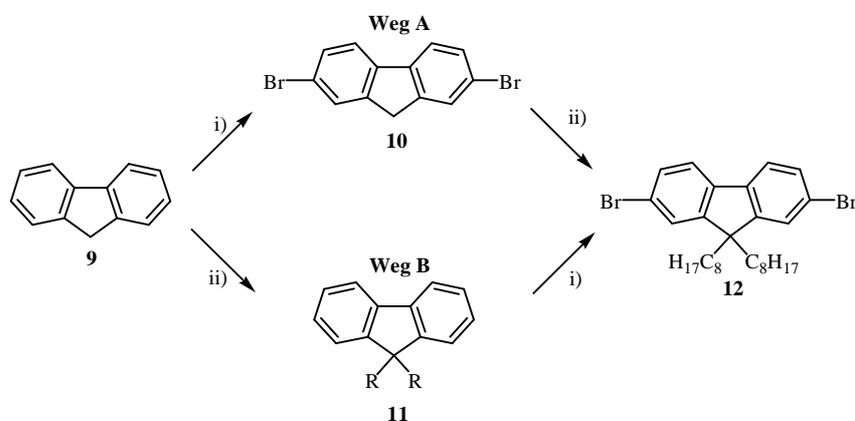
Für den stufenweisen Aufbau der Liganden werden zwei verschiedene Fluorenbausteine benötigt. Diese besitzen neben den löslichkeitsfördernden Alkylgruppen in der 9-Position zwei Boronsäureesterfunktionalitäten bzw. eine Boronsäureesterfunktionalität und eine Trimethylsilylgruppe in den Positionen 2 und 7. Beide sind ausgehend von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (**12**) zugänglich.

3.2.2.1 Synthese von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren

Fluoren (**9**) kann in einer zweistufigen Synthese in 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (**12**) überführt werden. Dafür sind in der Literatur zwei unterschiedliche Synthesewege beschrieben:

1. Bromierung von Fluoren mit anschließender Alkylierung (*Weg A*)^[169]
2. Alkylierung von Fluoren mit anschließender Bromierung (*Weg B*)^[170]

Bei *Weg A* wird im ersten Schritt 2,7-Dibromfluoren (**10**) erhalten. Dieser farblose Feststoff lässt sich gut durch Umkristallisation reinigen und besser handhaben, als das nach *Weg B* entstehende ölige 9,9-Dioctylfluoren (**11**). Aus diesem Grund wurde nach *Weg A* verfahren (**Schema 3.9**).



i) Br_2 , FeCl_3 , CHCl_3 , $0\text{ }^\circ\text{C}$; ii) NaOH , $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$; **10**: 70 %; **12**: 90 %

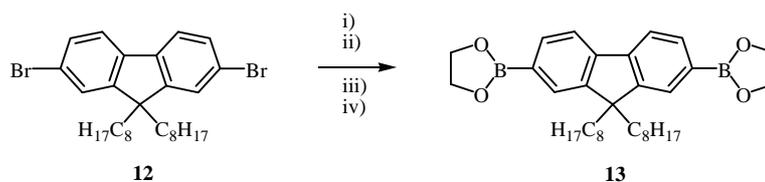
Schema 3.9 Synthesemöglichkeiten von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (**12**)

Die Bromierung von Fluoren wird hierbei unter Lichtausschluss bei 0 °C durchgeführt. Eisen(III)-chlorid fungiert als lewis-saurer Katalysator^[171]. Das in 70 %iger Ausbeute erhaltene 2,7-Dibromfluoren (**10**) wird im zweiten Reaktionsschritt in einer wässrigen 50 %igen Natronlauge suspendiert und durch Zutropfen von *n*-Octylbromid doppelt alkyliert^[169,172]. Bei der Aufarbeitung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zuerst das überschüssige Alkylierungsmittel im Vakuum abzudestillieren und dann eine säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan) durchzuführen. So kann sowohl Edukt als auch monoalkyliertes Produkt erfolgreich abgetrennt werden. **12** wird als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 90 % erhalten.

3.2.2.2 Synthese von 9,9-Dioctylfluoren-2,7-diethylenyldiborat und 2-Trimethylsilyl-9,9-dioctylfluoren-7-ethylenylborat

Bromierte Fluorene lassen sich leicht in die entsprechenden Boronsäuren bzw. deren Ester überführen. Eine häufig verwendete Methode ist hierbei die Umsetzung der Halogenverbindung mit *n*-Butyllithium (Halogen-Metall-Austausch) und die anschließende Reaktion des Lithiumorganyls mit Trialkylborat^[72]. Nach saurer Aufarbeitung werden die freien Boronsäuren erhalten, welche dann mit Diolen verestert werden können^[169]. Diese Boronsäureester kristallisieren oft besser als die Boronsäuren, außerdem unterbleibt naturgemäß die unerwünschte Wasserabspaltung unter thermischer Belastung; z. B. beim Trocknen im Vakuum unter erhöhten Temperaturen (Boroxinbildung)^[173].

Bei der Synthese von 9,9-Dioctylfluoren-2,7-diethylenyldiborat (**13**) wird 2,7-Dibromfluoren-9,9-dioctylfluoren (**12**) in getrocknetem THF gelöst und auf -75 °C gekühlt. *n*-Butyllithium und Triisopropylborat werden zugetropft und die nach saurer Aufarbeitung erhaltene rohe Boronsäure mit Ethylenglycol verestert (**Schema 3.10**).



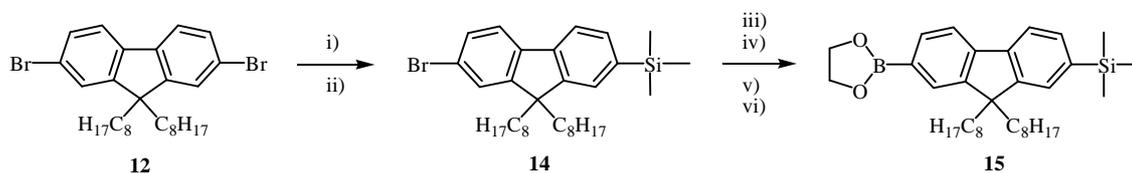
i) *n*-BuLi, THF, -75 °C; ii) B(O^{*i*}Pr)₃; iii) H⁺, H₂O; iv) HOCH₂CH₂OH; **13**: 66 %

Schema 3.10 Synthese von 9,9-Dioctylfluoren-2,7-diethylenylborat (**13**)

Nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan erhält man **13** als farbloses Pulver in 66 % Ausbeute.

Will man nur eine Bromfunktion von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (**12**) in einen Boronsäureester umwandeln, muss man die andere Bromfunktion vor der Lithiierung geeignet schützen. Die Schutzgruppe muss die Einführung des Boronsäureesters erlauben und unter *Suzuki*-Bedingungen stabil sein. Anschließend soll sie sich leicht in eine Halogenfunktion umwandeln lassen, damit eine zweite *Suzuki*-Reaktion auf der anderen Molekülseite möglich ist.

All diese Anforderungen erfüllt die Trimethylsilylgruppe. Zunächst wird **12** mit nur einem Äquivalent *n*-Butyllithium umgesetzt. Zu diesem *in situ* hergestellten Lithiumorganyl^[72] wird Trimethylsilylchlorid gegeben und so die Schutzgruppe eingeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wird das in 92 %iger Ausbeute erhaltene 2-Brom-7-trimethylsilyl-9,9-dioctylfluoren (**14**) wieder mit *n*-Butyllithium zur Reaktion gebracht und danach die Boronsäurefunktion durch Zugabe von Triisopropylborat eingeführt. Die Veresterung mit Ethylenglykol ergibt 2-Trimethylsilyl-9,9-dioctylfluoren-7-ethylenylborat (**15**) als farbloses Pulver in 65 % Ausbeute (**Schema 3.11**).



i) *n*-BuLi, THF, -75 °C; ii) TMSCl; **14**: 92 % iii) *n*-BuLi, THF, -75 °C; iv) B(O^{*i*}Pr)₃; v) H⁺, H₂O; vi) HOCH₂CH₂OH; **15**: 65 %

Schema 3.11 Synthese von 2-Trimethylsilyl-9,9-dioctylfluoren-7-ethylenylborat (**15**)

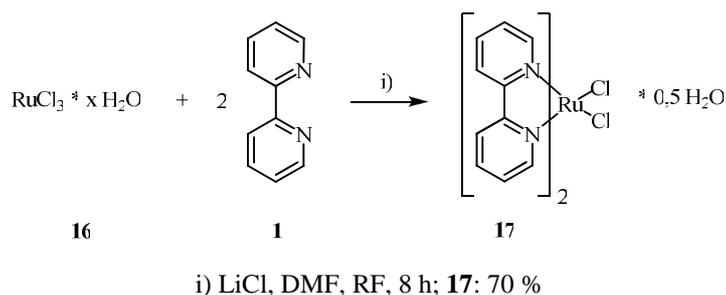
In der Literatur ist ebenfalls die Variante beschrieben, das Zwischenprodukt 2-Brom-7-trimethylsilyl-9,9-dioctylfluoren (**14**) nicht zu isolieren, sondern *in situ* mit weiterem

n-Butyllithium und Trialkylborat zur Boronsäure umzusetzen^[174]. Die Gesamtausbeute, ausgehend vom 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (**12**), ist dabei mit 60 % vergleichbar zur oben beschriebenen Synthese.

3.2.3 Synthese von Ruthenium(II)-bis-(2,2'-bipyridin)-dichlorid

Die Darstellung von Ru(bpy)₂Cl₂ (**17**) gelingt durch eine Umsetzung von Ruthenium(III)-chlorid (**16**) mit 2,2'-Bipyridin (**1**)^[175] (Schema 3.12). Dabei werden die Edukte mit Lithiumchlorid in DMF für acht Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel fungiert hierbei auch als Reduktionsmittel^[176].

Zur Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten wird ständig Argon durch die Reaktionsmischung geleitet. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird Aceton zugegeben und für 24 Stunden im Kühlschrank stehen gelassen. Dadurch soll eventuell entstandenes Ru(bpy)₃Cl₂ herausgelöst werden. Der Feststoff wird abgesaugt und mit Wasser und Diethylether gewaschen. Die Ausbeute an schwarzem amorphem Pulver beträgt 70 %. Bezüglich der stöchiometrischen Zusammensetzung von **17** sind 2 Mol^[177] und 0,5 Mol^[159] Kristallwasser beschrieben. Durch Elementaranalyse konnte der zweite Wert bestätigt werden. Deshalb wurde die Zusammensetzung Ru(bpy)₂Cl₂ · 0,5 H₂O für **17** auch für die nachfolgenden Umsetzungen angenommen.



Schema 3.12 Synthese von Ru(bpy)₂Cl₂ · 0,5 H₂O (**17**)

3.3 $\text{bpy}^x\text{-F}_m\text{-TMS}$ und $\text{bpy}^x\text{-F}_m\text{-Br}$ Zwischenstufen

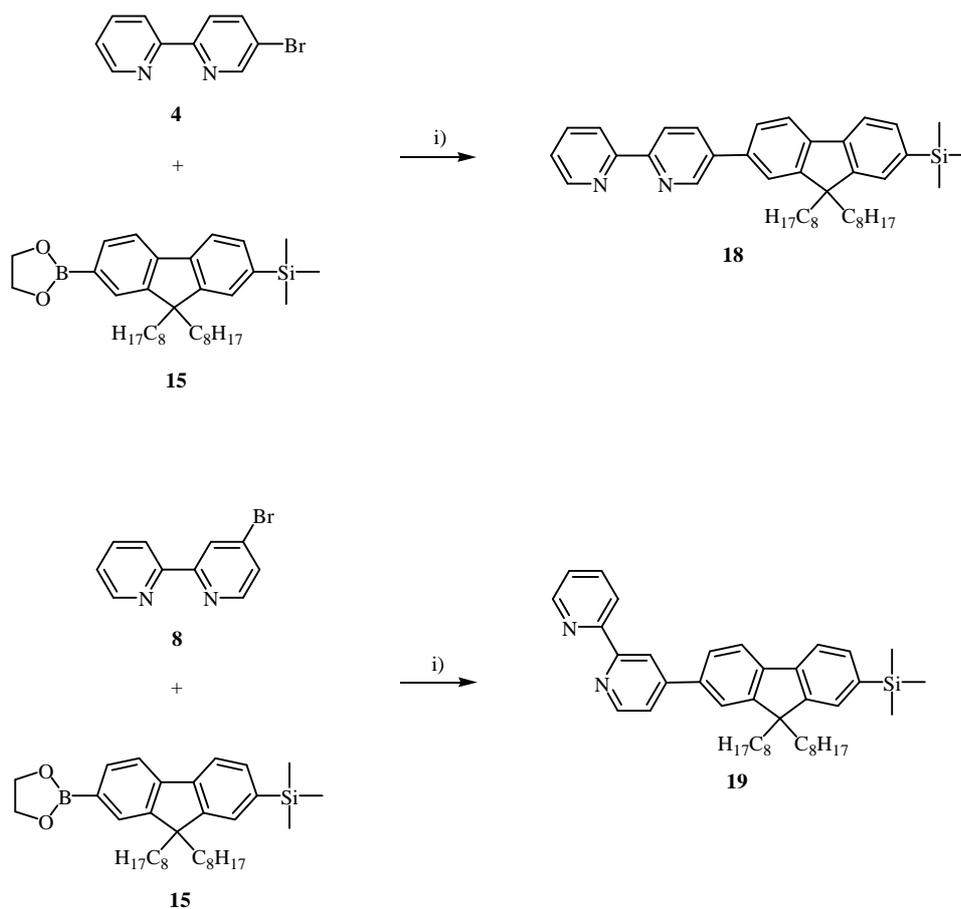
Für die Synthese der Brückenliganden $\text{bpy}^x\text{-F}_n\text{-bpy}^x$ mit drei und fünf Fluoreneinheiten ($n = 3, 5$) sind Zwischenstufen der Struktur $\text{bpy}^x\text{-F}_m\text{-Br}$ ($m = 1, 2$) erforderlich, welche dann in einer *Suzuki*-Reaktion mit 9,9-Dioctylfluoren-2,7-diethylenyldiborat (**13**) zu den Zielverbindungen umgesetzt werden können (siehe **Abschnitt 3.4**).

Realisiert werden konnte das Synthesevorhaben durch die ein- bzw. zweimalige Durchführung einer Reaktionssequenz bestehend aus einer *Suzuki*-Kupplung (*Schritt A*) und einer Desilylierung / Bromierung (*Schritt B*).

3.3.1 Synthese der $\text{bpy}^x\text{-F}_m\text{-TMS}$ und $\text{bpy}^x\text{-F}_m\text{-Br}$ Zwischenstufen

Beim *Schritt A* der Synthese der $\text{bpy}^5\text{-F}_m\text{-Br}$ und $\text{bpy}^4\text{-F}_m\text{-Br}$ Zwischenstufen handelt es sich um eine Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit aromatischen Boronsäuren nach *Suzuki*^[77].

$\text{bpy}^5\text{-F-TMS}$ (**18**) und $\text{bpy}^4\text{-F-TMS}$ (**19**) sind durch die Umsetzung von 5-Brom-2,2'-bipyridin (**4**) bzw. 4-Brom-2,2'-bipyridin (**8**) mit 2-Trimethylsilyl-9,9-dioctylfluoren-7-ethylenylborat (**15**) zugänglich (**Schema 3.13**). Die Reaktion wird unter typischen *Suzuki*-Bedingungen durchgeführt. **4** und **13** bzw. **8** und **13** werden in Toluol gelöst und 60 min mit Argon entgast. Anschließend wird eine zweimolare Natriumcarbonat-Lösung hinzugefügt, die als Hilfsbase fungiert. Nach weiterem Entgasen werden $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 mol%) und Aliquat 336 zugegeben und die Mischung 48 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase mit Petrolether extrahiert und die organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung der Produkte erfolgt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Essigester 3/1). **18** und **19** werden als zähe gelbe Öle in 90 % bzw. 95 % Ausbeute erhalten.

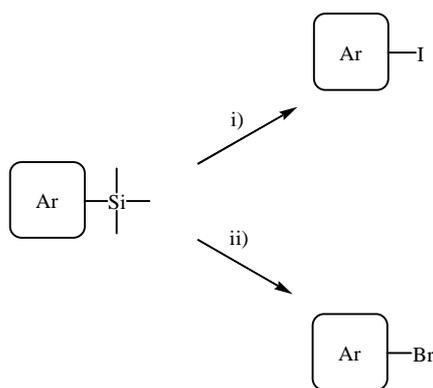


i) Pd(PPh₃)₄, Toluol, 2M Na₂CO₃, Aliquat 336, 90 °C, 48 h; **18**: 90 %; **19**: 95 %

Schema 3.13 Synthese von **bpy⁵-F-TMS (18)** und **bpy⁴-F-TMS (19)** (Schritt A)

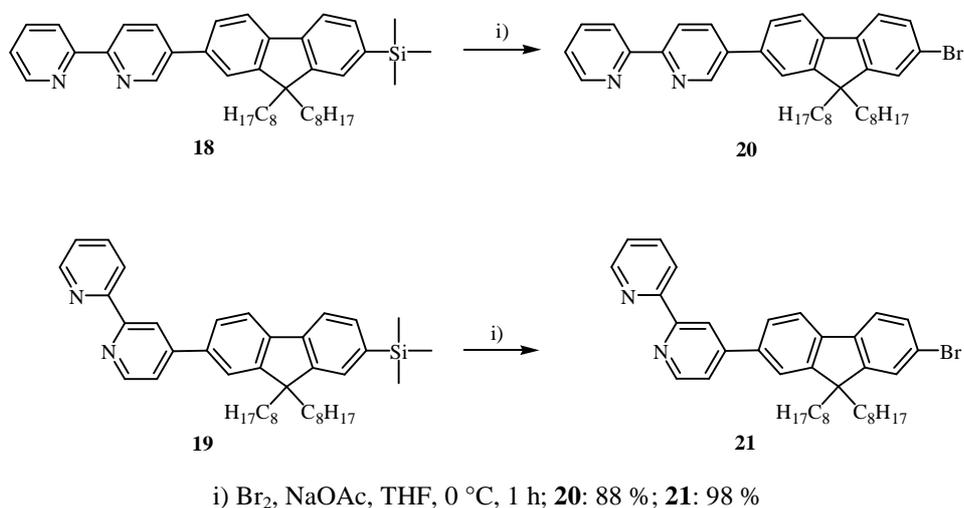
Um die Einführung einer zweiten Fluoreneinheit mittels *Suzuki*-Kupplung zu ermöglichen, muss die Trimethylsilylgruppe von **18** und **19** in eine Halogenfunktion umgewandelt werden (Schritt B). In der Literatur sind für diese Operation zwei Varianten beschrieben. Die Umsetzung einer aromatischen Trimethylsilylverbindung mit Iodchlorid in Tetrachlormethan^[72] ermöglicht die Einführung einer Iodgruppe. Die Reaktion mit Brom in einem Gemisch aus THF und Natriumacetat hingegen führt zur Bromverbindung^[178] (Schema 3.14).

Da im Verlauf dieser Arbeit bei der Umsetzung mit Iodchlorid keine vollständige Desilylierung erreicht werden konnte, wurde auf die Einführung der Bromfunktionalität zurückgegriffen. Auf diese Weise konnten die Verbindungen **bpy⁵-F-Br (20)** und **bpy⁴-F-Br (21)** in Ausbeuten von 88 % bzw. 98 % erhalten werden (Schema 3.15).



i) ICl, CCl₄, 0 °C, 1 h; ii) Br₂, NaOAc, THF, 0 °C, 1 h

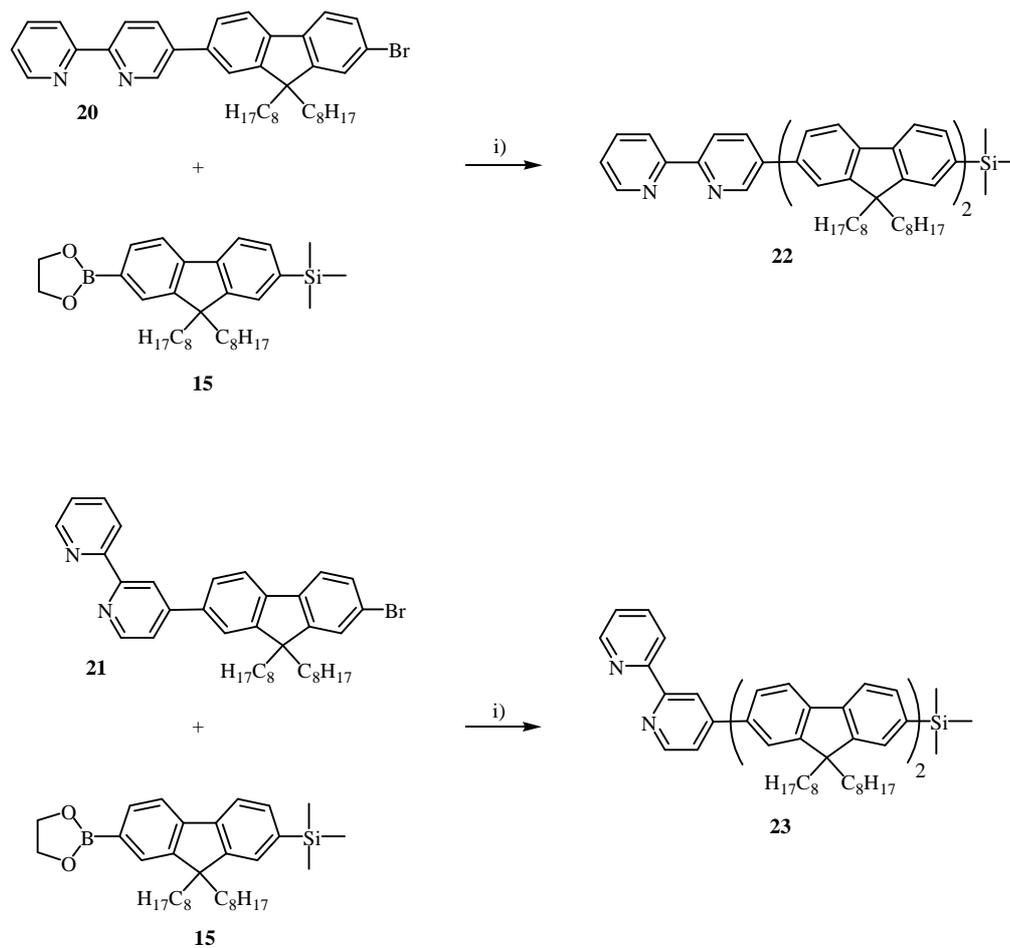
Schema 3.14 Desilylierung / Halogenierung von aromatischen Trimethylsilylverbindungen



Schema 3.15 Synthese von **bpy**⁵-F-Br (**20**) und **bpy**⁴-F-Br (**21**) (*Schritt B*)

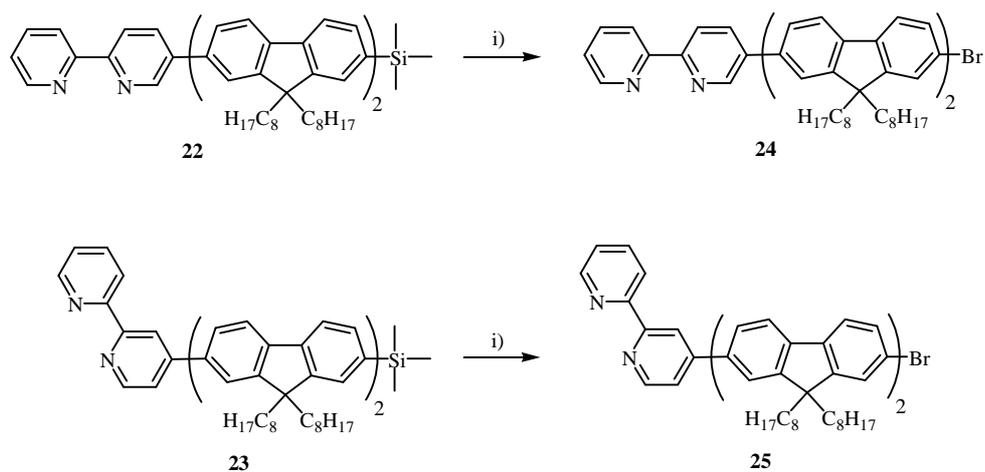
Durch eine zweite *Suzuki*-Reaktion (*Schritt A*) von **20** bzw. **21** mit 2-Trimethylsilyl-9,9-dioctylfluoren-7-ethylenylborat (**15**) kann eine weitere Fluoreneinheit in das Molekül eingeführt werden. Unter den oben genannten Reaktionsbedingungen können so die Verbindungen **bpy**⁵-F₂-TMS (**22**) und **bpy**⁴-F₂-TMS (**23**) als helle Feststoffe in 81 % bzw. 83 % Ausbeute erhalten werden (**Schema 3.16**).

Die Desilylierung / Bromierung (*Schritt B*) von **22** und **23** führt zu den Bromverbindungen **bpy**⁵-F₂-Br (**24**) (gelbes Öl) und **bpy**⁴-F₂-Br (**25**) (heller Feststoff) in 87 % bzw. 96 % Ausbeute (**Schema 3.17**).



i) Pd(PPh₃)₄, Toluol, 2M Na₂CO₃, Aliquat 336, 90 °C, 48 h; **22**: 81 %; **23**: 83 %

Schema 3.16 Synthese von **bpy⁵-F₂-TMS (22)** und **bpy⁴-F₂-TMS (23)** (Schritt A)



i) Br₂, NaOAc, THF, 0 °C, 1 h; **24**: 87 %; **25**: 96 %

Schema 3.17 Synthese von **bpy⁵-F₂-Br (24)** und **bpy⁴-F₂-Br (25)** (Schritt B)

Die Strukturen von **18** bis **25** sind durch ^1H -, ^{13}C -NMR sowie UV/Vis- und Massenspektrometrie belegt worden. Die Elementaranalysen bestätigen diese Ergebnisse (**Tabelle 3.1**).

Alle Verbindungen sind sehr gut in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Toluol, THF, Hexan und Essigester löslich. Sie zeigen in Lösung eine intensive blaue bis gelbe Fluoreszenz.

Tabelle 3.1 Elementaranalysen der Verbindungen **18** – **25** (Angaben in %)

Nr.	Struktur		C	H	N	Br
18	bpy ⁵ -F-TMS	<i>berechnet</i>	81,76	9,15	4,54	-
		<i>gefunden</i>	81,78	9,15	4,37	-
19	bpy ⁴ -F-TMS	<i>berechnet</i>	81,76	9,15	4,54	-
		<i>gefunden</i>	81,48	9,30	4,30	-
20	bpy ⁵ -F-Br	<i>berechnet</i>	75,10	7,60	4,49	12,81
		<i>gefunden</i>	75,34	7,73	4,29	12,43
21	bpy ⁴ -F-Br	<i>berechnet</i>	75,10	7,60	4,49	12,81
		<i>gefunden</i>	74,80	7,90	4,25	12,90
22	bpy ⁵ -F ₂ -TMS	<i>berechnet</i>	84,80	9,62	2,79	-
		<i>gefunden</i>	84,80	9,74	2,68	-
23	bpy ⁴ -F ₂ -TMS	<i>berechnet</i>	84,80	9,62	2,79	-
		<i>gefunden</i>	84,86	9,60	2,58	-
24	bpy ⁵ -F ₂ -Br	<i>berechnet</i>	80,68	8,66	2,77	7,89
		<i>gefunden</i>	80,46	8,76	2,76	8,03
25	bpy ⁴ -F ₂ -Br	<i>berechnet</i>	80,68	8,66	2,77	7,89
		<i>gefunden</i>	80,91	8,77	2,76	8,01

3.3.2 Optische Eigenschaften der $\text{bpy}^x\text{-F}_m\text{-TMS}$ und $\text{bpy}^x\text{-F}_m\text{-Br}$ Zwischenstufen

Die Zwischenstufen vom Typ $\text{bpy}^x\text{-F}_m\text{-TMS}$ und $\text{bpy}^x\text{-F}_m\text{-Br}$ (**18** – **25**) wurden durch UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Alle Spektren zeigen als Absorptionsmaximum den $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang der konjugierten $\text{bpy}^x\text{-F}_m\text{-R}$ -Kette. Aufgrund der unterbrochenen Konjugation durch die gewinkelte Struktur der angularen Verbindungen **19**, **21**, **23** und **25** zeigen diese eine weitere isolierte Bande um 300 nm, welche dem $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang im 2,2'-Bipyridin zuzuordnen ist^[78]. Zusätzlich kann man beim Übergang von der linearen (**18**, **20**, **22** und **24**) zur entsprechenden angularen Struktur (**19**, **21**, **23** und **25**) eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums beobachten. Dies wird ebenfalls durch eine Unterbrechung der Konjugation in den gewinkelten Molekülen verursacht^[179]. Die Extinktionskoeffizienten ϵ der linearen Zwischenstufen sind größer^[180] als die Extinktionskoeffizienten ϵ der angularen Zwischenstufen.

Der Einbau einer zweiten Fluoreneinheit resultiert in einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums um ca. 20 - 30 nm gegenüber der entsprechenden Verbindung mit nur einer Fluoreneinheit, was durch die Verlängerung des absorbierenden konjugierten Chromophors verursacht wird. Der Extinktionskoeffizient ϵ nimmt ebenfalls zu. Die Endfunktionalität der Moleküle (Br oder TMS) hat keinen signifikanten Einfluss auf die Lage der Absorptionsbanden.

Abbildung 3.1 zeigt die Absorptionsspektren der TMS-geschützten Verbindungen **18**, **19**, **22** und **23**.

Die zugehörigen spektroskopischen Daten können aus **Tabelle 3.2** entnommen werden.

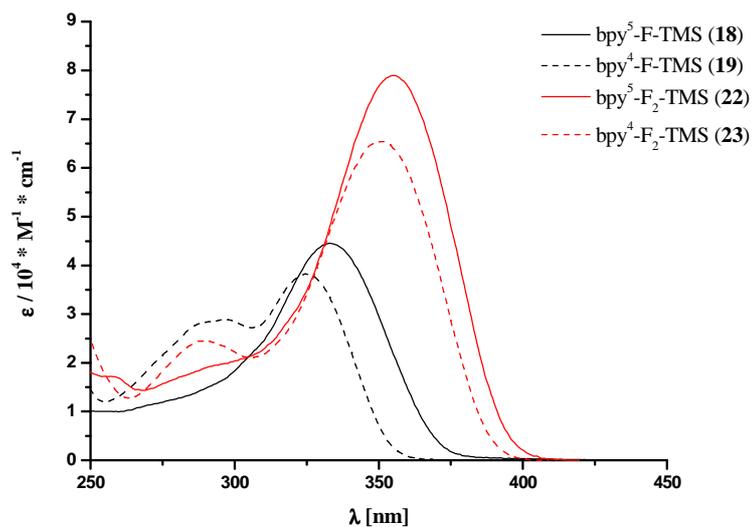


Abbildung 3.1 Absorptionsspektren der Verbindungen **18**, **19**, **22** und **23** in Chloroform

Tabelle 3.2 UV/Vis-spektroskopische Daten der Verbindungen **18** – **25**
(10^{-5} M in Chloroform)

Nr.	Struktur	λ_{\max} [nm]	$\lambda_{0,1 \max}$ [nm]	ϵ [l · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	E_g^{opt} [eV]
18	bpy ⁵ -F-TMS	333	370	44.500	3,35
20	bpy ⁵ -F-Br	332	366	49.800	3,39
19	bpy ⁴ -F-TMS	325	353	38.300	3,51
21	bpy ⁴ -F-Br	323	350	38.500	3,54
22	bpy ⁵ -F ₂ -TMS	355	393	78.900	3,15
24	bpy ⁵ -F ₂ -Br	353	390	71.000	3,18
23	bpy ⁴ -F ₂ -TMS	351	387	65.300	3,20
25	bpy ⁴ -F ₂ -Br	350	385	68.900	3,22

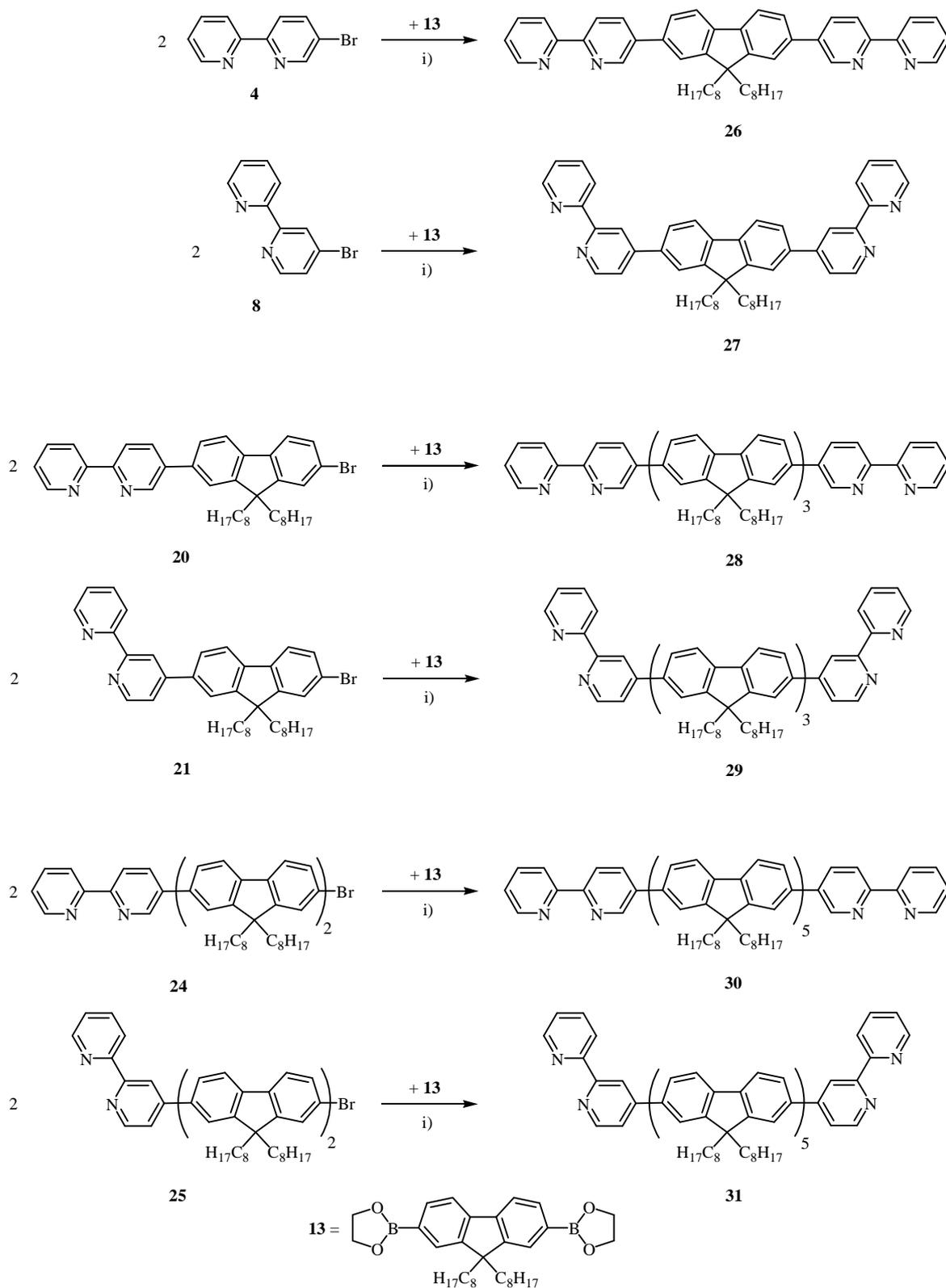
3.4 $\text{bpy}^x\text{-F}_n\text{-bpy}^x$ Brückenliganden

3.4.1 Synthese der $\text{bpy}^x\text{-F}_n\text{-bpy}^x$ Brückenliganden

Die Synthese der Brückenliganden vom Typ $\text{bpy}^5\text{-F}_n\text{-bpy}^5$ und $\text{bpy}^4\text{-F}_n\text{-bpy}^4$ ($n = 1, 3, 5$) wird durch eine Umsetzung von zwei Äquivalenten der Bromverbindungen **4**, **8**, **20**, **21**, **24** und **25** mit einem Äquivalent des Diboronsäureesters **13** realisiert.

Bei dieser *Suzuki*-Kupplung werden die Edukte in Toluol gelöst und 60 min mit Argon entgast. Anschließend wird eine zweimolare Natriumcarbonat-Lösung als Hilfsbase hinzugefügt und nochmals entgast. Nach Zugabe von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 mol%) und Aliquat 336 werden die Mischungen 48 – 96 Stunden am Rückfluss erhitzt (**Schema 3.18**). Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase mit Petrolether extrahiert und die organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung der Produkte durch Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Essigester 3/1) erwies sich als sehr schwierig. Die 2,2'-Bipyridin-haltigen Verbindungen neigen zu starkem „Schmier“ auf der Säule. Dadurch kommt es zu einer Elution über einen breiten R_f -Bereich und somit zu einer teilweisen Überlagerung des Elutionszeitpunktes von Edukten und Produkten. Versuche, die Wechselwirkungen der Substanzen mit der stationären Phase durch Zugabe von Triethylamin herabzusetzen, resultierten zwar in einer Elution in engeren R_f -Grenzen, ermöglichten jedoch auch keine vollständige Trennung. Somit wurden Ausbeuteverluste in Kauf genommen, um den Anteil an Edukt in den Zielverbindungen möglichst gering zu halten. Hinweis auf geringe Anteile der Brom-Edukte liefert die Elementaranalyse, die bei den Verbindungen **26**, **30** und **31** einen Restbromgehalt größer Null zeigt. Das Umfällen der Produkte in Methanol sowie ein zweite chromatographische Trennung durch präparative Dünnschichtchromatographie führte zu keiner Verbesserung der Elementaranalysenwerte. Mit 0,73 % (**26**), 0,32 % (**30**) und 0,66 % (**31**) liegen die Bromwerte jedoch knapp über bzw. innerhalb der Nachweisgrenze für Halogene bei der verwendeten Analyseverfahren.

Durch ^1H - und ^{13}C -NMR, sowie UV/Vis-Spektroskopie wurden die erwarteten Strukturen aller Verbindungen bestätigt, so dass diese als in hoher Reinheit vorliegend betrachtet werden können.



i) Pd(PPh₃)₄, Toluol, 2M Na₂CO₃, Aliquat 336, 90 °C, 48 – 96 h; **26**: 92 %; **27**: 89 %; **28**: 61 %; **29**: 55 %;
30: 45 %; **31**: 53 %

Schema 3.18 Synthese der Brückenliganden **26** – **31**

Die hellgelben Feststoffe **26** bis **31** sind sehr gut in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Toluol, THF, Hexan und Essigester löslich. Sie zeigen in Lösung eine intensive bläuliche Fluoreszenz.

Die Ausbeuten und die Werte der Elementaranalyse sind in **Tabelle 3.3** aufgeführt.

Tabelle 3.3 Ausbeuten und Elementaranalysen der Brückenliganden **26** – **31**

(Angaben in %)

Nr.	Struktur	Ausbeute		C	H	N	Br
26	bpy ⁵ -F-bpy ⁵	92	<i>berechnet</i>	84,20	7,79	8,02	-
			<i>gefunden</i>	84,07	7,99	8,00	0,79
27	bpy ⁴ -F-bpy ⁴	89	<i>berechnet</i>	84,20	7,79	8,02	-
			<i>gefunden</i>	84,09	7,86	7,81	-
28	bpy ⁵ -F ₃ -bpy ⁵	61	<i>berechnet</i>	87,06	9,15	3,80	-
			<i>gefunden</i>	86,82	9,10	3,56	-
29	bpy ⁴ -F ₃ -bpy ⁴	55	<i>berechnet</i>	87,06	9,15	3,80	-
			<i>gefunden</i>	86,77	9,06	3,55	-
30	bpy ⁵ -F ₅ -bpy	45	<i>berechnet</i>	87,94	9,57	2,49	-
			<i>gefunden</i>	87,76	9,74	2,24	0,32
31	bpy ⁴ -F ₂ -TMS	53	<i>berechnet</i>	87,94	9,57	2,49	-
			<i>gefunden</i>	87,72	9,61	2,20	0,66

Das Verknüpfungsmuster der 2,2'-Bipyridine mit den Fluoreneinheiten (linear bzw. angular) ist in den ¹H-NMR-Spektren eindeutig erkennbar. Die Zuordnung der isolierten Protonensignale der 2,2'-Bipyridine erfolgte durch 2D-NMR-Spektroskopie (COSY, ROESY).

Die Signale der Alkylketten sind eindeutig zuzuordnen. Die Integration gibt das Verhältnis der aliphatischen und aromatischen Protonen wieder und stimmt mit der Anzahl der Alkylketten (2, 6 und 10) und der Fluoreneinheiten (1, 3 und 5) überein.

Die ¹H-NMR-Spektren der linearen Verbindungen **26**, **28** und **30** und der angularen Verbindungen **27**, **29** und **31** sind in den **Abbildungen 3.3** – **3.7** dargestellt.

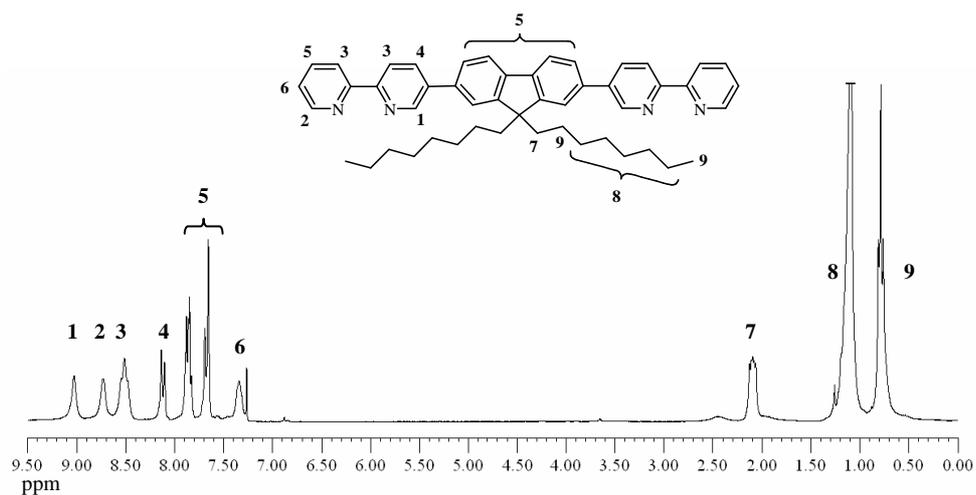


Abbildung 3.2 ¹H-NMR-Spektrum von **bpy⁵-F-bpy⁵ (26)** in CHCl₃ (250 MHz)

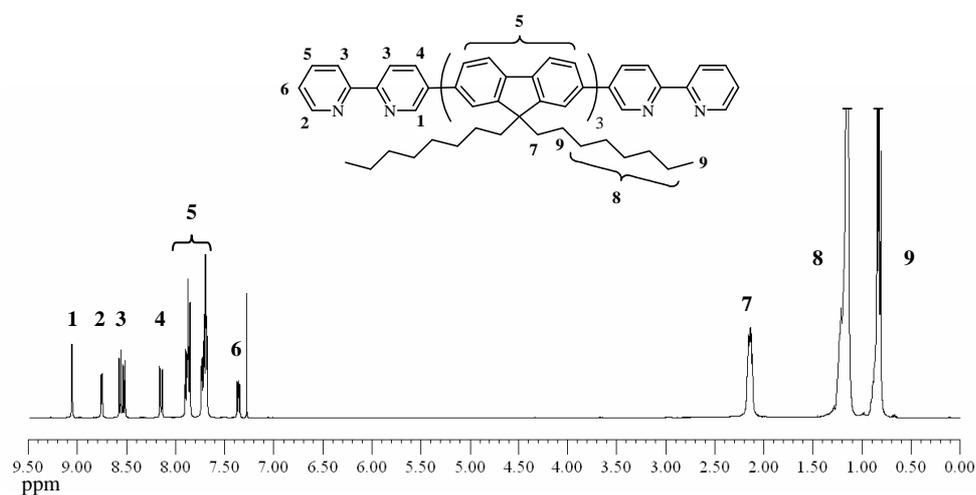


Abbildung 3.3 ¹H-NMR-Spektrum von **bpy⁵-F₃-bpy⁵ (28)** in CHCl₃ (400 MHz)

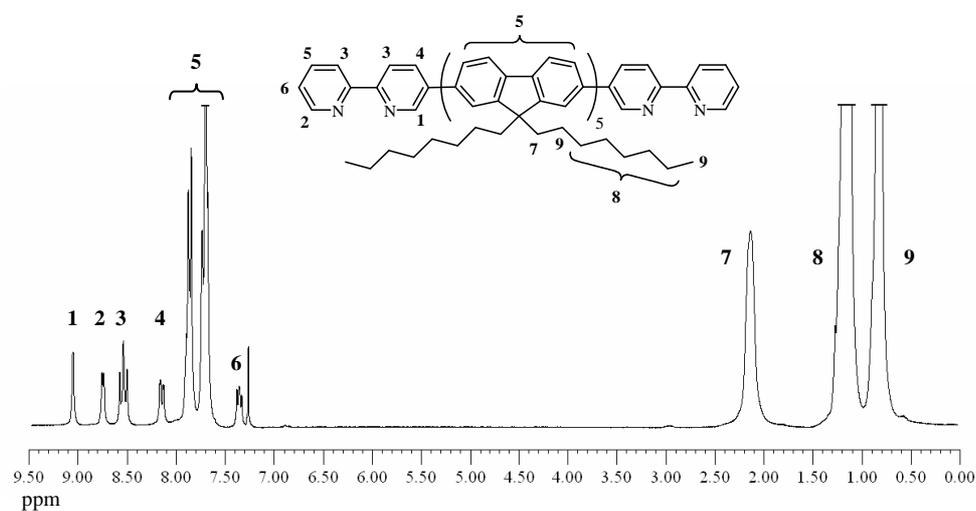


Abbildung 3.4 ¹H-NMR-Spektrum von **bpy⁵-F₅-bpy⁵ (30)** in CHCl₃ (250 MHz)

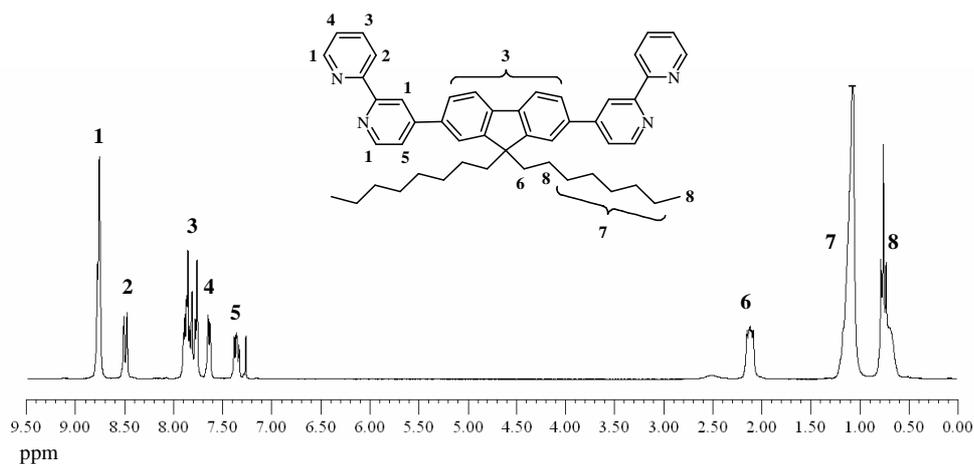


Abbildung 3.5 ¹H-NMR-Spektrum von **bpy⁴-F-bpy⁴** (27) in CHCl₃ (250 MHz)

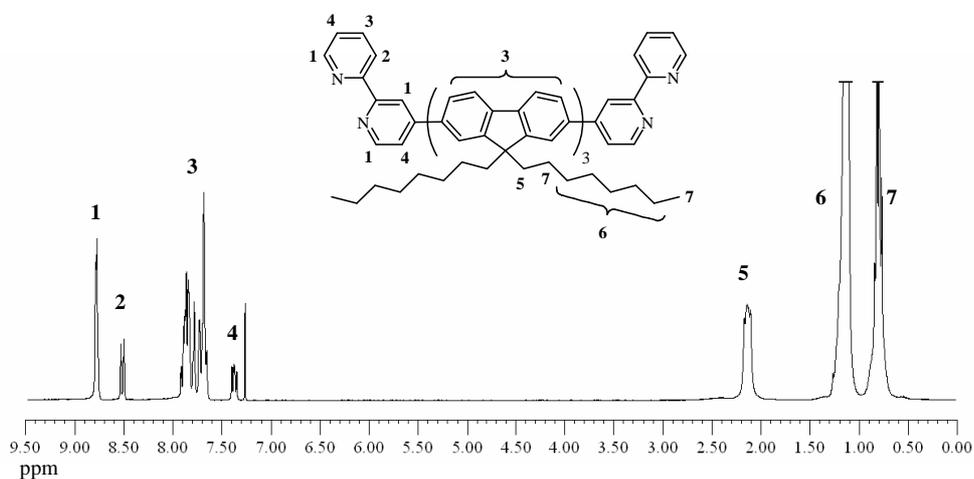


Abbildung 3.6 ¹H-NMR-Spektrum von **bpy⁴-F₃-bpy⁴** (29) in CHCl₃ (250 MHz)

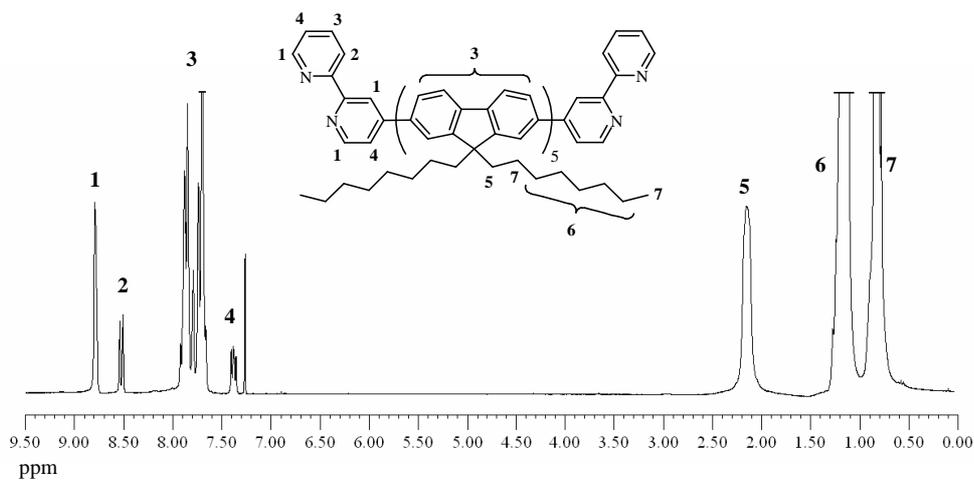


Abbildung 3.7 ¹H-NMR-Spektrum von **bpy⁴-F₅-bpy⁴** (31) in CHCl₃ (250 MHz)

Eine eindeutige und vollständige Zuordnung der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoff-Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren ist nicht möglich.

Die Massenspektren der Verbindungen **26** – **31** zeigen den zugehörigen Molpeak (M^+) ($m/z = 699, 1476$ und 2253). Im Falle der Liganden mit drei und fünf Fluoreneinheiten zeigen die MS-Spektren (ESI in Nitroethan) Peaks mehrfach positiv geladener Fragmente, deren Molmassen zwischen 2000 und 5000 g/mol liegen. Da aber für die zur Synthese verwandte *Suzuki*-Kupplung ausschließlich monobromierte Ausgangsverbindungen eingesetzt wurden, stellt die bei der *Suzuki*-Reaktion bekannte Nebenreaktion der Homokupplung von Boronsäuren^[181] eine mögliche Ursache für die Bildung höhermolekularer Spezies dar. Da für diese Homokupplung hauptsächlich die Anwesenheit von Luftsauerstoff verantwortlich gemacht wird, jedoch bei der Synthese unter inerten Bedingungen (Argonatmosphäre) gearbeitet wurde, kann diese Ursache mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Möglich scheint jedoch eine Ausbildung von Komplexen des 2,2'-Bipyridin mit Spuren von Palladium, welches als Katalysmetall fungiert. Die Anwesenheit von zwei 2,2'-Bipyridineinheiten pro Molekül – und damit zwei möglichen Komplexierungsstellen – könnte die Ausbildung oligomerer Metallkomplexe mit höheren Molmassen ermöglichen. Diese Vermutung wird durch das Auftreten breitbandiger, aber schwacher Absorptions- bzw. Emissionsbanden bei den fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen gestützt (siehe **Abschnitt 3.4.2**).

Zusätzlich wurden die Liganden auf ihre einheitliche Molmassenverteilung mittels GPC (THF) untersucht, jedoch konnten hierbei keine Hinweise auf höhermolekulare Verbindungen gefunden werden.

Die Brückenliganden **26** – **31** zeigen eine gute Thermostabilität und zersetzen sich oberhalb von 250 °C. Bei DSC-Messungen konnten Glasübergangstemperaturen T_g zwischen 0 °C und 44 °C gefunden werden (**Tabelle 3.4**). Der Vergleich mit in der Literatur beschriebenen Oligo[9,9-*bis*-(2-Ethylhexyl)-fluoren-2,7-diyl] $[(\text{EH})_2\text{F}]_n$ ^[68] ($n = 3, 5$ und 7) deutet auf ein ähnliches thermisches Verhalten von **26** – **31** und monodispersen Oligofluorenen vergleichbarer Größe hin.

Tabelle 3.4 Vergleich der Glasübergangstemperaturen T_g von **bpy^x-F_n-bpy^x** (26 – 31) und $[(EH)_2F]_n$ ^[68]

Nr.	Struktur	T_g [°C]	Struktur	T_g [°C]
26	bpy ⁵ -F-bpy ⁵	0	[(EH) ₂ F] ₃	1
27	bpy ⁴ -F-bpy ⁴	29		
28	bpy ⁵ -F ₃ -bpy ⁵	38	[(EH) ₂ F] ₅	28
29	bpy ⁴ -F ₃ -bpy ⁴	39		
30	bpy ⁵ -F ₅ -bpy ⁵	42	[(EH) ₂ F] ₇	42
31	bpy ⁴ -F ₅ -bpy ⁴	44		

3.4.2 Optische Eigenschaften der $\text{bpy}^x\text{-F}_n\text{-bpy}^x$ Brückenliganden

Abbildung 3.8 zeigt die Absorptionsspektren von **26** – **31** in Chloroform, die zugehörigen spektroskopischen Daten können aus **Tabelle 3.5** entnommen werden.

Alle Spektren zeigen als Absorptionsmaximum den $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang der konjugierten $\text{bpy}^x\text{-F}_n\text{-bpy}^x$ -Kette. Die angulare Struktur von **27**, **29** und **31** führt zu einer Verkürzung der Konjugation, was in einer geringen hypsochromen Verschiebung von λ_{max} gegenüber den linearen Verbindungen **26**, **28** und **30** resultiert. Die Extinktionskoeffizienten ϵ der linearen Moleküle sind um den Faktor 1,3 größer. Weiterhin zeigen die UV/Vis-Spektren von **27**, **29** und **31** als weitere isolierte Bande bei 290 nm den $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang der 2,2'-Bipyridinendgruppen. Dieser ist bei den linearen Liganden aufgrund der besseren Konjugation mit den Fluoreneinheiten nur sehr schwach erkennbar.

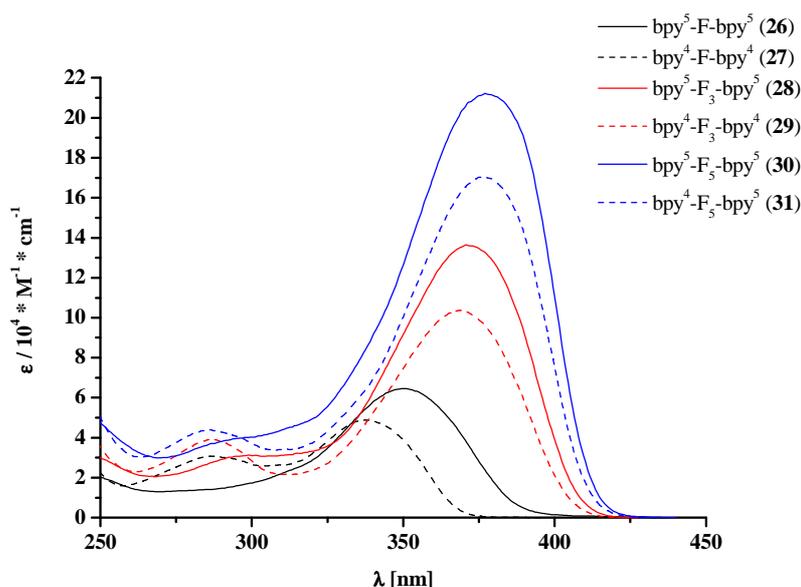


Abbildung 3.8 Absorptionsspektren der Brückenliganden **26** – **31** in Chloroform

Die Vergrößerung des Fluorenblocks von einer auf drei Einheiten resultiert in einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums um 21 nm (linear) bzw. 31 nm (angular). Beim Übergang von den Terfluoren- zu den Pentafluoren-Spacern ergibt sich nur noch eine bathochrome Verschiebung von 7 nm (linear) bzw. 8 nm (angular). Die maximale effektive Konjugationslänge scheint jedoch noch nicht erreicht zu sein. Für

9,9-dialkylierte Oligofluorene wird diese in der Literatur mit $n = 12 - 14$ angegeben^[66,68,71]. Die Extinktionskoeffizienten ϵ steigen mit zunehmender Fluorenzahl deutlich an.

Tabelle 3.5 UV/Vis-spektroskopische Daten der Brückenliganden **26 – 31**
(10^{-5} M in Chloroform)

Nr.	Struktur	λ_{\max} [nm]	$\lambda_{0,1 \max}$ [nm]	ϵ [$l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	E_g^{opt} [eV]
26	bpy ⁵ -F-bpy ⁵	350	388	64.600	3,20
27	bpy ⁴ -F-bpy ⁴	338	368	48.900	3,37
28	bpy ⁵ -F ₃ -bpy ⁵	371	407	136.100	3,05
29	bpy ⁴ -F ₃ -bpy ⁴	369	405	103.500	3,06
30	bpy ⁵ -F ₅ -bpy ⁵	378	412	211.900	3,01
31	bpy ⁴ -F ₅ -bpy ⁴	377	411	170.200	3,02

Die hypsochrome Verschiebung von λ_{\max} der gewinkelten Moleküle gegenüber ihren linearen Analoga verringert sich von 12 nm ($n = 1$) über 2 nm ($n = 2$) auf 1 nm ($n = 3$). Somit kann festgestellt werden, dass die Art der Verknüpfung mit den 2,2'-Bipyridin-endgruppen mit steigender Fluorenanzahl immer geringeren Einfluss auf die optischen Eigenschaften und somit die Lage der Absorptionsmaxima der Liganden hat.

Der Vergleich der optischen Eigenschaften der Brückenliganden **26 – 31** mit denen literaturbekannter monodisperser Oligofluorene wie Oligo[9,9-bis-(2-Ethylhexyl)-fluoren-2,7-diyl] $[(\text{EH})_2\text{F}]_n$ ^[68] ($n = 2 - 7$) und Oligo[9,9-bis-hexyl-fluoren-2,7-diyl] $[(\text{Hex})_2\text{F}]_n$ ^[75] ($n = 1, 3, 5, 7$) zeigt, dass die Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten ϵ von **26 – 31** im Bereich der trimeren bis heptameren Oligofluorene liegen (**Tabelle 3.6**). Daher scheinen die zwei 2,2'-Bipyridineinheiten einen ähnlichen Einfluss auf das Absorptionsverhalten zu haben wie zwei weitere Fluoreneinheiten.

In der Literatur sind den Verbindungen **26 – 31** strukturell ähnliche Polymere wie Poly[(9,9-bis-(2-Ethylhexyl)-fluoren)-2,7-diyl] $\mathbf{P}[(\text{EH})_2\text{F}]$ ^[68], Poly[(9,9-dioctylfluoren)-2,7-diyl] $\mathbf{P}[(\text{Oct})_2\text{F}]$ ^[19], Poly[2,2'-bipyridin-5,5'-diyl-2,7-(9,9-didecylfluoren)] $\mathbf{P}(\text{bpy}^5\text{-F})$ und Poly[2,2'-bipyridin-4,4'-diyl-2,7-(9,9-didecylfluoren)] $\mathbf{P}(\text{bpy}^4\text{-F})$ ^[179] beschrieben. Die Absorptionsmaxima der Liganden mit fünf Fluoreneinheiten (**30** und **31**) sind vergleichbar mit denen der linear verknüpften Polymere $\mathbf{P}[(\text{EH})_2\text{F}]$, $\mathbf{P}[(\text{Oct})_2\text{F}]$ und $\mathbf{P}(\text{bpy}^5\text{-F})$. Die gewinkelte Struktur des vollständig angular verknüpften Polymers $\mathbf{P}(\text{bpy}^4\text{-F})$ führt zu einer Verkürzung des effektiven Konjugationssegments und resultiert in einer relativ

kurzwelliger Absorption. Bereits die Brückenliganden mit drei Fluoreneinheiten (**28** und **29**) zeigen deutlich längerwellige Absorptionsmaxima als das Polymer **P(bpy⁴-F)**. (Tabelle 3.5).

Tabelle 3.6 Vergleich UV/Vis-spektroskopischer Daten von **bpy^x-F_n-bpy^x** (**26 – 31**), **[(EH)₂F]_n**^[68], **[(Hex)₂F]_n**^[75], **P[(EH)₂F]**^[68], **P[(Oct)₂F]**^[19] und **P(bpy^x-F)**^[179]

Struktur	λ_{\max} [nm]	ϵ [l · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	Struktur	λ_{\max} [nm]	ϵ [l · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]
bpy ⁵ -F-bpy ⁵ (26)	350	64.600	[(EH) ₂ F] ₃	347	81.300
bpy ⁴ -F-bpy ⁴ (27)	338	48.900	[(Hex) ₂ F] ₃	355	75.000
bpy ⁵ -F ₃ -bpy ⁵ (28)	371	136.100	[(EH) ₂ F] ₅	365	141.700
bpy ⁴ -F ₃ -bpy ⁴ (29)	369	103.500	[(Hex) ₂ F] ₅	369	140.000
bpy ⁵ -F ₅ -bpy ⁵ (30)	378	211.900	[(EH) ₂ F] ₇	372	200.300
bpy ⁴ -F ₅ -bpy ⁴ (31)	377	170.200	[(Hex) ₂ F] ₇	375	220.000
P(bpy ⁵ -F)	384	74.000	P[(EH) ₂ F]	383	-
P(bpy ⁴ -F)	350	61.400	P[(Oct) ₂ F]	373	-

Die Ergebnisse der fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen (Chloroform, 298 K) der Brückenliganden **26 – 31** sind in **Tabelle 3.7** zusammengefasst. Die Anregungsspektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Absorptionsspektren der Verbindungen. Die Anregung in den jeweiligen Absorptionsmaxima führt zu einer Fluoreszenz mit einem Maximum zwischen 385 und 416 nm. Die Emissionsspektren sind strukturiert und zeigen neben dem 0-0-Übergang den längerwelligeren 0-1-Übergang geringerer Intensität zwischen 390 und 440 nm (**Abbildung 3.9**).

Tabelle 3.7 Photolumineszenzdaten der Brückenliganden **26 – 31** in Chloroform

Nr.	Struktur	$\lambda_{\max,exc}$ [nm]	$\lambda_{\max,em}$ [nm]	Stokessche Verschiebung [cm ⁻¹]	λ_{0-0} -Übergang [nm]	E_g^{0-0} [eV]	Φ_f
26	bpy ⁵ -F-bpy ⁵	346	395	3.586	382	3,25	0,62
27	bpy ⁴ -F-bpy ⁴	338	373	2.776	362	3,42	0,29
28	bpy ⁵ -F ₃ -bpy ⁵	377	415	2.429	402	3,08	0,78
29	bpy ⁴ -F ₃ -bpy ⁴	367	413	3.035	399	3,11	0,59
30	bpy ⁵ -F ₅ -bpy ⁵	383	416	2.072	405	3,06	0,88
31	bpy ⁴ -F ₅ -bpy ⁴	381	416	2.209	404	3,07	0,71

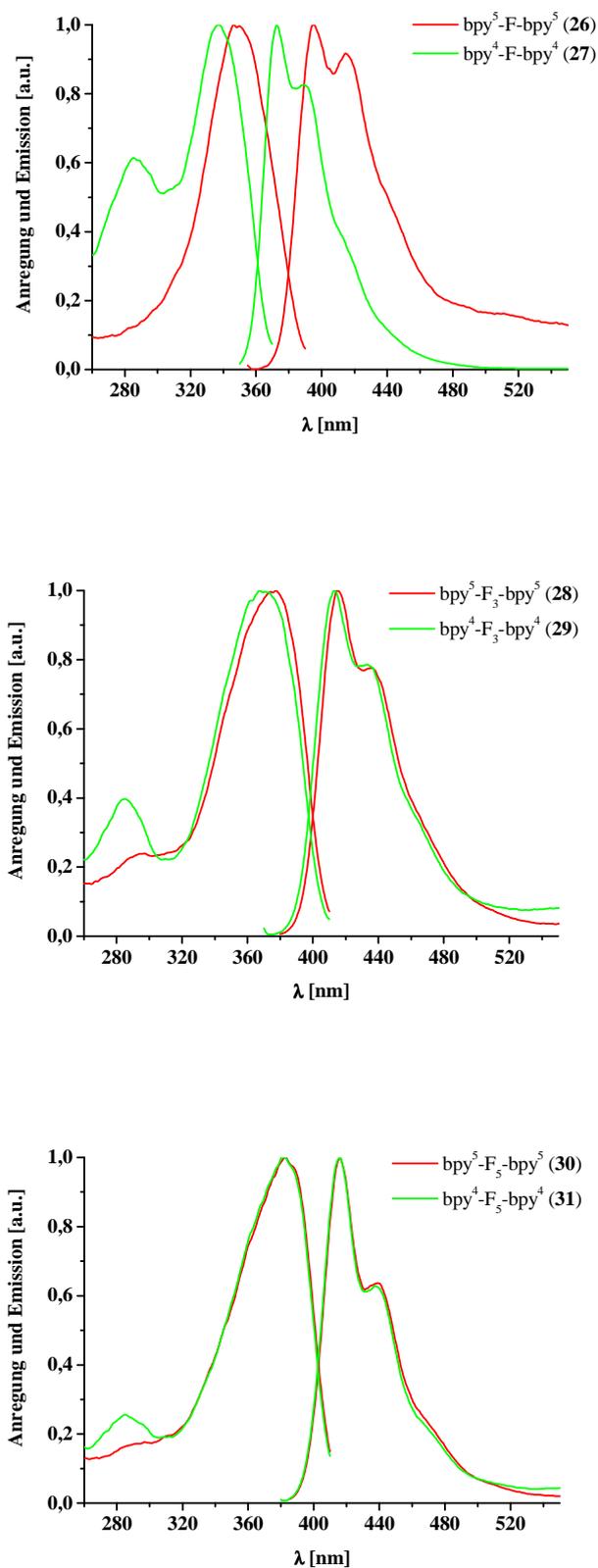


Abbildung 3.9 Normierte Anregungs- und Emissionsspektren der Brückenliganden **26** und **27** (oben), **28** und **29** (mittig) sowie **30** und **31** (unten) in Chloroform

Das Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ wird bereits bei drei Fluoreinheiten erreicht. Die Intensität des 0-1-Übergangs nimmt im Vergleich zu der des 0-0-Übergangs mit zunehmender Molekülgröße ab. Ursache dafür ist die stärkere Fixierung des emittierenden Chromophors bei zunehmender Anzahl an Fluoreinheiten. Dies bewirkt eine Bevorzugung des 0-0-Übergangs zur strahlenden Desaktivierung der Moleküle.

Wiederum ist erkennbar, dass sich die linearen und angularen Verbindungen mit zunehmender Anzahl der Fluoreinheiten immer weniger unterscheiden. Abgesehen von der bei den gewinkelten Molekülen deutlicher hervortretenden Absorption der 2,2'-Bipyridineinheiten um 290 nm, sind die Anregungs- und Emissionsspektren der Liganden mit drei und fünf Fluoreinheiten nahezu identisch.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f liegen zwischen 29 und 88 %. Sie steigen mit zunehmender Molekülgröße

und sind bei den linearen Liganden größer.

Die Anregung im langwelligen Ausläufer der Absorptionsbande führt zum Auftreten einer zusätzlichen langwelligen Emission geringer Intensität bei 500 bis 550 nm. Daher wird das Vorhandensein geringer Mengen komplexartiger Verbindungen höherer Molmasse vermutet. Ursache dafür wiederum könnten Reste an Palladium sein, welches bei der Synthese von **26** – **31** als Katalysatormetall eingesetzt wurde. Die Anwesenheit des Metalls und zweier Komplexierungsstellen (2,2'-Bipyridin) pro Molekül könnte die Ausbildung höherer komplexartiger Strukturen ermöglichen, die die genannte langwellige Absorption bzw. Emission hervorrufen. Hinweise auf das Vorhandensein solcher höhermolekularer Strukturen wurden ebenfalls aus der massenspektroskopischen Untersuchung der Liganden erhalten (siehe **Abschnitt 3.4.1**).

Eine abschließende Beurteilung dieser Tatsache ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt jedoch nicht möglich.

3.5 Einkernige M^x-F_m -TMS Ruthenium(II)-Komplexe

Die metallfreien Zwischenstufen bpy^x-F_m-TMS ($m = 1, 2$) können durch die enthaltene 2,2'-Bipyridineinheit als Chelatliganden für diverse Übergangsmetalle fungieren. Die Synthese und Charakterisierung von mononuklearen, 2,2'-Bipyridin-substituierten *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)-Komplexen vom Typ M^x-F_m-TMS ($m = 1, 2$) wird in den folgenden Abschnitten beschrieben. Hierbei steht x für die Verknüfungsposition des *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)-Komplexes M mit den Oligofluorenen F_m , d. h. $x = 5$ bei linearer und $x = 4$ bei angularer Verknüpfung.

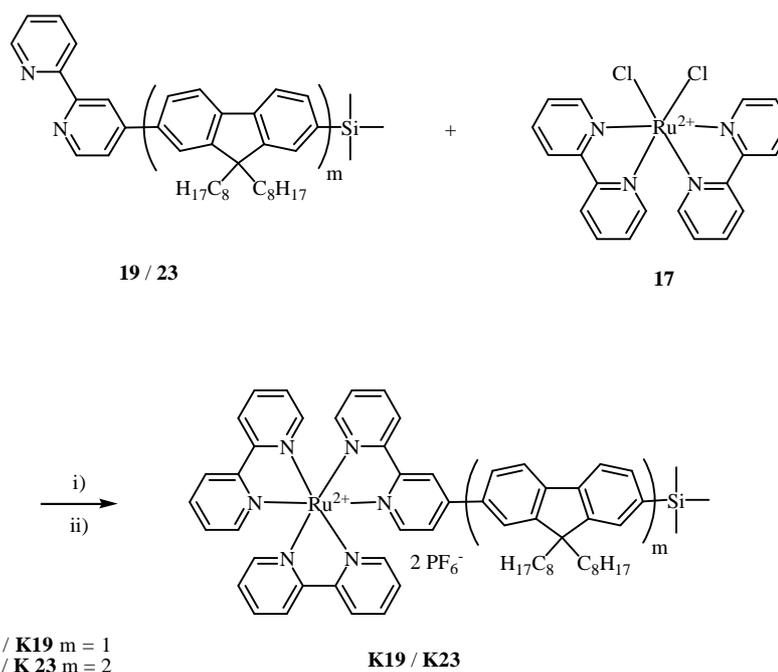
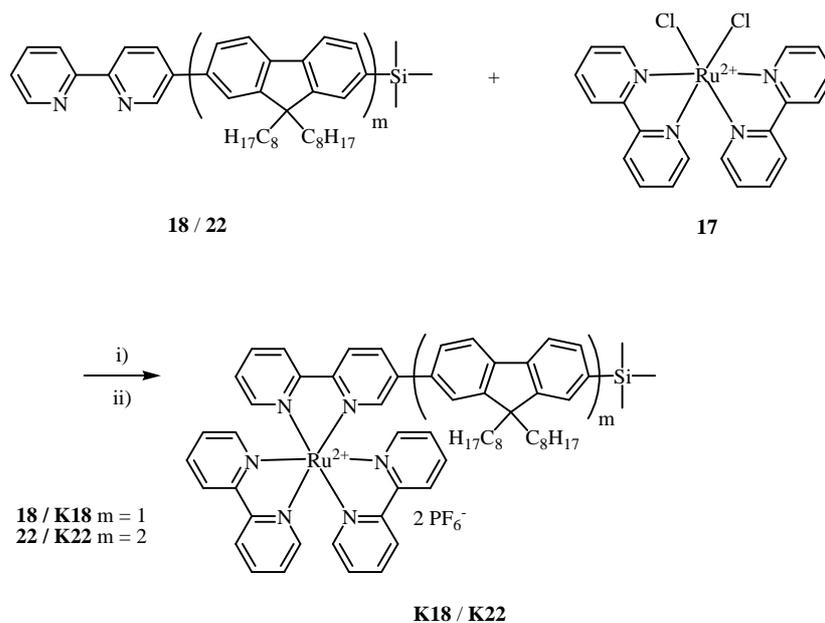
3.5.1 Synthese der einkernigen M^x-F_m -TMS Ruthenium(II)-Komplexe

Die Zwischenstufen bpy^x-F_m-TMS (**18**, **19**, **22** und **23**) können durch die Umsetzung mit dem Komplex-Precursor $Ru(bpy)_2Cl_2 \cdot 0,5 H_2O$ (**17**) in die Ruthenium(II)-Komplexe M^x-F_m-TMS (**K18**, **K19**, **K22** und **K23**) überführt werden.

Da die Zwischenstufen nur schwer in Ethanol/Wasser löslich sind, muss zusätzlich Chloroform zugegeben werden (ca. ein Viertel der Volumina der Reaktionsmischung^[177]), um einen merklichen Umsatz zu erzielen.

Die Liganden **18**, **19**, **22** und **23** (1 Äquivalent) und $Ru(bpy)_2Cl_2 \cdot 0,5 H_2O$ (**17**) (1 Äquivalent) werden in einer Mischung aus Ethanol/Wasser/Chloroform 2/1/1 48 – 96 Stunden unter Rückfluss erhitzt^[177]. Die tiefroten Lösungen werden zur Trockne eingengt, mit Wasser und einigen Tropfen Aceton versetzt und filtriert. Durch Eintropfen dieser Lösungen in einen Überschuss einer wässrigen Ammoniumhexafluorophosphatlösung können die Komplexe ausgefällt werden. Die zweimalige Umkristallisation aus Ethanol/Wasser und ein erneutes Ausfällen in Diethylether ergibt die reinen Komplexverbindungen **K18**, **K19**, **K22** und **K23** als orange bis rote amorphe Feststoffe (**Schema 3.19**).

Die Strukturen der einkernigen Metallkomplexe sind durch 1H - und ^{13}C -NMR- sowie UV/Vis-Spektren belegt, die Elementaranalysen bestätigen diese Ergebnisse.



i) EtOH, H₂O, CHCl₃, 80 °C, 48 – 96 h; ii) aq. NH₄PF₆; **K18**: 61 %; **K19**: 70 %; **K22**: 56 %; **K23**: 62 %

Schema 3.19 Synthese der Ruthenium(II)-Komplexe **K18**, **K19**, **K22** und **K23**

Die Komplexe sind in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril, DMF und DMSO löslich. Sie zeigen in Lösung eine rote Fluoreszenz. Die amorphen Verbindungen besitzen keine Schmelzpunkte und zersetzen sich oberhalb 300 °C.

Die Ausbeuten und die Werte der Elementaranalyse sind in **Tabelle 3.8** aufgeführt.

Tabelle 3.8 Ausbeuten und Elementaranalysen der Komplexverbindungen **K18**, **K19**, **K22** und **K23** (Angaben in %)

Nr.	Struktur	Ausbeute		C	H	N
K18	M ⁵ -F-TMS	61	<i>berechnet</i>	56,40	5,50	6,37
			<i>gefunden</i>	56,47	5,47	6,32
K19	M ⁴ -F-TMS	70	<i>berechnet</i>	56,40	5,50	6,37
			<i>gefunden</i>	56,23	5,54	6,22
K22	M ⁵ -F ₂ -TMS	56	<i>berechnet</i>	63,95	6,61	4,92
			<i>gefunden</i>	63,76	6,72	4,88
K23	M ⁴ -F ₂ -TMS	62	<i>berechnet</i>	63,95	6,61	4,92
			<i>gefunden</i>	63,49	6,66	4,97

Die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen in den ¹H-NMR-Spektren sind nicht eindeutig zuzuordnen. Dies wird durch das Auftreten diastereomerer Metallkomplexe und die Vielzahl verschiedener 2,2'-Bipyridinprotonen verursacht. Das Verknüpfungsmuster der *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)-Komplexe mit den Fluoreneinheiten (linear bzw. angular) ist durch Vergleich mit den metallfreien Analoga erkennbar.

Die Signale der Alkylketten sind eindeutig zuzuordnen, ihre Verschiebung ist vergleichbar mit den metallfreien Verbindungen. Die Integration gibt das Verhältnis der aliphatischen und aromatischen Protonen wieder und stimmt mit der Anzahl der Alkylketten (2 und 4) und der Fluoreneinheiten (1 und 2) überein. Aufgrund der Ausbildung von diastereomeren Metallkomplexen treten die Protonensignale der Alkylketten teilweise in ungewöhnlich breiter bzw. doppelter Form auf.

Die ¹H-NMR-Spektren von **K18**, **K19**, **K22** und **K23** sind in den **Abbildungen 3.10 – 3.13** dargestellt.

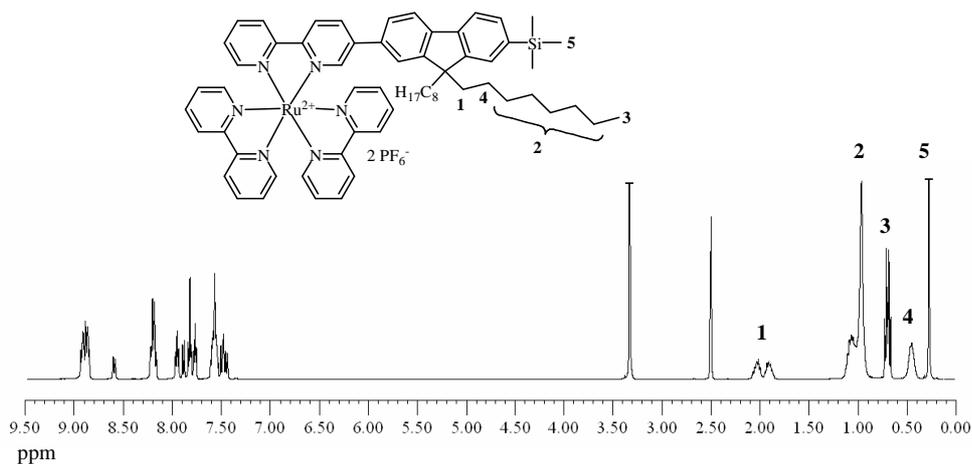


Abbildung 3.10 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $M^5\text{-F-TMS}$ (K18) in $\text{DMSO-}D_6$ (400 MHz)

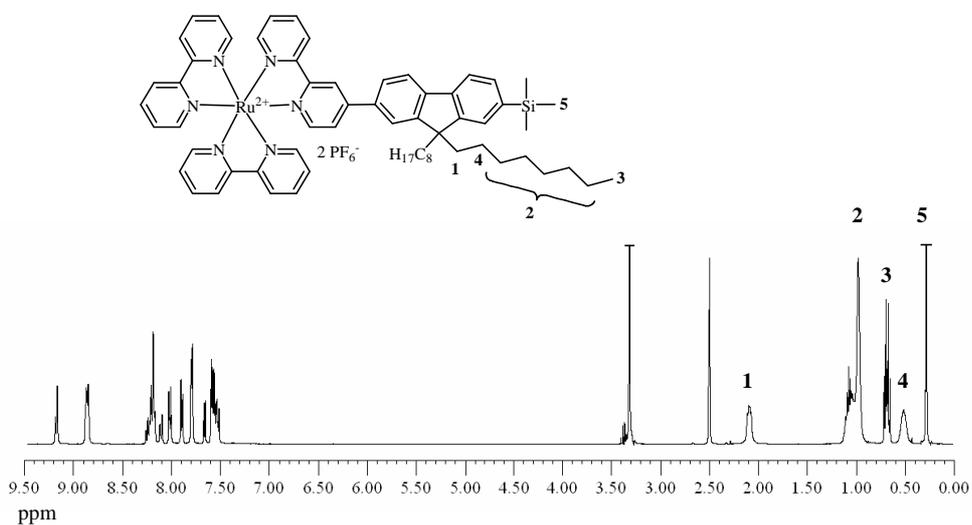


Abbildung 3.11 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $M^4\text{-F-TMS}$ (K19) in $\text{DMSO-}D_6$ (400 MHz)

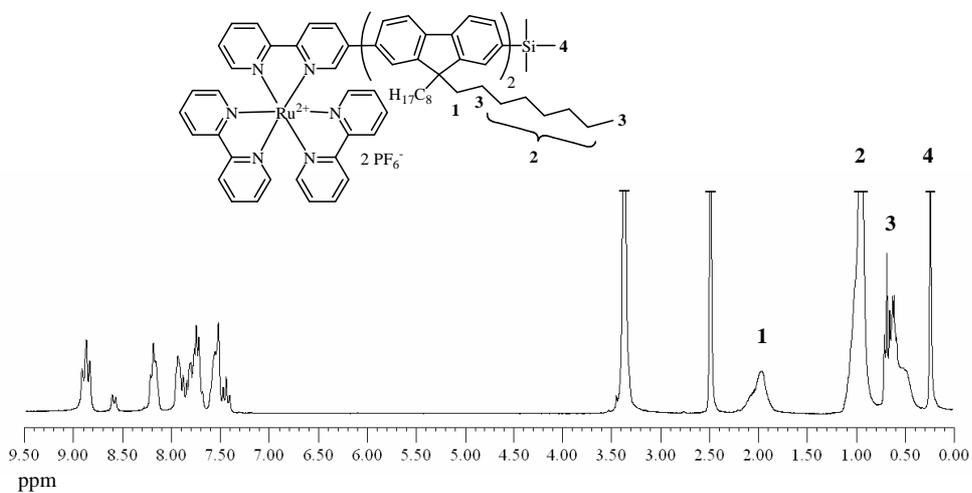


Abbildung 3.12 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $M^5\text{-F}_2\text{-TMS}$ (K22) in $\text{DMSO-}D_6$ (250 MHz)

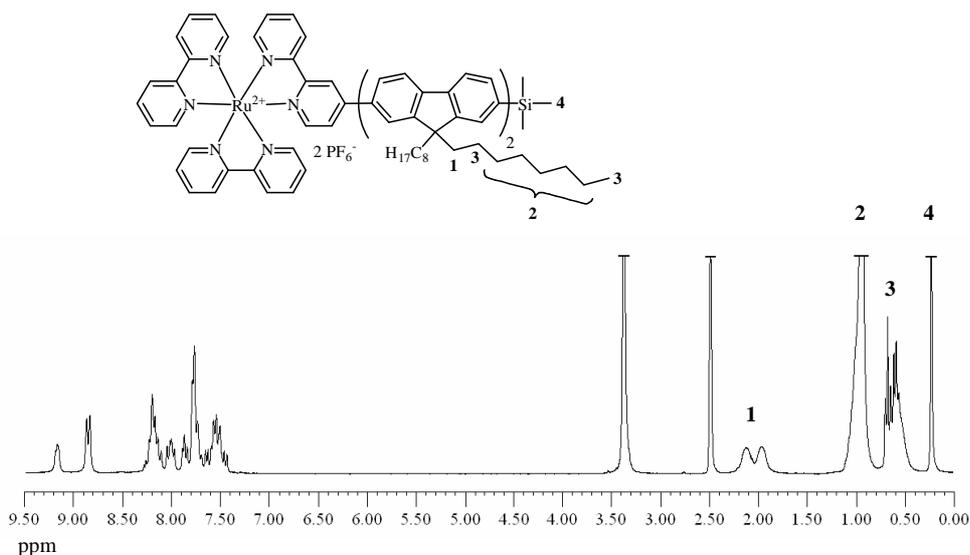


Abbildung 3.13 ^1H -NMR-Spektrum von $\text{M}^4\text{-F}_2\text{-TMS}$ (**K23**) in DMSO-D_6 (250 MHz)

Eine eindeutige und vollständige Zuordnung der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale in den ^{13}C -NMR-Spektren ist nicht möglich. Die diastereomeren Metallkomplexe verursachen teilweise aufgespaltene bzw. überlagerte Signale.

Die Massenspektren der einkernigen Komplexe (ESI in Methanol) zeigen die für Ruthenium(II)-Komplexe charakteristischen Peaks $[\text{M} - (\text{PF}_6)]^+$, $[\text{M} - 2 (\text{PF}_6)]^+$ und $[\text{M} - 2 (\text{PF}_6)]^{2+}$ und bestätigen somit die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie und Elementaranalysen. Die Isotopenmuster stimmen gut mit den berechneten Werten überein. Die **Abbildungen 3.14** und **3.15** zeigen die $[\text{M} - (\text{PF}_6)]^+$ Peaks und die dazugehörigen berechneten Werte für **K22** und **K23**.

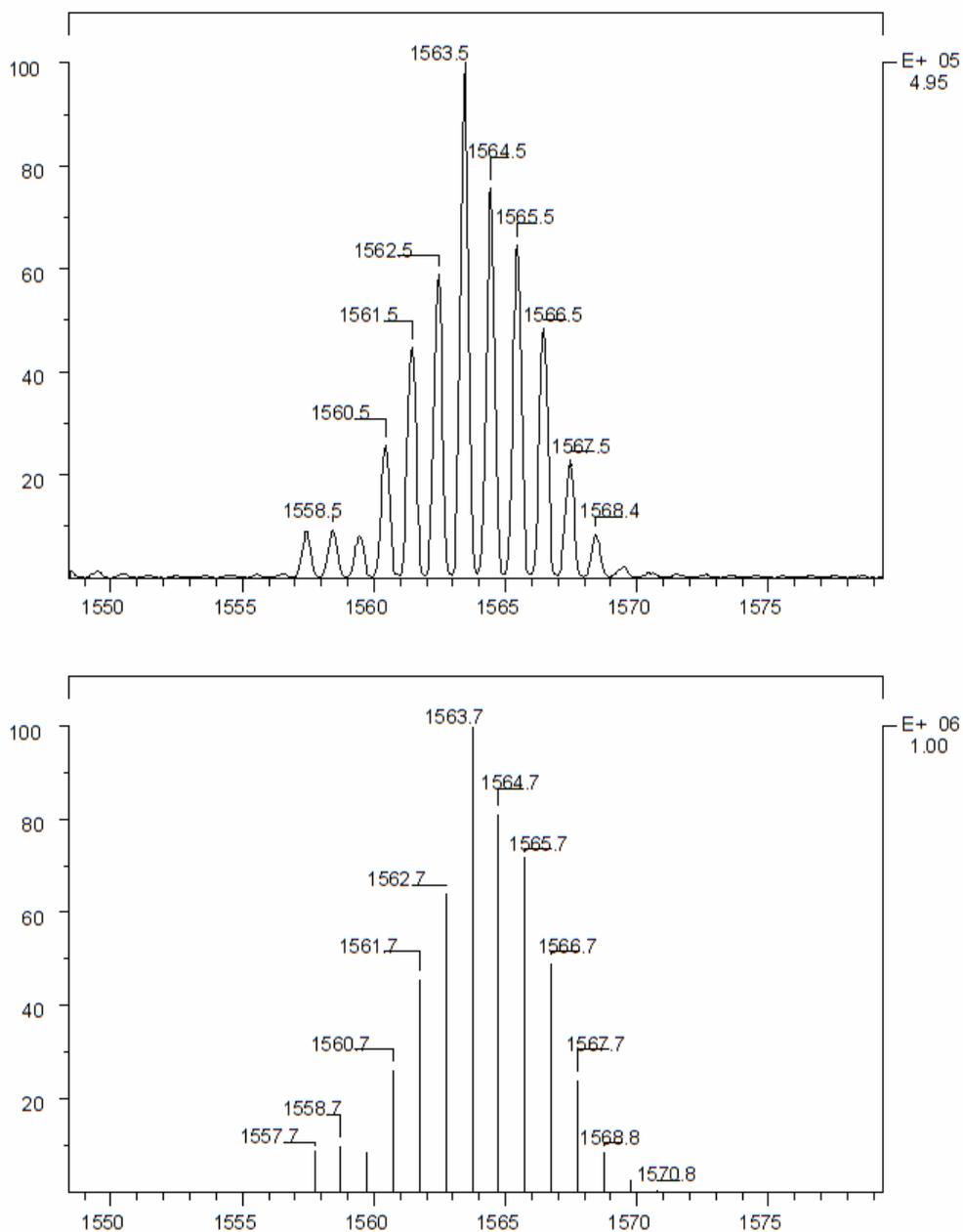


Abbildung 3.14 Massenspektrum von **K22** (ESI in Methanol), $[M - (PF_6)]^+$ (oben) und die berechneten Werte (unten)

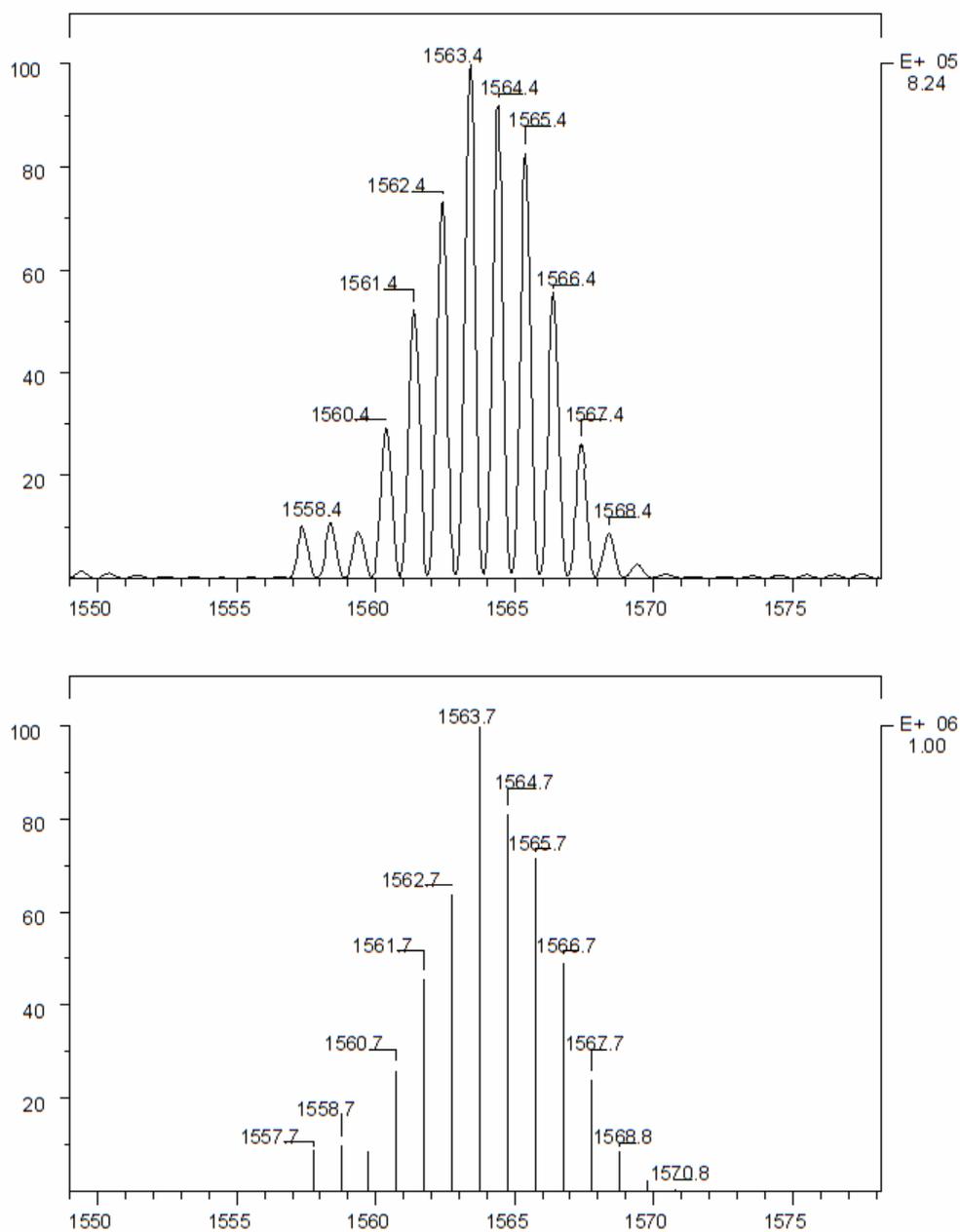


Abbildung 3.15 Massenspektrum von **K23** (ESI in Methanol), $[M - (PF_6)]^+$ (oben) und die berechneten Werte (unten)

3.5.2 Optische Eigenschaften der einkernigen M^X-F_m -TMS Ruthenium(II)-Komplexe

Die photophysikalische Charakterisierung der einkernigen Komplexe erfolgte durch UV/Vis- und Lumineszenzspektroskopie. Die Absorptionsspektren von **K18**, **K19**, **K22** und **K23** sind in **Abbildung 3.16** dargestellt, die zugehörigen spektroskopischen Daten können aus **Tabelle 3.9** entnommen werden.

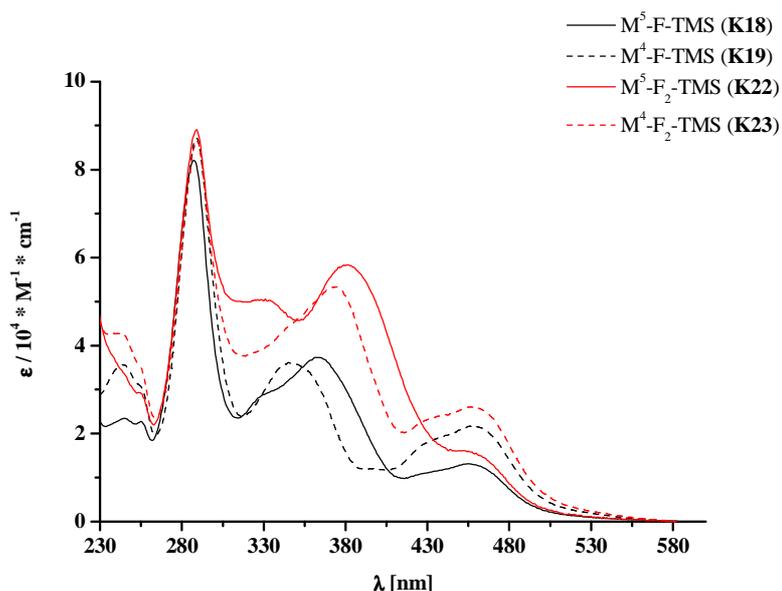


Abbildung 3.16 Absorptionsspektren der Komplexe **K18**, **K19**, **K22** und **K23** in Acetonitril

Tabelle 3.9 UV/Vis-spektroskopische Daten der Komplexe **K18**, **K19**, **K22** und **K23** (10^{-5} M in Acetonitril)

Nr.	Struktur	λ_{\max} [nm]	$\lambda_{0,1 \max}$ [nm]	ϵ [l · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	E_g^{opt} [eV]
K18	$M^5-F-TMS$	454	520	13.100	2,38
K19	$M^4-F-TMS$	458	526	21.700	2,36
K22	M^5-F_2-TMS	452	517	16.100	2,40
K23	M^4-F_2-TMS	457	527	26.100	2,35

Das Absorptionsverhalten der Komplexe ähnelt dem des *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)-Komplexes. Die einzelnen Absorptionsbanden lassen sich den Übergängen der Ligandenzentren und des Metallzentrums zuordnen^[78, 182-184]. Die Absorption um 250 nm lässt sich einem Metal to Ligand Charge Transfer (MLCT) Übergang zuordnen. Bei der intensivsten Bande um 290 nm handelt es sich um die Ligand Centered (LC) Absorption der 2,2'-Bipyridin-Liganden. Die π - π^* -Absorption der konjugierten Oligomerkette kann zwischen 350 und 390 nm beobachtet werden. Mit zunehmender Anzahl der Fluoreneinheiten wird diese zu höheren Wellenlängen verschoben. Die längstwellige Absorption um 455 nm ist dem MLCT-Übergang der Ruthenium(II)-Komplexe zuzuordnen. Die Lage des Absorptionsmaximums ist jedoch unabhängig von der Anzahl der im Komplex enthaltenen Fluoreneinheiten. Die Extinktionskoeffizienten ϵ der angularen Verbindungen sind größer als die Extinktionskoeffizienten ϵ der linearen Verbindungen.

Das Verknüpfungsmuster des *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)-Komplexes mit den Fluoreneinheiten (linear bzw. angular) zeigt sich sowohl in der π - π^* -Absorption, als auch im längstwelligen MLCT-Übergang. Einerseits zeigen die linearen Komplexe **K18** und **K22** im Vergleich zu den angularen Komplexen einen π - π^* -Übergang bei höheren Wellenlängen, andererseits ist deren MLCT-Übergang gegenüber den angularen Verbindungen **K19** und **K23** um etwa 5 nm hypsochrom verschoben. Ursache für beide Beobachtungen ist das unterschiedliche Ausmaß der Konjugation in den Komplexen. Die lineare Struktur von **K18** und **K22** ermöglicht eine bessere Konjugation innerhalb der 2,2'-Bipyridin-Oligofluoren-Kette, was in einer längerwelligen π - π^* -Absorption resultiert. Die angular Struktur von **K19** und **K23** jedoch ermöglicht eine bessere Einbeziehung des Rutheniums und dessen 2,2'-Bipyridin-Co-Liganden in die Konjugation, was eine leichte bathochrome Verschiebung der MLCT-Übergänge zur Folge hat^[186]. Die vom Metall und von den 2,2'-Bipyridin-Liganden verursachten LC- und MLCT-Übergänge werden offensichtlich kaum von der Struktur der 2,2'-Bipyridin-Oligofluoren-Liganden beeinflusst.

Die lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen der einkernigen Komplexe **K18**, **K19**, **K22** und **K23** wurden in luft- und stickstoffgesättigten Acetonitrillösungen bei Raumtemperatur (298 K) durchgeführt. **Abbildung 3.17** stellt die Anregungs- und Emissionsspektren der Verbindungen dar, sie werden durch die Lumineszenz der

Ruthenium(II)-Komplexe bestimmt. Die zugehörigen Photolumineszenzdaten können aus **Tabelle 3.10** entnommen werden. Die Anregung im jeweiligen Absorptionsmaximum (MLCT) führt zu einer Lumineszenz mit einem Maximum bei 626 bis 630 nm. Die Anregungsspektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Absorptionsspektren.

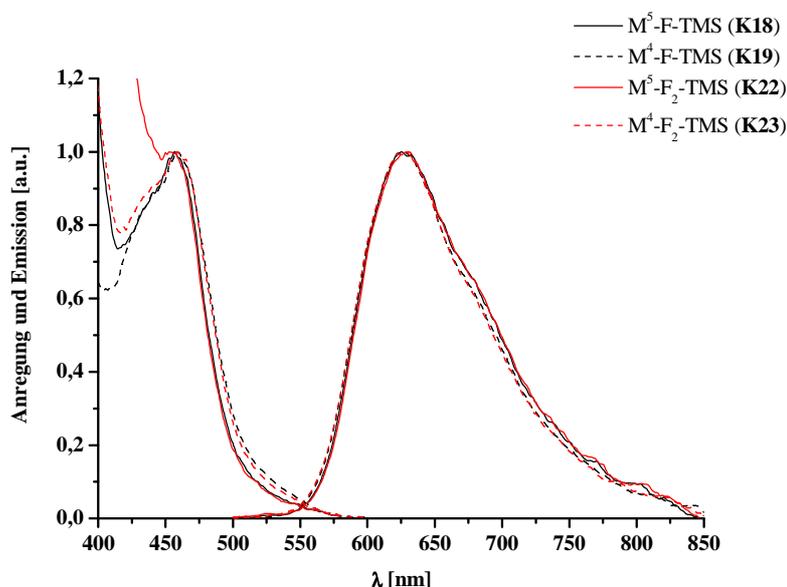


Abbildung 3.17 Normierte Anregungs- und Emissionsspektren der Komplexe **K18**, **K19**, **K22** und **K23** in Acetonitril (luftgesättigt)

Aus **Abbildung 3.17** ist ersichtlich, dass die Anregungsspektren (im MLCT-Bereich) sowie die Emissionsspektren der einkernigen Komplexe nahezu identisch sind. Die Absorptions- und Emissionsmaxima der stickstoffgesättigten Lösungen weichen nicht signifikant von denen der luftgesättigten Lösungen ab und sind daher nicht aufgeführt. Die Lumineszenzquantenausbeuten Φ_f betragen ca. 1 % und sind bei den stickstoffgesättigten Lösungen etwa doppelt so groß. Die relativ lange Lebenszeit des angeregten Zustandes – sie liegt im hohen ns-Bereich^[82] – ermöglicht eine teilweise, diffusionskontrollierte Lumineszenzlöschung durch den anwesenden Sauerstoff. Dabei wird wahrscheinlich durch eine Energieübertragung aus dem angeregten Triplettzustand des Rutheniums Singulett-Sauerstoff gebildet^[186].

Die lumineszenzspektroskopischen Daten der in dieser Arbeit beschriebenen einkernigen Komplexe weichen nur unwesentlich von denen des *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)-Komplexes ab ($\lambda_{\text{max,exc}} = 451 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max,em}} = 616 \text{ nm}$)^[82] und weisen somit auf einen nur

geringen Einfluss der 2,2'-Bipyridinsubstitution auf die optischen Eigenschaften der Verbindungen hin.

Tabelle 3.10 Photolumineszenzdaten der Komplexe **K18**, **K19**, **K22** und **K23** in Acetonitril

Nr.	Struktur	$\lambda_{\text{max,exc}}$ [nm] ^a	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm] ^a	Stokessche Verschiebung [cm ⁻¹] ^a	λ_{0-0} -Übergang [nm] ^a	E_{g}^{0-0} [eV] ^a	Φ_{f}
K18	M ⁵ -F-TMS	457	626	5.908	551	2,25	0,011 ^a
							0,019 ^b
K19	M ⁴ -F-TMS	458	627	5.885	553	2,24	0,013 ^a
							0,023 ^b
K22	M ⁵ -F ₂ - TMS	453	629	6.177	551	2,25	0,013 ^a
							0,023 ^b
K23	M ⁴ -F ₂ - TMS	459	630	5.913	551	2,25	0,012 ^a
							0,025 ^b

a – luftgesättigt; *b* - stickstoffgesättigt

3.6 Zweikernige $M^x-F_n-M^x$ Ruthenium(II)-Komplexe

Die metallfreien Brückenliganden $bpy^x-F_n-bpy^x$ ($n = 1, 3, 5$) können durch die enthaltenen 2,2'-Bipyridineinheiten ebenfalls als Chelatliganden für diverse Übergangsmetalle fungieren. Die Synthese und Charakterisierung von dinuklearen *Bis*-[*tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)]-Komplexen vom Typ $M^x-F_n-M^x$ ($n = 1, 3, 5$) wird in den folgenden Abschnitten beschrieben. Hierbei steht x für die Verknüpfungposition der *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)-Komplexe M mit den Oligofluorenen F_n , d. h. $x = 5$ bei linearer und $x = 4$ bei angularer Verknüpfung. Die Oligofluoren-Bausteine F_n fungieren als konjugierte, starre Spacer zwischen den Metallzentren.

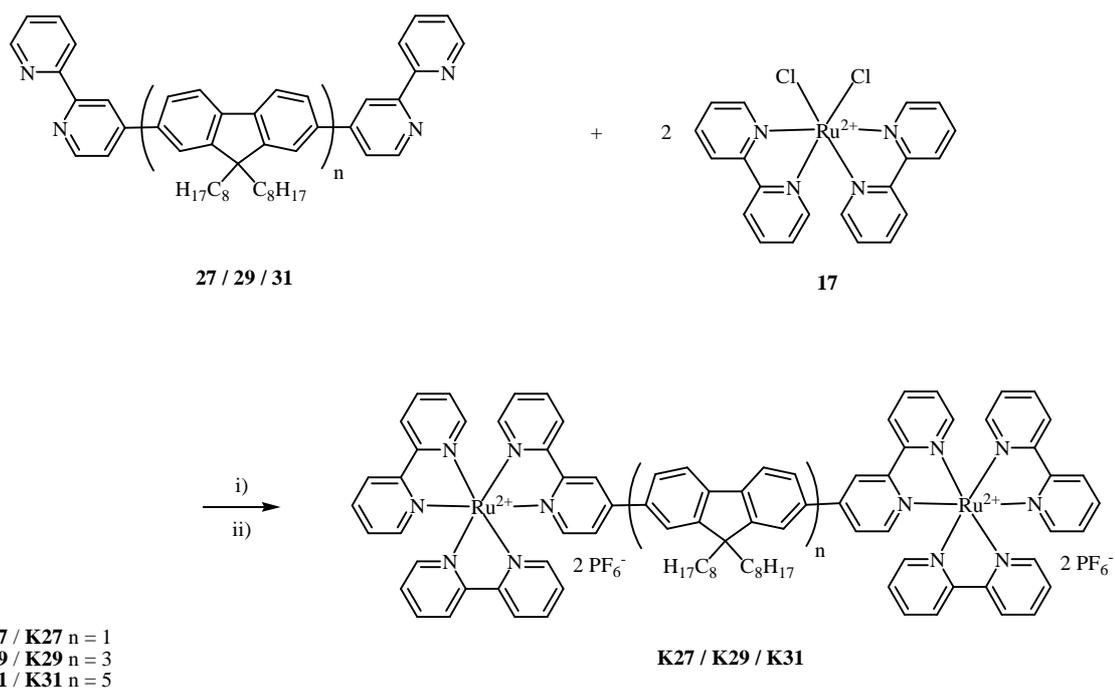
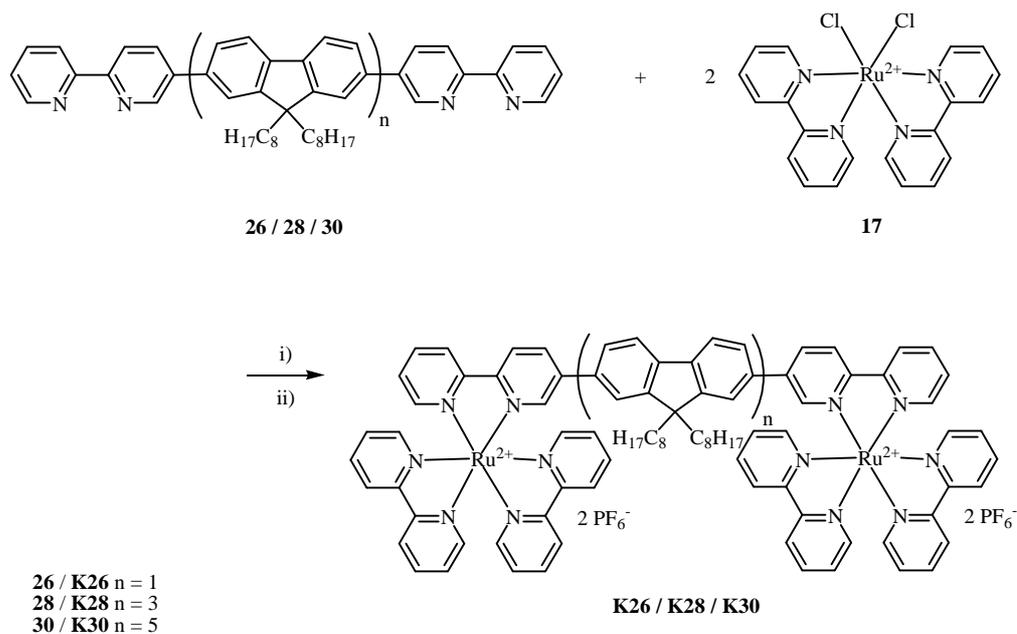
3.6.1 Synthese der zweikernigen $M^x-F_n-M^x$ Ruthenium(II)-Komplexe

Die Liganden $bpy^x-F_n-bpy^x$ (**26 – 31**) können durch die Umsetzung mit dem Komplex-Precursor $Ru(bpy)_2Cl_2 \cdot 0,5 H_2O$ (**17**) in die Ruthenium(II)-Komplexe $M^x-F_n-M^x$ (**K26 – K31**) überführt werden.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Brückenliganden in Ethanol/Wasser muss – ebenso wie bei der Synthese der einkernigen Ruthenium(II)-Komplexe – zusätzlich Chloroform zugegeben werden, um einen merklichen Umsatz zu erzielen.

26, 27, 28, 29, 30 bzw. **31** (1 Äquivalent) und $Ru(bpy)_2Cl_2 \cdot 0,5 H_2O$ (**17**) (2 Äquivalente) werden in einer Mischung aus Ethanol/Wasser/Chloroform 2/1/1 48 – 96 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die tiefroten Lösungen werden zur Trockne eingengt, mit Wasser und einigen Tropfen Aceton versetzt und filtriert. Diese Lösung wird in einen Überschuss einer wässrigen Ammoniumhexafluorophosphatlösung getropft und somit die Komplexe ausgefällt. Die zweimalige Umkristallisation aus Ethanol/Wasser/Aceton und ein erneutes Ausfällen in Diethylether ergibt die reinen Komplexverbindungen **K26, K27, K28, K29, K30** und **K31** als orange bis rote amorphe Feststoffe (**Schema 3.20**).

Die Strukturen der zweikernigen Metallkomplexe sind durch 1H - und ^{13}C -NMR- sowie UV/Vis-Spektren belegt, die Elementaranalysen bestätigen diese Ergebnisse.



i) EtOH, H₂O, CHCl₃, 80 °C, 48 – 96 h; ii) aq. NH₄PF₆; **K26**: 73 %; **K27**: 65 %; **K28**: 60 %; **K29**: 74 %;
K30: 57 %; **K31**: 41 %

Schema 3.20 Synthese der Ruthenium(II)-Komplexe **K26** – **K31**

Die zweikernigen Komplexe sind in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril, DMF und DMSO löslich. Sie zeigen in Lösung eine rote Fluoreszenz. Die amorphen Verbindungen besitzen keine Schmelzpunkte und zersetzen sich oberhalb

300 °C. Die Ausbeuten und die Werte der Elementaranalyse sind in **Tabelle 3.11** aufgeführt.

Tabelle 3.11 Ausbeuten und Elementaranalysen der Komplexe **K26 – K31**

(Angaben in %)

Nr.	Struktur	Ausbeute		C	H	N
K26	M ⁵ -F-M ⁵	73	<i>berechnet</i>	50,77	4,12	7,98
			<i>gefunden</i>	50,69	4,30	7,88
K27	M ⁴ -F-M ⁴	65	<i>berechnet</i>	50,77	4,12	7,98
			<i>gefunden</i>	50,30	4,07	7,71
K28	M ⁵ -F ₃ -M ⁵	60	<i>berechnet</i>	61,24	5,80	5,83
			<i>gefunden</i>	60,83	5,94	5,78
K29	M ⁴ -F ₃ -M ⁴	74	<i>berechnet</i>	61,24	5,80	5,83
			<i>gefunden</i>	60,79	5,89	5,73
K30	M ⁵ -F ₅ -M ⁵	57	<i>berechnet</i>	67,27	6,77	4,59
			<i>gefunden</i>	67,55	6,50	4,33
K31	M ⁴ -F ₅ -M ⁴	41	<i>berechnet</i>	67,27	6,77	4,59
			<i>gefunden</i>	67,08	6,94	4,54

Die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen in den ¹H-NMR-Spektren sind wiederum nicht eindeutig zuzuordnen. Dies wird durch das Auftreten diastereomerer Metallkomplexe und die Vielzahl verschiedener 2,2'-Bipyridinprotonen verursacht. Das Verknüpfungsmuster der *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)-Komplexe mit den Fluoreneinheiten (linear bzw. angular) ist durch Vergleich mit den metallfreien Analoga erkennbar.

Die Signale der Alkylketten sind eindeutig zuzuordnen, ihre Verschiebung ist vergleichbar mit den metallfreien Verbindungen. Die Integration gibt das Verhältnis der aliphatischen und aromatischen Protonen wieder und stimmt mit der Anzahl der Alkylketten (2, 6 und 10) und der Fluoreneinheiten (1, 3 und 5) überein.

Die ¹H-NMR-Spektren der linearen (**K26**, **K28** und **K30**) und angularen (**K27**, **K29** und **K31**) zweikernigen Komplexe sind in den **Abbildungen 3.18** und **3.19** dargestellt.

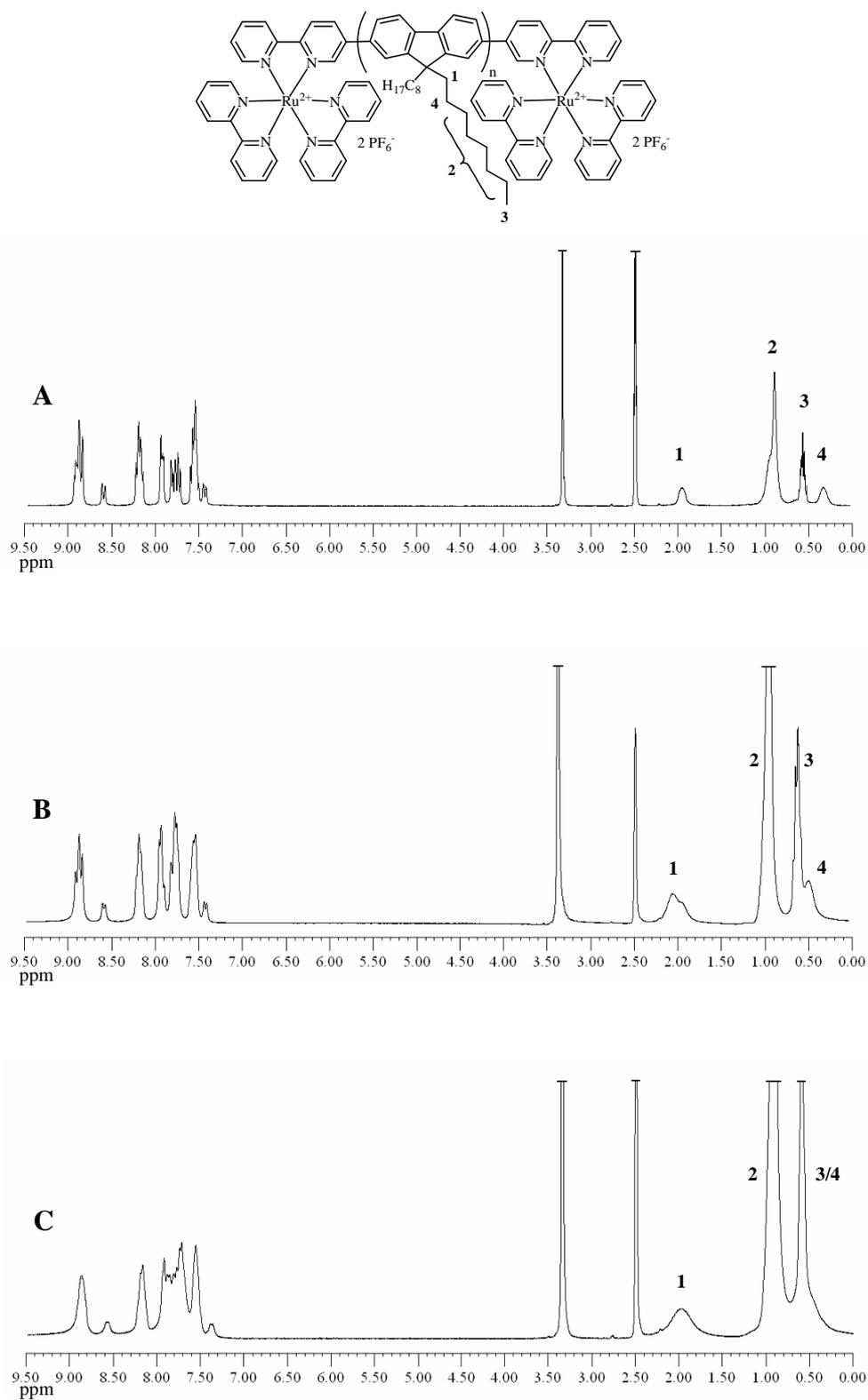


Abbildung 3.18 1H -NMR-Spektren von $M^5-F_n-M^5$ (A: **K26** ($n = 1$); B: **K28** ($n = 3$); C: **K30** ($n = 5$)) in $DMSO-D_6$ (250 MHz)

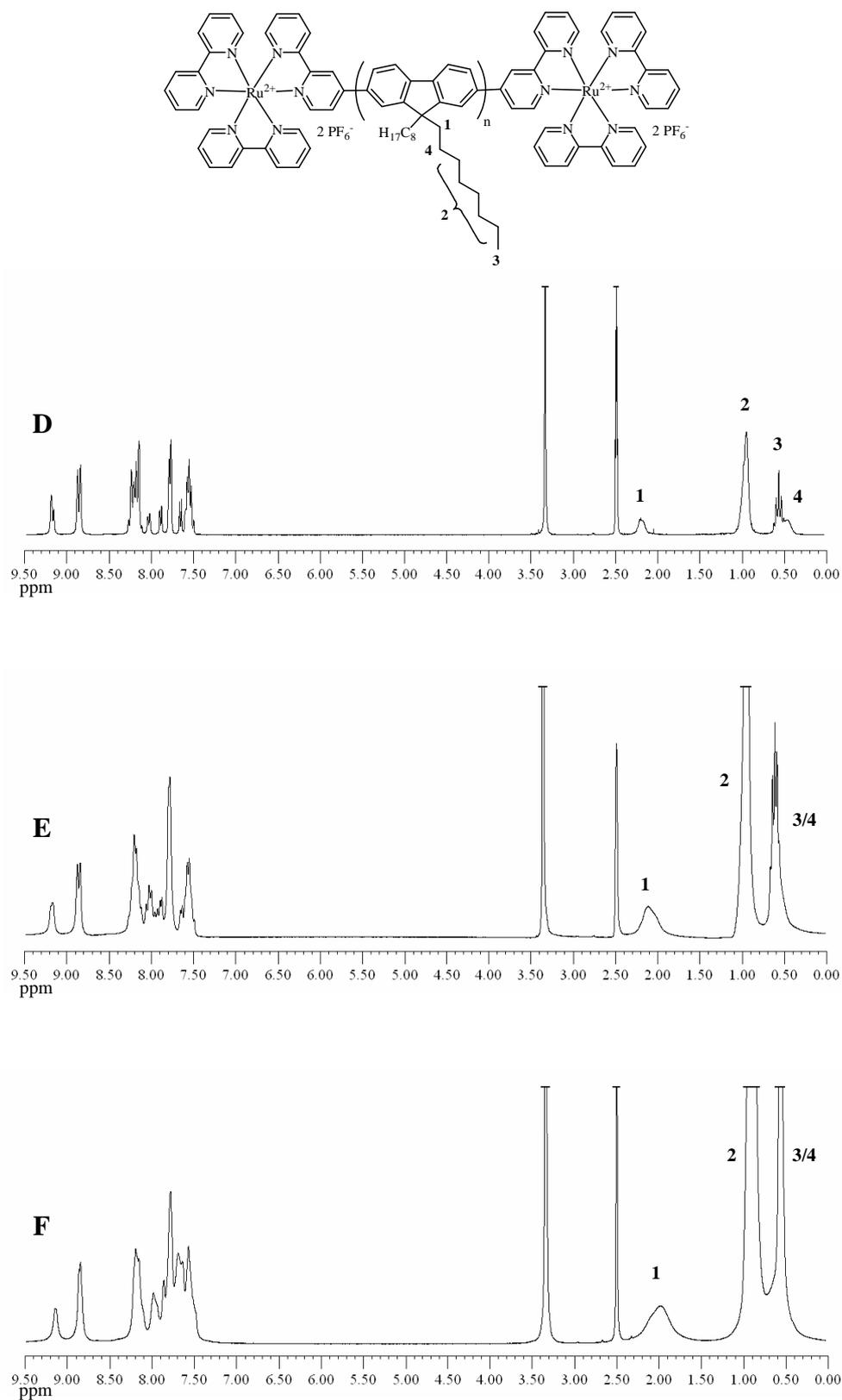


Abbildung 3.19 ¹H-NMR-Spektren von $\text{M}^4\text{-F}_n\text{-M}^4$ (D: K27 (n = 1); E: K29 (n = 3); F: K31 (n = 5)) in DMSO-D₆ (250 MHz)

Eine eindeutige und vollständige Zuordnung der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale in den ^{13}C -NMR-Spektren ist nicht möglich. Die diastomeren Metallkomplexe verursachen teilweise aufgespaltene bzw. überlagerte Signale.

Die Massenspektren der zweikernigen Komplexe (ESI in Methanol) zeigen die für Ruthenium(II)-Komplexe charakteristischen Peaks $[\text{M} - (\text{PF}_6)]^+$, $[\text{M} - 2 (\text{PF}_6)]^+$ und $[\text{M} - 2 (\text{PF}_6)]^{2+}$ und bestätigen somit die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie und Elementaranalysen. Die Isotopenmuster stimmen gut mit den berechneten Werten überein. **Abbildung 3.20** zeigt den $[\text{M} - (\text{PF}_6)]^+$ Peak und die dazugehörigen berechneten Werte für **K29**; der $[\text{M} - 2 (\text{PF}_6)]^{2+}$ Peak und die berechneten Werte für **K30** sind in **Abbildung 3.21** dargestellt. Hier ergibt die Detektion der Massen pro Ladung die Hälfte der berechneten Masse.

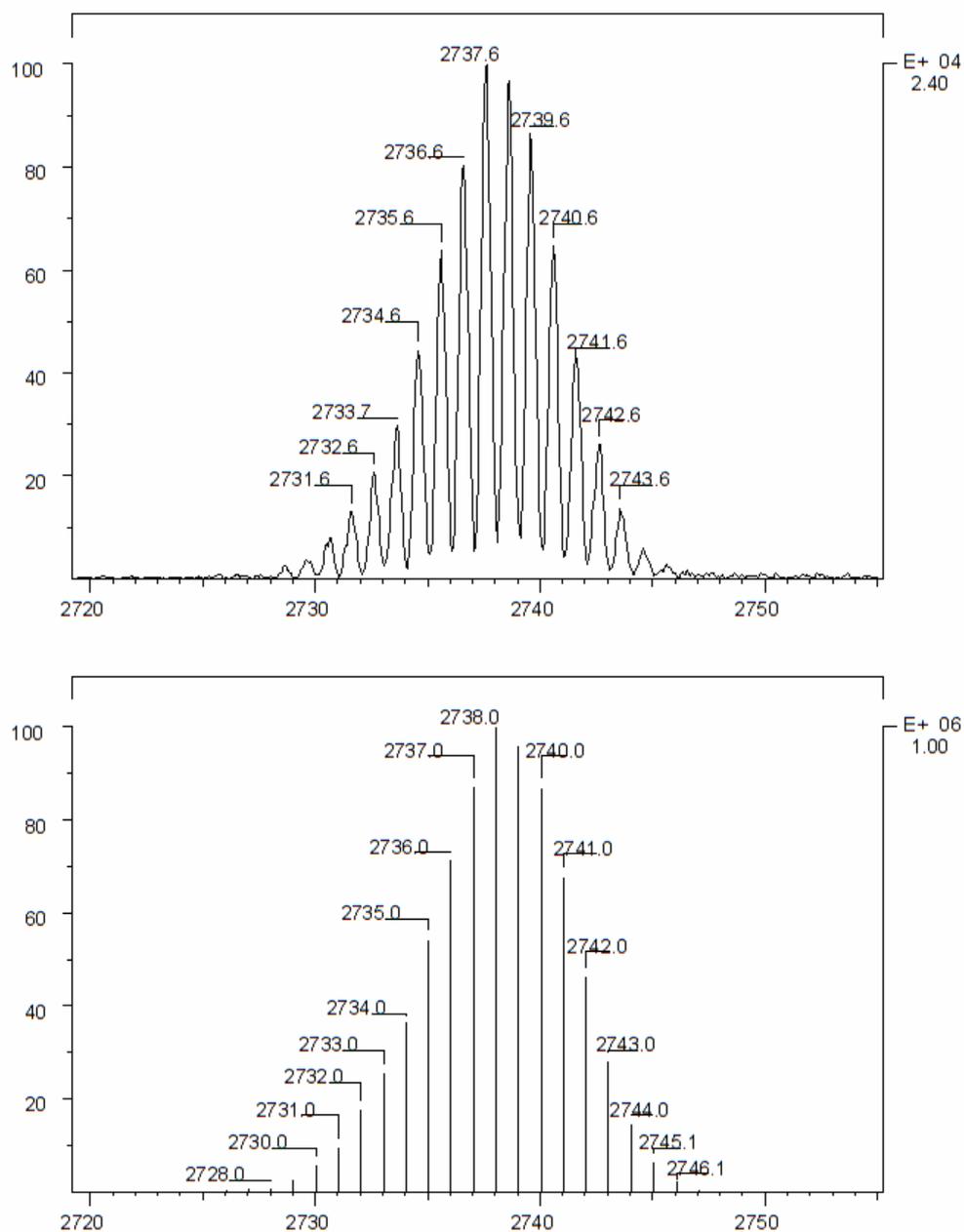


Abbildung 3.20 Massenspektrum von **K29** (ESI in Methanol), $[M - (PF_6)]^+$ (oben) und die berechneten Werte (unten)

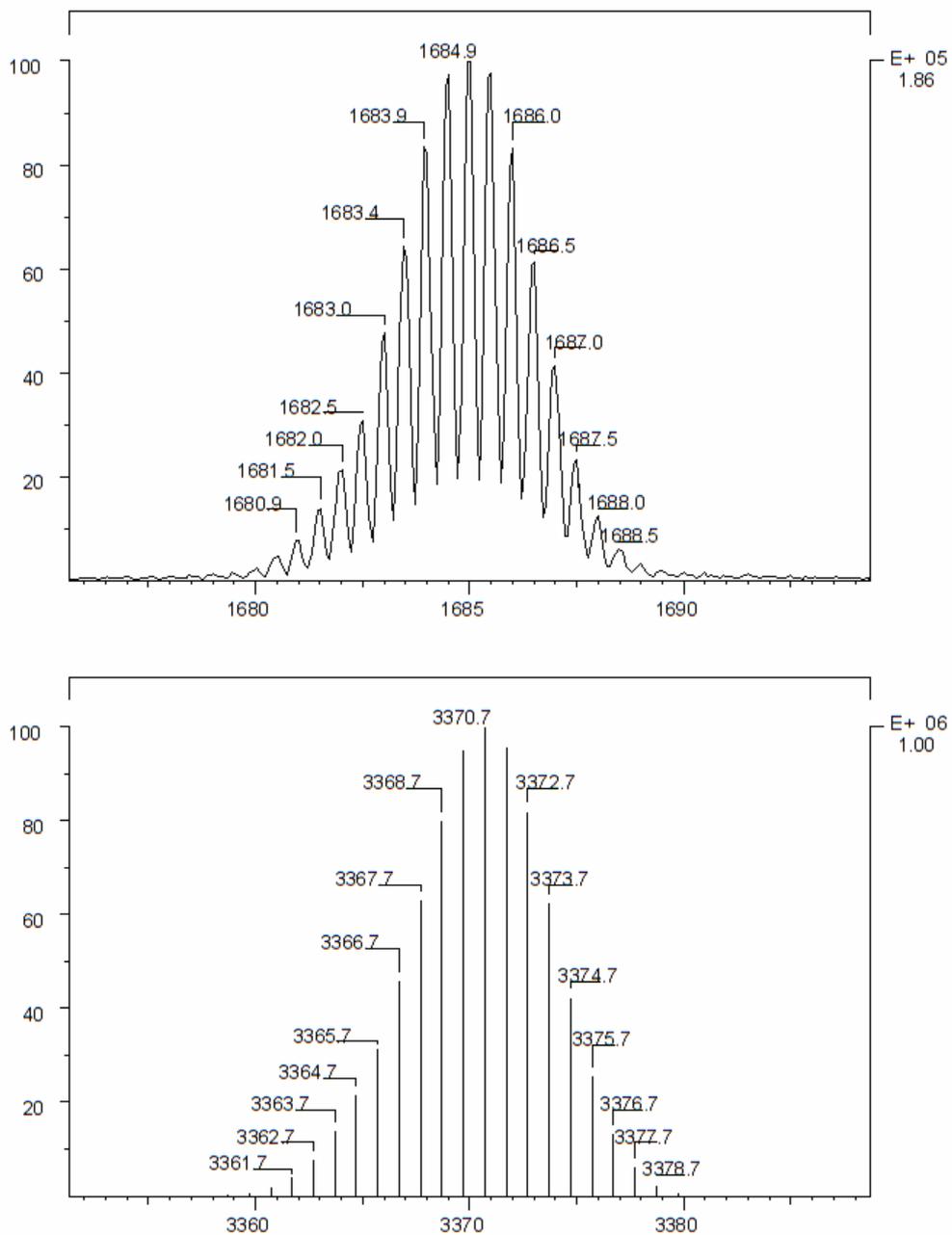


Abbildung 3.21 Massenspektrum von **K30** (ESI in Methanol), $[M - 2(PF_6)]^{2+}$ (oben) und die berechneten Werte (unten)

3.6.2 Optische Eigenschaften der zweikernigen $M^x-F_n-M^x$ Ruthenium(II)-Komplexe

Die photophysikalische Charakterisierung der zweikernigen Komplexe erfolgte durch UV/Vis- und Lumineszenzspektroskopie. Die Absorptionsspektren von **K26** bis **K31** sind in **Abbildung 3.22** dargestellt, die zugehörigen spektroskopischen Daten können aus **Tabelle 3.12** entnommen werden.

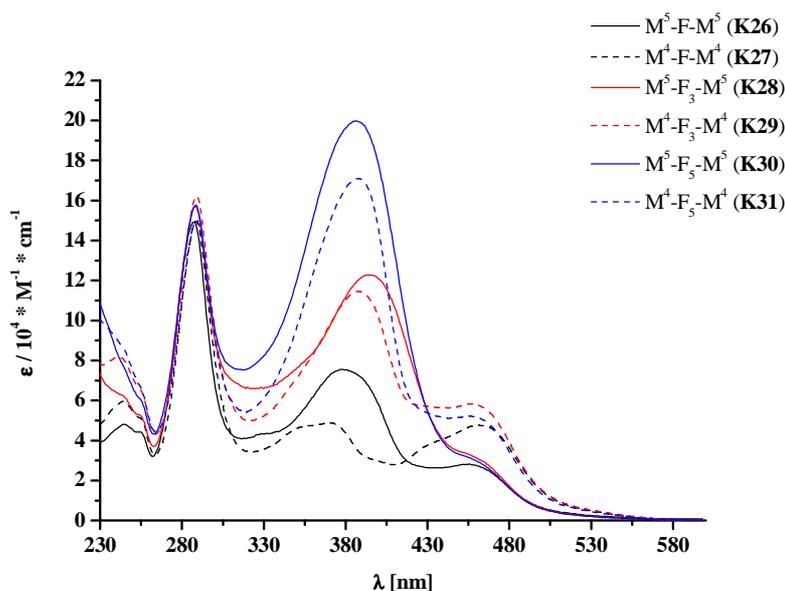


Abbildung 3.22 Absorptionsspektren der Komplexe **K26** – **K31** in Acetonitril

Tabelle 3.12 UV/Vis-spektroskopische Daten der Komplexe **K26** – **K31**
(10^{-5} M in Acetonitril)

Nr.	Struktur	λ_{\max} [nm]	$\lambda_{0,1 \max}$ [nm]	ϵ [$l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	E_g^{opt} [eV]
K26	M^5-F-M^5	456	526	28.200	2,36
K27	M^4-F-M^4	462	531	47.600	2,33
K28	$M^5-F_3-M^5$	-*	-*	ca. 30.000*	-*
K29	$M^4-F_3-M^4$	456	526	58.300	2,36
K30	$M^5-F_5-M^5$	-*	-*	ca. 30.000*	-*
K31	$M^4-F_5-M^4$	457	525	52.200	2,36

* λ_{\max} nur als Schulter um 455 nm erkennbar

Alle zweikernigen Komplexe zeigen im UV-Bereich um 290 nm den π - π^* -Übergang der komplexierten 2,2'-Bipyridine^[78,182-184]. Die Lage und Intensität dieses LC-Übergangs ist unabhängig von der Anzahl der enthaltenen Fluoreneinheiten. Das zweite deutliche Maximum zwischen 370 nm und 400 nm wird durch den π - π^* -Übergang der Oligofluoren-Spacer hervorgerufen. Dessen Intensität steigt mit zunehmender Fluorenanzahl an. Der längstwellige Übergang um 455 nm kann dem MLCT-Übergang der Ruthenium(II)-Komplexe zugeordnet werden. An diesem Metal to Ligand Charge Transfer sind sowohl die 2,2'-Bipyridine des Brückenliganden als auch die 2,2'-Bipyridin-Co-Liganden beteiligt^[82].

Mit steigender Anzahl der Fluoreneinheiten wird der MLCT-Übergang zunehmend vom immer intensiveren π - π^* -Übergang des Brückenliganden überlagert. So zeigen die Spektren die MLCT-Absorption immer weniger als isolierte Bande, wobei dies bei den linearen Komplexen **K26**, **K28** und **K30** stärker ausgeprägt ist. **K28** und **K30** zeigen diese MLCT-Absorption lediglich als Schulter um 455 nm. Im Vergleich mit den einkernigen Komplexen sind die Extinktionskoeffizienten ϵ des Absorptionsmaximums im Falle der zweikernigen Komplexe etwa doppelt so groß. Die angularen Verbindungen zeigen wiederum höhere Extinktionskoeffizienten ϵ als die linearen Komplexe.

Das Verknüpfungsmuster der *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)-Komplexe mit den Fluoreneinheiten (linear bzw. angular) zeigt sich wie bei den einkernigen Komplexen sowohl im Bereich der π - π^* Absorption, als auch im längstwelligen MLCT-Übergang. Einerseits zeigen die linearen Komplexe **K26**, **K28** und **K30** im Vergleich zu den angularen Komplexen einen π - π^* -Übergang bei geringfügig höheren Wellenlängen, andererseits ist deren MLCT-Übergang gegenüber den angularen Verbindungen **K27**, **K29** und **K31** um einige nm hypsochrom verschoben. Ursache für beide Beobachtungen ist das unterschiedliche Ausmaß der Konjugation in den Komplexen. Die lineare Struktur von **K26**, **K28** und **K30** ermöglicht eine bessere Konjugation innerhalb der Brückenliganden, was in einer längerwelligen π - π^* -Absorption resultiert. Die angular Struktur von **K27**, **K29** und **K31** jedoch ermöglicht eine bessere Einbeziehung des Rutheniums und dessen 2,2'-Bipyridin-Co-Liganden in die Konjugation, was eine leichte bathochrome Verschiebung der MLCT-Übergänge zur Folge hat^[185].

Der Vergleich zwischen den in dieser Arbeit beschriebenen einkernigen (**Abschnitt 3.5.2**) und den zweikernigen Komplexen zeigt keine signifikante Rotverschiebung des

Absorptionsmaximums. Daher kann die elektronische Interaktion der zwei terminalen Ruthenium(II)-Ionen als sehr schwach angesehen werden^[82].

Vergleichbare angulare, dinukleare Ruthenium(II)-Komplexe mit Oligophenylene-Spacern Ph_n verschiedener Länge zeigen ebenso keine signifikanten Unterschiede in den vom Metall und von den 2,2'-Bipyridin-Liganden verursachten LC- und MLCT-Übergängen. Für diese von *Welter et al.*^[82] untersuchten Komplexe vom Typ $\text{M}^4\text{-Ph}_n\text{-M}^4$ ($n = 2 - 5$) findet man die LC-Übergänge der 2,2'-Bipyridine um 290 nm, die Absorptionsmaxima liegen um 455 nm. Die $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge der Oligophenylene-Spacer (320 nm – 350 nm) jedoch sind deutlich kürzerwellig als die in dieser Arbeit untersuchten Oligofluoren-Spacer vergleichbarer Länge. Ursache hierfür ist die erhöhte Planarität einer Fluoreneinheit gegenüber zwei Phenyleneinheiten. Daraus folgt eine bessere Konjugation innerhalb der fluorenhaltigen Brückenliganden und somit eine längerwellige $\pi\text{-}\pi^*$ -Absorption.

Die lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen der Komplexe **K26** – **K31** wurden in luft- und stickstoffgesättigten Acetonitrillösungen bei Raumtemperatur (298 K) durchgeführt. **Abbildung 3.23** stellt die Anregungs- und Emissionsspektren der Verbindungen dar, sie werden durch die Lumineszenz der Ruthenium(II)-Komplexe bestimmt.

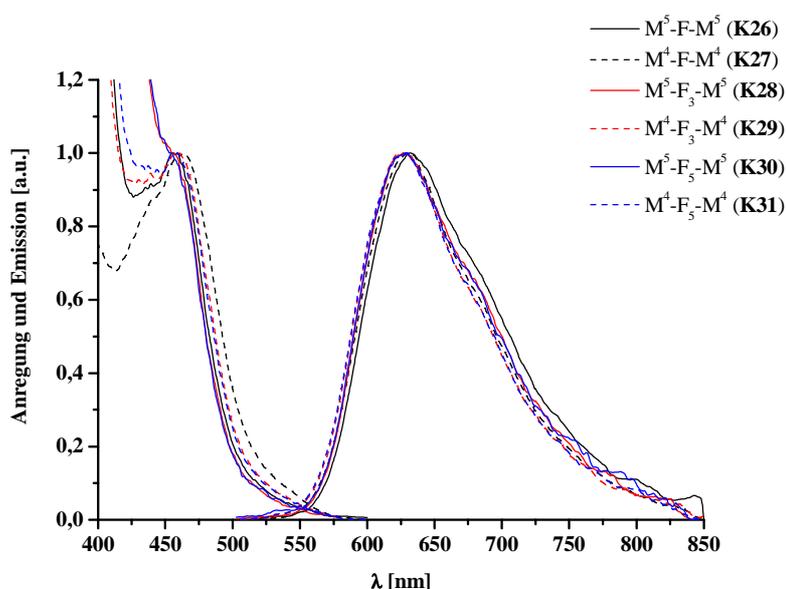


Abbildung 3.23 Normierte Anregungs- und Emissionsspektren der Komplexe **K26** – **K31** in Acetonitril (luftgesättigt)

Die zugehörigen Photolumineszenzdaten können aus **Tabelle 3.13** entnommen werden. Die Anregung im jeweiligen Absorptionsmaximum (MLCT) führt zu einer Lumineszenz mit einem Maximum um 630 nm. Die Anregungsspektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Absorptionsspektren.

Tabelle 3.13 Photolumineszenzdaten der Komplexe **K26** – **K31** in Acetonitril

Nr.	Struktur	$\lambda_{\max,exc}$ [nm] ^a	$\lambda_{\max,em}$ [nm] ^a	Stokessche Verschiebung [cm ⁻¹] ^a	λ_{0-0} -Übergang [nm] ^a	E_g^{0-0} [eV] ^a	Φ_f
K26	M ⁵ -F-M ⁵	456	632	6.107	554	2,24	0,002 ^a
							- ^b
K27	M ⁴ -F-M ⁴	459	630	5.913	555	2,23	0,002 ^a
							- ^b
K28	M ⁵ -F ₃ -M ⁵	-*	629	-*	551	2,25	0,013 ^a
							0,026 ^b
K29	M ⁴ -F ₃ -M ⁴	460	627	5.790	551	2,25	0,013 ^a
							0,021 ^b
K30	M ⁵ -F ₅ -M ⁵	-*	631	-*	552	2,25	0,012 ^a
							0,023 ^b
K31	M ⁴ -F ₅ -M ⁴	459	629	5.888	550	2,25	0,014 ^a
							0,023 ^b

a – luftgesättigt; *b* – stickstoffgesättigt; * $\lambda_{\max,exc}$ nur als Schulter um 455 nm erkennbar

Aus **Abbildung 3.23** ist ersichtlich, dass die Anregungsspektren im MLCT-Bereich sowie die Emissionsspektren der zweikernigen Komplexe nahezu identisch sind. Die Absorptions- und Emissionsmaxima der stickstoffgesättigten Lösungen weichen nicht signifikant von denen der luftgesättigten Lösungen ab und sind daher nicht aufgeführt. Die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f betragen ca. 1 % und sind bei den stickstoffgesättigten Lösungen etwa doppelt so groß. Die relativ lange Lebenszeit des angeregten Zustandes – sie liegt im hohen ns-Bereich^[82] – ermöglicht eine teilweise, diffusionskontrollierte Lumineszenzlöschung durch den anwesenden Sauerstoff. Dabei wird wahrscheinlich durch eine Energieübertragung aus dem angeregten Triplettzustand des Rutheniums Singulett-sauerstoff gebildet^[186].

Der Vergleich des Emissionsverhaltens der zweikernigen Komplexe mit dem der einkernigen Komplexe zeigt weder in der Lage der Emissionsmaxima noch in der Größenordnung der Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f signifikante Unterschiede. Der Einbau des zweiten Rutheniumkernes hat keinen merklichen Einfluss auf das optische Verhalten des ersten Kernes, was wiederum auf eine sehr geringe elektronische Interaktion der beiden Rutheniumkerne schließen lässt.

Die lumineszenzspektroskopischen Daten aller in dieser Arbeit beschriebenen ein- und zweikernigen Ruthenium(II)-Komplexe weichen zudem nur unwesentlich von denen des *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)-Komplexes ab ($\lambda_{\text{max,exc}} = 451 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max,em}} = 616 \text{ nm}$)^[82]. Die Verknüpfung zweier *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)-Komplexe über konjugierte Oligofluorene unterschiedlicher Länge hat somit nur einen geringen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Stammkomplexes.

3.7 Elektrochemische Untersuchungen der Ruthenium(II)-Komplexe

Das elektrochemische Verhalten der einkernigen M^x-F_m-TMS und zweikernigen $M^x-F_n-M^x$ Ruthenium(II)-Komplexe ist in Acetonitrillösungen durch Cyclovoltammetrie (CV) und Square-Wave-Voltammetrie (SW) untersucht worden.

Die Ergebnisse der anodischen Oxidation und kathodischen Reduktion (SW) sind in **Tabelle 3.14** aufgeführt. Die Messungen erfolgten gegen eine Ag/AgCl-Elektrode. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Ergebnisse anschließend in Bezug auf eine SCE-Elektrode (saturated calomel electrode) mit Ferrocen als Standard umgerechnet, wobei für Ferrocen ein Potential von 420 mV (SCE)^[187,188] angenommen wurde. Die Differenzen (SCE-Ag/AgCl) der ermittelten und umgerechneten Oxidations- und Reduktionspotentiale ergeben sich aus den unterschiedlichen Messwerten des internen Standards Ferrocen.

Tabelle 3.14 Oxidations- und Reduktionspotentiale (SW) der untersuchten Komplexe gegenüber Ag/AgCl und SCE

Nr.	Struktur	E^{Ox} [V] Ag/AgCl	E^{Ox} [V] SCE	E^{Red} [V] Ag/AgCl	E^{Red} [V] SCE	E_g^{SW} [eV]
K18	$M^5-F-TMS$	1,49	1,20	-0,86	-1,15	2,35
K19	$M^4-F-TMS$	1,47	1,18	-0,95	-1,24	2,42
K22	M^5-F_2-TMS	1,59	1,30	-0,89	-1,18	2,48
K23	M^4-F_2-TMS	1,48	1,19	-0,90	-1,19	2,38
K26	M^5-F-M^5	1,51	1,22	-0,73	-1,02	2,24
K27	M^4-F-M^4	1,49	1,20	-0,85	-1,14	2,34
K28	$M^5-F_3-M^5$	1,53	1,24	-0,87	-1,16	2,40
K29	$M^4-F_3-M^4$	1,49	1,20	-0,91	-1,20	2,40
K30	$M^5-F_5-M^5$	1,51	1,22	-0,95	-1,24	2,46
K31	$M^4-F_5-M^4$	1,50	1,21	n. b.	n. b.	n. b.

Die CV-Kurven der Oxidation und Reduktion des einkernigen Komplexes **K18** und des zweikernigen Komplexes **K26** sind in **Abbildung 3.24** und **3.25** dargestellt. Im Potentialbereich bis 2,0 V zeigen die CV-Kurven aller Komplexe nur einen reversiblen Ladungstransfer. Dieser kann der Oxidation von Ruthenium(II) zu Ruthenium(III) zugeordnet werden. Die Oxidationspotentiale der untersuchten Komplexe (E^{Ox} (SCE)) sind annähernd identisch mit dem des Stammkomplexes *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)

($E^{\text{Ox}} [\text{Ru}(\text{bpy})_3] \approx 1,28 \text{ V}$)^[78,82,83,88], was wiederum auf eine relativ schwache elektronische Wechselwirkung zwischen den Metallzentren hindeutet.

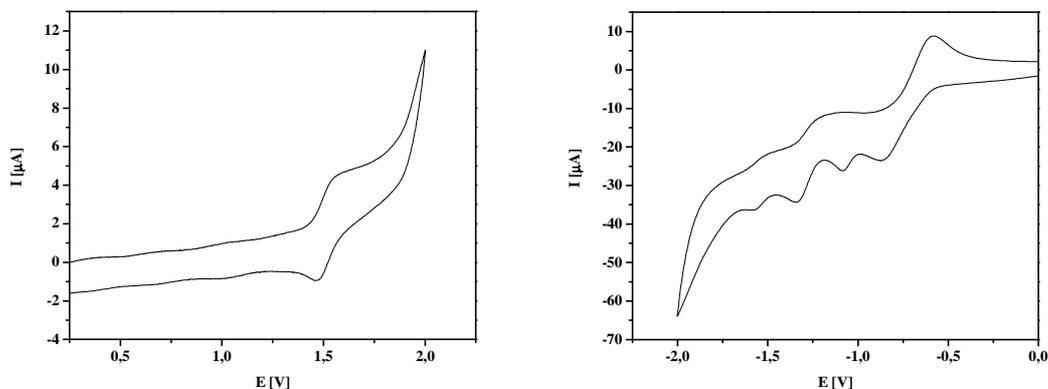


Abbildung 3.24 CV-Kurven von **K18**: Oxidation (links) und Reduktion (rechts)

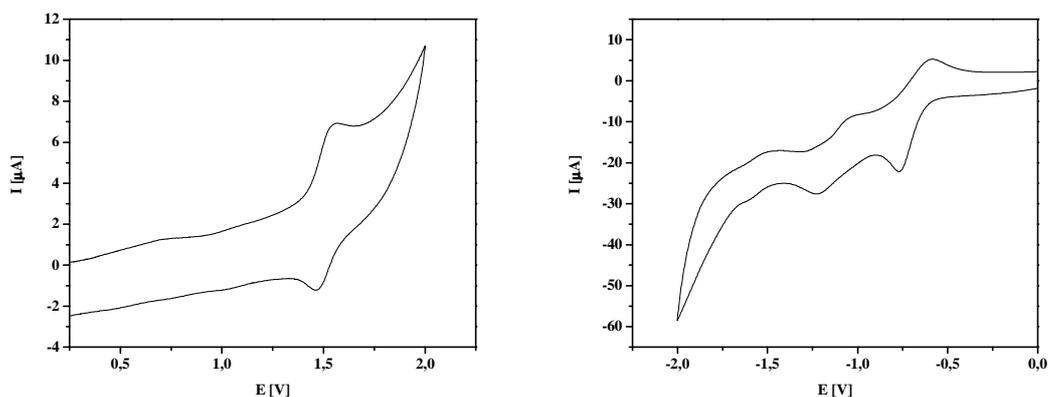


Abbildung 3.25 CV-Kurven von **K26**: Oxidation (links) und Reduktion (rechts)

Die erste reversible Reduktionsstufe ($\approx -0,85 \text{ V}$) wird durch die Reduktion des Ruthenium(II)-Kerns hervorgerufen. Die weiteren reversiblen Reduktionsvorgänge können den Reduktionen der 2,2'-Bipyridin-Liganden zugeordnet werden^[82,83].

Die aus den SW-Messungen berechneten Werte für die Bandlückenenergie E_g^{SW} stimmen gut mit den aus der optischen Spektroskopie ermittelten Werten überein.

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1 Allgemeine Bemerkungen

NMR-Spektroskopie: Die Aufnahme der ^1H - und ^{13}C -Spektren erfolgte an den Spektrometern *AC 250* und *DRX 400* der Firma *Bruker* (^1H : 250 MHz bzw. 400 MHz, ^{13}C : 62 MHz bzw. 100 MHz). Bei der Auswertung werden die Signale wie folgt angegeben: chemische Verschiebung in ppm, in Klammern die Signalform, die Anzahl der Wasserstoffatome und ggf. die Kopplungskonstante in Hz. Eine Zuordnung erfolgte nur, wenn diese zweifelsfrei geschehen konnte. Für die Signalformen wurden die gebräuchlichen Abkürzungen verwendet: Singulett (s), Dublett (d), Dublett vom Dublett (dd), Dublett vom Dublett vom Dublett (ddd), Triplet von Dubletts (td), Triplet (t), Multiplett (m). Die Restprotonen der deuterierten Lösungsmittel dienten als interner Standard. Als Lösungsmittel wurden CDCl_3 und DMSO-D_6 verwendet.

Elementaranalyse: Die C-H-N-S-Analysen erfolgten mit einem *LECO CHNS-932* Gerät. Bei der Messung der Ruthenium-Komplexe wurde zusätzlicher Sauerstoff dosiert. Die Halogengehalte wurden durch eine potentiometrische Titration nach *Schöninger* mit Silbernitrat bestimmt. Die berechneten und gefundenen Werte sind in Prozent, die Molmassen in g/mol angegeben.

Schmelzpunkte: Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte an der Schmelzpunktapparatur *Melting-Point B-540* der Firma *Büchi*.

UV/Vis-Spektroskopie: Die Messung der UV/Vis-Spektren erfolgte am Spektrometer *Lambda 19* der Firma *Perkin-Elmer*. Die Wellenlängen der Maxima sind in nm, die molaren Absorptionskoeffizienten ϵ sind in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ angegeben. Als Lösungsmittel wurden Chloroform und Acetonitril (HPLC-Reinheit, Firma *Baker*) verwendet.

Lumineszenzspektroskopie: Zur Aufnahme der Lumineszenzspektren wurde das Spektrometer *LS 50* der Firma *Perkin-Elmer* verwendet. Als Lösungsmittel dienten Chloroform und Acetonitril. Die Lumineszenzquantenausbeuten wurden nach *Demas* und *Crosby*^[189] berechnet.

Massenspektrometrie (MS): Die Analysen wurden mit einem *AMD 402 Intectra Instrument* durch **Direkte Chemische Ionisation** mit Wasser (**DCI** mit H₂O); mit einem *Finnigan MAT, MAT 95 XL Instrument* durch **Elektronen Spray Ionisierung** in Methanol bzw. Nitroethan (**ESI** in MeOH bzw. EtNO₂), oder durch **Fast Atom Bombardment** in 3-Nitrobenzylalkohol (**FAB** in nba) sowie mit einem *Fisons Trio 2000* durch **Elektronen Stoß Ionisierung (EI)** durchgeführt.

Gelpermeationschromatographie (GPC): Die GPC-Messungen wurden mit einer Gerätekombination der Firma *Jasco* durchgeführt. Diese besteht aus einer Pumpe 980, einem UV-Detektor 975 (Messwellenlänge 254 nm), einem IR-Refraktometer 930 und ein drei Säulen der Firma *PSS Mainz*. Deren stationäre Phasen bieten drei unterschiedliche Porengrößen (10³ Å, 10⁴ Å, 10⁶ Å). Tetrahydrofuran (THF) wurde als mobile Phase mit einer Flussrate von 1 ml/min verwendet. Polystyrenstandards verschiedener Molmassen dienten zur Kalibration. Die durch GPC bestimmten Molmassen sind im Zahlenmittel (\bar{M}_n) und im Gewichtsmittel (\bar{M}_w) angegeben. Die Uneinheitlichkeit (D) ist definiert als:

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}.$$

Differential Scanning Calorimetry (DSC): Die Glasübergangstemperaturen T_g sind mit der DSC-Messung an einem *Perkin-Elmer-DSC 2C* ermittelt worden.

Square-Wave-Voltammetrie (SW) und Cyclovoltammetrie (CV): Die elektrochemischen Untersuchungen erfolgten mit einer selbst entwickelten, computergesteuerten Messanordnung, basierend auf einem *DAP-3200 data aquisition board (DATALOG Systems)* und einem *Autolab PG Stat 20 (Metrohm)*. Die Voltammogramme wurden in 3 mM Argon entgasten Lösungen unter Zusatz von 0,25 M Bu₄NPF₆ als Leitsalz vermessen. Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode, als Referenzelektrode eine Ag/AgCl/Acetonitril Elektrode. Ferrocen (Fc) in Acetonitril wurde als Standard verwendet. Für ein besseres Verständnis wurden alle Potentiale für eine SCE (saturated calomel electrode) (Ferrocen, $E_{1/2} = 420$ mV (SCE) für Fc/Fc⁺) umgerechnet^[187,188].

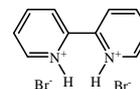
Lösungsmittel: Alle als „getrocknet“ gekennzeichneten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach üblichen Methoden getrocknet^[190] und unter Argon destilliert. Falls nicht anders gekennzeichnet, wurden alle anderen Lösungsmittel in Synthesequalität eingesetzt.

Chemikalien: Alle Ausgangsreagenzien wurden von den Firmen *Merck*, *Fluka*, *Acros*, *Aldrich* oder *Lancaster* bezogen, sofern sie nicht in der hauseigenen Chemikalienausgabe vorhanden waren.

4.2 Synthese der Ausgangsverbindungen

2,2'-Bipyridin-di-hydrobromid^[166] (2)

In eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (50 g, 0,32 mol) in 300 ml getrocknetem Methanol wird 60 min Bromwasserstoff (Gas) eingeleitet. Der erhaltene Feststoff wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

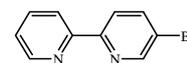


Ausbeute: 97,2 g (95,5 %) hellgelber Feststoff.

C₁₀H₁₀N₂Br₂	ber.:	C 37,77	H 3,17	N 8,81	Br 50,25
(318,01)	gef.:	C 37,76	H 3,10	N 8,73	Br 40,49

5-Brom-2,2'-bipyridin^[166] (4)

2,2'-Bipyridin-di-hydrobromid (2) (18 g, 57 mmol) und Brom (18 g, 113 mmol) werden in einem Becherglas miteinander verrührt und gemörsert.



Die Mischung wird in einem Autoklaven vier Tage bei 187 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff mit wässriger Natriumsulfitlösung versetzt und mit 20 %iger wässriger Natronlauge ein pH-Wert von 9-10 eingestellt. Die Lösung wird mit 1,5 l Methylenchlorid vollständig extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird auf ca. 250 ml eingengt, der Feststoff abfiltriert, anschließend auf 50-70 ml eingengt und nochmals abfiltriert. Der dabei entstandene Feststoff besteht zum größten Teil aus 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin (3) und wird mit Methylenchlorid über Kieselgel chromatographiert. Die verbleibende Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingengt und bei 90 °C und 1 mbar sublimiert. Die säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, *n*-Hexan/Essigester 3/1) ergibt das monobromierte Produkt.

Ausbeute: 5,1 g (38 %) farbloses Pulver.

Schmelzpunkt: 72-73 °C (Literatur^[166]: 74-75 °C)

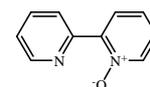
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.32 (1H, ddd, ³J = 7,5 Hz, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, H5'), 7.81 (1H, td, ³J = 7,8 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, H4'), 7.93 (1H, dd, ³J = 8,5 Hz, ⁴J = 2,4 Hz, H4), 8.32 (1H, d, ³J = 8,5 Hz, H3), 8.37 (1H, d, ³J = 8,0 Hz, H3'), 8.67 (1H, d, ³J = 4,8 Hz, H6'), 8.72 (1H, d, ⁴J = 2,0 Hz, H6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62MHz, CDCl_3): $\delta = 120.98, 121.13, 122.34, 123.98, 137.03, 139.47, 149.18, 150.18, 154.56, 155.13.$

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrN}_2$	ber.:	C 51,09	H 3,00	N 11,92	Br 33,99
(235,08)	gef.:	C 51,11	H 2,99	N 11,79	Br 34,00

2,2'-Bipyridin-N-oxid^[167,168] (**5**)

2,2'-Bipyridin (23,2 g, 148,5 mmol) und *m*-Chlorperbenzoesäure (70 %ig, 36,6 g, 148,5 mmol) werden in 250 ml Chloroform für 24 Stunden bei 40 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dreimal mit 5 %iger Natriumcarbonatlösung extrahiert. Die wässrigen Lösungen werden dreimal mit Chloroform extrahiert und die kombinierten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und unter Vakuum zu einem öligen Rückstand eingeeengt. Das Öl wird anschließend über eine Kieselgelsäule chromatographiert (Methanol/Essigester 1/4, $R_f = 0,47$). Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 17,25 g (67,4 %) heller Feststoff.

Schmelzpunkt: 54 °C (Literatur^[168]: 54 °C)

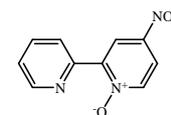
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.27 - 7.39$ (3H, m, H4, H5, H5'), 7.82 (1H, td, $^3J = 7,8$ Hz, $^4J = 1,8$ Hz, H4'), 8.17 (1H, dd, $^3J = 7,9$ Hz, $^4J = 2,1$ Hz, H3'), 8.30 (1H, d, $^3J = 6,5$ Hz, H3), 8.71 (1H, d, $^3J = 4,0$ Hz, H6), 8.90 (1H, d, $^3J = 8,3$ Hz, H6').

$^{13}\text{C-NMR}$ (62MHz, CDCl_3): $\delta = 124.19, 125.16, 125.43, 125.59, 127.81, 136.17, 140.62, 149.32, 149.58.$

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	ber.:	C 69,76	H 4,68	N 16,27
(172,18)	gef.:	C 69,93	H 4,69	N 16,38

4-Nitro-2,2'-bipyridin-N-oxid^[167] (**6**)

Eine Suspension aus 2,2'-Bipyridin-N-oxid (**5**) (10 g, 58 mmol) in 40 ml konzentrierter Schwefelsäure wird auf -5 °C abgekühlt. 6 ml 65 %ige rauchende Schwefelsäure und anschließend 34 ml rauchende Salpetersäure werden langsam hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird zehn Stunden unter Rückfluss erhitzt, nach dem Abkühlen auf Eis gegossen und mit Natriumhydroxid vorsichtig neutralisiert.



Der leichtgelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und getrocknet.

Ausbeute: 3,76 g (29,8 %) hellgelber Feststoff.

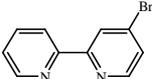
Schmelzpunkt: 178-180 °C (Literatur^[167]: 183-185 °C)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.44 (1H, ddd, ³J = 7,6 Hz, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,1 Hz, H5'), 7.88 (1H, td, ³J = 7,9 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, H4'), 8.07 (1H, dd, ³J = 7,2 Hz, ⁴J = 3,3 Hz, H5), 8.36 (1H, d, ³J = 7,1 Hz, H3'), 8.79 (1H, d, ³J = 4,7 Hz, H6'), 8.91 (1H, d, ³J = 8,1 Hz, H6), 9.17 (1H, d, ⁴J = 3,3 Hz, H3).

¹³C-NMR (62MHz, CDCl₃): δ = 118.82, 122.54, 125.05, 125.29, 136.61, 141.89, 142.44, 147.54, 148.21, 149.77.

C₁₀H₇N₃O₃	ber.:	C 55,30	H 3,24	N 19,34
(217,18)	gef.:	C 55,60	H 3,37	N 19,22

4-Brom-2,2'-bipyridin^[167,168] (**8**)

In 30 ml Eisessig werden 3 g (13,8 mmol) 4-Nitro-2,2'-bipyridin-N-oxid (**6**)  gelöst und 15 ml Acetylbromid zugetropft. Nach kurzer Zeit fällt ein gelber Niederschlag aus. Anschließend werden 15 ml Phosphortribromid zugegeben und der Feststoff durch Erwärmen auf 40 °C vollständig in Lösung gebracht. Die Lösung wird eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, wobei sich erneut ein Niederschlag bildet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die überstehende Lösung abdekantiert und der verbliebene Rückstand in Wasser gelöst. Die saure Lösung wird durch Zugabe von konzentrierter Natriumhydroxidlösung auf pH 9 bis 10 gebracht und dreimal mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Öl zurück, das beim Stehen auskristallisiert. Das Rohprodukt wird durch Sublimation gereinigt.

Ausbeute: 2,7 g (82 %) farbloses Pulver.

Schmelzpunkt: 51 °C (Literatur^[167]: 52 °C)

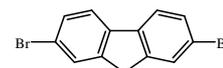
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.31 (1H, ddd, ³J = 7,5 Hz, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, H5'), 7.48 (1H, dd, ³J = 5,3 Hz, ⁴J = 1,9 Hz, H5), 7.83 (1H, td, ³J = 7,8 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, H4'), 8.39 (1H, d, ³J = 8,0 Hz, H3'), 8.48 (1H, d, ³J = 5,2 Hz, H6'), 8.63 (1H, d, ⁴J = 1,6 Hz, H3), 8.65 (1H, d, ³J = 4,4 Hz, H6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62MHz, CDCl_3): $\delta = 121.40, 124.29, 124.55, 126.89, 133.98, 149.17, 149.79, 154.67, 157.27$.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrN}_2$	ber.:	C 51,09	H 3,00	N 11,92	Br 33,99
(235,08)	gef.:	C 51,30	H 2,95	N 12,00	Br 34,38

2,7-Dibromfluoren^[171] (**10**)

Man löst 25 g (150 mmol) Fluoren und 0,358 g (2,25 mmol) Eisen(III)-chlorid in 250 ml getrocknetem Chloroform und kühlt auf $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ab.



Über einen Zeitraum von 30 min werden 16,3 ml (316 mmol) Brom unter Lichtausschluss so zugetropft, dass die Temperatur $5\text{ }^\circ\text{C}$ nicht übersteigt. Nach dreistündigem Rühren wird überschüssiges Brom durch Zugabe einer gesättigten Natriumsulfit-Lösung zersetzt. Die bereits ausgefallene Produktfraktion wird abfiltriert und mit Natriumsulfit-Lösung, Wasser und wenig Chloroform gewaschen. Die wässrige Phase wird dreimal mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfit-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen des Lösungsmittels wird die zweite Produktfraktion erhalten und zusammen mit der ersten Fraktion aus Essigester umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 34 g (70 %) farbloser Feststoff.

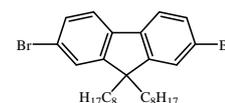
Schmelzpunkt: $165\text{ }^\circ\text{C}$ (Literatur^[171]: $161\text{-}164\text{ }^\circ\text{C}$)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.88$ (s, 2H, H9), 7,53 (dd, $^3J = 8,0\text{ Hz}$, $^4J = 1,8\text{ Hz}$, 2H, H3, H6), 7,51 (d, $^3J = 8,4\text{ Hz}$, 2H, H4, H5), 7,59 (s, 2H, H1, H8).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Br}_2$	ber.:	C 48,19	H 2,49	Br 49,32
(324,01)	gef.:	C 48,15	H 2,40	Br 49,29

2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren^[169,170,172] (**12**)

In 120 ml Natronlauge (50 %, w/w) werden 17,6 g (54 mmol) 2,7-Dibromfluoren (**10**) suspendiert. Nach Zugabe von 1 ml Aliquat 336



wird die Mischung auf $85\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und 46,2 g (239 mmol) *n*-Octylbromid zugetropft, wobei der Feststoff langsam verschwindet. Anschließend wird 14 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit

Diethylether extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird eine Vakuum-Destillation durchgeführt um überschüssiges *n*-Octylbromid (Kp: 70 °C bei $7 \cdot 10^{-2}$ torr) zu entfernen. Der Rückstand wird in warmem *n*-Hexan aufgenommen und über eine Kieselgelsäule eluiert ($R_f = 0,63$). Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 26,8 g (90 %) farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 51 °C (Literatur^[170]: 44-47 °C)

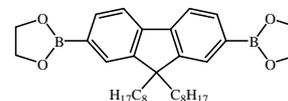
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.59$ (m, 4H, -CH₂- (β)), 0.84 (t, $^3J = 7,0$ Hz, 6H -CH₃), 1.05 – 1.27 (m, 20 H, -CH₂-), 1.91 (m, 4H, -CH₂- (α)), 7.45 (m, 4H, Ar), 7.52 (m, 2H, Ar).

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.04, 22.58, 23.63, 29.13, 29.15, 29.85, 31.75, 40.13, 55.70, 121.10, 121.47, 126.20, 130.15, 139.08, 152.58$.

C₂₉H₄₀Br₂	ber.:	C 63,51	H 7,35	Br 29,14
(548,44)	gef.:	C 63,30	H 7,52	Br 29,42

9,9-Dioctylfluoren-2,7-diethylenyldiborat (**13**)

Eine mit Argon entgaste Lösung von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (**12**) (25 g, 45,6 mmol) in 300 ml trockenem THF



wird mit einem Isopropanol/Trockeneis-Bad auf -75 °C gekühlt und *n*-Butyllithium (2,5 M Lösung in *n*-Hexan, 41 ml, 100 mmol) zugetropft, so dass die Temperatur nicht über -65 °C steigt. Die resultierende Suspension wird bei -75 °C eine Stunde gerührt und Triisopropylborat (31,5 ml, 136 mmol) zügig zugetropft. Nach 30 min wird das Kältebad entfernt. Anschließend wird noch drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionsmischung in eine HCl/Eis-Mischung gegossen. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das resultierende gelbliche Öl wird mit Toluol und etwas Ethylenglykol am Wasserabscheider vier Stunden erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand aus *n*-Hexan unter Zugabe von etwas Magnesiumsulfat umkristallisiert und heiß filtriert, der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 15,9 g (66 %) farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 103 °C

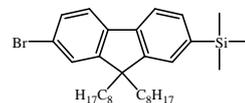
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.55 (m, 4H, -CH₂- (β)), 0.81 (t, ³J = 7,5 Hz, 6H -CH₃), 1.00 – 1.26 (m, 20 H, -CH₂-), 2,00 (m, 4H, -CH₂- (α)), 4.42 (s, 4H, -O-(CH₂)₂-O-, 7.74 – 7,84 (m, 6H, Ar).

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 14.01, 22.54, 23.67, 29.17, 29.96, 31.74, 40.23, 55.04, 66.02, 119.64, 129.07, 133.61, 144.01, 150.55.

C₃₃H₄₈B₂O₄	ber.:	C 74,73	H 9,12
(530,35)	gef.:	C 74,93	H 9,35

2-Brom-7-trimethylsilyl-9,9-dioctylfluoren (14)

Eine mit Argon entgaste Lösung von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (12) (20,13 g, 36,7 mmol) in 500 ml trockenem THF bestückt. Alle



weiteren Operationen werden ebenfalls unter Schutzgas ausgeführt. Mit einem Isopropanol/Trockeneis-Bad wird mit einem Isopropanol/Trockeneis-Bad auf -75 °C gekühlt und *n*-Butyllithium (2,5 M Lösung in *n*-Hexan, 15,1 ml, 37,8 mmol) zugetropft, so dass die Temperatur nicht über -65 °C steigt. Die resultierende Suspension wird bei -75 °C eine Stunde gerührt und über einen Zeitraum von 30 min Trimethylsilylchlorid (5,24 ml, 41,1 mmol) zugetropft. Nach einstündigem Rühren lässt man auftauen und gießt in 500 ml Wasser. Die gelbe organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Petrolether, R_f = 0,6). Das Produkt wird vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 18,3 g (92 %) farbloses Öl.

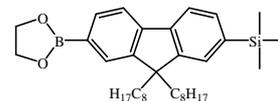
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.32 (s, 9H, Si-(CH₃)₃), 0,64 (m, 4H, -CH₂- (β)), 0.84 (t, ³J = 6,8 Hz, 6H -CH₃), 1.07 – 1.24 (m, 20 H, -CH₂-), 1,98 (m, 4H, -CH₂- (α)), 7.42 – 7,63 (m, 6H, Ar).

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = -0.90, 14.04, 22.59, 23.63, 29.06, 29.11, 29.83, 31.74, 40.02, 55.30, 118.97, 121.03, 121.08, 126.20, 127.54, 129.84, 131.92, 139.64, 140.09, 140.61, 149.46, 153.18.

C₃₂H₄₉BrSi	ber.:	C 70,95	H 9,12	Br 14,75
(541,72)	gef.:	C 70,97	H 9,14	Br 14,72

2-Trimethylsilyl-9,9-dioctylfluoren-7-ethylenborat (**15**)

Eine mit Argon entgaste Lösung von 2-Brom-7-trimethylsilyl-9,9-dioctylfluoren (**14**) (15,22 g, 28,1 mmol) in 250 ml trockenem



THF wird mit einem Isopropanol/Trockeneis-Bad auf $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und *n*-Butyllithium (2,5 M Lösung in *n*-Hexan, 17,2 ml, 43 mmol) zugetropft, so dass die Temperatur nicht über $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ steigt. Die resultierende Suspension wurde bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Stunde gerührt und Triisopropylborat (10,4 ml, 45 mmol) zügig zugetropft. Nach 30 min wird das Kältebad entfernt. Anschließend wird noch drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird in eine HCl/Eis-Mischung gegossen. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird nun über eine Kieselgelsäule eluiert (Petrolether/Essigester 2/1, $R_f = 0,57$), das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Toluol und Ethylenglykol vier Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Das Rohprodukt wird nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels aus *n*-Hexan unter Zugabe von etwas Magnesiumsulfat umkristallisiert und heiß filtriert, der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 9,7 g (65 %) farbloser Feststoff.

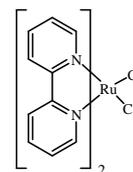
¹H-NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.33$ (s, 9H, Si-(CH_3)₃), 0,62 (m, 4H, - CH_2 - (β)), 0,82 (t, $^3J = 6,9$ Hz, 6H - CH_3), 1,03 – 1,22 (m, 20 H, - CH_2 -), 1,98 (m, 4H, - CH_2 - (α)), 7,50 (m, 2H, Ar), 7,73 (m, 4H, Ar).

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.91, 14.03, 22.57, 23.67, 29.08, 29.13, 29.89, 31.75, 40.07, 54.94, 66.02, 119.27, 119.38, 127.62, 129.08, 131.72, 133.62, 139.81, 141.37, 144.37, 150.18, 150.44$.

C₃₄H₅₃BO₂Si	ber.:	C 76,66	H 10,03
(532,68)	gef.:	C 76,65	H 10,00

Ruthenium(II)-bis-(2,2'-biypridin)-dichlorid^[176] (**17**)

Ruthenium(III)-chlorid · x H₂O (4,74 g, 19 mmol), 2,2'-Bipyridin (5,94 g, 38 mmol) und Lithiumchlorid (5,28 g, 125 mmol) werden in 200 ml DMF suspendiert und acht Stunden unter Rückfluss erhitzt. Während der Reaktion



wird ständig Argon durchgeleitet, um die Bildung von Nebenprodukten weitestgehend zu verhindern. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung werden 415 ml Aceton zugegeben und für 16 Stunden bei 4 °C stehen gelassen. Die Lösung wird filtriert und mehrmals mit Wasser und anschließend mit Diethylether gewaschen. Der Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 6,5 g (70 %) schwarzer Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆): δ = 7.11 (2H, t, ⁴J = 1,4 Hz), 7.52 (2H, d, ³J = 5,1 Hz), 7.69 (2H, t), 7.78 (2H, m), 8.06 (2H, m), 8.50 (2H, d, ³J = 8,0 Hz), 8.65 (2H, d, ³J = 8,1 Hz), 9.92 (2H, d, ³J = 4,8 Hz).

¹³C-NMR (62 MHz, DMSO-D₆): δ = 122.45, 122.81, 125.31, 125.32, 133.25, 134.52, 151.92, 153.14, 158.15, 160.14.

C₂₀H₁₆N₄Cl₂Ru x 0,5 H₂O	ber.:	C 48,68	H 3,47	N 11,36	Cl 14,37
(493,33)	gef.:	C 48,90	H 3,47	N 11,45	Cl 14,02

4.3 Synthese der $\text{bpy}^x\text{-F}_m\text{-TMS}$ und $\text{bpy}^x\text{-F}_m\text{-Br}$ Zwischenstufen

Die Synthese der Verbindungen vom Typ $\text{bpy}^x\text{-F}_m\text{-Br}$ ($m = 1, 2$) erfolgte durch eine C-C-Knüpfung nach *Suzuki*^[77] (*Schritt A*) und einer anschließenden Desilylierung/Bromierung^[178] (*Schritt B*).

Allgemeine Vorschrift für die C-C-Knüpfung nach *Suzuki* (*Schritt A*).

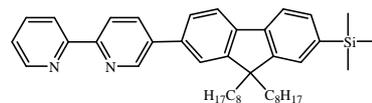
Zu einer mit Argon entgasten Lösung der jeweiligen Bromverbindung (**4**, **8**, **20** und **21**) (1 Äquivalent) und des Monoboronsäureesters (**15**) (1 Äquivalent) in Toluol (10 ml/mmol) wird eine entgaste 2 M Natriumcarbonatlösung (5 ml/mmol) und Aliquat 336 (0,5 ml) zugegeben und nochmals 60 min unter starkem Rühren entgast. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 mol%) wird der Reaktionsmischung zugeben und 2 Tage am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Petrolether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden die Produkte einer chromatographischen Reinigung über Kieselgel (*n*-Hexan/Essigester) unterzogen und im Vakuum getrocknet.

Allgemeine Vorschrift für die Desilylierung/Bromierung (*Schritt B*).

Eine Mischung der jeweiligen Trimethylsilylverbindung (**18**, **19**, **22** und **23**) (1 Äquivalent) und wasserfreiem Natriumacetat (1,2 Äquivalente) in mit Argon entgastem, trockenem THF (10 ml/mmol) wird unter Lichtausschluss auf 0 °C gekühlt. Brom (2,1 Äquivalente) wird langsam zugetropft und das Gemisch für eine Stunde in der Kälte gerührt. Zum Beenden der Reaktion werden Triethylamin (1 ml/mmol) und wässrige Natriumsulfatlösung zugefügt. Nach Zugabe von Petrolether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden die Produkte säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Hexan/Essigester) gereinigt.

2-Trimethylsilyl-7-(2,2'-bipyridin-5-yl)-9,9-dioctylfluoren (**18**) (Schritt A)

5-Brom-2,2'-bipyridin (**4**) (1,77 g, 7,52 mmol),
2-Trimethylsilyl-9,9-dioctylfluoren-7-ethylenylborat (**15**)



(4,0 g, 7,52 mmol). Kieselgel, *n*-Hexan/Essigester 3/1.

Ausbeute: 4,21 g (90 %) gelbes zähes Öl.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.35 (9H, s, Si-(CH₃)₃), 0.71 – 0.84 (10H, m, -CH₂- (β), -CH₃), 1.10 (20H, m, -CH₂-), 2.05 (m, 8H, -CH₂- (α)), 7.53 (1H, m, bpy), 7.51 – 7.90 (7H, m, Ar, bpy), 8.10 (1H, dd, ³J = 8,3 Hz, ⁴J = 2,3 Hz, bpy), 8.51 (2H, m, bpy), 8.73 (1H, d, ³J = 4,3 Hz, bpy), 9.01 (1H, d, ⁴J = 1,8 Hz, bpy).

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = -0.89, 14.03, 22.57, 23.77, 29.07, 29.11, 29.88, 31.73, 40.10, 55.18, 119.20, 120.36, 120.98, 121.08, 121.42, 123.64, 125.90, 127.64, 131.91, 135.15, 136.22, 136.99, 137.05, 139.55, 140.99, 141.38, 147.67, 149.17, 150.19, 152.02, 154.52, 155.88.

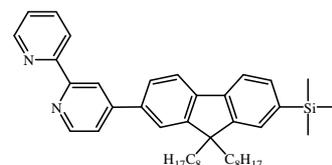
MS (EI): m/z (%) = 617 (M⁺, 15 %), 504 (30 %), 195 (35 %), 73 (100 %), 43 (80%).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} / nm (ε / l · mol⁻¹ · cm⁻¹) = 333 (44.500).

C₄₂H₅₆N₂Si	ber.:	C 81,76	H 9,15	N 4,54
(616,99)	gef.:	C 81,78	H 9,15	N 4,37

2-Trimethylsilyl-7-(2,2'-bipyridin-4-yl)-9,9-dioctylfluoren (**19**) (Schritt A)

4-Brom-2,2'-bipyridin (**8**) (1,77 g, 7,52 mmol),
2-Trimethylsilyl-9,9-dioctylfluoren-7-ethylenylborat (**15**)



(4,0 g, 7,52 mmol). Kieselgel, *n*-Hexan/Essigester 3/1.

Ausbeute: 4,42 g (95 %) gelbes zähes Öl.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.33 (9H, s, Si-(CH₃)₃), 0.68 – 0.70 (4H, m, -CH₂- (β)), 0.80 (6H, t, ³J = 6,8 Hz, -CH₃), 1.07 – 1.20 (20H, m, -CH₂-), 2.05 (m, 4H, -CH₂- (α)), 7.36 (1H, m, bpy), 7.50 – 7.54 (2H, m, Ar), 7.63 (1H, dd, ³J = 5,1 Hz, ⁴J = 1,9 Hz, bpy), 7.72 – 7.90 (5H, m, Ar, bpy), 8.49 (1H, d, ³J = 8,0 Hz, bpy), 8.75 – 8,77 (3H, m, bpy).

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = -0.90, 14.02, 22.56, 23.72, 29.07, 29.11, 29.86, 31.73, 40.11, 55.26, 119.04, 119.30, 120.28, 121.44, 121.76, 123.80, 126.16, 127.63, 131.90, 137.03, 139.76, 140.93, 142.29, 149.16, 149.45, 150.05, 150.29, 151.90, 156.18, 156.50.

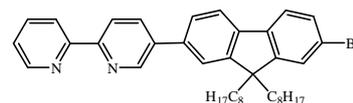
MS (EI): m/z (%) = 617 (M⁺, 10 %), 504 (25 %), 195 (30 %), 73 (100 %), 43 (80 %).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} / nm (ϵ / l · mol⁻¹ · cm⁻¹) = 297 (28.900), 325 (38.300).

C₄₂H₅₆N₂Si	ber.:	C 81,76	H 9,15	N 4,54
(616,99)	gef.:	C 81,48	H 9,30	N 4,30

2-Brom-7-(2,2'-bipyridin-5-yl)-9,9-dioctylfluoren (**20**) (Schritt B)

2-Trimethylsilyl-7-(2,2'-bipyridin-5-yl)-9,9-dioctylfluoren (**18**) (4,21 g, 6,82 mmol), Natriumacetat (671 mg, 8,18 mmol), Brom (0,74 ml, 14,3 mmol). Kieselgel, *n*-Hexan/Essigester 3/1.



Ausbeute: 3,73 g (88 %) heller Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.68 (4H, m, -CH₂- (β)), 0.81 (6H, t, ³J = 6,8 Hz, -CH₃), 1.08 – 1.22 (20H, m, -CH₂-), 2.02 (m, 4H, -CH₂- (α)), 7.33 (1H, m, bpy), 7.47 – 7.88 (7H, m, Ar, bpy), 8.08 (1H, dd, ³J = 8,3 Hz, ⁴J = 2,4 Hz, bpy), 8.49 (2H, m, bpy), 8.72 (1H, m, bpy), 8.99 (1H, m, bpy).

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 14.02, 22.56, 23.72, 29.14, 29.88, 31.72, 40.21, 55.59, 120.37, 120.93, 121.04, 121.26, 121.35, 121.42, 123.66, 126.13, 126.25, 130.10, 135.09, 136.75, 136.79, 136.93, 139.44, 140.25, 147.71, 149.24, 151.41, 153.25, 154.81, 155.94.

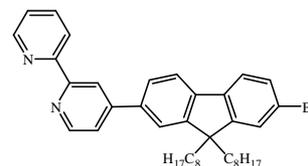
MS (EI): m/z (%) = 624 (M⁺, 10 %), 399 (20 %), 57 (70 %), 43 (80 %).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} / nm (ϵ / l · mol⁻¹ · cm⁻¹) = 332 (49.800).

C₃₉H₄₇BrN₂	ber.:	C 75,10	H 7,60	N 4,49	Br 12,81
(623,71)	gef.:	C 75,01	H 7,73	N 4,37	Br 12,99

2-Brom-7-(2,2'-bipyridin-4-yl)-9,9-dioctylfluoren (**21**) (Schritt B)

2-Trimethylsilyl-7-(2,2'-bipyridin-4-yl)-9,9-dioctylfluoren (**19**) (4,04 g, 6,54 mmol), Natriumacetat (643 mg, 7,84 mmol), Brom (0,71 ml, 13,8 mmol). Kieselgel, *n*-Hexan/Essigester 3/1.



Ausbeute: 4,0 g (98 %) gelbes zähes Öl.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.61 – 0.66 (4H, m, -CH₂- (β)), 0.80 (6H, t, ³J = 6,8 Hz, -CH₃), 1.06 – 1.27 (20H, m, -CH₂-), 2.00 (m, 4H, -CH₂- (α)), 7.35 (1H, m, bpy), 7,47 – 7,50 (2H, m, Ar), 7.59 – 7.63 (2H, m, Ar, bpy), 7.70 – 7.90 (4H, m, Ar, bpy), 8.48 (1H, d, ³J = 8,0 Hz, bpy), 8.72 – 8,77 (3H, m, bpy).

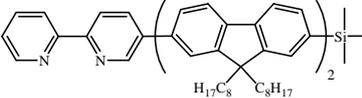
$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.01, 22.28, 22.55, 23.70, 29.14, 29.68, 29.86, 31.72, 40.22, 55.70, 119.05, 120.31, 121.39, 121.50, 121.64, 121.77, 123.88, 126.25, 126.41, 130.12, 137.09, 137.41, 139.36, 141.20, 149.12, 149.45, 149.86, 151.33, 153.37, 156.02, 156.48.$

MS (EI): m/z (%) = 624 (M^+ , 10 %), 399 (20 %), 57 (70 %), 43 (100 %).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 300 (29.900), 323 (38.500).

$\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{BrN}_2$	ber.:	C 75,10	H 7,60	N 4,49	Br 12,81
(623,71)	gef.:	C 74,80	H 7,90	N 4,25	Br 12,90

2-Trimethylsilyl-7'-(2,2'-bipyridin-5-yl)-9,9,9',9'-tetraoctyl-bifluoren (**22**) (Schritt A)

2-Brom-7-(2,2'-bipyridin-5-yl)-9,9-dioctylfluoren (**20**)  (2,45 g, 3,93 mmol), 2-Trimethylsilyl-9,9-dioctylfluoren-7-ethylenylborat (**15**) (2,09 g, 3,93 mmol). Kieselgel, *n*-Hexan/Essigester 3/1.

Ausbeute: 3,2 g (81 %) farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.34$ (9H, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.77 – 0.85 (20H, m, $-\text{CH}_2-$ (β), $-\text{CH}_3$), 1.11 (40H, m, $-\text{CH}_2-$), 2.06 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$ (α)), 7.34 (1H, m, bpy), 7.49 – 7.54 (2H, m, Ar) 7.64 – 7.90 (11H, m, Ar, bpy), 8.12 (1H, dd, $^3J = 8,3$ Hz, $^4J = 2,4$ Hz, bpy), 8.51 (2H, m, bpy), 8.74 (1H, d, $^3J = 4,1$ Hz, bpy), 9.03 (1H, d, $^4J = 2,0$ Hz, bpy).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.86, 14.02, 14.03, 22.56, 22.58, 23.79, 23.87, 29.09, 29.14, 29.17, 29.92, 29.98, 31.75, 40.12, 40.34, 55.10, 55.40, 119.00, 119.99, 120.15, 120.31, 120.95, 121.05, 121.40, 121.48, 123.63, 126.03, 126.24, 127.64, 131.83, 135.09, 136.23, 136.94, 136.99, 139.01, 139.56, 140.38, 140.47, 140.96, 141.10, 141.36, 147.73, 149.23, 150.16, 151.73, 151.80, 152.09, 154.67, 156.00.$

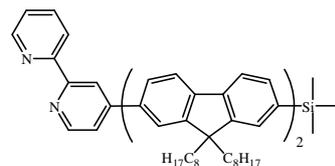
MS (EI): m/z (%) = 1005 (M^+ , 10 %), 383 (10 %), 283 (10 %), 73 (100 %).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 355 (78.900).

$\text{C}_{71}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{Si}$	ber.:	C 84,80	H 9,62	N 2,79
(1005,62)	gef.:	C 84,80	H 9,74	N 2,68

2-Trimethylsilyl-7'-(2,2'-bipyridin-4-yl)-9,9,9',9'-tetraoctyl-bifluoren (**23**) (Schritt A)

2-Brom-7-(2,2'-bipyridin-4-yl)-9,9-dioctylfluoren (**21**) (2,45 g, 3,93 mmol), 2-Trimethylsilyl-9,9-dioctylfluoren-7-ethylenylborat (**15**) (2,09 g, 3,93 mmol). Kieselgel, *n*-Hexan/Essigester 3/1.



Ausbeute: 3,27 g (83 %) heller Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.35 (9H, s, Si-(CH₃)₃), 0.79 – 0.86 (20H, m, -CH₂- (β), -CH₃), 1.12 – 1.24 (40H, m, -CH₂-), 2.04 – 2.15 (m, 8H, -CH₂- (α)), 7.37 (1H, m, bpy), 7.52 – 7.55 (2H, m, Ar), 7.64 – 7.90 (12H, m, Ar, bpy), 8.50 (1H, d, ³J = 8,0 Hz, bpy), 8.77 – 8.79 (3H, m, bpy).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -0.88, 14.00, 14.03, 22.54, 22.57, 23.82, 23.86, 29.09, 29.12, 29.16, 29.92, 29.96, 31.74, 31.75, 40.13, 40.35, 55.12, 55.51, 118.98, 119.01, 119.99, 120.24, 120.27, 121.40, 121.44, 121.51, 121.53, 121.72, 123.72, 126.06, 126.27, 126.29, 127.67, 131.84, 126.92, 137.03, 139.04, 139.53, 140.43, 140.50, 141.15, 141.39, 141.99, 149.18, 149.63, 149.88, 150.19, 151.76, 151.93, 152.00, 156.46, 156.75.

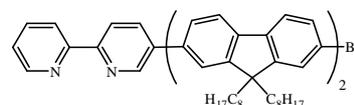
MS (EI): m/z (%) = 1005 (M⁺, 10 %), 438 (10 %), 283 (10 %), 73 (100 %).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} / nm (ε / l · mol⁻¹ · cm⁻¹) = 290 (24.500), 351 (65.300).

C₇₁H₉₆N₂Si	ber.:	C 84,80	H 9,62	N 2,79
(1005,62)	gef.:	C 84,86	H 9,60	N 2,58

2-Brom-7'-(2,2'-bipyridin-5-yl)-9,9,9',9'-tetraoctyl-bifluoren (**24**) (Schritt B)

2-Trimethylsilyl-7'-(2,2'-bipyridin-5-yl)-9,9,9',9'-tetraoctyl-bifluoren (**22**) (2,54 g, 2,53 mmol), Natriumacetat (249 mg, 3,04 mmol), Brom (0,28 ml, 5,31 mmol). Kieselgel, *n*-Hexan/Essigester 3/1.



Ausbeute: 2,24 g (87 %) gelbes zähes Öl.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.73 – 0.85 (20H, m, -CH₂- (β), -CH₃), 1.11 – 1.23 (40H, m, -CH₂-), 2.07 (m, 8H, -CH₂- (α)), 7.35 (1H, m, bpy), 7.47 – 7.50 (2H, m, Ar), 7.59 – 7.91 (11H, m, Ar, bpy), 8.13 (1H, dd, ³J = 8,3 Hz, ⁴J = 2,3 Hz, bpy), 8.53 (2H, m, bpy), 8.74 (1H, d, ³J = 4,8 Hz, bpy), 9.04 (1H, d, ⁴J = 1,9 Hz, bpy).

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 14.02, 14.04, 22.56, 23.75, 23.87, 29.16, 29.92, 29.96, 31.74, 31.75, 40.25, 40.31, 55.42, 55.53, 120.00, 120.20, 120.37, 121.01, 121.10, 121.13,

121.18, 121.41, 121.47, 123.73, 126.05, 126.22, 126.26, 130.00, 135.25, 136.20, 137.07, 137.13, 139.31, 139.71, 139.79, 140.72, 140.86, 141.07, 147.59, 149.11, 151.13, 151.87, 152.11, 153.25, 154.37, 155.70.

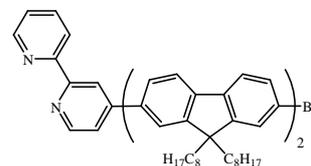
MS (EI): m/z (%) = 1012 (M^+ , 10 %), 57 (100 %), 43 (50 %).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 353 (71.000).

C₆₈H₈₇BrN₂	ber.:	C 80,68	H 8,66	N 2,77	Br 7,89
(1012,34)	gef.:	C 80,46	H 8,76	N 2,76	Br 8,03

2-Brom-7'-(2,2'-bipyridin-4-yl)-9,9,9',9'-tetraoctyl-bifluoren (25) (Schritt B)

2-Trimethylsilyl-7'-(2,2'-bipyridin-4-yl)-9,9,9',9'-tetraoctyl-bifluoren (**23**) (2,65 g, 2,63 mmol), Natriumacetat (259 mg, 3,16 mmol), Brom (0,285 ml, 5,53 mmol). Kieselgel, *n*-Hexan/Essigester 3/1.



Ausbeute: 2,55 g (96 %) gelber Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.76 – 0.86 (20H, m, $-\text{CH}_2-$ (β), $-\text{CH}_3$), 1.10– 1.27 (40H, m, $-\text{CH}_2-$), 1.99 – 2.15 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$ (α)), 7.37 (1H, m, bpy), 7,47 – 7,51 (2H, m, Ar), 7,60 – 7,91 (12H, m, Ar, bpy), 8.51 (1H, d, $^3J = 8,0$ Hz, bpy), 8.77 – 8,78 (3H, m, bpy).

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl_3): δ = 14.01, 14.05, 22.56, 22.58, 23.76, 23.84, 29.17, 29.94, 31.75, 40.25, 40.34, 55.52, 55.53, 119.05, 120.01, 120.31, 120.33, 121.03, 121.08, 121.44, 121.50, 121.77, 123.85, 126.22, 126.29, 126.33, 130.01, 136.95, 137.06, 139.34, 139.66, 139.79, 140.84, 140.87, 141.97, 149.16, 149.45, 150.04, 151.14, 151.99, 153.25, 156.12, 156.49.

MS (EI): m/z (%) = 1012 (M^+ , 10 %), 431 (20 %), 333 (40 %), 57 (80 %), 43 (100 %).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 289 (24.500), 350 (68.900).

C₆₈H₈₇BrN₂	ber.:	C 80,68	H 8,66	N 2,77	Br 7,89
(1012,34)	gef.:	C 80,91	H 8,77	N 2,76	Br 8,01

4.4 Synthese der $\text{bpy}^x\text{-F}_n\text{-bpy}^x$ Brückenliganden

Die Synthese der Verbindungen vom Typ $\text{bpy}^x\text{-F}_n\text{-bpy}^x$ ($n = 1, 3, 5$) erfolgte durch eine *Suzuki*-Kreuzkupplung^[77].

Allgemeine Vorschrift für die C-C-Knüpfung nach *Suzuki*.

Zu einer mit Argon entgasten Lösung der jeweiligen Bromverbindung (**4**, **8**, **20**, **21**, **24** und **25**) (2 Äquivalente) und des Diboronsäureesters (**13**) (1 Äquivalent) Toluol (10 ml/mmol Bromverbindung) wird eine entgaste 2 M Natriumcarbonatlösung (5 ml/mmol Bromverbindung) und Aliquat 336 (0,5 ml) zugegeben und nochmals 60 min unter starkem Rühren entgast. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 mol%) wird der Reaktionsmischung zugeben und zwei bis vier Tage am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Petrolether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden die Produkte einer chromatographischen Reinigung über Kieselgel (*n*-Hexan/Essigester) unterzogen und im Vakuum getrocknet.

2,7-Bis-(2,2'-bipyridin-5-yl)-9,9-dioctylfluoren (**26**)

5-Brom-2,2'-bipyridin (**4**) (0,89 g, 3,78 mmol),

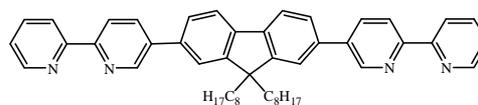
9,9-Dioctylfluoren-2,7-diethylenyldiborat (**13**)

(1,0 g, 1,89 mmol), Kieselgel, *n*-Hexan/Essigester 3/1.

Ausbeute: 1,21 g (92 %) gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.76 - 0.82$ (10H, m, $-\text{CH}_2-$ (β), $-\text{CH}_3$), $1.10 - 1.26$ (20H, m, $-\text{CH}_2-$), $2.06 - 2.13$ (m, 4H, $-\text{CH}_2-$ (α)), 7.34 (2H, m, bpy), $7.66 - 7.88$ (8H, m, Ar, bpy), 8.11 (2H, dd, $^3J = 8,3$ Hz, $^4J = 2,3$ Hz, bpy), $8.47 - 8.54$ (4H, m, bpy), 8.73 (2H, d, $^3J = 4,5$ Hz, bpy), 9.02 (2H, d, $^4J = 2,0$ Hz, bpy).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.03, 22.56, 23.87, 29.16, 29.96, 31.72, 40.32, 55.50, 120.57, 120.96, 121.06, 123.67, 126.13, 128.21, 129.02, 135.12, 136.70, 136.95, 140.67, 147.75, 149.25, 152.13, 154.77, 155.95$.



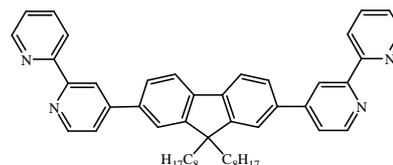
MS (EI): m/z (%) = 699 (M^+ , 20 %), 488 (35 %), 244 (100 %), 57 (40 %), 43 (60 %).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 350 (64.600).

C₄₉H₅₄N₄	ber.:	C 84,20	H 7,79	N 8,02	
(698,98)	gef.:	C 84,07	H 7,99	N 8,00	(Br 0,73)

2,7-Bis-(2,2'-bipyridin-4-yl)-9,9-dioctylfluoren (27)

4-Brom-2,2'-bipyridin (**8**) (0,89 g, 3,78 mmol),
9,9-Dioctylfluoren-2,7-diethylenyldiborat (**13**) (1,0 g,
1,89 mmol), Kieselgel, *n*-Hexan/Essigester 3/1.



Ausbeute: 1,17 g (89 %) hellgelber Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.73 – 0.79 (10H, m, $-\text{CH}_2-$ (β), $-\text{CH}_3$), 1.00 – 1.07 (20H, m, $-\text{CH}_2-$), 2.09 – 2.15 (4H, m, $-\text{CH}_2-$ (α)), 7.36 (2H, m, bpy), 7.64 (2H, dd, $^3J = 5,0$ Hz, $^4J = 1,7$ Hz, bpy), 7.76 – 7.90 (8H, m, Ar, bpy), 8.49 (2H, d, $^3J = 7,9$ Hz, bpy), 8.75 – 8.77 (6H, m, bpy).

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl_3): δ = 13.98, 22.53, 23.80, 29.15, 29.90, 31.71, 40.32, 55.69, 119.02, 120.60, 121.45, 121.77, 123.83, 126.38, 137.02, 137.53, 141.50, 149.15, 149.56, 149.81, 152.13, 156.21, 156.62.

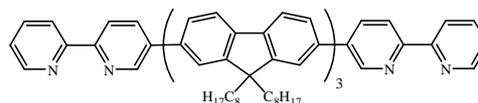
MS (EI): m/z (%) = 699 (M^+ , 20 %), 488 (35 %), 244 (100 %), 57 (30 %), 43 (40 %).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 288 (30.700), 338 (48.900).

C₄₉H₅₄N₄	ber.:	C 84,20	H 7,79	N 8,02
(698,98)	gef.:	C 84,09	H 7,86	N 7,81

2,7''-Bis-(2,2'-bipyridin-5-yl)-9,9,9',9'',9'''-hexaoctyl-terfluoren (28)

2-Brom-7-(2,2'-bipyridin-5-yl)-9,9-dioctylfluoren
(**20**) (2,72 g, 4,36 mmol), 9,9-Dioctylfluoren-2,7-
diethylenyldiborat (**13**) (1,156 g, 2,18 mmol), Kieselgel, *n*-Hexan/Essigester 3/1.



Ausbeute: 1,96 g (61 %) gelber Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.81 – 0.85 (30H, m, $-\text{CH}_2-$ (β), $-\text{CH}_3$), 1.14 – 1.21 (60H, m, $-\text{CH}_2-$), 2.11 – 2.16 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$ (α)), 7.36 (2H, m, bpy), 7.68 – 7.73 (12H, m,

Ar), 7.85 – 7.90 (8H, m, Ar, bpy), 8.15 (2H, dd, $^3J = 8,3$ Hz, $^4J = 2,3$ Hz, bpy), 8.51 – 8.58 (4H, m, bpy), 8.75 (2H, d, $^3J = 4,8$ Hz, bpy), 9.05 (2H, d, $^4J = 2,3$ Hz, bpy).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.03, 22.58, 23.92, 29.19, 29.20, 30.00, 31.76, 31.78, 40.36, 55.37, 55.45, 120.00, 120.21, 120.36, 121.07, 121.15, 121.45, 121.53, 123.69, 126.07, 126.21, 126.28, 135.20, 136.22, 137.06, 137.08, 139.62, 140.10, 140.44, 140.97, 141.15, 147.66, 149.17, 151.85, 151.87, 152.15, 154.51, 155.85$.

MS (ESI in EtNO_2): m/z (%) = 1476 (M^+ , 100 %).

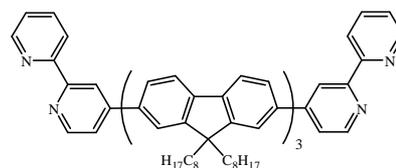
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 371 (136.100).

C₁₀₇H₁₃₄N₄	ber.:	C 87,06	H 9,15	N 3,80
(1476,24)	gef.:	C 86,82	H 9,10	N 3,56

2,7''-Bis-(2,2'-bipyridin-4-yl)-9,9,9',9'',9'''-hexaöctyl-terfluoren (29)

2-Brom-7-(2,2'-bipyridin-4-yl)-9,9-dioctylfluoren (21)

(1,372 g, 2,20 mmol), 9,9-Dioctylfluoren-2,7-diethylenyldiborat (13) (0,584 g, 1,10 mmol), Kieselgel, *n*-Hexan/Essigester 3/1.



Ausbeute: 0,89 g (55 %) gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.77 - 0.84$ (30H, m, $-\text{CH}_2-$ (β), $-\text{CH}_3$), $1.00 - 1.15$ (60H, m, $-\text{CH}_2-$), $2.11 - 2.14$ (12H, m, $-\text{CH}_2-$ (α)), 7.37 (2H, m, bpy), $7.66 - 7.92$ (22H, m, Ar, bpy), 8.51 (2H, d, $^3J = 8.0$ Hz, bpy), $8.77 - 8.78$ (6H, m, bpy).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.01, 22.56, 23.86, 29.18, 29.96, 31.75, 40.35, 55.35, 55.52, 119.05, 120.00, 120.27, 120.31, 121.50, 121.76, 123.84, 126.22, 126.28, 126.32, 136.91, 137.05, 139.55, 140.10, 140.40, 141.09, 142.04, 149.16, 149.45, 150.06, 151.84, 151.96, 152.01, 156.16, 156.52$.

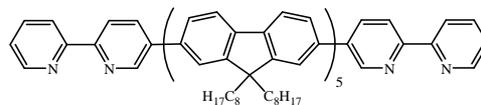
MS (ESI in EtNO_2): m/z (%) = 1476 (M^+ , 100 %).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 287 (39.000), 369 (103.500).

C₁₀₇H₁₃₄N₄	ber.:	C 87,06	H 9,15	N 3,80
(1476,24)	gef.:	C 86,77	H 9,06	N 3,55

2,7''''-Bis-(2,2'-bipyridin-5-yl)-9,9,9',9',9'',9'',9''',9''',9''''',9'''''-decaoctyl-pentafluoren
(**30**)

2-Brom-7'-(2,2'-bipyridin-5-yl)-9,9,9',9'-tetra-
octyl-bifluoren (**24**) (1,519 g, 1,50 mmol),



9,9-Dioctylfluoren-2,7-diethylenyldiborat (**13**) (0,395 g, 0,75 mmol), Kieselgel,
n-Hexan/Essigester 3/1.

Ausbeute: 0,76 g (45 %) gelber Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.80 – 0.84 (50H, m, -CH₂- (β), -CH₃), 1.16 – 1.24 (100H, m, -CH₂-), 2.14 (m, 20H, -CH₂- (α)), 7.36 (2H, m, bpy), 7.68 – 7.88 (32H, m, Ar, bpy), 8.15 (2H, dd, ³J = 8,3 Hz, ⁴J = 1,9 Hz, bpy), 8.50 – 8.57 (4H, m, bpy), 8.75 (2H, d, ³J = 4,3 Hz, bpy), 9.05 (2H, d, ⁴J = 1,4 Hz, bpy).

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 14.05, 22.60, 23.93, 29.21, 30.04, 31.80, 40.38, 55.37, 55.45, 119.98, 120.22, 120.37, 121.07, 121.16, 121.52, 123.72, 126.07, 126.11, 126.19, 126.27, 135.21, 136.20, 137.07, 139.61, 140.00, 140.04, 140.14, 140.39, 140.52, 140.57, 140.98, 141.16, 147.66, 149.17, 151.83, 152.14, 154.49, 155.83.

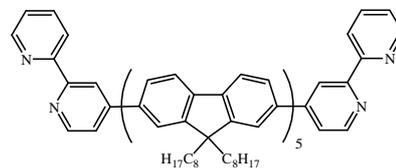
MS (ESI in EtNO₂): m/z (%) = 2253 (M⁺, 100 %).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} / nm (ε / l · mol⁻¹ · cm⁻¹) = 378 (211.900).

C₁₆₅H₂₁₄N₄	ber.:	C 87,94	H 9,57	N 2,49	
(2253,49)	gef.:	C 87,76	H 9,74	N 2,24	(Br 0,32)

2,7''''-Bis-(2,2'-bipyridin-4-yl)-9,9,9',9',9'',9'',9''',9''',9''''',9'''''-decaoctyl-pentafluoren
(**31**)

2-Brom-7'-(2,2'-bipyridin-4-yl)-9,9,9',9'-tetraoctyl-
bifluoren (**25**) (1,458 g, 1,44 mmol), 9,9-Dioctylfluoren-
2,7-diethylenyldiborat (**13**) (0,382 g, 0,72 mmol),
Kieselgel, *n*-Hexan/Essigester 3/1.



Ausbeute: 0,86 g (53 %) gelber Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.78 – 0.86 (50H, m, -CH₂- (β), -CH₃), 1.10 – 1.28 (100H, m, -CH₂-), 2.08 – 2.22 (20H, m, -CH₂- (α)), 7.38 (2H, m, bpy), 7.66 – 7.92 (34H, m, Ar, bpy), 8.52 (2H, d, ³J = 8.0 Hz, bpy), 8.78 – 8.79 (6H, m, bpy).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.05, 14.07, 22.59, 23.89, 23.94, 29.21, 29.98, 30.03, 31.76, 31.78, 40.38, 55.35, 55.53, 119.06, 119.98, 120.27, 120.30, 121.51, 121.78, 123.85, 126.18, 126.28, 126.31, 136.90, 137.07, 139.54, 139.97, 140.04, 140.16, 140.35, 140.50, 140.57, 141.11, 142.06, 149.17, 149.47, 150.06, 151.82, 151.85, 251.98, 151.03, 156.17, 156.52$.

MS (ESI in EtNO_2): m/z (%) = 2253 (M^+ , 100 %).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 287 (43.900), 377 (170.200).

$\text{C}_{165}\text{H}_{214}\text{N}_4$	ber.:	C 87,94	H 9,57	N 2,49	
(2253,49)	gef.:	C 87,72	H 9,61	N 2,20	(Br 0,66)

4.5 Synthese der Ruthenium(II)-komplexierten Verbindungen

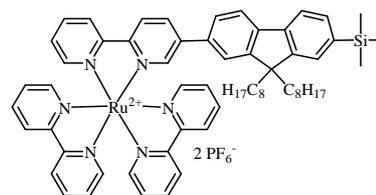
Die Synthese der einkernigen Komplexverbindungen vom Typ M^x-F_m-TMS ($m = 1, 2$) und der zweikernigen Komplexverbindungen vom Typ $M^x-F_n-M^x$ ($n = 1, 3, 5$) erfolgte durch eine Umsetzung der metallfreien Analoga mit $Ru(bpy)_2Cl_2 \cdot 0,5 H_2O$ (**17**).

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Ruthenium-Komplexe.

Zu einer Mischung von Ethanol/Wasser/Chloroform 2/1/1 werden die Liganden (**18**, **19**, **22**, **23** und **26** bis **31**) (1 Äquivalent) und $Ru(bpy)_2Cl_2 \cdot 0,5 H_2O$ (**17**) (1 Äquivalent je bpy) gegeben und 48 – 96 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die tiefroten Lösungen werden zur Trockne eingeeengt, mit Wasser und einigen Tropfen Aceton versetzt und filtriert. Diese Lösung wird in einen Überschuss einer wässrigen Ammoniumhexafluorophosphatlösung getropft und die Komplexe ausgefällt. Die zweimalige Umkristallisation aus Ethanol/Wasser und ein erneutes Ausfällen in Diethylether ergibt die reinen Komplexverbindungen.

Ruthenium-Komplex **K18**

2-Trimethylsilyl-7-(2,2'-bipyridin-5-yl)-9,9-dioctylfluoren (**18**) (200 mg, 0,324 mmol), $Ru(bpy)_2Cl_2 \cdot 0,5 H_2O$ (**17**) (160 mg, 0,324 mmol).



Ausbeute: 262 mg (61 %) orange-roter Feststoff.

^1H-NMR (400 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 0.28$ (9H, s, Si-(CH_3) $_3$), 0.42 – 0.47 (4H, m, $-CH_2-$ (β)), 0.67 – 0.73 (6H, m, $-CH_3$), 0.90 – 1.20 (20H, m, $-CH_2-$), 1.85 – 2.05 (m, 4H, $-CH_2-$ (α)), 7.43 – 7.61 (9H, m, Ar, bpy), 7.76– 7.97 (8H, m, Ar, bpy), 8.16 – 8.22 (5H, m, bpy), 8.59 (1H, dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, bpy), 8.84 – 8.93 (6H, m, bpy).

$^{13}C-NMR$ (100 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -0.29, 14.24, 22.41, 22.42, 23.46, 23.57, 28.60, 28.62, 28.66, 28.69, 29.23, 29.32, 31.45, 40.25, 55.39, 120.27, 121.30, 124.73, 124.87, 124.89, 124.97, 125.09, 126.41, 128.03, 128.16, 128.22, 128.29, 128.32, 128.51, 132.39, 133.42, 135.76, 138.25, 138.34, 138.41, 139.34, 140.10, 140.69, 142.69, 148.15, 150.08,$

151.65, 151.73, 151.77, 152.12, 152.24, 152.34, 155.45, 156.80, 156.95, 156.97, 157.12, 157.37.

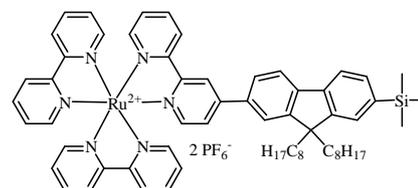
MS (FAB in nba): $m/z = 1175$ ($[M - (PF_6)]^+$), 1030 ($[M - 2 (PF_6)]^+$), 515 ($[M - 2 (PF_6)]^{2+}$).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} / nm ($\epsilon / l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) = 245 (23.400), 288 (82.000), 363 (37.200), 454 (13.100).

C₆₂H₇₂N₆SiRuP₂F₁₂	ber.:	C 56,40	H 5,50	N 6,37
(1320,31)	gef.:	C 56,47	H 5,47	N 6,32

Ruthenium-Komplex **K19**

2-Trimethylsilyl-7-(2,2'-bipyridin-4-yl)-9,9-dioctylfluoren (**19**) (200 mg, 0,324 mmol),
Ru(bpy)₂Cl₂ · 0,5 H₂O (**17**) (160 mg, 0,324 mmol).



Ausbeute: 300 mg (70 %) roter Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-D₆): $\delta = 0.28$ (9H, s, Si-(CH₃)₃), 0.45 – 0.55 (4H, m, -CH₂- (β)), 0.65 – 0.75 (6H, m, -CH₃), 0.98 – 1.10 (20H, m, -CH₂-), 2.05 – 2.11 (m, 4H, -CH₂- (α)), 7.52 – 8.25 (23H, m, Ar, bpy), 8.85 – 8.88 (4H, m, bpy), 9.17 – 9.19 (2H, m, bpy).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-D₆): $\delta = -0.52, 14.22, 14.26, 22.41, 22.42, 23.58, 23.60, 28.68, 28.70, 29.30, 29.34, 31.49, 40.25, 55.46, 120.43, 121.23, 121.30, 121.80, 124.94, 124.97, 125.32, 126.88, 127.99, 128.38, 128.63, 132.38, 133.99, 138.23, 138.39, 140.28, 140.82, 143.63, 148.60, 150.38, 151.31, 151.68, 151.73, 151.77, 152.18, 157.02, 157.04, 157.07, 157.11, 157.23, 157.52$.

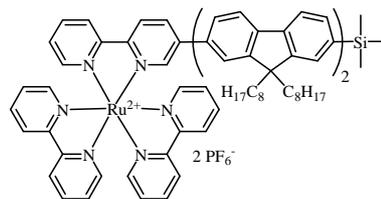
MS (FAB in nba): $m/z = 1175$ ($[M - (PF_6)]^+$), 1030 ($[M - 2 (PF_6)]^+$), 515 ($[M - 2 (PF_6)]^{2+}$).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} / nm ($\epsilon / l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) = 244 (36.600), 289 (87.100), 346 (36.100), 458 (21.700).

C₆₂H₇₂N₆SiRuP₂F₁₂	ber.:	C 56,40	H 5,50	N 6,37
(1320,31)	gef.:	C 56,23	H 5,54	N 6,22

Ruthenium-Komplex K22

2-Trimethylsilyl-7'-(2,2'-bipyridin-5-yl)-9,9,9',9'-
tetraoctyl-bifluoren (**22**) (300 mg, 0,30 mmol),
Ru(bpy)₂Cl₂ · 0,5 H₂O (**17**) (148 mg, 0,30 mmol).



Ausbeute: 286 mg (56 %) orange-roter Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆): δ = 0.24 (9H, s, Si-(CH₃)₃), 0.45 – 0.71 (20H, m, -CH₂- (β), -CH₃), 0.96 (40H, m, -CH₂-), 1.90 – 2.10 (m, 8H, -CH₂- (α)), 7.40 – 7.93 (23H, m, Ar, bpy), 8.15 – 8.21 (5H, m, bpy), 8.59 (1H, d, ³J = 8.0 Hz, bpy), 8.83 – 8.91 (6H, m, bpy).

¹³C-NMR (62 MHz, DMSO-D₆): δ = -0.53, 14.18, 14.23, 22.37, 22.40, 23.60, 28.69, 28.75, 29.33, 29.41, 31.49, 40.28, 55.07, 55.52, 119.77, 120.76, 121.26, 121.38, 124.70, 124.88, 124.95, 125.08, 126.27, 126.46, 127.77, 128.13, 128.30, 128.49, 128.52, 132.25, 133.15, 135.70, 138.34, 138.41, 138.98, 139.28, 139.89, 140.45, 140.77, 141.35, 142.43, 148.08, 150.00, 151.61, 151.67, 151.78, 152.18, 152.32, 155.40, 156.75, 156.92, 157.08, 157.32.

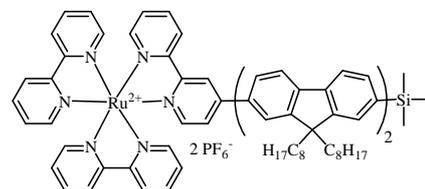
MS (ESI in MeOH): m/z (%) = 1563 ([M – (PF₆)]⁺, 100 %), 1417 ([M – 2 (PF₆)]⁺, 15 %), 709 ([M – 2 (PF₆)]²⁺, 10 %).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} / nm (ε / l · mol⁻¹ · cm⁻¹) = 253 (29.200), 289 (88.900), 382 (58.300), 452 (16.100).

C₉₁H₁₁₂N₆SiRuP₂F₁₂	ber.:	C 63,95	H 6,61	N 4,92
(1708,92)	gef.:	C 63,76	H 6,72	N 4,88

Ruthenium-Komplex K23

2-Trimethylsilyl-7'-(2,2'-bipyridin-4-yl)-9,9,9',9'-
tetraoctyl-bifluoren (**23**) (300 mg, 0,30 mmol),
Ru(bpy)₂Cl₂ · 0,5 H₂O (**17**) (148 mg, 0,30 mmol).



Ausbeute: 317 mg (62 %) rot-oranger Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆): δ = 0.23 (9H, s, Si-(CH₃)₃), 0.50 – 0.71 (20H, m, -CH₂- (β)), -CH₃), 0.90 – 1.10 (40H, m, -CH₂-), 1.90 – 2.20 (m, 8H, -CH₂- (α)), 7.43 – 8.30 (29H, m, Ar, bpy), 8.83 – 8.86 (4H, m, bpy), 9.14 – 9.18 (2H, m, bpy).

¹³C-NMR (62 MHz, DMSO-D₆): δ = -0.55, 14.16, 14.20, 14.22, 22.38, 22.41, 23.63, 28.70, 28.79, 29.35, 29.43, 31.51, 40.28, 55.07, 55.63, 119.76, 120.78, 121.19, 121.30,

121.53, 121.66, 124.94, 125.29, 126.29, 126.47, 126.95, 127.73, 128.37, 132.24, 133.70, 138.22, 138.39, 138.95, 139.42, 139.88, 140.47, 140.87, 141.35, 143.37, 148.50, 149.99, 151.27, 151.62, 152.08, 152.21, 156.99, 157.06, 157.18, 157.49.

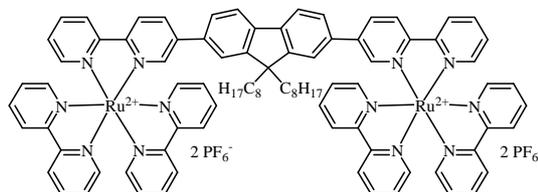
MS (ESI in MeOH): m/z (%) = 1563 ($[M - (PF_6)]^+$, 75 %), 709 ($[M - 2 (PF_6)]^{2+}$, 100 %).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} / nm (ϵ / l · mol⁻¹ · cm⁻¹) = 243 (42.900), 289 (86.700), 375 (53.300), 457 (26.100).

C₉₁H₁₁₂N₆SiRuP₂F₁₂	ber.:	C 63,95	H 6,61	N 4,92
(1708,92)	gef.:	C 63,49	H 6,66	N 4,97

Ruthenium-Komplex **K26**

2,7-Bis-(2,2'-bipyridin-5-yl)-9,9-dioctylfluoren (**26**) (500 mg, 0,72 mmol), Ru(bpy)₂Cl₂ · 0,5 H₂O (**17**) (696 mg, 1,44 mmol).



Ausbeute: 1,07 g (73 %) oranger Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆): δ = 0.33 (4H, m, -CH₂- (β)), 0.52 – 0.59 (6H, m, -CH₃), 0.89 – 1.10 (20H, m, -CH₂-), 1.90 – 2.10 (m, 4H, -CH₂- (α)), 7.43 – 7.59 (14H, m, Ar, bpy), 7.71– 7.93 (14H, m, Ar, bpy), 8.17 – 8.22 (10H, m, bpy), 8.60 (2H, dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, bpy), 8.83 – 8.91 (12H, m, bpy).

¹³C-NMR (62 MHz, DMSO-D₆): δ = 13.65, 21.81, 21.84, 21.88, 22.97, 23.00, 28.15, 28.25, 28.81, 28.86, 28.92, 30.86, 40.46, 55.22, 120.92, 121.32, 124.17, 124.35, 124.45, 124.54, 126.03, 127.62, 127.74, 127.81, 128.02, 133.44, 135.34, 137.72, 137.91, 138.54, 141.10, 147.66, 151.17, 151.25, 151.70, 151.81, 155.09, 156.20, 156.41, 156.56, 156.80.

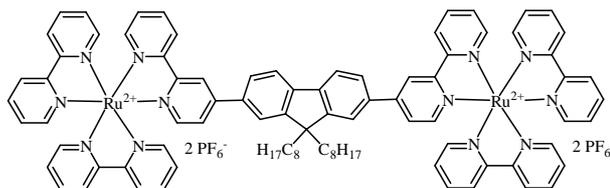
MS (ESI in MeOH): m/z (%) = 1961 ($[M - (PF_6)]^+$, 15 %), 908 ($[M - 2 (PF_6)]^{2+}$, 100 %).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} / nm (ϵ / l · mol⁻¹ · cm⁻¹) = 245 (48.000), 288 (149.300), 377 (75.500), 456 (28.200).

C₈₉H₈₆N₁₂Ru₂P₄F₂₄	ber.:	C 50,77	H 4,12	N 7,98
(2105,74)	gef.:	C 50,69	H 4,30	N 7,88

Ruthenium-Komplex K27

2,7-Bis-(2,2'-bipyridin-4-yl)-9,9-dioctylfluoren (**27**) (500 mg, 0,72 mmol), Ru(bpy)₂Cl₂ · 0,5 H₂O (**17**) (696 mg, 1,44 mmol).



Ausbeute: 0,99 g (65 %) roter Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆): δ = 0.46 – 0.63 (10H, m, -CH₂- (β)), -CH₃), 0.87 – 1.04 (20H, m, -CH₂-), 2.13 – 2.24 (m, 4H, -CH₂- (α)), 7.52 – 8.26 (40H, m, Ar, bpy), 8.84 – 8.87 (8H, m, bpy), 9.15 – 9.18 (4H, m, bpy).

¹³C-NMR (62 MHz, DMSO-D₆): δ = 13.64, 13.67, 13.71, 21.86, 23.12, 28.28, 28.90, 30.98, 40.13, 55.45, 120.78, 121.30, 121.45, 124.45, 124.79, 126.57, 127.87, 134.14, 137.71, 137.88, 142.13, 147.76, 150.82, 151.16, 152.06, 156.48, 156.53, 156.56, 156.65, 157.04.

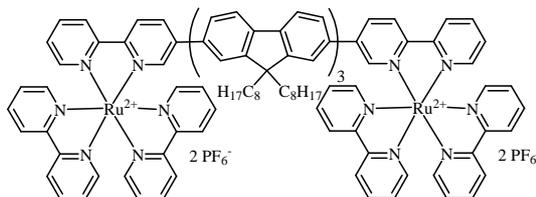
MS (ESI in MeOH): m/z (%) = 1961 ([M – (PF₆)]⁺, 10 %), 908 ([M – 2 (PF₆)]²⁺, 100 %).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} / nm (ε / l · mol⁻¹ · cm⁻¹) = 244 (59.400), 289 (149.600), 371 (48.900), 462 (47.600).

C₈₉H₈₆N₁₂Ru₂P₄F₂₄	ber.:	C 50,77	H 4,12	N 7,98
(2105,74)	gef.:	C 50,30	H 4,07	N 7,71

Ruthenium-Komplex K28

2,7'-Bis-(2,2'-bipyridin-5-yl)-9,9,9',9',9'',9''-hexaöctyl-terfluoren (**28**) (500 mg, 0,34 mmol), Ru(bpy)₂Cl₂ · 0,5 H₂O (**17**) (335 mg, 0,68 mmol).



Ausbeute: 588 mg (60 %) oranger Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆): δ = 0.50 – 0.65 (30H, m, -CH₂- (β), -CH₃), 0.95 (60H, m, -CH₂-), 1.90 – 2.10 (m, 12H, -CH₂- (α)), 7.44 – 7.93 (40H, m, Ar, bpy), 8.16 – 8.22 (10H, m, bpy), 8.59 (2H, d, ³J = 8.0 Hz, bpy), 8.83 – 8.92 (12H, m, bpy).

¹³C-NMR (62 MHz, DMSO-D₆): δ = 14.17, 22.39, 23.60, 23.67, 28.72, 28.78, 29.35, 29.42, 31.47, 31.52, 40.30, 55.34, 55.54, 120.82, 121.35, 124.70, 124.95, 126.42, 126.46,

128.15, 128.29, 128.50, 133.17, 135.72, 138.42, 139.30, 139.76, 140.18, 140.72, 142.42, 148.09, 151.51, 151.77, 151.82, 152.20, 152.33, 155.42, 156.75, 156.93, 157.09, 157.33.

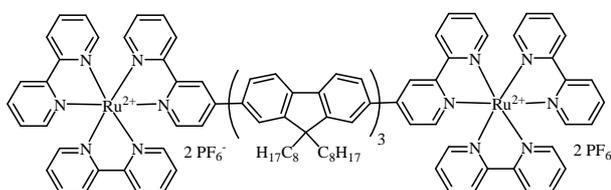
MS (ESI in MeOH): m/z (%) = 2738 ($[M - (PF_6)]^+$, 20 %), 1296 ($[M - 2 (PF_6)]^{2+}$, 100 %).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} / nm (ϵ / $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) = 288 (157.100), 395 (122.700).

C₁₄₇H₁₆₆N₁₂Ru₂P₄F₂₄ (2882,85)	ber.:	C 61,24	H 5,80	N 5,83
	gef.:	C 60,83	H 5,94	N 5,78

Ruthenium-Komplex **K29**

2,7''-Bis-(2,2'-bipyridin-4-yl)-
9,9,9',9'',9''',9''''-hexaoctyl-terfluoren (**29**)
(300 mg, 0,20 mmol), Ru(bpy)₂Cl₂ · 0,5
H₂O (**17**) (200 mg, 0,40 mmol).



Ausbeute: 434 mg (74 %) roter Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆): δ = 0.45 – 0.75 (30H, m, -CH₂- (β)), -CH₃), 0.85 – 1.10 (60H, m, -CH₂-), 1.90 – 2.20 (m, 12H, -CH₂- (α)), 7.50 – 8.20 (52H, m, Ar, bpy), 8.84 – 8.87 (8H, m, bpy), 9.15 – 9.19 (4H, m, bpy).

¹³C-NMR (62 MHz, DMSO-D₆): δ = 14.16, 14.19, 22.38, 23.71, 28.82, 29.47, 31.52, 40.31, 55.35, 55.65, 120.82, 121.22, 121.56, 121.65, 124.95, 125.32, 126.45, 126.95, 128.38, 133.73, 138.23, 138.39, 139.48, 139.75, 140.21, 140.82, 143.36, 148.50, 151.27, 151.70, 151.79, 152.12, 152.21, 157.00, 157.07, 157.18, 157.51.

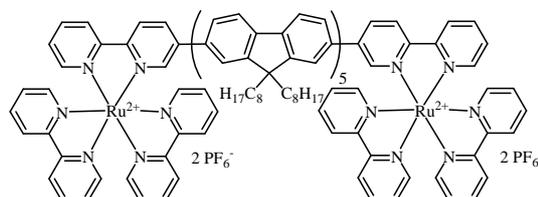
MS (ESI in MeOH): m/z (%) = 2738 ($[M - (PF_6)]^+$, 60 %), 1296 ($[M - 2 (PF_6)]^{2+}$, 100 %).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} / nm (ϵ / $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) = 242 (81.300), 289 (161.800), 387 (114.300), 456 (58.300).

C₁₄₇H₁₆₆N₁₂Ru₂P₄F₂₄ (2882,85)	ber.:	C 61,24	H 5,80	N 5,83
	gef.:	C 60,79	H 5,89	N 5,73

Ruthenium-Komplex **K30**

2,7''''-Bis-(2,2'-bipyridin-5-yl)-9,9,9',9'',
9''',9''',9''',9''',9''',9''',9''',9''''-decaoctyl-penta-
fluoren (**30**) (300 mg, 0,133 mmol),



$\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ (**17**) (132 mg, 0,266 mmol).

Ausbeute: 280 mg (57 %) orange-roter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO-D_6): $\delta = 0.50 - 0.65$ (50H, m, $-\text{CH}_2-$ (β), $-\text{CH}_3$), $0.80 - 1.10$ (100H, m, $-\text{CH}_2-$), $1.90 - 2.10$ (m, 20H, $-\text{CH}_2-$ (α)), $7.36 - 7.91$ (52H, m, Ar, bpy), $8.16 - 8.26$ (10H, m, bpy), 8.55 (2H, m, bpy), 8.86 (12H, m, bpy).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, DMSO-D_6): $\delta = 14.12, 22.38, 23.74, 28.75, 28.86, 29.49, 31.47, 31.54, 40.31, 55.24, 55.48, 121.18, 124.94, 126.39, 128.27, 133.16, 135.71, 138.38, 139.26, 140.02, 140.68, 142.33, 148.07, 151.65, 152.15, 155.42, 156.71, 156.92, 157.07$.

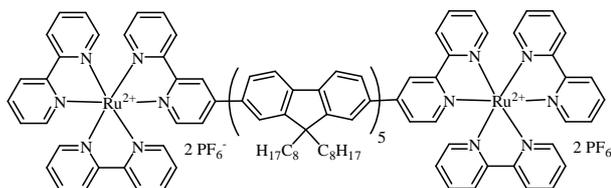
MS (ESI in MeOH): m/z (%) = 1685 ($[\text{M} - 2 (\text{PF}_6)]^{2+}$, 100 %).

UV/Vis (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 288 (157.400), 387 (199.500).

$\text{C}_{205}\text{H}_{246}\text{N}_{12}\text{Ru}_2\text{P}_4\text{F}_{24}$	ber.:	C 67,27	H 6,77	N 4,59
(3660,07)	gef.:	C 67,55	H 6,50	N 4,33

Ruthenium-Komplex **K31**

2,7''''-Bis-(2,2'-bipyridin-4-yl)-
9,9,9',9'',9''',9''',9''',9''''-
decaoctyl-pentafluoren (**31**) (300 mg,
0,133 mmol), $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ (**17**)
(132 mg, 0,266 mmol).



Ausbeute: 200 mg (41 %) rot-oranger Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-D_6): $\delta = 0.50 - 0.70$ (50H, m, $-\text{CH}_2-$ (β)), $-\text{CH}_3$), $0.75 - 1.10$ (100H, m, $-\text{CH}_2-$), $1.90 - 2.20$ (m, 20H, $-\text{CH}_2-$ (α)), $7.45 - 8.25$ (64H, m, Ar, bpy), $8.84 - 8.86$ (8H, m, bpy), $9.14 - 9.15$ (4H, m, bpy).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-D_6): $\delta = 14.06, 22.35, 22.39, 23.75, 28.84, 28.90, 29.54, 31.50, 31.57, 40.44, 55.23, 55.58, 121.13, 124.99, 126.39, 128.36, 133.78, 138.39, 139.49, 140.12, 140.83, 143.27, 148.50, 151.66, 152.05, 157.00, 157.12, 157.52$.

MS (ESI in MeOH): m/z (%) = 1685 ($[\text{M} - 2 (\text{PF}_6)]^{2+}$, 100 %).

UV/Vis (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 289 (149.600), 387 (170.600), 457 (52.200).

$\text{C}_{205}\text{H}_{246}\text{N}_{12}\text{Ru}_2\text{P}_4\text{F}_{24}$	ber.:	C 67,27	H 6,77	N 4,59
(3660,07)	gef.:	C 67,08	H 6,94	N 4,54

5 ZUSAMMENFASSUNG IN THESEN

In konjugierten Polymeren sind die optischen und elektronischen Eigenschaften von Halbleitern und die sehr guten Verarbeitungsmöglichkeiten und mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen vereint. Sie besitzen ein delokalisiertes π -Bindungssystem und zeigen nach Dotierung oder Anregung elektrische Leitfähigkeit bzw. Photoleitfähigkeit. Durch Variation und Substitution der enthaltenen Strukturelemente lassen sich Eigenschaften wie Absorptions- und Emissionsverhalten, Löslichkeit und elektrochemisches Verhalten gezielt steuern, was eine vielfältige Anwendung von organischen Halbleiterpolymeren in lichtemittierenden Dioden, photovoltaischen Zellen, Feldeffektransistoren und Sensoren ermöglicht.

Monodisperse konjugierte Oligomere sind intensiv untersuchte Verbindungen, die – im Gegensatz zu Polymeren – keine Strukturdefekte aufweisen. Ihre einheitliche Struktur und Größe führt zu definierten optischen und elektronischen Eigenschaften, was sie zu besonders interessanten Kandidaten für optisch aktive Materialien macht.

Die Verknüpfung oligomerer Strukturen mit endständigen (Übergangs-) Metallkomplexen führt zu dinuklearen Organometall-Komplexen, deren außergewöhnliche optische und elektronische Eigenschaften – wie z. B. (Elektro-) Lumineszenz und reversibles Redoxverhalten – ihre Anwendung in Bauteilen für die Erzeugung, Speicherung und Verarbeitung von Lichtsignalen ermöglichen.

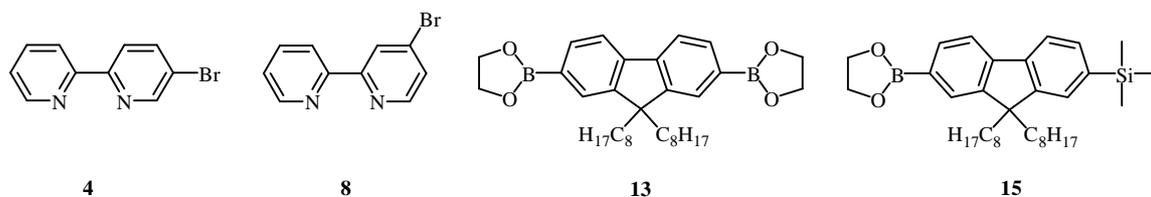
Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuartiger *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)-terminierter Oligofluorene. Im Mittelpunkt stand die Entwicklung einer Synthesemethode für Oligofluorene und deren Bindung an endständige 2,2'-Bipyridineinheiten. Die Verknüpfung mit den 2,2'-Bipyridinen erfolgte in deren 5- und 4-Position ($x = 5$ bzw. 4). Durch Komplexierung mit Ruthenium(II)-*bis*-(2,2'-bipyridin)-dichlorid konnten die Liganden in ein- und zweikernige Ruthenium(II)-Komplexe überführt werden.

Durch Charakterisierung der metallfreien und metallhaltigen Verbindungen sollte der Einfluss von *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)-Termini an Oligofluorenen definierter Länge auf die photophysikalischen Eigenschaften der Zielverbindungen studiert werden.

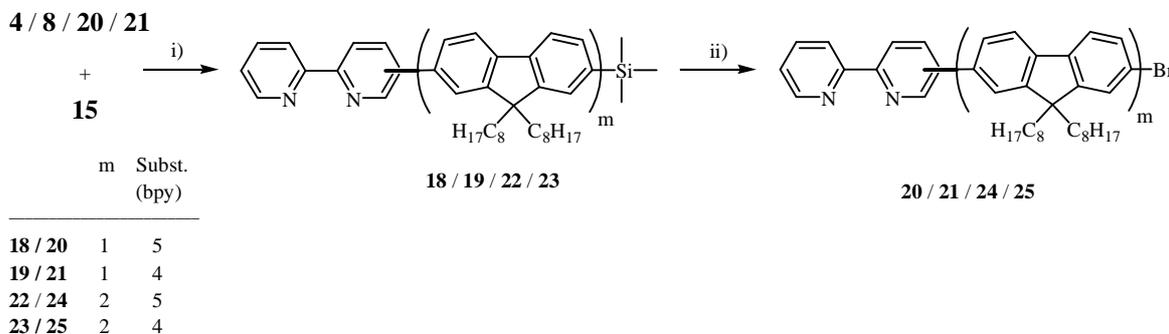
Durch den Vergleich der optischen Eigenschaften dieser mono- und dinuklearen Ruthenium(II)-Komplexe sollten Hinweise auf die elektronische Wechselwirkung der beiden Metallzentren erhalten werden. Für die C-C-Knüpfung zwischen den einzelnen Fluoren- und 2,2'-Bipyridineinheiten ist die *Suzuki*-Reaktion geeignet.

Im Folgenden sind die Ergebnisse dieser Arbeit in Thesen zusammengefasst:

1. Die Ausgangsverbindungen **4**, **8**, **13** und **15** sind für den schrittweisen Aufbau der Zwischenstufen **bpy^x-F_m-R** (R = TMS, Br; m = 1, 2) und Brückenliganden **bpy^x-F_n-bpy^x** (n = 1, 3, 5) essentiell. **4** und **8** sind durch Bromierung von 2,2'-Bipyridin zugänglich. **13** und **15** können aus 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren in guten Ausbeuten dargestellt werden.



2. Die Darstellung der Zwischenstufen **bpy^x-F_m-TMS** (**18**, **19**) (m = 1) gelingt durch eine *Suzuki*-Kupplung (i) von **4** und **8** mit dem trimethylsilylgeschützten Boronsäureester **15**. Die anschließende Desilylierung / Bromierung (ii) liefert die Zwischenstufen **bpy^x-F_m-Br** (**20**, **21**) (m = 1) in sehr guten Ausbeuten.

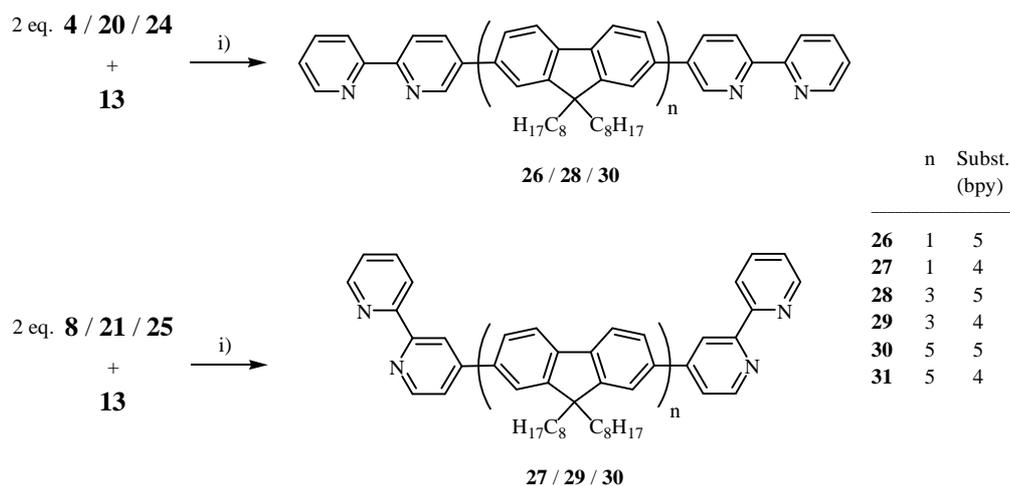


i) Pd(PPh₃)₄, Toluol, 2M Na₂CO₃, Aliquat 336, 90 °C, 48 h; ii) Br₂, NaOAc, THF, 0 °C, 1 h

Eine Wiederholung dieser Reaktionssequenz (*i*, *ii*) liefert die um eine Fluoreneinheit vergrößerten Zwischenstufen **bpy^x-F_m-TMS (22, 23)** (*m* = 2) und **bpy^x-F_m-Br (24, 25)** (*m* = 2); ebenfalls in sehr guten Ausbeuten.

3. Die Absorptionsspektren der Zwischenstufen **18 – 25** in Lösung (Chloroform) zeigen Maxima zwischen 330 nm und 355 nm. Die linearen Verbindungen weisen Absorptionsmaxima bei geringfügig höheren Wellenlängen sowie größere Extinktionskoeffizienten ϵ auf. Der Einbau einer zweiten Fluoreneinheit führt zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums um 20 – 30 nm, die Extinktionskoeffizienten ϵ nehmen ebenfalls zu.

4. Die Brückenliganden **bpy^x-F_n-bpy^x (26 – 31)** (*n* = 1, 2, 3) können durch eine *Suzuki*-Kreuzkupplung zweier Äquivalente der Bromverbindungen **4, 8, 20, 21, 24** und **25** und einem Äquivalent des Diboronsäureesters **13** dargestellt werden. Die Ausbeuten betragen etwa 90 % (*n* = 1), 60 % (*n* = 2) bzw. 50 % (*n* = 3). Die hellgelben Verbindungen sind in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie CHCl₃, CH₂Cl₂, Toluol, THF, Hexan und Essigester sehr gut löslich; sie besitzen eine hohe Thermostabilität.



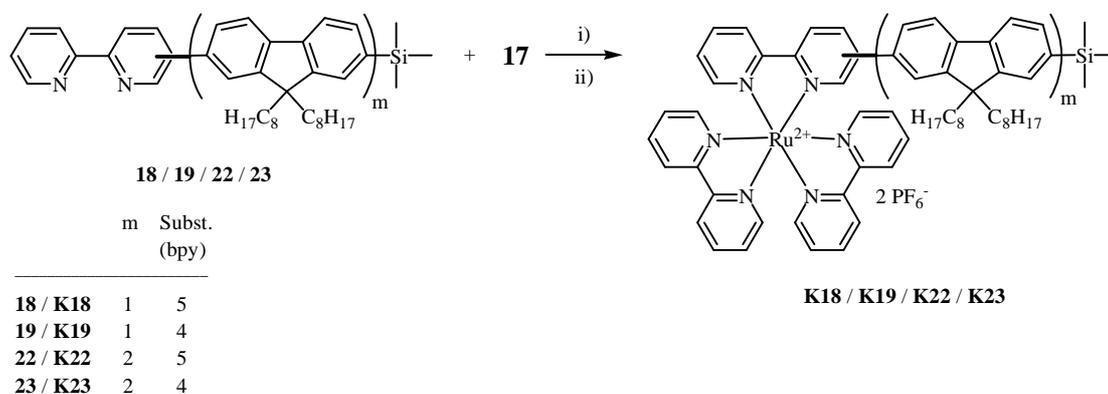
i) Pd(PPh₃)₄, Toluol, 2M Na₂CO₃, Aliquat 336, 90 °C, 48 – 96 h

5. Die Brückenliganden **26 – 31** zeigen in Lösung (Chloroform) Absorptionsmaxima zwischen 338 nm (**27**: $\epsilon = 48.900 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 378 nm (**30**: $\epsilon = 211.900$

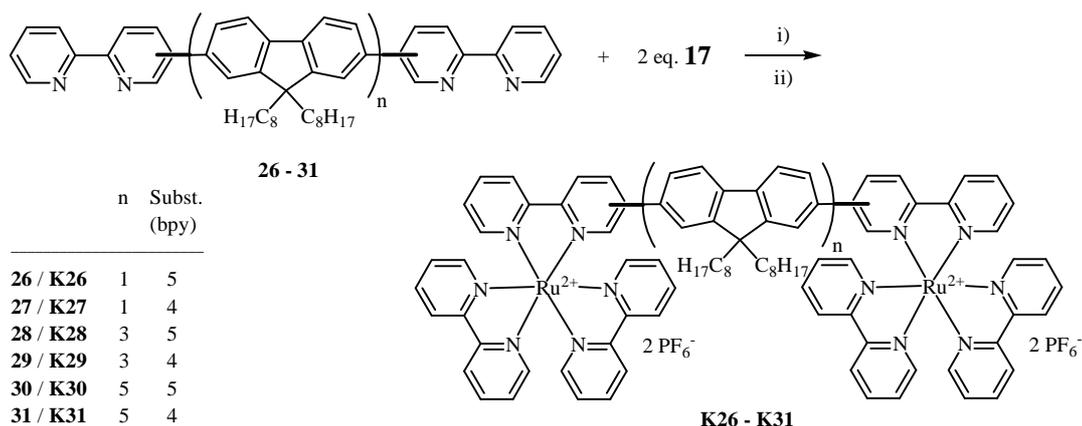
$l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Die angularen Verbindungen **27**, **29** und **30** weisen gegenüber den linearen Liganden **26**, **28** und **30** ein geringfügig hypsochrom verschobenes Maximum auf. Dieser Unterschied wird bereits bei $n = 3$ (**28**: 371 nm vs. **29**: 369) vernachlässigbar klein. Die Extinktionskoeffizienten ε der linearen Moleküle sind größer als die der angularen Verbindungen. Mit steigender Fluorenanzahl ergeben sich eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima und ein deutlicher Anstieg der Extinktionskoeffizienten ε .

6. Die Emissionsmaxima der Brückenliganden **26** – **31** in Lösung (Chloroform) liegen zwischen 373 nm (**27**) und 416 nm (**30**, **31**). Die Stokes-Verschiebungen betragen 2100 – 3600 cm^{-1} . Das Auftreten einer zusätzlichen schwachen Emission bei 500 bis 550 nm wird dem Vorhandensein geringer Mengen komplexartiger Verbindungen höherer Molmasse zugeschrieben.

7. Die Zwischenstufen **18**, **19**, **22** und **23** sowie die Brückenliganden **26** – **31** enthalten eine bzw. zwei 2,2'-Bipyridineinheiten und können durch Komplexierung mit Ruthenium(II)-*bis*-(2,2'-bipyridin)-dichlorid (**17**) in die analytisch reinen einkernigen (**K18**, **K19**, **K22** und **K23**) und zweikernigen Ruthenium(II)-Komplexe (**K26** – **K31**) überführt werden. Die Ausbeuten liegen zwischen 40 % und 75 %. **K18**, **K19**, **K22**, **K23** und **K26** – **K31** sind vollständig in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril, DMF und DMSO löslich. Die amorphen Verbindungen besitzen keine Schmelzpunkte und zersetzen sich oberhalb 300 °C.



i) EtOH, H₂O, CHCl₃, 80 °C, 48 – 96 h; ii) aq. NH₄PF₆



i) EtOH, H₂O, CHCl₃, 80 °C, 48 – 96 h; ii) aq. NH₄PF₆

8. Das Absorptionsverhalten der einkernigen Ruthenium(II)-Komplexe (**K18**, **K19**, **K22**, **K23**) in Lösung (Acetonitril) ähnelt dem des *Tris*-(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)-Komplexes. Die MLCT-Bande der einkernigen Komplexe tritt bei etwa 455 nm ($\epsilon = 13.1000 - 26.100 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) auf; sie ist im Falle der angularen Verbindungen um etwa 5 nm bathochrom verschoben. Die Extinktionskoeffizienten ϵ der angularen einkernigen Komplexe sind größer als die der linearen einkernigen Komplexe. Neben der intensivsten LC-Bande um 290 nm zeigen die Spektren die π - π^* -Absorption der konjugierten 2,2'-Bipyridin-Fluoren-Oligomerkette (350 nm – 390 nm).

9. Die zweikernigen Ruthenium(II)-Komplexe (**K26** – **K31**) zeigen ein nahezu identisches Absorptionsverhalten in Lösung (Acetonitril). Die MLCT-Absorption tritt ebenfalls um 455 nm ($\epsilon = 28.200 - 52.200 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) auf und ist im Falle der angularen Verbindungen geringfügig bathochrom verschoben. Im Vergleich mit den einkernigen Komplexen sind die Extinktionskoeffizienten ϵ der MLCT-Absorption im Falle der zweikernigen Komplexe etwa doppelt so groß. Die angularen Verbindungen zeigen wiederum höhere Extinktionskoeffizienten ϵ als die linearen Verbindungen. Die Bande um 290 nm kann dem ligandenzentrierten Übergang der 2,2'-Bipyridin-Liganden zugeordnet werden. Die Intensität der π - π^* -Absorption der konjugierten 2,2'-Bipyridin-Fluoren-Oligomerkette (370 nm – 400 nm) steigt mit zunehmender Fluorenzahl deutlich an.

10. Die ein- und zweikernigen Metallkomplexe (**K18, K19, K22, K23, K26 – K31**) zeigen bei lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen in Lösung (Acetonitril) ein nahezu identisches Emissionsverhalten mit einem Emissionsmaximum um 630 nm. Die Stokes-Verschiebungen betragen 5900 – 6200 cm⁻¹. Die Lumineszenzquantenausbeuten Φ_f in luftgesättigter Lösung betragen ca. 1 % und sind für die stickstoffgesättigten Lösungen etwa doppelt so groß.

11. Die vom Ruthenium und den 2,2-Bipyridin-Liganden verursachten LC- und MLCT-Übergänge werden offensichtlich kaum von der Struktur der 2,2'-Bipyridin-Oligofluoren-Liganden beeinflusst. Bei allen Ruthenium(II)-Komplexen kann eine fast identische Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima beobachtet werden. Der Einbau des zweiten Rutheniumkernes hat keinen merklichen Einfluss auf das optische Verhalten des ersten Kernes, was auf eine sehr geringe elektronische Interaktion der beiden Rutheniumkerne schließen lässt.

12. Die ein- und zweikernigen Rutheniumkomplexe (**K18, K19, K22, K23, K26 – K31**) besitzen ein reversibles Oxidationspotential (E_{Ox} (SCE) = 1,18 – 1,30 V) und Reduktionspotential (E_{Red} (SCE) = -1,02 – -1,24 V). Diese werden durch die Oxidation bzw. Reduktion der Ruthenium(II)-Zentren hervorgerufen.

6. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] <http://nobelprize.org>
- [2] H. Staudinger, Die Chemie der organischen hochmolekularen Stoffe im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre, (Vortrag auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf), *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 3019.
- [3] Rånby, B. *Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemicals and Electronic Structures*, Herausgegeben von Salaneck, W. R.; Lundström, I.; Rånby, B. Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [4] Chiang, C. K.; Fincher Jr., C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098-1101.
- [5] Chiang, C. K.; Druy, M. A.; Gau, S. C.; Heeger, A. J.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Park, Y. W.; Shirakawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1013-1015.
- [6] Enkelmann, V. *Adv. Polym. Sci.: Polydiacetylenes*, Herausgegeben von Cantow, H.-J.; Springer Verlag, Berlin, **1984**, *63*, 91-136.
- [7] Wegner, G. *Z. Naturforsch. B.* **1969**, *24*, 824-832.
- [8] Scherf, U. *Top. Curr. Chem.* **1999**, *201*, 163-222.
- [9] Burroughes, J. H.; Bradley, D. C. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- [10] Bunz, U. H. F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605-1644.
- [11] Giesa, R. M. J. S. *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *C36*, 631-670.
- [12] Schlüter, A. D. *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 282-291
- [13] Schlüter, A. D. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533-1556.
- [14] Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J.; Eds. *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd Ed.; Marcel Dekker, New York, **1997**.
- [15] Scherf, U.; Müllen, K. *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*, Hadziioannou, G.; van Hutten, P. F. (Hrsg.), Wiley VCH, Weinheim, **2000**.
- [16] Gross, M.; Müller D. D.; Nothofer, H.-G.; Scherf, U.; Neher, D.; Bräuchle, C.; Meerholz, K. *Nature* **2000**, *405*, 661-665.
- [17] Grice, A. W.; Bradley, D. D. C.; Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; Wu, W. W.; Woo, E. P. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 629-631.

- [18] Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos-Santos, D. A.; Bredas, J. L.; Lögdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121-128.
- [19] Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686-7691.
- [20] Yang, Y.; Pei, Q. *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 3294-3298.
- [21] Lee, S. H.; Jang, B.-B.; Tsutsui, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1356-1364.
- [22] Virgili, T.; Lidzey, D. G.; Bradley, D. D. C. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 58-62.
- [23] Lane, P. A.; Palilis, L. C.; O'Brien, D. F.; Giebeler, C.; Cadby, A. J.; Lidzey, D. G.; Campbell, A. L.; Blau, W.; Bradley, D. D. C. *Phys. Rev. B.* **2001**, *63*, 235206, 1-8.
- [24] Neher, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365-1385.
- [25] Scherf, U.; List, E. J. W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477-487.
- [26] Nothofer, H. G.; Meisel, A.; Miteva, T.; Neher, D.; Forster, M.; Oda, M.; Lieser, G.; Sainova, D.; Yasuda, A.; Lupo, D.; Knoll, W.; Scherf, U. *Macromol. Symp.* **2000**, *154*, 139-148.
- [27] Teetsov, J.; Fox, M. A. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2117-2122.
- [28] Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Ungar, G.; Hill, J.; Whitehead, K. S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810-5817.
- [29] Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Long, X.; Chamberlain, T.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P.; Soliman, M. *Acta Polym.* **1998**, *49*, 439-444.
- [30] Lieser, G.; Oda, M.; Miteva, T.; Meisel, A.; Nothofer, H.-G.; Scherf, U. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4490-4495.
- [31] Redecker, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 1400-1402.
- [32] Sirringhaus, H.; Wilson, R. J.; Friend, R. H.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P.; Grell, M.; Bradley, D. D. C. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 406-408.
- [33] Grell, M.; Knoll, W.; Lupo, D.; Meisel, A.; Miteva, D.; Neher, D.; Nothofer, H.-G.; Scherf, U.; Yasuda, A. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 671-675.
- [34] Whitehead, K. S.; Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Jandke, M.; Strohriegl, P. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2946-2948.
- [35] Theander, M.; Granlund, T.; Johanson, D. M.; Ruseckas, A.; Scendstroem, V.; Andersson, M. R.; Inganas, O. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 323-327.
- [36] Peeters, E.; Christiaans, T.; Janssen, R. A. J.; Schoo, H. F. M.; Dekkers, H. P. J. M.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9909-9910.

- [37] Breen, C. A.; Tischler, J. R.; Bulović, V.; Swager, T. M. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1981-1985.
- [38] Liu, M. S.; Niu, Y.-H.; Luo, J.; Chen, B.; Kim, T.-D.; Bardecker, J.; Jen, A. K.-Y. *J. Macromol. Sci. C: Polym. Rev.* **2006**, *46*, 7-26.
- [39] Lu, S.; Yang, M.; Luo, J.; Cao, Y. *Synth. Met.* **2004**, *140*, 199-202.
- [40] Spanggaard, H.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 125-146.
- [41] Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1328-1338.
- [42] Porzio, W.; Destri, S.; Pasini, M.; Bolognesi, A.; Angiulli, A.; Di Gianvincenzo, P.; Natali, D.; Sampietro, M.; Caironi, M.; Fumagalli, L.; Ferrari, S.; Peron, E.; Perisinotti, F. *Mat. Sci. Eng. C26*, **2006**, 996-1001.
- [43] Thomas III, S. W.; Joly, G. D.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339-1386.
- [44] Martin, R. E.; Diederich, F.; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440-1469.
- [45] Harrison, M. G.; Friend, R. H. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Müllen, K.; Wegner, G. (Hrsg.), Wiley VCH, Weinheim, **1998**.
- [46] Segura, J. L.; Martin, N.; Guldi, D. M. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 31-47.
- [47] Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066-1099.
- [48] Tour, J. M.; Kozaki, M.; Seminario, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8486-8493.
- [49] *Molecular Electronics: Science and Technology Vol. 852*, Aviram, A.; Ratner, M. (Hrsg.), The New York Academy of Sciences, New York, **1998**.
- [50] Tour, J. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537-553.
- [51] Schwab, P. F. H.; Smith, J. R.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1197-1279.
- [52] Yamamoto, T.; Hayashi, Y.; Yamamoto, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2091-2097.
- [53] Zojer, E.; Pogantsch, A.; Hennebicq, E.; Beljonne, D.; Brédas, J.-L.; Freitas, P. S. D.; Scherf, U., List, E. J. W. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6794-6802.
- [54] Bliznyuk, V. N.; Carter, S. A.; Scott, J. C.; Klärner, G.; Miller, R. D.; Miller, D. C. *Macromolecules* **1999**, *32*, 361-369.
- [55] List, E. J. W.; Günter, R.; Freitas, P. S. D.; Scherf, U. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 374-378.
- [56] Lee, J. I.; Klärner, G.; Miller, R. D. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1083-1088.
- [57] Gaal, M.; List, E. J. W.; Scherf, U. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4236-4237.
- [58] Gamerith, S.; Gaal, M.; Romaner, L.; Nothofer, H. G., Günter, R.; Freitas, P. S. D.; Scherf, U.; List, E. J. W. *Synth. Met.* **2003**, *139*, 855-858.

- [59] Kreyenschmidt, M.; Klärner, G.; Fuhrer, T.; Ashenurst, J.; Karg, S.; Chen, W. D.; Lee, V. Y.; Scott, J. C.; Miller, R. D. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1099-1103.
- [60] Klärner, G.; Davey, M. H.; Chen, W. D.; Scott, J. C.; Miller, R. D. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 993-997.
- [61] Lee, J. I.; Klärner, G.; Miller, R. D. *Synth. Met.* **1999**, *101*, 126.
- [62] Theander, M.; Johannson, D. M.; Ruseckas, A.; Zigmantas, D.; Andersson, M. R.; Sundström, V.; Inganäs, O. *Synth. Met.* **2001**, *119*, 615-616.
- [63] Zeng, G.; Yu, W. L.; Chua, S. J.; Huang, W. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6907-6914.
- [64] Lu, H.-H.; Liu, C.-Y.; Jen, T.-H.; Liao, J.-L.; Tseng, H.-E.; Huang, C.-W.; Hung, M.-C.; Chen, S.-A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10829-10835.
- [65] Lupton, J. M.; Craig, M. R.; Meijer, E. W. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4489-4491.
- [66] Klärner, G.; Miller, R. D. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007-2009.
- [67] Lee, S. H.; Tsutsui, T. *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 76-80.
- [68] Jo, J.; Chi, C.; Höger, S.; Wegner, G.; Yoon, D. Y. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2681-2688.
- [69] Papadopoulos, P.; Floudas, G.; Chi, C.; Wegner, G. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2368-2374.
- [70] Chi, C.; Lieser, G.; Enkelmann, V.; Wegner, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1597-1609.
- [71] Chi, C.; Wegner, G. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1532-1537.
- [72] Geng, Y.; Culligan, S. W.; Trajkovska, A.; Wallace, J. U.; Chen, S. H. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 542-549.
- [73] Geng, Y.; Trajkovska, A.; Culligan, S. W.; Ou, J. J.; Chen, H. M. P.; Katsis, D.; Chen, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14032-14038.
- [74] Yasuda, T.; Fujita, K.; Tsutsui, T.; Geng, Y.; Culligan, S. W.; Chen, S. H. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 264-268.
- [75] Dudek, S. P.; Pouderoijen, M.; Abbel, R.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11763-11768.
- [76] Anémian, R.; Mulatier, J.-C.; Andraud, C.; Stéphan, O.; Vial, J.-C. *Chem. Commun.* **2002**, 1608-1609.
- [77] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [78] Juris, A.; Balzani, V.; Barigoletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.

- [79] Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Chambron, J.-C.; Guillerez, S.; Coudret, C. *Chem. Rev.* **1994**, 993-1019.
- [80] Welter, S.; Brunner, K.; Hofstraat, J. W.; De Cola, L. *Nature* **2003**, 421, 54-57.
- [81] Schlicke, B.; Belser, P.; De Cola, L.; Sabbioni, E.; Balzani, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4207-4214.
- [82] Welter, S.; Salluce, N.; Benetti, A.; Rot, N.; Belser, P.; Sonar, P.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Lutz, M.; Spek, A. L.; De Cola, L. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4706-4718.
- [83] Bossart, O.; De Cola, L.; Welter, S.; Calzaferri, G. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5771-5775.
- [84] Welter, S.; Salluce, N.; Belser, P.; Groeneveld, M.; De Cola, L. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1360-1371.
- [85] D'Aléo, A.; Welter, S.; Cecchetto, E.; De Cola, L. *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 1035-1050.
- [86] Hsu, S. L.-C.; Lee, P.-I. *U.S. Patent Application* **2007**, 20070148491/A1.
- [87] Liu, Y.; De Nicola, A.; Reiff, O.; Ziessel, R.; Schanze, K. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 3476-3485.
- [88] Ishow, E.; Gourdon, A.; Launay, J.-P.; Chiorboli, C.; Scandola, F. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1504-1510.
- [89] Weldon, F.; Hammarström, L.; Mukhtar, E.; Hage, R.; Gunneweg, E.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J.; Browne, W. R.; Guckian, A. L.; Vos, J. G. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4471-4481.
- [90] Ott, S.; Borgström, M.; Hammarström, L.; Johansson, O. *Dalton Trans.* **2006**, 1434-1443.
- [91] Borgström, M.; Ott, S.; Lomoth, R.; Bergquist, J.; Hammarström, L.; Johansson, O. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4820-4829.
- [92] Bilakhiya, A. K.; Tyagi, B.; Paul, P. *Polyhedron* **2000**, 19, 1233-1243.
- [93] Romero, F. M.; Ziessel, R. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 9203-9206.
- [94] *Molecular Electronic Devices*, Carter, F. L.; Siatkowsky, R. E.; Woltijen, H. (Hrsg.), Amsterdam, **1988**.
- [95] *Molecular Electronics*, Jortner, J.; Ratner, M. (Hrsg.), Blackwell, London, **1997**.
- [96] Rouvray, D. *Chem. Br.* **1998**, 34, 26-29.
- [97] Balzani, V.; Venturi, M.; Credi, A. *Molecular Devices and Machines – A Journey into the Nanoworld*, Wiley VCH, Weinheim, **2003**, Vol. 17.
- [98] Wu, A.; Lee, J.; Rubner, M. F. *Thin Solid Films* **1998**, 327-329, 663-667.

- [99] Rudmann, H.; Shimada, S.; Rubner, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4918-4921.
- [100] Lee, J.-K.; Yoo, D. S.; Handy, E. S.; Rubner, M. F. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1686-1688.
- [101] Closs, G. L.; Miller, J. R. *Science* **1988**, *240*, 440-447.
- [102] Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759.
- [103] Davis, W. B.; Svec, W. A.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R. *Nature* **1998**, *396*, 60-63.
- [104] Negishi, E.-I.; de Meijere, A. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* (2 Volumes), Wiley, New York, **2002**.
- [105] Yanagi, T.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513-519.
- [106] Dieck, H. A.; Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133-1136.
- [107] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- [108] Labadie, J. W.; Tueting, J.; Stille, J. K. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4634-4642.
- [109] Negishi, E.; King, A. O.; Okukado, N. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821-1823.
- [110] Hayashi, T.; Konishi, M.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 1871-1874.
- [111] Suzuki, A. *Chem. Commun.* **2005**, *38*, 4759-4763.
- [112] Suzuki, A. *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, Diederich, F.; Stang, P. J. (Hrsg.), Wiley VCH, New York, **1998**, 49-97.
- [113] Suzuki, A. *J. Organometallic Chem.* **1999**, *576*, 147-168.
- [114] Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437-3440.
- [115] Miyaura, N.; Suzuki, A. *J.C.S. Chem. Commun.* **1979**, 866-867.
- [116] Suzuki, A. *Suzuki Coupling*, Organic Syntheses via Boranes, Vol. 3, Aldrich, Milwaukee, **2003**.
- [117] Miyaura, N.; Ishiyama, T.; Sasaki, H.; Ishikawa, M.; Satoh, M.; Suzuki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 314-321.
- [118] Soderquist, J. A.; Matos, K.; Rane, A.; Ramos, J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2401-2402.
- [119] Fürstner, A.; Seidel, G. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11165-11176.
- [120] Rehahn, M.; Schlüter, A. D.; Wegner, G.; Feast, W. *Polymer* **1989**, *30*, 1054-1059.
- [121] Nicolaou, K. C.; Ramanjulu, M.; Natarajan, S.; Bräse, S.; Li, H.; Boddy, C. N. C.; Rübsam, F. *Chem. Commun.* **1997**, 1899-1900.

- [122] Miyaura, N.; Yamada, K.; Suginome, H.; Suzuki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 972-980.
- [123] Martin, A. R.; Yang, Y. *Acta Chemica Scandinavia* **1993**, *47*, 221-230.
- [124] Matos, K.; Soderquist, J. A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 461-470.
- [125] Stille, J. K.; Lau, K. S. Y. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 434-442.
- [126] Casado, A. L.; Espinet, P. *Organometallics* **1998**, *17*, 954-959.
- [127] Smith, G. B.; Dezeny, G. C.; Hughes, D. L.; King, A. O.; Verhoeven, T. R. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8151-8156.
- [128] Ridgway, B. H.; Wörpel, K. A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 458-460.
- [129] Goodson, F. E.; Wallow, T. I.; Novak, N. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12441-12453.
- [130] Littke, A. F.; Dai, C.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020-4028.
- [131] Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3586-3587.
- [132] Shen, W. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5575-5578.
- [133] Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2570-2573.
- [134] Wolfe, J. P.; Singer, R. A.; Yang, B. H.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550-9561.
- [135] Darses, S.; Jeffery, T.; Genet, J.-P.; Brayer, J.-L.; Demoue, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3857-3860.
- [136] Senguta, S.; Bhattacharyya, S. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3405-3406.
- [137] Colon, D. A.; Pipik, B.; Ferdinand, S.; LeBlond, C. R.; Sawo Jr.; J. R.; Izzo, B.; Collins, P.; Ho, G.-J.; Williams, J. M.; Shi, Y.-J.; Sun, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 931-935.
- [138] Nicolaou, K. C.; Bulger, P. C.; Sarlah, D. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4516-4563.
- [139] Uenishi, J.-I.; Beau, J.-M.; Armstrong, R. W.; Kishi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4756-4758.
- [140] Frank, S. A.; Chen, H.; Kunz, R. K.; Schnaderbeck, M. J.; Roush, W. R. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2691-2694.
- [141] Wright, W. S.; Hageman, D. L.; McClure, L. P. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6095-6097.
- [142] Blettner, C.; König, W.; Stenzel, W.; Schotten, T. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3885-3890.
- [143] Villemin, D.; Gomez-Escalonilla, M. J.; Saint-Clair, J.-F. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 635-637.

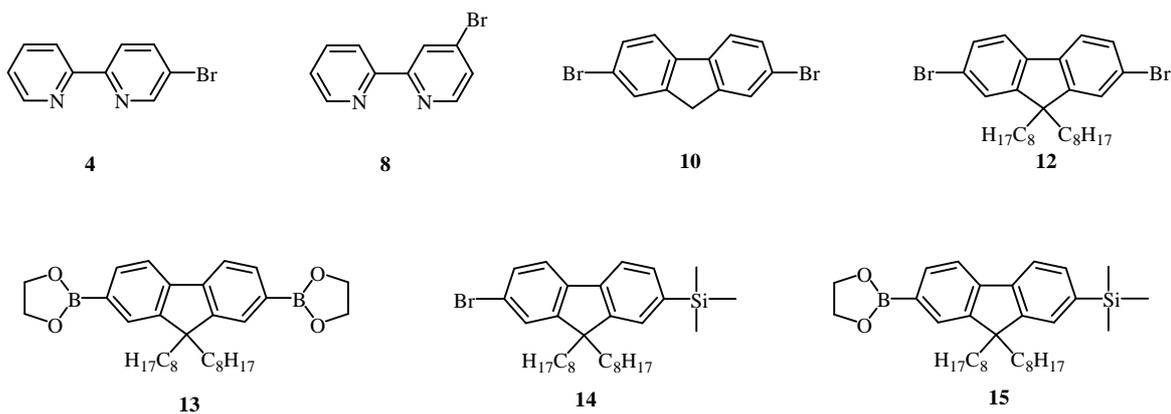
- [144] Villemin, D.; Caillot, F. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 639-642.
- [145] Leadbeater, N. E. *Chem. Commun.* **2005**, *23*, 2881-2902.
- [146] Mino, T.; Shirae, Y.; Sakamoto, M.; Fujita, T. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2191-2194.
- [147] Li, C.-J. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5004-5006.
- [148] Leadbeater, N. E.; Marco, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *12*, 1445-1447.
- [149] Zhou, X.-H.; Yan, J.-C.; Pei, J. *Org. Lett.* **2003**, *19*, 3543-3546.
- [150] Han, Y.; Fei, Z.; Sun, M.; Bo, Z.; Liang, W.-Z. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1017-1023.
- [151] Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J. R.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym. J.* **1985**, *17*, 117-132.
- [152] Tomalia, D. A.; Naylor, A. M.; Goddard III, W. A. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119-157.
- [153] Newkome, G. R.; Yao, Z.-Q.; Baker, G. R.; Gupta, V. K. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003-2004.
- [154] de Brabander van den Berg, E. M.; Meijer, E. W. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1370-1372.
- [155] Hawker, C.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun.* **1990**, 1010-1013.
- [156] Hawker, C.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638-7647.
- [157] Xu, Z.; Moore, J. S. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 261-264.
- [158] Grisorio, R.; Mastroilli, P.; Nobile, C. F.; Romanazzi, G.; Suranna, G. P.; Meijer, E. W. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5367-5370.
- [159] Pautzsch, T. *Dissertation*, FSU Jena, **2002**.
- [160] Beyer, H.; Walter, W. *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Hirtzel, Stuttgart, **1991**, 22.
- [161] Henze, O.; Lehmann, U.; Schlüter, A. D. *Synthesis* **1999**, *4*, 683-687.
- [162] Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Chianelli, D.; Montanucci, M. *Synthesis* **1984**, *9*, 736-738.
- [163] Torri, S.; Tanaka, H.; Morisaki, K. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1655-1658.
- [164] Case, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2574-2575.
- [165] Göller, A.; Grummt, U.-W. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 299-405.
- [166] Romero, F. M.; Ziessel, R. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6471-6474.
- [167] Jones, A. R.; Roney, B. D.; Sasse, W. H. F.; Wade, K. O. *J. Chem. Soc. (B)* **1967**, 106-111.
- [168] Egbe, D. A. M.; Amer, A. M.; Klemm, E. *Des. Monomers Polym.* **2001**, *4*, 169-175.

- [169] Yu, W. L.; Pei, J.; Cao, Y.; Huang, W.; Heeger, A. J. *Chem. Commun.* **1999**, 1837-1838.
- [170] Ranger, M.; Leclerc, M. *Chem. Commun.* **1997**, 17, 1597-1598.
- [171] Price, D. W.; Tour, J. M., *Tetrahedron* **2003**, 59, 3131-3156.
- [172] Wong, W.-Y.; Choi, K.-H.; Lu, G.-L.; Shi, J.-X.; Lai, P.-Y.; Chan, S.-Z.; Lin, Z. *Organometallics* **2001**, 20, 5446-5454.
- [173] Li, W.; Nelson, D. P.; Jensen, M. S.; Hoerrner, R. S.; Cai, D.; Larsen, R. D.; Reider, P. J. *Org. Chem.* **2002**, 67, 5394-5397.
- [174] Li, Z. H.; Wong, M. S.; Fukutani, H.; Tao, Y. *Org. Lett.* **2006**, 8, 4271-4274.
- [175] Marmion, M. E.; Takeuchi, K. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1472-1480.
- [176] Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3334-3342.
- [177] Rode, C. *Diplomarbeit*, FSU Jena, **1998**.
- [178] Jacob, J.; Sax, S.; Piok, T.; List, E. J. W.; Grimmsdale, A. C.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6987-6995.
- [179] Walter, T. *Diplomarbeit*, FSU Jena, **2004**.
- [180] Frank, W.; Wasgindt, M.; Pautzsch, T.; Klemm, E. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 980-984.
- [181] Moreno-Mañas, M.; Pérez, M.; Pleixats, R. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2346-2351.
- [182] Braterman, P. S.; Harriman, A.; Heath, G. A.; Yellowlees, L. J. *J. Chem. Soc.; Dalton Trans* **1983**, 1801.
- [183] Heath, G. A.; Yellowlees, L. J.; Braterman, P. S. *J.C.S. Chem. Commun.* **1981**, 287-288.
- [184] Grosshenny, V.; Ziessel, R. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 757.
- [185] Pautsch, T., Klemm, E. *Macromolecules* **2002**, 35, 1569-1575.
- [186] Demas, J. N.; Diemente, D.; Harris, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6864-6865.
- [187] Gmelin Handbuch, Erweiterungswerk der 8. Ausgabe, Springer, Berlin – New York, **1974**, B14, A1, ch. 2.4, 80-89.
- [188] Gubin, S. P.; Smirnova, S. A.; Denisovich, L. I.; Lubovich, A. A. *J. Organometal. Chem.* **1971**, 30, 143-255.
- [189] Demas, J. N.; Crosby, G. A. *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 991-1024.
- [190] Organikum, Autorenkollektiv, Wiley, Weinheim **2001**.

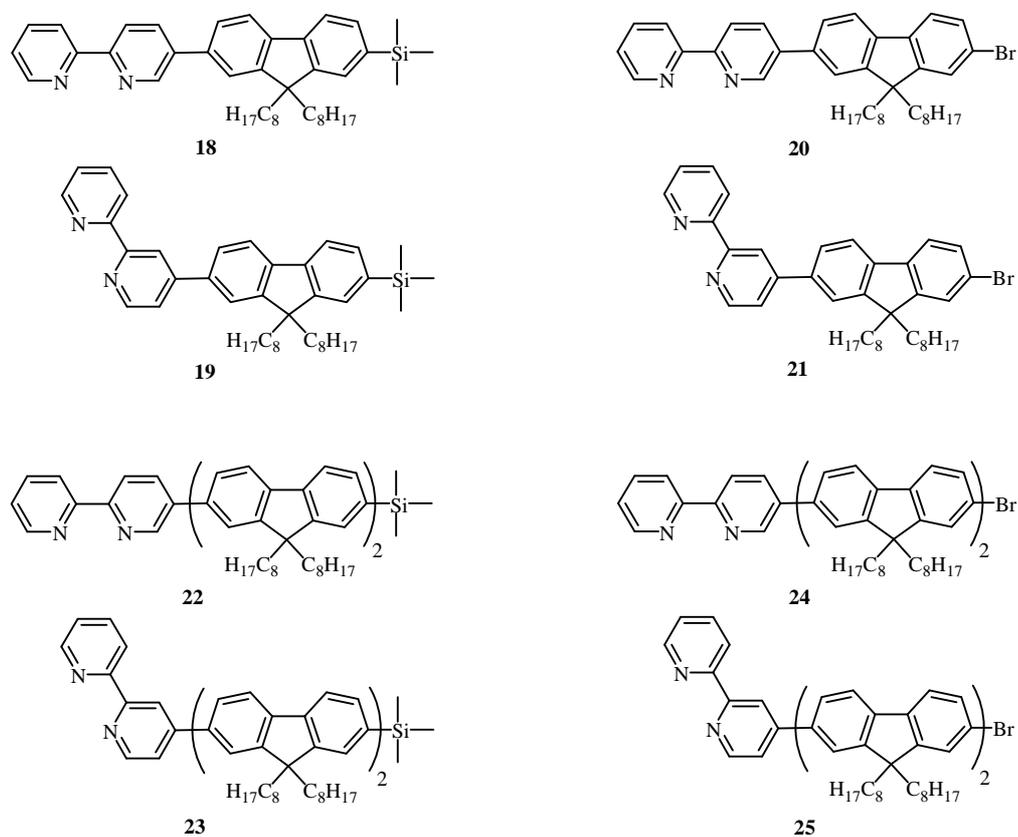
7. ANHANG

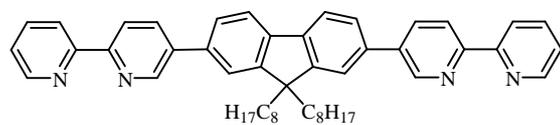
7.1 Übersicht der Verbindungen

Ausgangsverbindungen

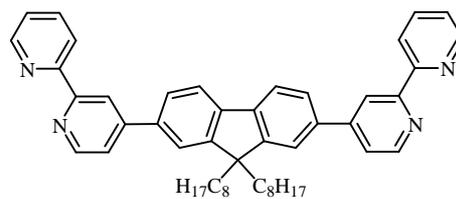


bpy^x-F_m-TMS und bpy^x-F_m-Br Zwischenstufen

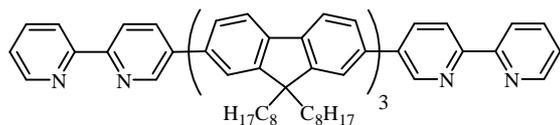


bpy^x-F_n-bpy^x Brückenliganden

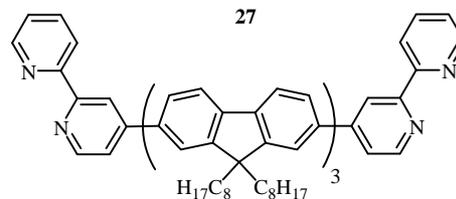
26



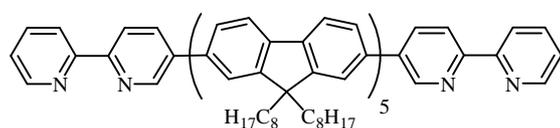
27



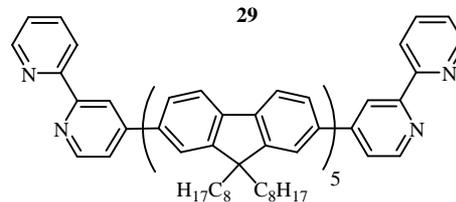
28



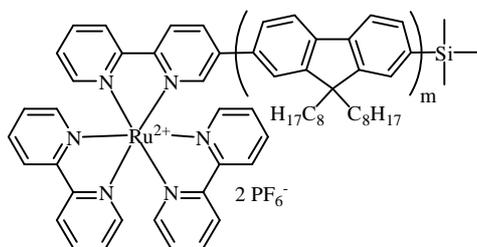
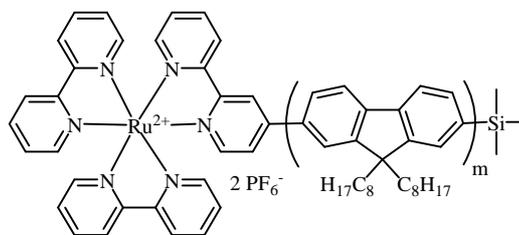
29

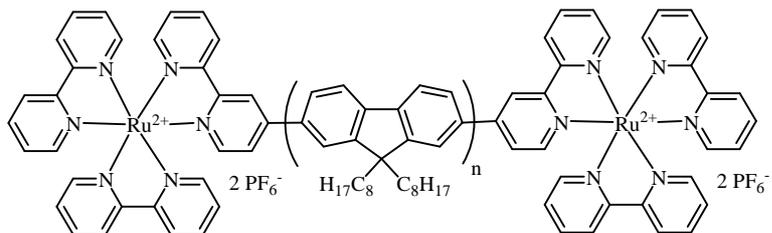
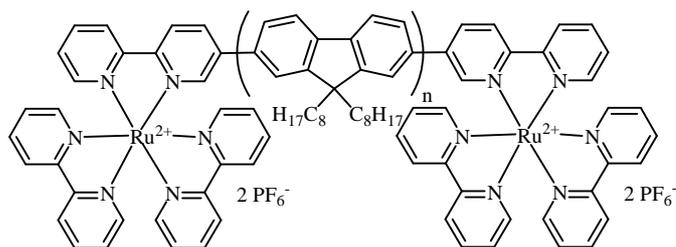


30



31

Einkernige M^x-F_m-TMS Ruthenium(II)-KomplexeK18 m = 1
K22 m = 2K19 m = 1
K23 m = 2

Zweikernige $M^x-F_n-M^x$ Ruthenium(II)-Komplexe

7.2 Verzeichnis der Abkürzungen

ber.	berechnet
BF ₃ -OEt ₂	Bortrifluorid-Diethylether-Addukt
B(O ⁱ Pr) ₃	Triisopropylborat
BuLi	Butyllithium
BuNO ₂	Butylnitrit
bpy	2,2'-Bipyridin
CDCl ₃	deutერიertes Chlorform
CH ₂ Cl ₂	Methylenchlorid
CH ₃ Cl	Chloroform
CH ₃ CN	Acetonitril
CH ₃ COBr	Acetylbromid
CH ₃ COOH	Essigsäure
CCl ₄	Tetrachlormethan
COSY	Correlation Spectroscopy
CV	Cyclovoltammetrie
D	Uneinheitlichkeit
DCI	Direkte Chemische Ionisation
DMA	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d ₆	deutერიertes Dimethylsulfoxid
DSC	Differential-Scanning-Kalorimetrie
E _g ⁰⁻⁰	Bandgap-Energie (resultiert aus λ ₀₋₀)
E _g ^{opt}	Bandgap-Energie (resultiert aus λ _{0,1max})
E _g ^{SW}	Bandgap-Energie (berechnet aus Square-Wave-Voltammetrie)
EI	Elektronenstoß Ionisation
E ^{Ox}	Oxidationspotential
EtOH	Ethanol
EtNO ₂	Nitroethan
E ^{Red}	Reduktionspotential
ESI	Elektronen Spray Ionisierung
eV	Elektronenvolt

F	9,9-Dioctylfluoren
g	Gramm
gef.	gefunden
GPC	Gelpermeationschromatographie
ICl	Iodchlorid
KIO ₃	Kaliumiodat
K _p	Siedepunkt
LiCl	Lithiumchlorid
LM	Lösungsmittel
m	Anzahl der Wiederholungseinheiten im Oligomer
M	<i>Tris</i> -(2,2'-bipyridin)-Ruthenium(II)
MS	Massenspektrum
M _n	Molmasse im Zahlenmittel (number average)
M _w	Molmasse im Gewichtsmittel (weight average)
<i>m</i> -CPBA	<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
ml	Milliliter
mg	Milligramm
n	Anzahl der Wiederholungseinheiten im Polymer/Oligomer
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat
NaOAc	Natriumacetat
NaOEt	Natriumethanolat
NaOH	Natriumhydroxid
Nba	3-Nitrobenzylalkohol
NH ₄ PF ₆	Ammoniumhexafluorophosphat
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OLED	Organic-Light-Emitting-Diode
PA	Polyacetylen
PAE	Poly(arylenethinylen)
PDA	Polydiacetylen
PF	Polyfluoren
PLED	Polymer-Light-Emitting-Diode
ppm	parts per million

PPP	Poly(<i>para</i> -phenylen)
PPV	Poly(phenylenvinylen)
PPy	Polypyrrol
PT	Polythiophen
ROESY	Rotating Frame Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
SW	Square Wave Voltammetrie
THF	Tetrahydrofuran
T_g	Glasübergangstemperatur
TMS	Trimethylsilyl-
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
UV/Vis	Ultraviolett/Visuell
x	Verknüpfungsposition der 2,2'-Bipyridine
δ	chemische Verschiebung
ε	molarer Extinktionskoeffizient
$\lambda_{0,1\max}$	Wellenlänge der langwelligen Absorptionskante
λ_{0-0} Übergang	Wellenlänge des 0-0-Übergangs
λ_{\max}	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
$\lambda_{\max,em}$	Wellenlänge des Lumineszenzemissionsmaximums
$\lambda_{\max,exc}$	Wellenlänge des Lumineszenzanregungsmaximums
Φ_f	Lumineszenzquantenausbeute

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Torsten Walter
geboren am 12.05.1980 in Zwickau

Abschlüsse

06/1998 Abitur am Käthe-Kollwitz-Gymnasium Zwickau
08/2004 Diplomchemiker an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Zivildienst

09/1998-09/1999 Zivildienst an der Ricarda-Huch-Schule (Schule für Erziehungshilfe)
Zwickau

Akademische Ausbildung

10/1999-08/2004 Chemiestudium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
Schwerpunkt: Organische und Makromolekulare Chemie
seit 10/2004 Doktorand / wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Friedrich-Schiller-
Universität Jena am Institut für Organische und Makromolekulare
Chemie

Kenntnisse

Englisch sehr gut in Wort und Schrift
Russisch Grundkenntnisse
EDV sicherer Umgang mit MS-Office-XP-Programmen
Chem Draw Ultra

Jena, 07. Februar 2008

.....
Torsten Walter

PUBLIKATIONSLISTE

Posterpräsentationen

- 1) Walter, T.; Klemm, E. „Synthesis and Characterization of Metal Complexed Bipyridinylene-Fluorene-Copolymers and Oligofluorenes”, *1st European Chemistry Congress*, Budapest, **2006**.

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2004 bis Februar 2008 am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena unter Anleitung von Frau *Prof. Dr. habil. E. Klemm* angefertigt. Für die interessante Themenstellung, ihre vielseitige, freundliche und stets gewährte Unterstützung, die vielen Anregungen sowie für ihre stete Diskussionsbereitschaft möchte ich hiermit Frau *Prof. E. Klemm* meinen besonderen Dank aussprechen.

Mein ganz besonderer Dank gilt den Laborgefährten unseres tollen Dreierlabors *Thomas Müller, Martin Hager, Danny Batholome, Stefan Sell, Anette Kuse* und *Maria Strumpf* sowie *Jörg Blumhoff* für ihre zahlreichen wertvollen Anregungen, die vielen Gespräche, das Vermitteln anderer Sichtweisen und ihre Hilfe beim Entstehen dieser Arbeit. Danke für das großartige Laborklima!

Zudem möchte ich *Dr. E. Birckner* Dank für zahlreiche Denkanstöße und Diskussionen aussprechen. Allen MitarbeiternInnen der Arbeitsgruppe Prof. Dr. E. Klemm danke ich für die gute Zusammenarbeit und das freundschaftliche Klima.

Weiterhin möchte ich Dank aussprechen an:

G. Sentis (UV/VIS – Messungen)

Dr. W. Günther, B. Friedrich, G. Sentis (NMR – Messungen)

E. Arnold (GPC – Molmassenbestimmungen)

Dr. E. Birckner, E. Kielmann (Fluoreszenzmessungen)

Dr. D. Berg und Dr. M. Popptiz (MS – Messungen)

A. Kuse (Elektrochemie)

H. Schönfeld und B. Lentvogt (Elementaranalysen und TG – Messungen)

P. Weiß (DSC – Messungen)

Von ganzem Herzen danke ich meinen Eltern, meiner Familie und meinen Freunden für ihre immerwährende liebevolle Unterstützung während all dieser Jahre.

SELBSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 07. Februar 2008

.....

Torsten Walter