

Metallkomplexe mit neuartigen Brückenliganden

Dissertation

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

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

von Diplomchemiker Frank Schramm
geboren am 29. Juli 1976 in Erfurt

Gutachter :

1. Prof. Dr. D. Walther

2. Prof. Dr. R. Beckert

Tag der öffentlichen Verteidigung : 02.11.2005

"Sunlight is the life-blood of Nature. Mother Earth looks at us with such dull, soulless eyes, when the sunlight has died away from her. It makes us sad to be with her then; she does not seem to know us or care for us."

Jerome K. Jerome, *Three Men in a Boat*, Penguin Books Ltd., London **1994**

In memoriam Lutz Schier

1950-2005

Diese Arbeit ist nicht ohne Hilfe und Unterstützung vieler verschiedener Personen ausgekommen, denen ich an dieser Stelle meinen Dank ausdrücken möchte.

Besonders danken möchte ich Prof. Dr. **D. Walther** für das interessante Arbeitsthema, die immer gewährte freundliche und fördernde Unterstützung und die fruchtbaren und hilfreichen Diskussionen und Anregungen im Laufe der Anfertigung dieser Arbeit.

Prof. Dr. **R. Beckert** danke ich ebenfalls für die gewährte thematische Unterstützung bei der Wahl der Liganden und für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben, besonders jedoch:

Herrn Dr. **R. Fischer** für die Unterstützung und Bereitstellung von Ergebnissen in der Thematik des 'Um-die-Ecke-Liganden'. -- Herrn Dr. **S. Rau** für die Hilfestellung und Diskussionsbereitschaft im Hinblick auf die Thematik der Ruthenium(II)-chemie. -- Frau Dr. **H. Schreer** für die Unterstützung bei der Korrektur des Manuskripts und bei verschiedenen fachlichen und praktischen Problemen. -- Herrn Dr. **H. Görls** für die Durchführung der röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen. -- Herrn Dr. **M. Friedrich**, Frau **A. Blayer** und Frau **B. Rambach** für die Aufnahme der NMR-Spektren. -- Herrn Dr. **W. Poppitz**, Frau **S. Schönau** und Frau **M. Heineck** für die Aufnahme der Massenspektren. -- Frau **C. Haroske** für die Aufnahme der IR-Spektren. -- Frau **C. Felbel** für die Durchführung der thermometrischen Messungen. -- Frau **H. Naumann** für die Durchführung der gaschromatographischen Untersuchungen. -- Frau **R. Suxdorf**, Frau **H. Schönfeld** und Frau **B. Lentvogt** für die Durchführung der Elementaranalysen. -- Frau **C. Agthe** für die Unterstützung bei verschiedenen Synthesen. -- Meinen ehemaligen und gegenwärtigen Laborkollegen Herrn Dr. **S. Liesicke**, Frau Dr. **C. Rode**, Herrn **M. Meier**, Herrn **M. Schwalbe** und Herrn **A. Scholz** für die angenehme Zusammenarbeit, die gewährte Unterstützung und die vielen ergiebigen Diskussionen. -- Allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppen von **D. Walther**, **S. Rau** und **W. Imhof** für die vertrauensvolle und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. -- Herrn **H. Petzold**, Frau **A. Malassa**, Herrn **M. Kühnert**, Frau **S. Tschierlei** für die Unterstützung im Rahmen ihrer Praktika. -- Frau **K. Halbauer** für die Unterstützung bei der Korrektur des Manuskripts.

Größten Dank schulde ich meiner Familie und meinen Freunden, die mir während der gesamten Zeit durch ihre Ermunterung, die aufgebrachte Geduld und ihrer Zuneigung den notwendigen Rückhalt geboten haben. Ich liebe Euch.

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2001 bis August 2005 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena angefertigt und wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 436 "Metallvermittelte Reaktionen nach dem Vorbild der Natur" finanziell unterstützt.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström, Längeneinheit entspricht 100 pm
a.u.	arbitrary unit (Messgröße bei UV/vis-und Lumineszenz-Messungen)
acac	Acetylacetonat
ACN	Acetonitril
b	breit (spektrometrisches Signal)
ber.	berechnet
bipy	Bipyridin, meist 2,2'-Bipyridin, aber auch 4,4'-Bipyridin
CDCl ₃	deuteriertes Chloroform
CD ₂ Cl ₂	deuteriertes Dichlormethan
Cl ₃ CCOOH	Trichloressigsäure
CN ₂ -π	π-gebundenes Carboxamidin
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
COD	<i>cis,cis</i> -Cycloocta-1,5-dien
COSY	Correlation Spectroscopy (zweidimensionale NMR-Messtechnik)
δ	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
d	Dublett
DEI	Direct Electron Impact (Ionisierungsmethode MS)
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNS	Desoxyribonucleinsäure
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz
ESI	Elektrospray Ionisation (Ionisierungsmethode MS)
Et	Ethyl-
et al.	et alii
EtOCH ₂	Ethoxymethyl
FAB	Fast Atom Bombardment (Ionisierungsmethode MS)
gef.	gefunden
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence (zweidimensionale NMR-Messtechnik)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital, höchstes besetztes Molekülorbital
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence (zweidimensionale NMR-Messtechnik)
IR	Infrarot-(Spektroskopie)
ISC	Intersystem Crossing
LMCT	Ligand-to-Metal Charge Transfer, Bezeichnung einer Ladungsübertragung
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	Multiplett
m-	<i>meta</i> -

MC	Metal Centered, Metall-basiert
MgSO ₄	Magnesiumsulfat (Trockenmittel)
Me	Methyl-
MLCT	Metal-to-Ligand Charge Transfer, Bezeichnung einer Ladungsübertragung
MS	Massenspektrometrie
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat (Trockenmittel)
NASH	Nukleophile Wasserstoff-Substitution am Aromaten
NEt ₃	Triethylamin
NMR	Kern-Magnetresonanz -(Spektroskopie)
o-	<i>ortho</i> -
p-	<i>para</i> -
PPh ₃	Triphenylphosphin
ppm	parts per million
q	Quartett, quaternär
Ru	Ruthenium(II)-
s	Singulett
subl.	sublimiert ohne zu schmelzen
t	Triplett
tbbpy	(4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl)-2,2'-bipyridin
tert	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
tmeda	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin
tol, tolyl	4-Methylphenyl-
UV/vis	ultravioletter und sichtbarer Bereich des Lichts

0. Inhaltsverzeichnis

0.	Inhaltsverzeichnis	i
1.	Einleitung	1
2.	Literaturübersicht und Stand der Forschung	6
2.1.	Die Chemie und photophysikalische Eigenschaften von Polypyridyl-Ruthenium(II)-Komplexen	6
2.2.	Die Komplexchemie von Brückenliganden	11
2.3.	Die Koordinationschemie von Imidazolsystemen	23
3.	Ergebnisse und Diskussion.....	25
3.1.	Liganden des Typ A und ihre Komplexchemie	25
3.1.1.	N,N-Dimethyl-1,N'-di(p-tolyl)-4,5-bis(p-tolylimino)-4,5-dihydro-1H-imidazol-2-carboxamidin (Ligand 6).....	25
3.1.2.	N,N-Diethyl-1,N'-di(2,6-difluorphenyl)-4,5-bis(p-tolylimino)-4,5-dihydro-1H-imidazol-2-carboxamidin (Ligand 14).....	35
3.1.3.	Metallkomplexe mit Liganden des Typs A (Liganden 6 und 14).....	40
3.2.	Die Liganden des Typs B und einige komplexchemische Untersuchungen.....	44
3.2.1.	Synthese der N,N',N'',N'''-Tetraaryl-pyrazino[2,3-g] chinoxalin-2,3,7,8-tetraamine (Liganden 19 und 22)	44
3.2.2.	Komplexchemie des Liganden 22 mit (tbbpy) ₂ RuCl ₂	49
3.2.3.	Reaktion von 22 mit (tmeda)PdCl ₂	58
3.2.4.	Beeinflussung der Komplexchemie des Liganden 22 durch den sterischen Anspruch des Metallkomplexfragments.....	60
3.3.	Die Liganden des Typs C, D und E.....	63
3.3.1.	5(1-Ethoxymethyl-1H-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin (Ligand 29).....	63
3.3.2.	2(N-Ethoxymethyl-1H-imidazol-2-yl)-pyrimidin (Ligand 32) und 2(1H-imidazol-2-yl)-pyrimidin (Ligand 33).....	69
3.3.3.	5,5'-Di(benzimidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin (Ligand 34).....	71
3.4.	Synthese von Ruthenium(II)-Komplexen mit den Liganden 29 - 34.....	72
3.5.	Bis[(4,4'-di-tert-butyl)-2,2'-bipyridyl]-[5(1H-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridyl]-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat (Komplex 36).....	73
3.6.	Bis[(4,4'-di-tert-butyl)-2,2'-bipyridyl]-[5(N-ethoxymethyl-1H-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridyl]-ruthenium-(II)-dihexafluorophosphat (Komplex 37)	76
3.7.	Bis[(4,4'-di-tert-butyl)-2,2'-bipyridyl]-[2(N-ethoxymethyl-1H-imidazol-2-yl)-pyrimidyl]-ruthenium(II)-dichlorid (Komplex 38).....	78
3.8.	Bis[(4,4'-di-tert-butyl)-2,2'-bipyridyl]-[5,5'-di(benz-1H-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridyl]-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat (Komplex 39).....	80

Inhalt

3.9.	Optisch-spektrale Eigenschaften des Ruthenium(II)-Komplexes 36.....	81
3.9.1.	Die spektrochemischen Eigenschaften des Komplexes 36.....	81
3.10.	Bewertung der Ergebnisse - Der Ruthenium(II)-Komplex 36 als Indikator für H-Brücken, Protonen und Metallionen.....	97
4.	Zusammenfassung	101
5.	Experimenteller Teil.....	106
5.1.	Allgemeines	106
5.1.1.	Analysenmethoden.....	106
5.2.	Beschreibung der Synthesen zum Ligandtyp A.....	107
5.2.1.	N,N'-Bis(p-tolyl)-oxamid 1	107
5.2.2.	N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalimidoylchlorid 2.....	108
5.2.3.	Tris(N,N-dimethylamino)-chlorsilan 3	108
5.2.4.	Tris(N,N-dimethylamino)-silylamin 4	109
5.2.5.	Lithium-tris(N,N-dimethylamino)-silylamid 5.....	110
5.2.6.	Syntheseansatz zum N,N-Dimethyl-1,N'-di(p-tolyl)-4,5-bis(p-tolylimino)-4,5-dihydro-1H-imidazol-2-carboxamidin 6.....	110
5.2.7.	Umsetzungen zum Liganden 14	112
5.3.	Synthesen der Metallkomplexe mit dem Liganden 14	118
5.3.1.	Darstellung eines Komplexes des Typs LMo(CO) ₄ 16.....	118
5.3.2.	Darstellung eines Komplexes des Typs [LCuBr] ₂ (THF) ₂ (OEt ₂) ₂ 17.....	119
5.3.3.	Darstellung eines Komplexes des Typs [L ₂ Ni] 18	120
5.4.	Synthesen zum Ligandtyp B	121
5.4.1.	N,N',N'',N'''-Tetrakis(p-tolyl)-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-2,3,7,8-tetraamin 19	121
5.4.2.	N,N'-Bis(3-trifluormethylphenyl)-oxamid 20	121
5.4.3.	N,N'-Bis(3-trifluormethylphenyl)-oxalimidoylchlorid 21	122
5.4.4.	N,N',N'',N'''-Tetrakis(3-trifluormethylphenyl)-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-2,3,7,8-tetraamin 22	123
5.5.	Synthese von Komplexverbindungen mit 22.....	124
5.5.1.	Bis[(4,4'-di-tert-butyl)-2,2'-bipyridin]-[6,7-η ³ -(9-trifluormethyl)-12,N(2),N(3)-tris(3-trifluormethylphenyl)-6,12-dihydro-1,4,6,7,12,13-hexaazapentacen-2,3-diamin]-ruthenium(II)chlorid - Komplex 23	124
5.5.2.	Bis[(4,4'-di-tert-butyl)-2,2'-bipyridin]-[N(1),N(2)-η ³ -N(2),N(3),N(7),N(8)-tetrakis(3-trifluormethylphenyl)-pyrazino[2,3-g]-chinoxalin-2,3,7,8-tetraamin]-ruthenium(II)chlorid - Komplex 24.....	125
5.5.3.	(N,N'-Tetramethylethylendiamino)-(N,N'-(N,N',N'',N'''-tetrakis(3-trifluormethylphenyl)-pyrazino[2,3-g] chinoxalin-2,3,7,8-tetraamino))-palladium(II)-bromid-(tmeda)dichlorolithiat - Komplex 25	126

Inhalt

5.6.	Synthesen der Liganden vom Typ C, D und E	127
5.6.1.	Aktives Zink.....	127
5.6.2.	Pyrid-2-yl-zinkbromid 26.....	127
5.6.3.	5-Brom-2,2'-bipyridin 27	128
5.6.4.	N-Ethoxymethyl-1 <i>H</i> -imidazol 28	129
5.6.5.	5(N-Ethoxymethyl-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin 29	129
5.6.6.	5(1 <i>H</i> -Imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin 30.....	131
5.6.7.	Bromierung von 2,2'-Bipyridin	131
5.6.8.	2(N-Ethoxymethyl-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)-pyrimidin 32.....	133
5.6.9.	2(1 <i>H</i> -Imidazol-2-yl)-pyrimidin 33	134
5.6.10.	5,5'-Di(benz-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin 34.....	134
5.7.	Synthese von Bis[(4,4'-di- <i>tert</i> -butyl)-2,2'-bipyridin]-ruthenium(II)-Komplexen der Liganden vom Typ C,D und E	135
5.7.1.	Bis[(4,4'-di- <i>tert</i> -butyl)-2,2'-bipyridyl]-ruthenium(II)-chlorid [(tbbpy) ₂ RuCl ₂] 35	135
5.7.2.	Bis-[(4,4'-di- <i>tert</i> -butyl)-2,2'-bipyridyl]-[5(1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridyl]-ruthenium-(II)-dihexafluorophosphat 36.....	136
5.7.3.	Bis[(4,4'-di- <i>tert</i> -butyl)-2,2'-bipyridyl]-[5(N-ethoxymethyl-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridyl]-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat 37.....	137
5.7.4.	Bis[(4,4'-di- <i>tert</i> -butyl)-2,2'-bipyridyl]-[2(N-ethoxymethyl-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)-pyrimidyl]-ruthenium(II)-dichlorid 38.....	139
5.7.5.	Bis[(4,4'-di- <i>tert</i> -butyl)-2,2'-bipyridyl]-[5,5'-di(benz-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridyl]-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat 39	140
5.8.	Spektroskopische Untersuchungen des Komplexes 36 unter Einfluss verschiedener Reaktanden	141
5.8.1.	Messung der pH-Abhängigkeit der UV/vis-Daten von 36.....	141
5.8.2.	Untersuchung des Einflusses verschiedener Metallsalze auf die photophysikalischen Eigenschaften von 36.....	142
	Literaturverzeichnis	144
6.	Anhang	A1

1. Einleitung

1. Einleitung

Metallkomplexe mit N,N'-Chelatliganden spielen in zahlreichen biologischen und chemischen Systemen in zahlreichen Varianten eine herausragende Rolle. Prominente Vertreter von Metallkomplexen mit diesem Ligandtyp, die in Enzymen ganz unterschiedliche katalytische Funktionen ausüben, sind z. B. Chlorophyll, Hämoglobin oder Vitamin B₁₂.

In der Komplexchemie sind Verbindungen mit diesem Ligandtyp seit langem bekannt und wurden z. B. zur analytischen Bestimmung (Diacetyldioximato-nickel(II), 2,2'-Bipyridin-eisen(II)-Verbindungen, EDTA-Komplexe) benutzt. Später wurden zahlreiche Vertreter als bioanaloge Modellkomplexe synthetisiert und untersucht. Mit der Entdeckung, dass in vielen Oligopyridin-Ruthenium(II)-Komplexen langlebige angeregte Zustände durch Anregung mit Licht erzeugt und für zahlreiche Anwendungen genutzt werden können, wurde ein neues Feld attraktiver Grundlagenforschung eröffnet, das gegenwärtig in voller Entwicklung ist.

In der Metallorganochemie dienen N,N'-Chelatliganden nicht nur zur Stabilisierung von Alkylkomplexen oder von metallorganischen Reagenzien, sondern in jüngerer Zeit auch zunehmend als Steuerliganden homogener Katalysen. Dabei werden insbesondere Chelatliganden mit sp²-hybridisierten N-Donoratomen (vor allem 1,2-Diimine) zur Komplexbildung mit Nickel, Palladium, Cobalt oder Eisen eingesetzt, die zu aktiven Polymerisationskatalysatoren führen ^[1-3]. Allerdings sind solche katalytische Reaktionen weit weniger gut untersucht als Reaktionen, in denen Phosphinliganden als steuernde Liganden fungieren. Auch Bisoxaline werden als Steuerliganden metallkatalysierter Reaktionen verwendet ^[4]. Generell besteht aber ein erheblicher Nachholbedarf im Hinblick auf das Verständnis der Steuerwirkung und in Bezug auf die Entwicklung neuer Liganden dieses Typs, die geeignet sind, Metallkomplexe zu stabilisieren und ihre Reaktivität in katalytischen Reaktionen zu kontrollieren.

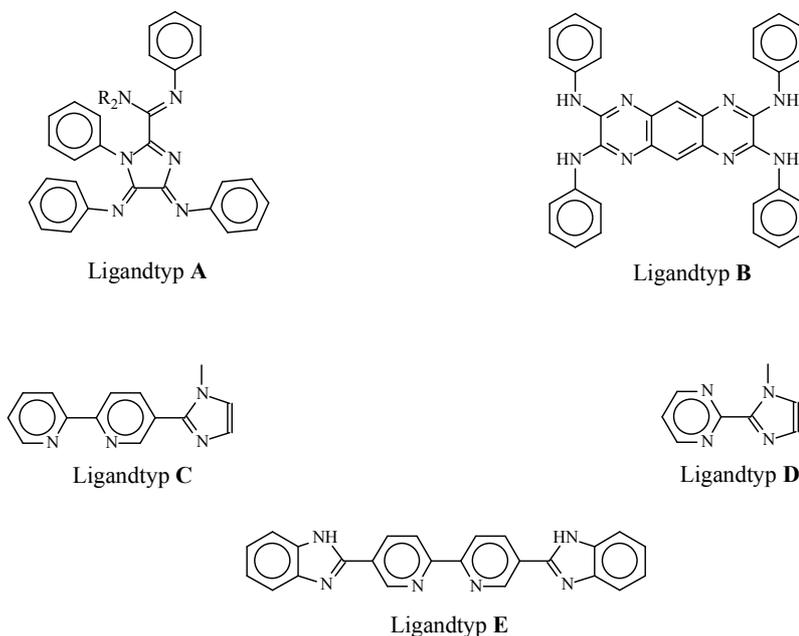
Zum Aufbau von Funktionseinheiten mit komplexeren Strukturen, von denen auch eine größere Leistungsfähigkeit erwartet werden kann, wurden und werden mit zunehmender Forschungsaktivität mehrkernige Metallkomplexe konstruiert, in denen unterschiedliche Brückenliganden mit N-Donoratomen als wichtige Bausteine fungieren. Denkbar wäre die Nutzung solcher Bausteine für die molekulare Elektronik, für molekulare Antennen und molekulare Drähte, für Sensoren und Schalter, für molekulare Maschinen und für neue katalytische Systeme, die auch außerordentlich anspruchsvolle Katalysen wie die artifizielle Photokatalyse mit einschließen, bei der mehrere Metallkomplexeinheiten in abgestimmter Weise und in unterschiedlichen Funktionen zusammenwirken müssen.

1. Einleitung

Angesichts des Defizits an theoretischen Erkenntnissen über die Zusammenhänge zwischen Struktur, Eigenschaften und Reaktivitäten bei diesen Verbindungen, die als zuverlässiger Leitfaden für die gezielte Synthese solcher komplexer Systeme dienen könnten, ist man auf der Suche nach bi- oder oligonuklearen Komplexverbindungen, die definierte Eigenschaften aufweisen, allerdings nach wie vor auf systematische experimentelle Untersuchungen angewiesen. In dieses Forschungsfeld ordnen sich auch die Untersuchungen ein, die Gegenstand dieser Arbeit sind.

Anliegen dieser Arbeit ist es, fünf Typen von Brückenliganden, die über konjugierte Elektronensysteme verfügen und deren Komplexbildungseigenschaften noch unbekannt waren, herzustellen und mit ihnen erste Untersuchungen zu ihrer Komplexchemie durchzuführen. Dabei war insbesondere die Synthese neuer Licht emittierender Rutheniumkomplexe und die Untersuchung ihrer Eigenschaften das Ziel.

In *Schema 1* sind die fünf Ligandtypen dargestellt, die in dieser Arbeit synthetisiert und zur Komplexbildung herangezogen wurden.



Schema 1 - Übersicht über die verwendeten Typen von Chelatliganden

Die Ligandtypen **A-E** besitzen folgende gemeinsame Merkmale:

- Sie sind Chelatfünfringbildner und enthalten ausschließlich N-Donoratome
- Sie enthalten oder bilden in Komplexen 1,4-Diazadiensysteme

1. Einleitung

- Sie besitzen zwei Koordinationssphären und sind Brückenliganden, die bi- oder oligonukleare Metallkomplexe bilden können.
- Die Koordinationssphären sind durch konjugierte π -Elektronen-Systeme verbunden, wodurch eine elektronische Kommunikation zwischen den Metallzentren ermöglicht wird.
- Mit Ausnahme von Ligand **B** enthalten alle ein substituiertes Imidazolsystem.

Ligandtyp **A**:

Dieser Ligand enthält Koordinationssphären unterschiedlicher Qualität, die eine Seitendifferenzierung der Komplexbildung erwarten lassen. Bedingt durch die Ligandgeometrie sollten zwei koordinierte Metallzentren im Winkel von 90° angeordnet sein, so dass die Option besteht, supramolekulare quadratische oder rechteckige Strukturen aufzubauen, in denen die Ecken vom Liganden **A** besetzt sind.

Ligandtyp **B**:

Verbunden durch ein starres polyzyklisches aromatisches System, können in diesem zwei unterschiedliche Metallzentren in zwei gleichartigen Koordinationstaschen binden und zwar so, dass zwischen ihnen eine merkliche elektronische Kommunikation besteht. Beide Metallzentren sind relativ weit voneinander entfernt. Dieser Ligandtyp wurde durch Beckert et al. synthetisiert ^[92,129], und die komplexchemischen Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe Beckert durchgeführt.

Ligandtyp **C**:

Die typischen Eigenschaften des 2,2'-Bipyridinliganden dürften in **C** nur unwesentlich verändert sein. Das mit Bipyridin verknüpfte Imidazolsystem ist so weit entfernt, dass es nicht zusammen mit dem bipy an *einem* Metallzentrum koordinieren kann. **C** fungiert also als Brückenbildner, der eine zweizählige Koordination am Bipyridin und eine einzählige Koordination am Imidazol ermöglicht.

Letzteres kann darüber hinaus noch zusätzlich als Brückenbildner wirken, wenn es im anionischen Zustand vorliegt. Das sollte prinzipiell den Aufbau supramolekularer Strukturen in hoher Variationsbreite ermöglichen. Da auch die Koordination *mehrerer* Imidazol-Einheiten an einem Metallzentrum möglich ist, ist dieser Ligand zur Ausbildung einer Vielzahl hoch organisierter Strukturen geeignet.

1. Einleitung

Ligandtyp **D**:

Dieser Typ eines Brückenliganden weist einen besonders kurzen Abstand zwischen den beiden Koordinationssphären auf, was eine starke Wechselwirkung zwischen den gebundenen Metallzentren erwarten lässt. **D** kann als Zwischenglied zwischen Bipyrimidin und Biimidazolen betrachtet werden.

Ligandtyp **E**:

Auch hier dürften die Grundeigenschaften eines 2,2'-Bipyridins erhalten geblieben sein. Die Anwesenheit zweier Benzimidazol-Reste, die beide deprotonierbar sind lässt eine noch vielfältigere Komplexchemie erwarten als beim Liganden **C** mit nur einer Imidazolgruppe.

Zu erwarten ist, dass mit Hilfe dieser Liganden zahlreiche mono-, bi- und oligonukleare oder auch polymere Metallkomplex-Verbindungen synthetisiert werden können, die ganz unterschiedliche Funktionen erfüllen können: als neue homogene Katalysatoren, als Licht emittierende Komplexe oder als Sensoren für Reaktionen an der Peripherie. Auch zum Aufbau multifunktionaler Funktionseinheiten mit sehr variablen supramolekularen Strukturen dürften diese Liganden geeignet sein.

Um einen rationellen Einstieg in die äußerst vielgestaltige Koordinationschemie mit diesen Liganden zu ermöglichen und damit zunächst die Grundlagen zu erarbeiten, wurden in der vorliegenden Arbeit die folgenden Fragestellungen experimentell untersucht:

1. Ist es möglich, definierte einkernige Metallkomplexe mit den Liganden A-E herzustellen?
2. Gelingt es, die Verbindungen als Brückenliganden zu verwenden und damit binukleare Strukturen aufzubauen?
3. Sind einkernige Ruthenium(II)-Komplexe mit dem Komplexfragment $(tbbpy)_2Ru^{2+}$ herstellbar [tbbpy = (4,4'-Di-*tert*-butyl)-2,2'-bipyridin], die photoaktiv und in der Lage sind, an den peripheren Positionen ein zweites Metallfragment zu binden?
4. Kann die zwischen den Metallen gegebenenfalls bestehende elektronische Kommunikation genutzt werden, um die Reaktivität des peripheren Metalls durch das Ru-Fragment entweder zu steuern oder im Hinblick auf eine Sensorfunktion des Rutheniumzentrums zu identifizieren?

1. Einleitung

Fragestellung 1 ist deshalb nicht trivial, weil bei der Reaktion mit Metallionen stets die folgende Konkurrenzsituation besteht: nach Koordination eines Metallions ist die zweite Koordinationssphäre entweder unbeeinflusst - dann wäre die einigermaßen selektive Bildung mononuklearer Komplexe realistisch - oder die zweite Koordinationssphäre wird „aktiviert“, so dass die Bildung von Zweikernkomplexen dann zur bevorzugten Reaktion würde. Schließlich kann das auch zur Bildung von in diesem Falle unerwünschten Koordinationspolymeren führen, wenn sich dieser Vorgang wiederholen würde.

Ob ein- oder mehrkernige Komplexe mit dem sterisch anspruchsvollen Komplexfragment $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}^{2+}$ gebildet werden können, hängt auch davon ab, ob die jeweilige angebotene „Bindungstasche“ dafür geeignet ist. Bei Ligand **A** und vielleicht auch bei Ligand **B** könnten - bedingt durch die Starrheit der Ligandgerüste - hier möglicherweise Probleme auftreten.

2. Literaturübersicht

2. Literaturübersicht und Stand der Forschung

In diesem Kapitel werden ausgewählte Ergebnisse der Forschung diskutiert, die für die vorliegende Arbeit besonders relevant sind. Das sind vor allem die Chemie und die photophysikalischen Eigenschaften von *Polypyridyl-Ruthenium(II)-Komplexen* und die daraus resultierenden Anwendungen, die *Komplexchemie von ausgewählten Brückenliganden mit N-Donoratomen* und die *Koordinationschemie der Imidazolgruppe*, die als weit verbreiteter Ligand für Metallionen, wegen ihrer Säure/Base-Eigenschaften und als Wasserstoffbrückenbildner in biologischen und chemischen Systemen von erheblicher Bedeutung sowie Bestandteil einiger Brückenliganden ist, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

2.1. **Die Chemie und photophysikalische Eigenschaften von Polypyridyl-Ruthenium(II)-Komplexen**

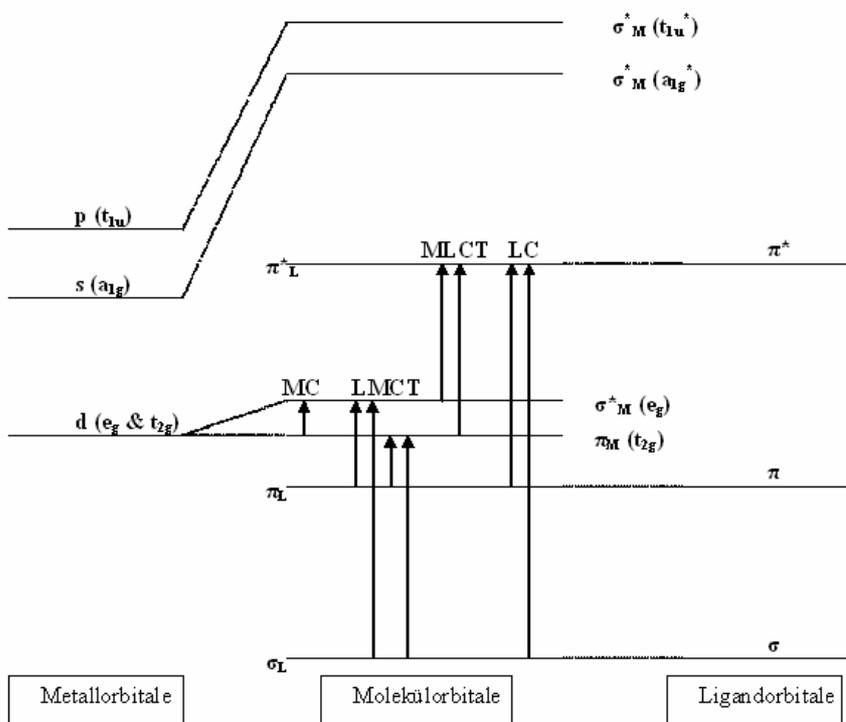
Wegen ihrer besonderen photophysikalischen Eigenschaften sind Ruthenium(II)-Komplexe mit Liganden vom 2,2'-Bipyridin-Typ oder mit Oligopyridinen von außerordentlich hohem Interesse für alle Anwendungen, in denen sichtbares Licht in andere Energieformen (elektrische Energie, chemische Energie oder mechanische Energie) umgewandelt werden kann: Viele Ruthenium(II)-Komplexe dieses Typs absorbieren Licht im sichtbaren Bereich und bilden relativ langlebige angeregte Zustände aus, die beim Übergang in den Grundzustand Licht bei anderer Wellenlänge emittieren können. Da diese Prozesse durch Änderungen der chemischen Umgebung zum Teil sehr empfindlich beeinflusst werden können, eröffnet sich die Möglichkeit, Sensorsysteme für zahlreiche Anwendungen aufzubauen. Da außerdem auch die Möglichkeit besteht, das Elektron aus dem angeregten Zustand des Komplexes auf andere Systeme zu übertragen, und das Elektron dann entweder zur Erzeugung elektrischen Stroms oder für Reduktionsreaktionen zu nutzen, ergeben sich interessante Anwendungen im Bereich der Erzeugung von Solarstrom oder für photoaktivierte oder -katalysierte Reaktionen.

Die hohe chemischen Stabilität vieler Komplexe, ihre kinetische Inertheit sowie ihre geringe Toxizität, verbunden mit der hohen Variationsbreite der verwendbaren Liganden und der relativ einfachen Synthesen für die Komplexe machen diese Ruthenium(II)-Komplexe darüber hinaus besonders attraktiv für zahlreiche Anwendungen. Nachteil ist der hohe Preis des Rutheniums, der dazu zwingt, besonders effizient arbeitende Systeme für die genannten Anwendungen zu konstruieren.

2. Literaturübersicht

Tris(2,2'-bipyridyl)-ruthenium(II)-dichlorid ist der Prototyp von Polypyridyl-Ruthenium(II)-Komplexen, der bereits in den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts synthetisiert wurde [5]. Nachdem seine ungewöhnlichen Eigenschaften (Lumineszenz bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln mit relativ hoher Quantenausbeute, hohe Langzeitstabilität des angeregten Zustands) entdeckt worden waren, begann daraus ein weltweit ständig wachsendes Forschungsgebiet zu entstehen, das heute in voller Entwicklung ist – motiviert durch das oben erwähnte Anwendungspotential dieser interessanten photophysikalischen Eigenschaften.

In *Schema 2* ist das allgemeine Energieschema für die verschiedenen Anregungszustände in Metallkomplexen dargestellt, woraus die Nomenklatur der entsprechenden elektronischen Übergänge hervorgeht.



Schema 2 - Energieschema der verschiedenen Anregungszustände in oktaedrischen Metallkomplexen [6,7]

Je länger der dargestellte Pfeil ist, desto größer ist auch der Energieunterschied, der bei einem solchen Übergang überwunden werden muss, weshalb die ligandbasierten Übergänge bei kürzeren Wellenlängen zu finden sind. Die Termbezeichnung der entsprechenden Zustände stammt dabei aus den Grundlagen der Symmetriehlehre [8]. Der Energieunterschied des MC-Übergangs (MC: Metal Centered) entspricht dabei einem d-d-Übergang am Metallzentrum, der die Energieschwelle des oktaedrischen Ligandenfelds $\Delta_o \equiv 10Dq$ einschließt.

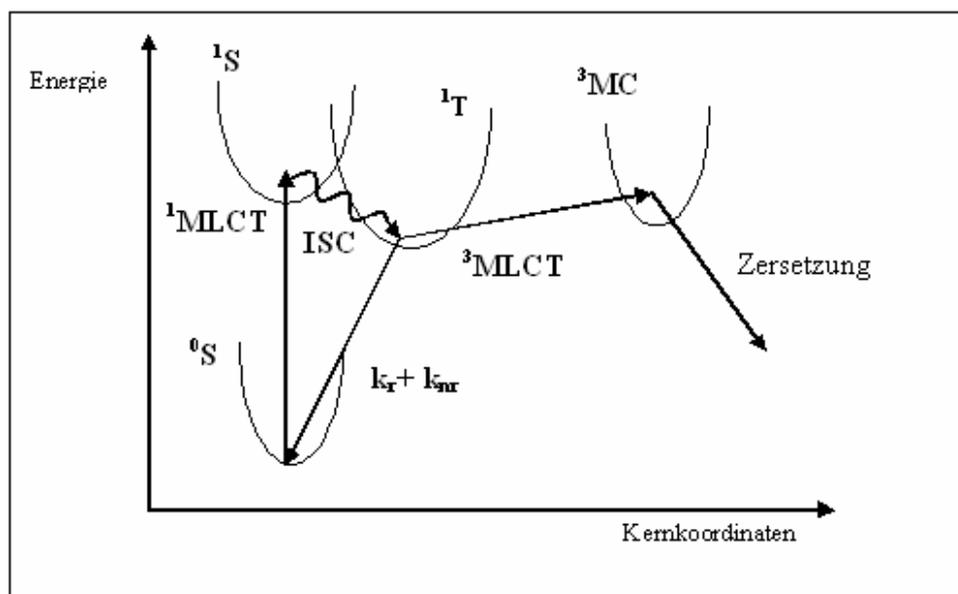
2. Literaturübersicht

Im folgenden Text soll näher auf die photophysikalischen Prozesse wie sie in oktaedrisch umgebenen Ruthenium(II)-Komplexen stattfinden, eingegangen werden. *Schema 3* gibt die möglichen Wege der energetischen Besetzung der Zustände und deren Desaktivierung wieder. Die Bezeichnung der Termzustände erfolgt in diesem Schema nach der Nomenklatur der Atomorbitaltheorie^[8]. Der 0S -Zustand kennzeichnet demnach den elektronischen Grundzustand des Metallkomplexes, 1S den ersten elektronisch angeregten Zustand und 1T den ersten angeregten Triplettzustand. Die Abkürzung MLCT bezeichnet elektronische Übergänge von Orbitalen des Metallzentrums in Ligandorbitale (MLCT: Metal to Ligand Charge Transfer), ISC hingegen einen Spinumkehrprozess (ISC: Intersystem Crossing) eines angeregten Elektrons.

Die Anregung eines Elektrons am Metallzentrum vom elektronischen Grundzustand in ein energetisch angeregtes Ligandorbital ohne Spinumkehr kennzeichnet den 0S - 1S -Übergang in ein 1 MLCT-Niveau. Um dem Franck-Condon-Prinzip gerecht zu werden, erfolgt der Übergang in höher gelegene Schwingungszustände dieses Ligandorbitals, woraufhin ein schneller Schwingungsrelaxationsprozess einsetzt, der im Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Zustands endet. Aus diesem Zustand erfolgt ein relativ schneller Spinumkehrprozess (ISC) - eigentlich durch die Laporte-Auswahlregel paritätsverboten, jedoch aufgrund der relativ starken Spin-Bahn-Kopplung des Rutheniumzentrums leicht symmetrieeerlaubt. Dieser 1S - 1T -Übergang endet im Fall des Ruthenium(II) in oktaedrischer N6-Umgebung im 3 MLCT-Zustand, gegebenenfalls – jedoch nicht zwingend – auch in höheren Schwingungszuständen, die ebenso in den Schwingungsgrundzustand relaxieren. Die Lebensdauer des 3 MLCT-Zustandes ist von der chemischen Umgebung und damit der elektronischen Situation des Metallzentrums abhängig. Die Desaktivierung dieses Zustandes kann auf verschiedene Wege erfolgen. Einer dieser Wege ist die Besetzung eines 3 MC-Zustandes, was durch erneute energetische Anregung auf thermische oder photochemische Weise geschehen kann. Die Lage des 3 MC-Zustandes ist auch von der chemischen Umgebung des Metallzentrums abhängig und liegt im Falle des von sechs Stickstoffdonorfunktionen umgebenen Ruthenium(II) in der Regel höher als der 3 MLCT-Zustand, was die generelle Photostabilität von Ru-Komplexen erklärt. Die Depopulation des 3 MC-Zustands kann in der Spaltung des Komplexes erfolgen.

Andere Wege der Desaktivierung des 3 MLCT-Zustandes schließen solche Prozesse mit Aussendung von elektromagnetischer Strahlung (radiativ) und strahlungslose Prozesse (non-radiativ) ein.

2. Literaturübersicht



Schema 3 - Energieschema der photochemischen Reaktionsmechanismen

Der radiative energetische Abbau dieses Zustandes wird als Lumineszenz bezeichnet. Die Synthese solch lumineszenter Komplexe war Aufgabenstellung dieser Arbeit.

Die Lebensdauer des angeregten Zustandes, die Wellenlänge der Lumineszenz, die Intensität der Emission und die Langzeitstabilität des Komplexes lassen sich durch die Wahl der Liganden verändern, was die umfangreichen Forschungen zur Synthese immer neuer Ruthenium(II)-Komplexe mit neuen Liganden motiviert und erklärt. Da zur Erklärung der meisten photophysikalischen Eigenschaften jedoch keine ausreichende theoretische Grundlage existiert, lassen sich die entsprechenden Eigenschaften nicht oder nur sehr grob – und daher mit einem hohen Fehler behaftet – vorhersagen.

Die Lage des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) und die des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) ließe sich zwar durch *ab initio* Berechnungen bestimmen, jedoch ist die Berechnung der Spinumkehr durch Intersystem Crossing (ISC) - ein essentieller Schritt zur Erlangung eines 3MLCT -Zustandes, von dem aus Lumineszenz auftreten kann - noch nicht vollständig verstanden und lässt eine Berechnung nach heutigem Wissen nicht zu. Selbst wenn es gelänge, die Lage dieses 3MLCT -Zustandes zu berechnen, lassen sich nicht alle möglichen Wege der Depopulation dieses Zustandes in einer Rechnung aufnehmen. Da die Geschwindigkeit der unterschiedlichen Wege der Desaktivierung nicht bekannt ist, lässt sich auch keine Wahrscheinlichkeit angeben, mit der ein solcher Zustand die Lumineszenz als den energetisch und zeitlich günstigsten Weg der Weiterreaktion annimmt.

2. Literaturübersicht

Mögliche Variable für die Beeinflussung einer Lumineszenz seien im Folgenden aufgeführt. Potentielle Quencher sind häufig Luftsauerstoff, Lösungsmittel und sonstige Reaktanden, die in der Lösung vorhanden sind. Luftsauerstoff und andere Verunreinigungen lassen sich durch inerte und saubere Arbeitstechnik in ihrer Konzentration im Messraum verringern. Durch Einfrieren der Verbindung in einer Matrix, z.B. einer ethanolischen Lösung in flüssigem Stickstoff, ist es auch möglich, Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zu vermindern. Nachteilig ist dabei jedoch, dass damit sowohl positive als auch negative Effekte eingefroren werden. Zum Beispiel kann eine durch Wasserstoffbrücken erreichte Stabilisierung des angeregten Zustandes, verringert werden.

Die Elektronendichteverteilung in den Liganden lässt sich heute schon relativ gut durch Rechnungen simulieren. Daraus kann durchaus eine Abschätzung erfolgen, welcher angeregte Zustand die höchste Wahrscheinlichkeit der Verteilung aufweist. Damit lässt sich abschätzen, auf welchem der Liganden die höchste Elektronendichte herrscht und welcher der Liganden somit für die Lumineszenz oder deren Fehlen verantwortlich ist. Die Berechnung der Elektronendichteverteilung berücksichtigt jedoch nur einen Teil der möglichen Gründe für das Auftreten von Lumineszenz.

Aus all den genannten Argumenten ist es schwierig, die photophysikalischen Eigenschaften von Ruthenium(II)-Komplexen vorherzusagen, so dass nur systematische experimentelle Untersuchungen dazu führen, für die oben genannten potentiellen Anwendungen geeignete Komplexverbindungen zu finden.

Zu diesem Zweck wurden nicht nur zahlreiche substituierte 2,2'-Bipyridin-Liganden eingesetzt, sondern auch viele Systeme die in ihrem strukturellen Aufbau dem 2,2'-Bipyridin sehr ähnlich sind und in denen Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Imidazol, Benzimidazol, Pyrrol, Triazol und Pyrazol die Grundbausteine darstellen^[9-11]. Das hat auch dazu geführt, dass die Wirkungsweise und die Eigenschaften von oktaedrischen Ruthenium(II)-Komplexen zunehmend besser verstanden werden^[12]. Die systematische Untersuchung des Einflusses der Liganden auf die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften der Lumineszenz dieser Komplexe ist Gegenstand der Forschung in vielen Arbeitsgruppen^[13-19].

Auch die Untersuchungen zur Wechselwirkung von Ruthenium(II)-Komplexen mit DNS ist Gegenstand aktueller Forschungen^[20-29]. Die Art und Weise der Wechselwirkung ist zwar noch nicht in allen Feinheiten verstanden, eine Wechselwirkung wird jedoch durch Messungen der Lichtemission und deren Veränderung bei Interaktion mit DNS-Abschnitten belegt. Ein anderer Ansatz zum besseren Verständnis der Wechselwirkung zwischen biologischer und künstlicher

2. Literaturübersicht

Materie besteht im gezielten Einbau von Peptid-Teilen, wie Johansson und Kollegen beschrieben haben ^[23]. Auch Yang und Mitarbeiter beschreiben einen solchen Weg ^[21].

Die photokatalytische Wirkung von Oligopyridyl-Ruthenium(II)-Komplexen auf die Reduktion von Kohlendioxid ist relativ gering; es entstehen dabei Kohlenmonoxid, Methanol, Formaldehyd und Methan, also im Wesentlichen C1-Produkte, allerdings nur in geringen Ausbeuten und wenig selektiv. Eine Übersicht dazu enthält Ziessels Übersichtsartikel ^[30]. Auch andere Gruppen beschäftigen sich mit dieser Thematik, wobei hier nur eine kleine Anzahl von Arbeiten zitiert werden soll ^[31-35].

Die Erzeugung von Wasserstoff mit Hilfe von Kombinationen aus Oligopyridin-Ruthenium(II)-Komplexen und Palladiumkomplexen in Gegenwart von Elektronendonoren wurde ebenfalls untersucht, mit der Feststellung, dass diese Reaktion tatsächlich katalytisch verlaufen kann. Allerdings sind die erreichbaren Umsatzzahlen relativ gering ^[36].

Mit der Untersuchung der Lebensdauer und der, nach heutigem theoretischen Wissen, exakten Lage der Elektronendichte im angeregten Zustand, also der Ladungsverteilung auf Metallzentrum und Liganden, befassen sich auch mehrere Gruppen ^[25]. Bei Guckian et al. und Browne et al. wird dies mit Hilfe von DFT-Rechnungen beschrieben ^[37,38].

Wegen der besonderen Bedeutung von Ruthenium(II)-Komplexen mit Brückenliganden, die zunehmend mehr zum Aufbau von Funktionseinheiten herangezogen werden, sollen diese im folgenden Kapitel zusammen mit Komplexverbindungen diskutiert werden, die außer Ruthenium noch andere Metalle enthalten.

2.2. **Die Komplexchemie von Brückenliganden**

Liganden, die über zwei oder mehr Koordinationssphären verfügen, die so angeordnet sind, dass zwei oder mehr Metalle gebunden werden können, bezeichnet man als Brückenliganden. Unter ihnen sind diejenigen hier von besonderem Interesse, die N-Donoratome besitzen und in denen ein konjugiertes π -Elektronensystem die Metallrezeptorstellen miteinander verbindet, so dass eine elektronische Kommunikation zwischen den Metallen besteht.

In zahlreichen Enzymen werden zwei oder mehr Metallzentren über Brückenliganden miteinander verknüpft, zum Beispiel in den Eisen-Schwefel-Komplexen der Hydrogenase-

2. Literaturübersicht

Enzyme^[39] oder in Nicht-Häm-basierenden Reduktase/Oxidase-Enzymen^[40]. Einen Überblick über verknüpfte Metallzentren im Photosystem II gibt Calvin^[41] - später wurde insbesondere der Tetramangan-Komplex im Photosystem II von Dau et al. und anderen untersucht^[42-44].

Obwohl einige dieser Ligand-verbrückten metallhaltigen Enzyme bekannt sind, existieren in biologischen Systemen relativ wenige bi- oder oligonukleare Komplexe, in denen die Metallionen durch N-Donorliganden verknüpft sind. Zu ihnen zählen kupferhaltige Proteine oder Cu-Zn-Superoxid-Dismutase, in denen Imidazol - also kein Chelatligand - als Brückenligand fungiert. In *Abb. 1* ist ein Modell dieses Enzyms dargestellt^[45].

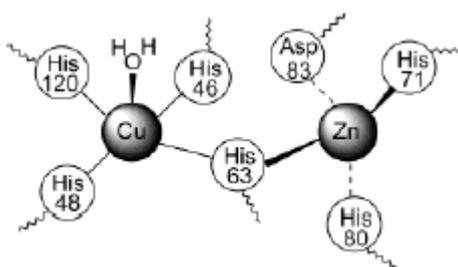


Abb. 1- Darstellung des reaktiven Zentrums der Cu-Zn-Superoxid-Dismutase^[45]

Binukleare Komplexverbindungen des Bipyrimidins, das dem 2,2'-Bipyridin sehr nahe steht, sind relativ selten, jedoch wurden in den letzten Jahren einige Arbeiten veröffentlicht^[46-50].

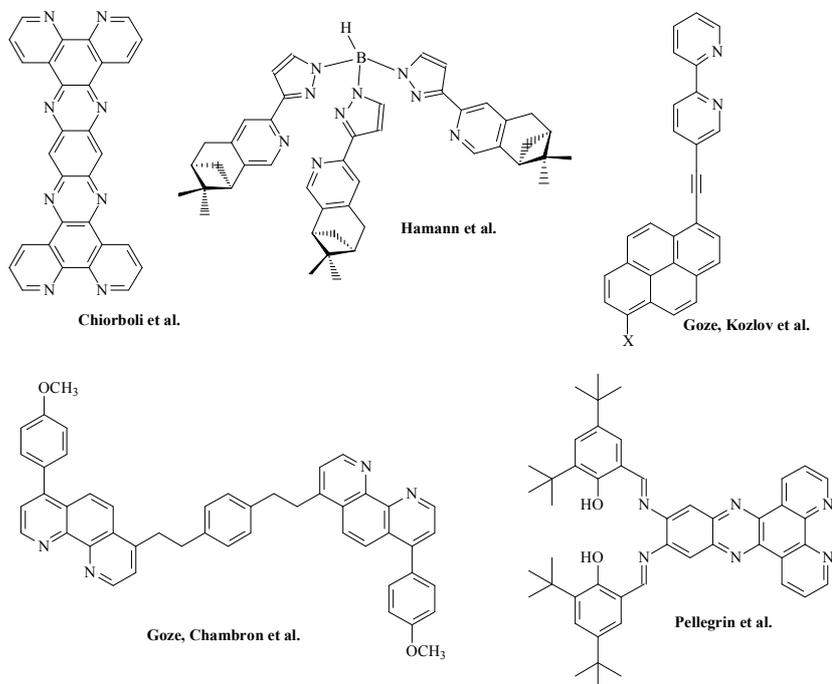
Eine Übersicht über die Konstruktion zahlreicher supramolekularer Komplexe mit unterschiedlichen Koordinationssphären enthält die Monographie von F. Vögtle, die den Stand der Forschung bis 1989 zusammenfasst^[51].

Zahlreiche Verbindungen mit Brückenliganden, in denen zwei oder mehr 2,2'-Bipyridineinheiten miteinander verknüpft sind, sind synthetisiert und auf ihr Komplexbildungsvermögen untersucht worden. Die meisten dieser Liganden wurden zum Aufbau von Bi- oder Oligometallkomplexen mit Ruthenium(II)-Zentren verwendet, die gegebenenfalls noch ein zweites Metall enthalten können.

Eine neuere Übersicht über viele Liganden, die auf einem solchen Organisationsprinzip basieren, wurde von Balzani und Mitarbeiter gegeben^[6]. Auch Hage und Sauvage et al. beschrieben in ihren Arbeiten verschiedene Ligandtypen^[52,53]. Viele der dort genannten Liganden fanden unterschiedliche Anwendungen in der Komplexchemie, z.B. bei Chiorboli und Mitarbeitern^[54], die ein Tetrapyridochinoxalino[2,3-b]phenazin als Liganden untersucht haben, Hamann et al. nutzten ein Pyridylpinen-substituiertes 1(Tri-1*H*-pyrazol-1-yl)-boranat^[55], Goze

2. Literaturübersicht

et al. verwendeten Phenylen-verbrückte Phenanthroline und Alkin-substituierte Bipyridine ^[56,57] und Pellegrin et al. untersuchte Dipyridophenazine mit einer weiteren N,N',O,O'-Koordinationsphäre ^[58]. Alle genannten Systeme sind in *Schema 4* zusammengefasst.

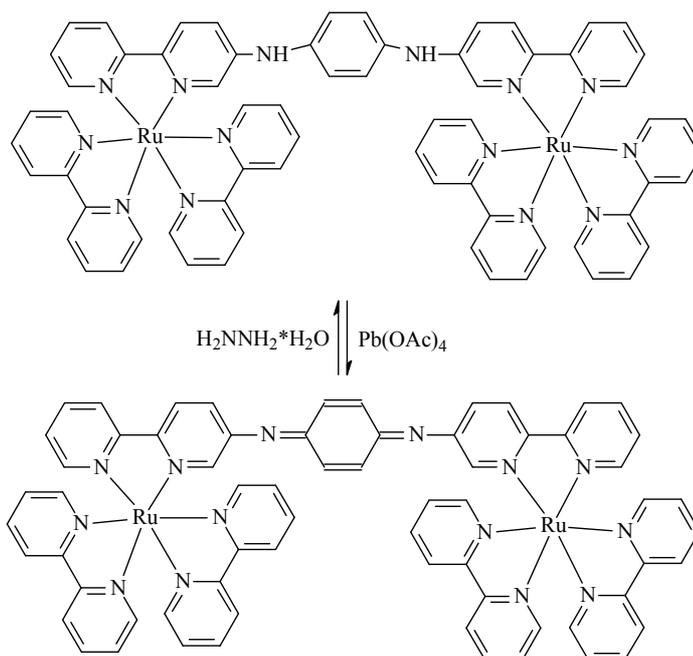


Schema 4 - Brückenligandsysteme aus Literaturquellen

Edlin et al. berichteten über ein alkyilverbrücktes Dibenzimidazolsystem, das mit Phosphinatogruppen substituiert und im Abstand zwischen den Benzimidazoleinheiten variabel ist ^[59]. Damit ergibt sich ein genau einstellbarer Bisswinkel zur Koordination verschiedener Metallionen. Ülküvesen hat mit bibenzimidazolyl-substituiertem Ethan-1,2-diol einen Liganden mit unterschiedlichen Koordinationsphären hergestellt, die Palladium(II) koordinieren, das sowohl aza- als auch oxophil ist ^[60].

Shen et al. konnten einen redoxaktiven bimetallichen Tris(2,2'-bipyridyl)-Ruthenium(II)-Komplex herstellen, der über ein *para*-Diaminobenzol gekoppelt ist und Redox Eigenschaften eines Chinons simuliert ^[61]. Dabei konnte ein Umschalten der geometrischen Struktur, je nach Redoxzustand des Liganden beobachtet werden, wobei ein Wechsel vom chinoiden zum benzoiden System erfolgt:

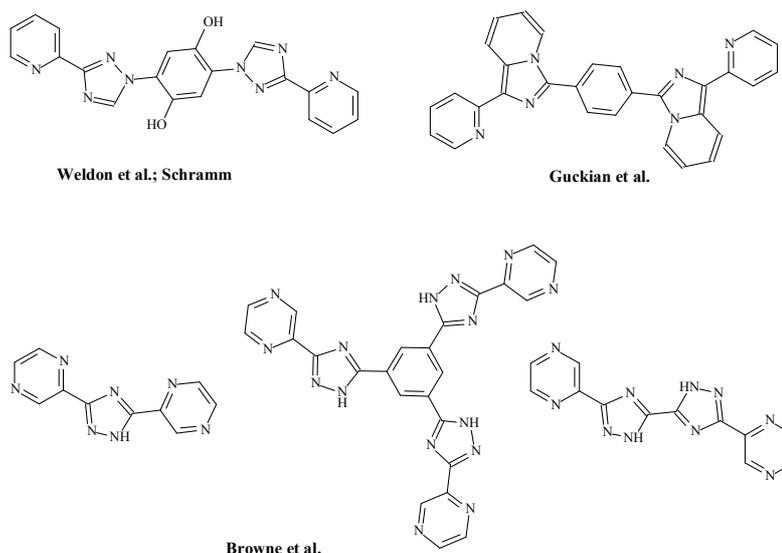
2. Literaturübersicht



Shen et al.

Schema 5 - Redoxaktives Umschalten der geometrischen Struktur eines Rutheniumkomplexes ^[61]

Die Kopplung von chinoiden Systemen mit Pyridyl-Triazol-Liganden wurde auch schon von Weldon et al. beschrieben ^[62,63]. In der Arbeitsgruppe um Vos sind noch weitere Arbeiten zu ähnlichen Ligandsystemen entstanden ^[37,38,64]. In Schema 6 sind einige ausgewählte Systeme dargestellt.

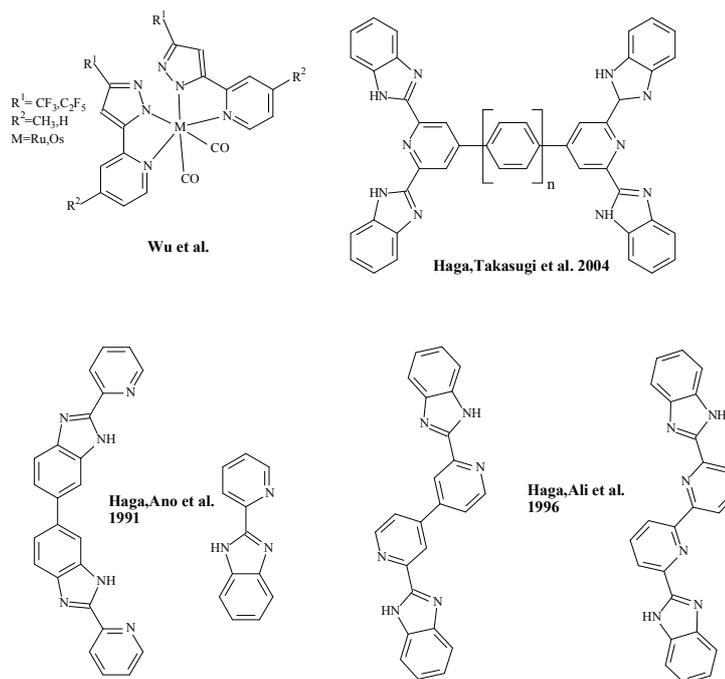


Schema 6 - Liganden, deren Ruthenium(II)-Komplexe in der Arbeitsgruppe Vos untersucht wurden

2. Literaturübersicht

Wu und Mitarbeiter berichteten über einen Pyridyl-pyrazolat-Liganden, der eine sehr intensive blaue Phosphoreszenz bei Raumtemperatur aufweist, die durch die Komplexierung eines Osmium(II)-Teilchens induziert wird [65].

Haga et al. haben zahlreiche Komplexe mit Benzimidazolliganden untersucht, z. B. mit 2,2'-Bis(2-pyridyl)-5,5'-bibenzimidazol, 2,2'-Bis(benzimidazol-2-yl)-4,4'-bipyridin und 2,6,2',6'-Tetra(benzimidazol-2-yl)-4,4'-bipyridin [66-68].



Schema 7 - Übersicht über die von Haga et al. verwendeten Liganden, sowie des von Wu beschriebenen Komplexes

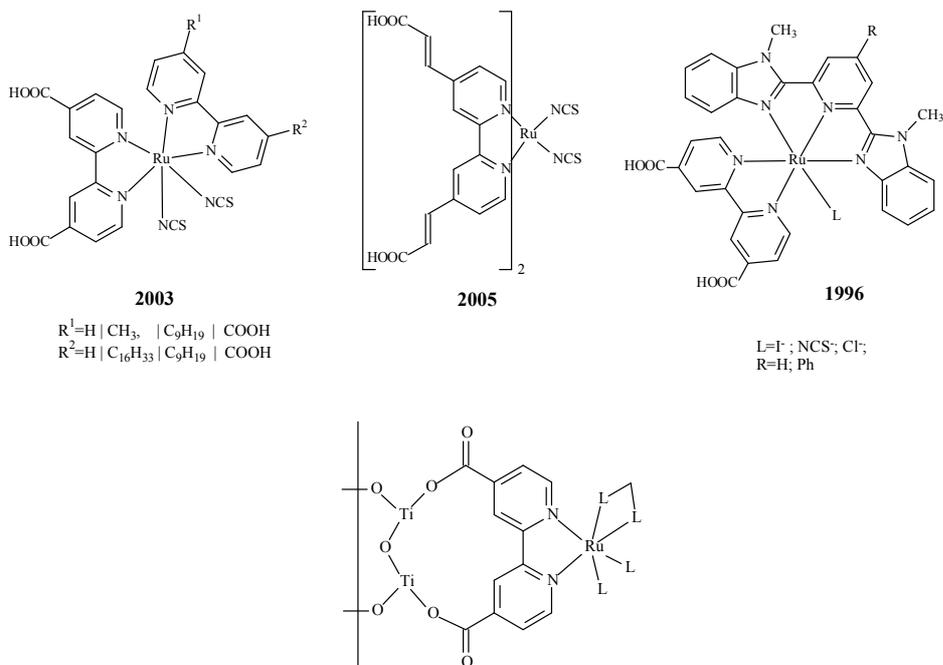
Diese Liganden sind sehr gute Bindungspartner für Ruthenium(II) und stellen äquivalente Systeme für 2,2'-Bipyridin dar. Viele der Verbindungen zeigen eine hohe Abhängigkeit ihrer photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften von der Protonenkonzentration.

Molekulare Antennen zur Lichtsammlung basieren entweder auf Zink-Komplexen mit einem zentralen Porphyrinliganden, der mit vier weiteren Porphyrineinheiten über Acetylideinheiten verknüpft ist, auf Ruthenium(II)- oder Lanthanid-Komplexen mit 2,2'-Bipyridineinheiten, die geeignete Substituenten zur Dendrimerenbildung besitzen [69] oder wurden mit Dendrimeren erhalten, die Ruthenium(II)- oder Osmiumkomplexeinheiten mit Brücken bildenden 2,3-Bis(2-pyridyl)pyrazin enthalten [70].

2. Literaturübersicht

Die Verknüpfung von Porphyrin-Systemen und Oligopyridin-Ruthenium(II)-Komplexen wurde in den letzten Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben, wobei eine Kopplung der verschiedenen Chromophore diskutiert wird ^[71-77].

Auch die Nutzung von Ruthenium(II)-oligopyridylkomplexen mit Brückenligandfunktion für die Konstruktion von **Solarzellen** ist ein wesentliches Anwendungsgebiet dieser Komplexe. Grätzel et al. konnten dabei funktionsfähige Solarzellen aufbauen, in denen ein Rutheniumkomplex mit peripheren Ankergruppen als Licht sammelnde Einheit verwendet wird, die die aufgenommene Energie elektrochemisch an eine Anodenplatte weitergibt und durch ein gegenwärtiges Reduktionsmittel wieder in den Ausgangszustand gebracht wird ^[78-80]. Der Rutheniumkomplex wird dabei an eine Titandioxid-Oberfläche über Carboxylatgruppen fixiert (*Schema 8*).

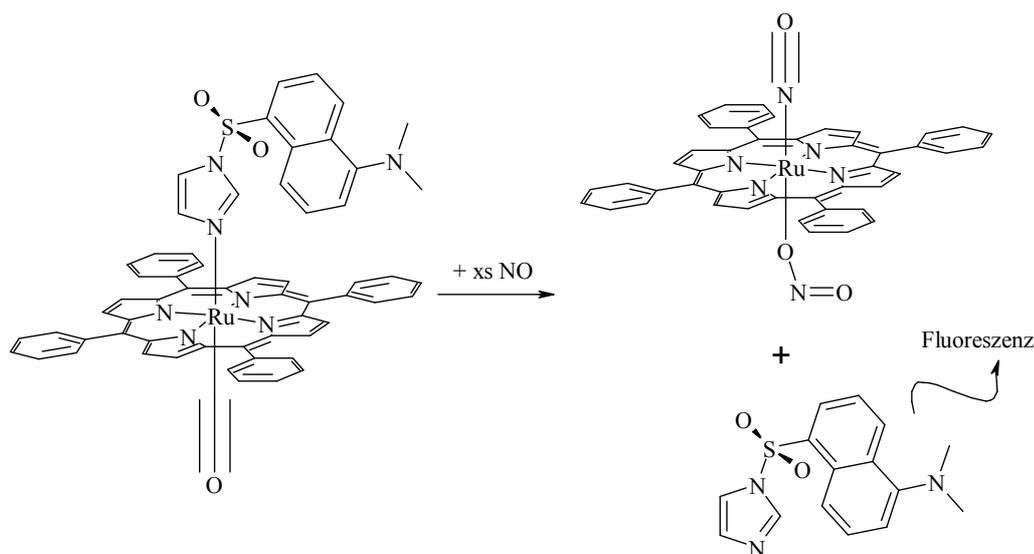


Schema 8 - Ausgewählte Komplexverbindungen zum Aufbau von Solarzellen und der Bindungsmodus eines Carboxylats an Titandioxid

Aus Arbeiten der Arbeitsgruppen von Hammarström, Åkermark und Styring geht hervor, dass die Kopplung eines Oligopyridyl-Ruthenium(II)-Komplexes mit einem oligonuklearen Mangan-Komplex-Cluster in Nachahmung des Vorbildes aus dem Photosystem II gelungen ist ^[81-84]. Dies ist ein wichtiger Schritt in Richtung der **künstlichen Photosynthese**, indem eine photoaktive Moleküleinheit mit einem redoxaktiven Molekülteil verknüpft wird.

2. Literaturübersicht

Zahlreiche Ruthenium-Komplexe wurden auch als **Sensoren** für kleine Teilchen (Kationen und Anionen) untersucht. So beschrieben Lim und Lippard ein System, das zur Detektion von Nitrosylverbindungen genutzt werden kann ^[77], indem durch selektive Substitution eines am Ruthenium-Zentrum gebundenen Fluorophors, also einer fluoreszenten Organoverbindung, durch NO die Fluoreszenz der organischen Spezies gemessen werden wird. Das labil gebundene Fluorophor wird dabei über eine Imidazol-Gruppe am Ruthenium-Teilchen fixiert. *Schema 9* zeigt die ablaufende Reaktion.



Schema 9 - Die Sensorfunktion des Rutheniumkomplexes Lim und Lippard

In einem Review-Artikel haben Sun et al. einige supramolekulare Systeme auf Basis von Übergangsmetallkomplexen zusammengestellt, die als lumineszente Anionenrezeptoren fungieren können ^[85]. Auch Cooper et al. beschreiben ein Anionenrezeptorsystem mit Calix[4]arenen, die mit Bipyridyl substituiert sind, um Rhenium oder ähnliche Metalle zu binden ^[86]. Die Sensorfunktion wird hier durch elektrochemische Messmethoden erreicht.

Die Umwandlung von bestimmten Energiearten (chemische Energie, Lichtenergie, elektrische Energie) in kinetische Energie von Molekülen kann, wenn dieser Prozess so zielgerichtet erfolgt, dass Moleküle oder Molekülteile dabei gerichtete Bewegungen ausführen, zum Aufbau von **molekularen Maschinen** genutzt werden. In zahlreichen Systemen, die Lichtenergie umwandeln, sind Oligopyridyl-Ruthenium(II)-Komplexe als lichtsammelnde Einheiten enthalten. Dürr und Bossmann stellten solche Systeme in Verknüpfung mit Ruthenium-Polypyridyl-Komplexen her ^[87]. Eine neue Übersicht zu diesem Thema wurde von Balzani et al. publiziert ^[88].

2. Literaturübersicht

Wie aus den Arbeiten von Beckert et al. bereits bekannt ist, sind Oxalamidine nicht nur interessante brückenbildende Liganden selbst^[89-91], sondern stellen ihrerseits äußerst vielseitige Bausteine für die Synthese komplexer organischer Verbindungen, neuer Chelatliganden und Brückenligandsystemen dar^[92-94]. Ein solches System ist der bereits vorgestellte Ligand **B**, der im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird.

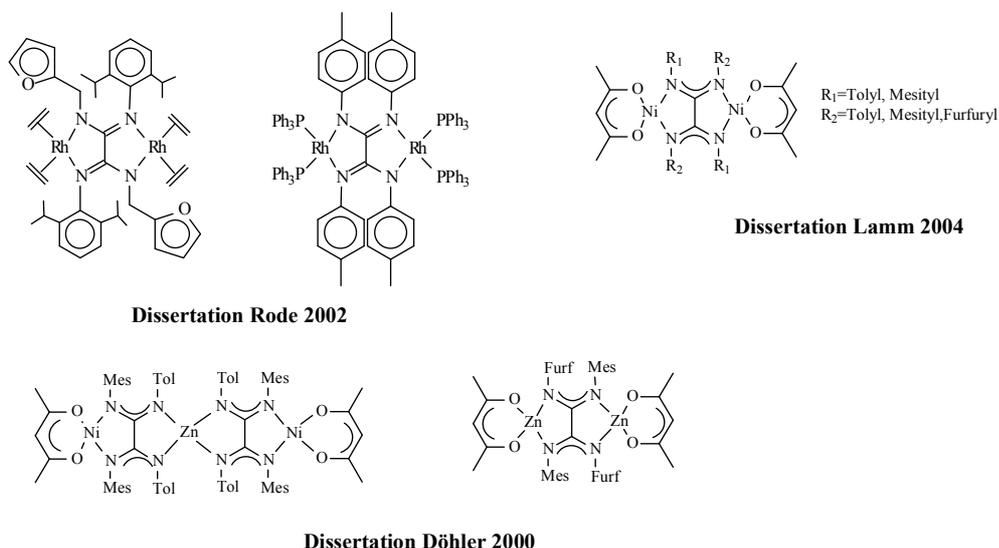
In unserer Arbeitsgruppe wurden Strukturen, Eigenschaften und insbesondere die katalytische Reaktivität von bi- und oligonuklearen Komplexen später Übergangsmetalle mit Oxalamidinato- und vor allem Bibenzimidazolato-Brückenliganden genauer untersucht. In diesen Komplexen sind die Metallzentren über die konjugierten CN₂- π -Systeme der Brückenliganden miteinander verknüpft, so dass lineare Stränge resultieren, in denen sie über die Brückenliganden elektronisch kommunizieren können. Die Substituenten (aromatische Reste R₁ und R₂ in den Oxalamidinatkomplexen, Wasserstoff- oder Methylgruppen an den Benzolringen der Bibenzimidazolatkomplexe) wirken insbesondere bei den Oxalamidinatkomplexen sehr wirkungsvoll über sterische und/oder elektronische Effekte auf das Katalysezentrum ein.

Dabei werden die folgenden Konzepte verfolgt:

- a) *Beide* Metalle **M**¹ und **M**² an der Peripherie sind katalytisch aktiv und können sich daher im Verlaufe der katalytischen Reaktion je nach Teilschritt der Katalyse unterschiedlich beeinflussen.
- b) Nur *ein* Metall **M**¹ ist katalytisch aktiv, während das andere Metallzentrum **M**² die katalytische Aktivität von **M**¹ über seine sterischen und elektronischen Einflüsse - vermittelt über den Brückenliganden - steuert. Diese Steuerparameter können natürlich über die Natur des Metalls **M**², seiner Oxidationsstufe und seiner zusätzlichen Liganden justiert werden.
- c) *Ein* Metallzentrum **M**¹ ist katalytisch aktiv, während das *zweite* Zentrum **M**² eine photoaktive Einheit darstellt. In diesem Fall können die am reaktiven Metall **M**¹ ablaufenden (katalytischen) Reaktionen entweder über die Veränderung der photophysikalischen Eigenschaften angezeigt werden (z. B. über die häufig empfindlich reagierenden Emissionsspektren von Polypyridylkomplexen des Ruthenium(II)), oder die Reaktionen an **M**¹ können durch Licht in der Weise beeinflusst werden, dass aus dem angeregten Zustand der Ruthenium(II)-Einheit Energie oder Elektronen auf **M**¹ übertragen werden. Im ersten Fall dient also **M**² als Sensor, im zweiten Fall eröffnet sich die Möglichkeit lichtaktivierter oder durch Licht geschalteter Reaktionen an **M**¹.

2. Literaturübersicht

Bei den Oxalamidinatkomplexen wurden bisher insbesondere die Teilaspekte a) und b) untersucht. Ausgewählte Beispiele für bi- und trinukleare Verbindungen sind im folgenden **Schema 10** angegeben ^[95-100].



Schema 10 - ausgewählte Oxalamidinatkomplexe aus verschiedenen Dissertationsarbeiten der Arbeitsgruppe Walther

Die oben dargestellten bi- und trinuklearen Nickel(II)-Komplexe sind wirkungsvolle Katalysatoren der Polymerisation oder Oligomerisation von Ethylen. In diesen Katalysatoren sind *beide* Metallzentren Träger der katalytischen Aktivität und können sogar an den beiden Metallzentren der Peripherie unterschiedliche Reaktionen katalysieren - und zwar dann, wenn an beiden Enden des Komplexes N-Substituenten unterschiedlichen sterischen Anspruchs vorhanden sind. Die beobachteten hohen Aktivitäten der binuklearen Nickel(II)-Komplexe in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung, der analogen binuklearen Palladium(II)-Komplexe in der kupferfreien Sonogashira-Reaktion, der selektiven Negishi-Kopplung und die extrem hohe katalytische Aktivität in der Heck-Reaktion verdeutlichen auch an anderen katalytischen Umsetzungen, wie groß das Potential dieser Liganden als Steuerliganden homogen-katalytischer Reaktionen ist.

Dass binukleare Oxalamidinatkomplexe auch wertvolle Ausgangsstoffe für die Synthese hochreaktiver Metallorganokomplexe sind, zeigt die Synthese der ersten Di-n-alkyl-dinickel-oxalamidinat-Verbindungen mit β -Wasserstoff und einiger Metallorganoverbindungen des Nickel(II) (*Abb. 2*) und Palladium(II) (*Abb. 3*), in denen nur organische Reste über M-C-Bindungen vorhanden sind:

2. Literaturübersicht

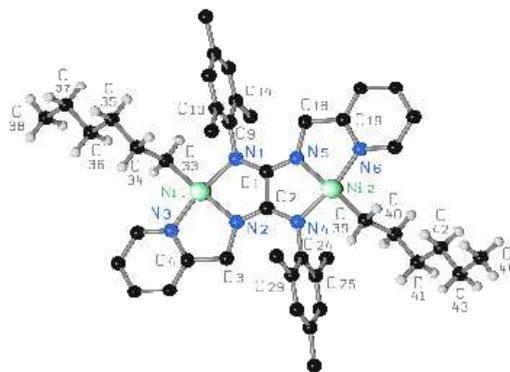


Abb. 2 - Molekülstruktur eines binuklearen Nickel-Oxalamidat-Komplexes als σ -Organoverbindung mit Metall-Kohlenstoff-Bindung zwischen Nickel und Hexylrest ^[101].

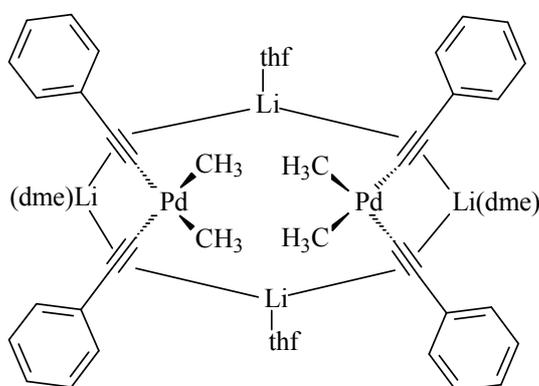
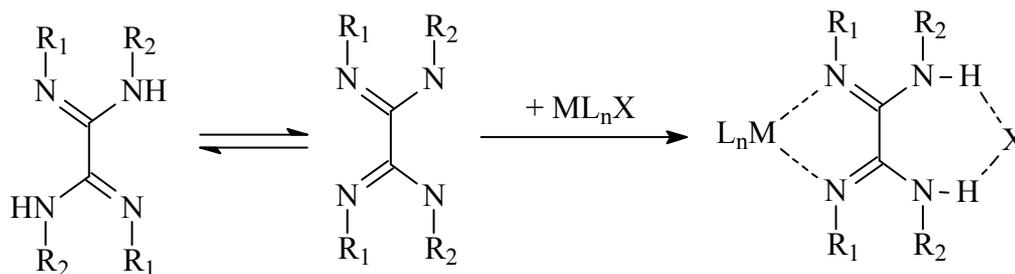


Abb. 3 - σ -Organoverbindung eines Lithium-verbrückten dimeren Dimethyl-Diphenylethynyl-palladium-Komplexes ^[95], hergestellt aus binuklearen Oxalamidatkomplexen des Pd(II).

Die Bildung von mononuklearen Komplexen mit Oxalamidinen als Neutralliganden wird begünstigt, wenn man eine Metallverbindung L_nMX_m durch "gekoppelte Kation-/Anionkoordination" mit dem Chelatliganden reagieren lässt ^[102-104]. Dabei wird ein positiv geladenes Metallkomplexfragment an den 1,4-Diazadienteil koordiniert, während ein Anion über Wasserstoffbrückenbindungen an der gegenüberliegenden 1,2-Diaminseite gebunden wird (*Schema 11*). Auf diese Weise werden Kontaktionenpaare erzeugt, in denen der Diaminteil wirksam geschützt ist, so dass z.B. die Bildung von Koordinationspolymeren erschwert wird. Die entstandenen "Metalloliganden" lassen sich zum Aufbau von Heterobi- oder Oligometallverbindungen einsetzen.

2. Literaturübersicht



Schema 11 - Kation/Anion-Koordination an Oxalamidinen ^[102]

Oxalamidinat-Magnesiumkomplexe können CO₂ fixieren und daher als Biotinmodell dienen ^[105]. Rutheniumkomplexe mit Oxalamidinen sind, wie in unserer Arbeitsgruppe gefunden wurde, bei Raumtemperatur nicht lumineszent ^[106,107].

Im Unterschied dazu emittieren die meisten der von den in unserer Gruppe ebenfalls untersuchten Bibenzimidazolatkomplexe des Ruthenium(II) bei Raumtemperatur Licht (*Abb. 4*). Besonders interessant sind die Systeme, die auf Grund ihrer Schaltfähigkeit der Emission als Sensoren für Kationen dienen können ^[108].

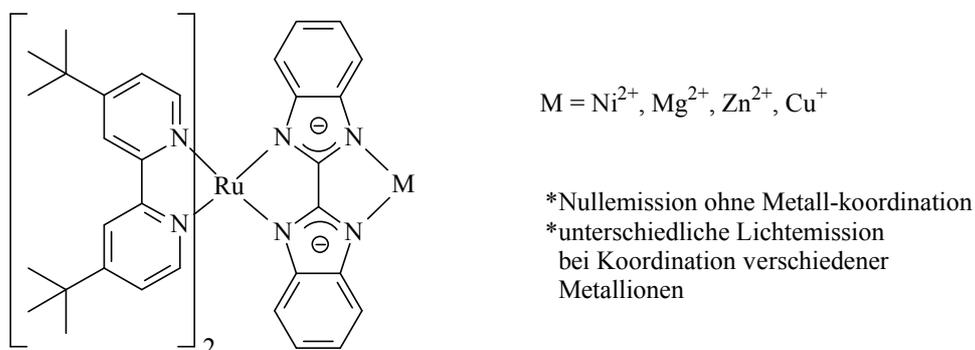


Abb. 4 - Sensorfunktion von (tbbpy)₂Ru-(bibenzimidazol) für unterschiedliche Metallsalze ^[108]

Komplexe des Magnesiums und Mangans sind außerdem in der Lage, CO₂ zu fixieren, wobei der Rutheniumkomplexeil als Sonde dienen kann, die diese Reaktion anzeigt ^[63,104,109,110].

Ein macrozyklischer Mg-Komplex mit zwei Rutheniumkomplexeinheiten an der Peripherie kann ebenfalls CO₂ fixieren ^[111], die in *Abb. 11* dargestellte Strukturformel zeigt die möglichen Bindungsstellen des CO₂ an.

2. Literaturübersicht

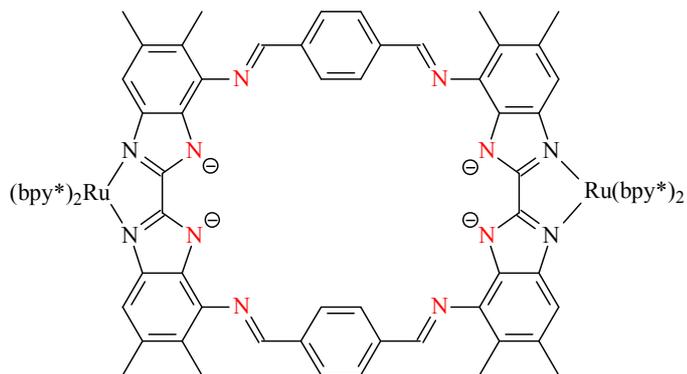
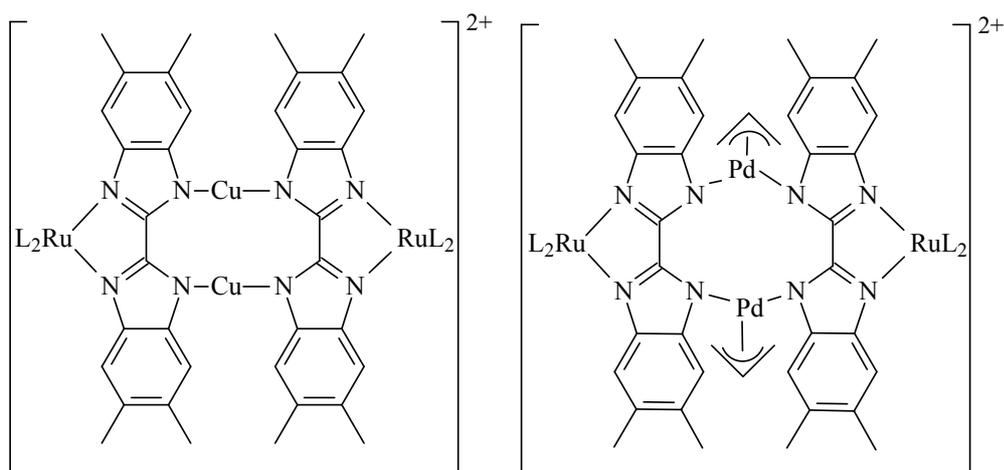


Abb. 5 - Macrocyclischer Rutheniumkomplex ^[111]

Der Aufbau von tetranuklearen Komplexen mit zwei Kupfer(I)- und zwei (allyl)-Palladiumfragmenten (*Schema 12*), die lumineszent sind und von denen der Pd-Komplex aktiv in der Heck-Reaktion ist, ist ebenfalls möglich:



Schema 12 - Licht emittierende tetranukleare Ru_2-Cu_2 -, bzw. Ru_2-Pd_2 -Komplexe ^[103,110]

Diese Auswahl zeigt, wie groß die Palette an Komplexen mit Brückenliganden ist. Sie beweist aber auch, wie vielfältig ihre Anwendungsmöglichkeiten auf ganz unterschiedlichen Gebieten sind.

2. Literaturübersicht

2.3. **Die Koordinationschemie von Imidazolsystemen**

Sowohl in biologischen als auch in vielen chemischen Systemen spielen Imidazol und seine Derivate auf Grund ihrer zahlreichen Funktionalitäten eine wichtige Rolle. Dabei werden ihre Säure-/Base-Eigenschaften, ihre ausgeprägten Fähigkeiten zur Ausbildung ausgedehnter Wasserstoffbrückensysteme oder ihr Komplexbildungsvermögen für zahlreiche Metallionen genutzt.

Zu den vielen Beispielen für biologische Funktionseinheiten, die Imidazolbausteine enthalten, gehören zahlreiche metallfreie Proteine, aber auch die bereits erwähnten Metalloenzyme Hämoglobin und Vitamin B₁₂. Imidazole und deren Derivate sind z. B. in der Aminosäure L-Histidin, deren decarboxyliertem Abbauprodukt Histamin sowie in den Nukleotiden L-Guanin und L-Adenin und deren Kondensationsprodukten mit Kohlenhydraten Adenosin und Desoxyguanosin enthalten. Außerdem besitzen sie zahlreiche pharmakologische Wirkungen. So stellt 5,5-Diphenylhydantoin ein starkes Antiepileptikum und Parabansäure als Kondensationsprodukt von Harnstoff mit Oxalsäure einen Bestandteil von Gallensteinen dar. Die reduzierte Form des Imidazolidins findet sich als Imidazolidon in (+)-Biotin wieder. Als Vitamin H nimmt dieser Stoff eine wichtige Position bei der Regulierung des Wachstums in biologischen Zellen ein ^[112]. Darüber hinaus fungieren Imidazolderivate in vielen biologisch aktiven Metallverbindungen als Liganden. So besetzen sie eine Koordinationsstelle im Hämoglobin und im Cobalamin (Vitamin B₁₂).

Im Hämoglobin fungieren vier Häm-Moleküle als Farbträger, welche ein Eisen(II)-Porphyrin als Chromophor tragen. Die vier Häm-Einheiten werden von dem umgebenden Protein in einer Art Matrix in einer bestimmten Position gehalten. In einer Seitenkette des umgebenden Proteins befinden sich auch Histidin-Einheiten, die beweglich genug sind, um eine reversible Komplexierung am Fe(II)-Zentrum zu ermöglichen. Die Fixierung des Histidins erfolgt in der z-Achse des oktaedrisch koordinierenden Zentralatoms – gegenüber der Koordinationsstelle, die Disauerstoff fixieren kann. Das Porphyrin liegt bei dieser Zuordnung in der xy-Ebene des Koordinationspolyeders.

Im Vitamin B₁₂ ist ein Cobalt(III)-Zentrum in einem Corrinringsystem fixiert. Es sind vier verschiedene Formen des Cobalamins bekannt, je nach Verwendung und Abbauzustand. In einer dieser Formen wird das Co(III)-Zentrum in der z-Achse des Oktaeders über eine in der Seitenkette des Corrinrings befindliche Adenosyl-Einheit stabilisiert. In einem weiteren Derivat ist im Adenosylrest die Adeningruppe durch eine 3,4-Dimethylbenzimidazol-1-yl-Gruppe ersetzt ^[112].

In Cu-Zn-Superoxid-Dismutase hingegen steuert ein Imidazolat-Brückenligand die Reaktivität der beiden Metallzentren ^[45].

2. Literaturübersicht

Artifizielle Metallkomplekxkatalysatoren mit Imidazolliganden ^[113-116], die Stabilisierung eindimensionaler Wasserketten über Wasserstoffbrückenbindungen durch Imidazolderivate ^[117], leitfähige Polymere auf Imidazolbasis ^[118], supramolekulare Aggregate ^[119-121] und eine enorm große Anzahl von Koordinationsverbindungen mit bis zu sechs Imidazolliganden ^[122] unterstreichen, wie vielfältig die Einsatzmöglichkeiten dieser Stoffklasse in der Chemie sind.

Obwohl Imidazole in zahlreichen biologischen und chemischen Systemen eine herausragende Rolle besitzen, sind Oligopyridylkomplexe des Ruthenium(II), die einzelne Imidazoleinheiten tragen, unseres Wissens kaum bekannt. Dabei liegt auf der Hand, dass sich mit diesen Komplexen zahlreiche neue Möglichkeiten für den Aufbau supramolekularer Strukturen, oligonuklearer Komplexe und die Synthese neuer Katalysatoren ergeben.

3. Ergebnisse und Diskussion

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. *Liganden des Typ A und ihre Komplexchemie*

3.1.1. **N,N-Dimethyl-1,N'-di(p-tolyl)-4,5-bis(p-tolylimino)-4,5-dihydro-1H-imidazol-2-carboxamidin (Ligand 6)**

Als chelatbildender Brückenligand, der eine nahezu ideale planare Struktur besitzt und in dem die beiden Koordinationssphären Metallionen in der Weise binden können, dass sie im Winkel von ca. 90 ° angeordnet sind, wurde zunächst Ligand **6** untersucht. Diese neue Verbindung wurde kurz zuvor in unserer Arbeitsgruppe von Theyssen ^[123] erstmalig synthetisiert - und zwar als überraschendes Ergebnis einer Reaktion zwischen Bis(p-tolylimidoylchlorid) und Lithium-tris(N,N-dimethylamino)-silylamid. Allerdings war der Reaktionsablauf unübersichtlich, die Ausbeute war relativ gering und die entstehenden Nebenprodukte konnten nicht vollständig erfasst werden. Schließlich war es von Interesse, auch Derivate von **6** zu synthetisieren, die andere Substituenten tragen. Daher wurde der Aufbau dieses neuen Liganden im Rahmen dieser Arbeit systematisch untersucht.

Eine Ausgangsverbindung war das Bis(p-tolylimidoylchlorid) der Oxalsäure, also ein typischer Vertreter einer Stoffklasse, die von Beckert et al. als wertvolle Edukte für eine Vielzahl von interessanten offenkettigen und heterozyklischen Verbindungen eingesetzt wurden. Darunter sind auch viele, die zur Komplexbildung mit Metallionen verwendet werden konnten ^[103,124]. Bis(p-tolylimidoylchlorid) wurde mit dem Lithium-tris(N,N-dimethylamino)silylamid **5** umgesetzt, das von uns und unabhängig von Bradley synthetisiert und strukturell durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte ^[123,125,126].

a) **Synthese und Charakterisierung des Lithium-tris(N,N-dimethylamino)-silylamids 5**

Zur Synthese von **5** wurde im ersten Schritt Dimethylamin mit Siliciumtetrachlorid zu dem bereits bekannten Tris(N,N-dimethylamino)-chlorsilan **3** umgesetzt ^[127]. Bei dieser Reaktion ist die Temperatur ein besonders kritischer Parameter für den Erfolg, der nur dann eintritt, wenn der Aminierungsschritt von Siliciumtetrachlorid zum Tris(N,N-dimethylamino)-chlorsilan **3** bei - 40 °C stattfindet. Steigt die Temperatur über - 30 °C, sind sowohl die Löslichkeit des Dimethylammoniumchlorids als auch die Flüchtigkeit des Dimethylamins zu groß, so dass die Stöchiometrie der Reaktion schwieriger einzuhalten ist. Sinkt die Temperatur unter - 45 °C, ist die Löslichkeit von **3** in THF zu gering, wobei **3** wahrscheinlich als Doppelsalz mit Dimethylammoniumchlorid aus der Lösung ausfällt. Außerdem ist die Bildungsgeschwindigkeit von **3** unter diesen Bedingungen zu gering.

3. Ergebnisse und Diskussion

Auch im nächsten Syntheseschritt - der Aminierung von **3** mit flüssigem Ammoniak zum Tris(N,N-dimethylamino)silylamin **4** - spielt die Reaktionstemperatur eine überaus wichtige Rolle. Bei dieser Umsetzung ist das tolerierte Temperaturintervall, innerhalb dessen die Reaktion zufriedenstellend verläuft, begrenzt (- 45 bis - 54 °C). Nur, wenn dieses Intervall eingehalten wird, lassen sich reproduzierbare Ausbeuten erhalten.

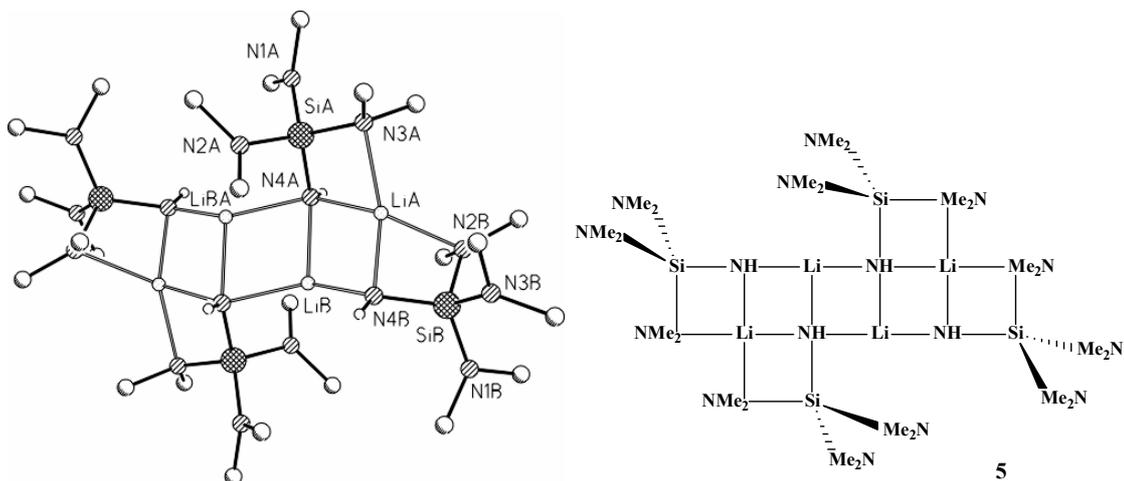


Abb. 6 - Molekülstruktur und Strukturformel des Lithium-tris(N,N-dimethylamino)-silylamids **5** [98,123]

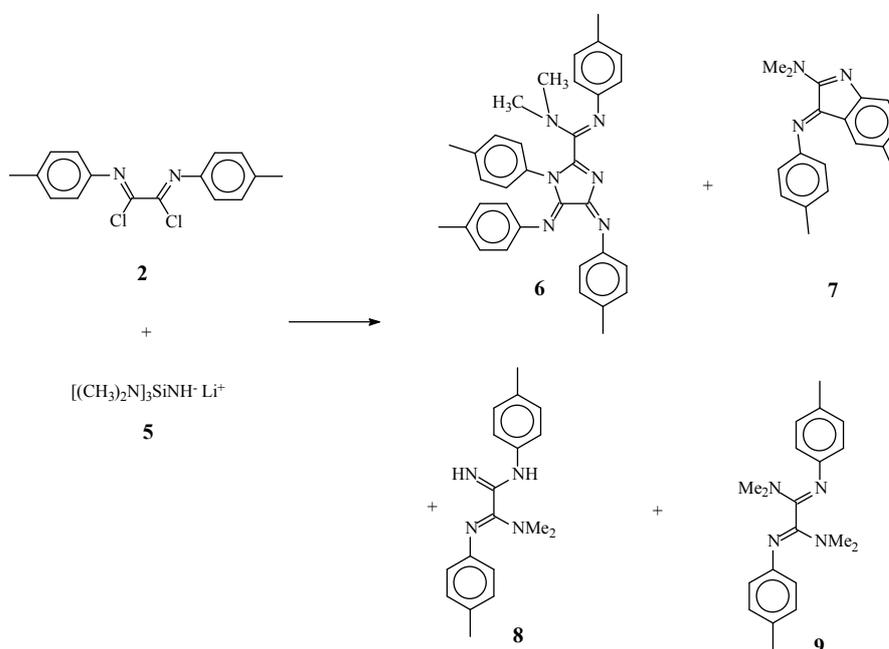
Das im nächsten Reaktionsschritt aus **3** und *tert*-Butyllithium in glatter Reaktion aus n-Pentan kristallin erhältliche Lithium-tris(N,N-dimethylamino)-silylamid **5**, das unabhängig von uns auch von Bradley et al. veröffentlicht wurde [125], besitzt im kristallinen Festkörper eine tetramere Struktur, die sich in Form eines (nahezu) zweidimensionalen Gitters in einer treppenförmigen Anordnung von fünf annähernd quadratischen Untereinheiten äußert (Abb. 6). Darin bilden Lithium und die N-H-Gruppen die Ecken einer aus fünf Quadraten bestehenden Zentraleinheit. Außerdem werden zwei weitere Vierringe, bestehend aus je einem Li⁺, einer NH-, einer N(CH₃)₂- und einer Si(N(CH₃)₂)₃-Gruppierung am zweiten und am vierten Quadrat angeordnet. Abb. 6 zeigt die Strukturformel und die aus der Kristallstrukturanalyse abgeleitete Molekülstruktur. Danach fungieren vier NH-Amidgruppen als Brückenliganden, die drei Lithiumkationen miteinander verknüpfen. Die drei inneren Vierringe bestehen jeweils aus Li₂(NH)₂-Einheiten. Die Koordinationszahlen der Lithiumionen sind unterschiedlich: Zwei von ihnen besitzen die Koordinationszahl drei; die anderen beiden weisen die Koordinationszahl vier auf. Die Bindungslängen der Li-N(Brücke)-Bindungen sind mit 2,089; 1,976 und 2,107 Å erwartungsgemäß kürzer als die Li-NMe₂-Bindungen, die 2,178 und 2,20 Å betragen.

3. Ergebnisse und Diskussion

Das luftempfindliche und über zwei Aminierungsstufen von Siliciumtetrachlorid herstellbare Lithiumamid stellte als Quelle zweier unterschiedlich substituierter Amin(Amid)-arten für die Herstellung von **6** eine wichtige Ressource dar.

b) Bildung und Charakterisierung der Produkte der Reaktion zwischen **2** und **5**

Bei der Reaktion des Amids **5** mit dem Bis-imidoylechlorid **2** ist die Produktselektivität allerdings nicht sehr hoch, weil die stark basischen und nukleophilen Eigenschaften von **5** auch andere Reaktionen mit **2** ermöglichen, wie *Schema 13* ausweist.

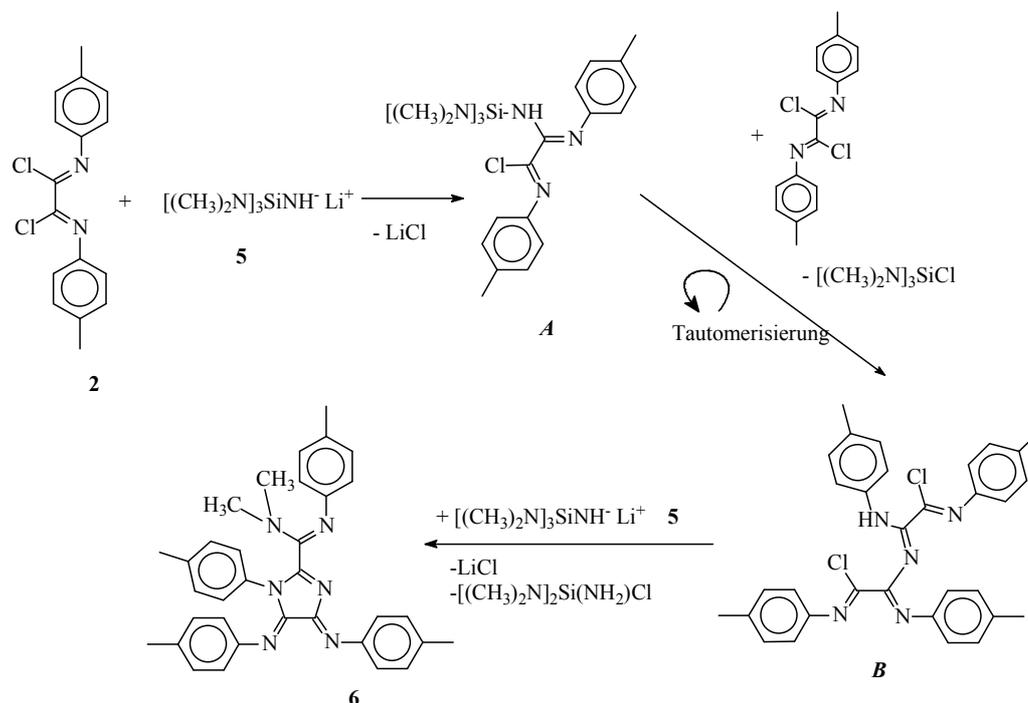


Schema 13 - Produkte, die bei der Reaktion von **2** mit **5** isoliert wurden

Aufgrund der starken Basizität von **5** kann davon ausgegangen werden, dass dieses zuerst an einem Oxalyl-Kohlenstoffatom vom Bis-imidoylechlorid unter Bildung eines Monosubstitutionsprodukts **A** und Lithiumchlorid angreift. Das ist eine relativ schnelle Reaktion. Aufgrund der sterischen Hinderung durch die eingeführte Trimethylsilylgruppe dürfte die nachfolgende Umsetzung mit einem zweiten Molekül **5** unter Bildung des Disubstitutionsprodukts sehr langsam sein. Deshalb erfolgt nunmehr die Reaktion der NH-Gruppe mit dem Oxalyl-Kohlenstoffatom eines zweiten Moleküls Bis-imidoylechlorid, wobei sich unter Abspaltung von Tris(N,N-dimethylamino)-chlorsilan das sehr reaktive zweite Zwischenprodukt **B** bildet, das im Gleichgewicht mit anderen tautomeren Formen vorliegen

3. Ergebnisse und Diskussion

dürfte. **B** kann dann durch **5** deprotoniert werden, so dass sich nachfolgend unter Abspaltung von Lithiumchlorid das 1*H*-Imidazol **6** bildet. *Schema 14* zeigt den möglichen Reaktionsverlauf, der die Bildung des Brückenliganden **6** erklären kann.



Schema 14 - Vorschlag eines Reaktionsmechanismus zur Bildung von **6**

In einem abschließenden Schritt kann die Dimethylamin-Gruppe eines bei der Reaktion gebildeten Silylaminmoleküls an dem verbleibenden Imidoylchlorid-Kohlenstoff nukleophil angreifen und substituiert ein Chloridteilchen durch die Dimethylaminogruppe.

Das aus der Reaktion von Bis(p-tolylimidoylchlorid) mit Lithium-tris(N,N-dimethylamino)-silylamid in THF entstandene Produktgemisch enthielt **6** in relativ geringer Ausbeute. Nach chromatographischer Aufarbeitung wurde die reine Verbindung **6** in ca. 5% Ausbeute isoliert.

Wie *Schema 13* zu entnehmen ist, lassen sich außerdem als weitere Produkte das bisher noch nicht beschriebene Dimethyl-[5-methyl-3-(p-tolylimino)-3*H*-indol-2-yl]-amin **7**, das ebenfalls bislang unbekannte N,N-(Dimethylamino)-N'-(p-tolylamino)-N''-(tolylimino)-oxalamidin **8** sowie das schon durch andere Synthesen erhaltene (N,N,N',N'-Tetramethyl)-N'',N'''-di(p-tolyl)-oxalamidin **9** im Produktgemisch identifizieren.

3. Ergebnisse und Diskussion

c) Die Struktur von 6

Alle genannten Produkte konnten in Form von Einkristallen gewonnen werden, deren Struktur im Festzustand durch Röntgendiffraktion bestimmt werden konnte. Außerdem wurden sie durch massenspektrometrische und NMR-Methoden charakterisiert.

6 kristallisiert in orangeroten, triklinen Quadern aus Hexan/Essigester (4:1) in der Raumgruppe P1. Da die Molekülstruktur dieser Substanz kein Symmetrieelement besitzt, ergibt sich für die Raumgruppe auch keine Symmetrieeigenschaft außer der Totalsymmetrie.

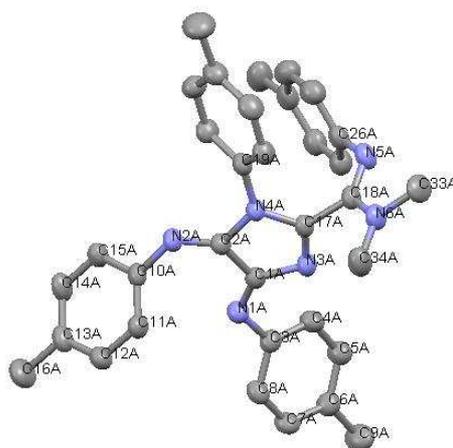


Abb. 7 - Molekülstruktur von 6 - ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: N1A-C1A 1,274(3); N1A-C3A 1,413(3); N2A-C2A 1,268(3); N2A-C10A 1,423(3); N3A-C1A 1,409(3); N4A-C2A 1,412(3); N3A-C17A 1,302(3); N4A-C17A 1,376(3); N4A-C19A 1,432(3); C1A-C2A 1,502(3); C17A-C18A 1,506(3); N5A-C18A 1,277(3); N5A-C26A 1,420(3); N6A-C18A 1,358(3); N1A-C1A-C2A 122,8(2); N2A-C2A-C1A 135,5(2); N1A-C1A-N3A 128,5(2); N2A-C2A-N4A 121,6(2); N4A-C2A-C1A 102,81(18); N3A-C1A-C2A 108,74(19); N3A-C17A-N4A 116,0(2); N3A-C17A-C18A 123,1(2); N4A-C17A-C18A 120,8(2); N5A-C18A-N6A 122,0(2); Torsion Amidin-Imidazol 73,42°.

Aus der Kristallstrukturanalyse ergibt sich, dass der Bindungscharakter der einzelnen Kernabstände eine recht starre Anordnung von Einfach- und Doppelbindungen wiedergibt. Das kann man anhand der eindeutig als Doppelbindung identifizierbaren Abstände zwischen N1A und C1A mit 1,274 Å, zwischen N2A und C2A mit 1,268 Å sowie zwischen N5A und C18A mit 1,277 Å erkennen. Diese Bindungen sind also typische Kohlenstoff-Iminstickstoff-Doppelbindungen. Die beiden C-C-Verbindungen C1A-C2A mit 1,503 Å und C17A-C18A mit 1,506 Å sind hingegen Einfachbindungen. Relativ kurze Abstände, also solche mit höherem Doppelbindungscharakter, finden sich zwischen N3A und C17A mit 1,302 Å sowie zwischen N4A und C17A mit 1,376 Å. Die Bindungsabstände zwischen N1A und C3A mit 1,413 Å, zwischen N3A und C1A mit 1,409 Å, zwischen N4A und C2A mit 1,412 Å sowie zwischen N4A und C19A mit 1,432 Å sind signifikant länger und entsprechen somit eher einer

3. Ergebnisse und Diskussion

Einfachbindung. Die Bindungswinkel im Imidazol sind aufgrund der unterschiedlichen Bindigkeit der beteiligten Atome ebenfalls recht verschieden. So schwanken diese zwischen $102,8^\circ$ (N4A-C2A-C1A) und $116,0^\circ$ (N3A-C17A-N4A). Dass das Molekül **6** im Festkörper nicht flach ist, lässt sich schon allein aus der Verdrillung der Ebene des Amidins gegenüber der Ebene des Imidazolrings um ca. $73,4^\circ$ erkennen. Wie hoch die Rotationsbarriere liegt, kann jedoch so nicht abgeschätzt werden und bedarf anderer Bestimmungsmethoden.

d) Diskussion der analytischen Daten für **7**

Abb. 8 zeigt die Festkörperstruktur des Indolderivats **7** Dimethyl-[5-methyl-3-(p-tolylimino)-3H-indol-2-yl]-amin. **7** kristallisiert in tiefroten orthorhombischen Quadern in der Raumgruppe $Pna2_1$ aus einer Mischung von Essigester und Hexan aus. Die Molekülstruktur von **7** (die der in *Schema 13* dargestellten Strukturformel entspricht) zeigt, dass Doppelbindungen zwischen den Kernen N1A und C1A mit $1,319 \text{ \AA}$, zwischen N2A und C2A mit $1,268 \text{ \AA}$ sowie zwischen N3A und C1A mit $1,334 \text{ \AA}$ bestehen. Einfachbindungen befinden sich zwischen C1A und C2A mit $1,528 \text{ \AA}$, zwischen N1A und C4A mit $1,432 \text{ \AA}$ sowie zwischen C2A und C3A mit $1,472 \text{ \AA}$. Der Benzolring des Indols ist komplett konjugiert mit Bindungslängen zwischen $1,368 \text{ \AA}$ (C4A-C5A) und $1,410 \text{ \AA}$ (C3A-C8A), was einen hohen Grad an Mesomerie impliziert. Die Bindungswinkel im Imidazolring liegen zwischen $102,2^\circ$ (C2A) und $113,4^\circ$ (C4A) und entsprechen den sterischen Gegebenheiten.

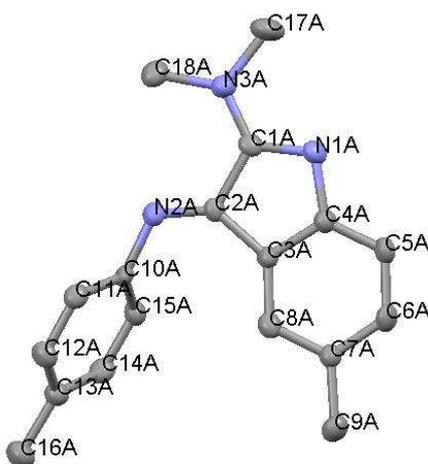
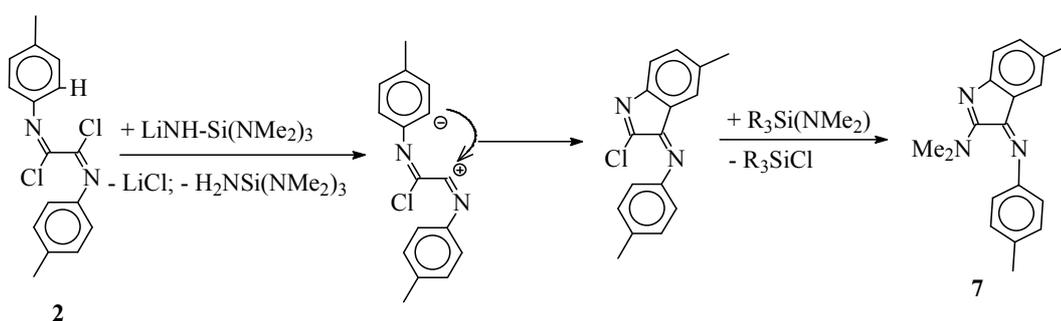


Abb. 8 - Molekülstruktur von **7** - ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]:
N1A-C1A 1,319(6); N1A-C4A 1,432(6); N2A-C2A 1,268(5); N2A-C10A 1,421(6); N3A-C1A 1,334(6); C1A-C2A 1,528(6); C2A-C3A 1,472(6); C3A-C4A 1,393(6); C3A-C8A 1,410(7); C4A-C5A 1,368(6); C1A-C2A-C3A $102,2(4)$; C1A-C2A-N2A $123,3(4)$; N1A-C1A-C2A $112,6(4)$; N3A-C1A-N1A $121,7(4)$; N3A-C1A-C2A $125,6(4)$; N2A-C2A-C1A $123,3(4)$; N2A-C2A-C3A $134,4$; C2A-C3A-C4A $106,1(4)$; N1A-C4A-C3A $113,4(4)$; C17A-N3A-C18A $117,8(4)$

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Bildung dieses Produkts verdeutlicht die Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten, die in einer Mischung aus dem Bis-imidoylchlorid und einer starken, multifunktionalen Base erreicht werden kann. Wahrscheinlich greift die Base direkt in *ortho*-Position zum Imin-Stickstoff am p-Tolylrest im Bis-imidoylchlorid an und abstrahiert das Wasserstoffatom, wie *Schema 15* verdeutlicht. Anschließend erfolgt eine Drehung des Tolylrestes in Richtung des Chlorsubstituenten, was die Abspaltung von Lithiumchlorid ermöglicht. Bevor ein anderer Reaktionspartner die jetzt freie nukleophile *ortho*-Position am Tolyling und die freie elektrophile Oxalyl-Kohlenstoff-Position angreifen kann, findet unter Ringschluss die Bildung des Indolgerüsts statt. Die zweite Imidoylchloridfunktion wird dann durch eine Dimethylamino-Gruppe nukleophil angegriffen, wobei das Chloridteilchen verdrängt wird.



Schema 15 - Möglicher Reaktionsablauf für die Bildung von **7**

e) Die Struktur von **9**

Verbindung **9** (*Schema 13*) stellt ein Oxalamidin dar, das sich auch aus dem Imidoylchlorid, aus Me_2NH und *tert*-Butyllithium gewinnen lässt. Erwartungsgemäß liegt im Festzustand die *E*-Form vor, wie die Kristallstrukturanalyse in *Abb. 9* ausweist.

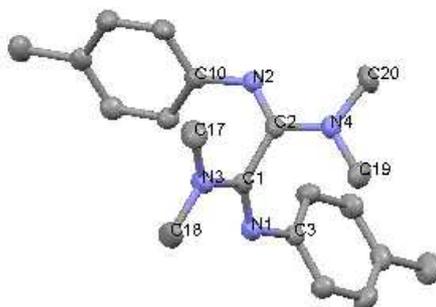


Abb. 9 - Molekülstruktur von **9** - ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: N1-C1 1,282(4); N1-C3 1,427(3); N2-C2 1,286(4); N2-C10 1,412(4); N3-C1 1,364(3); N3-C18 1,465(4); N4-C2 1,361; N4-C20 1,465(4); C1-N3-C3 123,7(2); N1-C1-N3 120,3(2); N2-C2-N4 120,5(3); N1-C1-C2 125,0(2); N2-C2-C1 125,0(2); Torsion der Amidin-Ebenen 72,0 $^\circ$

3. Ergebnisse und Diskussion

Bindungslängen und -winkel entsprechen den üblichen Werten. Verbindung **9** ist ein Analogon zu der bereits von Beckert et al. beschriebenen Verbindung (N,N,N',N'-Tetraethyl)-N'',N'''-dimesityloxalamidin die aus N,N'-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-oxalimidoylchlorid und Diethylamin unter Zusatz der Hilfsbase Triethylamin hergestellt wurde ^[90,91].

f) Die Struktur von **8**

Als wichtiges Nebenprodukt gelang außerdem die Isolierung des ersten unsymmetrisch substituierten Oxalamidins **8** in wenigen Milligramm. **8** kristallisiert monoklin in farblosen Quadern in der Raumgruppe P2₁/c. Seine Struktur im kristallinen Zustand wurde durch Kristallstrukturanalyse bestimmt. *Abb. 10* zeigt die Molekülstruktur.

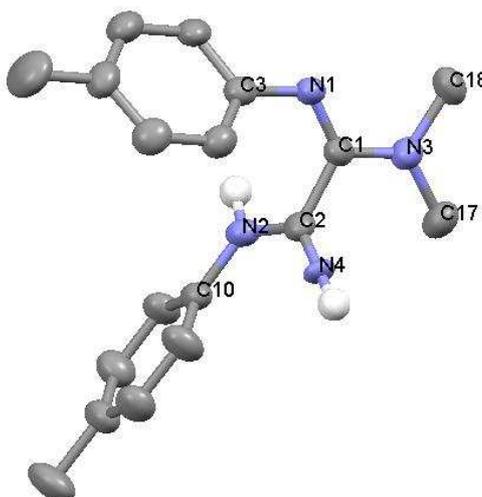


Abb. 10 - Molekülstruktur von **8** - ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: N1-C1 1,297(6); N1-C3 1,429(6); N2-C2 1,354(7); N2-C10 1,437(6); N3-C1 1,342(6); N3-C18 1,455(7); N4-C2 1,214(6); C1-C2 1,527(7); C3-N1-C1 120,8(4); N1-C1-C2 123,5(4); N1-C1-N3 121,4(4); N2-C2-N4 126,4(5); N2-C2-C1 113,5(5); Torsion der beiden Amidineinheiten 73,6°.

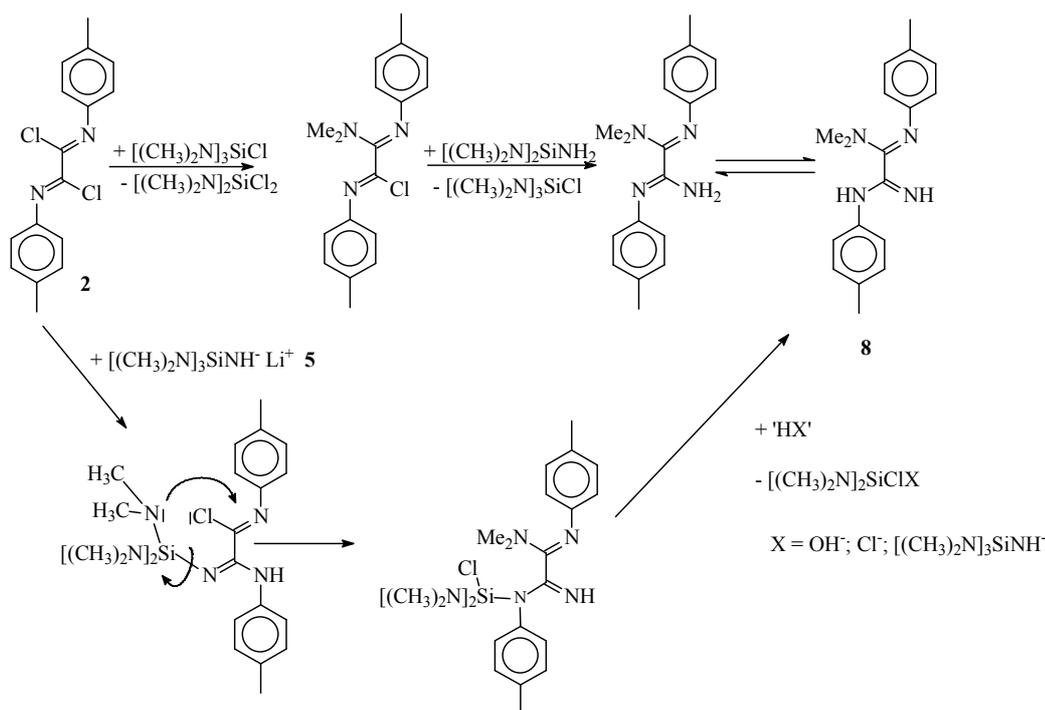
Der typische Einfachbindungscharakter der zentralen C-C-Bindung mit 1,527 \AA bewirkt eine "elektronische Trennung" der beiden Amidineinheiten, was auch an der Verdrehung der beiden Amidin-Ebenen um ca. 73,6° ersichtlich ist. Die C=N-Doppelbindung ist dabei deutlich länger (C1-N1 1,297 \AA) als die C=NH-Bindung (C2-N4 1,214 \AA). Jedoch ist eine mesomere Grenzstruktur mit einer betainischen Ladungsverteilung ebenso wahrscheinlich.

3. Ergebnisse und Diskussion

g) Ein möglicher Reaktionsweg zu **8** und **9**

Die Bildung von **8** lässt sich über folgenden Reaktionsverlauf mit zwei möglichen Reaktionswegen erklären (*Schema 16*). Im ersten substituiert ein Lithiumsilylamid-Molekül das Chlorid im Bis-imidoylchlorid-Startmolekül, gefolgt von einer intramolekularen Austauschreaktion des zweiten Chlorteilchens im Zwischenprodukt gegen eine Dimethylamingruppe, die vom $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}]_3\text{Si}$ -Rest stammt. Nachfolgend findet ein Austausch der Silylamingruppe gegen ein Wasserstoffteilchen statt.

Der zweite Weg kann nur zu einem späteren Zeitpunkt der Gesamtreaktion stattfinden, da die zur Bildung von **8** benötigte Dimethylamin- sowie die NH_2 -Gruppe aus einem Abbauprodukt der Base **5** aus einem vorherigen Reaktionszyklus resultiert (*Schema 14*). Die freie Base **5** wäre danach nicht in der Lage, vorher in die Reaktion einzugreifen, da die basischen Eigenschaften die nukleophilen Eigenschaften überwiegen und somit eine Deprotonierung eher als ein nukleophiler Angriff stattfindet.



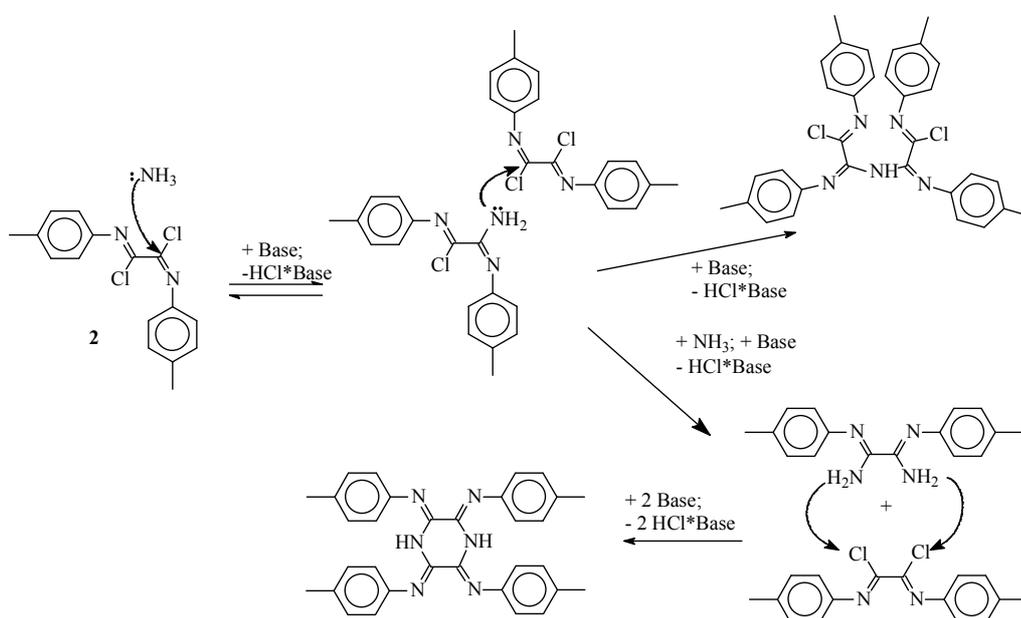
Schema 16 - Möglicher Reaktionsablauf für die Bildung von **8**

Die Entstehung der Verbindungen **8** und **9** kann man während der Reaktion mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie verfolgen. Angenommen wird dabei auch, dass sich darüber hinaus zyklische und kettenförmige Oligomere bilden, die sich durch ihre orange bis tiefrote Färbung zu erkennen geben, während sowohl die symmetrischen Oxalamidine als auch das unsymmetrische Oxalamidin jeweils farblos sind. Tatsächlich färbt sich mit zunehmender

3. Ergebnisse und Diskussion

Reaktionsdauer unter Rückfluss die Reaktionslösung tiefrot und die Menge rot gefärbter Produkte nimmt zu, während auch die Ausbeuten an symmetrischen Oxalamidinen größer werden, wie die entsprechende Zunahme der Punkte im Dünnschichtchromatogramm zeigt. *Schema 17* gibt an, auf welchem Weg sich oligomere Verbindungen bilden können, die die Ausbeuten der anderen Produkte vermindern.

Die in *Schema 17* auftretenden Zwischenprodukte können auch unter Bildung polymerer Verbindungen reagieren, deren Bildung nicht mit eingezeichnet ist. Das links unten gezeigte 2,3,5,6-Tetrakis(p-tolylimino)-piperazin wurde von Müller synthetisiert und besitzt eine intensive Rotfärbung ^[128].



Schema 17 - Bildung von oligomeren und zyklischen Derivaten der Oxalamidine in basischer Reaktionsumgebung

h) Alternative Bildung von **6** ausgehend vom unsymmetrischen Oxalamidin **8**

Nachfolgende Versuche, das N,N-Dimethylamino-N'-tolylamino-N''-tolylimino-oxalamidin **8** durch sequentielle Reaktion von Bis-imidoylchlorid mit Dimethylamin und Ammoniak zu erhalten, gelangen nicht, da sich vermutlich die entsprechenden symmetrischen Oxalamidine als bevorzugte Reaktionsprodukte bilden. Daneben werden wahrscheinlich auch zyklische Produkte oder Kettenoligomere gebildet, wie die zunehmende tiefrote Farbe der Reaktionslösung nahe legt.

Die Synthese des unsymmetrisch substituierten Oxalamidins **8** eröffnet prinzipiell auch einen anderen synthetischen Zugang zu **6**, weil dieses Oxalamidin dann mit einem weiteren

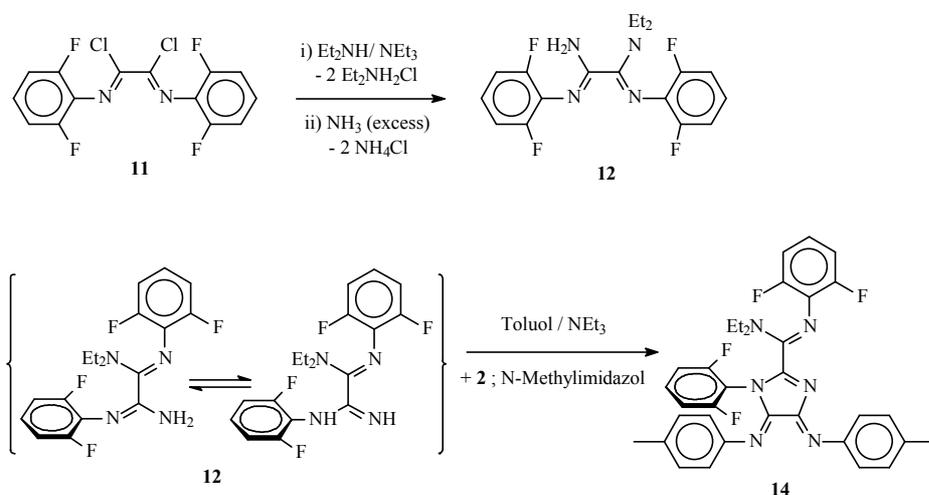
3. Ergebnisse und Diskussion

Äquivalent Bis-imidoylchlorid umgesetzt werden kann. Dabei sollte der Ringschluss zum Imidazol gelingen.

Praktisch wurde die Reaktion wie folgt durchgeführt: auf - 78 °C gekühltes Ammoniak wurde unter langsamem Erwärmen in eine ebenso kalte Mischung von Bis-imidoylchlorid und Triethylamin in THF oder DMF über eine Stunde eingeleitet. Nach beendeter Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und noch weitere drei Stunden gerührt. Ebenfalls gekühltes Dimethylamin (- 40 °C) wurde dann in die Reaktionslösung langsam eingeleitet und die Mischung anschließend noch für weitere sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Als das gewünschte Produkt im Dünnschichtchromatogramm noch nicht aufgefunden wurde, wurde noch für fünf Stunden bei ca. 60 °C gerührt, wobei jedoch nur eine Zunahme von roten Oligomerisations- und Zyklisierungsprodukten festgestellt werden konnte. Daraufhin wurde die Reaktion abgebrochen.

3.1.2. **N,N-Diethyl-1,N'-di(2,6-difluorphenyl)-4,5-bis(p-tolylimino)-4,5-dihydro-1H-imidazol-2-carboxamidin (Ligand 14)**

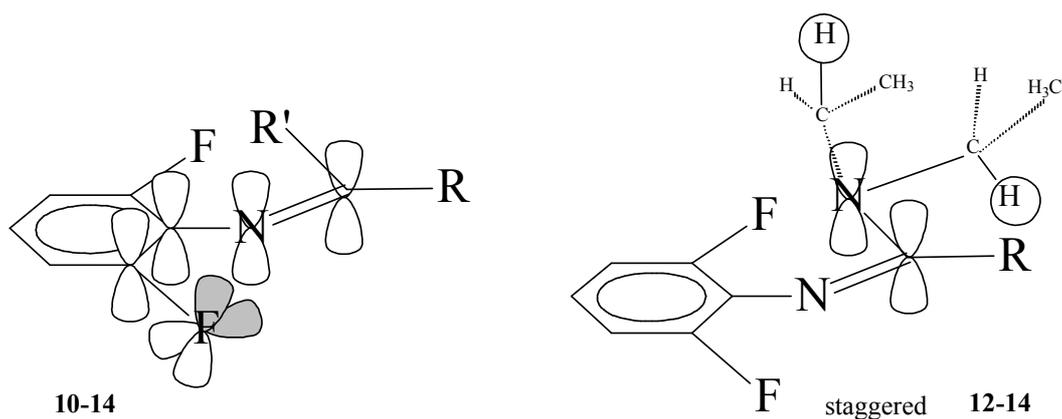
Obwohl die Umsetzung zum Imidazolderivat 6 aus den Komponenten Bis(p-tolyl)imidoylchlorid, Ammoniak und Dimethylamin nicht gelang, war die analoge Synthese erfolgreich, wenn als Bis-imidoylchlorid der Oxalsäure das Bis(2,6-difluorphenyl)imidoylchlorid 11 verwendet wurde. In diesem Fall wurde das Imidazolderivat 14 gebildet, das in relativ hohen Ausbeuten entstand. Schema 18 zeigt die Bildungsreaktion der von R. Fischer in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Umsetzung ^[166].



Schema 18 - Reaktionskaskade zur Bildung des Liganden **14**

3. Ergebnisse und Diskussion

11 reagiert dabei mit Diethylamin selektiv nur mit einer Imidoylchlorid-Position, auch wenn ein großer Überschuss an Diethylamin eingesetzt wird. Das dabei gebildete Zwischenprodukt **13** - 2-Diethylamino-N-(2,6-difluorphenyl)-2-(2,6-difluorphenylimino)-acetimidoylchlorid - kann durch Säulenchromatographie auf Kieselgel isoliert werden. Wird das erste Amin in geringem Überschuss eingesetzt und dann Ammoniak zur Reaktionslösung zugegeben, bildet sich das unsymmetrisch substituierte Oxalamidin **12**. Das durch Säulenchromatographie gereinigte Oxalamidin **12** lässt sich anschließend durch Ringschlussreaktion mit einem weiteren Äquivalent Bis-imidoylchlorid **2** zum Imidazolderivat **14** zur Reaktion bringen. Jedoch lässt sich dieser Ringschluss nur durch die Verwendung von N-Methylimidazol als Hilfsbase bewerkstelligen. Setzt man hingegen das in ähnlichen Reaktionen häufig verwendete Triethylamin ein, findet keine Reaktion statt. Das heißt, bei dieser Umsetzung muss eine Hilfsbase mit einer exakt angepassten Basenstärke verwendet werden, um die Reaktion überhaupt zu ermöglichen, bzw. die Nebenreaktionen nur in geringem Maße ablaufen zu lassen. Weshalb sich die Verbindung **14** in höherer Selektivität als **6** bildet, lässt sich durch folgende Argumente begründen: Die Blockierung der beiden *ortho*-Positionen durch Fluoridsubstituenten verhindert nicht nur eine mögliche H-Abstraktion an dieser Stelle, die ausgehend vom Bis(*p*-tolylimidoylchlorid) letztlich zum isolierbaren Indolderivat **7** führte, sondern auch die elektronische Situation am Phenylsubstituenten ist völlig anders. Durch die Substitution von Wasserstoff durch Fluor kann eine hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen den besetzten *p*-Orbitalen des Fluoratoms und den unbesetzten π^* -Orbitalen der Kohlenstoffatome 1 und 3 (bzw. 1 und 5) im Benzenring diskutiert werden (*Schema 19*).



Schema 19 - Hyperkonjugation des Difluoraromatischen Systems **10-14**

Diese Wechselwirkung sollte die Rotationsbarriere, zusätzlich zu der schon vorhandenen Wechselwirkung der π -Orbitale des Iminstickstoffs mit den π -Orbitalen des Ringsystems, erhöhen. Damit wäre die Stabilisierung nur eines Stereoisomers (Rotamers) besser gewährleistet

3. Ergebnisse und Diskussion

als beim entsprechenden Pendant von **6**. Die dadurch vergrößerte thermodynamische Stabilität führt außerdem zu einer verlängerten Lebensdauer einer Zwischenstufe. Nach der Substitution des Chloridsubstituenten durch die Diethylamidgruppe kann sich auch hier Hyperkonjugation eines in gestaffelter Position befindlichen Wasserstoffatoms der CH₂-Gruppe mit den besetzten π -Orbitalen der Amidinatgruppe ausbilden.

Alle erhaltenen Produkte wurden durch NMR- und Massenspektrometrie, durch Elementaranalyse sowie durch röntgendiffraktometrische Messungen an Einkristallen eindeutig nachgewiesen. Auf die wichtigsten Produkte soll hier näher eingegangen werden.

a) Die Struktur von *o,o,o',o'*-Tetrafluor-Diphenyloxalyimidoylchlorid (**11**)

Das neue *o,o,o',o'*-Tetrafluor-Diphenyloxalyimidoylchlorid **11** wird auf die übliche Art und Weise synthetisiert, indem das entsprechende Oxamid in Phosphoroxychlorid mit Phosphorpentachlorid zur Reaktion gebracht wird. Aus einer Mischung von Diethylether und Benzen können Einkristalle gewonnen werden, deren Molekülstruktur durch Röntgendiffraktometrie bestimmt werden konnte. In *Abb. 11* ist die Molekülstruktur von **11** dargestellt, die keine Besonderheiten aufweist.

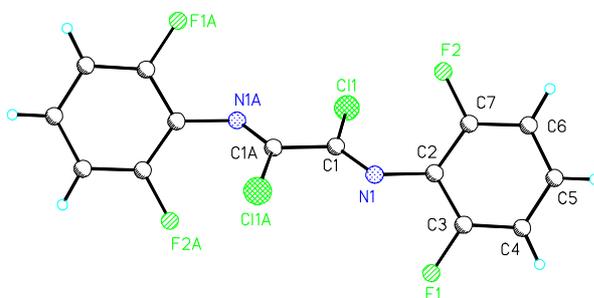


Abb. 11 - Molekülstruktur von **11** Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: C1-C1A 1,499(3); C1-N1 1,252(2); C1-Cl1 1,7431(16); F1-C8 1,3505(17); F2-C12 1,3571(18); F3-C14 1,3582(17); F4-C18 1,3531(17).

Die Imidoylchloride nehmen eine transoide Konformation mit den Bindungslängen C1-Cl1 1,743 \AA , C1-N1 1,252 \AA und C1-C1A 1,499 \AA ein, was den für diese Stoffklasse typischen Merkmalen entspricht.

Die NMR-analytischen Daten entsprechen den Erwartungen, da nur zwei Signale im ¹⁹F-entkoppelten ¹H-NMR-Spektrum für die *meta*- und *para*-ständigen Phenylprotonen erscheinen. Das ¹H-entkoppelte ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei - 120,3 ppm.

3. Ergebnisse und Diskussion

b) Die Struktur von N,N'-Di(o,o'-difluorphenylimino)-N'',N''-diethylamino-oxalamidin **12**

Als nächstes wichtiges isoliertes Intermediat sei das unsymmetrische Oxalamidin **12** aufgeführt, das ebenfalls kristallisiert werden konnte.

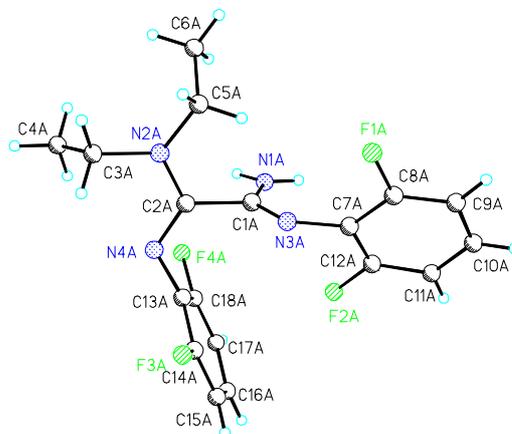


Abb. 12 - Molekülstruktur von **12** - ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C1A-C2A 1,513(3); C1A-N1A 1,332(3); C1A-N3A 1,280(3); C2A-N2A 1,348(3); C2A-N4A 1,285(3); C1B-C2B 1,503(4); C1B-N1B 1,332(3); C1B-N3B 1,279(3); C2B-N2B 1,344(4); C2A-N4A 1,281(4).

Die Molekülstruktur der aus dem Eluat der chromatographischen Trennung gewonnenen Einkristalle ist in *Abb. 12* abgebildet. Sie zeigt im Vergleich zu **8** keine Besonderheiten, so dass auf Einzelheiten der Struktur nicht näher eingegangen wird.

Die NMR-Spektren haben das erwartete Muster und belegen die Reinheit der Substanz. Zwar sind die ^1H -Signale der Phenylringe aufgrund der hohen Ähnlichkeit der beiden Anilin-Funktionen nicht gut aufgetrennt, jedoch widerspiegeln die Integralverhältnisse zwischen den gut aufgelösten Signalen der Ethylgruppen und den Signalen der aromatischen Protonen das zu erwartende Protonenverhältnis. Auch im ^{19}F -NMR-Spektrum findet sich die erwartete Anzahl von zwei Signalen bei - 122,3 und - 124,1 ppm, obwohl das letztgenannte Signal im nicht entkoppelten Spektrum Linienverbreiterung zeigt.

c) Die Struktur des Liganden **14**

Ligand **14** ist das Endprodukt der in *Schema 18* dargestellten Reaktionskaskade. Die Molekülstruktur von **14** wurde durch diffraktometrische Untersuchung von Einkristallen, die aus Diethylether gewonnen werden konnten, aufgeklärt. *Abb. 13* zeigt die Struktur.

3. Ergebnisse und Diskussion

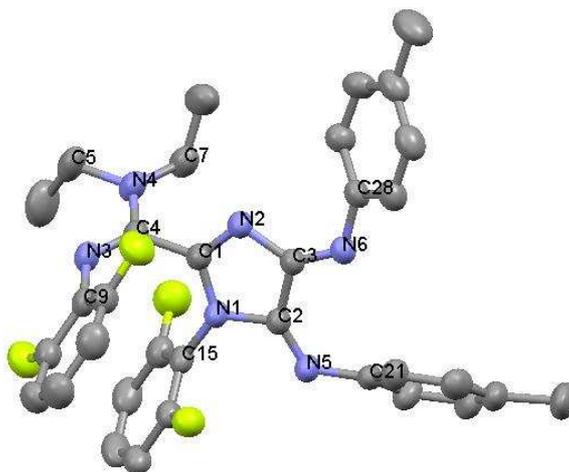


Abb. 13 - Molekülstruktur von **14** - nicht koordinierender Diethylether wird nicht dargestellt - Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: F1-C10 1,354(3); F2-C14 1,357(3); F3-C16 1,349(4); F4-C20 1,347(3); N1-C1 1,370(3); N1-C2 1,417(3); N2-C1 1,292(3); N2-C3 1,411(3); C2-C3 1,503(4); C1-C4 1,509(3); N4-C4 1,349(4); N3-C4 1,282(3); N3-C9 1,399(4); N1-C15 1,425(3); N5-C2 1,268(3); N6-C3 1,271(3); N1-C1-N2 115,4(2); C1-N1-C2 107,8(2); N1-C2-C3 102,2(2); N2-C3-C2 108,5(2); N4-C4-C1 115,8(2); N3-C4-C1 124,2; Torsion Amidin-Imidazol 62,9°.

In der in *Abb. 13* abgebildeten Molekülstruktur, die im Kristall vorliegt, kann man den Imidazolring mit den exo-ständigen N-Tolylimino-Resten, die sich in E- und Z-Stellung angeordnet haben, gut erkennen. Die Amidineinheit dreht sich hier genau wie im Falle von **6** aus der Ebene des Imidazol-Ringes heraus, diesmal jedoch nur mit ca. 63°. Die Bindungsabstände signalisieren, dass das Gesamtsystem nicht delokalisiert, sondern eher als eine starre Abfolge der Doppel- und Einfachbindungen, vorliegt. Die sehr langen Abstände zwischen C1 und C4 mit 1,509 Å sowie zwischen C2 und C3 mit 1,503 Å zeigen, dass es sich bei beiden um Einfachbindungen handelt, während die vergleichsweise kurzen Stickstoff-Kohlenstoff-Abstände zwischen N5 und C2 mit 1,268 Å sowie zwischen N6 und C3 mit 1,271 Å diese Bindungen als Doppelbindungen ausweisen.

Auch NMR-analytisch kann die Struktur von **14** belegt werden, jedoch erschweren die hohe Ähnlichkeit der aromatischen Ringe die Trennung der Signale. Die Methylgruppen der Tolyreste zeigen je ein Singulett bei 2,04 und 2,09 ppm, was die Unterschiedlichkeit der beiden Ringe verdeutlicht. Erstaunlicher ist jedoch die Aufspaltung der Signale der Ethylgruppen und der Difluorphenylreste. Die Ethylgruppen zeigen bei 20 °C zwei Signalsätze, was auf eine erhöhte Rotationsbarriere der Diethylamingruppe hinweist. Die Koaleszenztemperatur, das heißt die Temperatur, bei der diese Barriere aufgehoben wird und beide Zustände parallel vorliegen, beträgt 27 °C.

Der aromatische Bereich zeigt auch bei Erhöhung der Messtemperatur nur ein Multiplett bei 6,4 - 7,8 ppm mit insgesamt 14 Protonen, wobei bei 7,77 ppm ein Teil eines AB-Systems mit

3. Ergebnisse und Diskussion

dem Flächenäquivalent für zwei Protonen diskutiert werden kann. Das bei 80 °C gemessenen ¹H-NMR-Spektrum weist dagegen ein besser aufgelöstes Signalmuster für die Ethylgruppen auf, da diese jetzt nur noch einen Signalsatz ergeben.

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum wird ebenfalls eine Rotationsbarriere für einen der beiden *o,o'*-Difluorphenylreste indiziert, indem ein Signal bei - 123,1 ppm für zwei Fluoratome gefunden wird und die Signale bei - 112,4 und - 122,0 ppm je einem Fluoratom äquivalent sind. Vermutlich ist der an das Imidazol direkt gebundene *o,o'*-Difluorphenylrest in seiner Rotation um die C-N-Bindung gehindert, so dass zwei unterschiedlich polarisierte Fluoratome resultieren. Das erklärt auch die schlechte Auflösung der aromatischen Protonensignale im ¹H-NMR-Spektrum. Bei 90 °C werden nur noch zwei Signale für je zwei Fluoratome gefunden, die bei - 116,7 und - 122,4 ppm situiert sind.

3.1.3. Metallkomplexe mit Liganden des Typs A (Liganden 6 und 14)

Die strukturell sehr ähnlichen Liganden **6** und **14** wurden zur Komplexierung von verschiedenen Metallzentren angeboten. Allerdings waren die zur Verfügung stehenden Mengen an **6** zu gering, um eine ausführlichere Untersuchung zu ermöglichen. Erste Versuche mit **6** zeigten jedoch, dass das sperrige Ru(tbbpy)₂Cl₂ nicht zur Reaktion gebracht werden konnte. Da der Ligand **14** aufgrund der oben beschriebenen Synthesestrategie in wesentlich größeren Mengen zu Verfügung stand, konnten hier detaillierte komplexchemische Untersuchungen erfolgen, die zeigten, dass **14** ganz unterschiedliche Metallkomplexfragmente bindet.

Da auch das Imidazolderivat **14** nicht in der Lage ist, mit Ru(tbbpy)₂Cl₂ zu reagieren, muss geschlussfolgert werden, dass das Komplexfragment [(tbbpy)₂Ru]²⁺ offensichtlich zu sperrig ist, um eine stabile Wechselwirkung mit Imidazolderivaten unter Bildung von Komplexen des Typs (tbbpy)₂Ru(L-L) (mit L-L = **6** oder **14**) einzugehen.

Aufgrund dieser Befunde wurden die komplexchemischen Untersuchungen auf solche Metallkomplexfragmente ausgedehnt, die kleiner sind, die also weniger sperrige Liganden tragen. Dazu wurden folgende drei Ausgangsverbindungen verwendet:

- (Norbornadien)molybdäntetracarbonyl, das den bekannt stabilen und sterisch wenig aufwändigen Mo(CO)₄-Komplexrumpf und mit Norbornadien erwiesenermaßen einen leicht und selektiv absplaltbaren Liganden enthält.

3. Ergebnisse und Diskussion

- Kupfer(I)bromid*(dimethylsulfid), aus dem das Dimethylsulfid leicht abgespalten werden kann, so dass subkoordiniertes „CuBr“ entsteht
- Nickeltetracarbonyl, das entweder unter Substitution von zwei oder vier CO-Liganden reagiert bzw. Ni(COD)₂, das unter Abspaltung eines Cycloocta(1,5)diens (COD) oder beider COD-Liganden reagieren kann.

In jedem Fall war zu untersuchen, ob sich selektiv Einkernkomplexe bilden, ob diese Reaktionen regioselektiv sind, d. h. nur eine der beiden Koordinationssphären reagiert, und ob es möglich ist, anschließend ein zweites Metall an den noch unbesetzten Koordinationsstellen unter Bildung von dinuklearen Komplexen zu binden.

a) Die Reaktion von (Norbornadien)Mo(CO)₄ mit **14**

(Norbornadien)molybdäntetracarbonyl reagiert glatt in THF bei Raumtemperatur unter Verdrängung des Norbornadiens mit **14** unter Bildung eines Komplexes, der in Form von schwarzen Kristallen der Zusammensetzung [(**14**)Mo(CO)₄] (Verbindung **16**) isoliert werden konnte. Seine Festkörperstruktur wurde durch Kristallstrukturanalyse bestimmt. *Abb. 14* zeigt die Molekülstruktur dieser Verbindung. Danach liegt erwartungsgemäß ein Molybdän(0)-Komplex mit oktaedrischer Geometrie des Zentralatoms vor, das selektiv an der 1,4-Diazadienseite des Liganden **14** koordiniert, die nicht Bestandteil des Imidazolrings ist. Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich.

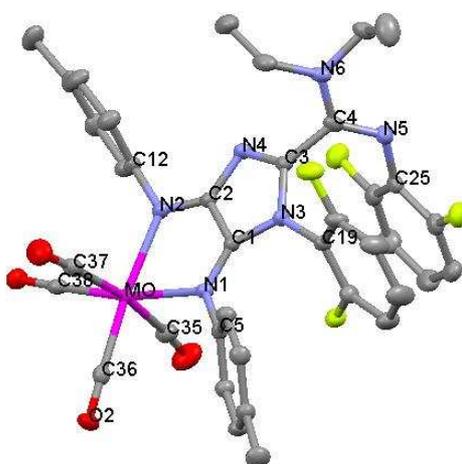


Abb. 14 - Molekülstruktur von **16** - Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Mo-C35 2,058(3); Mo-C36 1,978(2); Mo-C37 2,054(3); Mo-C38 1,964(3); Mo-N1 2,2900(18); Mo-N2 2,2204(18); N1-C1 1,292(3); N1-C5 1,442(3); N2-C2 1,302(3); N2-C12 1,439(3); N3-C1 1,404(3); N3-C3 1,418(3); N3-C19 1,428(3); N4-C2 1,384(2); N4-C3 1,305(3); C1-C2 1,467(3); C3-C4 1,504(3); N5-C4 1,297(3); N5-C25 1,413(3); N6-C4 1,345(3); C35-Mo-C36 85,41(9); C35-Mo-C37 171,07(10); C35-Mo-C38 89,32(10); C35-Mo-N1 94,62(8); C35-

3. Ergebnisse und Diskussion

Mo-C2 94,56(8); N1-Mo-N2 74,29(6); C1-N1-Mo 112,26(13); C2-N2-Mo 115,26(13); N1-C1-C2 119,9(2); N2-C2-C1 118,04(19); N3-C3-N4 114,9(2); N3-C3-C4 122,73(18); N5-C4-N6 122,5(2); Torsion Amidin-Imidazol 66,1°.

b) Die Reaktion von CuBr*(CH₃)₂S mit **14**

Auch Kupfer(I)bromid*(dimethylsulfid) reagiert glatt unter Bildung der kristallinen Komplexverbindung [(**14**)CuBr] (Verbindung **17**), die in Form von Einkristallen aus THF/Ether gewonnen werden konnte und die noch THF und Diethylether enthält. Ihre durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen ermittelte Molekülstruktur ist in *Abb. 15* wiedergegeben.

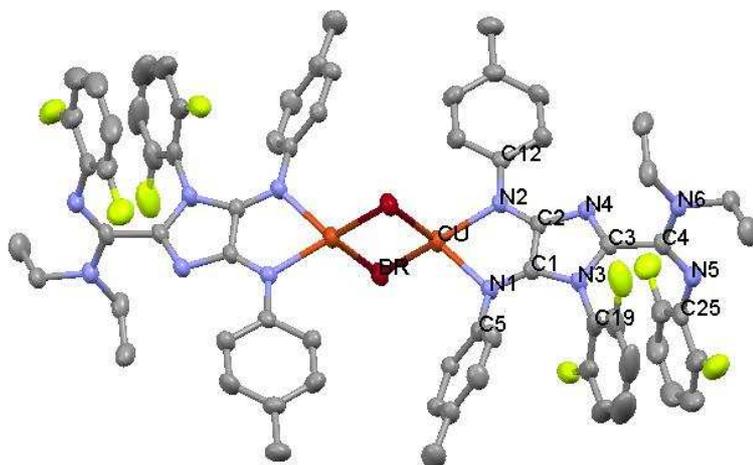


Abb. 15 - Molekülstruktur von **17** - Wasserstoff ist aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel[°]: Cu-N1 2,147(4); Cu-N2 2,093(3); Cu-Br 2,4002(7); Cu-Br#1 2,4419(7); Cu-Cu#1 2,9260(10); Br-Cu#1 2,4420(7); N1-C1 1,286(5); N1-C5 1,417(6); N2-C2

Danach liegt im Festzustand ein Dimer vor, in dem zwei Bromoliganden die beiden Cu(I)-Zentren verbücken. Beide Zentralatome sind an jeweils einen Liganden **14** gebunden - und zwar in der gleichen Koordinationssphäre wie es für den Molybdän-Komplex **16** gefunden wurde. Abstände und Winkel liegen im normalen Bereich.

3. Ergebnisse und Diskussion

c) Die Reaktion von Tetracarbonyl-nickel(0) mit **14**

Wird $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit dem Liganden **14** umgesetzt, so erfolgt auch dann, wenn das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in großem Überschuss eingesetzt wird, die Bildung der Komplexverbindung $[(\mathbf{14})_2\text{Ni}]$ (Verbindung **18**).

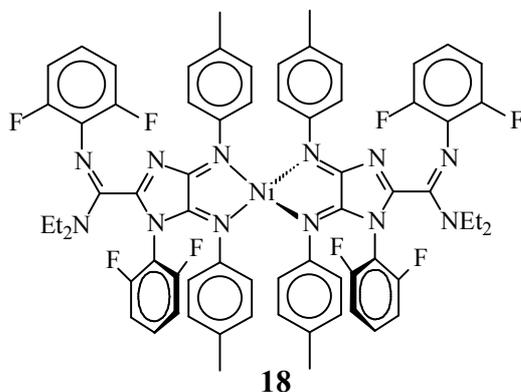


Abb. 16 - Molekülstruktur der Nickel(0)-Verbindung **18**

Abb. 16 zeigt die wahrscheinlichste Struktur, die allerdings noch nicht durch eine Kristallstrukturanalyse belegt werden konnte.

Die Auswertung der Elementaranalyse ergibt ein Verhältnis Ligand zu Metall von 2:1. Weitere Bestandteile wie THF oder CO führen zwar zu einer rechnerisch besseren Übereinstimmung mit den Daten, jedoch kann die Anwesenheit von CO aufgrund des IR-Spektrums ausgeschlossen werden, das keine $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungsbande aufweist.

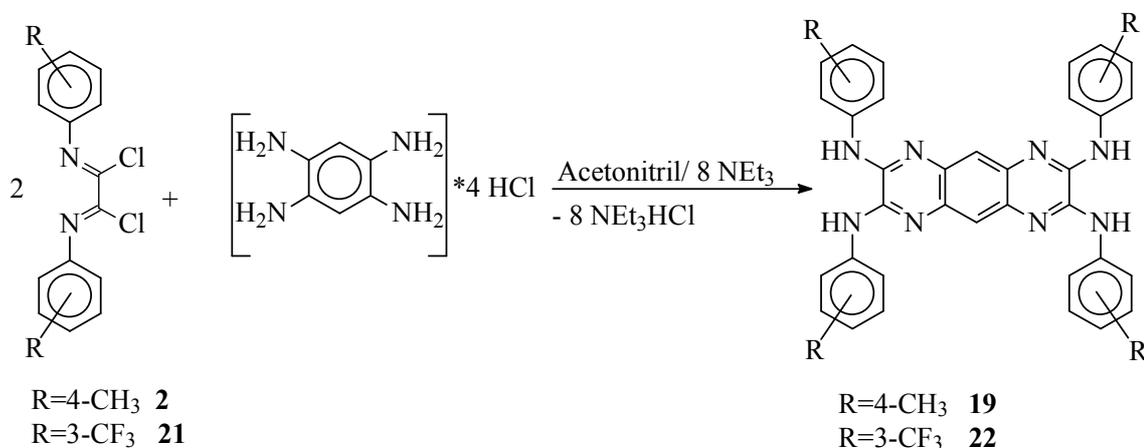
Trotz unterschiedlichen sterischen und elektronischen Anspruchs der drei angebotenen Metallkomplexfragmente erfolgt also jeweils eine sehr selektive Komplexbildung - und zwar stets am Di-arylimin des Imidazolrings. In keinem Fall gelang es, die andere noch freie Koordinationssphäre in die Komplexbildung mit einzubeziehen, obwohl sowohl beim Cu(I)- als auch beim Ni(0)-Zentrum sterische Gründe nicht notwendigerweise gegen eine derartige Koordination sprechen. Das 4d-Metallzentrum Mo(0) jedoch besitzt einen relativ großen Atomradius, so dass die zweite Koordinationssphäre zu eng für eine Bindung dieses Metalls sein könnte.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.2. Die Liganden des Typs B und einige komplexchemische Untersuchungen

3.2.1. Synthese der N,N',N'',N'''-Tetraaryl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-2,3,7,8-tetraamine (Liganden 19 und 22)

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von R. Beckert wurden als weitere Ligandsysteme, die als Brückenliganden zwei unterschiedliche Metallzentren miteinander verknüpfen können, die in Lösung stark fluoreszierenden Tetraaryl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-tetraamine **19** und **22** ausgewählt (Schema 20). Das sind polyzyklische N-heteroaromatische Verbindungen, an deren Peripherie 1,4-Diazadien- oder 1,4-Diaminoethan- Koordinationssphären in exo-Position enthalten sind - in Abhängigkeit von der Lage der Tautomerisierungsgleichgewichte, die in unterschiedlichen Lösungsmitteln bekanntlich verschieden sein können. Dieser von Beckert et al. bereits beschriebene Typ des Pyrazino-chinoxalins stellt eine Modellverbindungs-kategorie für das Tetra-aza-anthrazenyl-System dar ^[92,129]. Durch seine zwei exozyklischen, dem 1,2-Phenylendiamin ähnelnden, 1,4-Diazakoordinationsstellen sollte es als Chelatligand für azaphile Metallzentren gut geeignet sein.



Schema 20 - Synthese der Liganden **19** und **22**

Beide Verbindungen wurden durch Kondensation des Imidoylchlorids **2** oder **21** mit technischem 1,2,4,5-Tetraaminobenzene-tetrahydrochlorid und Triethylamin in Acetonitril am Rückfluss hergestellt ^[129]. Da die Verbindungen im freien Zustand nicht besonders stabil sind, wurde die in dieser Arbeit ausführlich untersuchte Verbindung **22** entweder als Hydrochlorid oder als DMSO-Addukt isoliert. **22** kristallisiert als DMSO-Addukt in orange-braunen Kristallen oder in Form brauner Mischkristalle mit zwei Molekülen Triethylammoniumchlorid. Die Struktur beider Addukte wurde in Lösung durch NMR-Spektroskopie und im Festzustand durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

3. Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **19** in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und der einfacher durchführbaren Reinigung, wurde nur Ligand **22** in die komplexchemischen Untersuchungen einbezogen. **22** besitzt auf Grund der im Liganden vorhandenen Trifluormethylgruppen sehr gute Löslichkeiten in THF, Dichlormethan und Aceton.

a) Die Struktur von **22**

22 wurde durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie, ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie sowie durch Röntgenkristallstrukturanalyse an Einkristallen charakterisiert, die entweder als DMSO-Addukt aus DMSO gewonnen wurden oder aus Acetonitril als Cokristallisat mit Triethylammoniumchlorid.

Abb. 17 zeigt die durch Kristallstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur des DMSO-Addukts von **22**, sowie die Strukturformel. Die Molekülstruktur weist aus, dass jenes Tautomer stabilisiert wird, das jeweils an der Peripherie eine Diaminoethangruppierung enthält. Je ein Molekül DMSO wird dort in einer HN-C-C-NH-, „Zange“ durch Wasserstoffbrücken gebunden. Durch die verzerrt tetraedrische Umgebung des Schwefelatoms ergibt sich eine Fehlordnung des Gesamtkristalls. Aus den angegebenen Bindungsabständen und -winkeln lässt sich auch auf die hohe Symmetrie des Moleküls rückschließen. Sowohl oberhalb als auch unterhalb einer gedachten Spiegelebene, die senkrecht zur Zeichenebene steht und die beiden Sauerstoffatome der gebundenen DMSO-Moleküle enthält, werden innerhalb der Messgenauigkeit gleiche Abstände und Winkel gefunden. Alle Atome des Pyrazino-chinoxalins sind mit ihren benachbarten Atomen durch sp^2 -hybridisierte Atome verbunden, was durch die Bindungswinkel um 120° bestätigt wird. Einzig die peripheren Arylamino- Reste sind aufgrund der sp^3 -Konfiguration der Stickstoffatome in größerem Winkel gebunden (C1A-N1A-C6A $125,9^\circ$ und C2A-N2A-C13A $130,1^\circ$).

Die Bindungslängen entsprechen einem vollständig konjugierten π -Elektronensystem. Das Sauerstoffatom von DMSO ist über eine Wasserstoffbrückenbindung mit den Stickstoffatomen der peripheren Arylamino- Gruppierungen verbunden und weist einen Bindungsabstand von O1A-N1A $2,882 \text{ \AA}$ und O1A-N2A $2,915 \text{ \AA}$ auf, was im Erwartungsbereich für solche Bindungen liegt.

3. Ergebnisse und Diskussion

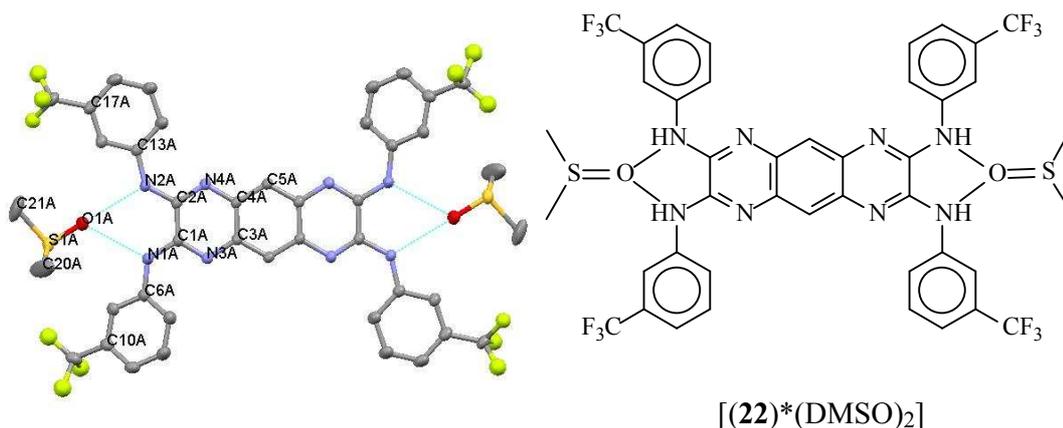


Abb. 17 - Molekülstruktur und Strukturformel des DMSO-Addukts von **22** - Fehlordnungen der DMSO-Moleküle sowie der CF₃-Gruppen wurden aus Übersichtlichkeitsgründen herausgelöscht. - Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: N1A-C1A 1,375(5); N1A-C6A 1,409(6); N2A-C2A 1,377(5); N2A-C13A 1,399(6); N3A-C1A 1,306(5); N3A-C3A 1,376(5); N4A-C2A 1,301(5); N4A-C4A 1,385(5); C1A-C2A 1,469(6); C3A-C4A 1,420(6); C4A-C5A 1,391(6); O1A-N1A 2,882(5); O1A-N2A 2,915(5); N1A-C1A-N3A 118,9(4); N2A-C2A-N4A 119,4(4); N3A-C1A-C2A 121,2(4); N3A-C3A-C4A 120,8; N4A-C2A-C1A 121,7(4); N4A-C4A-C3A 120,7(4); N4A-C4A-C5A 119,4(4); C1A-N1A-C6A 125,9(4); C2A-N2A-C13A 130,1(4); N1A-O1A-N2A 58,22(4).

Die Molekülstruktur von **22** als Triethylammoniumchloridaddukt ist in *Abb. 18* wiedergegeben. Auch in diesem Addukt wird das Tautomer stabilisiert, das zwei Diaminoethangruppierungen an der Peripherie enthält. Die Bindungsabstände und -winkel sind denen im DMSO-Addukt äquivalent und weisen die erwarteten Werte auf. Im Festzustand wird ein ausgedehntes Wasserstoffbrückensystem gebildet, das in folgender Weise beschrieben werden kann: Im Kristallverbund bilden sich intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Chloridionen des Triethylammoniumchlorids und den Stickstoffatomen der peripheren Arylaminogruppen. Das Chloridion ist von den Stickstoffatomen des Pyrazino-chinoxalins 3,244 - 3,256 Å und vom Stickstoffatom des Triethylammoniums 3,026 Å entfernt.



Abb. 18 - Molekülstruktur von **22** des Addukts mit Triethylammoniumchlorid. - Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: N1-C4 1,302(3); N1-C3 1,381(2); N2-C2 1,377(2); N2-C5

3. Ergebnisse und Diskussion

1,302(3); N3-C4 1,373(2); N3-C6 1,408(2); N4-C5 1,374(3); N4-C13 1,406(3); C1-C2 1,394(3); C2-C3 1,423(3); C4-C5 1,475(3); N3-Cl 3,244; N4-Cl 3,256; N5-Cl 3,026; N1-C4-N3 120,64(17); N2-C5-N4 120,13(18); N1-C4-C5 121,42(17); N2-C5-C4 120,13(18); C3-N1-C4 117,76; C2-N2-C5 117,79; N1-C3-C2 120,66(17); N2-C2-C3 120,85(17); C4-N3-C6 126,63(17); C5-N4-C13 127,67(17); N3-Cl-N4 50,48.

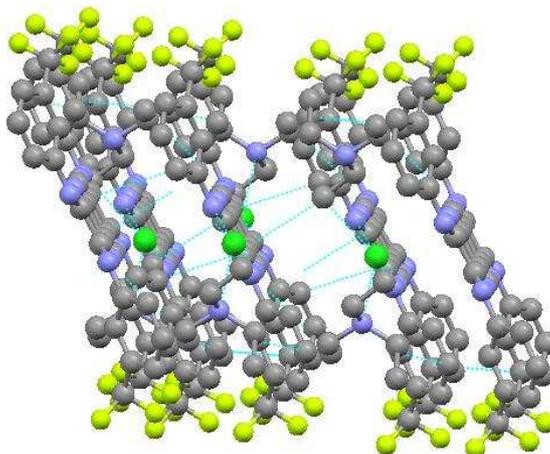


Abb. 19 - dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungssystem des Cokristallisats von **22** mit Triethylammoniumchlorid

Im Kristall bilden sich dreidimensionale Netzwerke aus, bei denen die CF_3 -Gruppen eine hydrophobe Grenzschicht bilden, die die hydrophilen Wasserstoffbrückensysteme einschließt. In *Abb. 19* ist ein solches Netzwerk dargestellt.

Den kernmagnetischen Messungen von **22** kommt ein besonderes Gewicht zu, da diese auch bei der Strukturaufklärung der entstehenden Komplexe eine wichtige Rolle spielen. Betrachtet man die Symmetrieeigenschaften des Liganden in *Abb. 20*, so erkennt man die drei senkrecht aufeinander stehenden Spiegelebenen mit ihren Normalen als C_2 -Drehachsen. Postuliert man eine symmetrische Verteilung der NH-Protonen, lässt sich die Punktgruppe D_{2h} für den Liganden ermitteln. Daraus ergibt sich das Auftreten von sechs ^1H -Signalen (fünf für die CH-Protonen und eins für die NH-Protonen), zehn ^{13}C -Signalen und einem ^{19}F -Signal.

In den in $\text{DMSO-}d_6$ -Lösung gemessenen Spektren findet sich genau diese Anzahl von Signalen. Die NH-Protonen sind als Singulett bei $\delta = 9,33$ ppm zu beobachten. Drei voneinander gut separierte aromatische Protonensignale bei 7,38 und 8,26 ppm (als Dubletts) sowie bei 7,61 ppm (als Triplett) sind den Protonen in Position 4,6 und 5 der aromatischen Ringe zuzuordnen. Die beiden Singuletts bei 7,64 und 8,32 ppm hingegen können den zu den CF_3 -Gruppen nachbarständigen aromatischen Protonen zugewiesen werden. Das ^1H -entkoppelte ^{19}F -NMR-

3. Ergebnisse und Diskussion

Spektrum zeigt nur ein einziges Signal bei $\delta = -61,76$ ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird auch die ^2J - und ^3J - ^{19}F - ^{13}C -Kopplung des CF_3 -Kohlenstoffatoms und seines benachbarten *ipso*-Kohlenstoffatoms im Phenylring beobachtet (siehe Kapitel 5.4.4.).

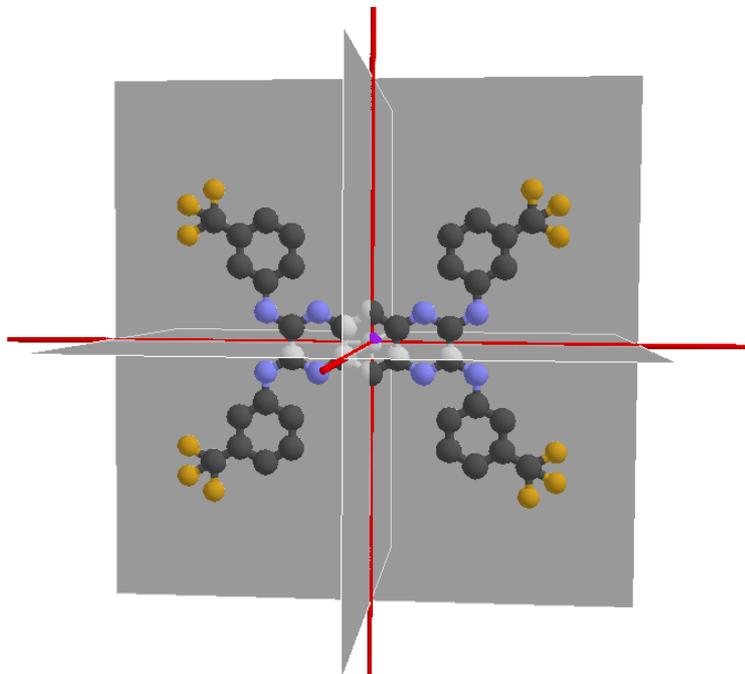


Abb. 20 - Symmetrieelemente von **22** - rote Linien = C_2 -Drehachsen, graue Ebenen = σ_v -Spiegelebenen.

In THF-D_8 ergibt sich jedoch ein vollkommen anderes NMR-Spektrum. In diesem Lösungsmittel bilden sich offensichtlich unterschiedliche Tautomere, was sich im Auftreten dreier Paare von NH-Signalen bei $\delta = 8,97$ und $9,40$; $9,48$ und $9,92$; $9,52$ und $10,02$ ppm äußert. Das Tautomer, das die Signale der NH-Protonen bei $\delta = 9,52$ und $10,02$ liefert, ist das Hauptisomer; ein zweites Tautomer, dessen NH-Protonensignale bei $9,48$ und $9,92$ auftreten, ist in wesentlich geringerer Konzentration vorhanden. Das dritte Tautomer liefert die NH-Protonensignale bei $\delta=8,97$ und $9,40$ ppm. Die drei Spezies liegen im Konzentrationsverhältnis von ca. $20 : 2 : 1$ vor.

Das erstgenannte Paar weist eine unsymmetrische Verteilung der Protonen auf, die im ^1H -entkoppelten ^{19}F -NMR-Spektrum zum Auftreten von vier Fluor-Signalen bei $\delta = -65,75_5$; $-65,74_4$; $-65,66_5$; $-65,67_4$ ppm führt. Die beiden anderen Tautomeren zeigen keine Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum.

Der Grund für das Auftreten unterschiedlicher Spezies in THF und DMSO ist in den chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels zu suchen. DMSO ist ein viel stärker koordinierendes Lösungsmittel als THF, was zur Ausbildung von starken Wasser-

3. Ergebnisse und Diskussion

stoffbrückenbindungen über die freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms führt. Zwar wird beim THF auch eine solche Bindungsfähigkeit diskutiert ^[130,131], offenbar reicht dessen Fähigkeit jedoch nicht aus, um ein vergleichbar starkes Wasserstoffbrückenbindungssystem auszubilden, das nur ein Tautomer stark stabilisiert. Dass die Bindung des DMSO-Moleküls in der HN-C-C-NH-Zange eine bevorzugte energetische und räumliche Anordnung des Moleküls darstellt, belegt auch die Kristallstrukturanalyse des DMSO-Addukts (*Abb. 17*).

3.2.2. Komplexchemie des Liganden **22** mit $(tbbpy)_2RuCl_2$

Zunächst wurde versucht, die allgemein genutzte Methode für die Synthese von Rutheniumpolypyridyl-Komplexe auch bei der Reaktion mit **22** anzuwenden, dazu wurde der Ligand **22** in wenig Ethanol löst. Anschließend wurde eine ethanolische Lösung von $(tbbpy)_2RuCl_2$ und etwa ein Fünftel vom Gesamtvolumen an Wasser hinzugegeben (etwa 60 ml Ethanol/15 ml Wasser) und die Reaktionslösung mehrere Stunden am Rückfluss erhitzt. Diese Synthesevariante zur Herstellung oktaedrischer Rutheniumkomplexe mit N6-Donorsatz, ausgehend von $(tbbpy)RuCl_2$ und einem N,N'-Chelatliganden beruht darauf, dass das anwesende Wasser ein Chloridion am Rutheniumzentrum substituiert und solvatisiert. Anschließend erfolgt die Substitution eines Aquoliganden durch ein N-Donoratom des N,N'-Chelatliganden und danach die Substitution des noch verbliebenen Chloridliganden durch das zweite N-Donoratom unter Chelatkomplexbildung. Bei dieser Umsetzung können an Stelle von Wasser auch DMF und DMSO verwendet werden, die die gleiche Funktion erfüllen. Jedoch wird das abgespaltene Chloridion wesentlich besser in Wasser solvatisiert, was sich in kürzeren Reaktionszeiten äußert.

Bei dem verwendeten Ligandensystem **22** war diese Synthesevariante jedoch nicht erfolgreich. Daher musste eine andere Synthesestrategie entwickelt werden, die vom deprotonierten anionischen Liganden ausging, der ein stärkeres Komplexbildungsvermögen aufweist.

Dazu wurde **22** in THF mit n-Butyllithium deprotoniert. Dabei schlägt die Farbe des gelben, in Lösung bläulich fluoreszierenden Liganden je nach zugegebener Menge Base von tiefrot (zwei Base-Äquivalente) zu braun-rot (vier Äquivalente) um. Nach der Deprotonierung erfolgte die Zugabe von $(tbbpy)_2RuCl_2$, in wenig THF gelöst. Die Lösung wurde dann über mehrere Stunden am Rückfluss erhitzt. Aufgrund der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der deprotonierten Spezies wurde in getrockneten Lösungsmitteln und unter Argonatmosphäre gearbeitet. Nach Ende der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der dunkelbraune Feststoff mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel gereinigt. Aufgrund der Stabilität des

3. Ergebnisse und Diskussion

Komplexes gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit konnte dabei auf inerte Arbeitsweise verzichtet werden.

Je nach Menge der zugegebenen Base entstanden bei dieser Verfahrensweise unterschiedliche Komplexe. Bei vollständiger Deprotonierung des Liganden, wurde Komplex **23** aus dem Reaktionsgemisch gewonnen. Bei Deprotonierung von nur zwei NH-Funktionen des Liganden, entstand hingegen der Komplex **24**.

a) Die Struktur des Rutheniumkomplexes **23**

Das ESI-Massenspektrum des Ru(II)-Komplexes **23** zeigte bei 1455 mmu den Peak höchster Molmasse, der der Zusammensetzung $C_{74}H_{70}N_{12}F_{12}Ru$ entspricht, wie durch Vergleich der für diese Zusammensetzung berechneten und der gefundenen Isotopenverteilung ermittelt wurde.

Diese Summenformel entspricht einem einkernigen Komplexion $[Ru(tbbpy)_2(H_4L)]^{2+}$ ($H_4L = \mathbf{22}$). Dabei muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass die Anzahl der durch das massenspektroskopische Experiment gefundenen Protonen im Komplex **23** nicht der entsprechen muss, die im kristallinen Komplex vorhanden sind, da die Messprobe mit Methanol eingetragen wurde und unter den Messbedingungen eine Protonierung auftreten kann. Zweifelsfrei geht jedoch aus diesen Untersuchungen hervor, dass sich ein mononuklearer Rutheniumkomplex gebildet hat.

Da das 1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 für die Methylprotonen der *tert*-Butyl-Gruppen vier Signale zeigt und auch im ^{19}F -NMR-Spektrum vier F-Signale auftreten, kann davon ausgegangen werden, dass Komplex **23** eine unsymmetrische Struktur aufweist.

Bevor eine eingehendere Interpretation der NMR-Spektren erfolgt, soll zunächst auf die Festkörperstruktur eingegangen werden, die durch Kristallstrukturanalyse von Einkristallen ermittelt wurde. Diese Kristalle wurden aus Cyclohexan/Methanol gewonnen. *Abb. 21* zeigt die Molekülstruktur von **23** zusammen mit dem Formelbild.

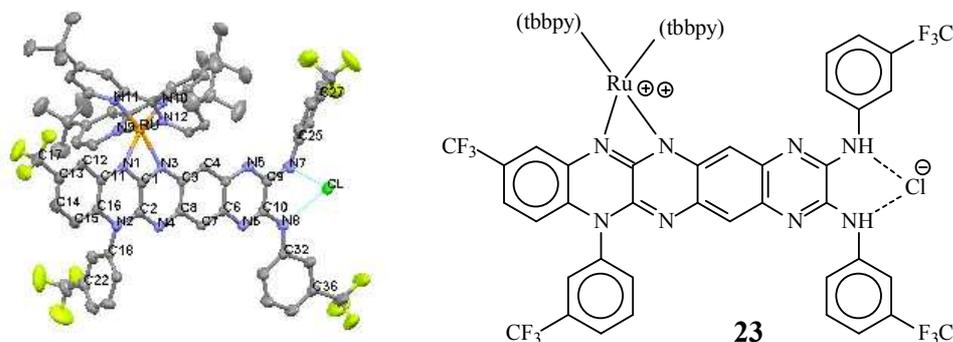


Abb. 21 - Molekülstruktur des Rutheniumkomplexes **23** und Formelbild dieses Komplexes. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru-N9 2,056(4); Ru-N10 2,043(4); Ru-N11

3. Ergebnisse und Diskussion

2,052(3); Ru-N12 2,036(4); Ru-N1 2,104(4); Ru-N3 2,123(3); Ru-C1 2,548(4); N1-C11 1,382(6); N2-C16 1,423(6); N2-C18 1,459(6); N1-C1 1,334(5); N2-C2 1,378(5); N3-C1 1,326(5); N3-C3 1,381(5); N4-C2 1,309(5); N4-C8 1,390(5); N5-C5 1,376(6); N5-C9 1,323(5); N6-C6 1,376(5); N6-C10 1,297(6); N7-C9 1,361(6); N8-C10 1,380(5); C1-C2 1,433(6); C3-C4 1,383(6); C3-C8 1,439(6); C4-C5 1,405(6); C5-C6 1,412(6); C6-C7 1,391(6); C7-C8 1,399(6); C9-C10 1,467(6); C11-C12 1,377(6); C11-C16 1,425(6); C12-C13 1,398(7); C13-C14 1,371(8); N12-Ru-N10 95,41(14); N12-Ru-N11 78,21(14); N10-Ru-N11 98,75(14); N12-Ru-N9 171,53(14); N10-Ru-N9 78,60(14); N11-Ru-N9 96,65(14); N12-Ru-N1 93,11(14); N10-Ru-N1 160,78(13); N11-Ru-N1 99,85(14); N9-Ru-N1 94,41(15); N12-Ru-N3 97,17(13); N10-Ru-N3 99,06(13); N12-Ru-C1 98,15(14); N11-Ru-C1 131,37(14); N10-Ru-C1 129,73(13); N9-Ru-C1 90,30(14); N1-Ru-N3 62,72(13); N1-Ru-C1 31,53(13); N3-Ru-C1 31,32(13); C1-N1-C11 118,2(4); C1-N1-Ru 92,9(3); C1-N3-Ru 92,3(2).

Danach hat sich überraschenderweise eine gravierende Veränderung des organischen Liganden unter dem Einfluss des Rutheniumfragments vollzogen - und zwar unter Bildung eines zusätzlichen heterozyklischen Rings an dem Ende, das auch das Ru(tbbpy)₂-Fragment koordiniert. Überraschend ist auch, dass das Ru(tbbpy)₂-Fragment nicht unter Bildung eines stabilen Chelatfünfringes gebunden ist, sondern mit der Amidinat-Gruppe des Liganden interagiert - und zwar unter Ausbildung eines Chelatvierrings. Das ist für ein großes Zentralion wie Ruthenium eher ungewöhnlich, zumal im Komplex noch die freie Koordinationssphäre des 1,4-Diaminoethans an der Peripherie vorhanden ist.

Das gebildete Hexaaza-pentacensystem ist vollständig konjugiert. Abgesehen vom Stickstoffatom N2, das sp³-hybridisiert vorliegt, sind die anderen Stickstoffatome des Ringsystems sp²-hybridisiert. Dabei können die Bindungen, die eher Einfachbindungscharakter besitzen, von denen mit höherem Doppelbindungscharakter deutlich unterschieden werden, wie *Abb. 21* verdeutlicht. So sind die Bindungen C(16)-N(2) (1,423(6) Å) und C(5)-N(5) (1,376(6) Å) wesentlich länger als C(2)-N(4) (1,309(5) Å) und C(10)-N(6) (1,297(6) Å). Die gleiche Schlussfolgerung kann aus den Bindungsabständen von C(6)-N(6) (1,376(5) Å) und C(9)-N(5) (1,323(5) Å) gezogen werden. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann man den C-N-Bindungen, die einen Bindungsabstand von 1,30 - 1,33 Å aufweisen, Doppelbindungscharakter zuweisen. Eindeutige Einfachbindungen stellen die drei C-N-Bindungen dar, die zu N2 gehören: C(16)-N(2) mit 1,423(6) Å, C(18)-N(2) mit 1,459(6) Å und C(2)-N(2) mit 1,378(5) Å.

Das Rutheniumzentrum ist von einem N6-Donorsatz umgeben. Dabei besitzen die Ru-N-Bindungen unterschiedliche Abstände, da zwei unterschiedliche Chelatliganden koordiniert sind (Ru-N(9) 2,056(4) Å, Ru-N(10) 2,043(4) Å, Ru-N(11) 2,052(3) Å, Ru-N(12) 2,036(4) Å, Ru-N(1) 2,104(4) Å, Ru-N(3) 2,123(3) Å, Ru-C(1) 2,548(4) Å). Die Bindungslängen zu den Bipyridyl-Stickstoffatomen liegen dabei alle um 2,04-2,05 Å. Die Bindungen des Metalls zu den beiden Stickstoffatomen des gebildeten Amidinats sind etwas länger und - innerhalb der Messgenauigkeit - untereinander gleich, was auf eine symmetrische Bindung des Rutheniumzentrums zu beiden N-Donoratomen hinweist.

3. Ergebnisse und Diskussion

Ruthenium(II)-Komplexe mit Amidinaten als Liganden sind relativ selten ^[132-134]. (Polypyridyl)_nRu(II)-Komplexe mit zusätzlichen Amidinatliganden sind bisher überhaupt nicht beschrieben worden. In einem Fall wurde einem Rutheniumteilchen die Koordination an 2,2'-Bi-1,8-naphthyridin angeboten, womit prinzipiell die Bildung eines Vierringchelats oder eines Fünfringchelats möglich wäre, jedoch ist die Ausbildung des Fünfrings hier stark durch die Ligandengeometrie, die einem 2,2'-Bipyridin entspricht, bevorzugt ^[135].

Ob die im kristallinen Zustand gefundene Struktur auch in Lösung vorliegt, wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht. Komplex **23** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 1,22; 1,34; 1,38$ und $1,44$ ppm je ein Singulett für die Methylprotonen der *tert*-Butyl-Gruppen, also die bereits erwähnte unsymmetrische Struktur. Das steht in Einklang mit der durch Kristallstrukturanalyse ermittelten Festkörperstruktur.

Im ¹³C-NMR-Spektrum werden nicht alle C-Signale aufgelöst, was auf unterschiedliche Ursachen zurückgeführt werden kann. Als erstes sei die begrenzte Löslichkeit des Komplexes in D₈-THF aufgeführt, so dass die weniger intensiven Signale nicht sichtbar werden. Ob gegebenenfalls in Lösung auftretende dynamische Gleichgewichte, einige Signale zusätzlich verbreitern, kann ebenfalls nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Als Indikator für die Existenz von nur einer geometrischen Umgebung für das Rutheniumzentrum kann das Auftreten von nur vier Signalen für die CH₃-Kohlenstoffatome bei $\delta = 30,22; 30,33; 30,47$ und $30,52$ ppm für die *tert*-Butyl-Gruppen des tbbpy-Liganden herangezogen werden. Auch die benachbarten quaternären (CH₃)₃-C-Atome sind nachweisbar und zeigen bei $\delta=35,40$ (doppelte Intensität = 2C-Atome); $35,52$ und $35,67$ ppm die entsprechenden Signale.

Auch das ¹⁹F-NMR-Spektrum mit seinen vier Signalen bei $\delta= - 63,58; - 63,45; - 63,07$ und $- 62,46$ ppm lässt einen Rückschluss auf die geometrische Struktur des Pyrazino-chinoxalins im Komplex zu. Da vier unterschiedliche Signale auftreten, ist die chemische und/oder magnetische Umgebung der CF₃-Gruppen unterschiedlich. Das ist gleichbedeutend mit einer Erniedrigung der Ligandsymmetrie, so dass von den oben diskutierten Symmetrieelementen im freien Liganden ($2*\sigma_v, \sigma_h, 3*c_2, E, i$) außer der Identität im Komplex kein weiteres Symmetrieelement mehr erhalten bleibt. Aus den NMR-spektroskopischen Daten kann insgesamt geschlossen werden, dass die im kristallinen Zustand gefundene Molekülstruktur sehr wahrscheinlich auch in Lösung in CD₂Cl₂ vorliegt, ohne dass weitere Tautomere nachgewiesen werden können.

3. Ergebnisse und Diskussion

b) Diskussion des Komplexes 24

Eine massenspektrometrische Untersuchung dieses Komplexes mittels Micro-ESI in Methanol zeigt im Bereich der höchsten Molmasse ein Peakmuster mit einer Massenzahl von 1455,2 mmu. Daraus ergibt sich eine Summenformel von $C_{74}H_{70}N_{12}F_{12}Ru$, also die gleiche wie für den einkernigen Metallkomplex **23**. Auch hier lässt sich das gefundene Isotopenmuster mit dem theoretischen, nach der natürlichen Häufigkeit der Elemente berechneten Muster in Übereinstimmung bringen, so dass sich die Zusammensetzung $[Ru(tbbpy)_2(H_4L)]^{2+}$ für das Komplekxation ergibt.

Die Festkörperstruktur von Komplex **24** - dem Reaktionsprodukt aus dem nur zweifach deprotonierten Liganden und $(tbbpy)_2RuCl_2$ - konnte ebenfalls durch Kristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. *Abb. 22* zeigt das gefundene Strukturmotiv. Es lässt zweifelsfrei erkennen, dass in diesem Fall keine Ringschlussreaktion des Liganden **22** erfolgt ist, dass aber das $(tbbpy)_2Ru$ -Fragment ebenfalls an die Amidinatfunktion von **22** koordiniert ist. Außerdem hat sich ein Trifluormethylphenyl- Ring vom Metallzentrum weggedreht; offensichtlich, um die Komplexierung an der Amidinateinheit sterisch zu ermöglichen. Dass das chemische Grundgerüst von **22** bei dieser Reaktion erhalten bleibt, legt damit einen Zusammenhang zwischen Protonierungsgrad und Reaktivität nahe.

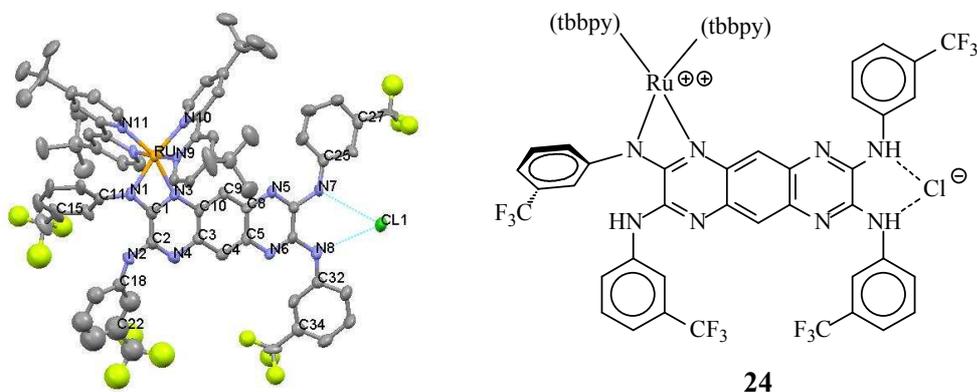


Abb. 22 - Strukturmotiv und Formelbild der Ru(II)-Komplexverbindung **24**

Im 1H -NMR-Spektrum von **24** in CD_2Cl_2 finden sich die Signale der CH_3 -Gruppen bei 1,22; 1,33; 1,37 und 1,44 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die Signale der CH_3 -Gruppen bei 30,23; 30,36; 30,50 und 30,55 ppm gefunden; die der quaternären Butyl-Kohlenstoffatome bei 35,45 (doppelte Signalintensität 2C-Atome); 35,58 und 35,71 ppm. Die Summe aller Integraleinheiten der Protonensignale im aromatischen Bereich korreliert mit der Integralsumme der CH_3 -Signale.

3. Ergebnisse und Diskussion

Nicht jedes der 74 Kohlenstoffatome gibt ein ^{13}C -Signal, was auf Überlagerungen zurückgeführt werden kann. Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden die erwarteten vier Signale bei - 62,55; - 63,22; - 63,45 und - 63,57 ppm gefunden - wiederum ein Hinweis auf eine unsymmetrische Koordination.

Die aus den NMR-Spektren erhaltenen Informationen lassen den Schluss zu, dass auch in der Lösung des Komplexes **24** kein Ringschluss erfolgt ist, denn das Spektrum ist deutlich von dem des Komplexes **23** verschieden. Auch wenn eine vollständige Interpretation der NMR-Spektren nicht möglich war, so kann man davon ausgehen, dass im Falle der Verbindung **24** - genau wie für **23** - die im Festzustand gefundene Struktur in Lösung ebenfalls vorliegt.

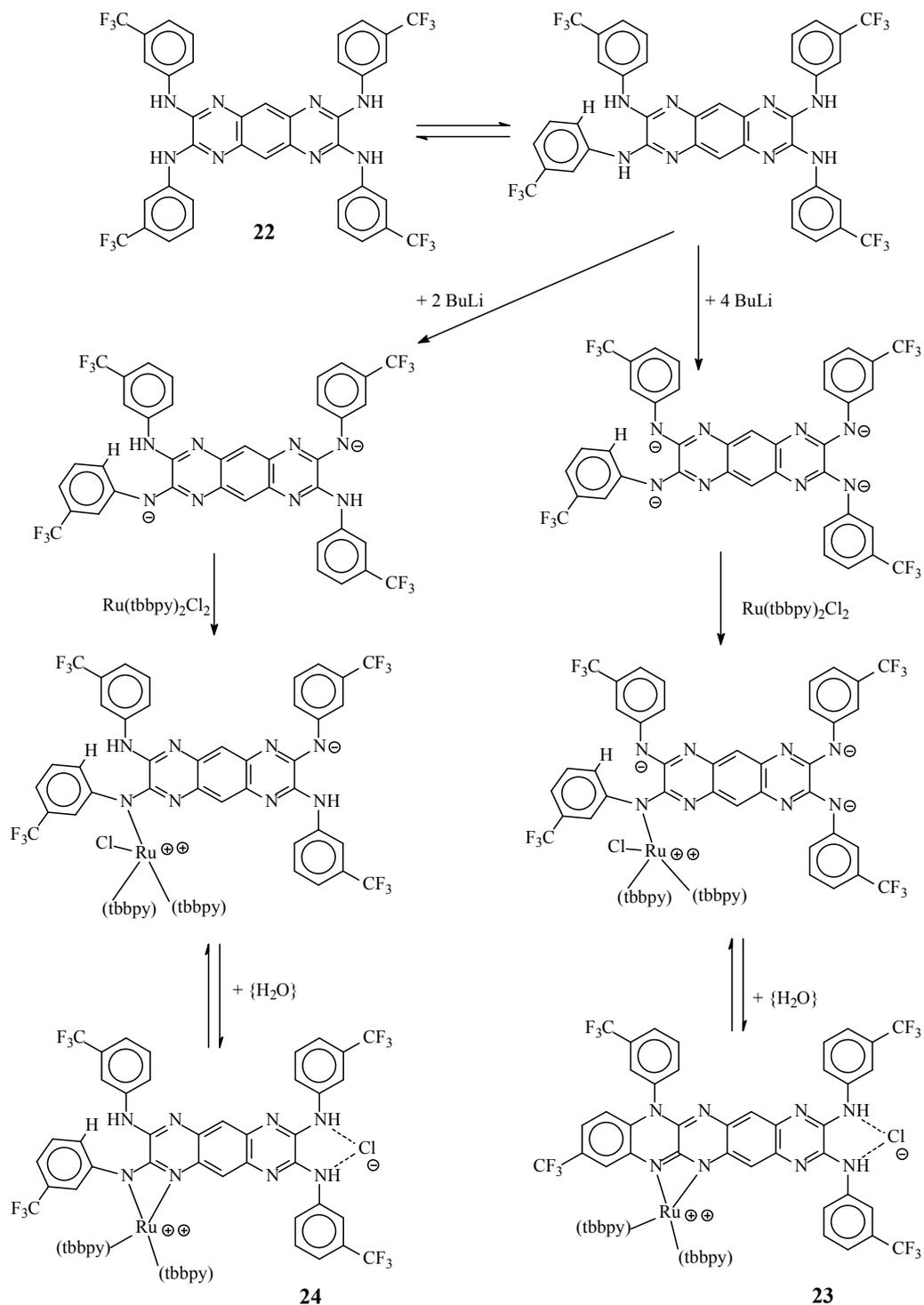
Die UV/vis-Spektren beider Komplexe unterscheiden sich geringfügig aber doch signifikant in der Lage und der Form des langwelligsten Absorptionsmaximums. Während Komplex **23** bei 503 nm den $^1\text{MLCT}$ -Übergang als langwelligste Absorption zeigt, findet sich dieser Übergang bei Komplex **24** bei 497 nm. In beiden Fällen ist dieser Übergang als langwellige Schulter dem $n\text{-}\pi^*$ -Übergang des Liganden (Komplex **23**: 434 nm; Komplex **24**: 437 nm) zu erkennen. Die Lagen der Ligand-basierten Absorptionen sind in den Komplexen nur geringfügig gegenüber dem freien Liganden verschoben und in ihren Intensitäten ähnlich, jedoch ist die Strukturierung der Banden in den Komplexen aufgehoben.

Die Untersuchung der beiden Komplexe auf ihre Fähigkeit, Licht zu emittieren, führte zum Ergebnis, dass eine im langwelligsten Absorptionsmaximum vorgenommene Anregung nicht in Form von Licht wieder abgegeben wird. Regt man im Bereich der Absorption des $n\text{-}\pi^*$ -Übergangs des Liganden um 438 nm an, lässt sich starke Fluoreszenz bei 486 nm feststellen, was auf die Anwesenheit geringer Spuren von unkomplexiertem **22** zurückgeführt werden kann. Der freie Ligand zeigt bei gleicher Anregungswellenlänge eine sehr starke Fluoreszenzbande bei derselben Wellenlänge.

c) möglicher Reaktionsablauf zur Bildung der Komplexverbindungen **23** und **24**

In *Schema 21* ist dargestellt, auf welchen Wegen die Komplexverbindungen **23** und **24** entstehen können.

3. Ergebnisse und Diskussion



Schema 21 - vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Bildung von **23** und **24**

Bei der vierfachen Deprotonierung des Liganden (rechter Reaktionsstrang), werden alle vier peripheren Aminstickstoffatome in Amide überführt, die eine im Vergleich zur protonierten Form stark erhöhte Nucleophilie und Basizität besitzen. Nach dieser Deprotonierung wird $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ zugegeben. Erster Schritt der Reaktion ist die Substitution eines Chloroliganden am Rutheniumausgangskomplex durch eine Amidstickstoffgruppe des Chelatliganden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs des Ru(tbbpy)₂-Fragments wird der an diesem Stickstoffatom befindliche Trifluormethyl-phenylrest möglichst weit vom Metallzentrum weg gedrängt und gelangt in räumliche Nähe zum benachbarten Amidstickstoff, wie in *Schema 21* dargestellt ist.

Durch die hohe Nukleophilie dieses Amids einerseits und der Elektronen ziehenden Wirkung der Trifluormethylgruppe andererseits, wird nachfolgend die nukleophile Substitution am Aromaten [NASH] ermöglicht. Dabei erfolgt unter Abstraktion des in *ortho*-Position zum Anilin-Stickstoff und in *para*-Position zur CF₃-Gruppe befindlichen Wasserstoffatoms und unter Elektronenverschiebung der Ringschluss. Das Zwischenprodukt wird anschließend oxidiert und geht in die stabile Ruthenium(II)-Komplexverbindung **23** über.

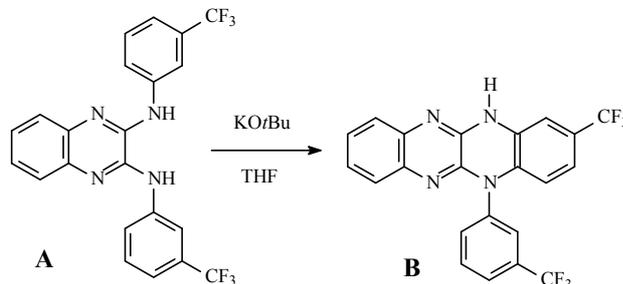
Die Abspaltung des zweiten Chloridions vom Metallzentrum kann entweder in einem konzertierten Schritt mit dem Ringschluss oder in einem nachgelagerten Schritt erfolgen. Da zusätzlich eine HN-C-C-NH- Gruppierung am anderen Ende des Moleküls vorhanden ist, wird das Chloridion in dieser Zange über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden.

Offen bleibt noch, warum das Ru(tbbpy)₂-Fragment ausgerechnet das Amidinat als Koordinationsstelle einer vermeintlich stabileren 1,4-Diaza-Koordinationsphäre vorzieht, die über zwei Anilid-Stickstoffatome verfügt, also über starke Donorliganden, die einen stabilen Chelatfünfring ausbilden können. Die Ursache dürfte in der Struktur des Chelatliganden bestehen, die wegen des Pentacen-Grundgerüsts ziemlich starr ist. Obwohl sich die 3-Trifluormethyl-phenyl- Substituenten bis zu 90° aus der Ligandenebene herausdrehen können und somit die 1,4-Diaza-Koordinationsstelle vergrößern können, wie es bei Oxalamidinen häufig der Fall ist ^[98,124], reicht der Platz offensichtlich nicht aus, um das voluminöse Komplexfragment Ru(tbbpy)₂ zu binden. Ein weiterer Grund für die geringe Stabilität eines 1,4-Diamino- oder 1,4-Diamido-Ru(tbbpy)₂-Komplexes kann auch die elektronische Situation sein. Ruthenium(II)-Aminkomplexe sind zwar bekannt, z.B. das von Taube und einigen anderen untersuchte Hexaamminruthenium(II)-chlorid ^[26,136-141], jedoch sind diese Komplexe im Vergleich zu analogen Komplexverbindungen mit Liganden, die sp²-hybridisierte N-Atom enthalten, weniger stabil. Das gleiche könnte für Amid-Komplexe gelten. Offenbar benötigt Ruthenium(II) eine gute π-Rückbindungsfähigkeit des Liganden, so dass sp²-hybridisierte Stickstoffatome stärker gebunden werden als sp³-hybridisierte. Im tatsächlich gebildeten Amidinat-Komplex sorgt die mögliche Delokalisation der negativen Ladung über den gesamten Liganden außerdem dafür, dass die Rückbindungsfähigkeit der Amidinatgruppe hoch genug ist.

3. Ergebnisse und Diskussion

In *Schema 21* (linker) Strang, ist der mögliche Reaktionsweg zur Rutheniumkomplexverbindung **24** angegeben. Auch hier erfolgt zunächst der Angriff des Ruthenium(II) an einem Amidstickstoff, wiederum mit der Konsequenz, dass sich der am gleichen Stickstoffatom befindliche Trifluormethyl-phenyl- Ring vom Metallzentrum wegdreht. Im Unterschied zum Reaktionsverhalten des vollständig deprotonierten Systems, das zum Komplex **23** führte, findet hier aber keine Ringschlussreaktion statt, weil die nachbarständige Gruppe nunmehr kein Amid, sondern ein Amin ist, das viel weniger nukleophil ist. Daher lässt sich der Komplex **24** isolieren, der das „offene“ Ligandsystem mit Triazenstruktur enthält. **24** kann damit als „abgefangene Reaktionszwischenstufe“ auf dem Weg zum Produkt **23** aufgefasst werden.

In diesem Zusammenhang ist interessant, dass die nukleophile Substitution am Aromaten [NASH] unter Ringschluss relativ selten ist. Diese Reaktion wurde bisher bei bestimmten Nitroaromaten unter dem Einfluss von starken Basen beobachtet ^[142-144]. Wie Beckert et al. gezeigt haben, lässt sich auch das diamino-substituierte Chinoxalin **A**, als typischer Vertreter eines vicinalen Diamins, zum Tetracenderivat **B** umsetzen, wenn als Base Kalium-*tert*-butanolat verwendet und in THF gearbeitet wird ^[92,145]. *Schema 22* zeigt die Reaktion.



Schema 22 - Ringschlussreaktion des diamino-substituierten Chinoxalins **A** zum Tetracenderivat **B** ^[92]

Daraus wird erkennbar, dass **A** eng verwandt mit dem Pyrazino-chinoxalin **22** ist. In letzterem Fall unterbleibt jedoch ein derartiger Ringschluss mit Kalium-*tert*-butanolat, wie ein entsprechender Versuch gezeigt hat. Versetzt man eine Lösung von **22** in THF bei -78° mit bis zu acht Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat und erhitzt anschließend für mehrere Stunden am Rückfluss, so kann nach Entfernen des Lösungsmittels und anschließender Hydrolyse mit Wasser der Ausgangsstoff wieder zurück gewonnen werden. NMR-Spektren des so erhaltenen Rohprodukts weisen exakt die gleichen Spektren wie die Ausgangssubstanz auf. Eine Veränderung des Substrates kann also auf diese Weise nicht erreicht werden, selbst dann nicht, wenn die stärkere Base *n*-Butyllithium unter gleichen Reaktionsbedingungen verwendet wird.

3. Ergebnisse und Diskussion

Das führt zu dem Schluss, dass tatsächlich das Übergangsmetallfragment diese Ringschlussreaktion aktiviert, hauptsächlich durch seinen sterischen Einfluss nach dem ersten Koordinationsschritt. Sollte dieser Anteil von entscheidender Bedeutung sein, dann sollte es möglich sein, andere, weniger voluminöse Metallkomplexfragmente zu verwenden, um eine Koordination an der 1,4-Diaminoethangruppierung zu ermöglichen, ohne dass ein Ringschluss eintritt.

Um das zu überprüfen, wurde die Komplexverbindung cis,cis-Cycloocta-1,5-dienpalladium(II)bromid mit dem vollständig deprotonierten Pyrazino-chinoxalin **22** in Gegenwart von N,N,N',N'-Tetramethylethylen-1,2-diamin (tmeda) als Hilfsliganden zur Reaktion gebracht. Das Komplexfragment (tmeda)Pd(II), das bei dieser Reaktion gebildet wird, ist sterisch deutlich weniger anspruchsvoll als das (tbbpy)₂Ru-Fragment.

3.2.3. Reaktion von **22** mit (tmeda)PdCl₂

Die folgenden Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit A. Malassa im Rahmen eines Forschungspraktikums durchgeführt ^[146].

Die Umsetzung zwischen dem Pd-Ausgangskomplex und dem vollständig deprotonierten Liganden führte zur Palladium(II)-Komplexverbindung **25**. Das bei der Reaktion freigesetzte Cycloocta(1,5)dien wurde durch Extraktion des trockenen Reaktionsprodukts mit n-Heptan entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Durch Kristallisation mittels einer Diffusionsmethode konnten einige Einkristalle gewonnen werden, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren.

Da zur Synthese dieses Komplexes keine andere Reinigungsmöglichkeit als die der Kristallisation genutzt werden konnte und die dabei anfallende Menge an Kristallen zu klein war, konnten keine NMR-analytischen Untersuchungen durchgeführt werden. Die massenspektrometrische Untersuchung des Komplexes **25** mittels Elektronenspray-ionisation zeigte dass ein Komplex der Zusammensetzung [(tmeda)Pd(H₃L)]⁺ {H₃L =**22**-H} vorliegt. Das gefundene Massenfragment bei 1039 mmu entspricht dabei einer Summenformel von C₄₄H₃₇N₁₀F₁₂Pd, die mit der durch Isotopenmustervergleich berechneten Formel identisch war. Die Reinheit und Stabilität der kristallinen Verbindung wird auch dadurch belegt, dass der Peak bei 1039 mmu der einzige Peak war, der im ESI-MS unter den Messbedingungen gefunden

3. Ergebnisse und Diskussion

wurde. Auch in diesem Fall kann jedoch aus dem Massenspektrum keine Aussage über die genaue Anzahl der NH-Protonen getroffen werden, da das gefundene Massenfragment lediglich das bei diesen Messbedingungen stabilste Molekülfragment darstellt.

Aufgrund der ungenügenden Kristallqualität, bzw. der Fehlordnung in den Kristallen konnte durch Röntgenstrukturanalyse nur ein Strukturmotiv erhalten werden. In *Abb. 23* ist dieses Strukturmotiv dargestellt. Es zeigt, dass eine Komplexierung des Palladium(II)-Zentrums mit einer 1,4-Diaminogruppierung erfolgt ist, und dass die beiden verbleibenden Koordinationsstellen am Pd(II) durch einen tmeda-Liganden besetzt sind. Erwartungsgemäß besitzt das Zentralatom planar-quadratische Geometrie. Das Pyrazinochinoxalin-Gerüst ist unverändert; es hat also in diesem Fall, wie erwartet, kein Ringschluss stattgefunden. Das Komplexkation enthält noch vier NH-Protonen, das heißt, dass während der Aufarbeitung im protischen Milieu die Protonierung der vorher vorhandenen Amidgruppen stattgefunden hat. Die dem Metallzentrum gegenüber liegende 1,4-Dianilino- Substruktur bindet ein Bromidion via Wasserstoffbrückenbindungen in der bekannten Art und Weise. Das zweite Anion ist das Komplextelchen $(tmeda)[LiCl_2]^-$, das ebenfalls über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden ist. Interessant ist, dass eine dimere Struktur durch $(tmeda)[LiCl_2]^-$ forciert wird.

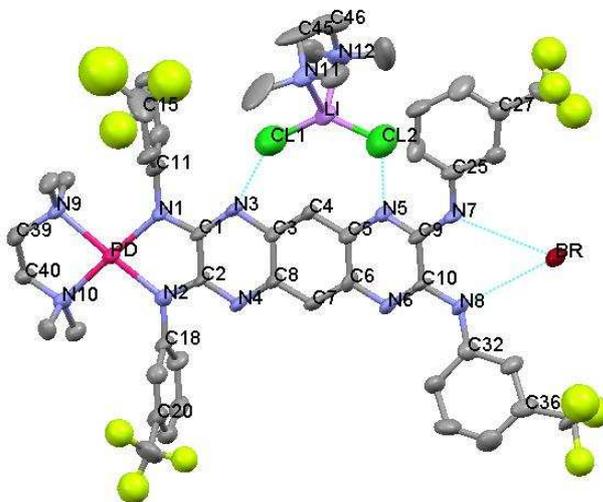


Abb. 23 – Strukturmotiv des Komplexes **25** mit Br^- und $[(tmeda)LiCl_2]^-$ als Gegenionen – Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt.

3. Ergebnisse und Diskussion

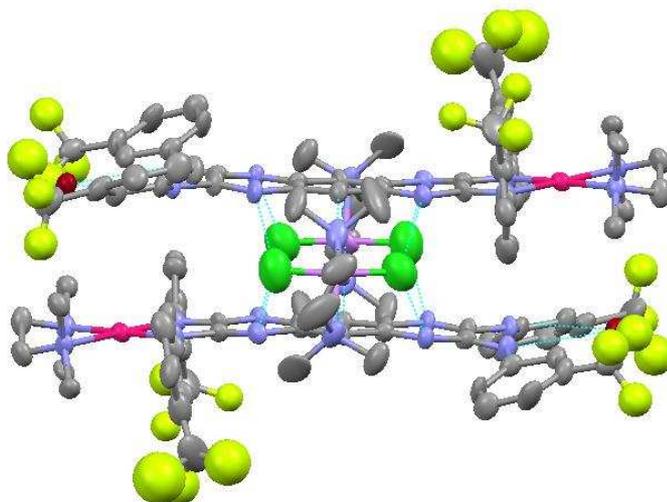


Abb. 24 – Dimere Struktur des Palladiumkomplexes **25** – Bromidionen sind dunkelrot, Palladiumteilchen purpurfarben dargestellt

Abb. 24 zeigt diese dimere Struktur, worin zwei der $[(\text{tmeda})\text{LiCl}_2]^-$ -Teilchen zwei Moleküle des Komplexes miteinander über die Stickstoffatome N3,N4,N5 und N6 koordinieren. Die Chloridionen sind innerhalb der Messgenauigkeit zwischen 2,7 - 3,0 Å von den Stickstoffatomen entfernt. Die beiden Komplexstrukturen sind um 180° in der Ebene verdreht, so dass das einem Metallteilchen gegenüberliegende Bromidion eines Komplexes im Dimer auf der gleichen Seite wie das Palladiumteilchen des anderen Komplexes steht. Das Bromidion ist ca. 4,5 Å vom Pd-Teilchen entfernt, also weiter als eine gewöhnliche Bindung.

3.2.4. Beeinflussung der Komplexchemie des Liganden 22 durch den sterischen Anspruch des Metallkomplexfragments

In der Diskussion um den unterschiedlichen Raumanpruch der beiden Komplexrumpfe $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{II})$ und $(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{II})$, soll auch auf die unterschiedliche Geometrie der beiden Komplexe näher eingegangen werden. Die vier Methylgruppen des tmeda-Liganden befinden sich ober- und unterhalb der quadratischen Koordinationsebene und ragen in Richtung des gegenüberliegenden Liganden, jedoch nehmen diese Methylgruppen nur wenig Raum für sich in Anspruch. Der Raumbedarf des Palladiumkomplexrumpfes erstreckt sich also eher in der Ebene, der des Rutheniumrumpfes jedoch über den ganzen Raum. Da tmeda ein aliphatischer Ligand ist, kann sich das Gerüst durch Verdrillung an die im Komplex gegebene Situation anpassen. Das $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}$ -Fragment kann eine solche Verdrillung nicht oder nur in sehr geringem Maße vollziehen, da die Bipyridylliganden durch ihre Aromatizität relativ starr sind.

3. Ergebnisse und Diskussion

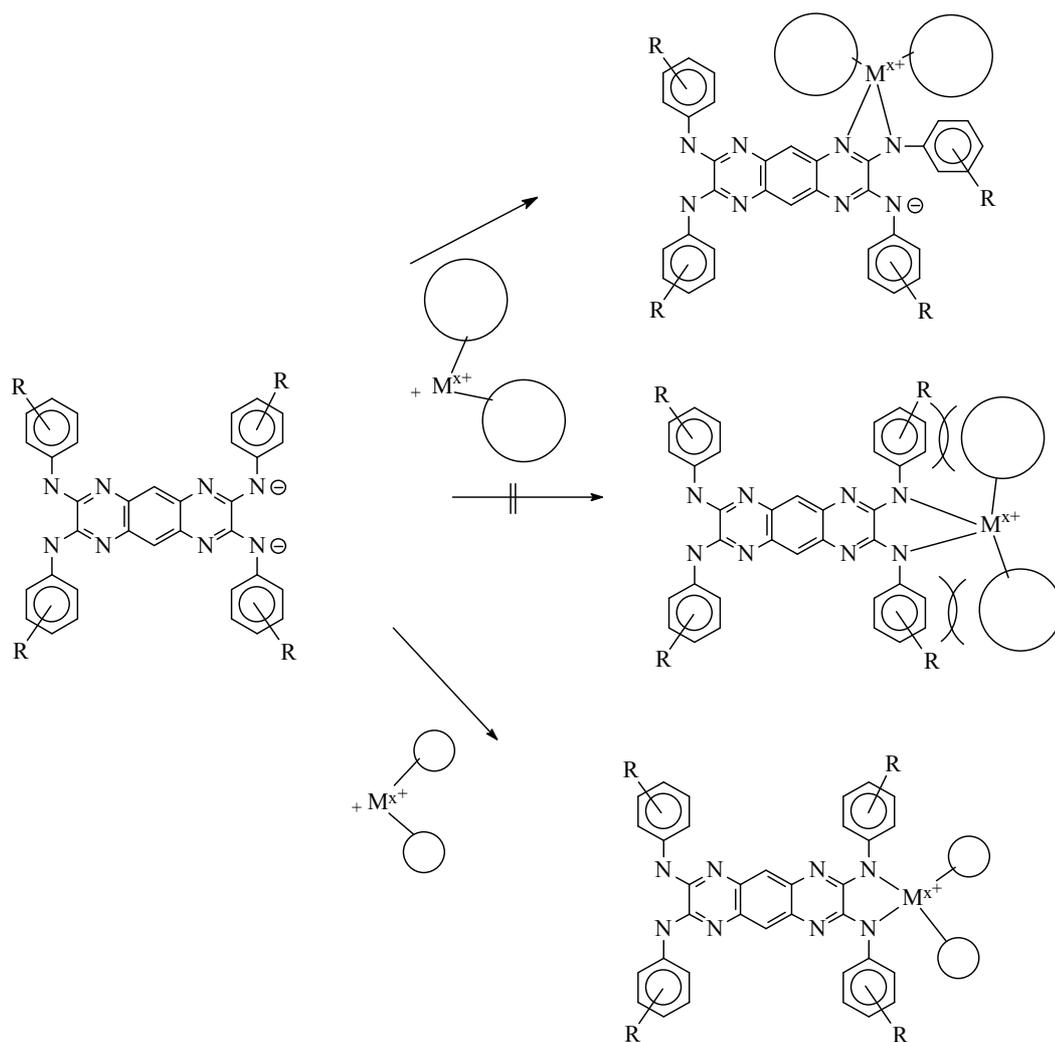
Nur in deprotonierter Form lässt der Ligand **22** eine Chelatisierung von Metallzentren zu. In Abhängigkeit vom Protonierungsgrad von **22** und vom Raumanpruch des Metall- Precursors lassen sich dabei verschiedene Metallkomplexe darstellen. Dabei steuert die räumliche Ausdehnung des Precursors die Regioselektivität der Komplexierung. Ein sterisch anspruchsvoller Ausgangskomplex koordiniert bevorzugt an einer Amidinateinheit des Pyrazino-chinoxalins. Dabei muss sich ein Trifluormethyl-phenyl- Rest in eine cisoide Position bezüglich der 1,4-Dianilino-Koordinationssphäre drehen (*Schema 23*).

Ein weniger Raum beanspruchendes Fragment bindet dagegen über eine der beiden äußeren 1,4-Dianilino-, bzw. 1,4-Dianilido-, Koordinationssphären, ohne dass ein Trifluormethyl-phenyl-Rest ausweichen muss (*Schema 23*).

Zusätzlich zur Regioselektivität der Komplexierung lässt sich auch die Reaktivität des Pyrazino-chinoxalins in Kombination mit einem großen Raumanpruch des Ausgangskomplexes steuern. Eine vollständige Deprotonierung der vier NH-Funktionen führt bei Umsetzung mit $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ zu einer intramolekular ablaufenden nukleophilen Substitution am (aktivierten) Aromaten des Ligandensystems **22**. Die Ausbildung eines Hexaaza-pentacensystems findet unter Oxidation des Liganden statt, welche durch Lösungsmittel moderiert werden kann.

Verringert man die Basenmenge auf die Hälfte, so dass nur zwei NH-Funktionen deprotoniert werden, führt die Umsetzung mit $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ nicht zum Ringschluss, sondern zum erwarteten Amidinat- Komplex am unveränderten Pyrazino-chinoxalin.

3. Ergebnisse und Diskussion



Schema 23 - Einfluss des Raumbedarfs von Metallkomplexfragmenten auf die Komplexstruktur

Generell stellt die Aktivierung nukleophiler Substitutionen am Aromaten [NASH] unter Ringschluss durch räumlich anspruchsvolle Übergangsmetallkomplexe eine interessante Option für die organische Synthese dar, wenn andere Mittel nicht zum Ziel führen. Voraussetzung dabei ist, dass funktionelle Gruppen vorhanden sind, die mit dem Metallzentrum interagieren können.

Keiner der drei synthetisierten Komplexe **23**, **24** und **25** besitzt lumineszente Eigenschaften, die Fluoreszenz des freien Liganden wird also durch die Koordination der betrachteten Metallzentren gelöscht.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.3. Die Liganden des Typs C, D und E

Verbindungen des dritten Ligandtyps, der im Rahmen dieser Arbeit im Hinblick auf seine Komplexchemie gegenüber Ruthenium(II)-Zentren untersucht wurde, sind 2,2'-Bipyridinliganden, die noch einen oder zwei Imidazolylsubstituenten tragen, welche mit dem Bipyridingerüst über eine C-C-Bindung verknüpft sind.

Ziel war es, die neuen Imidazolyl-bipy-Chelatliganden so zu koordinieren, dass das Ruthenium(II)-Zentrum nur die bipy-Einheit bindet, während die Imidazoleinheit nicht koordiniert und daher für die Komplexierung eines Zweitmetalls, für Säure-/Base-Reaktionen oder zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit anderen Substraten zur Verfügung steht. Als Reaktand für die neuen Chelatliganden wurde $(\text{tbbpy})_2\text{RuCl}_2$ eingesetzt, weil der Komplexrumpf $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}]^{2+}$ für seine hohe chemische Stabilität bekannt und die Ausgangsverbindung nach bewährten Verfahren leicht generierbar ist. Er bindet genau einen weiteren Chelatliganden unter Bildung stabiler oktaedrischer Komplexe.

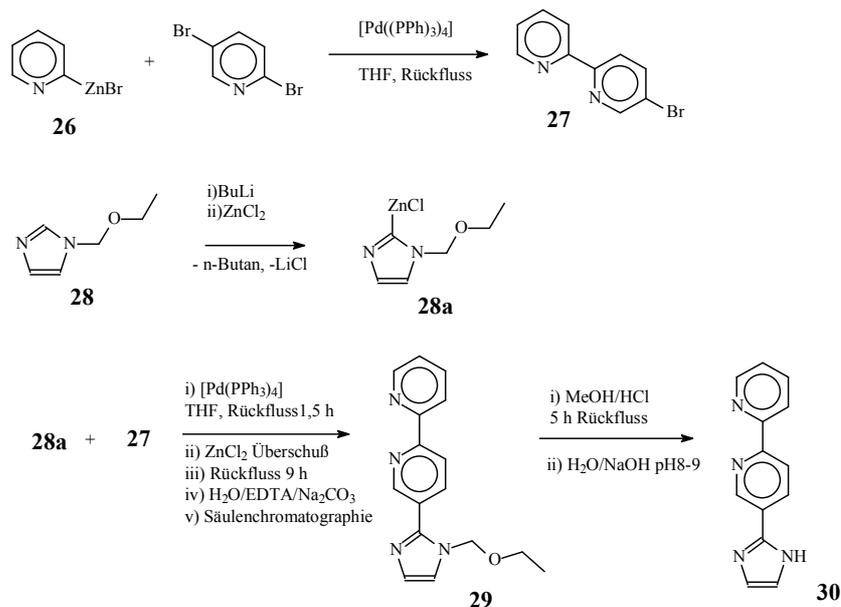
Um die Koordination eines zweiten Metalls an einem peripheren Imidazol zu ermöglichen, darf der Imidazolrest nicht in die Koordinationssphäre des Ruthenium-Zentrums hineinragen. Daher werden Substitutionsprodukte, die den Imidazolsubstituenten an der 6- oder auch 6'-Position des Bipyridins tragen, ausgeschlossen. Damit kommen nur Liganden in Betracht, die den Imidazolrest in 4,(4')- oder 5,(5')-Position tragen.

Als Synthesemethode zur Einführung der Imidazolsubstituenten in das 2,2'-BipyridinGrundgerüst haben sich Palladium-katalysierte Kreuzkopplungsreaktionen bewährt, unter denen die Negishi- oder die Stille-Kopplung besonders geeignet erschienen, wie jüngste Veröffentlichungen belegen ^[147-150].

3.3.1. 5(1-Ethoxymethyl-1H-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin (Ligand 29)

Schema 24 zeigt die einzelnen Schritte der Synthese, die zu den bisher nicht beschriebenen neuen Verbindungen **29** und **30** führen.

3. Ergebnisse und Diskussion



Schema 24 - Synthese der Liganden **29** und **30**

a) 5-Brom-2,2'-bipyridin (**27**)

Im ersten Schritt wurde aus 2,5-Dibrompyridin und Pyrid-2-yl-zinkbromid 5-Brom-2,2'-bipyridin in einer katalytischen Umsetzung hergestellt. Die Reaktion verläuft glatt in knapp 60 prozentiger Ausbeute zum gewünschten Produkt, wenn $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ als Katalysator verwendet und das Substanzgemisch anschließend durch Säulenchromatographie auf Kieselgel gereinigt wird ^[151,152].

Eine zweite Methode zur Herstellung von 5-Brom-2,2'-bipyridin besteht in der Bromierung von 2,2'-Bipyridin-dihydrobromid, das hauptsächlich das Disubstitutionsprodukt liefert. Das Monosubstitutionsprodukt fällt als Nebenprodukt an ^[153,154].

b) 1-Ethoxymethyl-1H-imidazol (**28**)

Um die C-C-Bindungsknüpfung an der 2-Position des Imidazols und nicht an der bevorzugten 1-Position zu ermöglichen, muss das relativ saure NH-Proton durch eine zuverlässig wirkende Schutzgruppe ersetzt werden, die sich nach der Reaktion leicht und vollständig wieder entfernen lassen muss. Eine solche Schutzgruppe stellt die Ethoxymethylgruppe dar, die glatt in salzsaurer methanolischer Lösung in der Siedehitze abgespalten werden kann.

3. Ergebnisse und Diskussion

Zur Herstellung des geschützten Imidazols ^[155-157] wird Imidazol, das in den meisten aprotischen und unpolaren Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, in einer Suspension in Benzol mit Chlormethylethylether eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nicht umgesetztes Imidazol scheidet sich dabei in einem gelblichen Öl als zweite Phase vom Benzol ab und wird abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das erhaltene ölige Produkt in einer Vakuumdestillation bei 5 mbar gereinigt. Bei ca. 85 °C geht ein farbloses charakteristisch riechendes Öl über, das auf diese Weise in reiner Form gewonnen werden kann, wie NMR- und massenspektrometrische Untersuchungen ergaben, deren Ergebnisse mit den in der Literatur angegebenen Werten übereinstimmen.

c) 5(N-Ethoxymethyl-1*H*-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin (**29**)

Nach Anbringen der Schutzgruppe in 1-Position ist diese Stelle für weitere Reaktionen wirksam blockiert, und das Kohlenstoffatom in 2-Position ist nunmehr das reaktivste. Zunächst wird die Methylengruppe mit *n*-Butyllithium deprotoniert und danach mit frisch hergestelltem wasserfreiem Zinkchlorid ummetalliert. Das dabei *in situ* gebildete Imidazol-2-yl-zinkchlorid **28a** wird nunmehr als metallorganische Komponente in einer Negishi-Reaktion eingesetzt. Als organisches Halogenid wird 5-Brom-2,2'-bipyridin eingesetzt, und Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) dient als Katalysator. Es werden ca. 3 mol% des Katalysators (in Bezug auf das Halogenid) verwendet, während die zinkorganische Verbindung in einem anderthalb- bis zweifachen Überschuss gegenüber der Bromkomponente eingesetzt wird. Nach 90-minütigem Erhitzen wird ein Überschuss von bis zu fünf Äquivalenten Zinkchlorid hinzugegeben, damit das Zinkchlorid das Katalysatormetall Palladium aus dem bei der Reaktion gebildetem 2,2'-Bipyridinderivat verdrängt. Das ist wichtig, damit die katalytische Aktivität des Palladiums über die gesamte Reaktionszeit erhalten bleibt.

Nach weiterem achtstündigem Erhitzen am Rückfluss wird die Reaktion beendet. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt und das Reaktionsprodukt in einer mit Natriumcarbonat auf pH = 8 - 9 gepufferten halbmolaren wässrigen Dinatrium-EDTA-Lösung aufgenommen, die zur Komplexbildung der Metalle dient. Durch mehrfaches Extrahieren mit Dichlormethan werden die Metallverbindungen vom organischen Produktgemisch abgetrennt. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend durch Säulenchromatographie gereinigt. Das blau fluoreszierende, schwach gelblich gefärbte 5(N-Ethoxymethyl-1*H*-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin (Ligand **29**) hat einen Schmelzpunkt von 123 - 125 °C und lässt sich mittels

3. Ergebnisse und Diskussion

NMR- und Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Röntgenkristallstrukturanalyse eindeutig identifizieren.

Verbindung **29** kristallisiert in farblosen Quadern in der Raumgruppe P2(1)/n aus Aceton. Sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt gut aufgelöste Signale für jeden Kern. Mittels zweidimensionaler NMR-Messtechniken konnte eine exakte Zuordnung der Signale erfolgen. In den in CD_2Cl_2 gemessenen Spektren liegen die Signale der Schutzgruppe bei 1,26 (CH_3); 3,63 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$) und 5,36 ppm ($\text{N-CH}_2\text{-O}$). Durch die Schutzgruppe wird ein Protonenaustausch an den Stickstoffatomen des Imidazols unterbunden, weshalb die CH-Signale im Imidazol chemisch und demnach auch magnetisch unterscheidbar sind. Die gemessenen Signale liegen bei etwas höherem Feld als die Signale des Bipyridins bei 7,19 und 7,24 ppm. Diese etwas exponierte Lage wird auch bei allen anderen Imidazolen gefunden und stellt somit ein Charakteristikum dar. Die NMR-Spektren wurden am 400 MHz-Gerät aufgenommen, was eine gute Auflösung von long-range-Kopplungen der Protonen mit anderen Protonen ermöglichte. Die Signale der Protonen der Pyridinringe sind erstaunlich gut voneinander separiert, wobei jedes Proton ein einzelnes Signal gibt. Durch das unsymmetrische Substitutionsmuster des Bipyridins ist kein Atomkern chemisch äquivalent zu einem anderen, was diese gute Signalseparation begründet. Dadurch, dass ein Pyridinring vier nebeneinander stehende Protonen aufweist und der andere einem verzerrten ABX-Substitutionsmuster entspricht, können selbst ähnliche Protonen, wie H3 (8,55 ppm) und H3' (8,50 ppm) durch die Anzahl der Cross Peaks im HSQC-Spektrum [**H**eteronuclear **S**ingle **Q**uantum **C**oherence] voneinander unterschieden werden. Die Summe der Integraleinheiten aller aromatischen Protonensignale korreliert mit der Integralsumme der aliphatischen Signale der Schutzgruppe. Auch die ^{13}C -Signale konnten mittels der Messmethoden zweidimensionaler HSQC- und HMBC-Spektrometrie [**H**eteronuclear **M**ultiple **B**ond **C**oherence] zugeordnet werden. Insgesamt 15 der 16 möglichen Signale wurden gefunden und den entsprechenden Kernen zugeordnet. Jedoch konnten dem Peak bei 136,95 ppm durch das Auftreten zweier Cross Peaks im HSQC-Spektrum die Signale der beiden Atome C4 und C4' zugewiesen werden.

Das DEI-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak als intensivstes Signal bei 280 mmu. Das Fragment mit nächst niedrigerer Molmasse ist das bei 236 mmu, das der Spezies zugeordnet werden kann, die durch Abspaltung einer Ethoxygruppe entstanden ist. Der Peak bei 222 mmu ist dem Fragment zuzuordnen, das sich nach vollständiger Abspaltung der Schutzgruppe (EtOCH_2) bildet.

3. Ergebnisse und Diskussion

Im UV/vis-Spektrum, das in Methanol aufgenommen wurde, wird die langwelligste Absorption bei 305 nm beobachtet, was dem $n\text{-}\pi^*$ -Übergang entspricht. Regt man im Wellenlängenmaximum an, lässt sich starke Fluoreszenz bei 413,5 nm beobachten. Das Emissionsanregungsspektrum gibt als fluoreszierende Spezies jedoch nicht die im UV/vis-Spektrum gemessene wieder. Eine leichte Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums der fluoreszierenden Spezies liegt bei 317 nm, was einer bathochromen Verschiebung von 12 nm gegenüber dem UV/vis-Spektrum entspricht. Die entschützte Form der Substanz, die Verbindung **30**, zeigt ein sehr ähnliches Emissionsanregungsspektrum und ein Maximum der Emission bei nicht signifikant unterschiedlicher Wellenlänge. Die Fluoreszenz von **29** könnte also auf in Spuren vorhandene Mengen von **30** zurückzuführen sein oder aber die Fluoreszenz wird nicht in ihrer Lage, aber in ihrer Intensität, durch die Substitution am Imidazol beeinflusst.

Aus Aceton konnten Einkristalle erhalten werden, die mittels Röntgenkristallstrukturanalyse strukturell charakterisiert wurden. *Abb. 25* zeigt die Molekülstruktur. Verbindung **29** kristallisiert in der nicht-chiralen Raumgruppe $P2(1)/n$ und besitzt vier Einheiten in der Elementarzelle. Die Bindungsabstände und Winkel entsprechen den typischen Werten für ein solches System. Deutlich ist die Schutzgruppe zu erkennen, die sich räumlich vom Imidazol entfernt anordnet, also sich nicht eindreht, um eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Stickstoffatom und dem Sauerstoffatom der Schutzgruppe über eventuell vorhandenes Wasser auszubilden.

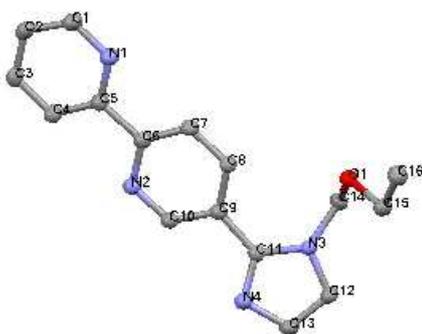


Abb. 25 - Molekülstruktur von **29** aus Aceton - Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $N1-C1$ 1,342(2); $N1-C5$ 1,346(2); $N2-C6$ 1,352(2); $N2-C10$ 1,329(2); $C5-C6$ 1,486(2); $O1-C14$ 1,404(2); $O1-C15$ 1,434(2); $N3-C14$ 1,4586(19); $N3-C11$ 1,373(2); $N3-C12$ 1,376(2); $N4-C11$ 1,324(2); $N4-C13$ 1,375(2); $C12-C13$ 1,348(2); $C14-O1-C15$ 113,02(13); $O1-C14-N3$ 113,03(14); $N3-C11-N4$ 110,90(14); $C11-C9-C10$ 118,87(14).

3. Ergebnisse und Diskussion

d) 5(1*H*-Imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin (Ligand **30**) aus **29**

Versetzt man die ethanolische oder methanolische Lösung von **29** in der Siedehitze mit konzentrierter Salzsäure, so wird die Schutzgruppe glatt abgespalten. Es kann angenommen werden, dass dabei Ethanol und Chlormethan, bzw. Chlormethanol entstehen. Nach dem Entfernen des organischen Lösungsmittels im Wasserstrahlpumpenvakuum wird die wässrige Lösung mit Wasser versetzt und mit einer einmolaren Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von ca. 9 gebracht. Dabei entsteht ein beigefarbener Niederschlag, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet wird.

Das entstandene Produkt 5(1*H*-Imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin (Ligand **30**) wurde durch NMR-, massenspektrometrische Messungen charakterisiert. UV/vis-Messungen in Methanol ergaben ein Wellenlängenmaximum bei 316 nm für den $n-\pi^*$ -Übergang, also geringfügig aber signifikant gegenüber der geschützten Form verschoben. Die Fluoreszenz des Systems ist kaum in ihrem Maximum bei 414 nm, jedoch sehr stark in der Intensität von derjenigen der geschützten Form verschieden. Die Fluoreszenzbande von **30** ist mindestens um einen Faktor von 100 intensiver als die der geschützten Form **29**.

Die Löslichkeit dieser Substanz ist auf wenige sehr polare Lösungsmittel begrenzt, weshalb für die NMR-Messungen auf D₆-DMSO oder D₇-DMF als Solvens zurückgegriffen werden musste. Das in DMSO-D₆ aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigt eine in dieser Form erwartete Struktur auf. Es werden keine Signale im aliphatischen Bereich gefunden. Die CH-Gruppen des Imidazolrestes sind chemisch identisch und zeigen nur ein Singulett bei 7,24 ppm. Dies wird durch Protonenaustauschprozesse der NH-Funktion des Imidazols begründet, die schneller ablaufen, als es die Zeitskala der ¹H-NMR-Messung auflösen kann. Die Signale der Protonen am Bipyridinrest werden hier nicht ganz so gut separiert wie im Falle von **29**, jedoch kann auch hier durch H,H-COSY-Spektren [H,H-Correlation Spectroscopy] eine genaue Zuordnung erfolgen. Die Summe der Integraleinheiten der Protonensignale des Bipyridins korreliert mit der Flächensumme unter dem CH-Signal des Imidazols.

Obwohl auf dem beschriebenen Syntheseweg das monosubstituierte Produkt 5(1*H*-Imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin (Ligand **30**) in guten Ausbeuten und guter Reinheit erhältlich ist, ist die Herstellung des 5,5'-disubstituierten Derivats aus 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin und Imidazol-2-yl-zinkchlorid nach Negishi nicht erfolgreich. Auch die mehrfache Wiederholung der Umsetzung unter Variation mehrerer Parameter, wie Verwendung eines Überschusses an Zinkorganischem Reagenz und Erhöhung der Katalysatorkonzentration ergab lediglich, dass das erwartete Produkt 5,5'-Di(N-ethoxymethyl-1*H*-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin in nur geringen Mengen entsteht, wie massenspektrometrisch durch Molekülpeak bei 404 mmu (C₂₂H₂₄N₆O₂),

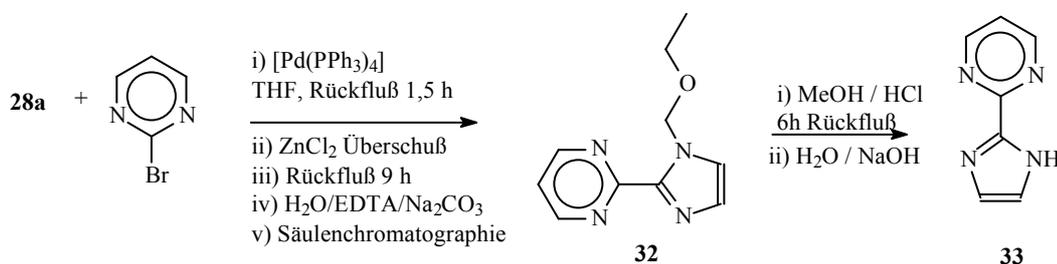
3. Ergebnisse und Diskussion

nachgewiesen werden konnte. Da sich außerdem auch keine geeignete Reinigungsmethode für das entstandene Produktgemisch entwickeln ließ, wurden weitere Versuche zu diesem Problem nicht mehr durchgeführt.

Der Grund für das Misslingen ist nicht bekannt. Es kann jedoch angenommen werden, dass nach erfolgter Erstsitution unter Bildung von 5-Brom-5'-(N-ethoxymethyl-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin, das massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte, ein schwerlöslicher Zinkkomplex mit diesem Liganden entsteht, der sich einer weiteren Umsetzung entzieht. Darauf deutet auch die Bildung eines schwerlöslichen Niederschlags hin. Trotz sehr langer Reaktionszeiten ergab die Synthese nur ca. 50 mg verunreinigtes Reaktionsprodukt.

3.3.2. 2(N-Ethoxymethyl-1H-imidazol-2-yl)-pyrimidin (Ligand 32) und 2(1H-imidazol-2-yl)-pyrimidin (Ligand 33)

Als weiterer Ligand wurde 2(1H-Imidazol-2-yl)-pyrimidin **32** durch eine Palladium-katalysierte Negishi-Reaktion zwischen 2-Brom-pyrimidin und N-Ethoxymethyl-1H-imidazol-2-yl-zinkchlorid hergestellt (Schema 25) ^[149,152,157].



Schema 25 - Syntheseweg von **32** und **33**

Die Synthese verläuft glatt und in guter Ausbeute unter Bildung eines grünlichen, im Durchlicht bräunlich erscheinenden, süßlich, aromatisch riechenden Öls, das massenspektrometrisch und durch NMR-Spektrometrie charakterisiert wurde.

Der Pyrimidinring ist auf Grund seiner Substitution an der 2-Position rotationssymmetrisch. Die Drehung entlang der Achse der C-C-Bindung zwischen Pyrimidin und Imidazol verläuft offenbar schneller als die NMR-Zeitskala dies auflösen kann, weshalb die chemische und magnetische Äquivalenz der Kerne im Pyrimidinring erhalten bleibt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Das ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 zeigt alle zu erwartenden Signale, die relativ gut voneinander getrennt sind. Die Signale der Schutzgruppe werden bei 1,01 (CH_3); 3,38 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$) und 5,91 ($\text{N-CH}_2\text{-O}$) ppm gefunden. Pyrimidin ist wie Imidazol ein sehr elektronenreicher Aromat und zeigt somit für Kerne besonders hoher Elektronendichte Signale bei erhöhter Feldstärke. Bei den Substanzen **29** und **30** ist Imidazol der Teil des Moleküls, bei dem sich die höchste Elektronendichte zwischen den CH-Gruppen befindet, weshalb die Verschiebung der Signale dieser Gruppen in Hochfeldregionen am größten ist. Im Falle der Verbindung **32** liegt das Signal des H5-Atoms des Pyrimidinrestes bei noch höherem Feld bei 7,10 ppm als die der CH-Gruppen des Imidazols bei 7,14 ppm. Etwas überraschend ist jedoch, dass die Signale der CH-Protonen am Imidazolring nur ein Dublett zeigen. Jedoch kann die ungewöhnliche ^3J -Kopplungskonstante von nur 2,8 Hz ein Hinweis darauf sein, dass das Signal bei 7,14 ppm eigentlich zwei Singulets vereint, die durch dynamische Prozesse bedingt noch nicht die Koaleszenzschwelle überschritten haben.

Im Unterschied zur Lage des H5-Atoms, liegt das Signal der beiden äquivalenten Kerne H4 und H6 im Pyrimidinring relativ weit ins Tieffeld verschoben bei 8,69 ppm, was eine geringe Elektronendichte an den Kohlenstoffatomen impliziert.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden neun der zehn möglichen Signale gefunden, was aber durch die oben geführte Diskussion um die Äquivalenz der Kerne im Pyrimidin begründet werden kann. Das Signal bei 156,91 ppm entspricht dabei den beiden Kernen C4 und C6. Das kann aus dem Auftreten nur eines Cross Peaks im HSQC-Spektrum mit dem Signal bei 8,69 ppm im ^1H -NMR-Spektrum geschlossen werden, welches wiederum zwei Protonen entspricht. Demnach liegt die Rotationsbarriere zwischen den beiden Ringen zu niedrig, um die Ungleichheit der Kerne am Pyrimidin aufzulösen.

Massenspektrometrisch konnte **32** auch mittels Elektronensprayionisation identifiziert werden. Das intensivste Signal bei 227 mmu entspricht dabei dem Molekülion, an das ein Natriumion angelagert ist. Dieses Signal stellt auch das größte gefundene Massenfragment dar, was als Reinheitsindiz des Produktes gewertet werden kann. In vernachlässigbar kleinen Mengen findet sich auch das Fragment, das aus der Abspaltung der Schutzgruppe resultiert.

Auch im Falle von **32** lässt sich die Schutzgruppe leicht in ethanolisch-salzsaurer Lösung abspalten. Nach dem Entfernen des organischen Lösungsmittels und Versetzen mit einmolarer Natriumhydroxidlösung bis zur Einstellung des pH-Werts 9 kann durch Extraktion mit Dichlormethan ein grau-beigefarbener Feststoff in quantitativer Ausbeute gewonnen werden. Die Auswertung der NMR-spektrometrischen Daten zeigt die Symmetrieerhöhung durch den Verlust der Schutzgruppe auf. Im ^1H -NMR-Spektrum werden vier Signale für die sechs

3. Ergebnisse und Diskussion

existierenden Protonen gefunden, wobei drei der Signale für die aromatischen Protonen stehen und bei 9,55 ppm das NH-Proton gefunden wird. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden fünf Signale für die sieben Kohlenstoffatome beobachtet, was ebenfalls durch die Äquivalenz der Atome begründet werden kann.

3.3.3. 5,5'-Di(benzimidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin (Ligand 34)

5,5'-Di(benzimidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin ist bereits in der Literatur beschrieben worden ^[158]. Seine Synthese in der festen Phase in der Mikrowelle verläuft nahezu quantitativ. Da die veröffentlichte Beschreibung der Produktgewinnung ziemlich ungenau ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit genauer untersucht, auf welche Weise das Reaktionsprodukt in reiner Form gewonnen werden kann. Die Arbeiten dazu wurden von S. Tschierlei im Rahmen eines Praktikums durchgeführt ^[167]. Der experimentelle Teil enthält dazu detaillierte Angaben (siehe Kapitel 5.6.10.).

Das bei der Umkristallisation aus DMSO gewonnene Produkt, das noch mit Wasser und Diethylether gewaschen wurde, wurde mittels Elementaranalyse untersucht. Die gemessenen Werte legen die Anwesenheit von einem Molekül DMSO je vier Moleküle von **34** im trockenen Zustand nahe.

Auch die massenspektrometrische Untersuchung unterstützt die Annahme der Reinheit der Substanz. Unter Verwendung der direkten Elektronenionisation (DEI) wurde das Molekülion bei 388 mmu als größtes Massenfragment im Spektrum gefunden. Dieser Peak ist zugleich der intensivste im Spektrum. Das Signal bei 194 mmu entspricht dem Fragment der Spaltung der zentralen C-C-Bindung zwischen den beiden Pyridinringen.

5,5'-Di(benzimidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin ist noch schwerer löslich als die oben beschriebenen Diimidazol-2-yl- Derivate. Einzig in heißem Dimethylsulfoxid ist die Substanz ein wenig löslich, so dass in diesem Lösungsmittel NMR-Spektren gemessen werden konnten. Da sich in D_6 -DMSO lediglich ca. 3 mg in 1 ml Lösungsmittel lösen, war das Signal-Rausch-Verhältnis schlecht, und es konnten selbst in diesem Solvens keine gut aufgelösten Signale beobachtet werden. Die Summe der Integralverhältnisse und die Anzahl der Signale belegen im ^1H -NMR-Spektrum jedoch die Existenz der Substanz. Eine Erhöhung der Messtemperatur brachte nur geringfügige Verbesserung. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Substanz konnte trotz langer Messzeit kein ^{13}C -NMR-Spektrum angefertigt werden.

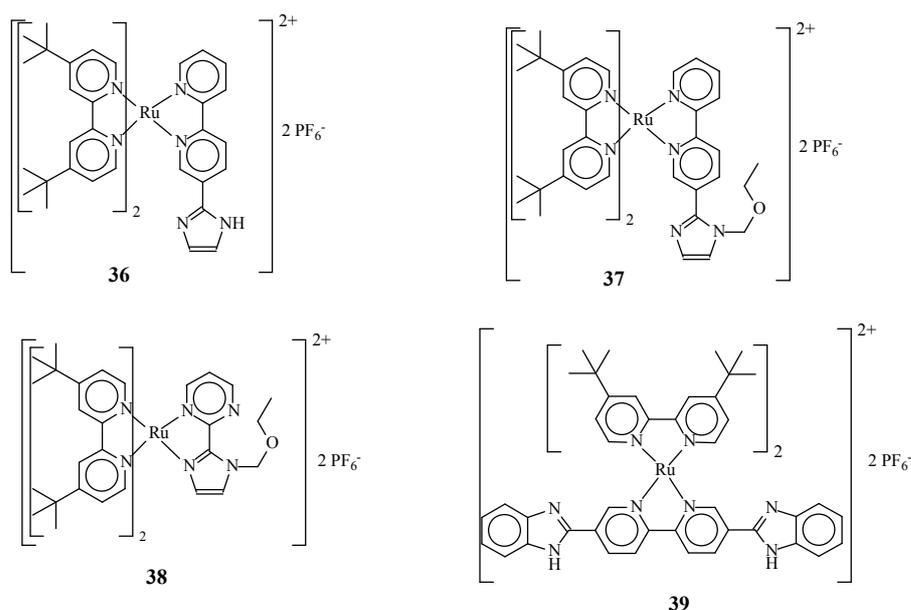
3. Ergebnisse und Diskussion

3.4. **Synthese von Ruthenium(II)-Komplexen mit den Liganden 29 - 34**

Die Synthese von Komplexen des Typs $(tbbpy)_2Ru(L-L)$ mit L-L als zweizähligen Chelatliganden verläuft nach der im Kapitel 3.2.2. beschriebenen allgemeinen Methode, indem der Ligand in Ethanol gelöst wird und eine äquimolare Menge von $Ru(tbbpy)_2Cl_2$ in Ethanol sowie ein Fünftel des Gesamtvolumens Wasser hinzugegeben wird. Nach etwa achtstündigem Erhitzen am Rückfluss wird das Lösungsmittel entfernt und der Komplex mit Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung aus acetonisch-wässriger Lösung ausgefällt. Unter diesen Bedingungen sind die Komplexverbindungen mitunter genügend rein. Meist wird jedoch anschließend aus Aceton/Wasser umkristallisiert.

Auf diese Weise konnten die in *Schema 26* wiedergegebenen Ruthenium(II)-Komplexverbindungen des Typs $(tbbpy)_2Ru(L-L)$ hergestellt werden, in dem L-L einen Chelatliganden mit einem substituierten bipy-Gerüst repräsentiert.

Im Unterschied zu den Liganden **29**, **30** und **34** stellen **32** und **33** ein Ligandsystem dar, das im strukturellen Aufbau einem Oxalamidin entspricht. Wie schon diskutiert, bestimmen die σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften der Liganden, ob ein Ruthenium(II)-Komplex luminesziert oder nicht und bei welcher Wellenlänge die Lumineszenz auftritt. Der Ligand **32** unterscheidet sich in diesen Eigenschaften gravierend von den Oxalamidinen; insbesondere die Aromatizität der beiden Ringe in **32** ist der essentielle Faktor, der die Lumineszenz von Ruthenium(II)-Komplexen ermöglicht.



Schema 26 - Die Komplexe **36**, **37**, **38** und **39**

3. Ergebnisse und Diskussion

3.5. **Bis[(4,4'-di-tert-butyl)-2,2'-bipyridyl]-[5(1H-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridyl]-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat (Komplex 36)**

Der Komplex **36** (*Schema 26*) wurde im Vergleich zu den anderen Komplexen am intensivsten bearbeitet. Er konnte aus einer Mischung von Aceton und Wasser unter Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat in Form von orange-roten Einkristallen kristallisiert werden.

Verbindung **36** wurde zunächst durch Massenspektrometrie identifiziert. Mittels Micro-Elektronensprayionisation wurde der einfach geladene Komplex mit einem PF₆-Ion als Gegenladung bei 1005 mmu durch Isotopenmustervergleich mit der Summenformel C₄₉H₅₈N₈PF₆Ru [1005,3 mmu] mit 100 % Intensität identifiziert. Den Verlust eines Moleküls HPF₆ führt zum Massenfragment bei 859 mmu, das 25 % der Intensität aufweist und der Summenformel C₄₉H₅₇N₈Ru [859,4 mmu] entspricht.

Durch massenspektrometrische Experimente kann die Summe der aciden Protonen am Komplex allerdings nicht bestimmt werden, da die Ionisierung meist durch Verlust eines Anions, jedoch auch durch formale Abspaltung eines Hydridions (beziehungsweise H⁺ und zwei Elektronen) vonstatten gehen kann.

Die Struktur von **36** im kristallinen Zustand konnte durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. *Abb. 26* zeigt seine Molekülstruktur. Komplex **36** kristallisiert in der Raumgruppe P-1 mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Ruthenium(II)-ion besitzt erwartungsgemäß oktaedrische Symmetrie. Neben zwei 4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-bipyridin-Liganden ist ein 5(1H-Imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin (Ligand **30**) über die 1,4-Diaza-dien-Einheit koordiniert. Deutlich lässt sich die vom Metallzentrum abgewandte Imidazol-Gruppe erkennen, die leicht aus der Ligandenebene herausgedreht ist (der Winkel zwischen der bipy-Einheit und dem Imidazol beträgt 17,3°). Dadurch, dass Komplex **36** als ein Racemat zweier Enantiomere auftritt, existiert eine Fehlordnung im Kristall, da sich das rechts- und linksdrehende Element im Aufbau abwechseln. Im Folgenden wird nur ein Enantiomer diskutiert.

Als charakteristische Bindungslängen sollen die Ruthenium-Stickstoffbindungen aufgeführt werden, die alle im Bereich zwischen 2,053 - 2,064 Å liegen {Ru-N1A 2,053(5); Ru-N2A 2,062(5); Ru-N5A 2,054(5); Ru-N6A 2,064(5); Ru-N7A 2,061(4) Ru-N8A 2,053(5)}.

3. Ergebnisse und Diskussion

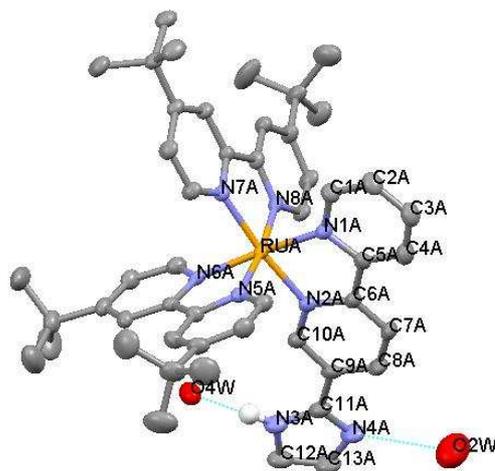


Abb. 26 - Molekülstruktur von **36** - (Aceton und Wasser sowie zwei PF_6^- -Ionen werden aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt, jedoch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Stickstoffatomen des Imidazolringes und gebundenem Wasser.) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel[°] für ein Enantiomer: RuA-N1A 2,053(5); RuA-N2A 2,062(4); RuA-N5A 2,054(5); RuA N6A 2,064(5); RuA-N7A 2,061(4); RuA-N8A 2,053(5); N3A-C11A 1,335(9); N3A-C12A 1,375(8); N4A-C11A 1,327(8); N4A-C13A 1,360(9); C12A-C13A 1,341(11); C5A-C6A 1,464(8); C9A-C11A 1,460(8); C18A-C19A 1,480(7); C18A-C29A 1,480(17); O2W-N4A 2,738; O4W-N3A 2,710; N1A-RuA-N2A 78,84(17); N5A-RuA-N6A 78,24(17); N7A-RuA-N8A 78,46(16); N1A-RuA-N5A 95,05(18); N1A-RuA-N6A 173,20(18); N1A-RuA-N7A 96,40(17); N1A-RuA-N8A 88,92(18); Torsionswinkel Imidazol-Bipyridin 17,34°.

Die C-C und C-N-Bindungen innerhalb der Pyridinringe haben ausnahmslos eine gemittelte Länge zwischen 1,33 und 1,39 Å, was den hohen Grad an Elektronendelokalisation bestätigt. Die C-C-Bindungen zwischen den Pyridinringen (C2 und C2') liegen jeweils im Bereich von 1,46 - 1,48 Å, was ihren überwiegenden Einfachbindungscharakter unterstreicht. Die Bisswinkel der Bipyridine (z.B. N1A-Ru-N2A) liegen alle zwischen 78,24(17)° und 78,74(17)°. Die im oktaedrischen Ligandenfeld sich direkt gegenüberliegenden Stickstoffatome umschließen jeweils einen Winkel von 173,11(18)° für N2A-Ru-N7A, 173,20(18)° für N1A-Ru-N6A und 173,22(16)° für N5A-Ru-N8A, was einer leichten Verzerrung des Oktaeders gleichkommt. Diese Verzerrung ist auf die Bisswinkel der Bipyridinliganden zurückzuführen, die nicht ganz 90° betragen sondern alle kleiner sind. Die Winkel der quasi senkrecht aufeinander stehenden Stickstoffatome zwischen zwei verschiedenen Bipyridinliganden passen sich dem engeren Bisswinkel an. Nur drei dieser Winkel liegen um 90°, die anderen sind größer, da die Geometrie der Liganden dies vorgibt.

Im Kristallverbund ist erkennbar, dass sich zwischen den NH-Funktionen zweier benachbarter Imidazolreste ein Wasserstoffbrückenbindungssystem ausbildet, das zur Überbrückung der langen Distanz zwei oder drei Moleküle Wasser beansprucht. Außerdem ist noch ein Molekül

3. Ergebnisse und Diskussion

Aceton enthalten. Die Abbildungen 27a und 27b geben das Wasserstoffbrückensystem wieder, das dazu führt dass eine Dimerstruktur aufgebaut wird.

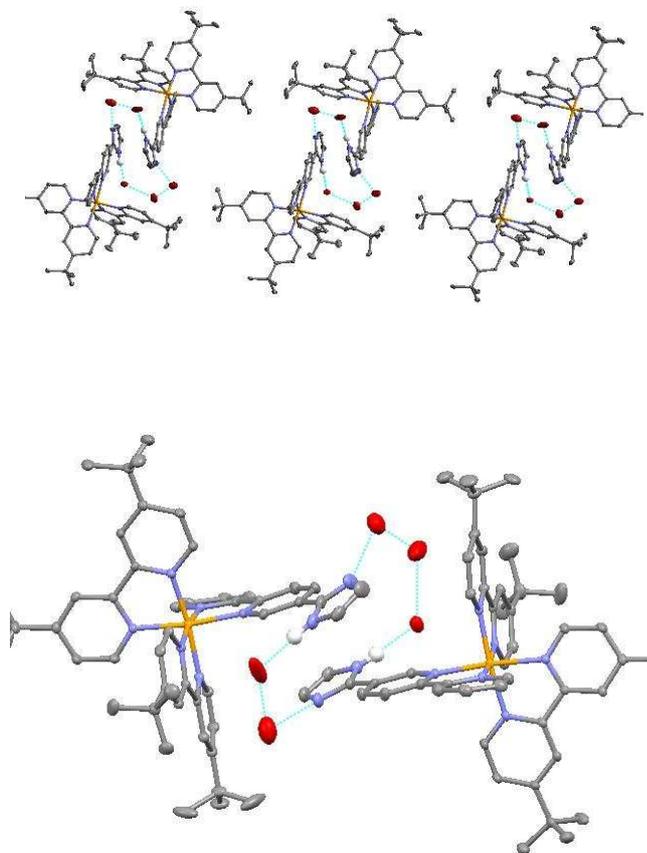


Abb. 27a und **27b** - Wasserstoffbrückensystem im Ruthenium(II)-Komplex **36** mit Ausbildung einer Dimerstruktur.

Die NMR-Daten belegen, dass der Komplex in Lösung die gleiche Struktur besitzt wie im kristallinen Zustand. Dabei zeigt sich, dass die beste Aufspaltung der Protonensignale in CD_2Cl_2 gefunden wird. Mittels zweidimensionaler Korrelationsspektren konnte den Signalen der entsprechende Atomkern zugewiesen werden. Als eindeutiger Indikator für die Reinheit des Komplexes können die Signale der *tert*-Butyl-Gruppen sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum herangezogen werden. Durch die Existenz eines Asymmetriezentrums existieren zwei Enantiomere, die zu einer Aufspaltung der CH_3 -Signale führen. Durch den unsymmetrischen Liganden **30** ragen die beiden Protonen in 6- und 6'-Position der beiden 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin-Liganden in unterschiedlich polarisierte Anisotropiekegel der unterschiedlich substituierten Pyridinringe. Dadurch befinden sich diese Protonen in unterschiedlicher chemischer und magnetischer Umgebung und spalten somit im Magnetfeld auf. Wegen der

3. Ergebnisse und Diskussion

relativ geringen Differenz in der chemischen Umgebung ist die Aufspaltung im Magnetfeld jedoch nicht sehr hoch.

Das Auftreten von vier Signalen gleicher Intensität für je neun Protonen bei 1,37; 1,40; 1,42(7) und 1,43(3) ppm beweist, dass erwartungsgemäß nur *ein* Ruthenium-Isomer in Lösung vorliegt. Die Signale für die aromatischen Protonen überlagern teilweise recht stark. Die Summe ihrer Integrale ergibt die Anzahl von 21 Protonen, wobei als Bezugsgröße die Signale der Imidazolprotonen gewählt wurden. Durch H,H-COSY- und HSQC-Korrelationsspektrometrie konnte die Zuordnung der Signale sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum erfolgen. Die Abwesenheit von Verunreinigungen im Rahmen der Messgenauigkeit dieser Methode kann durch die Integralverhältnisse sowie das Fehlen von weiteren Signalen belegt werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt für die *tert*-Butyl-Gruppen nur ein Signalsatz auf, was durch die diskutierten geringen Polaritätsunterschiede und auf die relativ lange Zeitskala der ^{13}C -NMR-Messungen zurückgeführt werden kann.

Die ausführlichen Untersuchungen zum Absorptions- und Emissionsverhalten von Komplex **36** sowie Reaktionen mit anderen Metallverbindungen am peripheren Imidazolring, die zu heterobinuklearen Komplexverbindungen führen, werden in Kapitel **3.9.** behandelt.

3.6. ***Bis[(4,4'-di-tert-butyl)-2,2'-bipyridyl]-[5(N-ethoxymethyl-1H-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridyl]-ruthenium-(II)-dihexafluorophosphat (Komplex 37)***

Um eine Vergleichssubstanz zu Komplex **36** zu erhalten, wurde der durch die 1-Ethoxymethylgruppe am N-Atom des Imidazols geschützte Ligand **29** mit $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ in Ethanol/Wasser 4:1 über mehrere Stunden am Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wird nach Entfernen des Lösungsmittels in Aceton/Wasser aufgenommen und mit Ammoniumhexafluorophosphat ausgefällt. Die Synthese verläuft nahezu quantitativ bezüglich der eingesetzten Rutheniumkomponente und ergibt den Komplex **37** in hoher Reinheit.

Der Komplex **37** konnte in Lösung durch massenspektrometrische und NMR-Messungen eindeutig identifiziert werden. Seine Reinheit wurde ebenfalls NMR-spektrometrisch (im Rahmen der Messgenauigkeit dieser Methode) gesichert. So werden im ^1H -NMR-Spektrum nur drei Resonanzen bei 1,43; 1,44 und 1,48 ppm für die 36 Protonen der $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppen gefunden, wobei das Signal bei 1,48 ppm 18 Protonen entspricht. Außerdem werden die Signale

3. Ergebnisse und Diskussion

für die Schutzgruppe bei 1,07; 3,53 und 5,37 ppm mit der erwarteten Intensität für die Anzahl der Protonen dieser Gruppe gefunden. Die Signale im aromatischen Bereich konnten mittels zweidimensionaler NMR-Spektrometrie genau zugeordnet werden.

Auch die ^{13}C -NMR-Spektren lassen sich gut interpretieren: allerdings überlagern sich - bedingt durch zu geringe Unterschiede in der chemischen Umgebung - einige Signale. Einzig das C2-Atom des Imidazolrings konnte nicht identifiziert werden. Die Ursache dafür liegt offensichtlich in der für viele andere Verbindungen ebenfalls bekannten schwachen Signalintensität dieser quaternären Kohlenstoffatome.

Mittels Micro-ESI konnte der Komplex **37** auch massenspektrometrisch eindeutig identifiziert werden. Das intensivste Signal bei 459 mmu ist dem anionenfreien zweifach geladenen Fragment zuzuordnen. Hinweise auf Verunreinigungen wurden massenspektrometrisch nicht gefunden.

Bei dem Versuch, **37** in den Komplex **36** zu überführen, indem eine ethanolisch-salzsaurer Lösung mehrere Stunden am Rückfluss erhitzt wurde, konnte nur ein Spaltprodukt erhalten werden, das in Einkristallen isoliert und dessen Molekülstruktur durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt werden konnte. *Abb. 28* zeigt, dass bei dieser Reaktion eine durchgreifende Veränderung des Imidazolsystems erfolgt ist, das durch Hydrolyse weitgehend abgebaut und in eine Carbonsäureamid-Gruppe umgewandelt wurde.

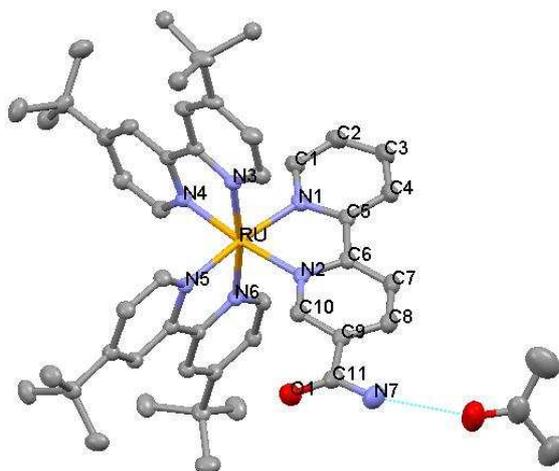


Abb. 28 - Molekülstruktur des Abbauproduktes des Komplexes **37** - (zwei PF_6^- -Anionen sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht mit dargestellt. Die Wasserstoffbrücke zwischen der NH_2 -Gruppe des Carboxylamids und einem Molekül Aceton ist eingezeichnet) - Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] Ru-N1 2,059(2); Ru-N2 2,071(2); Ru-N3 2,060(2); Ru-N4 2,060(2); Ru-N5 2,066(2); Ru-N6 2,062(2); N1-C1 1,343(4); N1-C5 1,375(4); N2-C6 1,361(4); N2-C10 1,355(4); N3-C12 1,352(4); N3-C16 1,366(4); N4-C17 1,363(3); N4-C21 1,349(4); N5-C30 1,348(3); N5-C34 1,368(3); N6-C35 1,368(3); N6-C39 1,349(3); C5-C6 1,468(4); C16-C17 1,485(4); C34-C35 1,481(3); N7-C11 1,349(4); O1-C11 1,228(4); N1-Ru-N2 79,05(10); N3-Ru-N4 78,65(9); N5-Ru-N6 78,63(9); N1-Ru-N3 88,86(9); N1-Ru-N4

3. Ergebnisse und Diskussion

96,44(10); N1-Ru-N5 173,90(9); N1-Ru-N6 97,10(9); N2-Ru-N4 174,22(9); N3-Ru-N6 170,88(9); O1-C11-C9 120,9(3); O1-C11-N7 122,2(3); N7-C11-C9 116,9(3).

Abb. 28 zeigt auch in diesem Falle eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung des Rutheniumteilchens. Bindungsabstände und -winkel entsprechen den für diesen Komplex typischen üblichen Werten.

3.7. **Bis[(4,4'-di-tert-butyl)-2,2'-bipyridyl]-[2(N-ethoxymethyl-1H-imidazol-2-yl)-pyrimidyl]-ruthenium(II)-dichlorid (Komplex 38)**

Wie die schon vorher beschriebenen Komplexe wurde auch Komplex **38** in Ethanol/Wasser aus den beiden Ausgangssubstanzen Ru(tbbpy)₂Cl₂ und dem Liganden **32** synthetisiert. Durch Erhitzen der Reaktionsmischung am Siedepunkt über mehrere Stunden und anschließendem Ausfällen mit Ammoniumhexafluorophosphat aus einer acetonisch-wässrigen Lösung des Rohproduktes wurde der Komplex analysenrein gewonnen. Aus einer Mischung aus Wasser und Aceton konnten Einkristalle gewonnen werden, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren. Die Molekülstruktur von **38** ist in Abb. 29 dargestellt.

Die typische verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung des Rutheniumzentrums ist dabei klar erkennbar. Aus den Bindungsabständen und -winkeln ergibt sich folgendes Bild für die koordinative Umgebung des Ruthenium(II)-Zentrums: Die Bindungsabstände zwischen Ruthenium(II) und den N-Donoratomen der Chelatliganden liegen zwischen 2,045 und 2,070 Å. Dabei fällt auf, dass die Donoratome des Liganden **32** im Vergleich zu denen des *tert*-Butylbipyridinliganden etwas weiter entfernt liegen.

Die Winkel N-Ru-N innerhalb eines Ligands liegen alle im Bereich von 78,26 - 78,53°, die sich im oktaedrischen Ligandenfeld gegenüber stehenden Stickstoffatome schließen Winkel zwischen 171,15 - 172,34° ein, stehen also nicht ganz senkrecht aufeinander. Die beiden aromatischen Ringe jedes der Liganden liegen in derselben Ebene und sind entlang ihrer zentralen C-C-Achse durch die Koordination des Metallzentrums auf der Seite des Metallzentrums stärker zusammengezogen als auf der abgewandten Seite des Metallions. Das lässt sich gut am koordinierten Liganden **32** nachvollziehen, in dem die beiden C-N-Bindungen einen Winkel zwischen den gebundenen Stickstoffatomen bezüglich der zentralen C-C-Bindung von zusammen 51,0° (112,4° + 118,6° - 180,0°) und die C-N-Bindungen auf der abgewandten Seite zusammen 72,5° (120,7° + 131,8° - 180,0°) einschließen. Die Bindungen zwischen den

3. Ergebnisse und Diskussion

aromatischen Ringen liegen mit 1,451 und 1,485 Å im Einfachbindungsbereich. Die Bindungslängen im Imidazolring von **32** sind typisch für ein vollständig delokalisiertes System, da keine Bindung länger als 1,387 Å und keine kürzer als 1,322 Å ist. Die Schutzgruppe ist auf der dem Metallzentrum abgewandten Seite gebunden und ragt in den freien Raum.

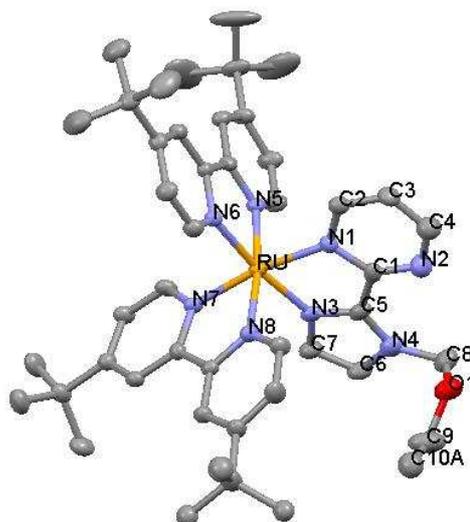


Abb. 29 - Molekülstruktur von **38** aus Aceton/Wasser/Natriumacetat - Eingelagertes Lösungsmittel und die Anionen sind aus Gründen der Übersicht nicht angezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel[°]: Ru-N1 2,070(3); Ru-N3 2,064(4); Ru-N5 2,050(3); Ru-N6 2,045(4); Ru-N7 2,047(3); Ru-N8 2,054(3); N1-C1 1,383(6); N1-C2 1,338(6); N2-C1 1,305(6); N2-C4 1,302(7); N3-C5 1,322(6); N3-C7 1,361(6); N4-C5 1,387(6); N4-C6 1,382(6); C6-C7 1,362(7); N4-C8 1,458(7); C8-O1 1,380(7); O1-C9 1,463(8); C9-C10B 1,425(15); N5-C15 1,359(5); N6-C16 1,366(5); C15-C16 1,485(6); N7-C33 1,366(5); N8-C34 1,365(5); C33-C34 1,480(6); N1-Ru-N3 78,43(15); N5-Ru-N6 78,53(14); N7-Ru-N8 78,26(13); N1-Ru-N5 90,66(13); N1-Ru-N6 94,22(14); N1-Ru-N7 171,15(14); N1-Ru-N8 96,19(13); C2-N1-C1 114,6(4); C1-N1-Ru 115,1(3); N1-C1-N2 126,7(5); N1-C1-C5 112,6(4); N2-C1-C5 120,7; N3-C5-N4 109,6(4); N4-C5-C1 131,8(4); N3-C5-C1 118,4(4);

Auch für Komplex **38** konnte die Reinheit der Verbindung durch NMR-Analyse und Massenspektrometrie sichergestellt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 zeigt sehr gut aufgelöste Signale für die aromatischen Protonen, die mittels zweidimensionaler NMR-Spektrometrie exakt zugeordnet werden können. Das Verhältnis der Integrale für die drei Signale der Schutzgruppe bei 1,15; 3,68 und 6,26 ppm ergibt die erwarteten Werte für die vorhandene Zahl an Protonen. Auch alle anderen Signale zeigen die zu erwartende Intensität. Die CH_3 -Gruppen der *tert*-Butylreste erscheinen bei 1,42; 1,44 und 1,45 ppm, wobei die Intensität des bei 1,45 ppm gefundenen Peaks insgesamt 18 Protonen entspricht, während die Intensität der beiden anderen Signale jeweils die erwartete Zahl von neun Protonen ergibt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnten alle beobachteten Signale aufgrund der sehr gut aufgelösten ^1H -

3. Ergebnisse und Diskussion

Signale mittels zweidimensionaler Spektren eindeutig zugewiesen werden. Bis auf zwei Signale, die nicht gefunden wurden, weil sie sich offensichtlich mit anderen überlagern, konnte jedem C-Atom ein Signal zugewiesen werden.

Im ESI-Massenspektrum des Rohprodukts wird der Basispeak bei 842 mmu gefunden, der die Summenformel des Komplexkations wiedergibt. Die Schutzgruppe scheint unter den Messbedingungen jedoch nicht sehr fest gebunden zu sein, da (mit jeweils 20% des Basispeaks) Peaks bei 930 ($\mathbf{38} - \text{PF}_6 - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2 + 2\text{H}$) und 784 ($\mathbf{38} - 2 \text{PF}_6 - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2$) mmu auftreten, die auf die relativ leicht verlaufende Abspaltung der Schutzgruppe unter massenspektrometrischen Bedingungen hinweisen. Benutzt man die Messmethode des Fast Atom Bombardment (FAB) unter Verwendung einer Nitrobenzylalkoholmatrix (NBA), so finden sich die gleichen Signale bei 842 und 784 mmu.

3.8. ***Bis[(4,4'-di-tert-butyl)-2,2'-bipyridyl]-[5,5'-di(benz-1H-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridyl]-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat (Komplex 39)***

Dem bereits mehrfach beschriebenen Syntheseprotokoll für Rutheniumkomplexe mit drei N,N'-Chelatliganden folgend, lässt sich auch der Komplex **39** ausgehend von $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ und dem Liganden **34** herstellen und in reiner Form isolieren. Der Komplex **39** konnte als PF_6 -Salz gewonnen werden und ist nach einmaliger Fällung analysenrein. Zwar kann die Substanz aus Methanol/Wasser auch in kupferfarbenen glänzenden rotbraunen Kristallen gewonnen werden, jedoch waren diese Kristalle einer Röntgenkristallstrukturanalyse bisher nicht zugänglich. Komplex **39** enthält den in der Literatur als Fluoreszenzfarbstoff mit einer relativ hohen Quantenausbeute von 38% beschriebenen Liganden **34**, der wegen seiner 2,2'-Bipyridin-Einheit ein Chelatligand ist, welcher noch zwei Imidazol-Untereinheiten und damit zwei zusätzliche potentielle Bindungsstellen für Metallionen besitzt.

Durch NMR- und Massenspektrometrie konnte der Nachweis erbracht werden, dass die Verbindung die erwartete Struktur hat und in reiner Form isoliert wurde. In den NMR-Spektren in DMSO-D_6 werden auf Grund der Symmetrie im Komplex - wie bereits oben diskutiert - für die vier Pyridinringe der zwei tbbpy-Liganden nur zwei Signalsätze beobachtet. Die Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum sind, bis auf die Signale der Benzimidazolringe, alle gut aufgelöst. Durch die Möglichkeit der Drehung der ringverbindenden C-C-Achse vom Bipyridin C5 zum Imidazol C2 und zusätzlich durch den möglichen H-D-Austausch der NH-Funktionen der Benzimidazolreste kommt es zu Linienverbreiterung der NMR-Signale dieser Gruppen. Durch

3. Ergebnisse und Diskussion

HMBC- und HSQC- Spektren konnte eine genaue Zuordnung aller Signale erfolgen. Die CH₃-Gruppen des *tert*-Butylrestes zeigen nur zwei Signale bei 1,36 und 1,50 ppm mit einem Integralverhältnis von je 18 H-Atomen. In der Zeitskala der ¹³C-NMR-Spektrometrie erscheint für die *tert*-Butyl-Gruppen nur ein Signalsatz. Beide Befunde verdeutlichen die hohe chemische und magnetische Ähnlichkeit der betrachteten Liganden.

Auch durch massenspektrometrische Untersuchungen (Micro-ESI-MS) konnte Komplex **39** identifiziert werden. In Methanol wurde bei 1171 mmu ein Massenfragment des Komplexes unter Austausch eines PF₆-Ions gegen ein Wasserstoffteilchen mit 98% Intensität festgestellt werden. Der Basispeak des Spektrums wird bei 1025 mmu gefunden und entspricht der Masse des anionenfreien einfach geladenen Komplextteilchens. Auch die berechneten Isotopenverteilungsmuster stimmen mit den gefundenen überein.

3.9. **Optisch-spektrale Eigenschaften des Ruthenium(II)-Komplexes 36**

Alle Komplexe **36 - 39** enthalten an der Peripherie des Rutheniumkomplexes Imidazolringe, die weiteren Reaktionen zugänglich sind. Das sind vor allem Reaktionen mit anderen Metallionen, die zur Bildung heterobimetallischer Komplexe führen können, aber auch Protonierungs- oder Deprotonierungsreaktionen an den N-Atomen des Imidazolrings. Schließlich können auch Substrate (an den N-H oder N-Gruppen des Imidazols oder an den N-Atomen des deprotonierten Systems) über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden werden. Ferner ist möglicherweise auch eine CO₂-Fixierungsreaktion am N-Atom eines deprotonierten Imidazolrings detektierbar. Voraussetzung dafür, dass solche und ähnliche Reaktionen indiziert werden können, ist allerdings, dass die Absorptions- und/oder Emissionsspektren genügend empfindlich auf solche Veränderungen an der Peripherie reagieren. Wäre das der Fall, könnten solche Metallkomplexe wie **36 - 39** gewissermaßen als schnell arbeitende „Sonde“ dienen, um solche Reaktionen in Lösung zu indizieren.

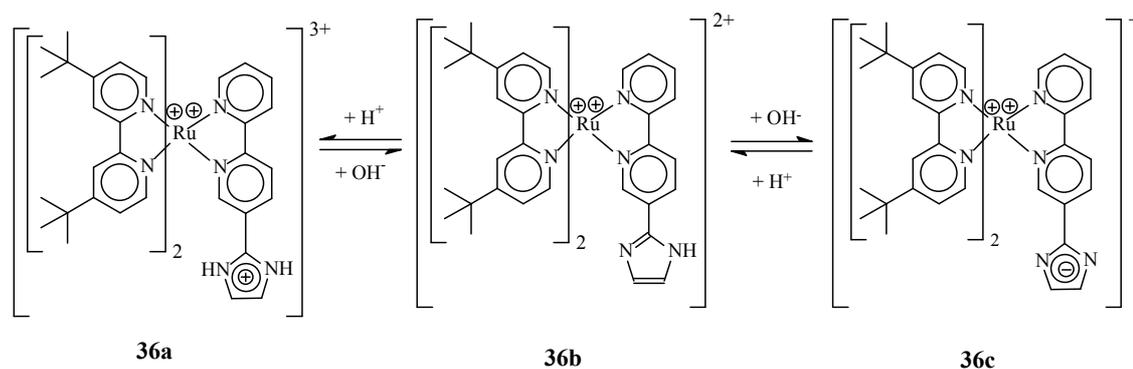
3.9.1. **Die spektrochemischen Eigenschaften des Komplexes 36**

Im Folgenden wird das spektrale Verhalten des Komplexes **36** diskutiert und die Frage untersucht, ob diese Verbindung prinzipiell geeignet ist, Reaktionen am Imidazolring mit verschiedenen Substraten (Wasserstoffbrückenbildner, Protonen, Metallionen) einzugehen und

3. Ergebnisse und Diskussion

ob derartige Reaktionen das spektrale Verhalten der Ruthenium(II)-Einheit empfindlich genug beeinflussen, so dass sie angezeigt werden können.

Da **36** durch Basen leicht deprotoniert und durch Säuren protoniert werden kann, werden die dabei entstehenden Spezies in folgender Weise bezeichnet (*Schema 27*):



36a protonierte Form
mit Imidazoliumkation

36b

Imidazol mit intakter N-H-Gruppe

36c deprotonierte Form

mit Imidazolanion

Schema 27 - Unterschiedliche Protonierungsstufen für Komplex **36**

Der in aprotischen Lösemitteln gelöste Komplex **36** liegt stets in Form der Spezies **36b** mit intakter N-H-Gruppe am Imidazolring vor, also in der Form, die auch im isolierten Komplex **36** gefunden wurde.

a) Der Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Absorptions- und Emissionsspektren von **36b**

Abb. 30 zeigt die Absorptionsspektren des Komplexes **36** in Abhängigkeit vom Protonierungsgrad in ketyliertem THF. In wasserfreier neutraler Lösung liegt der Komplex **36b** (blaue Kurve) vor, der vor der Messung über Nacht mit trockenem Molekularsieb 4Å gerührt wurde. Nach der Filtration wurden seine Absorptions- und Emissionsspektren aufgenommen. Der in saurer Umgebung gemessene Komplex **36a** wurde durch Zugabe von Trichloressigsäure (schwarze Kurve) und noch stärker durch konzentrierte Schwefelsäure (türkisfarbene Kurve), der deprotonierte Komplex **36c** (grüne Kurve) durch Zugabe von Butyllithium generiert.

3. Ergebnisse und Diskussion

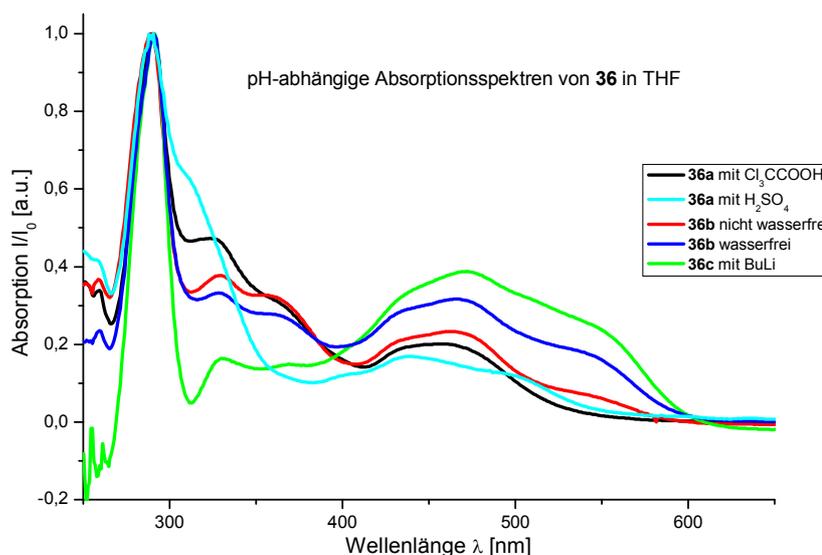


Abb. 30 - Vergleich normierter UV/vis-Spektren von **36** in THF, unter Einfluss einer Säure (**36a**), einer Base (**36c**) sowie im wasserfreien Zustand (**36b**).

Aus der Abbildung ist zu entnehmen, dass der Protonierungsgrad der Imidazolgruppe die Absorptionsspektren zwar deutlich verändert, jedoch sind diese Veränderungen nicht spektakulär. In der Region zwischen 300 und 400 nm, die die Ligand-basierten $n-\pi^*$ -Übergänge kennzeichnet, absorbiert **36a** viel stärker als **36c**. Im Gegensatz dazu ist die (Komplex-basierte) MLCT-Übergangsregion im deprotonierten Komplex **36c** viel stärker ausgeprägt als im doppelt protonierten Zustand **36a**. Der Komplex **36b** nimmt eine Mittelstellung zwischen den beiden Extremen ein. Zusätzliche Zahlenangaben enthält *Tabelle 1* (siehe Kapitel 3.9.1. - Abschnitt d))

Die Lage der Absorptionsbanden ist dabei typisch für einen Ruthenium(II)-Komplex in der oktaedrischen Umgebung von drei Chelatliganden, die konjugierte π -Systeme mit sechs sp^2 -hybridisierten N-Haftatomen enthalten. Der $\pi-\pi^*$ -Übergang des Liganden bei 290 nm ist zwar ein wenig hypsochrom gegenüber dem freien Liganden verschoben (315 nm), aber noch immer der intensivste Übergang im Spektrum. Der bezüglich der Anregungsenergie nächst niedriger liegende Übergang scheint ein LMCT-Übergang oder der $n-\pi^*$ -Übergang vom 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin zu sein. Die Bande dieses Übergangs weist ein Maximum bei 328 nm auf - mit einer langwelligen Schulter bei 355 nm. Das langwelligste Absorptionsmaximum von **36b** befindet sich bei 465 nm mit einer langwelligen Schulter bei 533 nm. Der ¹MLCT-Übergang kann der Bande bei 465 nm zugewiesen werden, die langwellige Schulter kennzeichnet

3. Ergebnisse und Diskussion

wahrscheinlich einen schwach erlaubten d-d-Übergang im Metallzentrum oder einen weiteren MLCT-Übergang zu einem anderen Liganden.

Im Unterschied zur Messung von **36b** in wasserfreiem Medium ändern sich in Gegenwart von Wasser die Intensitäten der Absorptionsmaxima, allerdings ohne dass sich die jeweiligen Wellenlängen dieser Maxima verändern. Während ligandbasierte, beziehungsweise vom Ligand ausgehende Ladungsübertragungen in ihrer Intensität abnehmen, nehmen die Intensitäten der längerwelligen metallbasierten Ladungsübertragungen zu. Insgesamt zeigen die beobachteten Unterschiede, dass das in der Lösung vorhandene Wasser das Absorptionsspektrum von **36b** beeinflusst - sehr wahrscheinlich auf Grund von Wasserstoffbrückenbindungen zur NH-Gruppe des Imidazolrestes.

Diese Wechselwirkungen werden auch durch die Emissionsspektren angezeigt - und zwar in noch stärkerem Maße. In *Abb. 31* sind die Emissionsspektren der Verbindung **36b** (wasserfrei und wasserhaltig), der Verbindung **36a** (H_2SO_4 und Cl_3CCOOH) sowie das Emissionsspektrum des deprotonierten Komplexes **36c** abgebildet. Im wasserfreien THF zeigt **36b** ein intensives Emissionsmaximum bei 647 nm mit einer Intensität von 540 a.u.. Bei Gegenwart geringer Mengen von Wasser tritt das Emissionsmaximum bei 641 nm mit einer sehr viel geringeren Intensität von 150 a.u. auf. Mit anderen Worten, die mit Wasser ausgebildeten Wasserstoffbrücken vermindern deutlich die Emissionsintensität von **36b**. Verallgemeinernd gilt also, dass die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Wasser und **36b** sowohl durch die Absorptions- als auch durch die Emissionsspektren von **36b** angezeigt werden.

b) Die Emissionsspektren im System **36b und **36c** als Indikator für die Protonierung/Deprotonierung der Imidazolfunktion**

Abb. 31 gibt die Emissionsspektren von **36a**, **36b** und **36c** in THF wieder. Danach ist die Emission des „normalen“ Komplexes mit intakter N-H-Gruppe im Imidazolring, also die des Komplexes **36b**, sehr stark, während sie im deprotonierten Komplex **36c** praktisch völlig ausgeschaltet ist. (Die beobachtete sehr niedrige Intensität der Emission bei gleicher Wellenlänge wie die {einfach} protonierte Form dürfte wahrscheinlich auf die Anwesenheit eines sehr geringen Teils von protoniertem Komplex **36b** hinweisen, der möglicherweise durch Hydrolyse eines geringen Teils des deprotonierten Komplexes entstanden ist. Das kann durch einen geringen Teil Restfeuchtigkeit im Solvens oder an den Glaswänden der Küvette haftendes Wasser sein.)

3. Ergebnisse und Diskussion

Auch der Komplex **36a** zeigt nur noch eine sehr geringe Emission bei 677 nm. Die mit konzentrierter Schwefelsäure versetzte Lösung von **36b** in THF reagiert also ebenso mit einer praktisch vollständigen Auslöschung der Emission auf die Erhöhung der Protonenkonzentration der Lösung. Die Restemission scheint ebenfalls auf die Gegenwart von Wasser, das im Protolysegleichgewicht mit dem Imidazoliumion und dem Sulfation steht, zurückzuführen zu sein, da konzentrierte Schwefelsäure immer einen geringen Wasseranteil enthält.

Diese Befunde bedeuten verallgemeinernd, dass der Komplex **36** als *protonenabhängiger Doppelschalter* fungiert, dessen Emission sowohl bei vollständiger Deprotonierung als auch bei doppelter Protonierung des Imidazols praktisch ausgeschaltet und bei Neutralisation wieder angeschaltet werden kann. Aus der Intensität der Emission kann man auf die Menge des Komplexes **36b** schließen, der bei der Protonierung von **36c** oder der Deprotonierung von **36a** gebildet wird.

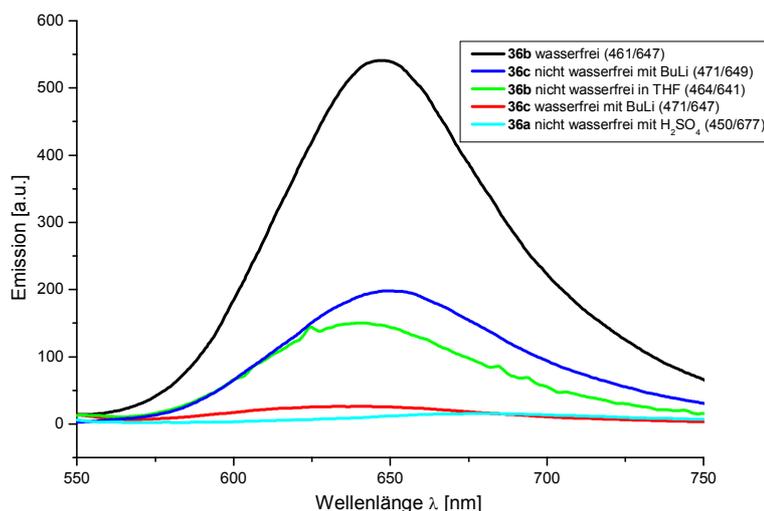


Abb. 31 - Abhängigkeit der Emission des Komplexes **36** vom Restwassergehalt und vom Protonierungsgrad

Das Auftreten einer Lichtemission, wenn der durch BuLi deprotonierte Komplex **36c** in Gegenwart von Wasser vermessen wird, kann durch partielle Hydrolyse erklärt werden, bei der zum Teil **36b** gebildet wird. Ob das daneben noch entstehende LiOH mit seiner OH-Gruppe zusätzlich Wasserstoffbrückenbindungssysteme zur Imidazol-Einheit ausbilden kann, bleibt dabei offen.

3. Ergebnisse und Diskussion

c) Die Abhängigkeit der spektralen Eigenschaften von **36** vom pH-Wert in Acetonitril/Wasser

Genaueren Aufschluss darüber, in welchen pH-Bereichen die unterschiedlich protonierten Spezies **36a**, **36b** und **36c** vorliegen, geben die UV/vis-Absorptionsspektren und die zugehörigen Emissionsspektren in Abhängigkeit vom pH-Wert. Diese Messreihen wurden allerdings nicht in THF sondern in Acetonitril/Wasser-Mischungen durchgeführt und zwar in folgender Weise: Eine Maßlösung des Komplexes **36** (580 µg; 0,5 µmol) in 50 ml Acetonitril/Wasser 4:1 ($c \approx 1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) wurde mit 50 ml einer Pufferlösung versetzt. Nach Messung des pH-Wertes der Lösung wurden die UV/vis- und Emissionsspektren aufgenommen. Für beide Messungen wurden anschließend 3 ml der Lösung in eine Quarzglas-Küvette überführt und nach der Messung wieder mit der Reaktionslösung vereinigt. Im Falle der Britton-Robinson-Pufferlösung, bestehend aus konzentrierter Phosphorsäure, Borsäure und Eisessig (pH = 2,13), wurde tropfenweise halbkonzentrierte Natriumhydroxidlösung zugegeben, wobei nach jeder Zugabe der pH-Wert bestimmt wurde und anschließend eine Messung der Spektren erfolgte. Das Maximum des erreichten pH-Wertes lag hier bei 9,9. Um das Verhalten auch im stark basischen Milieu zu untersuchen, wurde eine Phosphat-Pufferlösung, bestehend aus gleichen Teilen von Trikaliumphosphat und Dikaliumhydrogenphosphat (pH = 13,2) zur reinen Komplexlösung gegeben, wobei sich im stark basischen Milieu (13,2) eine Entmischung des Systems zeigte, die nach der ersten Zugabe eines Tropfens konzentrierter Phosphorsäure verschwand (pH = 12,9). Nun wurde sukzessive Phosphorsäure zugegeben und anschließend der pH-Wert und die UV/vis- und Emissionsspektren aufgenommen (siehe Abbildungen 32 - 35).

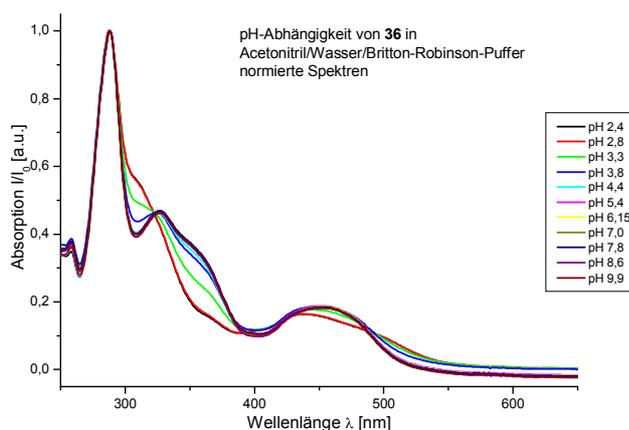


Abb. 32 - UV/vis-Spektren der pH-Titration von **36** in Britton-Robinson-Puffer-Lösung

3. Ergebnisse und Diskussion

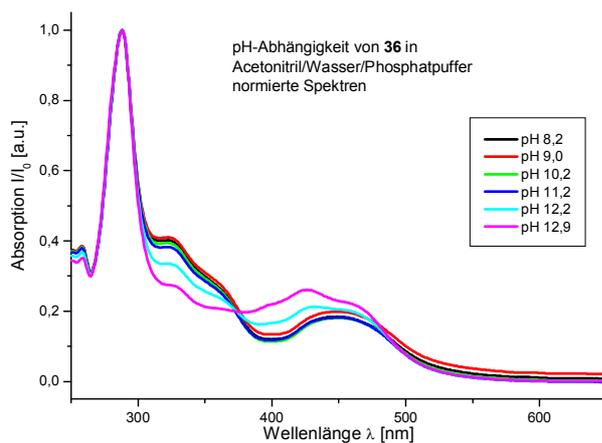


Abb. 33 - UV/vis-Spektren der pH-Titration von **36** in Phosphat-Puffer-Lösung

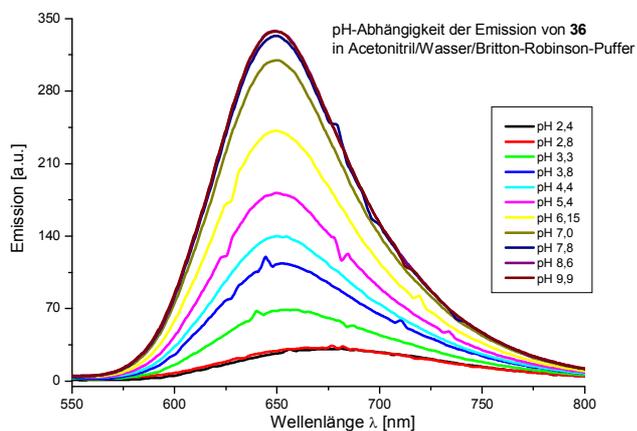


Abb. 34 - Emissionsspektren der pH-Titration von **36** in Britton-Robinson-Puffer-Lösung

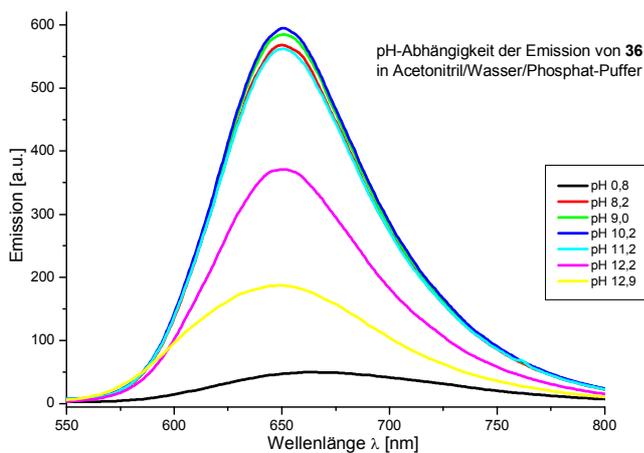


Abb. 35 - Emissionsspektren der pH-Titration von **36** in Phosphat-Puffer-Lösung

3. Ergebnisse und Diskussion

Die pH-Abhängigkeit der Verbindung **36** weist tatsächlich aus, dass drei unterschiedliche Protonierungsstufen (**36a**, **36b**, **36c**) auftreten. Im stark sauren Bereich bis unterhalb $\text{pH} \approx 2,8$ scheint der Komplex **36a** mit dem Imidazolium-Kation die vorherrschende Protonierungsstufe zu sein (*Schema 28*). Die kaum vorhandene Änderung des UV/vis-Spektrums zwischen $\text{pH} = 2,4$ und $\text{pH} = 2,8$ sowie die nahezu gleich bleibende schwache Lumineszenz (656 nm; 31 a.u.) sind starke Indikatoren dafür. Steigt der pH-Wert über den Wert von 2,8, ändert sich allmählich das Absorptionsspektrum; außerdem wird auch das Maximum der Lichtemission intensiver. Oberhalb des pH-Wertes von 4,4 lässt sich im UV/vis-Spektrum die nächste Protonierungsstufe des Komplexes, die Spezies **36b** identifizieren, welche bis zum pH-Wert von ca. 11 nahezu unveränderte Spektren aufweist. Die Emissionsspektren zeigen ab $\text{pH} = 4,4$ im Maximum bei 650 nm einen Anstieg in der Intensität mit zunehmendem pH-Wert. Im Bereich zwischen den pH-Werten 7,0 - 9,9 sind die Maxima der Messkurven im Britton-Robinson-Puffersystem bei 330 - 340 a.u. zu finden. Durch den Wechsel des Puffersystems und der damit verbundenen Änderung der Konzentration des Rutheniumkomplexes ist hier aber ein Anstieg der Emission zu beobachten, der nicht auf eine chemische Änderung des Systems zurückzuführen ist. Sowohl die Intensität als auch die Lage der Lumineszenz des Komplexes ändern sich im Phosphat-Puffer erst oberhalb des pH-Wertes 11,2, was die Existenz einer dritten Protonierungsstufe **36c** nahe legt.

Auch im UV/vis-Spektrum findet erst oberhalb dieses pH-Wertes eine signifikante Änderung statt. Die Unterschiede der UV/vis-Spektren im pH-Bereich 7- 9, die in beiden Puffersystemen aufgenommen wurden, lassen sich eventuell auf den unterschiedlichen Einfluss der verschiedenen Gegenionen zurückführen. Dass die unterschiedlichen Anionen jedoch ein- und dieselbe Protonierungsstufe stabilisieren, lässt sich anhand der geringen spektralen Unterschiede innerhalb der Reihe des gleichen Puffersystems belegen.

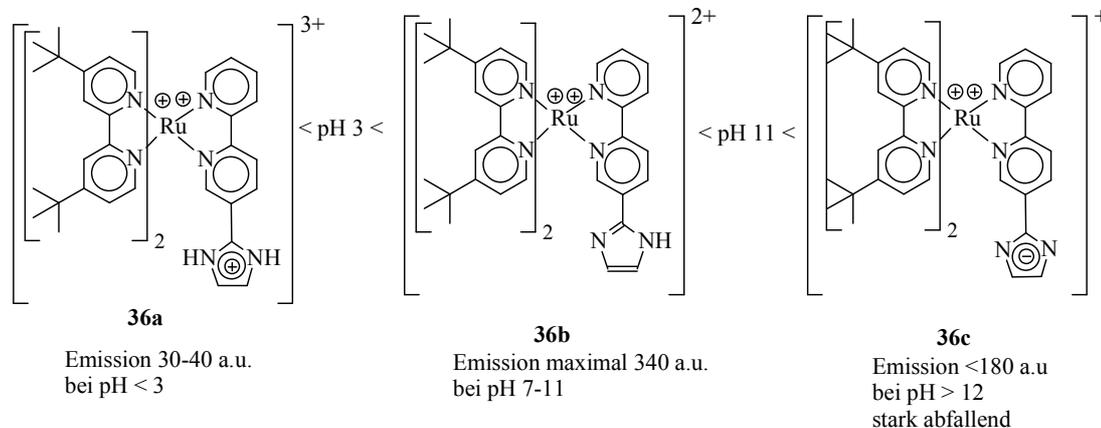
Die Existenz der Protonierungsstufe **36b**, die genau ein acides Proton enthält, lässt sich also anhand der Daten aus den UV/vis- und Lumineszenz-Messungen beweisen. Diese Form ist im pH-Bereich von 4,5 bis 11,0 die praktisch ausschließlich vorhandene Spezies – in Übereinstimmung mit den allgemeinen Erfahrungen über die Acidität des Imidazols.

Im stark basischen Milieu wird dieses NH-Proton abgespalten, so dass die Komplexverbindung **36c** mit dem Imidazolanion entsteht. Die Ähnlichkeit des UV/vis-Spektrums vom pH-Wert 12,9 mit dem in THF aufgenommenen Spektrum des mit Butyllithium deprotonierten Komplexes erhärtet dabei die Annahme, dass oberhalb dieses pH-Wertes von 12,9 tatsächlich

3. Ergebnisse und Diskussion

die Komplexverbindung mit dem Imidazolatanion vorliegt. Da die Lichtemission ab einem pH-Wert über 11 stark abnimmt, ist die lumineszente Spezies also **36b**.

Schema 28 fasst die Ergebnisse noch einmal zusammen.



Schema 28 - Die unterschiedlichen Protonierungsstufen des Komplexes **36** in Abhängigkeit vom pH-Wert in wässrigem Medium

d) Die Reaktion des Komplexes **36b** mit Metallzentren

In *Abb. 36* sind die Absorptionsspektren des Komplexes **36b** in Gegenwart unterschiedlicher Metallsalze dargestellt, die ausweisen, dass sich die Koordination der Metallionen an der Peripherie des Komplexes in einer Änderung der Spektren zu erkennen gibt. Dabei fällt aber auf, dass die Spektren der verschiedenen Reaktionslösungen mit unterschiedlichen Metallverbindungen sehr ähnlich sind. Einzige Ausnahmen bilden die Lösungen von **36b** mit Palladium(II)-Verbindungen oder Zinkchlorid, deren Spektren geringfügig von den anderen Spektren abweichen.

Die im freien **36b** vorhandene langwellige Schulter bei ca. 530 nm ist bei allen Lösungen mit Metallsalzzusatz verschwunden. Die Region der $n-\pi^*$ -Übergänge der Liganden zwischen 300 und 400 nm bleibt allerdings im Wesentlichen unverändert - mit drei Ausnahmen: $[(\text{allyl})\text{PdCl}]_2$, $(\text{Acetonitril})_2\text{PdCl}_2$ und ZnCl_2 liefern hier weniger intensive Übergänge. Die Werte des langwelligsten Absorptionsmaximums liegen fast alle im Bereich von 458 - 463 nm. Einzig die mit $[(\text{allyl})\text{PdCl}]_2$ versetzte Lösung zeigt eine Verschiebung des Maximums auf die kurzwellige Schulter der MLCT-Bande (443 nm), jedoch ist der Unterschied des Gesamtspektrums zu den Spektren der anderen Reaktionslösungen relativ gering.

3. Ergebnisse und Diskussion

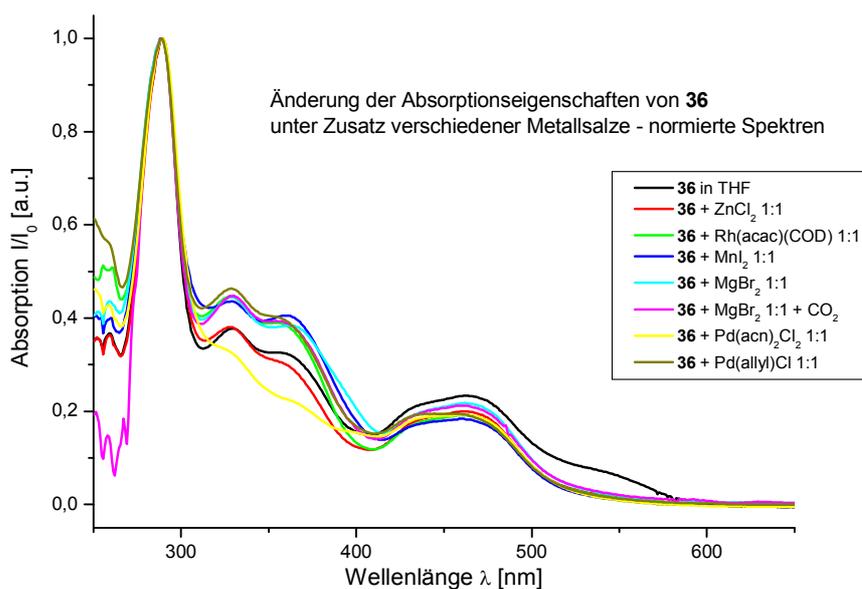


Abb. 36 - Normierte UV/vis-Spektren von **36b** unter Zusatz verschiedener Metallverbindungen

Die Absorptionsspektren zeigen zwar eindeutig an, dass eine Komplexbildung am Imidazolring erfolgt ist, allerdings sind die Änderungen nicht allzu groß; das heißt, die Absorptionsspektren „reagieren“ relativ unempfindlich auf Komplexbildung am Imidazolring. Sie differenzieren außerdem relativ wenig zwischen den unterschiedlichen Metallen, die am Imidazolring koordiniert werden.

Sehr viel stärker als die Absorptionsspektren werden hingegen die Lumineszenzspektren beeinflusst, wenn bestimmte Metallverbindungen zum Komplex **36b** hinzugefügt werden. In *Abb. 37* sind die Emissionsspektren einiger Metallsalze abgebildet. Als Referenz ist das Spektrum des Komplexes **36b** ohne Zusatz eines weiteren Metallsalzes in der schwarzen Kurve dargestellt.

3. Ergebnisse und Diskussion

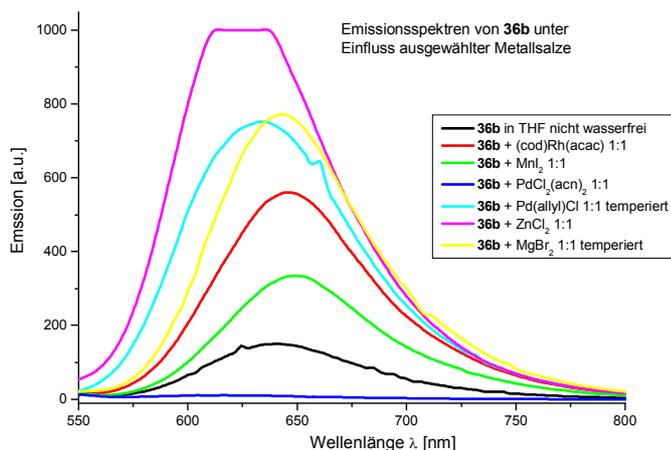


Abb. 37 - Emissionsspektren von **36b** unter Einfluss verschiedener Metallverbindungen

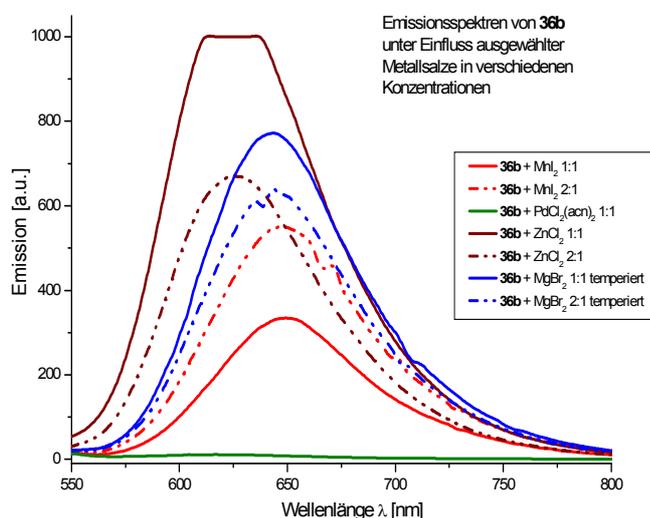


Abb. 38 - Ausgewählte Emissionsspektren des Komplexes **36c** unter Zusatz unterschiedlicher Metallverbindungen in verschiedenen Konzentrationen

Die Messung der Emission wurde mit Lösungen nahezu gleicher Konzentration durchgeführt, das heißt, dass die Änderungen der Emissionsintensität nicht auf Konzentrationseffekte zurückzuführen ist. Die in den Abbildungen 37 und 38 dargestellte Kurve des Komplexes **36c** unter Zusatz von Zinkchlorid übersteigt mit über 1000 a.u. den Empfindlichkeitsbereich des Messgerätes, was auch in der Abbildung dargestellt wird. In stärker verdünnter Lösung oder mit engerer Schlitzbreite der Messfunktion sinkt dieser Wert.

3. Ergebnisse und Diskussion

Aus *Abb. 37* geht hervor, dass alle verwendeten Metallsalze - mit Ausnahme von (Acetonitril)₂PdCl₂ - die Lumineszenz der Komplexspezies **36b** verstärken. Das Palladiumsalz hingegen schaltet die Lumineszenz nahezu vollständig aus. Weitere Daten sind in *Tabelle 1* (siehe S. 93) und im Spektrenanhang aufgeführt.

Ein weiterer interessanter Effekt ist, dass sowohl die Intensität als auch die Lage des Emissionsmaximums vom stöchiometrischen Verhältnis zwischen Rutheniumkomplex und zugesetztem Metallsalz abhängen. So zeigen einige Metallsalze mit Ausnahme von Magnesiumbromid, Zinkchlorid und Allylpalladiumchlorid eine Verringerung der Intensität der Emission bei Verringerung des Rutheniumanteils von 2:1 zu 1:1. Magnesiumbromid, Zinkchlorid und Allylpalladiumchlorid bewirken hingegen eine große Verstärkung der Emission bei Verringerung des Rutheniumkomplex-Anteils. In *Abb. 38* sind einige der genannten konzentrationsabhängigen Emissionsspektren zusammengefasst.

In der *Tabelle 1* sind außerdem zusammenfassend die Zahlenwerte für die Absorptionsmaxima und für die Emissionsmaxima sowie die relative Intensität der Emissionsmaxima in Abhängigkeit von der Art und der Menge der zur Komplexbildung am Imidazolring eingesetzten Metallverbindungen angegeben – und zwar für den Komplex **36b** und seine deprotonierte Form **36c**. Lösungsmittel ist THF.

Generell zeigen diese Werte, dass die Emissionsintensität der Lösungen nach Koordination eines Metallions am Imidazolring meist höher ist als die des in wasserfreier Lösung vermessenen Rutheniumkomplexes. Für **36c** gilt das im Besonderen, da dessen Emissionsspektrum extrem schwach ist. Eine Metallkoordination schaltet also gewissermaßen die Emission an.

Das gilt bis auf eine Ausnahme: Lässt man **36b** oder **36c** mit Bis(acetonitril)-palladium(II)-chlorid reagieren, so wird die Emission im Falle von **36b** „abgeschaltet“ und bei Verwendung von **36c** nicht angeschaltet.

Die Lage des Maximums der Emission wird meist ebenfalls bei Koordination von Metallen am Imidazolring verändert, wie *Tabelle 1* (S. und *Abb. 37* ausweisen. Nur im Falle von ZnCl₂ liegt das Maximum bei niedrigerem Ruthenium-Anteil hypsochrom verschoben gegenüber der Lösung mit höherem Ruthenium-Anteil. Im Falle von (COD)Rh(acac) ist das Maximum unverändert. Methylmagnesiumbromid und Allylpalladiumchlorid, Magnesiumbromid und Manganioidid hingegen zeigen eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums an.

3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1 - Emissions- und Absorptionsmaxima von **36b** und **36c** in Abwesenheit und in Gegenwart von zusätzlichen Metallverbindungen ^a nicht wasserfreie Lösung; ^b wasserfreie Lösung

Metallsalz	Verhältnis Ru:M:B	λ_{\max} [nm]	Emission	Intensität
---	1:0:0	464	641	150
---	1:0:0	461	647	540
---	1:0:3	471	649	200
---	1:0:1	471	647	25
MgBr ₂	2:1:0	462	644	640
MgBr ₂	1:1:0	461	643	770
MgBr ₂	2:1:6	469	640	55
MgBr ₂	1:1:3	468	634	100
MeMgBr	1:1:0	460	641	580
MeMgBr	1:3:0	460	643	870
MnI ₂	2:1:0	458	640	480
MnI ₂	1:1:0	459	650	335
MnI ₂	2:1:6	463	647	210
MnI ₂	1:1:3	463	646	140
(acn) ₂ PdCl ₂	1:1:0	461	617	11
(acn) ₂ PdCl ₂	2:1:6	465	635	19
(acn) ₂ PdCl ₂	1:1:3	466	614	9
Pd(allyl)Cl	2:1:0	450	634	500
Pd(allyl)Cl	1:1:0	455	643	750
Pd(allyl)Cl	2:1:6	433	628	690
Pd(allyl)Cl	1:1:3	433	622	690
(COD)Rh(acac)	2:1:0	461	647	600
(COD)Rh(acac)	1:1:0	461	647	520
(COD)Rh(acac)	2:1:6	437	635	105
(COD)Rh(acac)	1:1:3	437	633	90
ZnCl ₂	2:1:0	463	625	670
ZnCl ₂	1:1:0	461	622	>1000
ZnCl ₂	2:1:6	465	634	580
ZnCl ₂	1:1:3	465	625	410

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass die koordinative Wechselwirkung von Metallzentren mit dem Imidazolring an der Peripherie des Ruthenium(II)-Komplexes sowohl durch die Änderungen der Absorptionsspektren als auch - und zwar empfindlicher - durch die Änderungen in den Emissionsspektren angezeigt werden kann. In diesem Sinne wirkt also der Rutheniumkomplex tatsächlich als Indikator, obwohl die Reaktion des Imidazols mit den Metallen relativ weit vom für die Spektren verantwortlichen Ru(tbbpy)₂(L-L)-Zentrum erfolgt. Offenbar beeinflusst die elektronische Situation am Imidazol-Rest die spektralen Eigenschaften

3. Ergebnisse und Diskussion

des Komplexes **36** gravierend. Die elektronische Situation am Imidazol kann dabei durch chemische Bindungen zu unterschiedlichen Bindungspartnern beeinflusst werden. Geeignete Bindungspartner sind Wasserstoff- und Metallionen.

Allerdings sind die Änderungen in den UV/vis-Spektren relativ gering, so dass nicht alle Spezies, die am Imidazolring koordinieren, voneinander signifikant unterscheidbar sind. Die Lumineszenzspektren weisen zwar eine Differenz der maximalen Intensität auf, jedoch kann zum Beispiel eine Unterscheidung zwischen Allylpalladiumchlorid und Magnesiumbromid nicht erfolgen, da die Emissionsintensitäten in der gleichen Größenordnung und die Wellenlänge der maximalen Emission zu dicht beieinander liegen. Auch das Verhalten der beiden Verbindungen bei einer Verringerung der Rutheniumkomplexkonzentration ist nahezu identisch. Einzig Zinkchlorid kann auf Grund der hohen Emissionsintensität und der starken hypsochromen Verschiebung des Emissionsmaximums auch in Gegenwart anderer Metallverbindungen sicher bestimmt werden.

Die Erklärung für das abweichende Verhalten von Bis(acetonitril)palladium(II)-chlorid liegt offensichtlich darin, dass diese Verbindung in Tetrahydrofuran nicht stabil ist. Nach kurzer Zeit tritt ein Palladiumspiegel im Reaktionsgefäß auf. Insofern sind die Spektren wahrscheinlich nicht auf eine reine Komplexbildung, sondern auf eine weitergehende chemische Veränderung im System zurückzuführen, die aber nicht näher untersucht wurde.

e) Die Reaktion des Komplexes **36c** mit Metallzentren

Versetzt man eine Maßlösung von **36b** in THF ($4 \cdot 10^{-4}$ mol/l) mit einer stöchiometrischen Menge einer Butyllithiumlösung, so wird das NH-Proton des Imidazols vollständig abstrahiert und die Spezies **36c** entsteht, die das deprotonierte Imidazolat als starken Komplexbildner enthält. Lässt man anschließend **36c** in THF-Lösung mit einer äquimolare Menge eines Metallsalzes reagieren, sollten sich besonders stabile heterobimetallische Komplexe bilden, die sich ebenfalls mittels UV/vis-Spektroskopie nachweisen lassen und auch eine Änderung der Lumineszenzeigenschaften bewirken sollten. In *Abb. 39* sind die UV/vis-Spektren der verschiedenen Komplexsalzlösungen abgebildet.

Das UV/vis-Spektrum des deprotonierten Komplex **36c** wird durch die rote Kurve und das des Neutralkomplexes **36b** durch die schwarze Kurve wiedergegeben. Wie das Bild zeigt, führt die Reaktion von **36c** mit Metallverbindungen tatsächlich zu erheblichen Änderungen in den

3. Ergebnisse und Diskussion

Absorptionsspektren. Die Unterschiede in den spektralen Eigenschaften der Metallsalze manifestieren sich vor allem im Bereich der $n-\pi^*$ -Übergänge der Liganden zwischen 300 und 400 nm sowie im Bereich der MLCT-Übergänge zwischen 400 und 600 nm.

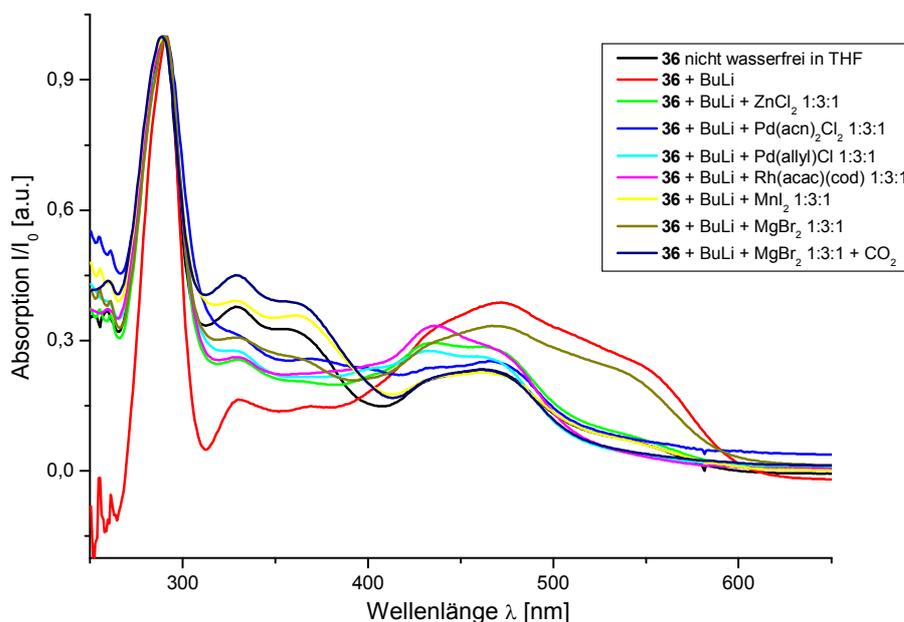


Abb. 39 - Normierte UV/vis-Spektren des mit Butyllithium deprotonierten Komplexes **36** unter Zusatz verschiedener Metallsalze

Als guter Indikator für die erfolgte Komplexbildung von **36c** mit anderen Metallverbindungen ist insbesondere die Lage des langwelligsten Absorptionsmaximums geeignet, die in *Tabelle 1* (Kapitel **3.9.1** - Abschnitt **d**) in Abhängigkeit vom zugesetzten Metallsalz wiedergegeben ist. Danach ergibt sich eine Einteilung der Metallsalze in zwei Kategorien:

- 1.) Zur Gruppe von Metallsalzen, die das Absorptionsmaximum gegenüber dem freien Neutralkomplex kaum verschieben, gehören MnI₂, ZnCl₂ und (Acetonitril)₂PdCl₂.
- 2.) Die andere Gruppe von Metallverbindungen führt zu einer signifikanten Verschiebung des Absorptionsmaximums. So ist im Falle des Magnesiumbromids ein bathochromer Shift feststellbar. Eine starke hypsochrome Verschiebung der MLCT-Bande lässt sich im Falle des Rh(acac)(COD) und des Pd(allyl)Cl feststellen.

Auch für **36c** gilt, dass die Emissionsspektren viel empfindlicher als die Absorptionsspektren auf eine Komplexbildung am Imidazolring reagieren. Wie die in *Abb. 40* dargestellten Spektren ausweisen, bewirken alle zugesetzten Metallsalze, außer Manganiodid eine signifikante

3. Ergebnisse und Diskussion

hypsochrome Verschiebung des Maximums der Emission gegenüber den beiden oben genannten Grenzfällen des freien und des deprotonierten Rutheniumkomplexes **36b** und **36c**. Interessant ist auch, dass die Verringerung des Ruthenium-Anteils eine weitere hypsochrome Verschiebung des Maximums nach sich zieht. Das zeigt offensichtlich, dass die Komplexierung des entsprechenden Metallzentrums mit Erhöhung der Metallsalzkonzentration vervollständigt wird.

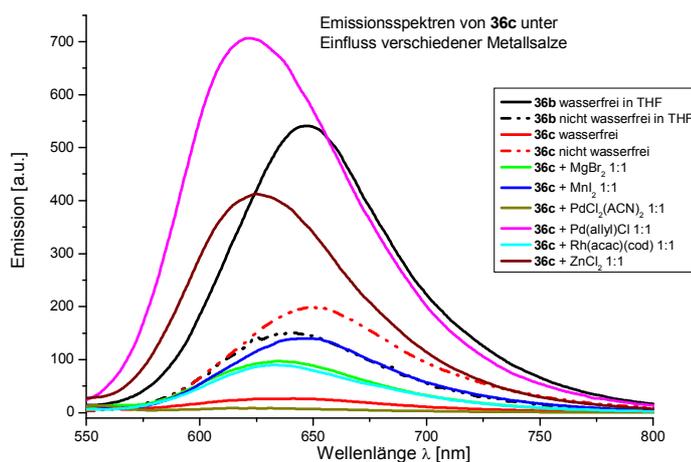


Abb. 40 - Emissionsspektren des deprotonierten Komplexes **36c** unter Zusatz von verschiedenen Metallverbindungen

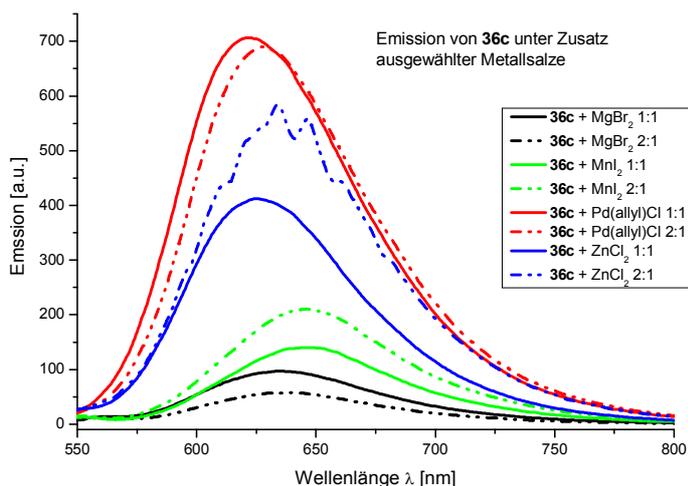


Abb. 41- Emissionsspektren des deprotonierten Komplexes **36c** unter Zusatz ausgewählter Metallverbindungen in verschiedenen Konzentrationen (Ausgezogene Linie: 1:1-Mischung; unterbrochene Linie: 2:1-Mischung)

3. Ergebnisse und Diskussion

In *Abb. 41* ist der Einfluss von vier Metallverbindungen auf das Emissionsspektrum von **36c** dargestellt. Das Verhältnis **36c**/Metallverbindung ist dabei entweder 1:1 oder 2:1. Die sehr schwache Intensität der Lumineszenz des Komplexes **36c** in wasserfreier Lösung wird in allen Fällen - außer im Falle von $(\text{Acetonitril})_2\text{PdCl}_2$ - durch das Metallsalz erhöht. Im Falle des Bis(allyl)-palladiumchlorids hat die Emission nach erfolgter Reaktion eine Intensität, die in gleicher Größenordnung wie die Lösung des neutralen Komplexes **36b** liegt. Das heißt in diesem Fall tritt ein außerordentlich starker Anstieg der Emission auf. Auch Zinkchlorid und Manganiodid verursachen einen starken Anstieg der Lumineszenzintensität, während Rhodium(I), und Magnesium(II) Emissionsmaxima deutlich geringerer Intensität erzeugen.

Im Folgenden sollen die hier eingehend diskutierten Ergebnisse der spektralen Messungen noch einmal zusammenfassend betrachtet und bewertet werden, und es soll versucht werden, diese Effekte zu erklären.

3.10. ***Bewertung der Ergebnisse - Der Ruthenium(II)-Komplex 36 als Indikator für H-Brücken, Protonen und Metallionen***

a) Die Verbindung 36 als pH-abhängiger „Doppelschalter“

Aus den Messungen der UV/vis- und Emissionseigenschaften von **36b** in Abhängigkeit vom pH-Wert in wässrigem Lösungssystem geht hervor, dass der Komplex **36** praktisch als „Doppelschalter“ im Hinblick auf sein Emissionsspektrum fungieren kann: Im stark Sauren wird die Emission drastisch gesenkt und im stark Basischen ebenfalls. Die Abhängigkeit der Lichtemission vom Protonierungsgrad des Imidazols könnte demnach durch den Komplex **36b** in Form eines sehr spezifisch wirkenden und sehr empfindlich reagierenden chemischen Sensors genutzt werden, der folgendermaßen arbeitet: Versetzt man die zu untersuchende Lösung mit dem Komplex **36**, so können durch ein Emissionsspektrometer die Änderungen der Emissionsintensität gemessen werden, die pH-abhängig ist. In einer automatisierten Messung ließe sich dann ein festgesetzter Schwellenwert der Intensität als Alarmwert installieren. Da der Komplex sowohl im stark Basischen, als auch im stark Sauren weniger stark luminesziert, kann durch das Absinken der Intensität eine Änderung des Systems angezeigt werden. Sinkt der Wert der Emission unter den eingegebenen Schwellenwert, löst ein automatischer Geber Alarm aus.

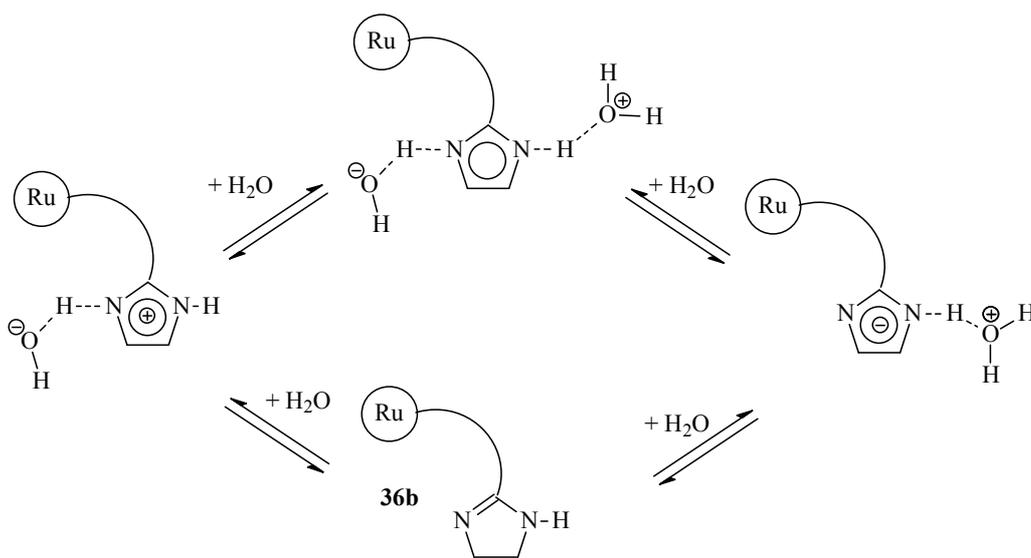
3. Ergebnisse und Diskussion

b) Anzeige von Wasserstoffbrücken

Die Anwesenheit von Substanzen, die Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, kann durch den Komplex **36b** bedingt angezeigt werden. Die Anwesenheit von Wasser lässt sich jedenfalls durch das unterschiedliche spektrale Verhalten des Komplexes **36b** nachweisen, wie *Schema 30* ausweist. So verringert sich die Absorption des Komplexes im Bereich der ligandbasierten Übergänge zwischen 300 und 400 nm beim Wechsel vom wasserhaltigen zum wasserfreien System. Hingegen erhöht sich die Intensität der MLCT-Übergänge zwischen 400 und 500 nm und der Region der langwelligen Schulter bei 550 nm. Auch durch die Emissionsspektren lässt sich Wasser nachweisen (*Schema 31*). Während in wasserfreier Lösung eine Lichtemission von 540 a.u. bei 647 nm beobachtet wird, liegt in wasserhaltiger Lösung das Maximum der Emission bei signifikant kürzerer Wellenlänge 641 nm und zeigt mit 150 a.u. eine deutlich verminderte Intensität.

Wird der Komplex deprotoniert, ergibt sich ein umgekehrtes Bild. Während der in wasserfreier Umgebung gemessene deprotonierte Komplex **36c** praktisch keine Emission mehr aufweist, wird beim deprotonierten Komplex in restwasserhaltiger Lösung Lumineszenz in der Größenordnung von 210 a.u., jedoch bei größerer Wellenlänge bei 649 nm gefunden.

Die möglichen Ursachen für die Veränderungen der spektralen Eigenschaften von **36b** und **36c** lassen sich mit Hilfe von *Schema 29* und von *Schema 30* diskutieren:

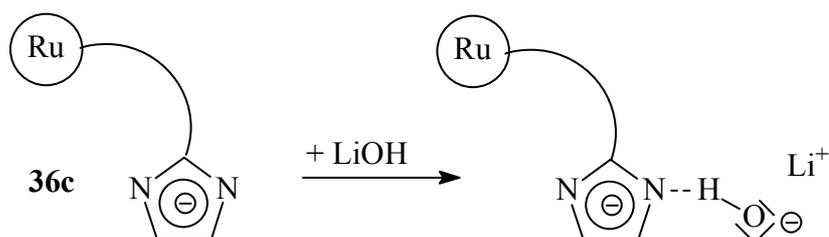


Schema 29 - Gleichgewichtswechselwirkungen des Imidazolrings von **36b** mit Wasser

Danach können Wasserstoffbrücken einerseits mit der NH-Gruppe, andererseits mit dem N-Atom des Imidazols ausgebildet werden. Das führt zu deutlichen Unterschieden in der

3. Ergebnisse und Diskussion

Elektronendichte am Imidazol, wobei die durch Wasserstoffbrücken beeinflussten elektronischen Zustände vom Ausgangszustand des Komplexes **36b** verschieden sind. Insbesondere durch Wechselwirkung zwischen NH und dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms vom angreifenden Wassermolekül wird das Imidazol 'negativiert' und damit das Gewicht von mesomeren Grenzstrukturen größer, in denen das freie Elektronenpaar am N-Atom von $[\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2]$ in die Konjugation am Ring mit einbezogen wird. Diese Konjugation aber führt zu der elektronischen Veränderung, die den Verlust an Emissionsintensität erklären kann.



Schema 30 - Wasserstoffbrückenbindung von **36c** mit Lithiumhydroxid

Auch am Imidazolat **36c** stellt sich durch Wasserstoffbrückenbildner eine Situation ein, die einem Zwischenzustand zwischen dem Imidazolat **36c**, das keine Emission zeigt, und der Imidazolverbindung **36b** entspricht, welche die größte Emissionsintensität der drei Grenzverbindungen aufweist. Deshalb wird in nicht wasserfreier basischer Lösung eine verstärkte Lichtemission gegenüber der in wasserfreier basischer Lösung gemessen.

c) Die Komplexe **36b** und **36c** als Sensor für Metallionen

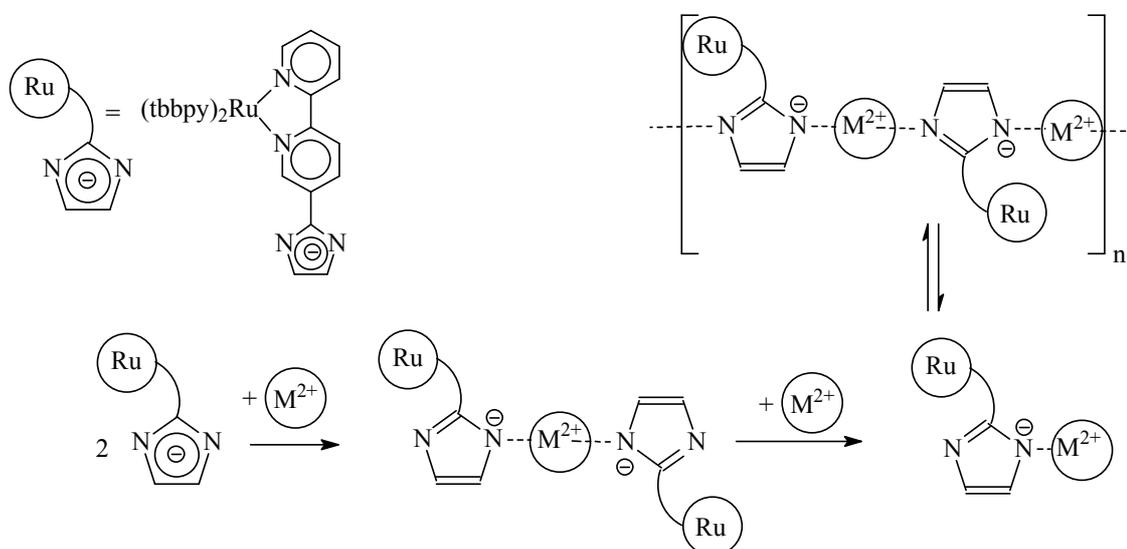
Versetzt man den einfach protonierten Komplex **36b** mit Metallsalzlösungen, so kann eine Komplexierung der Metallionen im Allgemeinen durch den Anstieg der Emissionsintensität belegt werden. Eine Aufschlüsselung des Einflusses bei Anwesenheit *verschiedener* Metallsalze kann jedoch in diesem Fall nicht erfolgen, da sich einige gebildete Komplexe in ihren spektralen Eigenschaften zu sehr ähneln. Demnach ist nur eine qualitative Indikation der Gegenwart eines Metallsalzes mit diesem Komplex möglich.

Anders sieht das beim deprotonierten Komplex **36c** aus, der ein guter und empfindlicher Indikator für eine Komplexbildung mit Metallen ist, wenn man die Änderung der Emissionsspektren verfolgt. Aufgrund der sehr geringen Emissionsintensität von wasserfreiem **36c** kann man auch in diesem Fall von einer „Schalterfunktion“ sprechen, die **36c** aufweist. Bei

3. Ergebnisse und Diskussion

Komplexbildung mit vielen Metallzentren am peripheren Imidazolot wird die Emission mehr oder minder stark „angeschaltet“. Dabei werden zwei unterschiedliche Informationen geliefert: der Anstieg der Emissionsintensität und die energetischen Lage des Emissionsmaximums. Beide zusammen ermöglicht es in vielen Fällen, zwischen verschiedenen Metallionen zu unterscheiden.

Die Veränderungen des spektralen Verhaltens bei Metallkomplexierung lassen sich zwar nicht vollständig verstehen, einige Ursachen können aber mit Hilfe der folgenden *Schema 31* plausibel gemacht werden:



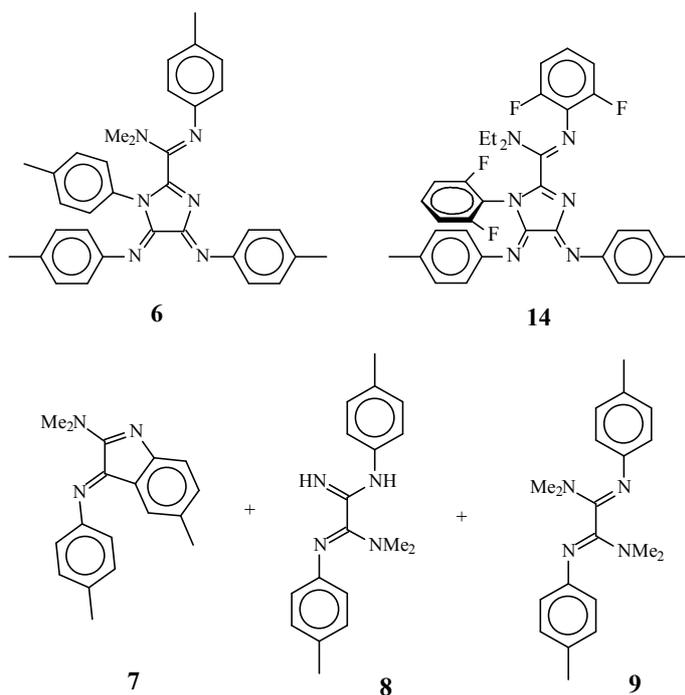
Schema 31 - Komplexbildung von **36c** mit Metallzentren in unterschiedlicher Konzentration

Die Beanspruchung eines freien Elektronenpaares am Imidazolot durch die Koordination von M²⁺ führt offensichtlich zu einer deutlichen Änderung der elektronischen Verhältnisse am Rutheniumzentrum - in gewisser Weise zumindest partiell vergleichbar mit einer Protonierung dieses freien Elektronenpaares. In beiden Fällen hat diese Veränderung die gleiche Konsequenz auf das photophysikalische Verhalten: die Emission wird angeschaltet.

4. Zusammenfassung

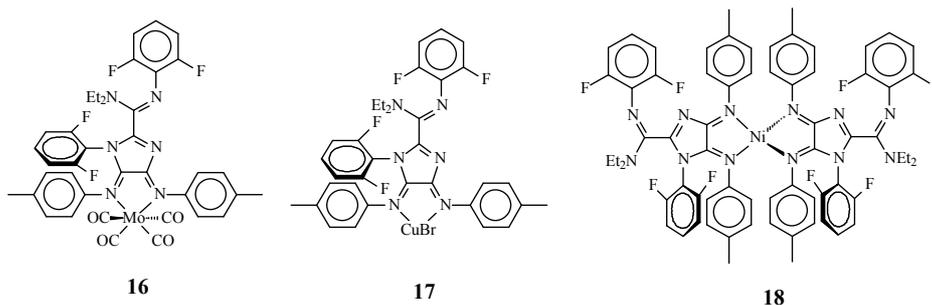
4. Zusammenfassung

- 1.) Die Umsetzung von Di-p-tolyloxalimidoylchlorid mit Lithium-tris(N,N-dimethylamino)-silylamid führt zu den Verbindungen **6** - **9**, von denen der Heterocyclus **6** ein neuer Chelatligand mit zwei unterschiedlichen 1,4-Diazadieneinheiten ist. Zum gleichen Ligandtyp **A** gehört **14**, das aus Di-p-tolyloxalimidoylchlorid und o,o,o',o'-Tetrafluorodiphenyloxalyl-imidoylchlorid in Gegenwart von N-Methylimidazol hergestellt wurde.

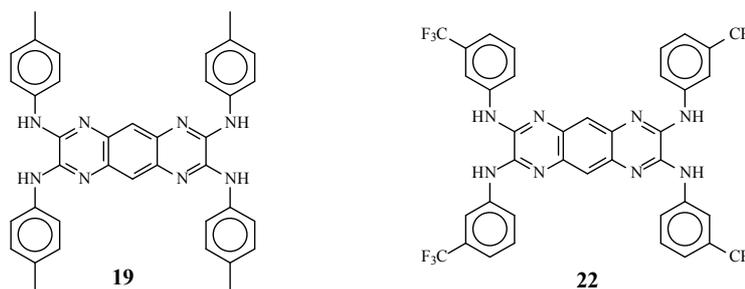


- 2.) Ligand **14** bildet mononukleare Komplexverbindungen mit Übergangsmetallfragmenten, die einen relativ geringen sterischen Anspruch besitzen. Dabei entsteht in einer regioselektiven Reaktion das Isomere, bei dem die 1,4-Diaryl-1,4-diazadienylgruppe koordinativ beansprucht wird. Für den Molybdän(0)-Komplex **16** und den Kupfer(I)-Komplex **17** wurden auch Kristallstrukturanalysen von Einkristallen durchgeführt, die die Struktur im Festzustand wiedergeben. Diese Strukturen liegen auch in Lösung vor, wie NMR-Untersuchungen ergaben. Die Nickel(0)-Verbindung **18** enthält zwei Chelatliganden und wird auch dann gebildet, wenn der Ligand mit einem Überschuss an Tetracarbonylnickel(0) umgesetzt wird.

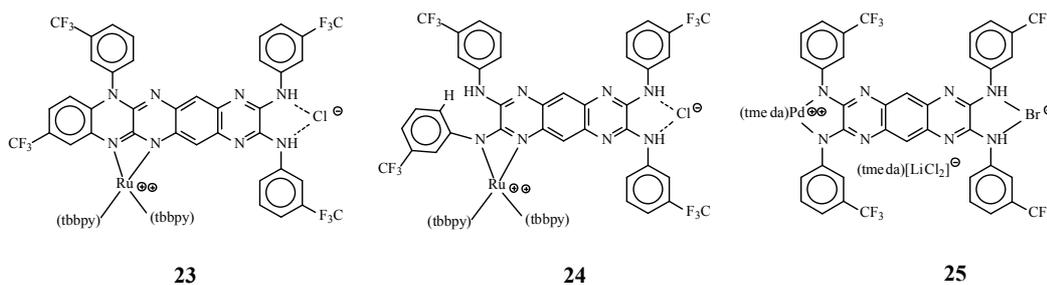
4. Zusammenfassung



- 3.) Liganden des Typs **B** (**19** und **22**) enthalten zwei gleichartige Koordinationssphären an der Peripherie. Ligand **22** reagiert nach vollständiger Deprotonierung der vier NH-Funktionen mit dem Komplex $(tbbpy)_2RuCl_2$ in einer unerwarteten Reaktion zum Rutheniumkomplex **23**, bei dem der Ruthenium(II)-Komplexrumpf nach Ausweis der Kristallstrukturanalyse nicht an der 1,4-Diamidgruppe koordiniert, sondern einen Amidinatkomplex unter Ausbildung eines Chelatvierrings bildet. Zusätzlich hat sich eine Ringschlussreaktion am organischen Gerüst unter Ausbildung eines Pentacensystems vollzogen.



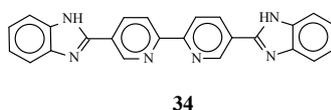
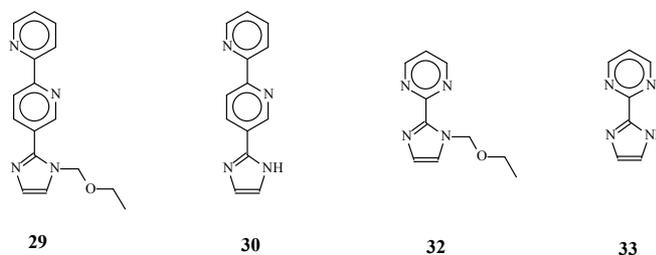
- 4.) Die Umsetzung des nur *zweifach* deprotonierten Liganden **22** mit $(tbbpy)_2RuCl_2$ führt zum Amidinatkomplex **24**, der sich von **23** dadurch unterscheidet, dass die dort beobachtete Ringschlussreaktion am organischen Gerüst nicht abläuft, wie eine Kristallstrukturanalyse ausweist. Damit kann **24** als eine Zwischenstufe bei der Bildung des Komplexes **23** aufgefasst werden.



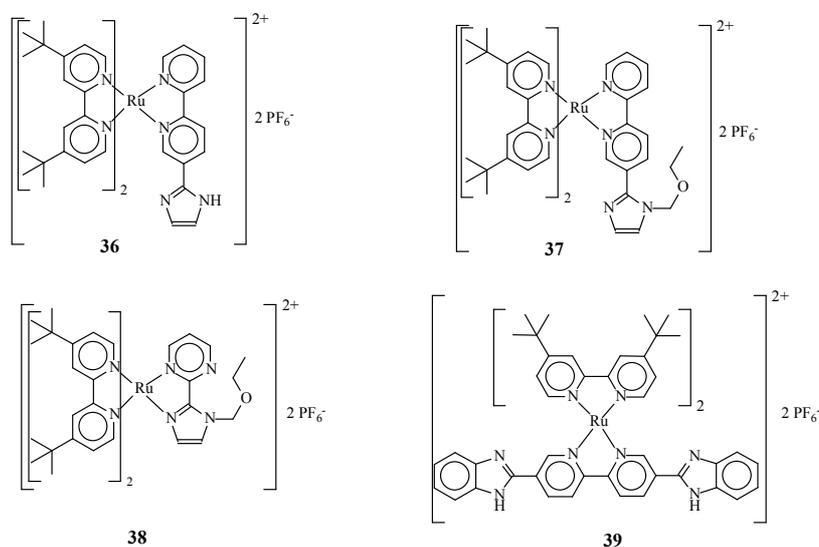
4. Zusammenfassung

5.) Das sterisch weniger aufwändige Komplexfragment (tmeda)Pd(II) reagiert mit dem Liganden **22** in einer völlig anderen Reaktion unter Bildung des Chelatkomplexes **25**, in dem nach Ausweis der Kristallstrukturanalyse das Palladium(II) an der 1,4-Diamidgruppe koordiniert. Diese Unterschiede in der Komplexbildung lassen sich auf den unterschiedlichen sterischen Anspruch der Komplexfragmente „(tbbpy)₂Ru(II)“ und „(tmeda)Pd(II)“ zurückführen.

6.) Die neuen Liganden **29** - **34** lassen sich in guten Ausbeuten aus Imidazol-2-yl-zinkchlorid und 5-Brom-2,2'-bipyridin, bzw. 2-Brompyrimidin, synthetisieren und in reiner Form isolieren. Für den aus der Literatur bekannten Liganden **34** als Vertreter des Typs **E** wurde ein umfassendes Syntheseprotokoll erarbeitet.

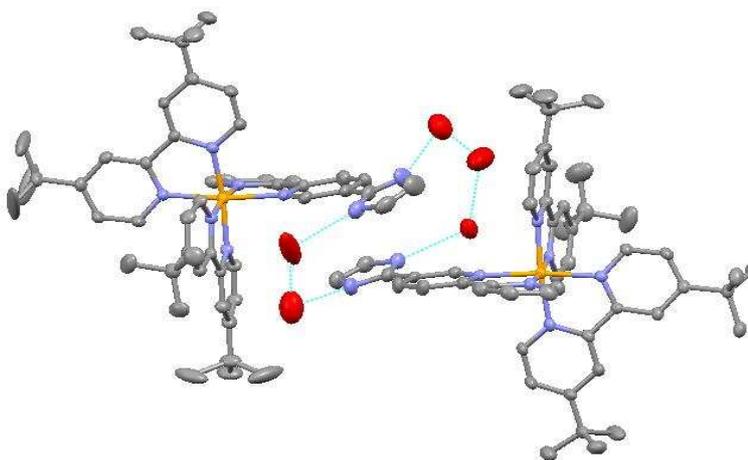


7.) Mit **29** - **34** wurden die neuen Ruthenium(II)-Komplexe **36** - **39** unter Verwendung von (tbbpy)₂RuCl₂ als Rutheniumquelle synthetisiert und im Hinblick auf ihre spektralen Eigenschaften untersucht.

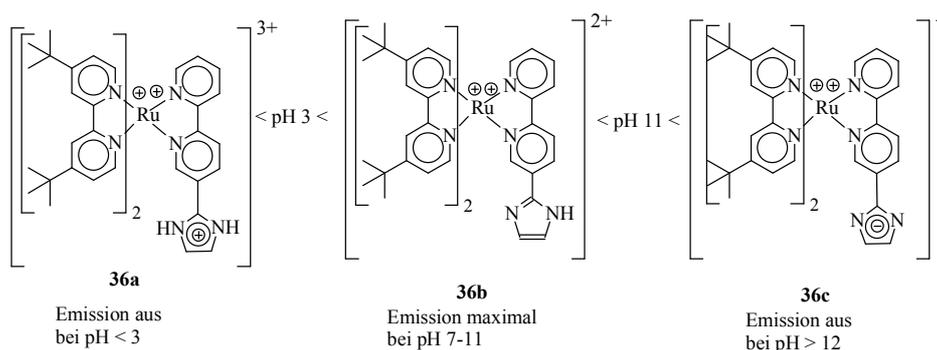


4. Zusammenfassung

- 8.) Die Kristallstrukturanalyse von **36** zeigt, dass die Imidazolringe nur leicht aus der Ebene des 2,2'-Bipyridins herausgedreht ist ($17,3^\circ$) und dass jeweils zwei Monomereinheiten durch ein Wasserstoffbrückensystem miteinander verbunden ist. Dabei werden sowohl die NH-Gruppe als auch das sp^2 -hybridisierte N-Atom des Imidazolrings in das aus drei, bzw. zwei, Wassermolekülen gebildete System von Wasserstoffbrücken einbezogen.

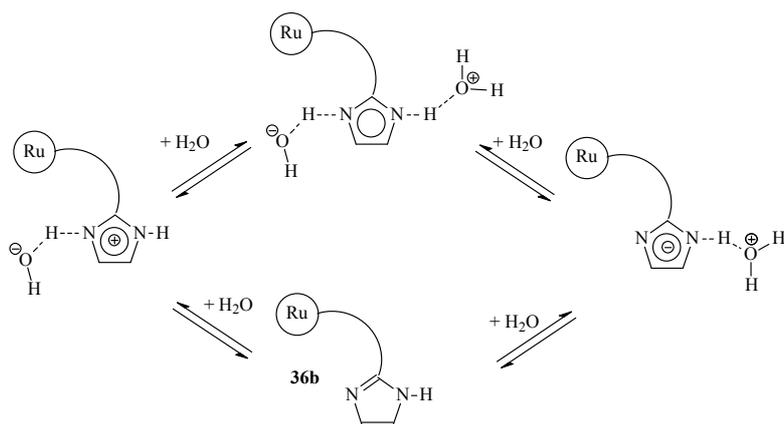


- 9.) Das Emissionsspektrum des Ruthenium(II)-Komplex **36** reagiert empfindlich auf chemische Veränderungen am Imidazolring. Eine Deprotonierung in THF führt zur Imidazolatform **36c**, in der die auftretende Emission bis auf nahe Null abgesenkt wird. Bei Protonierung durch starke Säuren des Imidazols zur Form **36a** wird ebenfalls die Emission fast vollständig gelöscht. Der Komplex hat also die Funktion eines protonenabhängigen „Doppelschalters“.

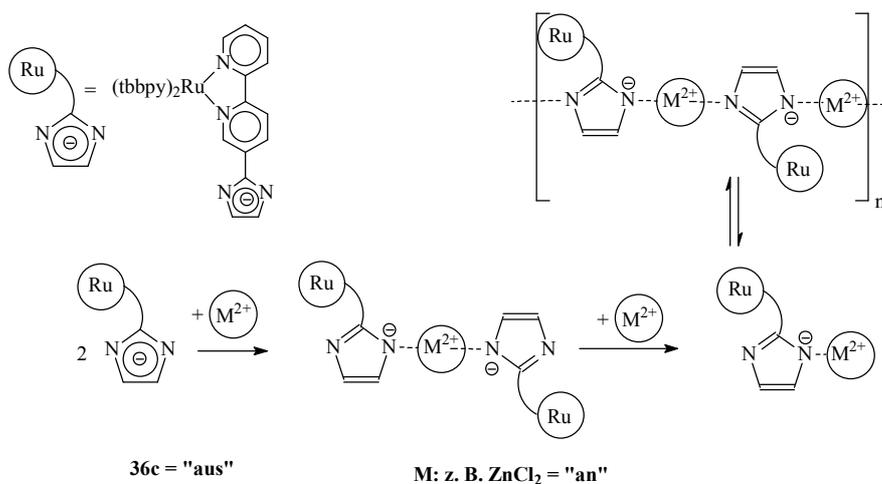


- 10.) Das Emissionsmaximum von wasserfreiem **36** reagiert auch auf die Bildung von Wasserstoffbrücken mit Wasser, die zur Verminderung der Emission führen. Offensichtlich sind also auch relativ geringe Veränderungen der elektronischen Verhältnisse am Imidazolring über die spektralen Eigenschaften der Rutheniumkomplexeinheit indizierbar.

4. Zusammenfassung



11.) Die spektralen Eigenschaften des Komplexes **36** (in seinen Protonierungsstufen **36b** und **36c**) ändern sich in Anwesenheit verschiedener Metallverbindungen, die am Imidazol-Stickstoffdonoratom koordiniert werden. Mit dieser Komplexierung gehen im Allgemeinen ein Anstieg und eine (geringe) Verschiebung des relativ empfindlich reagierenden Emissionsmaximums einher, die besonders stark ist, wenn Zink(II)-chlorid zugegeben wird. Auch hier hat das System also eine Schaltfunktion (**36c** = „aus“; **36c**/ ZnCl_2 = „an“).



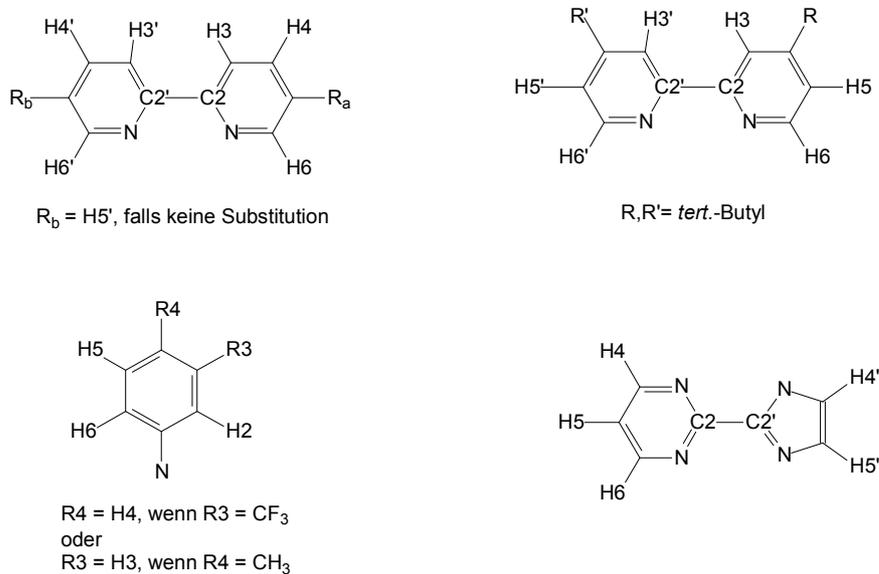
5. Experimenteller Teil

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeines

* bei mit * gekennzeichneten Synthesen wurde teilweise oder vollständig unter Luft- und Feuchtigkeitausschluss, d.h. unter Argon als Schutzgas, mit Hilfe der Schlenk- und der Kanülentechnik gearbeitet. Alle dort verwendeten Lösungsmittel wurden vor der Verwendung nach bekannten Vorschriften wasserfrei hergestellt ^[159-161].

Die genaue Zuordnung von Signalen in aromatischen Systemen erfolgt nach der IUPAC-Nomenklatur und ist im folgenden Nummerierungsschema zusammengefasst. Die Kohlenstoffatome tragen die Nummer, die das daran gebundene H-Atom trägt.



Schema 32 - Nummerierung der Atome in aromatischen Systemen.

5.1.1. Analysemethoden

Die NMR-Spektren wurden an den Geräten AC 200 ($^1\text{H-NMR}$: 200 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 50,3 MHz, $^{19}\text{F-NMR}$: 188,3 MHz) und AC 400 ($^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 100,6 MHz) der Firma BRUKER am Institut für Anorganische und Analytische Chemie bei Raumtemperatur oder bei der angegebenen Temperatur aufgenommen, als Standard diente die jeweilige chemische Verschiebung des verwendeten Lösungsmittels.

5. Experimenteller Teil

Die Massenspektren wurden an den Geräten MAT SSQ 710 und MAZ 95XL der Firma FINNIGAN aufgenommen.

Die UV/vis-Spektren wurden am Gerät Specord S600 der Firma Analytik Jena aufgenommen.

Die Lumineszenzmessungen wurden am PERKIN ELMER LS 50 B vorgenommen.

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde das FT-IR PERKIN ELMER System 2000 verwendet. Die Proben wurden als Verreibung mit Nujol oder als KBr-Pressling vermessen.

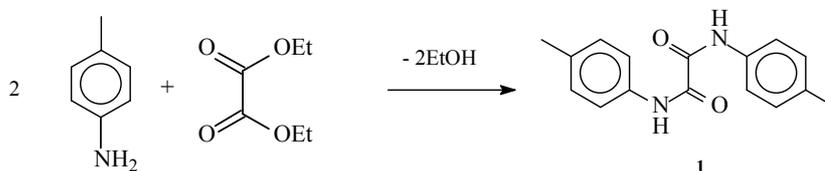
Die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden unter Verwendung eines Nonius-Kappa CCD-Diffraktometers mit einer Mo-K_α-Quelle mit $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ bei $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Daten wurden mit Lorentz- und Polarisationskorrekturen korrigiert ^[163], eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS) ^[164] und die erhaltenen vorläufigen Strukturmodelle im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F_o^2 verfeinert (Least-Square-Verfahren) (SHELXL-97) ^[165].

Für die Elementaranalysen wurde das Gerät LECO CHNS-932 verwendet.

Als säulenchromatographisches Trägermaterial wurde Kieselgel 60 (40-63 μm) der Firma Merck verwendet.

5.2. Beschreibung der Synthesen zum Ligandtyp A

5.2.1. N,N'-Bis(p-tolyl)-oxamid **1** ^[100]

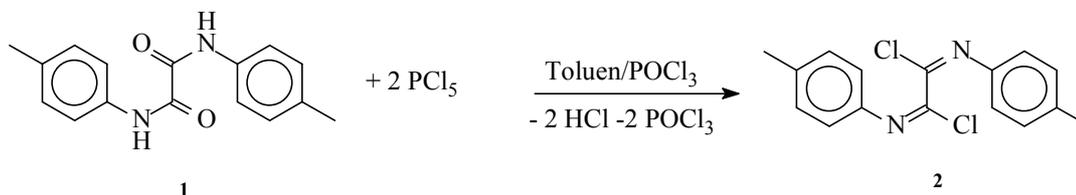


36,5 g (250 mmol) Oxalsäurediethylester und 53,6 g Toluidin (500 mmol) werden in einem Becherglas auf $138 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren so lange erhitzt, bis nach dem Verdampfen des entstehenden Ethanols ein harziger brauner Rückstand übrig bleibt. Dieser Rückstand wird in ca. 100 ml Aceton aufgenommen, erhitzt und filtriert. Der Rückstand, der das feinkristalline weiße Produkt in 71 % Ausbeute (48,5 g ; 181 mmol) darstellt, kann aus Ethanol umkristallisiert werden, ist jedoch analysenrein.

5. Experimenteller Teil

Schmelzpunkt: 171 - 174 °C, ¹H-NMR (DMSO-D₆) δ [ppm] : 2,27 (s, 6H, CH₃-Tolyl); 7,16 & 7,72 (jeweils : d, 4H, ³J=8,5 Hz AA'XX', CH-Tolyl); 10,72 (s, 2H, NH).

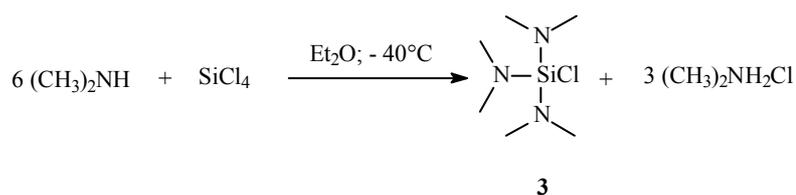
5.2.2. N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalimidoylchlorid 2 * [90,91]



48 g (180 mmol) Oxalsäure-di(p-tolyl)-amid werden in einem 500 ml Zweihalskolben in 250 ml eines Gemisches Toluol/POCl₃ (ca. 1:1) gelöst und mit 75 g (360 mmol) Phosphorpentachlorid versetzt. Die Suspension wird unter Argon unter Rühren am Rückfluss für 4 - 5 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Toluol/Phosphoroxychlorid-Gemisch abdestilliert und der verbleibende Rückstand auf eine G3-Fritte gebracht, dreimal mit je 50 ml trockenem n-Pentan gewaschen und mit 200 ml trockenem n-Heptan durch Heißextraktion von unumgesetztem Oxamid getrennt. Aus dem Extrakt kristallisiert das gelbe Produkt bei - 20 °C in 75 % Ausbeute (39,2 g, 135 mmol) in mehreren Fraktionen aus.

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] : 2,36 (d, 6 H, J=7,0 Hz, CH₃-phenyl); 7,04; 7,09; 7,22; 7,26 (2*2 m, verzerrtes AA'XX'-Spinsystem, J=27,1 Hz, tolyl-H arom.).

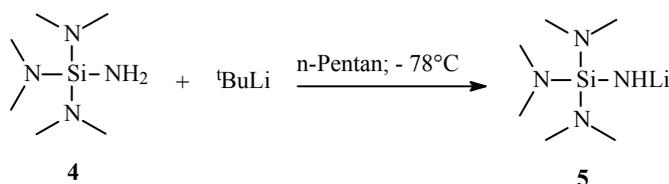
5.2.3. Tris(N,N-dimethylamino)-chlorsilan 3 * [123,125-127]



Alle Arbeiten werden unter Argon mittels Schlenktechnik ausgeführt, und die Temperierung wird mittels eines Kryostaten sichergestellt. 9,8 g (220 mmol) gasförmiges wasserfreies Dimethylamin werden bei - 78 °C in ein Schlenkgefäß einkondensiert. In einem 500 ml Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer, Gaseinleitungsrohr und einem Hahnschliff bestückt ist, werden 5,6 g Siliciumtetrachlorid in 250 ml Diethylether gelöst und auf - 40 °C temperiert. Das Dimethylamin wird vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt und das bei + 7 °C verdampfende Gas in die etherische Lösung vorsichtig über zwei Stunden eingeleitet. Anfänglich entsteht im Gasraum ein weißer Nebel, der mit zunehmender Reaktionszeit wieder verschwindet. Aus der Lösung flockt allmählich eine weiße Substanz aus. Nach Beendigung der

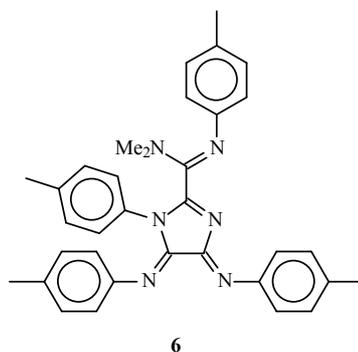
5. Experimenteller Teil

5.2.5. Lithium-tris(N,N-dimethylamino)-silylamid **5** * [123,125-127]



2,8 g (16 mmol) Tris(N,N-dimethylamino)-silylamin **4** werden in 30 ml wasserfreiem n-Pentan gelöst und auf - 78 °C gekühlt. Unter Rühren werden 9,2 ml (16 mmol) einer 1,7 molaren *tert*-Butyllithiumlösung in Pentan eingespritzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur fällt das Lithiumsalz aus. Zur Vervollständigung der Fällung wird nochmals auf - 78 °C abgekühlt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum werden 64 % (1,93 g; 7,6 mmol) Produkt erhalten. Elementaranalyse (berechnet für C₆H₁₉N₄SiLi, M = 182,279 g/mol) C: 39,60 (39,53) H: 10,53 (10,51) N: 31,27 (30,74) %. ¹H-NMR (400,25 MHz D₈-THF) δ (ppm): - 2,18 (s,b, 1H, Si-NH; J{²⁹Si-¹H}~48 Hz); 2,50 (s, 18H, N-CH₃). ¹³C-NMR (100,65 MHz, D₈-THF) δ (ppm): 39,14 (s,b).

5.2.6. Syntheseansatz zum N,N-Dimethyl-1,N'-di(p-tolyl)-4,5-bis(p-tolylimino)-4,5-dihydro-1H-imidazol-2-carboxamidin **6** * [123,126]



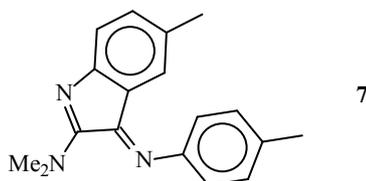
Zu 12,69 g (14,75 mmol) **5** in 20 ml THF wird bei - 78 °C die äquimolare Menge von N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalimidoylchlorid **2** in 20 ml THF zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird nach 12 Stunden das Lösungsmittel durch Kälteedestillation entfernt und der Rückstand in 70 ml n-Pentan aufgenommen. Nach Filtration und Abdestillieren des Solvens wird der rotbraune Rückstand in Essigsäureethylester gelöst. Säulenchromatographie auf Kieselgel 60 (0.063 - 0.2 mm) mit Essigester/Hexan liefert aus dem Eluat des ersten rötlichen Bandes rote Kristalle in ca. 5% Ausbeute.

Smp.: 175 - 176 °C. Elementaranalyse (berechnet für C₃₄H₃₄N₆*1/2 C₆H₁₄*1/2 CH₃COOC₂H₅, M = 613,809 g/mol) C: 76,08 (76,31) H: 7,28 (7,39) N: 13,27 (13,69) %. MS (DCI mit H₂O)

5. Experimenteller Teil

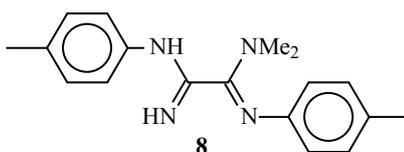
m/z: 527 (M+H, 100 %); 511 (M-CH₃, 23%). ¹H-NMR (D₈-THF): δ = 2,23; 2,28; 2,31; 2,35 (4mal s, 12 H, tolyl-CH₃); 3,07 (s,b, 6 H, N(CH₃)₂); 6,47; 7,36 (dd, 4 H, tolyl-H, J=363,6 Hz); 6,79; 6,99 (dd, 4 H, tolyl-H, J=91,15 Hz); 6,90; 7,10 (dd, 8 H {AX-System}, tolyl-H, J=82,88 Hz). ¹³C-NMR (D₈-THF): δ = 20,77; 20,97; 21,07; 21,15 (tolyl-CH₃); 30,24 ppm (N-CH₃); 121,81; 122,76; 127,29; 127,56; 128,99; 129,33; 129,52; 129,59; 132,02; 132,07; 133,94; 137,37; 138,66; 145,39; 145,67; 147,01 (tolyl-C, arom.); 149,02; 149,13; 149,89 (Imidazol-C); 164,85 (Amidin-C). UV-Vis (Ethanol) λ[nm]: 230 (n←π* Übergang); 278 (Schulter, n←π*-Übergang); 395 (π←π*-Übergang).

5.2.6.1. **2(N,N-Dimethylamino)-5-methyl-3-(p-tolylimino)-3H-indol** **7** * [126]



Aus dem Syntheseansatz **5.2.6.** lassen sich noch weitere Substanzen eluieren und bestimmen. So wird **7** aus der letzten rotbraunen Bande mit Essigester/Hexan (8:1) als mobiler Phase in ca. 4 % Ausbeute gewonnen. Aus dem Eluenten kristallisiert **7** in tiefvioletten Kristallen. Elementaranalyse (berechnet für C₁₈H₁₉N₃*1/3 CH₃COOCH₂CH₃, M = 306,73 g/mol) C: 76,00 (75,70) H: 7,12 (7,12) N: 13,71 (13,70) %. MS (DCI mit H₂O) m/z: 278 (M+H, 100%); 262 (M-CH₃, 4%). ¹H-NMR (D₈-THF) : δ = 1,91 (s, 3H, CH₃-tolyl); 2,38 (s, 3H, CH₃-tolyl); 3,37 (s,b, 6H, CH₃-N); 6,16 (s, 1H, tolyl-H, ABX-System,); 6,88 (m, 2H, tolyl-H, ABX-System,); 6,74, 7,19 (dd, 4H, tolyl-H; AA'XX'-System).

5.2.6.2. **N,N-Dimethylamino-N'-tolylamino-N''-tolylimino-oxalamidin 8** * [126]

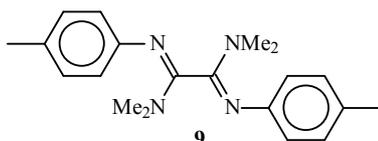


Als weitere Substanz lässt sich **8** mit Essigester/Hexan (1:2) kurz nach **7** eluieren. Es kristallisiert aus n-Hexan in farblosen Quadern aus.

5. Experimenteller Teil

MS (DCI mit H₂O) m/z: 295 (M-H⁺, 100 %); 161 (M-(tol-N=C-NH₂)=M-134; Bruch der zentralen C-C-Bindung); {591 (2M-H⁺, 7 %); 456 (2M-134, 15 %)}, ¹H-NMR (D₈-THF) : δ = 2,15 (s, 3H, CH₃-phenyl); 2,22 (s, 3H, CH₃-phenyl); 3,00 (s, 6H, N-(CH₃)₂); 6,73; 6,78; 6,85; 6,90 (4x m; 4H, tolyl-H; AA'XX'-System); 6,96; 7,00; 7,24; 7,28 (4x m, tolyl-H; AA'XX'-System).

5.2.6.3. Bis-1,2-(N,N-dimethylamino)-bis-1,2-(N-tolylimino)-oxalamidin **9** * [126]



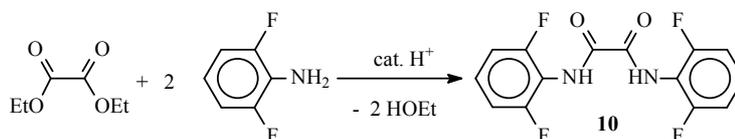
Das bisher unbekannte Dimethylaminoderivat dieses symmetrischen Oxalamidins kann aus einer Bande, die kurz nach dem unumgesetzten Imidoylchlorid [Hexan/Essigester 4:1] läuft in wenigen Milligramm eluiert werden. Röntgenographisch untersuchbare Kristalle werden aus n-Heptan gewonnen.

Elementaranalyse (berechnet für C₂₀H₂₆N₄, M = 322,45 g/mol) C: 74,34 (74,49) H: 8,16 (8,13) N: 17,51 (17,38) %. ¹H-NMR (D₈-THF) δ [ppm] : 2,22 (s, 6 H, CH₃-phenyl); 2,83 (d, 12 H, J=18,5 Hz; N-CH₃); 6,63; {6,59}; 6,87; {6,91} (2*2 m, 2* je 4 H, AA'XX'-Spinsystem, J=48,1 Hz, tolyl-H arom.) MS (DCI mit Wasser) m/z [mmu] : 322 (M⁺); 161 ((M/2)⁺); {646} ((2M+2H)⁺); {483} ((M+M/2)⁺) M/2 entspricht Produkt nach Spaltung der zentralen C-C-Bindung. X-Ray: ausgewählte Bindungslängen [Å] : N1-C1 1,282(4); N3-C1 1,364(3); N2-C2 1,286(4); N4-C2 1,361(4); C1-C2 1,530(4); N1-C3 1,427(3); N2-C10 1,412(4); N3-C17 1,444(4); N3-C18 1,465(4); N4-C19 1,449(5); N4-C20 1,465(4)

Die im folgenden Text beschriebenen Verbindungen **10-18** wurden in Zusammenarbeit mit R. Fischer hergestellt [166]. Die Synthesen bauen dabei auf die Erfahrungen auf, die bei der Herstellung der Verbindungen **6-9** gewonnen wurden.

5.2.7. Umsetzungen zum Liganden **14**

5.2.7.1. o,o',o'-Tetrafluor-diphenyloxamid **10**

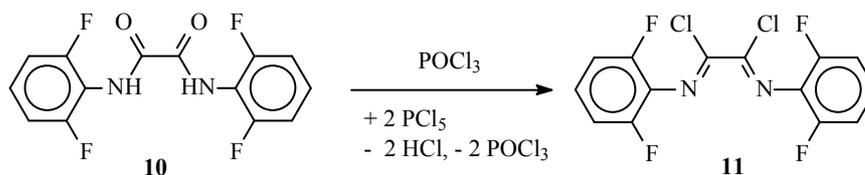


5. Experimenteller Teil

In einem Zweihalskolben mit aufgesetzter Destillationsapparatur wird eine Mischung von 67,2 g (0,52 mol) *o,o'*-Difluoranilin und 37,7 g (0,255 mol) Oxalsäurediethylester und einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure im Ölbad langsam unter Rühren mit einem Magnetrührer bis zu einer maximalen Badtemperatur von 180 °C erwärmt. Dabei wird der entstehende Alkohol (22,4 g, 99 % d.Th.) abdestilliert. Am Ende der Reaktion kommt es zur Verfestigung der Schmelze. Nach dem Abkühlen wird mit einer Mischung aus eiskaltem Wasser und Methanol aufgenommen und mit starkem Vakuum schnell abgesaugt. Nach dem Waschen mit eiskaltem Methanol wird im Trockenschrank bei 125 °C getrocknet.

Ausbeute: 69,2 g (86,9 % d.Th.) weiße Kristalle, Smp.: subl. Elementaranalyse (berechnet für $C_{14}H_8F_4N_2O_2$, $M = 312,2$ g/mol) C: 54,13 (53,86) H: 2,39 (2,58) N: 9,11 (8,97) %. 1H -NMR (200,1 MHz, d_4 -Methanol): 7,01 - 7,13 (4H, m, m-CH); 7,30 - 7,45 (2H, m, p-CH); NH durch H-D-Austausch nicht sichtbar. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50,3 MHz, d_4 -Methanol): 112,6 - 113,1 (m, m-CH); 114,4 (t, $^2J(^{13}C-^{19}F) = 16,8$ Hz, i-C); 130,2 (t, $^3J(^{13}C-^{19}F) = 9,9$ Hz, p-CH); 159,8 (dd, $^1J(^{13}C-^{19}F) = 251,0$ Hz, $^3J(^{13}C-^{19}F) = 4,6$ Hz, o-CH); 160,0 (s, O=C-N). $^{19}F\{^1H\}$ -NMR (188,3 MHz, d_4 -Methanol): - 119,8 (s). ^{19}F -NMR (188,3 MHz, d_4 -Methanol): - 119,8 (t, $^3J(^1H-^{19}F) = 6,7$ Hz)

5.2.7.2. Darstellung von *o,o,o',o'*-Tetrafluor-diphenyl-oxalylimidoylchlorid **11** *



In einem Einhalskolben mit aufgesetzten Rückflusskühler werden 23,0 g (73,7 mmol) *o,o,o',o'*-Tetrafluor-diphenyloxalamid und 32,0 g (153,7 mmol) PCl₅ in ca. 200 ml frisch destilliertem Phosphoroxychlorid suspendiert und 1 h unter Ausschluss von Feuchtigkeit am Rückfluss gekocht. Dabei gehen die Reaktionspartner unter Bildung von Chlorwasserstoff in Lösung. Die Lösung färbt sich dabei gelb. Anschließend wird das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Um eine thermische Zersetzung des Produkts zu vermeiden, werden die letzten Reste an POCl₃ an einer Membranpumpe entfernt. Beim Abkühlen der Schmelze kristallisiert der Rückstand als gelbe Masse.

Ausbeute: 24,3 g (94 % d.Th.) Rohprodukt.

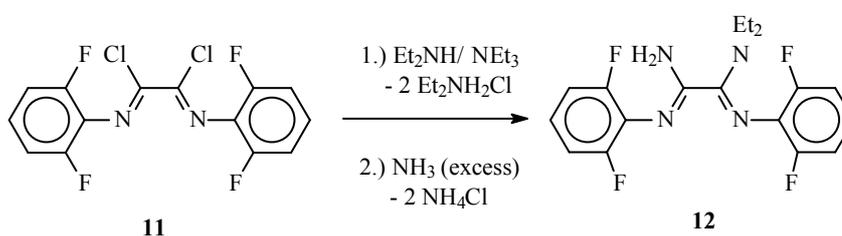
Einkristalle erhält man durch Umkristallisieren aus einer Mischung von Benzol und Ether.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{14}H_6Cl_2F_4N_2$, $M = 349,1$ g/mol) C: 48,15 (48,16) H: 1,83 (1,73) N: 8,13 (8,02) %. Smp.: 132 - 134 °C. 1H -NMR (200,1 MHz, CDCl₃): 7,04 (4H, dd, $^3J =$

5. Experimenteller Teil

8,4 Hz, $^3J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 8,2$ Hz, m-CH); 7,23 (2H, tt, $^3J = 8,4$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 6,2$ Hz, p-CH). $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (200,1 MHz, CDCl_3): 7,10 (4H, d $^3J = 8,4$ Hz, m-CH); 7,29 (2H, dd, $^3J = 8,4$ Hz, p-CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50,3 MHz, CDCl_3): 111,9 (m, m-CH); 123,7 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 31,6$ Hz, i-C); 127,2 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 18,8$ Hz, p-C); 144,0 (s, C1CN); 152,2 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 251,3$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 5,8$ Hz, o-CF). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188,3 MHz, CDCl_3): - 120,3 (s). ^{19}F -NMR (188,3 MHz, CDCl_3): - 120,3 (t, $^3J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 13,2$ Hz).

5.2.7.3. N,N-Diethylamino-N',N''-di(o,o'-difluorphenylimino)oxalamidin 12



27,4 g (78,6 mmol) *o,o,o',o'*-Tetrafluor-diphenyloxalyimidoylchlorid wird in 100 ml THF gelöst und in einen ausgeheizten 250 ml-Edelstahlautoklaven gegeben. Dazu werden 10,1 g (0,1 mol) Triethylamin und 6,0 g (82,0 mmol) Diethylamin gegeben, und der Autoklav wird verschlossen. Es fällt eine weiße Substanz aus. Die dickflüssige Suspension wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Autoklav wird nun auf - 30 °C gekühlt, und es werden 7 bar Ammoniak (17,0 g = 1,0 mol) aufgespresst. Anschließend wird der Autoklav unter Rühren mit einem Magnetrührer auf 70 °C erwärmt. Dabei baut sich ein Druck von 19 bar auf. Nach 2 d Reaktionszeit wird der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und der überschüssige Ammoniak vorsichtig abgelassen (11,5 g NH_3 , 0,68 mol). Aus der Reaktionslösung wird Ammoniumchlorid auf einer G4-Fritte abgetrennt. Das rotbraune Filtrat wird bis zur Trockne eingengt, wobei 30,5 g eines rotbraunen Öls entstehen. Anschließend wird 1,4 g Kieselgel zugegeben und mit n-Heptan und THF aufgenommen. Nun wird erneut filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt (29,5 g eines rotbraunen kristallisierenden Rückstands).

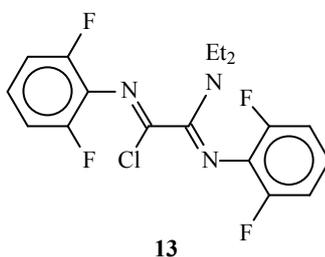
Der Rückstand wird in mehreren Portionen durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel: 1. n-Heptan, 2. n-Heptan/Essigester) gereinigt und aus einer Mischung von Ether/n-Heptan umkristallisiert. Ausbeute: 16,2 g (56 % d.Th. bez. auf eingesetztes Imidoylchlorid) farblose, hochbrechende Kristalle Smp.: 150 - 151 °C

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{F}_4\text{N}_4$, $M = 366,4$ g/mol) C: 59,29 (59,01) H: 4,93 (4,95) N: 15,68 (15,29) %. ^1H -NMR (200,1 MHz, CDCl_3): 1,30 (6H, t, $J = 7,1$ Hz, CH_3); 3,58 (4H, q, $J = 7,1$ Hz, CH_2); 4,69 (2H, s br, CH_3); 6,68 - 6,88 (6H, m, p-CH, m-CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50,3

5. Experimenteller Teil

MHz, CDCl₃): 12,2 (br, CH₃); 14,1 (br, CH₃); 41,4 (br, N-CH₂); 43,2 (br, N-CH₂); 111,2 - 111,9 (m, m-CH); 121,8 (t, ³J(¹³C-¹⁹F) = 9,7 Hz, p-CH); 123,7 (t, ³J(¹³C-¹⁹F) = 9,3 Hz, p-CH); 151,4 (N=C-N); 154,6 (dd, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 247,5 Hz, ³J(¹³C-¹⁹F) = 6,3 Hz, o-CF); 155,9 (dd, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 242,3 Hz, ³J(¹³C-¹⁹F) = 5,9 Hz, o-CF); 156,2 (N=C-N). ¹⁹F{¹H}-NMR (188,3 MHz, CDCl₃): - 122,3 (s); - 124,1 (br). ¹⁹F-NMR (188,3 MHz, CDCl₃): - 122,3 (t, ³J(¹H-¹⁹F) = 6,1 Hz); - 124,1 (br). IR (Nujol): 3479 cm⁻¹ (ν_{N-H}); 3382 cm⁻¹ (ν_{N-H}); 1649 cm⁻¹ (ν_{C=N}); 1601 cm⁻¹ (ν_{Aromat})

5.2.7.4. N,N-Diethylamino-N',N''-di(o,o'-difluorphenylimino)oxalimidoyl-chlorid **13**

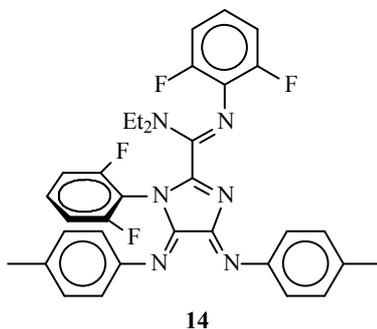


Als weiteres **unpolares Produkt** konnte N,N-Diethylamino-N',N''-di(o,o'-difluorphenylimino)oxalimidoyl-chlorid aus Methanol/Heptan kristallisiert werden. Es handelt sich dabei um ein Intermediat, das nicht mit Ammoniak abreagiert hat und stellt als schwer kristallisierendes Zwischenprodukt einen Teilbeweis für die Gültigkeit des *Schemas 18* dar.

Ausbeute: 1,9 g (6,3 % d.Th.) weiße Kristalle. Smp.: 80 - 82 °C. Elementaranalyse (berechnet für C₁₈H₁₆ClF₄N₃, M = 385,8 g/mol). C: 55,95 (56,04) H: 4,31 (4,18) N: 10,80 (10,89). MS (EI): m/e 385 (50 %, M⁺); 370 (80 %, M⁺-CH₃); 211 (100 %, C₆H₃F₂NCNEt₂⁺); 174 (60 %, C₆H₃F₂NCCl⁺); 139 (45 %, C₆H₃F₂NC⁺). IR (Nujol): 1684 (ν_{(Cl)C=N}); 1614 cm⁻¹ (ν_{(N)C=N}). ¹H-NMR (200,1 MHz, CDCl₃): 131 (6H, t, J = 7,0 Hz, CH₃); 3,56 (4H, br, CH₂); 6,87 - 6,74 (5H, m, CH); 6,93 - 7,01 (1H, m, CH). ¹³C{¹H}-NMR (50,3 MHz, CDCl₃): 13 (br, CH₃); 43 (br, CH₂); 110,8 - 111,8 (m, m-CH); 122,4 (t, ³J(¹³C-¹⁹F) = 9,5 Hz, p-CH); 123,0 (t, ³J(¹³C-¹⁹F) = 16,7 Hz, i-C); 126,3 (t, ³J(¹³C-¹⁹F) = 9,5 Hz, p-CH); 126,4 (t, ³J(¹³C-¹⁹F) = 16,7 Hz, i-C); 142,6 (N=C-Cl); 152,5 (dd, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 250,3 Hz, ³J(¹³C-¹⁹F) = 5,3 Hz, o-CH); 153,5 (N=C-N); 155,6 (dd, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 244,7 Hz, ³J(¹³C-¹⁹F) = 5,3 Hz, o-CH). ¹⁹F-NMR (188,3 MHz, CDCl₃): - 122,1 (s); - 123,0 (s)

5. Experimenteller Teil

5.2.7.5. **N,N-Diethyl-1,N'-di(2,6-difluorphenyl)-4,5-bis(p-tolylimino)-4,5-dihydro-1H-imidazol-2-carboxamidin 14**



Eine Lösung von 1,47 g (4,00 mmol) N,N-Diethylamino-N',N''-di(o,o'-difluorphenylimino)oxalamidin **12**, 1,23 g (4,0 mmol) N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalimidoylchlorid **2**, und 0,9 g (8,9 mmol) Triethylamin werden in 90 ml Toluol gelöst und unter Rühren auf 95 °C erwärmt. Nun werden 0,66 g (9,0 mmol) N-Methylimidazol zugegeben. Die Lösung verfärbt sich von gelb nach rot, wobei ein hellgelber Niederschlag entsteht. Nach ca. 3 h ist im DC (Kieselgelplatte, Laufmittel: Heptan / Essigester 3 : 1) der Reaktionslösung kein Bisimidoylchlorid mehr detektierbar. Nun werden in Intervallen von drei Stunden noch weitere 4 Portionen von jeweils 1,23 g (1,17 mmol) Di-p-tolylloxalimidoylchlorid, 0,9 g (8,9 mmol) Triethylamin und 0,66 g (8,0 mmol) N-Methylimidazol zugegeben. Die Reaktionslösung wird filtriert und der Filtrückstand (8,4 g Rohprodukt) mit Toluol gewaschen. Das dunkelrot gefärbte Filtrat wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand (3,4 g) auf einer Kieselgelsäule (Laufmittel: 1. Heptan, 2. Heptan/Essigester 25 : 1) getrennt. Dabei konnten 0,1 g des eingesetzten Amidins unumgesetzt zurück gewonnen werden. Einkristalle des Zielprodukts erhält man durch Umkristallisation des bei der Säulenchromatographie gewonnenen roten Produkts aus Diethylether.

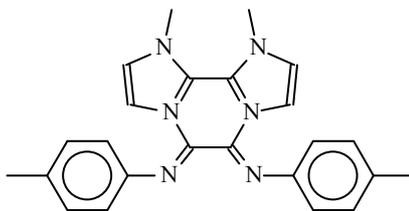
Ausbeute: 1,36 g (50,6 % bez. auf eingesetztes Amidin) rote Kristalle Smp.: 161 - 163 °C (unkorr.). Elementaranalyse (berechnet für C₃₈H₄₀F₄N₆O, M = 672,7 g/mol) C: 68,33 (67,84) H: 6,07 (5,99) N: 12,77 (12,49) %. MS (EI): 598 (M⁺); 583 (80 %, M⁺-CH₃); 387 (100 %, M⁺-F₂Ph-NC-NEt₂); 270 (40 %, 387⁺-p-Tol-NC); 211 (28 %, F₂Ph-NC-NEt₂); 155 (85 %, F₂Ph-NC-NH₂); 117 (20 %, p-Tol-NC); 91 (60 %, p-Tol); 29 (10 %, Et). IR (Nujol): 1613 cm⁻¹ (ν_{C=N}); 1600 cm⁻¹, 1524 cm⁻¹, 1504 cm⁻¹. ¹H-NMR (200,1 MHz, d₈-Toluol, -20 °C): 1,00 (3H, t, J = 7,0 Hz, CH₃); 1,15 (3H, t, J = 7,0 Hz, CH₃); 2,04 (3H, s, p-CH₃); 2,09 (3H, s, p-CH₃); 2,87 (2H, m, CH₂); 3,37 (1H, m, CH₂); 3,76 (1H, m, CH₂); 6,43 - 7,17 (12H, m, CH); 7,77 (2H, AB-System/2). Die Koaleszenztemperatur liegt bei 27 °C.

¹H-NMR (200,1 MHz, d₈-Toluol, 80 °C): 1,07 (6H, t, J = 7,0 Hz, CH₃); 2,06 (3H, s, p-CH₃); 2,09 (3H, s, p-CH₃); 3,27 (4H, q, J = 7,0 Hz, CH₂); 6,41 - 7,07 (12H, m, CH); 7,70 (2H, AB-System/2). ¹³C-NMR (100,6 MHz, d⁸-1,4-Dioxan, 80 °C): 12,7 (CH₃); 20,7 (p-CH₃); 21,0 (p-

5. Experimenteller Teil

CH₃); 43,5 (CH₂); 111,5 - 111,8 (m, *m*-CH); 112,4 (d, ²J(¹³C-¹⁹F) = 20,4 Hz, *m*-CH); 120,9 (C); 121,7 (CH); 122,6 (t, ⁴J(¹³C-¹⁹F) = 9,6 Hz, *p*-CH); 126,0 (t, ²J(¹³C-¹⁹F) = 15,4 Hz, *i*-C); 127,1 (CH); 129,0 (CH); 129,6 (CH); 129,9 (C); 131,1 (t, ⁴J(¹³C-¹⁹F) = 9,8 Hz, *p*-CH); 134,4 (C); 137,8 (C); 144,8 (C); 145,0 (C); 149,8 (C); 155,9 (dd, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 245,6 Hz, ³J(¹³C-¹⁹F) = 5,6 Hz, *o*-CH); 159,3 (d, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 150,6 Hz, *o*-CH); 163,0 (23 von 24 Signalen wurden gefunden, 1 x *i*-C (t) ist verdeckt). ¹⁹F{¹H}-NMR (188,3 MHz, d₈-Toluol, - 50 °C): - 112,4 (1F, s); - 122,0 (1F, s); - 123,1 (2F, s). Die Koaleszenztemperatur liegt bei 60 °C. ¹⁹F-NMR (188,3 MHz, d₈-Toluol, 90 °C): - 116,7 (br); - 122,4 (s).

5.2.7.6. **1,10-Dimethyl-5,6-bis(*p*-tolylimino)-1,5,6,10-tetrahydro-diimidazo-[1,2-*a*;2',1'-*c*]-pyrazin 15**



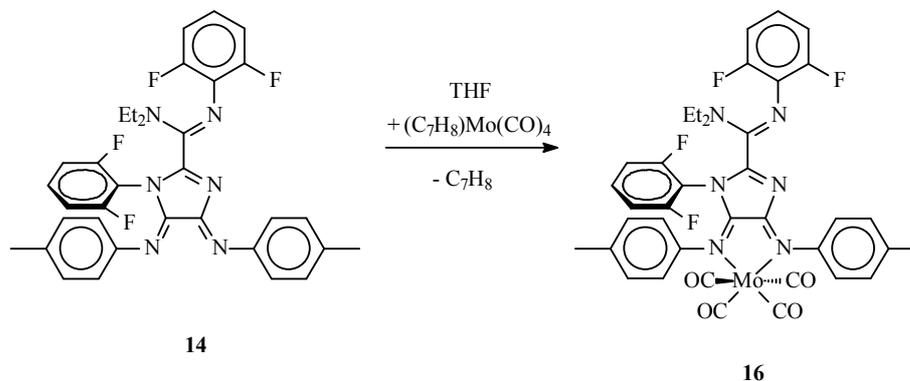
Der gelbe Filtrerrückstand (8,4 g) der Reaktionslösung wird aus Methanol umkristallisiert und ergibt das Dihydrochlorid des C-C-Bindungsknüpfungsprodukt der freien Base.

gelbe Kristalle Smp. 272 - 275 °C. Elementaranalyse (berechnet für C₂₄H₂₆Cl₂N₆, M = 469,4 g/mol) C: 60,78 (61,41) H: 5,85 (5,58) N: 17,82 (17,90) %. ¹H-NMR (200,1 MHz, D₂O): 2,11 (6H, s, *p*-CH₃); 4,57 (6H, s, N-CH₃); 6,37 - 6,92 (8H, AB-System); 8,19 (2H, d, J = 2,0 Hz, HC=); 8,32 (2H, d, J = 2,0 Hz, HC=). ¹³C{¹H}-NMR (50,3 MHz, D₂O): 20,0 (*p*-CH₃); 41,6 (N-CH₃); 119,9 (CH); 117,3 (CH); 122,8 (C); 126,0 (C); 130,2 (CH); 131,1 (CH); 132,8 (C); 138,3 (C). IR (Nujol): 3187 cm⁻¹ (ν_{N-H}); 3158 cm⁻¹ (ν_{N-H}); 3122 cm⁻¹ (ν_{N-H}); 3085 cm⁻¹ (ν_{N-H}); 1695 cm⁻¹, 1579 cm⁻¹ (ν_{C-N}); 1512 cm⁻¹ (ν_{C-N}).

5. Experimenteller Teil

5.3. Synthesen der Metallkomplexe mit dem Liganden **14**

5.3.1. Darstellung eines Komplexes des Typs LMo(CO)_4 **16**



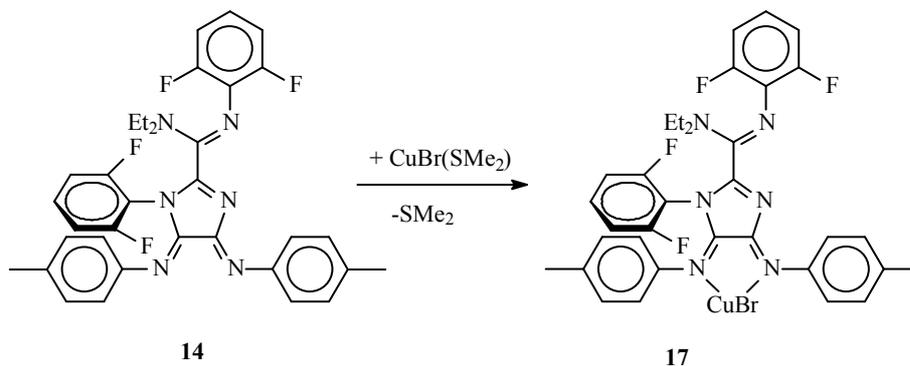
0,24 g (0,4 mmol) **14** und 0,12 g (0,4 mmol) (Norbornadien)Mo(CO)₄ werden unter Rühren in 20 ml THF gelöst. Dabei verfärbt sich die Lösung von rot über braun nach dunkelgrün. Nach 1 h weiteren Rührens bei Raumtemperatur, werden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 40 ml Ether aufgenommen. Es scheiden sich im reflektierenden Licht dunkelrot erscheinende Kristalle und eine amorphe Substanz aus. Nun wird bei ca. 40 °C langsam THF (etwa 3 ml) zugegeben, bis sich die Kristalle gerade wieder lösen. Die amorphe Verunreinigung trennt man auf einer G4-Fritte ab. Das Filtrat wird bei -20 °C zur Kristallisation gestellt.

Ausbeute: 0,09 g (27 % d.Th.) bronzefarben schimmernde, schwarze Kristalle

¹H-NMR (200,1 MHz, d₈-Toluol, -60 °C): 1,00 (3H, t, J = 7,0 Hz, CH₃); 1,15 (3H, t, J = 7,0 Hz, CH₃); 2,04 (3H, s, *p*-CH₃); 2,09 (3H, s, *p*-CH₃); 2,87 (2H, m, CH₂); 3,37 (1H, m, CH₂); 3,76 (1H, m, CH₂); 6,43 - 7,17 (12H, m, CH); 7,77 (2H, AB-System/2). Die Koaleszenztemperatur liegt bei 5 °C. ¹H-NMR (200,1 MHz, d₈-THF, 60 °C): 1,07 (6H, t, J = 7,0 Hz, CH₃); 2,06 (3H, s, *p*-CH₃); 2,09 (3H, s, *p*-CH₃); 3,27 (4H, q, J = 7,0 Hz, CH₂); 6,41 - 7,07 (12H, m, CH); 7,70 (2H, AB-System/2). ¹H-NMR (400,2 MHz, d₈-THF, 60 °C): 1,15 (6H, t, J = 6,8 Hz, CH₃); 2,12 (3H, s, *p*-CH₃); 2,42 (3H, s, *p*-CH₃); 3,45 (4H, q, J = 6,8 Hz, CH₂); 6,50 - 6,86 (9H, m, CH); 7,17 (1H, qi, J = 7,4 Hz, *p*-CH); 7,29 (2H, AB-System/2); 7,69 (2H, AB-System/2). ¹³C-NMR (100,6 MHz, d₈-THF, 60 °C): 13,0 (CH₃); 20,6 (*p*-CH₃); 21,1 (*p*-CH₃); 43,6 (CH₂); 201,9 (CO). ¹⁹F{¹H}-NMR (188,3 MHz, d₈-THF, -60 °C): -117,4 (1F, s); -123,0 (1F, s); -123,1 (2F, s). Die Koaleszenztemperatur liegt bei 40 °C. ¹⁹F-NMR (188,3 MHz, d₈-THF, 60 °C): -119,4 (br); -124,9 (s). IR (Nujol): 2014 cm⁻¹ ν(CO); 1940 cm⁻¹ ν(CO); 1913 cm⁻¹ ν(CO); 1879 cm⁻¹ ν(CO); 1824 cm⁻¹ ν(CO);

5. Experimenteller Teil

5.3.2. Darstellung eines Komplexes des Typs $[\text{LCuBr}]_2 (\text{THF})_2 (\text{OEt}_2)_2$ **17**



0,34 g (0,5 mMol) **14** werden unter Rühren in 20 ml THF gelöst und 0,21 g CuBr(SMe₂) (1,02 g) fest zugegeben. Ein Teil des Cu(I)-Komplexes löst sich dabei innerhalb einer Stunde unter Verfärbung der Lösung von rot über braun nach intensiv dunkelgrün auf. Die unlöslichen Bestandteile der Reaktionslösung werden auf einer G4-Glasfritte abgetrennt und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird aus Ether, dem soviel THF zugesetzt wird, dass eine klare Lösung entsteht, umkristallisiert. Die Verbindung verliert im Vakuum sehr leicht die nicht koordinierten Lösungsmittel Ether und THF.

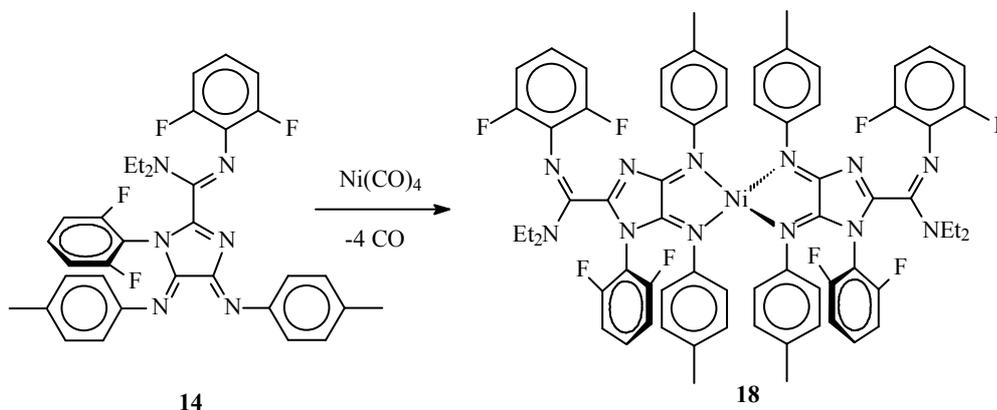
Die Verbindung zeigt in THF-Lösung thermochromes Verhalten. Die siedende THF-Lösung ist schwarzbraun gefärbt und bei 0 °C ist sie dunkelgrün. Lösungen in DMSO sind bereits bei Raumtemperatur schwarzbraun.

Ausbeute: 0,20 g (54 % d.Th.) schwarze Kristalle

Elementaranalyse (berechnet für C₃₄H₃₀BrCuF₄N₆ M = 742,1): C: 55,07 (55,03); H: 5,15 (4,08); N: 11,18 (11,33) %. ¹H-NMR (400,2 MHz, d₆-DMSO): 1,19 (6H, br, CH₃); 2,07 (3H, s, *p*-CH₃); 2,38 (3H, s, *p*-CH₃); 3,76 (4H, v br, CH₂); 6,71 - 7,55 (12H, m, CH); 7,77 (2H, br). ¹³C-NMR (100,6 MHz, d₆-DMSO): 10,5 (br, CH₃); 13,8 (br, CH₃); 20,4 (*p*-CH₃); 20,9 (*p*-CH₃); 43,8 (br, CH₂); 111,5 - 111,8 (m, *m*-CH); 112,4 (d, ²J(¹³C-¹⁹F) = 20,4 Hz, *m*-CH); 120,9 (C); 121,7 (CH); 122,6 (t, ⁴J(¹³C-¹⁹F) = 9,6 Hz, *p*-CH); 126,0 (t, ²J(¹³C-¹⁹F) = 15,4 Hz, *i*-C); 127,1 (CH); 129,0 (CH); 129,6 (CH); 129,9 (C); 131,1 (t, ⁴J(¹³C-¹⁹F) = 9,8 Hz, *p*-CH); 135,5 (C); 139,1 (C); 139,8 (C); 141,4 (C); 148,6 (C); 153,1 (C); 154,7 (C); 155,6 (*o*-CH); 157,2 (*o*-CH); 164,1 (C) (25 von 26 Signalen wurden gefunden, 1 CH₂-Signal ist durch gehinderte Rotation der Ethylgruppen nicht aufgelöst). ¹⁹F{¹H}-NMR (188,3 MHz, d₆-DMSO): - 122,5 (2F, s); - 118,5 (1F, br); - 117,0 (1F, br). IR (Nujol): 1597 cm⁻¹ (ν_{C=N}); 1564 cm⁻¹, 1504 cm⁻¹.

5. Experimenteller Teil

5.3.3. Darstellung eines Komplexes des Typs [L₂Ni] 18



0,34 g (0,5 mmol) **14** und ein Überschuss Ni(CO)₄ (ca. 0,5 ml) werden unter Rühren in 10 ml THF gelöst. Dabei verfärbt sich die Lösung von rot über braun nach olivgrün. Nach 1 h bei Raumtemperatur verfärbt sich die Lösung tiefblau und es scheidet sich eine blauschwarze mikrokristalline Substanz aus. Diese wird auf einer G4-Glasfritte abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Einkristalle erhält man durch Diffusion von Nickeltetracarbonyl in eine Lösung von L in Toluol bei Raumtemperatur.

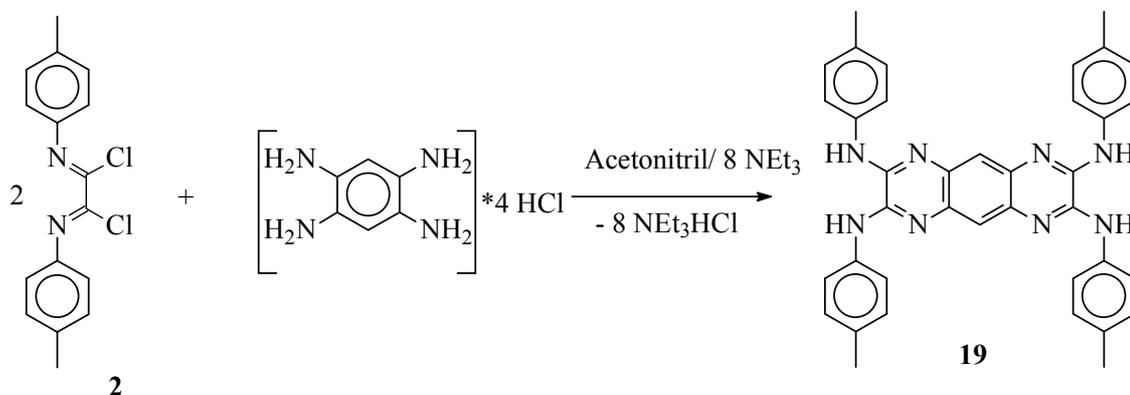
Elementaranalyse (berechnet für C₆₈H₆₀F₈N₁₂Ni; M = 1255,95): C: 64,05 (65,02); H: 5,04 (4,82); N: 12,63 (13,39) %. IR (Nujol): 1598 cm⁻¹ (ν_{C=N}); 1563 cm⁻¹, 1504 cm⁻¹

Auswertbare NMR-Spektren sind aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht erhältlich.

5. Experimenteller Teil

5.4. Synthesen zum Ligandtyp B

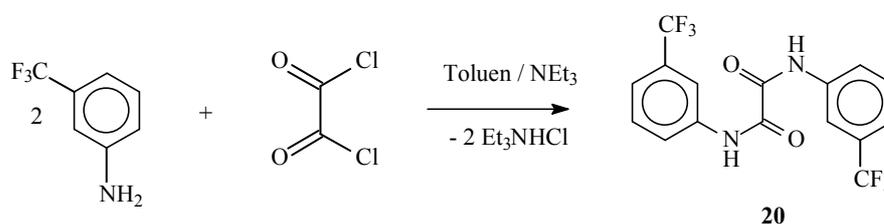
5.4.1. N,N',N'',N'''-Tetrakis(p-tolyl)-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-2,3,7,8-tetraamin **19** ^[92,129]



1,6 g (5,7 mmol) Tetraaminobenzoltetrahydrochlorid werden in 200 ml Acetonitril mit 4,6 g (45,5 mmol) Triethylamin versetzt. Zu dieser Mischung gibt man unter Rühren 3,5 g (11,5 mmol) N,N'-Bis-(p-tolyl)imidoylchlorid **2** und lässt die Reaktion 5 Stunden am Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan (150 ml) aufgenommen und mit Wasser mehrfach extrahiert.

MS (DCI in Wasser) (m/z): 603 ((M+H)⁺) ¹H-NMR (D₆-DMSO) δ (ppm): 2,32 (s, 12 H, CH₃-phenyl); 7,19; 7,23; 7,82; 7,87 (2*2 m, 16 H, verzerrtes AA'XX'-Spinsystem, J=118,6 Hz, tolyl-H arom.); 7,61 (s, 2H, zentraler Ring); 9,65 (s,b, 2H, N-H).

5.4.2. N,N'-Bis(3-trifluormethylphenyl)-oxamid **20** ^[94]



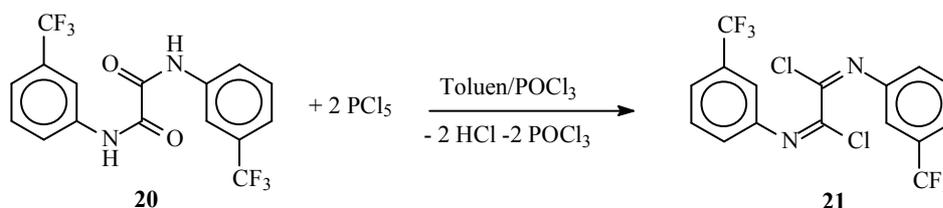
32,3 g (200 mmol) 3-Trifluormethylphenylamin und 20,2 g (200 mmol) Triethylamin werden in 200 ml Toluol vorgelegt. Unter Eiskühlung werden 12,7 g (100 mmol) Oxalylchlorid langsam zutropft. Nach Beendigung der Zugabe wird über 4 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit Wasser aufgeschlämmt und filtriert. Der weiße Feststoff wird noch einmal mit Wasser und dann dreimal

5. Experimenteller Teil

mit je 20 ml Diethylether gewaschen. Das weiße feinpulverige Reaktionsprodukt wird im Vakuum getrocknet.

25,15 g (67 mmol) Ausbeute 67 % Smp.: 151 - 154 °C (unkorr.). ¹H-NMR (D₆-DMSO) δ (ppm): 7,49 (d, 2H, J=7,7 Hz); 7,61 (t, 2H, J=7,9 Hz); 8,13 (d, 2H, J=8,1 Hz); 8,33 (s, 2H); {alle vier Signale reflektieren das Substitutionsmuster eines *meta*-disubstituierten benzenischen Systems} 11,21 (s, 2H, NH). ¹³C-NMR (D₆-DMSO) δ (ppm): 116,74 (d, 1 C; J=4,0 Hz, NC-CH-CCF₃); 121,0 (d, 1 C, J=3,4 Hz, F₃CC-CH-CH); 124,01 (q, 1 C, J=272,3 Hz, CF₃); 124,11 (s, 1C, NC-CH-CH); 129,50 (q, 1C, J=31,7 Hz, C-CF₃); 130,0 (s, 1C, HC-CH-CH); 138,42 (s, 1C, HC-CN -CH); 158,65 (s, 1C, HRN-CR=O)

5.4.3. **N,N'**-Bis(3-trifluormethylphenyl)-oxalimidoylchlorid **21** * [93,94]

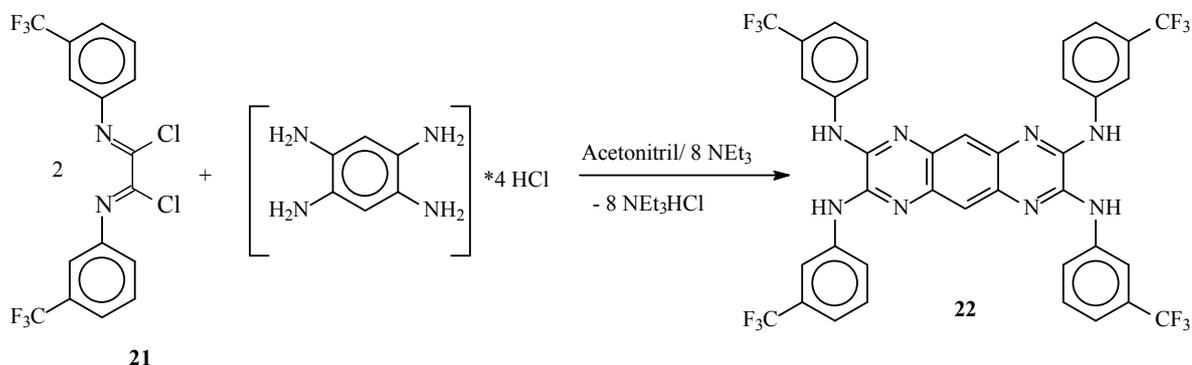


30,9 g (80,7 mmol) N,N'-Bis(3-trifluormethylphenyl)-oxamid **20** werden in 150 ml einer Mischung aus Phosphoroxychlorid und Toluol suspendiert und 33,6 g (161,4 mmol) Phosphorpentachlorid werden hinzugegeben. Die Mischung wird für 5 Stunden am Rückfluss unter Schutzgas erhitzt. Das Gemisch aus Lösungsmittel und Phosphoroxychlorid wird bei schwachem Vakuum abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird mit 50 ml n-Pentan aufgenommen und auf eine G4-Fritte überführt und viermal mit 20 ml kaltem (20 °C) n-Pentan gewaschen. Anschließend wird mit n-Pentan heiß extrahiert. In der Kälte (- 20 °C) kristallisiert das gelbe grobkristalline Produkt in guter Reinheit aus.

Ausbeute 20 g (48,5 mmol) 60 % der Theorie ¹H-NMR (D₈-THF) δ (ppm): 7,39 (d, 2H, J=7,9 Hz); 7,46 (s, 2H); 7,64 (d, 2H, J=7,9 Hz); 7,70 (t, 2H, J=7,9 Hz); {alle vier Signale reflektieren das Substitutionsmuster eines *meta*-disubstituierten benzenischen Systems und sind teilweise verzerrt (entartet)} ¹³C-NMR (D₈-THF) δ (ppm): 117,35 (q, 1 C; J=3,8 Hz, NC-CH-CCF₃); 123,35 (q, J=3,7 Hz, F₃CC-CH-CH); 123,89 (NC-CH-CH); 124,38 (q, J=272,3 Hz, CF₃); 130,42 (HC-CH-CH); 131,66 (q, J=32,4 Hz, C-CF₃); 138,42 (HC-CN -CH); 158,65 (RN=CR-Cl)

5. Experimenteller Teil

5.4.4. **N,N',N'',N'''-Tetrakis(3-trifluormethylphenyl)-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-2,3,7,8-tetraamin 22** ^[145]



12,7 g (30,9 mmol) des Bis-imidoylchlorids **21** werden in 200 ml Acetonitril gelöst und 4,4 g (15,4 mmol) des 1,2,4,5-Tetraaminobenzoltetrahydrochlorids sowie 12,5 g (123,7 mmol) Triethylamin werden hinzugegeben. Die Mischung wird über 8 h am Rückfluss erhitzt, und nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der braune zähflüssige Rückstand wird zweimal mit je 50 ml n-Heptan gewaschen, um nicht abreagiertes Bis-imidoylchlorid abzutrennen. Der zurückbleibende Feststoff wird in 100 ml Wasser aufgeschlämmt. Die Suspension wird zweimal mit je 100 ml Dichlormethan im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden noch zweimal mit je 80 ml Wasser gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der braune Rückstand in 200 ml Methanol gelöst und mit 10 ml Toluol sowie mit 80 ml Wasser versetzt. Der dabei ausfallende leuchtend gelbe amorphe Feststoff wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Ein Teil des Produktes wird in Methanol gelöst und mit wenig Triethylamin und mit Salzsäure versetzt, wobei nach längerem Stehen das kristalline Doppelsalz mit je zwei Molekülen Triethylammoniumchlorid in gelben Einkristallen entsteht. Außerdem kristallisiert **22** sehr gut in hellbraunen bis orangefarbenen Einkristallen aus einer gesättigten Lösung in DMSO als DMSO-Addukt aus.

Elementaranalyse (berechnet für C₃₈H₂₄N₈F₁₂O (M*H₂O)): C: 54,14, (54,55), H: 2,90 (2,89), N: 13,29 (13,40)%. MS (DCI mit Wasser) (m/z): 819 ((M+H)⁺), 799 ((M-F)⁺). ¹H-NMR (DMSO-D₆) δ (ppm): 7,38 (d, 4H, J=7,2 Hz); 7,61 (t, 4H, J=8,0 Hz); 7,64 (s, 2H); 8,26 (d, 4H, J=7,6 Hz); 8,32 (s, 4H); 9,33 (s, 4H, NH) ; ¹⁹F-NMR (DMSO-D₆) ¹H-entkoppelt δ (ppm): - 61,68 (s) ¹³C-NMR (DMSO-D₆) δ (ppm): 116,37 (NC-CH-CCF₃, exo-phenyl); 118,44 (F₃CC-CH-CH, exo-phenyl); 118,83 (CH zentraler Phenylring); 123,72 (NC-CH-CH, exo-phenyl); 124,36 (q; CF₃; J = 272,6 Hz); 129,18 (q, C-CF₃, J = 31,4 Hz); 129,51 (HC-CH-CH, exo-phenyl); 134,65 (HC-CN -CH, exo-phenyl); 140,79; 141,23;

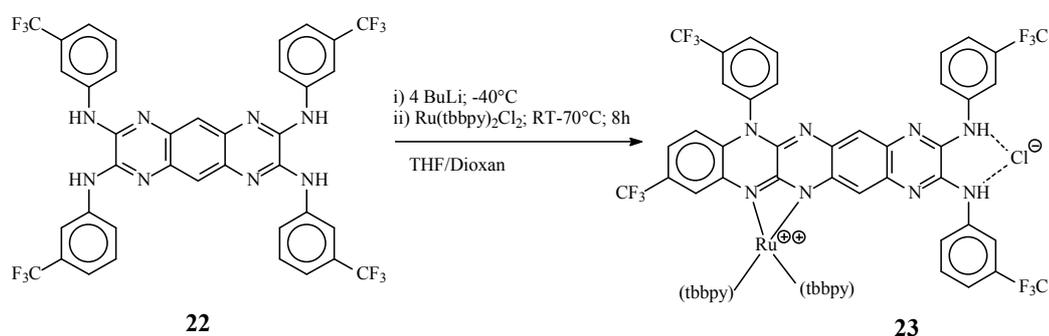
¹H-NMR D₈-THF δ (ppm) (600 MHz): 7,26 (s); 7,36 (m); 7,42 (s); 7,45 (d, J=8,5 Hz); 7,50 (t, ³J=7,9 Hz); 7,59 (m); 7,81 (s); 7,86 (d, J=7,3 Hz); 7,95 (s); 8,07 (s); 8,17 (s); 8,36 (d, J=8,6 Hz);

5. Experimenteller Teil

8,39 (d, J=8,6 Hz); 8,50 (s); 8,54 (s); 8,60 (d, J=9,8 Hz); 8,64 (s); 8,97 (s, NH); 9,40 (s, NH); 9,48 (s, NH); 9,52 (s, NH); 9,92 (s, NH); 10,02 (s, NH) ; ^{19}F -NMR (D_8 -THF) ^1H -entkoppelt δ (ppm): - 65,75₅ (s); - 65,74₄ (s); - 65,66₅ (s); - 65,67₄ (s).

5.5. Synthese von Komplexverbindungen mit **22**

5.5.1. Bis[(4,4'-di-*tert*-butyl)-2,2'-bipyridin]-[6,7- η^3 -(9-trifluormethyl)-12,N(2),N(3)-tris(3-trifluormethylphenyl)-6,12-dihydro-1,4,6,7,12,13-hexaazapentacen-2,3-diamin]-ruthenium(II)chlorid - Komplex **23** * [145]



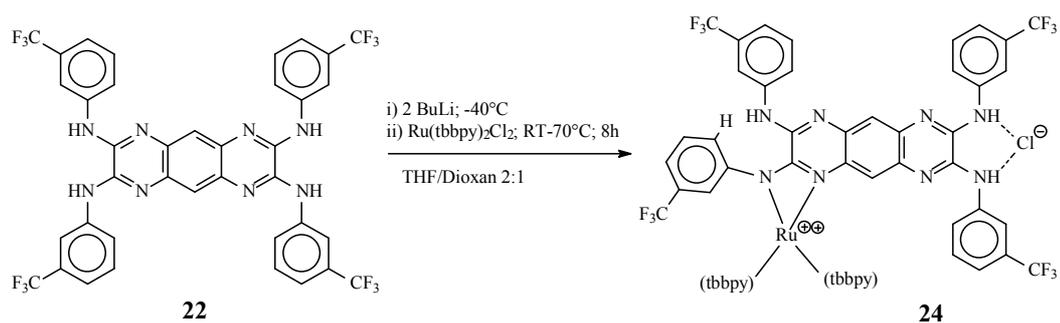
404 mg (494 μmol) von **22** werden unter Argon in einer Mischung aus THF und 1,4-Dioxan (1:2; 40 ml) gelöst und bei - 40 °C mit 1,42 ml (1,98 mmol) einer Butyllithiumlösung in *n*-Hexan (1,39 molar) versetzt und für 1 h gerührt. Die tiefrote Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 350 mg (494 μmol) Ru(tbbpy)₂Cl₂ werden hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird für 8 Stunden am Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel entfernt. Die dunkelbraune Substanz wird durch Säulenchromatographie auf Kieselgel 60 (40 - 63 μm) gereinigt. Elutionsmittel war hierbei eine Mischung aus Chloroform, Ethanol und Triethylamin (20:4:1).

23 kann auch auf anderem Wege hergestellt werden: 115,5 mg (141 μmol) **22** and 14,3 μg (282 μmol ; 19,6 μl) Triethylamin werden in einer Mischung aus Ethanol und Wasser (4:1) gelöst. Nach der Zugabe von 100 mg (141 μmol) Ru(tbbpy)₂Cl₂ wird für 8 Stunden am Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen das Lösungsmittel entfernt. Das getrocknete Rohprodukt wird dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen und säulenchromatographisch gereinigt. Trägermaterial ist Kieselgel 60 (40 - 63 μm) und eine Mischung aus Chloroform, Ethanol und Triethylamin (20:4:1) dient als mobile Phase. Um die Trennleistung des Systems zu erhöhen und dabei die Verweilzeiten zu verkürzen wird eine wassergekühlte Säule verwendet. **23** wird als die erste aubergine- farbene Bande eluiert und aus Dichlormethan/Benzen oder Methanol/Cyclohexan als Einkristall erhalten.

5. Experimenteller Teil

MS (Micro-ESI in Methanol) (m/z) 1455,2 mmu ($C_{74}H_{68}N_{12}F_{12}Ru + H^+$). 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ (ppm)= 1,22 (s, 9H,(CH₃)₃-); 1,34 (s, 9H,(CH₃)₃-); 1,38 (s, 9H, (CH₃)₃-); 1,44 (s, 9H,(CH₃)₃-); 6,15 (s, 1H); 6,23 (s, 1H); 6,42 (s, 1H); 6,91 & 7,00 (m, 2H); 7,17 - 7,32 (m, 6H); 7,50 (d, 2H, J=5,6 Hz); 6,61 (d, 2H, J=4,4 Hz); 7,80 (d, 2H, J=8,4 Hz); 7,90 - 7,98 (m, 4H); 8,09 (d, 2H, J=8,0 Hz); 8,28 & 8,25 & 8,22 (m, 3H); 8,44 (d, 2H, J=8,4 Hz); 8,48 (d, 2H, J=6Hz); 8,84 (s, 1H); 9,18 (d, 1H, J=6 Hz); 10,32 (s, 1H, NH); 10,52 (s, 1H, NH), ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): δ (ppm)= 30,22; 30,33; 30,47; 30,52 (jeweils (CH₃)₃C); 35,40 (doppelte Intensität = 2C); 35,52; 35,67 (jeweils (CH₃)₃C); 111,94; 117,64; 118,73; 119,05; 119,61; 120,07; 120,63; 123,65; 123,90; 124,56; 125,13; 129,02; 129,38; 129,79; 136,57; 140,05; 141,84; 141,96; 142,11; 150,82; 160,78; 160,92. (22 aromatische C-Signale gefunden, jedoch lässt sich keine Aussage über die Zuordnung treffen, da vier CF₃-Signale mit ^{13}C - ^{19}F -Kopplungen auftreten sollten, zusätzlich zu den vier *ipso*-C-Signalen die 3J -Kopplungen zu den ^{19}F -Atomen ausbilden sollten, wobei alle Kopplungen mehr oder minder im Rauschen verschwinden. Als Indikator können jedoch die CH₃-Signale der *tert*-Butylgruppen gelten). ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2) 1H -entkoppelt δ (ppm): - 63,58₁ (s); - 63,45₇ (s); - 63,07₃ (s); - 62,46₈ (s). UV/vis (Methanol) λ (nm): 292 (max. π - π^* -Übergang Ligand); 335 (Schulter n- π^* -Übergang Bipyridin); 434 (max. n- π^* -Übergang Ligand); 503 (Schulter 1MLCT -Übergang Komplex)

5.5.2. Bis[(4,4'-di-*tert*-butyl)-2,2'-bipyridin]-[N(1),N(2)- η^3 -N(2),N(3),N(7),N(8)-tetrakis(3-trifluormethylphenyl)-pyrazino[2,3-g]-chinoxalin-2,3,7,8-tetraamin]-ruthenium(II)chlorid - Komplex **24** * [145]



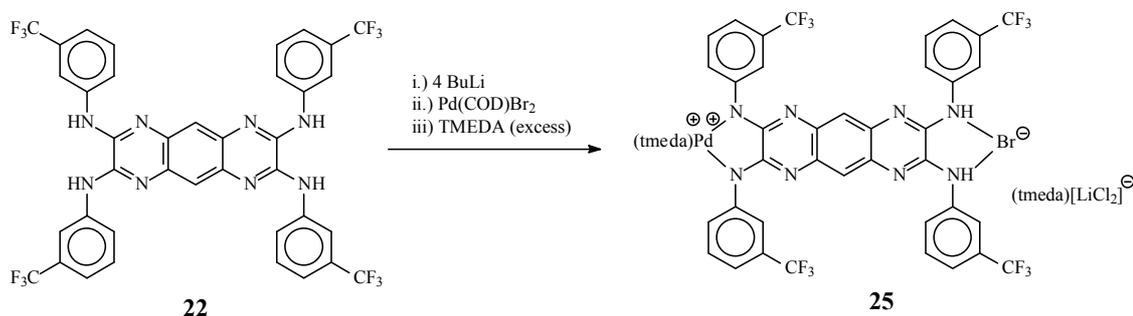
643 mg (786 μ mol) **22** werden unter Argon in einer Mischung aus 1,4-Dioxan und THF (1:2; 30 ml) gelöst, bei - 40 °C mit 1,15 ml (1,56 mmol) einer Butyllithiumlösung in n-Hexan (1,36 molar) versetzt und für eine Stunde gerührt. Die tiefrote Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und mit 650 mg (786 μ mol) Ru(tbbpy)₂Cl₂ versetzt. Die Lösung wird für 8 Stunden am Rückfluss erhitzt, und nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dunkelbraune Feststoff wird auf Kieselgel 60 (40 - 63 μ m) mit einem Lösungsmittelgemisch aus

5. Experimenteller Teil

Acetonitril, Dichlormethan und Wasser (80:20:3) chromatographiert. Die zweite auberginefarbene Bande enthält **24** und kann aus Dichlormethan/n-Heptan kristallisiert werden.

MS (Micro-ESI in Methanol) (m/z) 1455,4 mmu ($C_{74}H_{68}N_{12}F_{12}Ru + H^+$). 1H -NMR (CD_2Cl_2) δ (ppm): 1,22 (s, 9H, $(CH_3)_3$ -); 1,33 (s, 9H, $(CH_3)_3$ -); 1,38 (s, 9H, $(CH_3)_3$ -); 1,44 (s, 9H, $(CH_3)_3$ -); 6,17 (s, 1H), 6,24 (s,b, 1H, NH); 6,28 (s,b, 2H); 6,56 (s, 1H); 6,91 (m, 1H); 7,00 (m, 1H); 7,17 - 7,30 (m, 6H); 7,40 (m, 2H); 7,44 (d, 2H, $J=7,1$ Hz); 7,60 (dd, 1H, $J=1,8$ Hz, $J=6,0$ Hz); 7,76 (d, 1H, $J=8,4$ Hz); 7,79 (d, 1H, $J=9,2$ Hz); 7,91 (s, 2H); 7,96 (m, 2H); 8,03 (d, 1H, $J=8,8$ Hz); 8,09 (s, 1H); 8,22 (s, 1H); 8,27 (s, 1H); 8,48 (d, 1H, $J=6,0$ Hz); 8,65 (s, 1H); 9,16 (d, 1H, $J=5,2$ Hz, tbbpy: H_6''''); 9,66 (s,b, 1H, NH), 9,81 (s,b, 1H, NH). ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2) δ (ppm): 30,23; 30,36; 30,50; 30,55 (4x $(CH_3)_3$ -C); 35,48 (doppelte Intensität, 2C, 2x $(CH_3)_3$ -C); 35,58; 35,71 (2x $(CH_3)_3$ -C); 112,24; 116 (q, $J \approx 5$ Hz); 117,56 (q, $J \approx 4$ Hz); 117,80; 118,88; 119,10; 119,50; 119,65; 120,04; 120,59; 121,33; 122,73; 123,18; 123,55; 123,72; 123,98; 124,30; 124,32; 125,05; 125,19; 129,32; 129,34; 129,51; 129,80; 129,88; 130,16; 130,25 (2 Signale, schwach); 130,88; 131,20; 131,28; 131,52; 133,95; 135,54; 136,40; 136,43; 136,70; 138,95; 140,04; 141,60; 141,63; 142,15; 142,18; 148,38; 150,90; 152,61; 152,65; 153,19; 157,58; 158,06; 158,37; 159,16; 160,45; 160,88; 161,00 (62 von 74 Signalen gefunden, einige überlagert oder breit); ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2) 1H -entkoppelt δ (ppm): - 63,56₆ (s); - 63,45₁ (s); - 63,21₉ (s); - 62,54₇ (s). UV/vis in Methanol: 291 (max. π - π^* -Übergang Ligand); 437 (max. n - π^* -Übergang Ligand); 497 (Schulter 1MLCT -Übergang Komplex)

5.5.3. (N,N'-Tetramethylethylendiamino)-(N,N'-(N,N',N'',N'''-tetrakis(3-trifluormethylphenyl)pyrazino[2,3-g]chinoxalin-2,3,7,8-tetraamino))-palladium(II)-bromid-(tmeda)dichlorolithiat - Komplex **25** * [145]



300 mg (366 μ mol) **22** werden in 50 ml wasserfreiem THF gelöst und 0,91 ml (1,47 mmol) einer Butyllithiumlösung in n-Hexan (1,6 molar) werden bei - 78 °C mit einer Spritze unter rühren zugegeben. Nach 30 Minuten wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und unter

5. Experimenteller Teil

Rühren werden 274 mg (732 μmol) (COD) PdBr_2 , das vorher in 25 ml THF suspendiert wurde, sowie 1,1 ml (7,3 mmol) trockenen Tetramethylethyldiamins (tmeda) hinzugegeben. Die Mischung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel wird bis zur Trockne im Vakuum entfernt. Die dunkelbraune Substanz wird zweimal mit je 20 ml trockenem n-Hexan gewaschen um entstandenes COD zu entfernen. Der trockene Rückstand wird in wasserfreiem Dichlormethan gelöst und über Kieselgur filtriert, um die entstandenen Lithiumsalze zu entfernen. Das klare Filtrat wird mit wasserfreiem Benzen überschichtet woraufhin längliche schwarze Einkristalle erhalten werden, die mittels Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse untersucht werden können. Die Kristallstrukturanalyse lieferte ein Strukturmotiv.

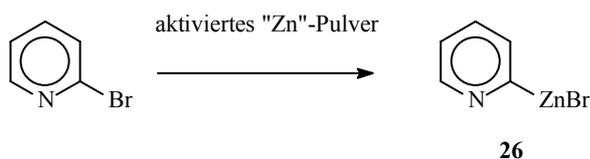
MS (Micro-ESI in CH_2Cl_2 oder 2-Propanol) (m/z): 1039 (M^+)

5.6. **Synthesen der Liganden vom Typ C, D und E**

5.6.1. **Aktives Zink * [151,162]**

1,2 g (174 mmol) blankes Lithium und 22,3 g Naphthalin (174 mmol) werden in einem 500 ml Zweihalskolben mit Hahnschliff und aufgesetztem Rückflusskühler, der mit einem T-Stück mit zwei Hähnen versehen ist, vorgelegt. 140 ml Dimethoxyethan werden hinzugegeben und die Mischung über Nacht (18 h) gerührt, wobei eine intensive Grünfärbung auftritt. Nachdem sich das Lithium vollständig umgesetzt hat, werden 60 ml einer Suspension von 11,8 g (87 mmol) wasserfreiem Zinkchlorid in Dimethoxyethan über eine Kanüle innerhalb einer Stunde unter Rühren hinzugegropft. Nach 3 Stunden weiteren Rührens bei Raumtemperatur wird der fein verteilte schwarze Niederschlag über eine G4-Fritte abfiltriert und mehrfach mit wasserfreiem Diethylether und THF gewaschen. Ausbeute 5,4 g (83 mmol) ca. 95%

5.6.2. **Pyrid-2-yl-zinkbromid 26 * [152]**

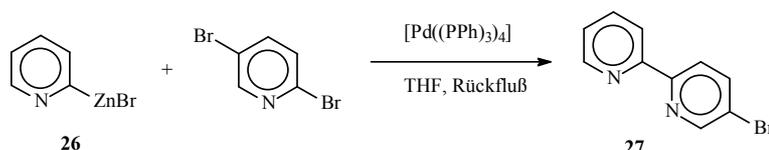


5,4 g (83 mmol) aktives Zink werden in 120 ml THF vorgelegt. 0,5 g (3 mmol) 2-Bromopyridin werden in Substanz zugetropft, um die Reaktion zu starten. Die restlichen 9,8 g (63 mmol) 2-Bromopyridins werden in 40 ml THF gelöst und zur Reaktionsmischung innerhalb einer Stunde über eine Kanüle unter Rühren zugetropft. Es wird für 6 Stunden am Rückfluss erhitzt und

5. Experimenteller Teil

danach bei Raumtemperatur über Nacht (18 h) gerührt. Nach erneutem Erhitzen unter Rühren am Rückfluss für 6 Stunden wird über wasserfreies Kieselgur filtriert. Eine Auswaage des getrockneten Filtrerrückstands ergab 1,88 g (28,7 mmol Zink). Das gelblich-braune Filtrat wird mit THF auf genau 200 ml aufgefüllt. Zur Analyse wird eine Probe von 1 ml mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und nach Pufferung gegen Eriochromschwarz T mit einer M/10 EDTA-Lösung titriert. $n_{\text{Zn}} = 57,7 \text{ mmol} \rightarrow c = 290 \text{ mmol/l}$

5.6.3. 5-Brom-2,2'-bipyridin **27** * [152,153]



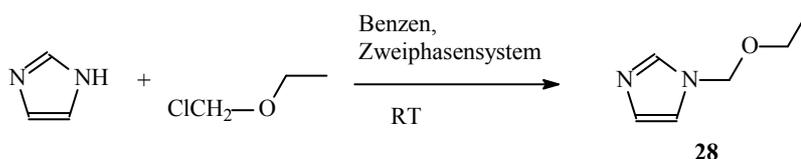
1,3 g (1,1 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) und 8,8 g (37,1 mmol) 2,5-Dibrompyridin werden in 120 ml THF unter Argon vorgelegt. 57,7 mmol einer 0,29 M Lösung von Pyrid-2-yl-zinkbromid (200 ml) **26** werden unter Rühren langsam zur Reaktionslösung zugegeben. Die Lösung wird für 6 Stunden am Rückfluss erhitzt und danach noch weitere 63 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Um die Reaktion zu beenden, werden zur Lösung 100 ml einer M/4 EDTA-Lösung, die mit 3 g Natriumcarbonat auf pH = 9 gebracht wurde, versetzt und ausgeschüttelt. Es werden 200 ml Diethylether zur Mischung hinzugegeben, und nach Extraktion wird die wässrige Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert, und die organischen Phasen werden vereinigt. Das Extrakt wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bis zur Trockne im Vakuum entfernt. Anschließend wird das ölige Rohprodukt über Kieselgel 60 chromatographisch mit n-Hexan/Essigester 10:1 getrennt. Das gewünschte Produkt wird in ca. 58 % Ausbeute (5 g, 21,3 mmol) erhalten und wird auf Reinheit untersucht.

MS (DEI) für C₁₀H₇N₂Br: 234 (M⁺, 100%); 236 ((M+2)⁺ 89% ≡ ⁸¹Br-isotop); 155 (M-Br, 45%); 128 (M-Br-C₂H₂, 40%). ¹H-NMR (100,13 MHz; CD₂Cl₂) δ (ppm): 7,33 (dddd; 1H; ³J=7,2 Hz, ³J=4,8 Hz; ⁴J= 1,2 Hz, H5'); 7,82 (t(d), 1H, ³J=7,8 Hz, ⁴J=0,4 Hz, H4'); 7,95 (dd; 1H, ³J=8,5 Hz; ⁴J=2,3 Hz, H4); 8,37 (dd, 1H, ³J=14,4 Hz, ⁴J=0,8 Hz; H3); 8,41 (t, 1H, ⁴J=1,0 Hz, H3'); 8,65 (d von q, 1H, ⁴J=4,8 Hz, ⁴J=1,0 Hz, H6'); 8,73 (d, 1H, ⁴J=2,2 Hz, H6). ¹³C-NMR (50,23 MHz; CD₂Cl₂) δ (ppm): 121,06; 121,40; 122,55; 124,37; 137,28; 139,81; 149,58; 150,45; 155,04; 155,45.

Alternativ fällt **27** auch als Nebenprodukt bei der direkten Bromierung von Bipyridin in größeren Mengen an (siehe **31** unter 5.6.7.).

5. Experimenteller Teil

5.6.4. N-Ethoxymethyl-1H-imidazol **28*** [155,157]

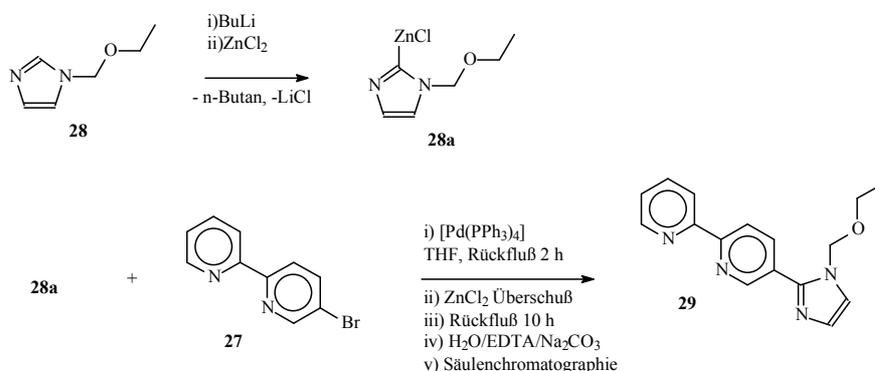


14,9 g (226 mmol) Imidazol werden in 50 ml wasserfreiem Benzen suspendiert. Unter Rühren werden 10,3 g (109 mmol) Chlormethylethylether in Benzol (25 ml) hinzugegeben, wobei sich die Lösung erwärmt. Während vierstündigen Rührens bei Raumtemperatur wird der weiße Feststoff allmählich zu einem gelblichen Öl umgesetzt, das sich ebenfalls als zweite Phase vom Benzol abtrennt. Die Reaktion wird abgebrochen, gefolgt vom Abdestillieren des Benzols im Vakuum (minimal 50 mbar). Mit einer Mikrodestillationsapparatur wird das zurückbleibende gelbe Öl im Ölpumpenvakuum aufgetrennt. Bei einem Druck unterhalb von 5 mbar geht das gewünschte Produkt als farbloses viskoses Öl bei 80 - 105 °C über. 80 % Ausbeute

¹H-NMR (200,13 MHz CD₂Cl₂) δ (ppm): 0,78 (t, 3 H; J=3,3 Hz, CH₃); 3,05 (q, 2 H, J=6,5 Hz, CH₃-CH₂-O); 4,89 (s, 2H, N-CH₂-O); 6,68 (d, 2H, J=3,8 Hz, N-CH=CH-N); 7,23 (s, 1H, N=CH-N); ¹³C-NMR (50,32 MHz CDCl₃) δ (ppm): 13,84 (CH₃); 63,35 (CH₃-CH₂-); 75,23 (N-CH₂-O); 118,13; 128,87 (N-CH=CH-N); 136,55 (N=CH-N).

¹H-NMR (400,25 MHz CDCl₃) δ (ppm): 1,16 (t(d), 3H, ³J=7,2 Hz, ²J{¹H-¹H}=1,2 Hz, CH₃-CH₂O); 3,42 (q(d), 2H, ³J=6,8 Hz, ²J{¹H-¹H}=1,2 Hz, CH₃-CH₂O); 5,26 (s, 2H, N-CH₂-O); 6,79 (s, 1H, N-CH=CH-N); 6,83 (s, 1H, N-CH=CH-N); 7,51 (s, 1H, N=CH-N).

5.6.5. 5(N-Ethoxymethyl-1H-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin **29*** [149]



1,6 g (12,8 mmol) N-Ethoxymethyl-1H-imidazol **28** werden in 20 ml THF gelöst und auf - 78 °C abgekühlt. 8 ml (12,8 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithiumlösung in n-Hexan werden zur

5. Experimenteller Teil

kalten Lösung unter Rühren langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 Minuten gerührt und 2,9 g (12,8 mmol) wasserfreies Zinkchlorid als Lösung in 20 ml THF zugegeben, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Nach beendeter Zugabe wird die Suspension unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

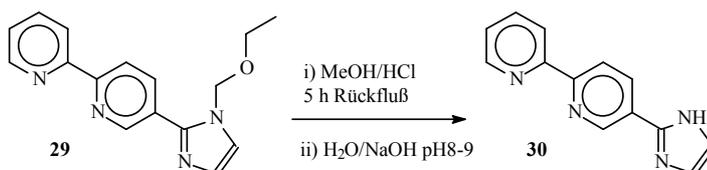
Zu der Lösung werden jetzt 386 mg (334 μ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (4 mol%) und 2 g (8,5 mmol) 5-Brom-2,2'-bipyridin hinzugeführt. Die Reaktionslösung wird anschließend für 2 Stunden am Rückfluss erhitzt, nach kurzer Abkühlphase werden weitere 1,3 g (10 mmol) Zinkchlorid in Substanz zugegeben und für weitere 10 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach weiterem 24 stündigen Rühren bei Raumtemperatur wird aufgearbeitet. Dazu wird das Lösungsmittel im Vakuum bis zur Trockne entfernt, der gelblich-weiße feste Rückstand in 200 ml Wasser aufgenommen und mit 0,5 molare EDTA Lösung, die auf pH 8 - 9 mit Natriumcarbonat gepuffert ist, versetzt und lebhaft geschüttelt. Die wässrige Phase wird mehrfach mit jeweils 100 ml Dichlormethan extrahiert, bis im Dünnschichtchromatogramm (n-Hexan/Dichlormethan 3:1) kein blau fluoreszierender Punkt ($r_f=0,2$) mehr nachweisbar ist. Ein sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln schwer löslicher weißer Niederschlag wird von der organischen Phase abfiltriert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, und danach wird das Lösungsmittel bis zur Trockne im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende braune Öl wird durch Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Aceton aufgetrennt und ergibt das Produkt in 39% Ausbeute (920 mg; 3,3 mmol).

Smp.: 123 - 125 °C. MS (DEI) m/z [mmu]: 280 (M^+ , 100%), 236 (M-EtO, 8%), 222 (M-EtOCH₂, 10%). ¹H-NMR (400,25 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 1,26 (t, 3H, ³J=7,0 Hz, CH₃); 3,63 (q, 2H, ³J= 7,0 Hz, CH₃-CH₂-O); 5,36 (s, 2H, N-CH₂-O); 7,19; 7,24 (jeweils d, 1H, ³J=1,0 Hz; N-CH=CH-N); 7,36 (d dd d, 1H, ³J=7,5 Hz, ³J=6,1 Hz, ³J=4,8 Hz, ³J(dd)=2,7 Hz, ⁴J(dd)=1,1 Hz, ⁴J(d)=1,0 Hz; H_{5'}); 7,87 (t(d), 1H, ³J=7,8 Hz, ⁴J=1,7 Hz, H_{4'}); 8,29 (dd, 1H, ³J=8,3 Hz, J=2,2 Hz, H₄); 8,50 (d, 1H, ³J=7,9 Hz, H_{3'}); 8,55 (d, 1H, ³J=8,3 Hz, H₃); 8,70 (d, 1H, ⁴J=4,7 Hz, H_{6'}); 9,12 (d, 1H, ⁴J=1,6 Hz, H₆). ¹³C-NMR (100,65 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 15,03 (CH₃); 64,92 (CH₃-CH₂-O); 76,24 (N-CH₂-O); 120,76 (C₃); 121,38 (C_{3'}); 123,04 (Imidazol: N-CH=CH-N); 124,29 (C_{5'}); 126,82 (C₅); 129,38 (Imidazol: N-CH=CH-N); 136,94 (C₄); 137,23 (C_{4'}); 145,88 (Imidazol: C₂); 149,23 (C₆); 149,63 (C_{6'}); 155,95 (C_{2'}); 156,22 (C₂). ¹H-NMR (400,25 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,22 (t, 3H; ³J=7,0Hz; CH₃); 3,58 (q, 2H, ³J= 7,0 Hz, CH₃-CH₂-O); 5,31 (s, 2H, N-CH₂-O); 7,17; 7,20 (jeweils d, je 1H, ³J=1,2 Hz; N-CH=CH-N); 7,30 (ddd, 1H, ³J=7,2 Hz, ³J=4,8 Hz, ⁴J=1,2 Hz, H_{5'}); 7,81 (t(d), 1H, ³J=7,6 Hz, ⁴J=1,6 Hz, H_{4'}); 8,26 (dd, 1H, ³J=8,2 Hz, ⁴J=2,2 Hz, H₄); 8,43 (d, 1H, ³J=8,0 Hz, H_{3'}); 8,48 (d, 1H, ³J=7,6 Hz, H₃); 8,68 (d, 1H, ³J=4,0 Hz, H_{6'}); 9,12 (d, 1H, ⁴J=1,6 Hz, H₆). ¹³C-NMR (100,65 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,81 (CH₃); 64,60 (CH₃-CH₂-O); 75,90 (N-CH₂-O); 120,74 (C₃); 121,35 (C_{3'}); 122,40 (Imidazol: N-CH=CH-N); 123,94 (C_{5'}); 126,05 (C₅); 129,14 (Imidazol: N-CH=CH-N); 136,95

5. Experimenteller Teil

(erhöhte Signalintensität und zwei Cross Peaks im HSQC. 2 Signale : C4 & C4'); 145,58 (Imidazol: C2); 148,90 (C6'); 149,29 (C6); 155,58 (C2'); 156,15 (C2). UV/vis in Methanol λ [nm]: 241 (π - π^* -Übergang); 305 (n- π^* -Übergang). Fluoreszenz in Methanol λ [nm]: Anregung 305 Emission 413,5 - Emissionsanregungsspektrum λ [nm]: 242; 317.

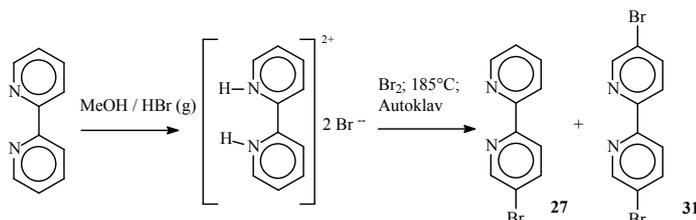
5.6.6. 5(1*H*-Imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin **30** [149]



230 mg (0,8 mmol) 5(N-Ethoxymethyl-1*H*-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin **29** werden in 10 ml Ethanol gelöst, mit 10 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und für 10 Stunden am Rückfluss erhitzt. Der größte Teil des Lösungsmittelgemisches wird nach dem Erkalten im Wasserstrahlpumpenvakuum entfernt. Die Restlösung wird mit 30 ml einmolarer Natriumhydroxidlösung versetzt und somit auf pH-Wert 9 gebracht, wobei ein beigefarbener Feststoff aus der Lösung ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und in wenig Methanol gelöst. Daraus kristallisiert bei langsamem Verdampfen die Verbindung **30**. Ausbeute 179 mg (0,8 mmol)

MS (DEI) m/z [mmu]: 222 (M^+ , 100%); 144 ($M-C_5H_4N$, 11%). ¹H-NMR (200,13 MHz, D₆-DMSO) δ (ppm): 7,24 (s,b, 2H, HN-CH=CH-N); 7,45 (dddd, 1H, ³J=12,2 Hz, ⁴J=4,8 Hz, ⁴J=1,2 Hz, H5'); 7,95 (t(d), 1H, ³J=9,6 Hz, ⁴J=1,8 Hz, H4'); 8,41 (m, 3H, H4, H3, H3'); 8,69 (d von q, 1H, ³J=4,8 Hz, ⁴J=0,8 Hz, H6'); 9,23 (dd, 1H, ³J=1,6 Hz, ⁴J=0,8 Hz, H6); 12,9 (s, vb, 0,17 H; NH) durch H-D-Austausch nicht vollständig indizierbar. UV/vis in Methanol λ [nm]: 242 (π - π^* -Übergang); 316 (n- π^* -Übergang). Fluoreszenz in Methanol λ [nm]: Anregung 315 Emission 414,5 - Emissionsanregungsspektrum λ [nm]: 242,5; 317.

5.6.7. Bromierung von 2,2'-Bipyridin



5. Experimenteller Teil

5.6.7.1. **2,2'-Bipyridyl-dihydrobromid** * [154]

14,7 g (94,3 mmol) 2,2'-Bipyridin werden in 40 ml wasserfreiem Methanol gelöst, anschließend wird über 2 Stunden gasförmiger Bromwasserstoff durch die gerührte Lösung geleitet. Der entstehende grünlich-weiße Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Methanol säurefrei gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 24,8 g (77,5 mmol) 82%.

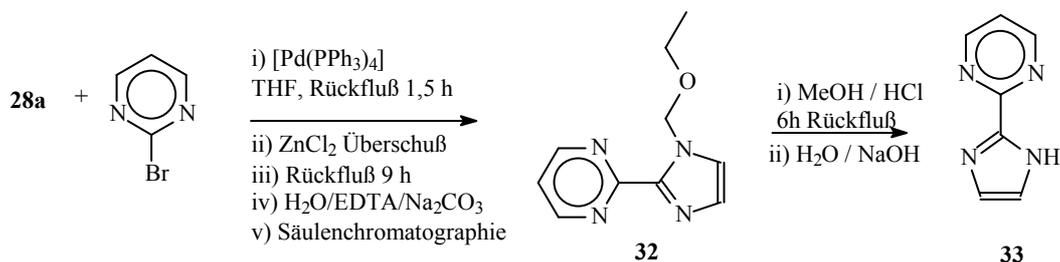
5.6.7.2. **5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin 31** [153,154]

18 g (56,2 mmol) 2,2'-Bipyridyl-dihydrobromid werden mit 18 g (112,8 mmol) elementarem Brom in einer Reibschale miteinander vermengt und fein zerrieben. Die Mischung wird in einem verschlossenen Glasautoklaven bei 185 °C über 96 Stunden erhitzt. Das schwarz-rotbraune Rohprodukt wird in einer Reibschale zerrieben, in 500 ml Wasser aufgenommen und mit wässriger Natriumsulfatlösung versetzt, um unumgesetztes Brom zu reduzieren. Die Suspension wird mit 20 %iger Natronlauge auf pH 9 - 10 gebracht und mehrfach mit je 300 ml Dichlormethan extrahiert. Danach wird die wässrige Phase noch dreimal mit je 150 ml Chloroform extrahiert bis im Dünnschichtchromatogramm kein Produkt mehr nachweisbar ist. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum bis zur Trockne eingeengt. Der weiße Rückstand wird auf eine G4-Fritte gebracht und durch 150 ml Dichlormethan in der Siedehitze vollständig wieder heruntergelöst. Aus der Lösung kristallisiert ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert und säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan als Elutionsmittel gereinigt wird. Die Kristallisationsmutterlauge wird zur Trockne eingeengt und sublimiert, wobei die zwei Hauptprodukte 5-Brom-2,2'-bipyridin und 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin als Mischung weißer Kristalle gewonnen werden. Diese Mischung wird säulenchromatographisch auf Kieselgel mit Hexan/Essigester (5:1) aufgetrennt. Eine Feinreinigung erfolgt wiederum mittels Säulenchromatographie diesmal jedoch mit Hexan/Essigester (10:1).

Auswaage 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin 3,8g (12 mmol) 21 %; Auswaage 5-Brom-2,2'-bipyridin 2,1 g (8,6 mmol) 15%. MS (DEI) m/z (mmu): 314 (M⁺, 100%); 235 (M-Br, 17%); 206 (M-Br-⁺NHCH⁺ oder ⁺HCCCH₂⁺, 19%). ¹H-NMR (200,13 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,91 (dd, 2H, ³J=8,4 Hz, ⁴J=2,4 Hz, H4 & H4'); 8,26 (dd, 2H, ³J=8,6 Hz, ⁴J=0,8 Hz, H3 & H3'); 8,68 (dd, 2H, ⁴J=2,4 Hz, ⁴J=0,6 Hz, H6 & H6').

5. Experimenteller Teil

5.6.8. 2(N-Ethoxymethyl-1H-imidazol-2-yl)-pyrimidin **32** * [149,152]



Zu einer Lösung von N-Ethoxymethyl-1H-imidazol (3,54 g, 28 mmol) in THF (30 ml) bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ unter Argon werden 17,5 ml (28 mmol) einer n-Butyllithiumlösung (1,6 M in Hexan) gegeben. Nach 15 Minuten unter Rühren werden 7,9 g (28 mmol) wasserfreies Zinkchlorid in 20 ml THF als Lösung zugegeben, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet.

Die Mischung wird dann auf Raumtemperatur erwärmt und mit 435 mg (380 μmol = 2 mol% bezüglich der Bromkomponente) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium versetzt, gefolgt von der Zugabe einer Lösung von 2-Brompyrimidin (3,54 g, 22,3 mmol) in 15 ml THF. Die Mischung wird für 1,5 h am Rückfluss erhitzt und nachdem im Dünnschichtchromatogramm keine Reaktion erkennbar ist, wird leicht abgekühlt und mit weiterem wasserfreiem Zinkchlorid versetzt (15,8 g, 56 mmol). Nach 15 weiteren Stunden Erhitzens am Rückfluss wird die Reaktion beendet. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und auf eine mit Natriumcarbonatlösung (10 %) auf pH 8 gepufferte Lösung von EDTA (44g, 118 mmol) in 500 ml Wasser gegossen und mit Dichlormethan extrahiert (6x 100 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt.

Säulenchromatographische Aufarbeitung auf Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol (20:1) und anschließende Destillation des noch enthaltenen N-Ethoxymethylimidazols bei 2×10^{-4} bar und $100\text{ }^\circ\text{C}$ Ölbadtemperatur führen zum dunkelbraunen bis dunkelgrünen Öl als Destillationsrückstand.

MS (Micro-ESI in Methanol) für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ m/z (mmu): 227 ($\text{M}+\text{Na}^+$; 100%); 169 ($\text{M}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2+\text{Na}^+$; 2%); 147 ($\text{M}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2+\text{H}^+$; 1%). $^1\text{H-NMR}$ (400,25 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1,01 (t, 3H, $^3\text{J}=7,2$ Hz, $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{O}$); 3,38 (q, 2H, $^3\text{J}=7,2$ Hz, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$); 5,91 (s, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$); 7,10 (t, 1H, $^3\text{J}=4,8$ Hz, Pyrimidin: H5); 7,14 (d, 2H, $^3\text{J}=2,8$ Hz, Imidazol: H4 & H5); 8,69 (d, 2H, $^3\text{J}=4,8$ Hz, Pyrimidin: H4 & H6). $^{13}\text{C-NMR}$ (400,25 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14,55 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{O}$); 64,15 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$); 77,07 ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$; zwar überdeckt von CDCl_3 -Signal, jedoch durch Cross Peak mit $\delta=5,91$ ppm im HSQC-Spektrum gesichert); 119,26 (Pyrimidin : C5); 123,13 & 129,54 (Imidazol: C4 & C5); 143,17 (Imidazol: C2); 156,91 (Pyrimidin: C4 & C6); 157,77 (Pyrimidin: C2).

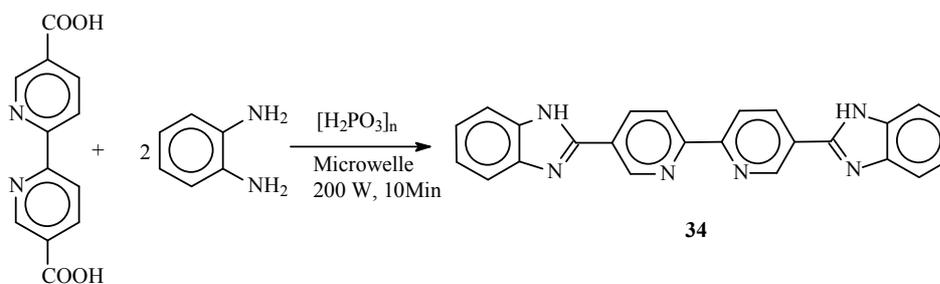
5. Experimenteller Teil

5.6.9. 2(1*H*-Imidazol-2-yl)-pyrimidin 33

500 mg (2,45 mmol) 2(N-Ethoxymethyl-1*H*-imidazol-2-yl)-pyrimidin **32** werden in 20 ml Ethanol gelöst und mit 13 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Reaktionslösung wird für 6 Stunden am Rückfluss erhitzt und nach dem Erkalten das Lösungsmittel weitgehend mittels Wasserstrahlvakuum entfernt. Die zurückbleibende wässrige Phase wird mit 15 ml Wasser versetzt und mit 1molarer Natriumhydroxidlösung auf pH 8 - 9 gebracht. Die Lösung wird fünfmal mit je 30 ml Dichlormethan und dreimal mit je 20 ml Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bis zur Trockne entfernt und der weiße zurückbleibende Feststoff auf Reinheit kontrolliert.

Smp.: 204 - 207 °C. MS (EI): 146 (M^+ , $C_7H_6N_4$, 100%); 118 (M-‘NHCH’, 12%); 93 (M-‘N=CH-CN’; $C_5H_5N_2$, 39%). 1H -NMR (400,25 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7,19 (t, 1H, $^3J=4,8$ Hz, Pyrimidin H5); 7,24 (s, 2H, Imidazol-CH); 8,75 (d, 2H, $^3J=4,8$ Hz, Pyrimidin H4 & H6); 9,55 (s b, 1H, Imidazol-NH). ^{13}C -NMR (100,65 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 119,72 (Pyrimidin: C5); 124,95 (Imidazol: C3 & C4); 144,81 (Imidazol C2); 156,78 (Pyrimidin: C2); 157,45 (Pyrimidin: C4 & C6).

5.6.10. 5,5'-Di(benz-1*H*-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin **34** [158]



0,88 g (8,2 mmol) 1,2-Phenylendiamin, 1g (4,1 mmol) 2,2'-Bipyridyl-5,5'-dicarbonsäure und 10 g Polyphosphorsäure werden in einem Becherglas in einer Mikrowelle bei 200 Watt über insgesamt 20 Minuten erhitzt. Das dunkelgrüne zähflüssige Reaktionsprodukt wird in 200 ml Eiswasser aufgenommen und mit konzentrierter Ammoniaklösung neutralisiert. Etwa ein Fünftel des entstandenen bräunlichen Feststoffs wird in 50 ml Dimethylsulfoxid in der Hitze gelöst und auf Raumtemperatur abgekühlt. Der ausfallende feinkristalline beigefarbene Feststoff wird abfiltriert und anschließend mit Wasser und Diethylether mehrfach gewaschen. Die filtrierte DMSO-Lösung wird zum Lösen eines weiteren Teils des Rohproduktes verwendet.

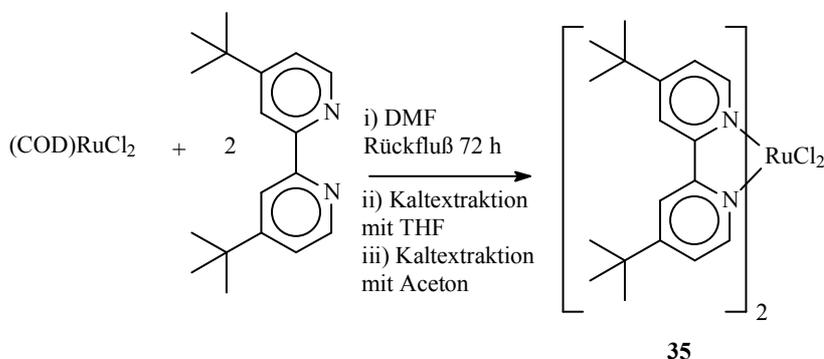
5. Experimenteller Teil

Dies wird so oft wiederholt, bis alles Rohprodukt gelöst ist. Das so umkristallisierte Reaktionsprodukt (1,7 g, 4,4 mmol) wird getrocknet und auf Reinheit kontrolliert.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{24}H_{16}N_6 \cdot 0,25$ DMSO; $M_r = 407,96$ g/mol): C: 72,20 (72,13); H: 4,61 (4,32); N: 20,78 (20,60). Smp.: > 320 °C. MS (DEI) m/z [mmu]: 388 ($M^+ = C_{24}H_{16}N_6$; 100%); 269 (M-Benzimidazol-2H; $C_{17}H_9N_4$ 9 %); 194 ($(M/2)^+ C_{12}H_8N_3$ entspricht Bruch der zentralen C-C-Bindung, 22 %); 1H -NMR (200,13 MHz, DMSO- D_6) δ (ppm): 7,27 (s, 4H, Benzimidazol: H5,H5' & H6,H6', Dublett verschmiert); 7,58 & 7,71 (jeweils s, je 2H, Benzimidazol : H4,H4', & H7,H7' jeweils Dublett verschmiert); 8,65 (m, 4H, Pyridin: H3,H3' & H4,H4'); 9,49 (s, 2H Pyridin: H6,H6'); 13,03 (s, 2H, NH). 1H -NMR (200,13 MHz, 50 °C, DMSO- D_6) δ (ppm): 7,26 (dd, 4H, $^3J=6,0$ Hz, $^4J=3,2$ Hz, Benzimidazol: H5,H5' & H6,H6'); 7,66 (s,b, 4H, Benzimidazol H4,H4' & H7,H7'); 8,67 (m, 4H, Pyridin H3,H3' & H4,H4'); 9,48 (s, 2H, Pyridin: H6,H6'); kein NH-Signal.

5.7. **Synthese von Bis[(4,4'-di-tert-butyl)-2,2'-bipyridin]-ruthenium(II)-Komplexen der Liganden vom Typ C,D und E**

5.7.1. **Bis[(4,4'-di-tert-butyl)-2,2'-bipyridyl]-ruthenium(II)-chlorid [(tbbpy) $_2$ RuCl $_2$] 35** ^[9,52]



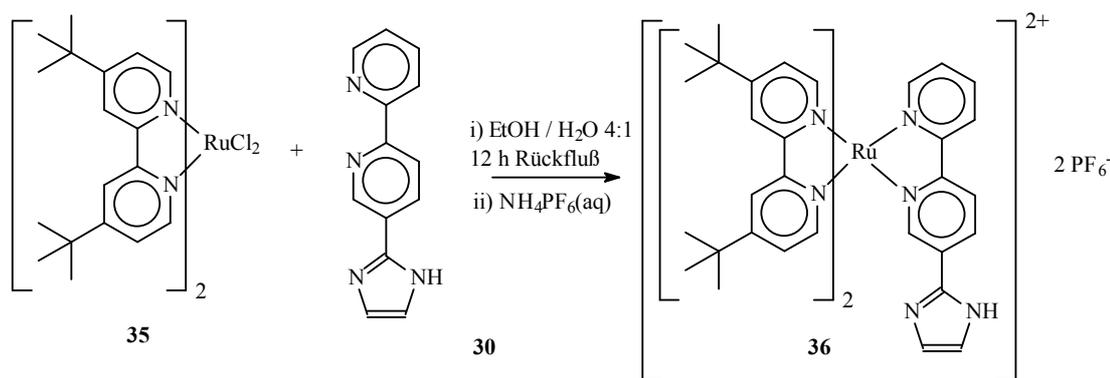
9,92 g (35,4 mmol) (1,5-Cyclooctadienyl)-ruthenium-(II)-chlorid und 19,1 g (70,8 mmol) (4,4'-Di-tert-butyl)-2,2'-bipyridin werden in 40 ml Dimethylformamid gelöst/suspendiert und für 72 Stunden am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird weitestgehend abdestilliert, zur Unterstützung durch Azeotropdestillation werden noch zweimal je 50 ml Toluol hinzugegeben, und dann wird erneut abdestilliert. Das Rohprodukt wird in 60 ml n-Pentan aufgenommen und für 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um freigesetztes COD abzutrennen. Im Feinvakuum werden die letzten Reste COD/DMF entfernt. Das trockne Produkt wird in einer Reibschale zerrieben; 5 g davon werden in eine Extraktionshülse überführt. Dann wird durch eine Kaltextraktionsapparatur mit 200 ml wasserfreiem THF über 21 Tage (15x 10 h) extrahiert.

5. Experimenteller Teil

Das Extrakt wird vom Lösungsmittel befreit, das trockene schwarz-violette Produkt wird auf eine G4-Fritte gebracht und fünfmal mit je 40 ml Aceton gewaschen. Der fein verteilte auf der Fritte verbleibende Rückstand wird im Vakuum getrocknet und ist analysenrein. Eine zweite Fraktion wird durch Wiederholung der Aceton-Extraktion gewonnen. Eine größere Menge an reinem Produkt kann durch weitere Extraktionen gewonnen werden. Ausbeute 2,1 g (3 mmol) 8%

MS (FAB in NBA) m/z (mmu): 708 (M+H, 18%), 673 (M-Cl+H⁺, 100%). ¹H-NMR (200,13 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 1,31 (d, 18H, ⁴J=1,8 Hz, (CH₃)₃C); 1,52 (d, 18H, ⁴J=1,8 Hz, (CH₃)₃C); 6,97 (dd, 2H, ³J=5,9 Hz, ⁴J=1,8 Hz, H5); 7,52 (d, 2H, ³J=6,2 Hz, H6); 7,62 (dd, 2H, ³J=6,0 Hz, ⁴J=2,0 Hz, H5'); 8,03 (d, 2H, ⁴J=2,2 Hz, H3); 8,16 (d, 2H, ⁴J=2,0 Hz, H3'); 10,00 (d, 2H, ³J=6,0 Hz, H6')

5.7.2. Bis-[(4,4'-di-*tert*-butyl)-2,2'-bipyridyl]-[5(1*H*-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridyl]-ruthenium-(II)-dihexafluorosphat **36**



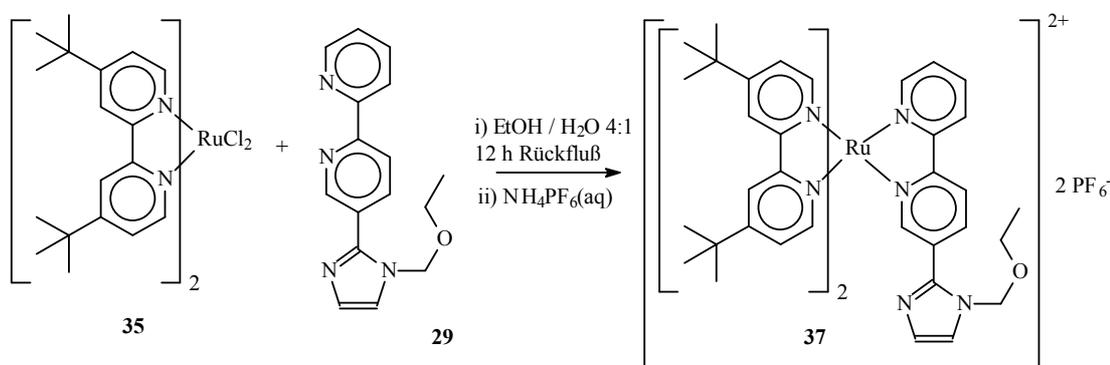
100 mg (450 μ mol) 5(1*H*-Imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin **30** werden in 15 ml Ethanol gelöst und zur ethanolischen Lösung (30 ml) von 318 mg (450 μ mol) (tbbpy)₂RuCl₂ gegeben. Nach Zugabe von 8 ml Wasser wird die Lösung für 6 Stunden unter Rühren am Rückfluss erhitzt. Über Nacht (16 h) wird bei Raumtemperatur gerührt und dann nochmals 6 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der rotbraune Rückstand in wenig Aceton vollständig gelöst und dazu das halbe Volumen an Wasser gegeben. Zur roten Lösung gibt man einen kleinen Überschuss (1,5 mmol) einer wässrigen Ammoniumhexafluorophosphatlösung. Das reine Produkt fällt sofort aus der Lösung aus, wird abfiltriert und getrocknet.

MS (Micro-ESI in Methanol) für C₄₉H₅₈N₈F₁₂P₂Ru m/z (mmu): 1004,9 (M-PF₆, 100 %), 859 (M-2 PF₆, 25%); 430 (((M-2PF₆)²⁺, 55%) alle berechneten Isotopenmuster sind den entsprechenden

5. Experimenteller Teil

Massenzahlen gleich in der Zusammensetzung. $^1\text{H-NMR}$ (400,25 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 1,37; 1,40; 1,42₇; 1,43₃ (4 * s, 36H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 7,10 (s, 2H, Imidazol: N-CH=CH-N); 7,43 (dd, 1H, $^3\text{J}=6,0$ Hz, $^4\text{J}=2,0$ Hz, tbbpy: H5); 7,46 (dd, 1H, $^3\text{J}=6,0$ Hz, $^4\text{J}=2,0$ Hz, tbbpy: H5') 7,49 (m, 2H, tbbpy : H5''', Imidazol-**bipy**: H5'); 7,54 (2*d, 2H, $^3\text{J}=6,0$ Hz; tbbpy: H5'', H3); 7,64 (d, 1H, $^3\text{J}=6,4$ Hz, Imidazol-**bipy**: H3'); 7,66 (d, 1H, $^3\text{J}=5,6$ Hz, tbbpy: H3''); 7,73 (d, 1H, $^3\text{J}=6,0$ Hz, tbbpy: H3'''), 7,76 (d, 1H, $^3\text{J}=5,2$ Hz, Imidazol-**bipy**: H3'); 8,01 (d, $^4\text{J}=1,2$ Hz, Imidazol-**bipy**: H3); 8,04 (t(d), 1H, $^3\text{J}=8,0$ Hz, $^4\text{J}=1,2$ Hz, Imidazol-**bipy**: H4'); 8,23 (2*d, 2H, $^4\text{J}=2,4$ Hz, tbbpy: C6'&C6'''); 8,28 (d, 2H, $^4\text{J}=2,0$ Hz, tbbpy: H6&H6''); 8,37 (d, 1H, $^3\text{J}=7,2$ Hz, Imidazol-**bipy**: H6'); 8,41 (m, 2H, Imidazol-**bipy**: H4&H6). NH-Proton nicht aufgelöst in diesem Spektrum. $^{13}\text{C-NMR}$ (50,32 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 30,32 ($(\text{CH}_3)_3\text{-C}$); 35,83 ($(\text{CH}_3)_3\text{-C}$); 120,85 (tbbpy: C6'&C6'''); 121,10 (tbbpy: C6&C6''); 124,15 (Imidazol-**bipy**: C6&C6'); 125,78 (Imidazol: C4&C5 \equiv N-CH=CH-NH); 125,86 (tbbpy: C5'); 126,05 (tbbpy: C5); 126,19 (tbbpy: C5''); 128,04 (tbbpy: C5'''); 131,02 (tbbpy: C4&C4''); 134,06 (Imidazol-**bipy**: C4'); 137,90 (Imidazol-**bipy**: C4); 141,33 (tbbpy: C4'&C4'''); 148,29 (Imidazol-**bipy**: C3); 150,77 (tbbpy: C3); 151,15 (tbbpy: C3'); 151,51 (tbbpy: C3''); 151,63 (tbbpy: C3'''); 151,73 (Imidazol-**bipy**: C3'); 155,74; 156,71; 156,78; 156,92; 157,03; 157,12; 163,04 (7 Signale 155,74 - 163,04 : tbbpy: alle C2 & Imidazol-**bipy**: C2,C2' sowie Imidazol: C2); {27 verschiedene C-Signale, 25 davon aromatisch, konnten allen C-Atomen zugewiesen werden). UV/vis (THF wasserfrei) λ [nm]: 290 (π - π^* Intraligand; IL); 328 (n- π^* IL); 355(Schulter: evtl. LMCT); 465 ($^1\text{MLCT}$); 533 (Schulter; evtl. d-d MC).

5.7.3. Bis[(4,4'-di-*tert*-butyl)-2,2'-bipyridyl]-[5(N-ethoxymethyl-1*H*-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridyl]-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat 37



100 mg (365 μmol) 5(N-Ethoxymethyl-1*H*-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin werden in 15 ml Ethanol gelöst und zur ethanolischen Lösung (30 ml) von 258 mg (365 μmol) (tbbpy)₂RuCl₂

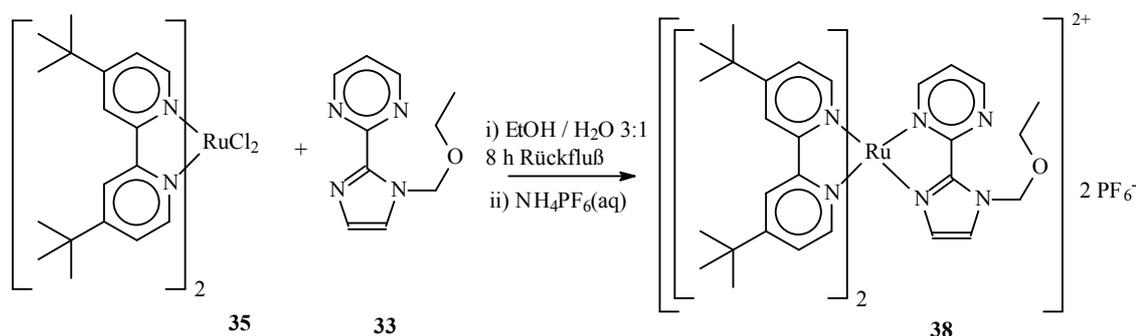
5. Experimenteller Teil

gegeben. Nach Zugabe von 8 ml Wasser wird die Lösung für 6 Stunden unter Rühren am Rückfluss erhitzt. Über Nacht (16 h) wird bei Raumtemperatur gerührt und dann nochmals 6 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der rotbraune Rückstand in 30 ml Aceton aufgenommen und zusätzlich mit 20 ml Wasser und mit einem Überschuss einer wässrigen Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der ausfallende Rückstand wird abfiltriert und getrocknet.

MS (FAB in NBA) für $C_{52}H_{64}ON_8Cl_2Ru$ m/z (mmu): 918 (M-2Cl, 5%); 459 ((M-2Cl)²⁺, 25%); 307 (NBA, 100%). MS (Micro-ESI in Methanol) für $C_{52}H_{64}ON_8Cl_2Ru$ m/z (mmu): 953 (M-Cl, 2%); 459 ((M-2Cl)²⁺, 100%). Gefundene Isotopenverteilung entspricht dem berechneten Isotopenmuster. ¹H-NMR (400,25 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 1,07 (t, 3H, ³J=7,2 Hz, CH₃-CH₂O); 1,43; 1,44; 1,46 (jeweils s, insgesamt 36H; Peak 1,46 entspricht 18H); 3,53 (q, 2H, ³J=7,2 Hz; CH₃-CH₂-O); 5,37 (q, 2H, ³J=11,2 Hz, N-CH₂-O); 6,97 (d, 1H, ³J=1,2 Hz, Imidazol: N-CH=CH-N); 7,23 (d, 1H, ³J=0,8 Hz, Imidazol: N-CH=CH-N); 7,45 (m, teilweise verdeckt : dd, 1H, ³J=8,0 Hz, ⁴J=2,0 Hz, Imidazol-**bipy**-H5'); 7,47 (m, 3H, Imidazol-**bipy** H3, tbbpy: H5, H5', H5''); 7,53 (t(d), 1H, ³J=7,2 Hz, ⁴J=1,2 Hz, Imidazol-**bipy**-H4'); 7,65 (m, 3H, tbbpy: H3', H3'', H3'''); 7,72 (d, 1H, ³J=4,8 Hz, Imidazol-**bipy**: H3'); 7,78 (d, 1H, ³J=6,0 Hz, tbbpy H3); 8,15 (m, 2H, Imidazol-**bipy**: H5'; tbbpy: H5''); 8,60 (m, 5H, tbbpy 4x H6, Imidazol-**bipy** H4); 9,10 (d, 1H, ³J=8,8 Hz, Imidazol-**bipy**: H6); 9,13 (d, 1H, ³J=8,4 Hz, Imidazol-**bipy**: H6'). ¹³C-NMR (50,33 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 15,05 (CH₃-CH₂-O); 30,49 (*tert*-Butyl: CH₃); 30,95 (*tert*-Butyl: (CH₃)₃C); 36,02 (CH₃-CH₂-O); 65,00 (N-CH₂-O); 121,87 (verschiedene Signale, tbbpy: C6); 125,18 (Imidazol: N-CH=CH-N); 125,47 (Imidazol-**bipy**: C6); 125,64 (verdeckt, zwei Signale Imidazol-**bipy**: C3 & C3'); 125,73 (Imidazol-**bipy**: C5); 126,11 (Imidazol-**bipy**: C6'); 128,13 (Imidazol-**bipy** C4'); 129,56 (Imidazol: N-CH=CH-N); 130,35 (tbbpy: C4&C4''); 135,95 (Imidazol-**bipy**: C4); 138,50 (Imidazol-**bipy**: C5'); 142,56 (tbbpy: C4'&C4'''); 150,42 (tbbpy: C5''); 151,02 (tbbpy : C3'); 151,17 (tbbpy : C3''); 151,42 (tbbpy : C3'''); 156,28; 156,99; 157,19; 157,38; 163,26 (5 Signale 156,28 - 163,26 teilweise überdeckt, tbbpy: C2,C2',C2'',C2''' & Imidazol-**bipy** C2,C2'); Signal für Imidazol: C2 nicht gefunden, wahrscheinlich überdeckt. UV/vis (Methanol) λ [nm]: 288 (π-π* Intraligand; IL); 322 (n-π* IL); 350 (Schulter: evtl. LMCT); 450 (¹MLCT). Lumineszenzmessung (Methanol) c≈6*10⁻⁵ mol/l [nm (a.u.)]: Anregung 450 Emission 650 (20).

5. Experimenteller Teil

5.7.4. Bis[(4,4'-di-*tert*-butyl)-2,2'-bipyridyl]-[2(N-ethoxymethyl-1*H*-imidazol-2-yl)-pyrimidyl]-ruthenium(II)-dichlorid **38**



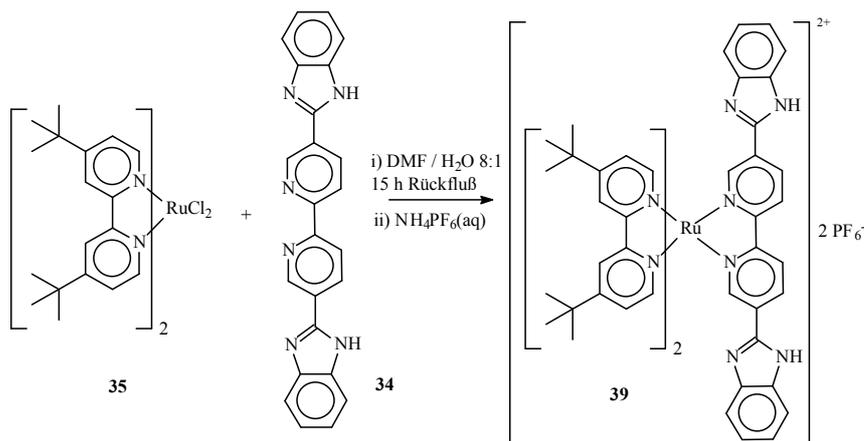
61 mg (300 μmol) 2(N-Ethoxymethyl-1*H*-imidazol-2-yl)-pyrimidin werden zusammen mit 212 mg (300 μmol) $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ in 15 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wird die Lösung über 8 Stunden unter Rühren am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der trockene orangefarbene Feststoff ist analysenrein, kann aber noch in das Hexafluorophosphat überführt werden, indem eine Lösung des Reaktionsproduktes in Aceton und Wasser mit einem leichten Überschuss an Ammoniumhexafluorophosphat versetzt wird.

MS (FAB in NBA) für $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{ORuCl}_2$ m/z (mmu): 842 (M-2Cl+H; 1%); 784 (M- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2+2\text{H}$, 1%); 421 ((M+H) $^{2+}$, 28 %); 307 (NBA, 100%). $^1\text{H-NMR}$ (400,65 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 1,15 (t, 3H, $^3\text{J}=7,2$ Hz; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$); 1,42; 1,43; (je 1 s, je 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$); 1,45 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$); 3,68 (q, 2H, $^3\text{J}=7,2$ Hz; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$); 6,24 (q, 2H, $^4\text{J}\{^{15}\text{N-}^1\text{H}\}=6,0$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-O}$); 6,57 (d, 1H, $^3\text{J}=1,2$ Hz, Imidazol: Ru-NR- $\text{CH}=\text{CH}$ -NRR); 7,38 (dd, 1H, $^3\text{J}=6,0$ Hz, $^4\text{J}=2,0$ Hz, tbbpy-H5a); 7,47 (dd, 1H, $^3\text{J}=6,0$ Hz, $^4\text{J}=2,0$ Hz, tbbpy-H5b); 7,51 (dd, 1H, $^3\text{J}=6,0$ Hz, $^4\text{J}=2,0$ Hz, tbbpy H5c); 7,54 (dd, 1H, $^3\text{J}=6,0$ Hz, $^4\text{J}=2,0$ Hz, tbbpy-H5d); 7,59 (d, 1H, $^3\text{J}=6,0$ Hz, tbbpy-H6a); 7,71 (t, 1H, $^3\text{J}=5,4$ Hz, pyrimidyl-H4); 7,76 (d, 1H, $^3\text{J}=6,0$ Hz, tbbpy-H6b), 7,79 (d, 1H, $^3\text{J}=6,0$ Hz, tbbpy: H6c); 8,04 (d, 1H, $^3\text{J}=6,0$ Hz, tbbpy-H6d); 8,13 (d, 1H, $^3\text{J}=1,2$ Hz, Imidazol: Ru-NR- $\text{CH}=\text{CH}$ -NRR); 8,15 (dd, 1H, $^3\text{J}=6,0$ Hz, $^4\text{J}=1,8$ Hz, pyrimidyl-H5); 8,39 (s, 2H, tbbpy-H3a & H3d); 8,47 (s, 2H, tbbpy-H3b & H3c); 8,94 (dd, 1H, $^3\text{J}=4,8$ Hz, $^4\text{J}=2,0$ Hz, pyrimidyl-H3). $^1\text{H-NMR}$ (50,33 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 15,09 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$); 30,45 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$; 12 C-Atome); 35,85 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$; 4 C-Atome); 66,07 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$); 77,48 (N- CH_2O); 120,89 (doppelte Intensität und zwei Cross Peaks, demnach 2 C-Atome: tbbpy-C3a und C3d); 121,40 & 121,52 (tbbpy-C3b & C3c); 122,60 (pyrimidyl-C4); 124,73 (tbbpy-C5a); 125,61 (tbbpy-C5b); 125,73 (tbbpy-C5c); 129,03 & 129,34 (Imidazolyl-C4 & C5); 143,08 (quaternär); 151,25 (tbbpy-C6a); 151,39 (tbbpy-C6c); 151,83 (tbbpy-C6b); 152,23 (tbbpy-C6d); 156,87 (pyrimidyl-C3); 160,50 (pyrimidyl-C5) 156,97; 157,20; 157,31; 157,67; 158,97; 162,68; 162,76 (quaternär, davon 162,68 doppelte Intensität). 44 von 46 C-Atomen gefunden, der Rest wahrscheinlich

5. Experimenteller Teil

überdeckt; Zuordnung der quaternären C-Atome war nicht möglich. UV/vis (Methanol) λ [nm]: 287 (π - π^* Intraligand; IL); 337 (n- π^* IL); 452 (1 MLCT). Lumineszenzmessung (Methanol) $c \approx 2 \cdot 10^{-5}$ mol/l [nm (a.u.)]: Anregung 452 Emission 620 (29).

5.7.5. Bis[(4,4'-di-*tert*-butyl)-2,2'-bipyridyl]-[5,5'-di(benz-1*H*-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridyl]-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat 39



166,1 mg (428 μ mol) 5,5'-Di(benz-1*H*-imidazol-2-yl)-2,2'-bipyridin und 202 mg (285 μ mol) Ru(tbbpy)₂Cl₂ werden in 80 ml DMF gelöst, bzw. suspendiert und 10 ml Wasser hinzugegeben. Die Mischung wird für 9 Stunden am Rückfluss erhitzt und dann über Nacht gerührt. Danach wird nochmals für 6 Stunden am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird bis zur Trockne im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Rückstand wird in 40 ml Aceton gelöst und vom schwerlöslichen Liganden abfiltriert. Es wird noch einmal mit wenig Aceton gewaschen und das Filtrat mit 20 ml Wasser versetzt, wobei erneut etwas Ligand zurückbleibt, der erneut abfiltriert wird. Dem klaren Filtrat wird eine ausreichende Menge (molares Verhältnis ca. 4:1 NH₄PF₆:Ru) an wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung beigegeben, der ausfallende feine orangerote Niederschlag wird abfiltriert und erneut in 20 ml Aceton und 20 ml Methanol gelöst und mit 10 ml Wasser versetzt. Die Zielverbindung kristallisiert in länglichen, in trockenem Zustand kupferroten, Nadeln aus dieser Mischung aus.

MS (Micro-ESI in Methanol) *m/z* (mmu): 1171 ((M-PF₆+H)⁺, C₆₀H₆₅N₁₀RuPF₆, 98 %); 1025 ((M-2PF₆)⁺, C₆₀H₆₄N₁₀Ru, 100%); 512 ((M-2PF₆)²⁺, 17 %); 505 ((M-2PF₆-CH₃)²⁺, C₅₉H₆₁N₁₀Ru, 24%); 497 ((M-2PF₆-2CH₃)²⁺, C₅₈H₅₈N₁₀Ru, 26%). ¹H-NMR (400,25 MHz, DMSO-D₆) δ (ppm): 1,36 (s, 18H, (CH₃)₃C); 1,50 (s, 18H, (CH₃)₃C); 7,26 (d, 4H, ³J=4,8 Hz, **Benzimidazol**: H5,H5' & H6,H6'); 7,52 (m, 6H, darunter: dd, 2H, ³J=6,4 Hz, ⁴J=2,0 Hz, **tbbpy**: H5,H5' der Rest: 4H **Benzimbipy**: H4,H4' & H7,H7'); 7,69 (d, 2H, ³J=6,0 Hz, **tbbpy**: H3'',H3'''); 7,74

5. Experimenteller Teil

(dd verzerrt, 2H, $^3J=6,4$ Hz, $^4J=2,0$ Hz, **tbppy**: H5'',H5'''); 7,84 (d, 2H, $^3J=6,0$ Hz, **tbppy**: H3,H3'); 8,37 (d, 2H, $^3J=1,6$ Hz, Dibenzim-**bipy**: H3,H3'); 8,74 (d, 2H, $^3J=8,4$ Hz, Dibenzim-**bipy**: H4,H4'); 8,84 (d, 2H, $^3J=1,6$ Hz, **tbppy**: H6,H6'); 8,91 (d, 2H, $^3J=1,6$ Hz, **tbppy**: H6'',H6'''); 9,02 (d, 2H, $^3J=8,4$ Hz, Dibenzim-**bipy**: H6,H6'); 13,38 (s, b, 2H, NH). ^{13}C -NMR (100,65 MHz, DMSO- D_6) δ (ppm): 29,94 ((CH_3) $_3\text{C}$); 30,04 ((CH_3) $_3\text{C}$); 35,39 ((CH_3) $_3\text{C}$); 35,59 ((CH_3) $_3\text{C}$); $\approx 111,9$ & $\approx 118,9$ (jeweils b, **Benzimidazol**: C5,C5' & C6,C6'); 121,78 (**tbppy**: C6,C6''); 121,85 (**tbppy**: C6',C6'''); $\approx 122,8$ & $\approx 123,8$ (jeweils b, **Benzimidazol**: C4,C4' & C7,C7'); 124,80 (**tbppy**: C5,C5'' & Dibenzim-**bipy**: C6,C6'); 124,97 (**tbppy**: C5',C5'''); 129,26 (Dibenzim-**bipy**: C5,C5'); 133,28 (Dibenzim-**bipy**: C4,C4'); $\approx 135,0$ & $\approx 143,5$ (b, **Benzimidazol**: C1,C1' & C2,C2'); 146,43 & 148,57 (Dibenzim-**bipy**: C3,C3'); 150,80 (**tbppy**: C3',C3'''); 151,01 (**tbppy**: C3,C3''); 156,18 (Dibenzim-**bipy**: C2,C2'); 156,26 (**tbppy**: C2,C2''); 156,49 (**tbppy**: C2',C2'''); 161,92 (**tbppy**: C4,C4''); 162,29 (**tbppy**: C4',C4'''). 58 C-Atome durch HSQC- und HMBC-Spektren zuweisbar, nur die Imidazol-C2-Kohlenstoffatome waren nicht auffindbar, da die ^{13}C -Signale vom Benzimidazol jedoch alle sehr breit sind, könnten diese im Rauschen untergegangen sein. UV/vis (Methanol) λ [nm]: 285 (π - π^* Intraligand; IL); 337 (n- π^* IL); 389 (evtl. LMCT); 489 ($^1\text{MLCT}$). Lumineszenzmessung (Methanol; $c \approx 8 \cdot 10^{-5}$ mol/l) λ [nm (a.u.)]: Anregung 389 Emission 699 (226); Anregung 489 Emission 699 (76).

5.8. **Spektroskopische Untersuchungen des Komplexes 36 unter Einfluss verschiedener Reaktanden**

5.8.1. **Messung der pH-Abhängigkeit der UV/vis-Daten von 36**

Eine Maßlösung des Komplexes **36** (1,16 mg; 10 μmol) in 50 ml Acetonitril ($c \approx 1 \cdot 10^{-6}$ mol/l) wird mit 50 ml einer Pufferlösung versetzt. Der pH-Wert der Lösung wird gemessen, woran sich die Aufnahme der UV/vis- und Emissionsspektren anschließt. Für beide Messungen werden 3 ml der Lösung in eine Quarzglas-Küvette überführt und nach der Messung wieder mit der Reaktionslösung vereinigt, um einen Konzentrationsgradienten zu unterdrücken. Im Falle der Britton-Robinson-Pufferlösung, bestehend aus konzentrierter Phosphorsäure, Borsäure und Eisessig (je 0,04 M; pH = 2,13), wird tropfenweise halbkonzentrierte Natriumhydroxidlösung zugegeben, wobei nach jeder Zugabe der pH-Wert bestimmt wird und eine Messung erfolgt. Das Maximum des erreichten pH-Wertes liegt hier bei 9,9. Um eine Bestimmung des Verhaltens im stark basischen Milieu zu untersuchen, wird eine Phosphat-Pufferlösung, bestehend aus gleichen Teilen von Trikaliumphosphat und Dikaliumhydrogenphosphat (je 0,04 M; pH=12,9) zur reinen Komplexlösung gegeben, wobei sich im stark basischen Milieu (13,2)

5. Experimenteller Teil

eine Entmischung des Systems zeigt, die nach der ersten Zugabe von einem Tropfen konzentrierter Phosphorsäure verschwindet (pH=12,9). Nun wird sukzessive tropfenweise Phosphorsäure zugegeben, der pH-Wert und anschließend die spektroskopischen Eigenschaften vermessen. Spektren siehe Anhang.

5.8.2. **Untersuchung des Einflusses verschiedener Metallsalze auf die photophysikalischen Eigenschaften von 36**

5.8.2.1. **Untersuchungen am wasserhaltigen Komplex***

28,8 mg (25 μmol) des im Hochvakuum bei 60 °C getrockneten Komplexes **36** werden in einem Schlenkgefäß in 60 ml frisch ketyliertem THF gelöst ($c=4,16 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Je ein Aliquot à 5 ml ($2,09 \cdot 10^{-6}$ mol) dieser Stammlösung wird in ein kleineres Schlenkgefäß überführt und mit der entsprechenden Stoffmenge des untersuchten Metallsalzes versetzt. Dazu wird von den Metallsalzen ebenfalls eine Maßlösung angesetzt, wie in *Tabelle 2* zusammengefasst ist.

Die Rutheniumkomplexlösung wird erst mit einem halben Äquivalent des Metallsalzes versetzt und vermessen. Nach erfolgter Messung wird ein weiteres Äquivalent des Metallsalzes hinzugegeben und erneut vermessen. Für die UV/vis-Messungen wird auf 3 ml Küvettenvolumen 120 μl der Reaktionslösung und 2,85 ml trockenes THF gegeben ($c_{\text{Ru}} \approx 1,67 \cdot 10^{-5}$ mol/l). Für die Lumineszenzmessungen werden 10 μl der Probenlösung auf 3 ml ketyliertes THF in die Küvette gefüllt ($c_{\text{Ru}} \approx 1,4 \cdot 10^{-6}$ mol/l). Alle Arbeiten finden unter Schutzgas statt, wobei auch die dicht mit einem Septum verschließbaren Quarzglasküvetten in einem Weithalsschlenkgefäß sekuriert und im Argon-Gegenstrom befüllt werden. Messwerte siehe *Tabelle 1* Kapitel **3.9.1.** - Abschnitt **d**).

Um den deprotonierten Komplex zu vermessen, werden unter Rühren in 30 ml (13 μmol) der oben angegebenen Rutheniumkomplexlösung 25 μl einer 1,6 molaren Butyllithiumlösung gespritzt. Diese Menge stellt etwa einen dreifachen Überschuss dar, um eventuell vorhandene Feuchtigkeit abreagieren zu lassen. Auch hier werden jeweils Aliquote à 5ml abgenommen und mit den entsprechenden Mengen Metallsalzlösung versetzt.

5. Experimenteller Teil

Tabelle 2 - Konzentrationen der verschiedenen Metallsalzlösungen

Metallsalz	Einwaage für Stammlösung/ Volumen der Lösung	Konzentration der Maßlösung [mol/l]	entnommene Äquivalente (semi/äquimolar) [$\mu\text{l}/\mu\text{l}$]
$\text{MgBr}_2^*(\text{diox})_{1,67}^a$	67,4 mg/30 ml	$6,78 \cdot 10^{-3}$	155/310
$\text{MnI}_2^*(\text{THF})_{3,77}^a$	117,1 mg/10 ml	$2,03 \cdot 10^{-2}$	50/110
$(\text{acn})_2\text{PdCl}_2$	51,7 mg/30 ml	$6,64 \cdot 10^{-3}$	155/320
$(\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl})_2$	50,2 mg/30 ml	$6,45 \cdot 10^{-3}^b$	160/330
$(\text{COD})\text{Rh}(\text{acac})^c$	39,4 mg/20ml	$6,34 \cdot 10^{-3}$	165/330
$\text{ZnCl}_2^*(\text{THF})_{1,9}^a$	51,1 mg/10 ml	$1,87 \cdot 10^{-2}$	55/115

^a Metallwerte wurden vorher durch Titration bestimmt

^b Konzentration bezogen auf das Monomer

^c verwendet wie kommerziell erhalten

5.8.2.2. Untersuchungen am wasserfreien Komplex*

27,1 mg (23,6 μmol) des Komplexes **36** werden in 60 ml frisch ketyliertem THF in einem Schlenkgefäß in Lösung gebracht $c_{\text{Ru}} = 3,9 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Zur Lösung werden 4 g frisch getrocknetes Molsieb 4A gegeben, und die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird über eine G4-Schlenkfritte filtriert und die Lösung vermessen. Nach Verdünnung von 0,12 ml der Lösung mit 2,85 ml THF in einer dicht abschließbaren Küvette, erfolgt die UV/vis-Messung im Anschluss. Für die Lumineszenzmessung werden, wie in **5.8.2.1.** beschrieben, 10 μl der Rutheniumkomplexlösung in 3 ml THF gegeben und vermessen.

Einem Aliquot der Lösung wurde die äquimolare Menge Butyllithiumlösung zugegeben, woraufhin wieder vermessen wurde. Das Gros der Lösung des protonierten Komplexes wurde für die Messungen der Methylmagnesiumbromid-Spezies verwendet.

Literaturverzeichnis

- 1) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem.Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203
- 2) S. Mecking, *Angew.Chem.* **2001**, *113*, 550-557
- 3) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew.Chem.* **1999**, *111*, 448-468
- 4) M. A. Stark, G. Jones, C. J. Richards, *Organomet.* **2000**, *19*, 1282-1291
- 5) R. A. Palmer, T. S. Piper, *Inorg.Chem.* **1966**, *5*, 864-878
- 6) V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem.Rev.* **1996**, *96*, 759-833
- 7) A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin **1995**
- 8) P. W. Atkins, *Physikalische Chemie* 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2001**
- 9) R. Hage, J. G. Haasnoot, H. A. Nieuwenhuis, J. Reedijk, D. J. A. De Ridder, J. G. Vos, *J.Am.Chem.Soc.* **1990**, *112*, 9245-9251
- 10) M. Haga, M. M. Ali, H. Sato, H. Monojushiro, K. Nozaki, K. Kano, *Inorg.Chem.* **1998**, *37*, 2320-2324
- 11) K. Kalyanasundram, M. K. Nazeeruddin, *Inorg.Chem.* **1990**, *29*, 1888-1897
- 12) M. Haga, M. M. Ali, S. Koseki, K. Fujimoto, A. Yoshimura, K. Nozaki, T. Ohno, K. Nakajima, D. J. Stufkens, *Inorg.Chem.* **1996**, *35*, 3335-3347
- 13) C. E. Williams, R. B. Lowry, J. Braven, S. T. Belt, *Inorg.Chim.Acta* **2001**, *315*, 112-119
- 14) A. Johansson, M. Abrahamsson, A. Magnuson, P. Huang, J. Mårtensson, S. Styring, L. Hammarström, L. Sun, B. Åkermark, *Inorg.Chem.* **2003**, *42*, 7502-7511
- 15) S. A. McFarland, F. S. Lee, K. A. W. Y. Cheng, F. L. Cozens, N. P. Schepp, *J.Am.Chem.Soc.* **2005**, *127*, 7065-7070
- 16) D. Onggo, M. L. Scudder, D. C. Craig, H. A. Goodwin, *J.Mol.Struct.* **2005**, *738*, 129-136
- 17) H. Zheng, Y. Zu, *J.Phys.Chem.B* **2005**, *109*, 12049-12053
- 18) D. Mishra, S. Naskar, B. Adhikary, R. J. Butcher, S. K. Chattopadhyay, *Polyhedr.* **2005**, *24*, 201-208
- 19) X. Liu, J. Liu, K. Jin, X. Yang, Q. Peng, L. Sun, *Tetrahedr.* **2005**, *61*, 5655-5662
- 20) F. Lachaud, A. Quaranta, Y. Pellegrin, P. Dorlet, M.-F. Charlot, S. Un, W. Leibl, A. Aukauloo, *Angew.Chem.* **2005**, *117*, 1560-1564
- 21) X.-J. Yang, F. Drepper, B. Wu, W.-H. Sun, W. Haehnel, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2005**, 256-267

Literaturverzeichnis

- 22) C.-W. Jiang, *J.Inorg.Biochem.* **2004**, *98*, 1399-1404
- 23) O. Johansson, H. Wolpher, M. Borgström, L. Hammarström, J. Bergquist, L. Sun, B. Åkermark, *Chem.Comm.* **2004**, 194-195
- 24) S. Shi, J. Liu, J. Li, K. C. Zheng, C. P. Tan, L. M. Chen, L. N. Ji, *Dalton Trans.* **2005**, 2038-2046
- 25) Y.-J. Liu, H. Chao, J.-H. Yao, H. Li, Y.-X. Yuan, L. N. Ji, *Helv.Chim.Acta* **2004**, *87*, 3119-3130
- 26) T. N. Singh, C. Turro, *Inorg.Chem.* **2004**, *43*, 7260-7262
- 27) Y.-J. Liu, H. Chao, J.-H. Yao, L.-F. Tan, Y.-X. Yuan, L. N. Ji, *Inorg.Chim.Acta* **2005**, *358*, 1904-1910
- 28) L.-F. Tan, H. Chao, H. Li, Y.-J. Liu, B. Sun, W. Wei, L. N. Ji, *J.Inorg.Biochem.* **2005**, *99*, 513-520
- 29) R. Hamzavi, T. Happ, K. Weitershaus, N. Metzler-Nolte, *J.Organomet.Chem.* **2004**, *689*, 4745-4750
- 30) R. Ziesel in *Catalysis by Metal Complexes - Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*, K. Kalyanasundaram und M. Grätzel (eds.), Kluwer Acad. Publ., Dordrecht NL, **1993**, *14*, 217-245
- 31) R. Maidan, I. Willner, *J.Am.Chem.Soc.* **1986**, *108*, 8100-8101
- 32) D. H. Gibson, B. A. Sleadd, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Organomet.* **1997**, *16*, 4421-4427
- 33) H. Ishida, T. Terada, K. Tanaka, T. Tanaka, *Inorg.Chem.* **1990**, *29*, 905-911
- 34) F. Casalboni, Q. G. Mulazzani, C. D. Clark, M. Z. Hoffman, P. L. Orizondo, M. W. Perkovic, D. P. Rillema, *Inorg.Chem.* **1997**, *36*, 2252-2257
- 35) B. Gholamkhash, H. Mametsuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue, O. Ishitani, *Inorg.Chem.* **2005**, *44*, 2326-2336
- 36) J. R. Fisher, D. J. Cole-Hamilton, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, **1984**, 809-813
- 37) A. L. Guckian, M. Döring, M. Ciesielski, O. Walter, J. Hjelm, N. M. O'Boyle, W. Henry, W. R. Browne, J. J. McGarvey, J. G. Vos, *Dalton Trans.* **2004**, 3943-3949
- 38) W. R. Browne, N. M. O'Boyle, W. Henry, A. L. Guckian, S. Horn, T. Fett, C. M. O'Connor, M. Duati, L. De Cola, C. G. Coates, K. L. Ronayne, J. J. McGarvey, J. G. Vos, *J.Am.Chem.Soc.* **2005**, *127*, 1229-1241
- 39) P. Das, J.-F. Capon, F. Gloaguen, F. Y. Pétilion, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Inorg.Chem.* **2004**, *43*, 8203-8205
- 40) S. V. Kryatov, E. V. Rybak-Akimova, S. Schindler, *Chem.Rev.* **2005**, *105*, 2175-2226
- 41) M. Calvin, *Acc.Chem.Res.* **1978**, *11*, 369-374

Literaturverzeichnis

- 42) H. Dau, P. Liebisch, M. Haumann, *Anal.Bioanal.Chem.* **2003**, 376, 562-583
- 43) P. Pospíšil, M. Haumann, J. Dittmer, V. A. Solé, H. Dau, *Biophys.J.* **2003**, 84, 1370-1386
- 44) H. Dau, P. Liebisch, M. Haumann, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2004**, 6, 4781-4792
- 45) D. Li, S. Li, D. Yang, J. Yu, J. Huang, Y. Li, W. Tang, *Inorg.Chem.* **2003**, 42, 6071-6080
- 46) J. A. Smith, J. G. Collins, B. T. Patterson, R. Keene, *Dalton Trans.* **2004**, 1277-1283
- 47) A. von Zelewsky, X. Hua, *Inorg.Chem.* **1995**, 34, 5791-5797
- 48) W. Matheis, W. Kaim, *Z.Anorg.Allg.Chem.* **1991**, 593, 147-159
- 49) C. D. Nunes, M. Pillinger, A. Hazell, J. Jepsen, T. M. Santos, J. Madureira, A. D. Lopes, I. S. Goncalves, *Polyhedr.* **2003**, 22, 2799-2807
- 50) A. Vogler, J. Kisslinger, *Inorg.Chim.Acta* **1986**, 115, 193-196
- 51) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie* 2. Auflage, Teubner Verlag, Stuttgart **1992**
- 52) R. Hage, Dissertation, Rijksuniversiteit Leiden **1991**
- 53) J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem.Rev.* **1994**, 94, 993-1019
- 54) C. Chiorboli, S. Fracasso, F. Scandola, S. Campagna, S. Serroni, R. Konduri, F. M. MacDonnell, *Chem.Commun.* **2003**, 1658-1659
- 55) C. Hamann, A. von Zelewsky, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *Dalton Trans.* **2004**, 402-406
- 56) C. Goze, J.-C. Chambron, V. Heitz, D. Pomeranc, X. Salom-Roig, J.-P. Sauvage, A. Farrán Morales, F. Barigelletti, *Eur.J.Inorg.Chem.* **2003**, 3752-3758
- 57) C. Goze, D. V. Kozlov, F. N. Castellano, J. Suffert, R. Ziessel, *Tetrahedr.Lett.* **2003**, 44, 8713-8716
- 58) Y. Pellegrin, K. E. Berg, Blondin Geneviève, E. Anxolabéhère-Mallart, W. Leibl, A. Aukauloo, *Eur.J.Inorg.Chem.* **2003**, 1900-1910
- 59) C. D. Edlin, D. Parker, *Tetrahedr.Lett.* **1998**, 39, 2797-2800
- 60) B. Ülküseven, A. Tavman, *Trans.Met.Chem.* **2001**, 26, 723-726
- 61) X. Shen, T. Moriuchi, T. Hirao, *Tetrahedr.Lett.* **2005**, 44, 7711-7714
- 62) F. M. Weldon, J. G. Vos, *Inorg.Chim.Acta* **2000**, 307, 13-19
- 63) S. Rau, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2000**
- 64) M. Duati, S. Tasca, F. C. Lynch, H. Bohlen, J. G. Vos, *Inorg.Chem.* **2003**, 42, 8377-8384

Literaturverzeichnis

- 65) P.-C. Wu, J.-K. Yu, Y.-H. Song, Y. Chi, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Organomet.* **2003**, *22*, 4938-4946
- 66) M. Haga, T. Takasugi, A. Tomie, M. Ishizuya, T. Yamada, M. D. Hossain, M. Inoue, *Dalton Trans.* **2003**, 2069-2079
- 67) M. Haga, T. Ano, K. Kano, S. Yamabe, *Inorg.Chem.* **1991**, *30*, 3843-3849
- 68) M. M. Ali, H. Sato, M. Haga, K. Tanaka, A. Yoshimura, T. Ohno, *Inorg.Chem.* **1998**, *37*, 6176-6180
- 69) M. Plevoets, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *New J.Chem.* **1999**, *23*, 63-69
- 70) V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Sol.Energy Mater.Sol.Cells* **1995**, *38*, 159
- 71) J. I. Bruce, J.-C. Chambron, P. Kölle, J.-P. Sauvage, *J.Chem.Soc.,Perkin Trans.* **2002**, *1*, 1226-1231
- 72) J. Lee, B. Twamley, G. B. Richter-Addo, *Dalton Trans.* **2004**, 189-196
- 73) A. L. Balch, Y.-W. Chan, M. M. Olmstead, M. W. Renner, F. E. Wood, *J.Am.Chem.Soc.* **1988**, *110*, 3897-3902
- 74) S. Yagi, M. Ezoe, I. Yonekura, H. Nakazumi, *J.Am.Chem.Soc.* **2003**, *125*, 4068-4069
- 75) F. Odobel, H. Zabri, *Inorg.Chem.* **2005**, *44*, 5600-5611
- 76) A. González-Cabello, P. Vázquez, T. Torres, D. M. Guldi, *J.Org.Chem.* **2003**, *68*, 8635-8642
- 77) M. H. Lim, S. J. Lippard, *Inorg.Chem.* **2004**, *43*, 6366-6370
- 78) C. Klein, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, D. Di Censo, N. Hirata, E. Palomares, J. R. Durrant, M. Grätzel, *Inorg.Chem.* **2005**, *44*, 178-180
- 79) O. Kohle, S. Ruile, M. Grätzel, *Inorg.Chem.* **1996**, *35*, 4779-4787
- 80) H. Nusbaumer, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Grätzel, *Chem.Eur.J.* **2003**, *9*, 3756-3763
- 81) K. E. Berg, A. Tran, M. K. Raymond, M. Abrahamsson, J. Wolny, S. Redon, M. Andersson, L. Sun, S. Styring, L. Hammarström, H. Toftlund, B. Åkermark, *Eur.J.Inorg.Chem.* **2001**, 1019-1029
- 82) R. Lomoth, P. Huang, J. Zheng, L. Sun, L. Hammarström, B. Åkermark, S. Styring, *Eur.J.Inorg.Chem.* **2002**, 2965-2974
- 83) L. Sun, L. Hammarström, T. Norrby, H. Berglund, R. Davydov, M. Andersson, A. Börje, P. Korall, C. Philouze, M. Almgren, S. Styring, B. Åkermark, *Chem.Commun.* **1997**, 607-608
- 84) L. Sun, L. Hammarström, B. Åkermark, S. Styring, *Chem.Soc.Rev.* **2001**, *30*, 36-49
- 85) S.-S. Sun, A. J. Lees, *Coord.Chem.Rev.* **2002**, *230*, 171-192

Literaturverzeichnis

- 86) J. B. Cooper, M. G. B. Drew, P. D. Beer, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, **2000**, 2721-2728
- 87) H. Dürr, S. Bossmann, *Acc.Chem.Res.* **2001**, *34*, 905-917
- 88) V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, Weinheim **2003**
- 89) M. Döring, P. Fehling, H. Görls, W. Imhof, R. Beckert, D. Lindauer, *J.Prakt.Chem.* **1999**, *341*, 748-756
- 90) D. Lindauer, R. Beckert, M. Döring, P. Fehling, H. Görls, *J.Prakt.Chem./Chem.Zeitg.* **1995**, *337*, 143-152
- 91) M. Wenzel, D. Lindauer, R. Beckert, R. Boese, E. Anders, *Chemische Berichte* **1996**, *129*, 39-44
- 92) R. Beckert, K. Waisser, C. Käßlinger, D. Lindauer, R. Walther, *Pharmazie* **1997**, *52*, 638-639
- 93) C. Käßlinger, R. Beckert, *Synlett* **2000**, *11*, 1679-1681
- 94) C. Käßlinger, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, *Liebigs Ann./Recl.* **1997**, *1997*, 617-622
- 95) K. Lamm, M. Stollenz, M. Meier, H. Görls, D. Walther, *J.Organomet.Chem.* **2003**, *681*, 24-36
- 96) S. Rau, K. Lamm, H. Görls, J. Schöffel, D. Walther, *J.Organomet.Chem.* **2004**, *689*, 3582-3592
- 97) T. Döhler, H. Görls, D. Walther, *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* **2000**, 945-946
- 98) D. Walther, T. Döhler, N. Theyssen, H. Görls, *Eur.J.Inorg.Chem.* **2001**, 2049-2060
- 99) D. Walther, M. Stollenz, L. Böttcher, H. Görls, *Z.Anorg.Allg.Chem.* **2001**, *627*, 1560-1570
- 100) C. Rode, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2002**
- 101) M. Stollenz, M. Rudolph, H. Görls, D. Walther, *J.Organomet.Chem.* **2003**, *687*, 153-160
- 102) S. Rau, L. Böttcher, S. Schebesta, M. Stollenz, H. Görls, D. Walther, *Eur.J.Inorg.Chem.* **2002**, 2800-2809
- 103) L. Böttcher, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2002**
- 104) L. Böttcher, A. Scholz, D. Walther, N. Weißbach, H. Görls, *Z.Anorg.Allg.Chem.* **2003**, *629*, 2103-2112
- 105) D. Walther, M. Ruben, S. Rau, *Coord.Chem.Rev.* **1999**, *182*, 67-100
- 106) S. Rau, M. Ruben, T. Büttner, C. Temme, S. Dautz, H. Görls, M. Rudolph, A. Brotkorb, M. Duati, C. M. O'Connor, J. G. Vos, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, **2000**, 3649-3657

Literaturverzeichnis

- 107) M. Ruben, S. Rau, A. Skirl, K. Krause, H. Görls, D. Walther, J. G. Vos, *Inorg.Chim.Acta* **2000**, *303*, 206-214
- 108) S. Rau, T. Büttner, C. Temme, M. Ruben, H. Görls, D. Walther, M. Duati, S. Fanni, J. G. Vos, *Inorg.Chem.* **2000**, *39*, 1621-1624
- 109) S. Schebesta, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2003**
- 110) A. Scholz, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2003**
- 111) A. Grüßing, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2004**
- 112) H. Beyer, W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch der Organischen Chemie* 23. Auflage, S.Hirzel Verlag, Stuttgart **1998**
- 113) F. B. Hulsbergen, J. Manassen, J. Reedijk, J. A. Welleman, *J.Mol.Cat.* **1977**, *3*, 47-50
- 114) V. S. Sharma, J. Schubert, *J.Am.Chem.Soc.* **1969**, *91*, 6291-6296
- 115) Y. Kiso, K. Saeki, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **1987**, *60*, 617-620
- 116) C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, *Journal of Molecular Catalysis A* **2004**, *214*, 27-32
- 117) L. E. Cheruzel, M. S. Pometun, M. R. Cecil, M. S. Mashuta, R. J. Wittebort, R. M. Buchanan, *Angew.Chem.* **2003**, *115*, 5610-5613
- 118) L.-S. Tan, J. L. Burkett, *U.S. Patent*, **2000**, USXXAM US 6114498 A, 20000905
- 119) Y. Morita, T. Murata, S. Yamada, M. Tadokoro, A. Ichmura, K. Nakasuji, *J.Chem.Soc.,Perkin Trans.I* **2002**, 2598-2600
- 120) Y.-H. Liu, H.-C. Wu, H.-M. Lin, W.-H. Hou, K.-L. Lu, *Chem.Commun.* **2003**, 60-61
- 121) T. Kawakami, T. Kato, *Macromol.* **1998**, *31*, 4475-4479
- 122) G. S. Baca, I. G. Filipova, G. Irina, O. A. Olsea, M. Gdaniec, Y. A. Siminiv, N. V. Gerbeleu, P. Franz, R. Basler, S. Dercutins, *Inorg.Chim.Acta* **2004**, *357*, 3419-3429
- 123) N. Theyssen, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2000**
- 124) K. Lamm, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2004**
- 125) J. S. Bradley, F. Cheng, S. J. Archibald, R. Supplit, R. Rovai, C. W. Lehmann, C. Krüger, F. Lefevre, *Dalton Trans.* **2003**, 1848-1851
- 126) D. Walther, F. Schramm, N. Theyssen, R. Beckert, H. Görls, *Z.Anorg.Allg.Chem.* **2002**, *628*, 1938-1940
- 127) R. Rovai, C. W. Lehmann, J. S. Bradley, *Angew.Chem.* **1999**, *111*, 2073-2076
- 128) D. Müller, Dissertation, Friedrich-Schiller Universität Jena **2002**
- 129) R. Beckert, M. Šlosarek, J. Janota, K. Waisser, R. Faust, *Folia Pharm.Univ.Carol.* **1998**, *23(Suppl)*, 156-157

Literaturverzeichnis

- 130) R. Dorta, D. Broggini, R. Kissner, A. Togni, *Chem.Eur.J.* **2004**, *10*, 4546-4555
- 131) A. Mukherjee, R. Raghunathan, M. K. Saha, M. Nethaji, S. Ramasesha, A. R. Chakravarty, *Chem.Eur.J.* **2005**, *11*, 3087-3096
- 132) H. Kondo, A. Kageyama, Y. Yamaguchi, M. Haga, K. Kirchner, H. Nagashima, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **2001**, *74*, 1927-1937
- 133) H. Kondo, K. Matsubara, H. Nagashima, *J.Am.Chem.Soc.* **2002**, *124*, 534-535
- 134) H. Kondo, Y. Yamaguchi, H. Nagashima, *J.Am.Chem.Soc.* **2001**, *123*, 500-501
- 135) R. P. Thummel, F. Lefoulon, *Inorg.Chem.* **1987**, *26*, 675-680
- 136) C. J. Elsevier, J. Reedijk, P. H. Walton, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2003**, 1869-1880
- 137) M. Haukka, P. Da Costa, S. Luukkanen, *Organomet.* **2003**, *22*, 5137-5140
- 138) H. A. Santos Silva, R. M. Carlos, A. J. Camargo, C. M. C. Picchi, R. H. de Almeida Santos, B. R. McGarvey, D. W. Franco, *Inorg.Chim.Acta* **2004**, *357*, 3147-3154
- 139) O. V. Sizova, O. O. Lubimova, *J.Mol.Struct.:THEOCHEM* **2004**, *712*, 33-37
- 140) J. F. Endicott, H. Taube, *J.Am.Chem.Soc.* **1962**, *84*, 4984-4985
- 141) J. F. Endicott, H. Taube, *J.Am.Chem.Soc.* **1964**, *86*, 1686-1691
- 142) T. Brose, F. Holzscheiter, G. Mattersteig, W. Pritzkow, V. Voerckel, *J.Prakt.Chem./Chem.Zeitg.* **1992**, *334*, 497-504
- 143) M. R. Crampton, B. Gibson, F. W. Gilmore, *J.Chem.Soc.,Perkin Trans. II* **1979**, 91-97
- 144) J. Golinski, M. Márkosza, *Tetrahedr.Lett.* **1978**, *37*, 3495-3498
- 145) F. Schramm, D. Walther, H. Görls, C. Käßlinger, R. Beckert, *Z.Naturf.B* **2005**, *60*, 843-852
- 146) A. Malassa, *Praktikumsbericht*, **2003**
- 147) R. F. Carina, L. Verzeqnessi, G. Bernadinelli, A. F. Williams, *Chem.Commun.* **1998**, 2681-2682
- 148) C. J. Matthews, M. R. J. Elsegood, G. Bernadinelli, W. Clegg, A. F. Williams, *Dalton Trans.* **2004**, 492-497
- 149) G. Stupka, L. Gremaud, G. Bernadinelli, A. F. Williams, *Dalton Trans.* **2004**, *2004*, 407-412
- 150) P. F. H. Schwab, F. Fleischer, *J.Org.Chem.* **2002**, *62*, 443-449
- 151) L. Zhu, R. M. Wehmeyer, R. D. Rieke, *J.Org.Chem.* **1991**, *56*, 1445-1453
- 152) Y.-Q. Fang, G. S. Hanan, *Synlett* **2003**, *6*, 852-854
- 153) F. M. Romero, R. Ziessel, *Tetrahedr.Lett.* **1995**, *36*, 6471-6474

Literaturverzeichnis

- 154) T. Pautzsch, Friedrich Schiller Universität Jena **2002**
- 155) A. M. Roe, *J.Royal Chem.Soc.* **1963**, 2195-2200
- 156) T. Choshi, S. Yamada, J. Nobuhiro, Y. Mihara, E. Sugino, S. Hibino, *Heterocycles* **1998**, *48*, 11-14
- 157) C. C. Tang, D. Davalian, P. Huang, R. Breslow, *J.Am.Chem.Soc.* **1978**, *100*, 3918-3922
- 158) H. Yu, H. Kawanishi, H. Koshima, *Heterocycles* **2003**, *60*, 1457-1460
- 159) W. Bunge in *Methoden der organischen Chemie*, J. Houben, T. Weyl, E. Müller, A. Berthmann, H. Kropf, K. H. Büchel, und O. Bayer (eds.), Thieme Verlag, Stuttgart, **1959**, *I/2*, 765-868
- 160) H. Rickert, H. Schwarz in *Methoden der organischen Chemie*, J. Houben, T. Weyl, E. Müller, A. Berthmann, H. Kropf, K. H. Büchel, und O. Bayer (eds.), Thieme Verlag, Stuttgart, **1959**, *I/2*, 869-885
- 161) C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry* 2.Auflage, VCH, Weinheim **1990**
- 162) R. D. Rieke, *Aldrich.Acta* **2000**, *33*, 52-60
- 163) Z. Otwinowsky, W. Minor, "Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode", in *Methods in Enzymology*, Vol 276, Macromolecular Crystallography, Part A, Academic Press, San Diego, **1997**, 307
- 164) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1990**, *46*, 467
- 165) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, **1993**, Universität Göttingen, Deutschland
- 166) R. Fischer, persönliche Kommunikation **2004,2005**
- 167) S. Tschierlei, *Praktikumsbericht*, **2005**

6. Anhang

6. Anhang

6.1. NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen

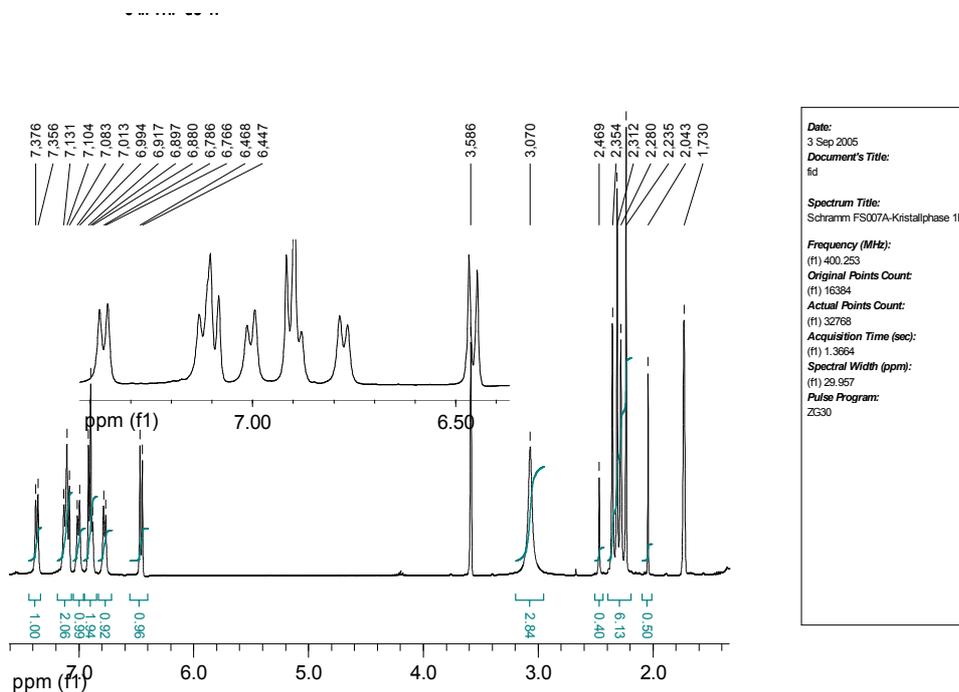


Abb. A1 - ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **6** in THF-D₈

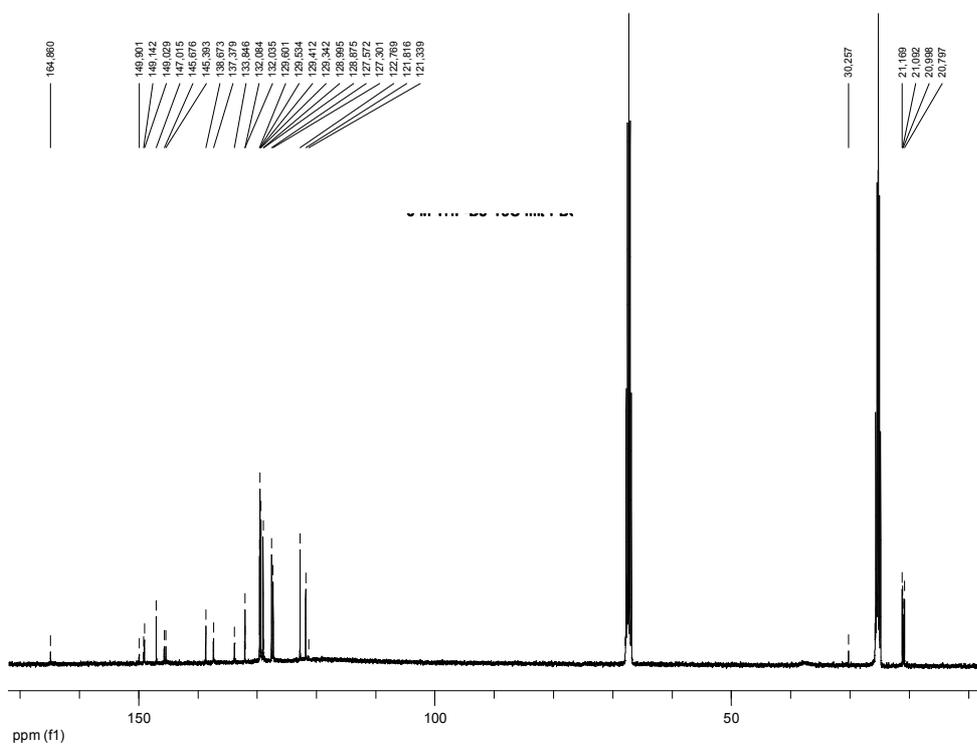


Abb. A2 - ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **6** in THF-D₈

6. Anhang

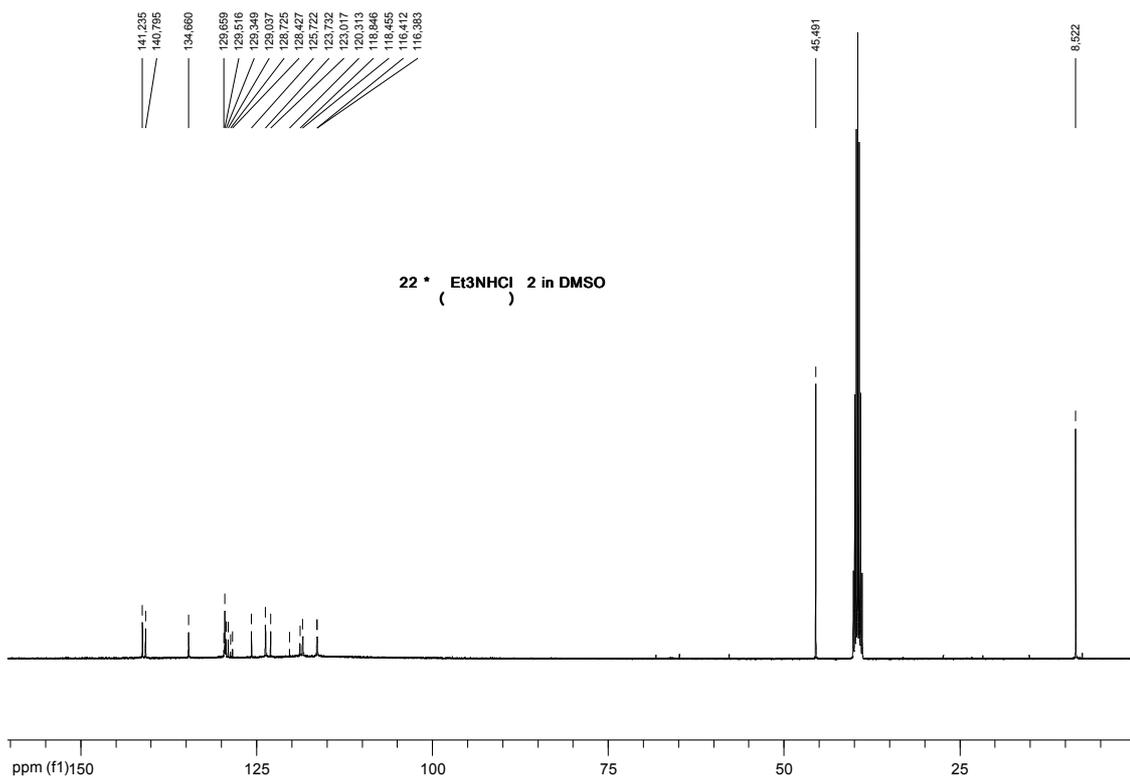


Abb. A5 - ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **22** als Addukt mit Triethylammonium-chlorid in DMSO-D6

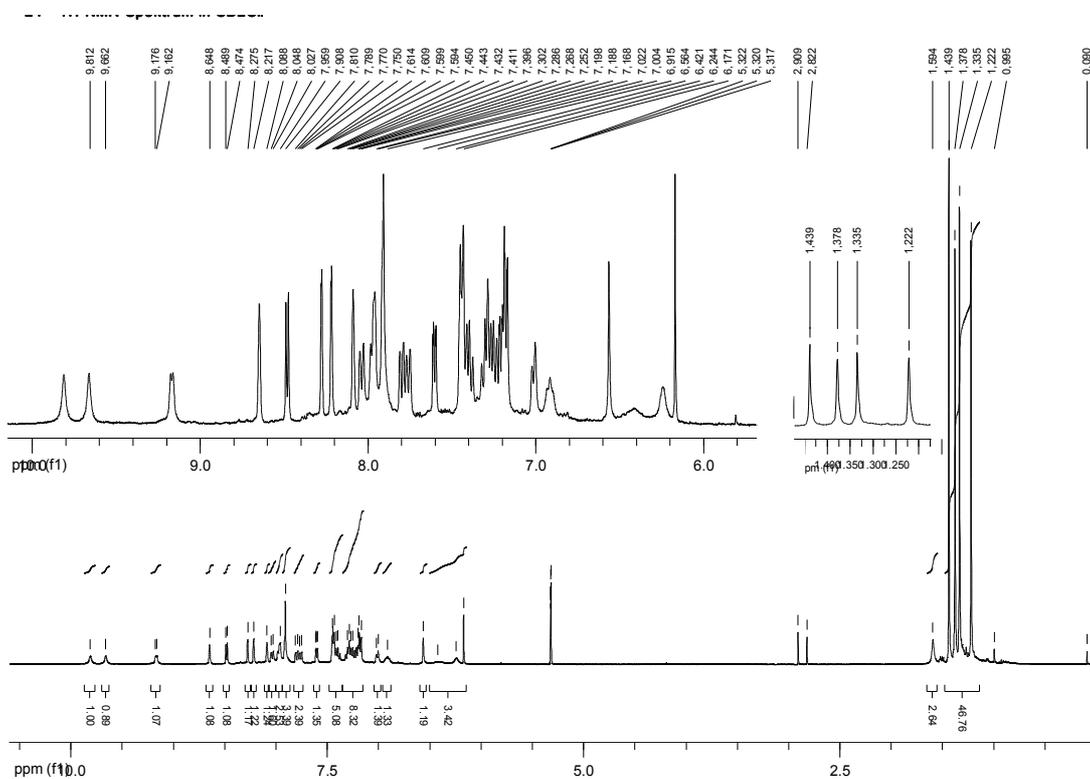


Abb. A6 - ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **24** in CD_2Cl_2

6. Anhang

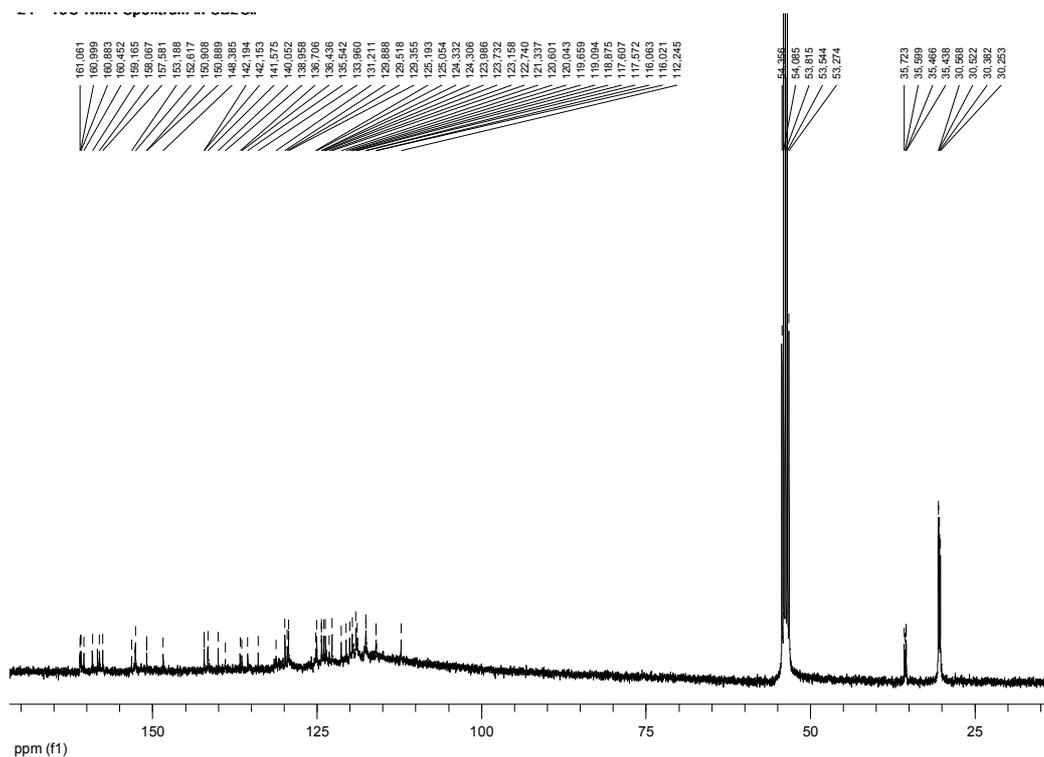


Abb. A7 - ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **24** in CD_2Cl_2

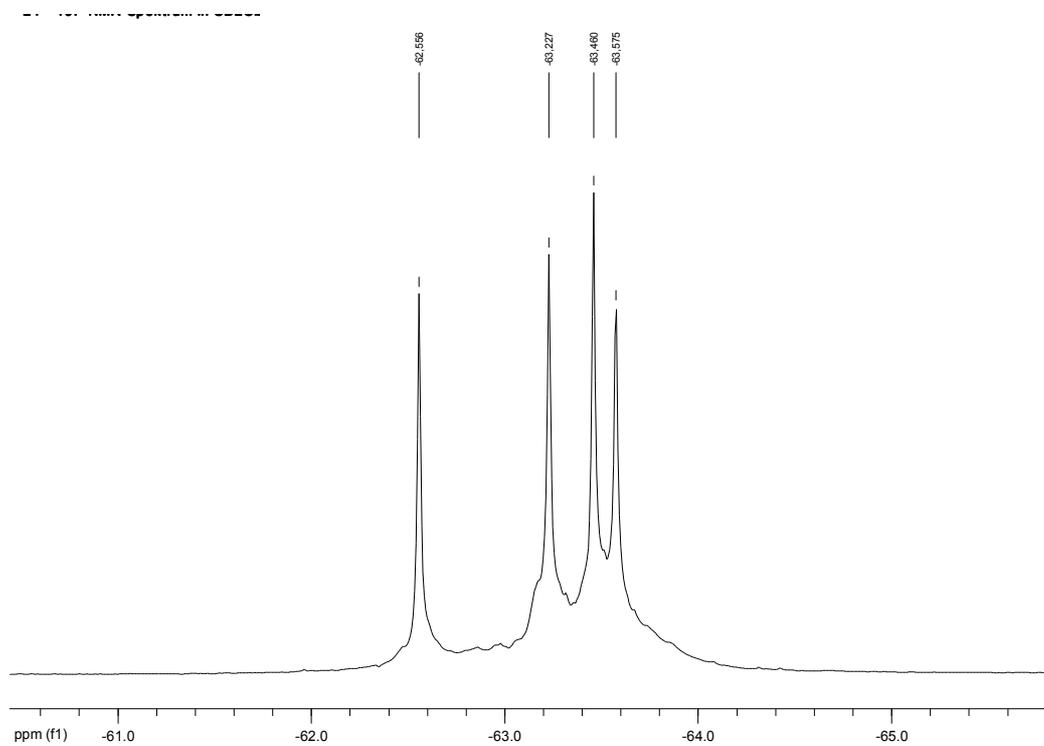


Abb. A8 - ^{19}F -NMR-Spektrum der Verbindung **24** in CD_2Cl_2

6. Anhang

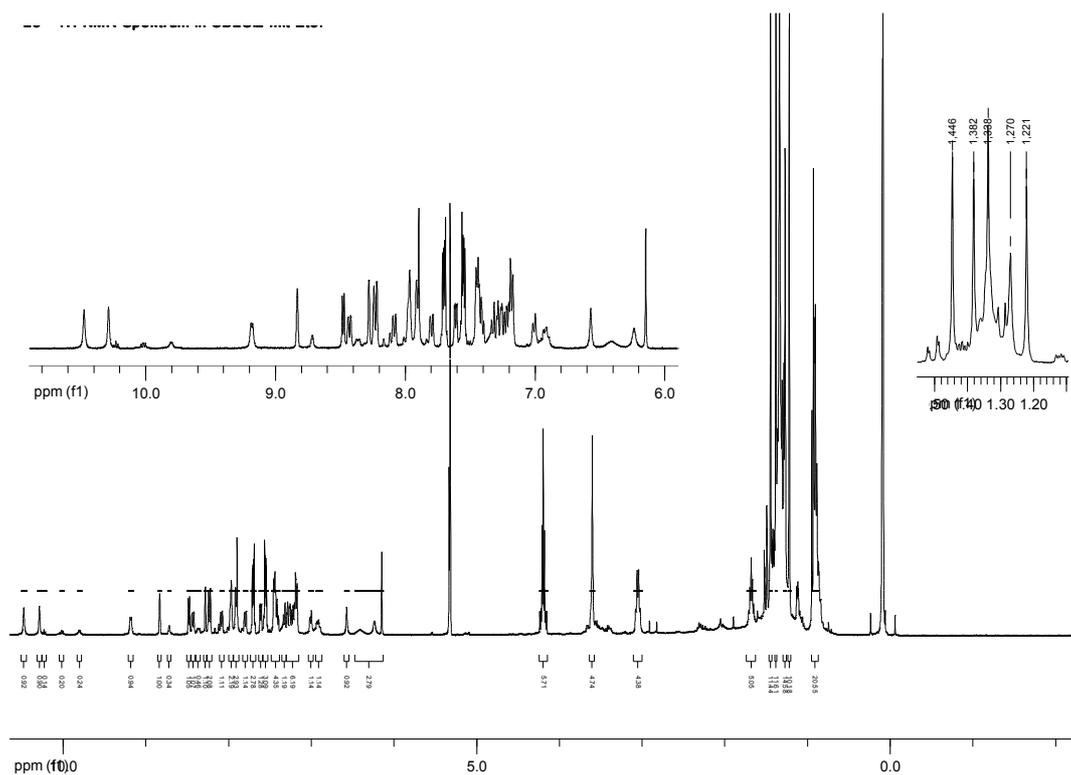


Abb. A9 - $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **23** in CD_2Cl_2

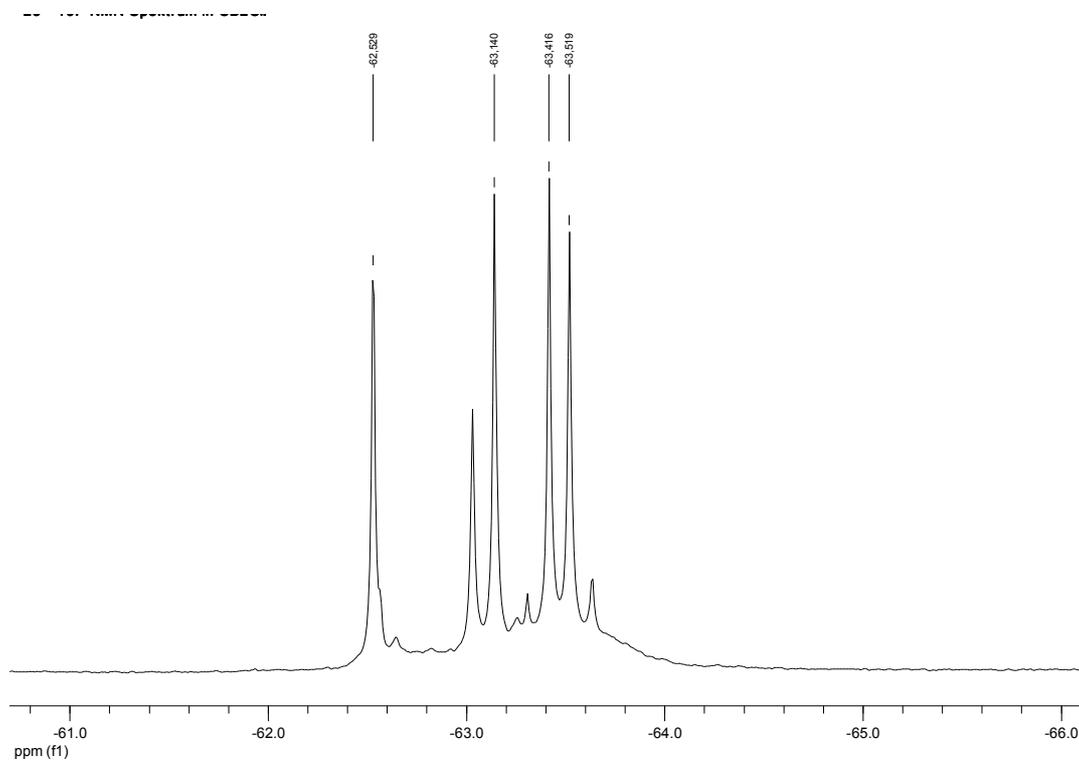


Abb. A10 - $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **23** in CD_2Cl_2

6. Anhang

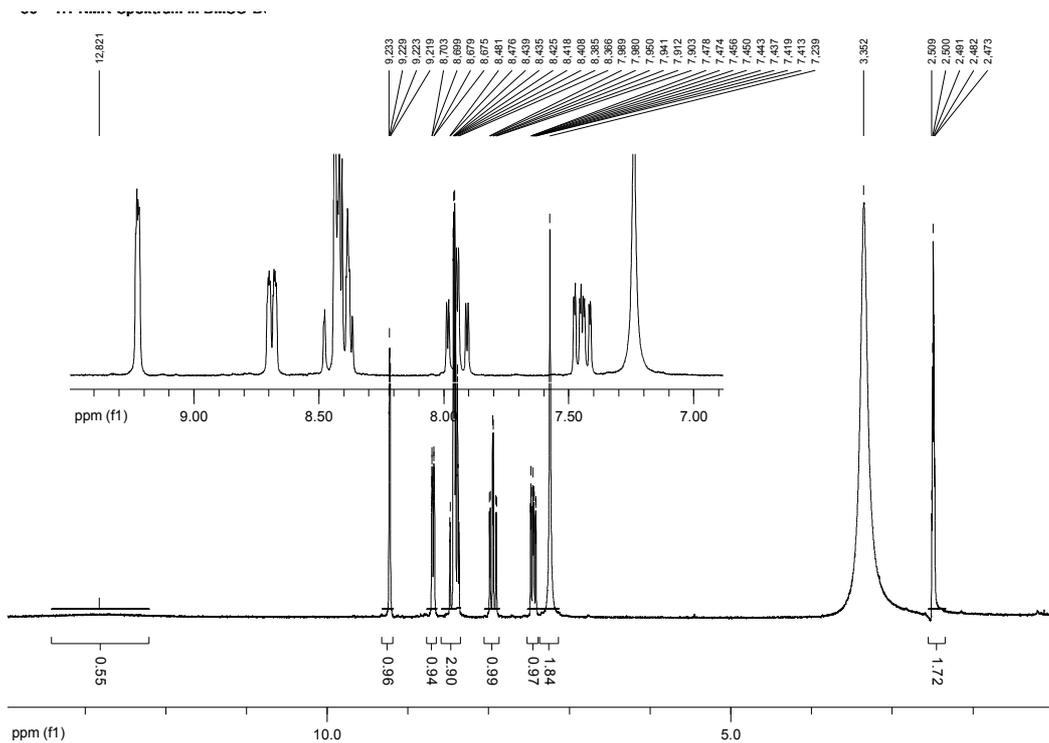


Abb. A13 - ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **30** in DMSO-D_6

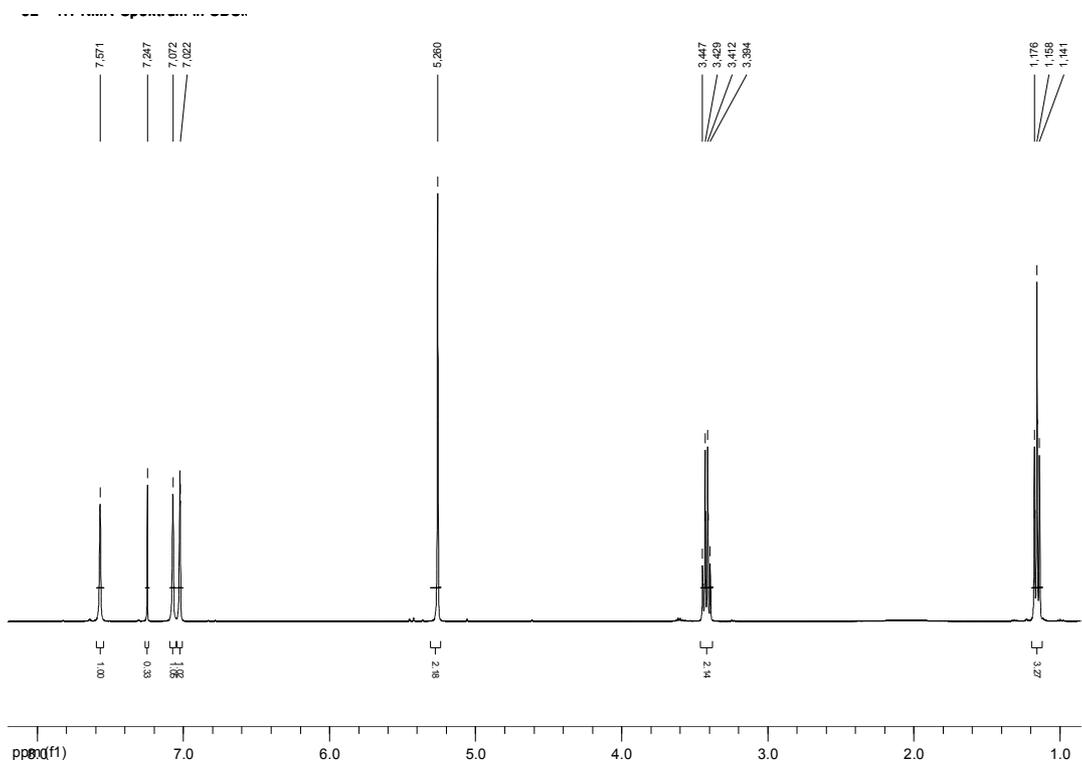


Abb. A14 - ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **32** in CDCl_3

6. Anhang

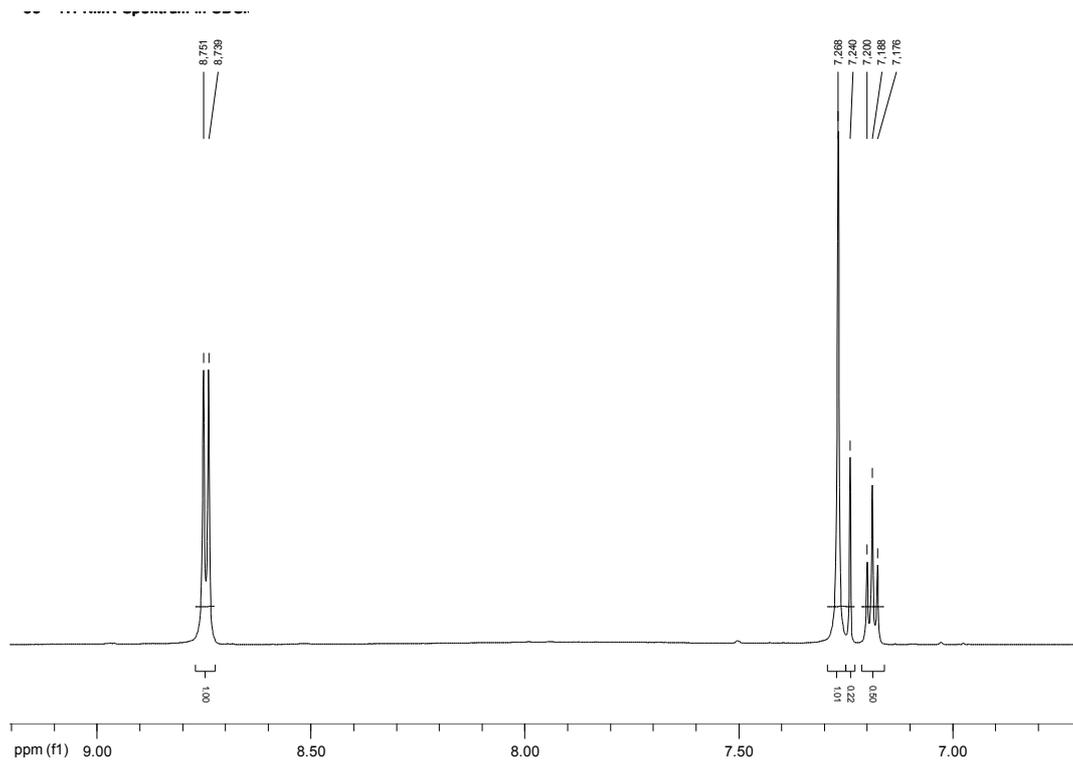


Abb. A15 - ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **33** in CDCl₃

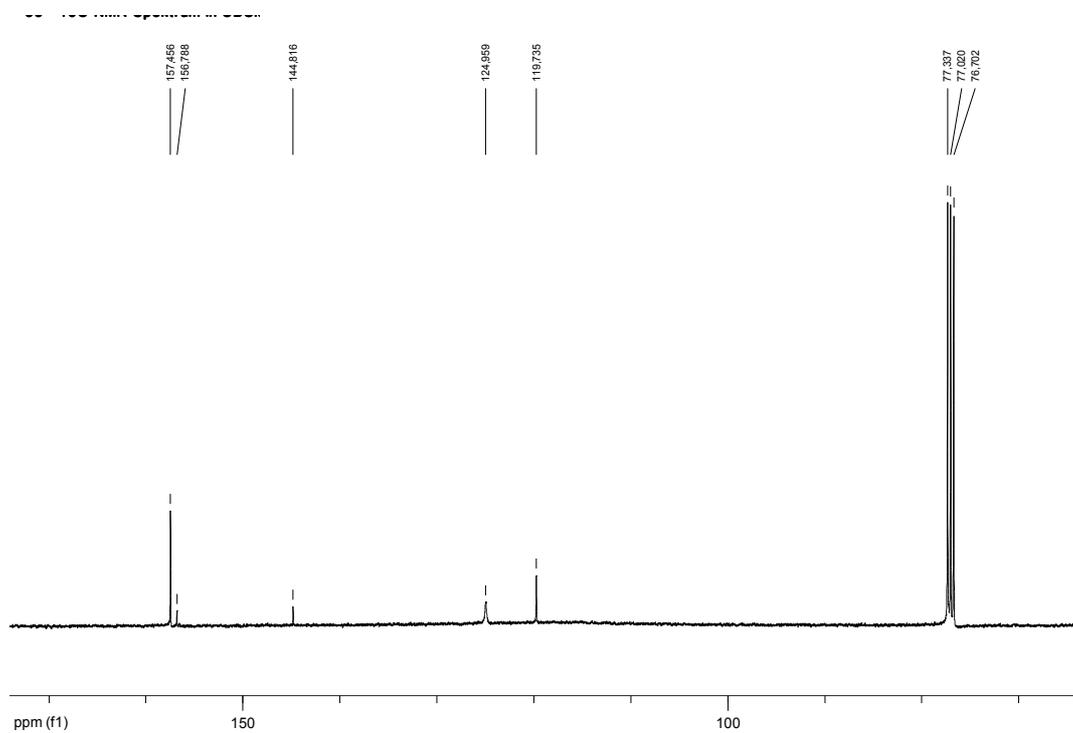


Abb. A16 - ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **33** in CDCl₃

6. Anhang

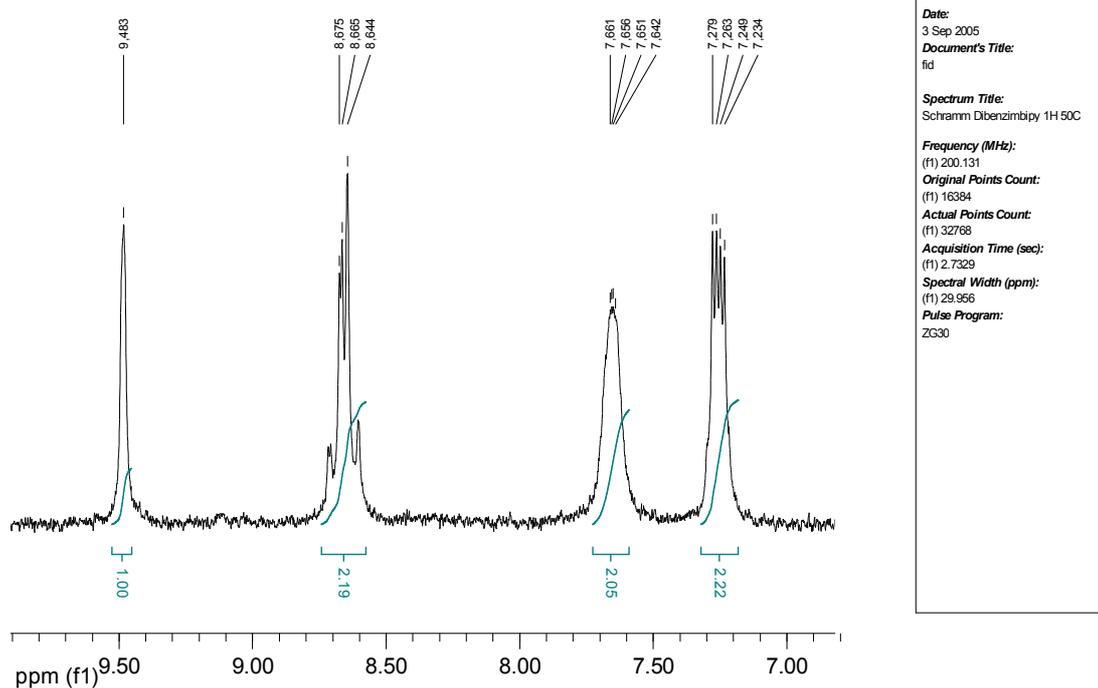


Abb. A17 - ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **34** in DMSO-D₆ bei 60 °C

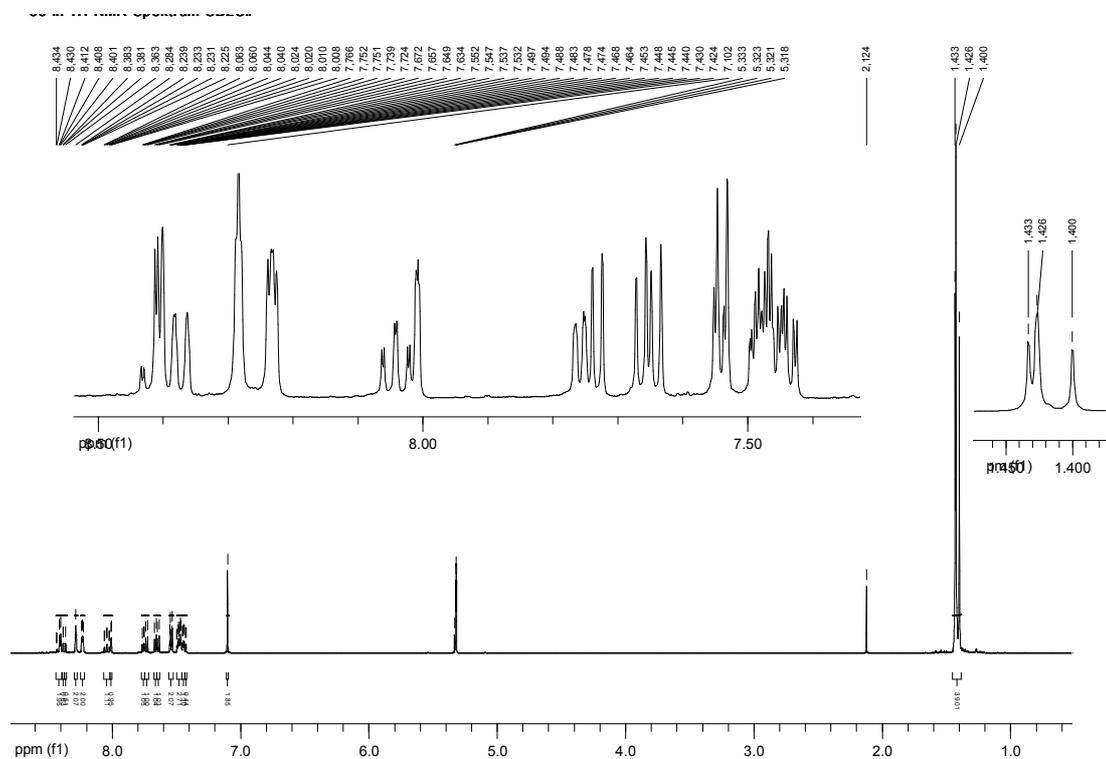


Abb. A18 - ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **36** in CD₂Cl₂

6. Anhang

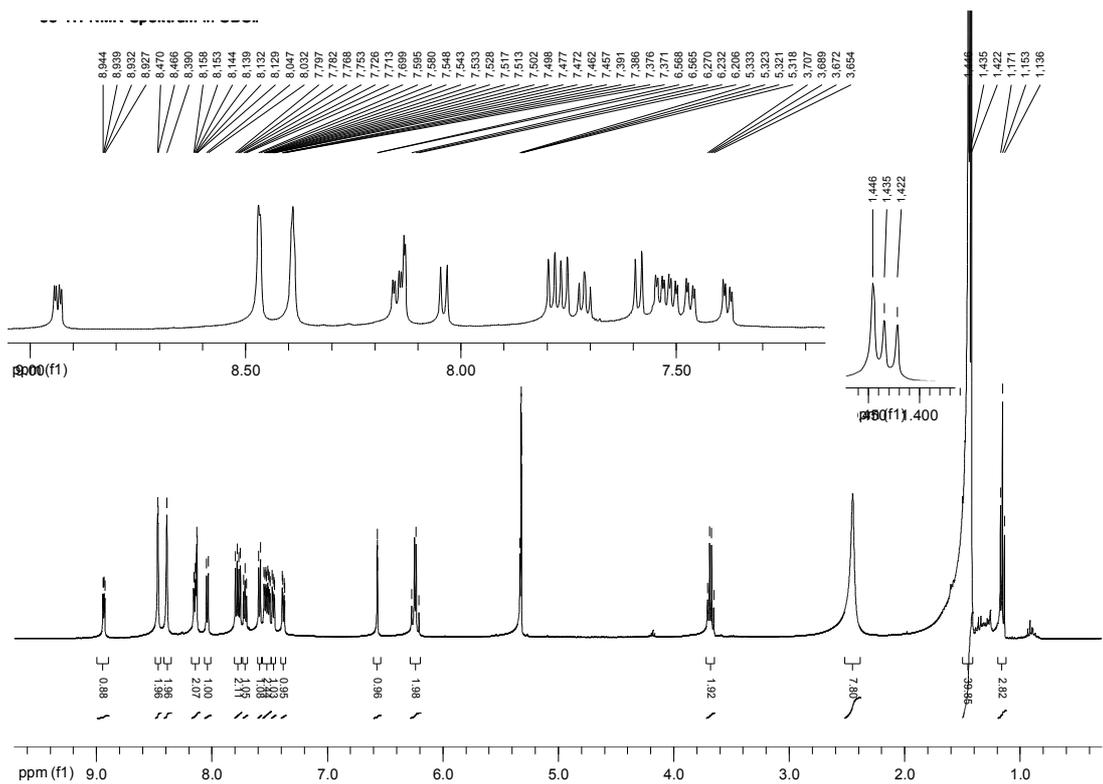


Abb. A21 - $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **38** in CD_2Cl_2

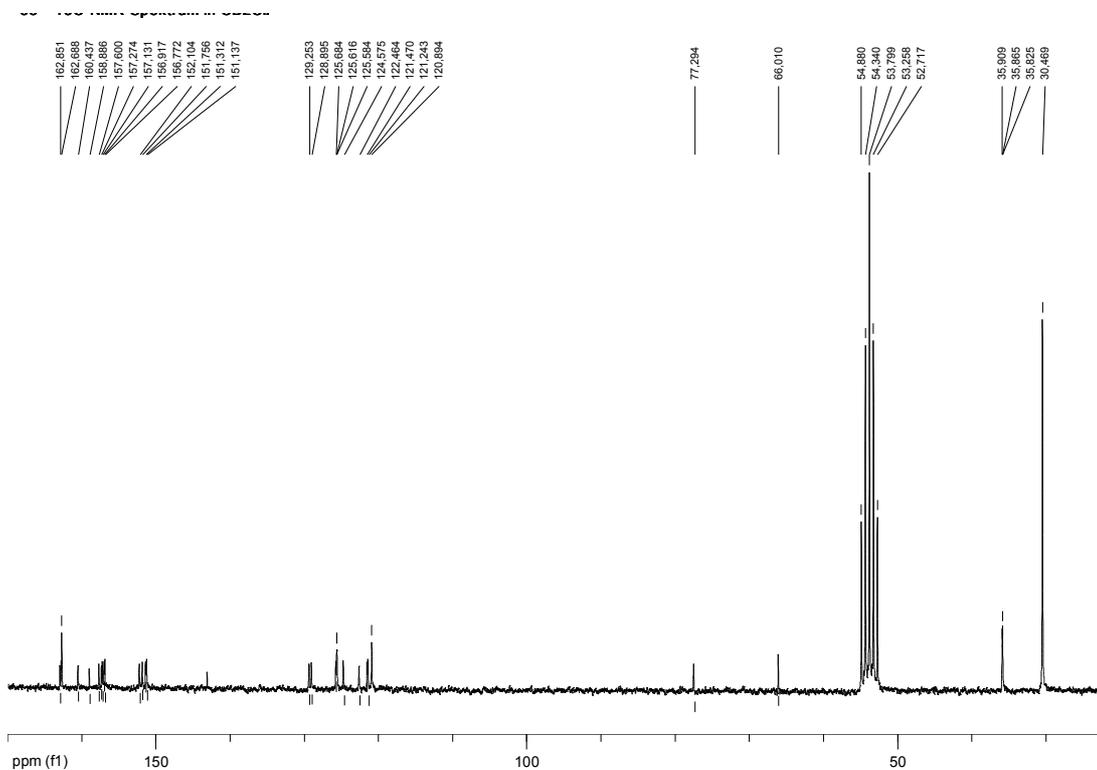


Abb. A22 - $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **38** in CD_2Cl_2

6. Anhang

6.2. UV/vis-Spektren einiger ausgewählter Verbindungen

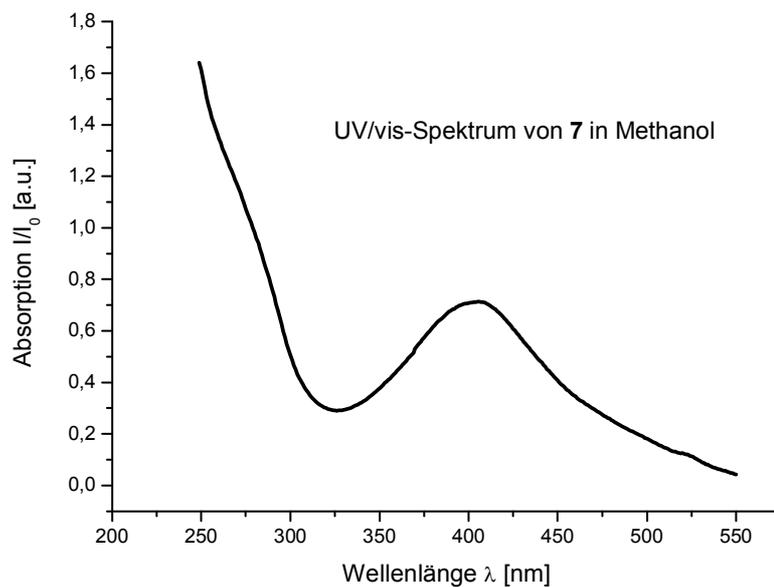


Abb. A25 - UV/vis-Spektrum der Verbindung **7** in Methanol

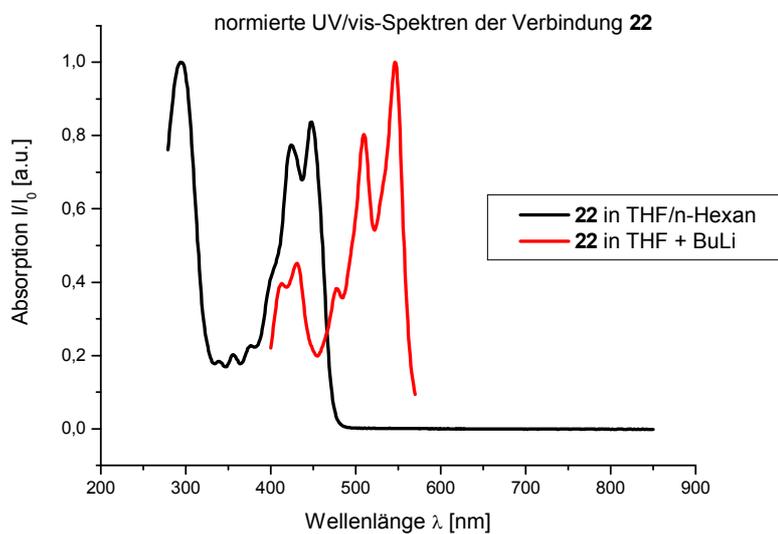


Abb. A26 - UV/vis-Spektren der Verbindung **22** in neutraler und basischer THF-Lösung

6. Anhang

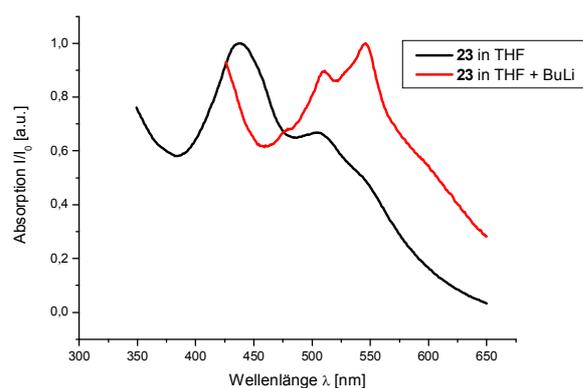


Abb. A27 - UV/vis-Spektren der Verbindung **23** in neutraler und basischer THF-Lösung

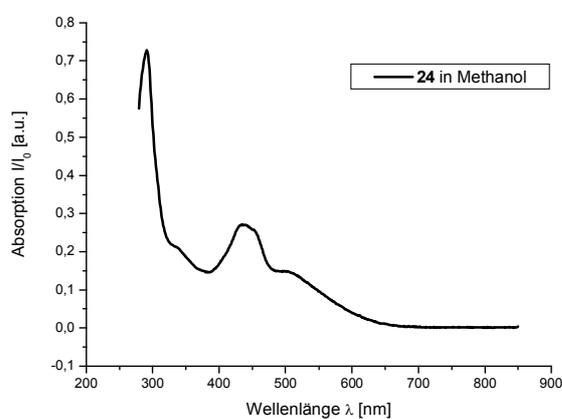


Abb. A28 - UV/vis-Spektrum der Verbindung **24** in neutraler Lösung in Methanol

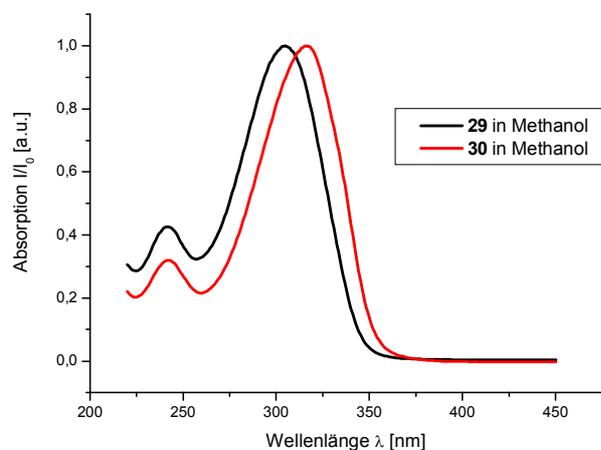


Abb. A29 - normierte UV/vis-Spektren der Verbindungen **29** und **30** in Methanol

6. Anhang

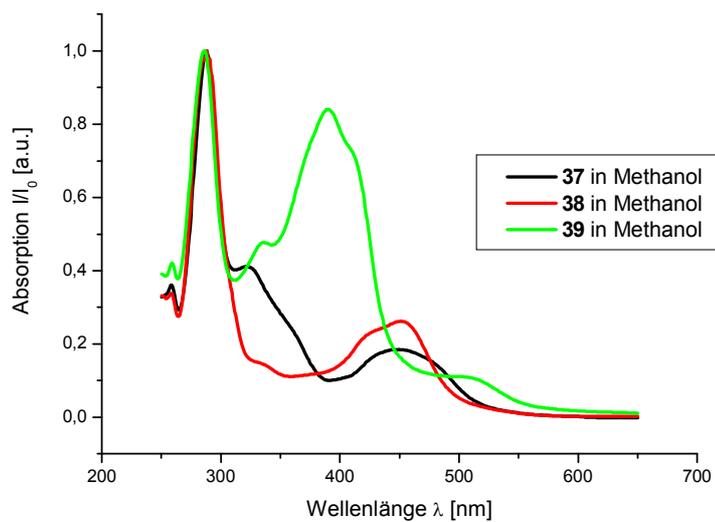


Abb. A30 - normierte UV/vis-Spektren der Verbindungen **37**, **38** und **39** in Methanol

6.3. Emissionsspektren einiger ausgewählter Verbindungen

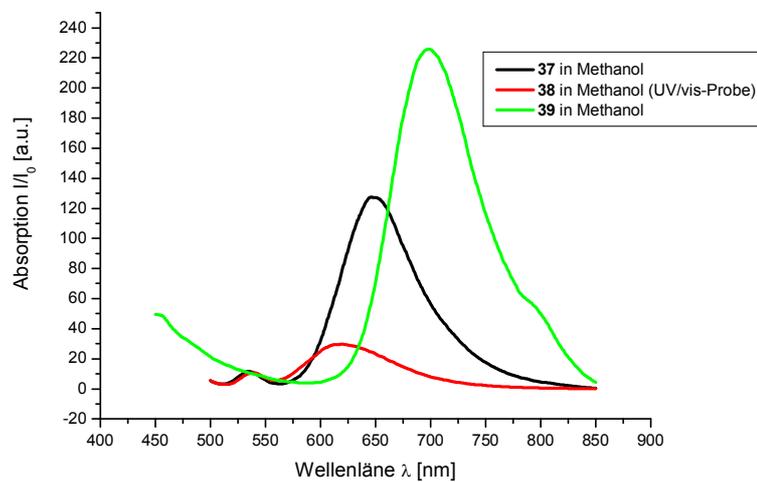


Abb. A30 - Emissionsspektren der Verbindungen **37**, **38** und **39** in Methanol {**38** in höherer Konzentration}

6. Anhang

6.4. Emissionsspektren des Komplexes **36** unter Zusatz verschiedener Metallsalze

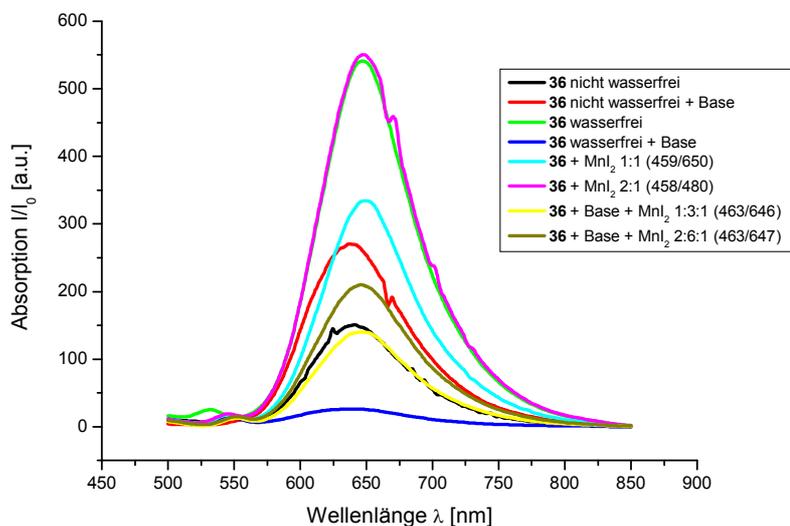


Abb. A31 - Emissionsspektren der Verbindung **36** von BuLi als Base und MnI_2 in verschiedenen Konzentrationen

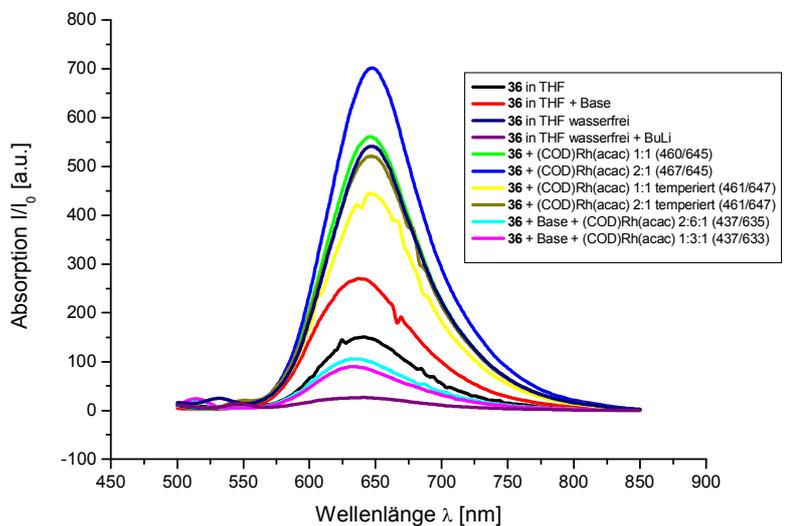


Abb. A32 - Emissionsspektren der Verbindung **36** unter Zusatz von BuLi als Base und $(COD)Rh(acac)$ in verschiedenen Konzentrationen

6. Anhang

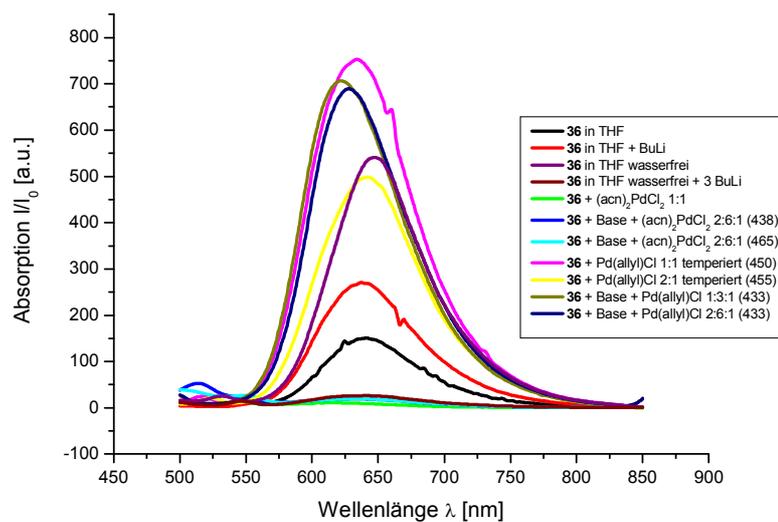


Abb. A33 - Emissionsspektren der Verbindung **36** unter Zusatz von BuLi als Base und Pd(allyl)Cl oder (ACN)₂PdCl₂ in verschiedenen Konzentrationen

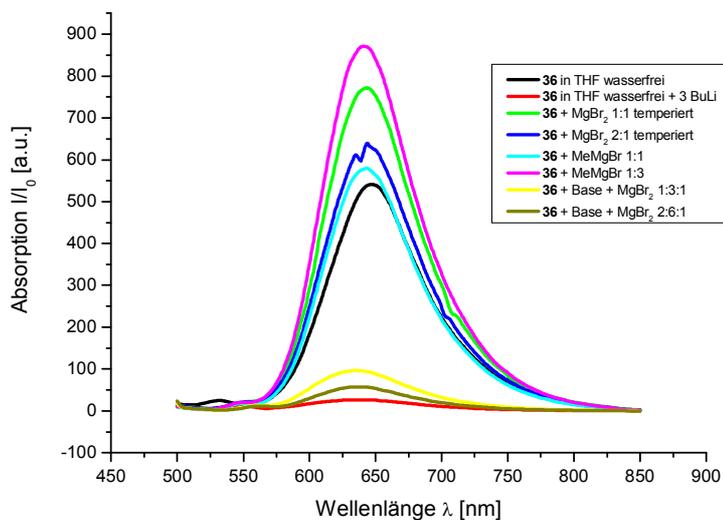


Abb. A34 - Emissionsspektren der Verbindung **36** unter Zusatz von BuLi als Base und MgBr₂ oder MeMgBr in verschiedenen Konzentrationen

6. Anhang

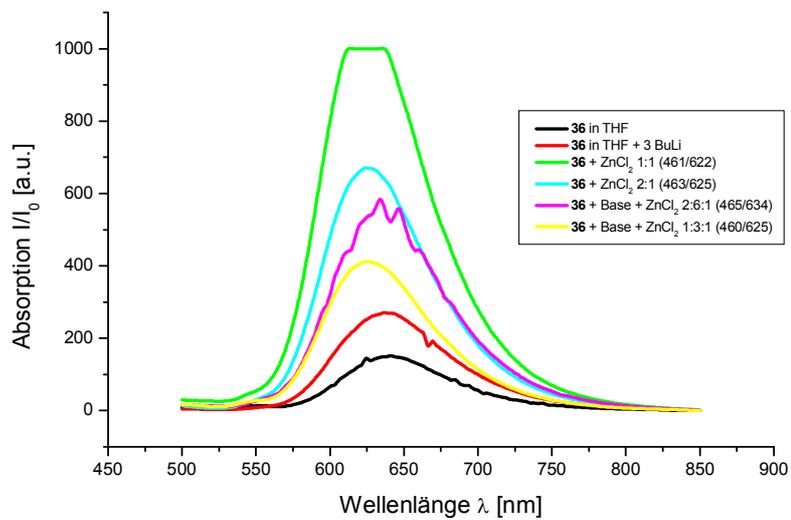


Abb. A35 - Emissionsspektren der Verbindung **36** unter Zusatz von BuLi als Base und ZnCl₂ in verschiedenen Konzentrationen

Selbständigkeitserklärung

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

Jena, den 05.11.2005

Frank Schramm

A handwritten signature in black ink that reads "Frank Schramm". The signature is written in a cursive style with a prominent initial 'F' and a long, sweeping underline.

Curriculum vitae

Name : Frank Schramm
Geburtsdatum : 29.07.1976
Geburtsort : Erfurt

Ausbildung

1983-1990 Besuch der Polytechnischen Oberschule "Friedrich Wolf" in Erfurt
1990-1991 Besuch der Oberschule 19 in Erfurt
1991-1993 Besuch des Gymnasiums "Heinrich-Mann" in Erfurt
1993-1995 Besuch des Gymnasiums "Albert-Einstein" in Erfurt
22.06.1995 Abschluss : Abitur ebenda
1995-1996 Grundstudium Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
1996-1997 Zivildienst in Erfurt
1997-1998 Fortsetzung des Grundstudiums
1998-2000 Hauptstudium Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
2000-2001 Anfertigung der Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. J. G. Vos an der Dublin City University, Dublin, Republic of Ireland
26.10.2001 Hochschulabschluss : Diplomchemiker
2001-2005 Anfertigung der Dissertation in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Walther am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
02.11.2005 Verteidigung der Dissertationsschrift an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena

Jena, den 05.11.2005

Frank Schramm

