

Ruthenium(II)-Komplexe mit substituierten Bibenzimidazolen:
Synthese und Reaktionen in der freien Koordinationssphäre

Dissertation

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

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

von Diplomchemiker Alexander Scholz
geboren am 4. Januar 1979 in Saalfeld/S.

Gutachter:

1. Prof. D. Walther

2. Prof. G. Kreisel

Tag der öffentlichen Verteidigung: 10. Mai 2006

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. D. Walther für die interessante Themenstellung, seine langjährige und stets gewährte freundliche Unterstützung und Förderung und die damit verbundenen aufschlussreichen Diskussionen und hilfreichen Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bedanken.

Besonderer Dank gilt Dr. Lars Böttcher, der mir immer mit wichtigen Ratschlägen zur Seite stand, Jörg Blumhoff, Mirko Meier und André Grüßing für eine auch akustisch sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und Dr. Sven Rau und Dr. Heike Schreer für das stets gewährte offene Ohr bei der Diskussion unterschiedlichster Probleme.

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

Frau C. Agthe für die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre, Frau H. Müller für die Hilfe vor allem in organisatorischen Dingen, Dr. H. Görls für die röntgenkristallographischen Untersuchungen, Frau H. Naumann für die Messung von GC-Proben, Frau A. Blayer, Frau B. Rambach und Dr. M. Friedrich für die Aufnahme der NMR-Spektren, Frau S. Schönau, Frau M. Heineck und Dr. W. Poppitz für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren, die Durchführung von GC-Analysen und die Aufnahme von IR-Spektren, Frau R. Suxdorf, Frau H. Schönfeld und Frau B. Lentvogt für die Durchführung der Elementaranalysen.

Der größte Dank gilt Cindy und Paul, die mich immer wieder aufmuntern und auf andere Gedanken bringen konnten und meinen Eltern, die mich auch während dieser Zeit immer unterstützten.

Diese Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Prof. Dr. D. Walther im Zeitraum von Oktober 2003 bis April 2006 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

*Grau, teurer Freund, ist alle Theorie
Und grün des Lebens goldner Baum.*

Mephistopheles in J. W. GOETHE
»Faust. Der Tragödie erster Teil«

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Ziele der Arbeit	1
2	Stand der Forschung	6
2.1	Bimetallische Komplexverbindungen	6
2.1.1	Komplexe des Typs I	6
2.1.2	Komplexe des Typs II	7
2.1.3	Komplexe des Typs III	8
2.2	Biimidazole und Bibenzimidazole als Brückenliganden	9
2.3	Polypyridin-Ruthenium(II)-Komplexe	13
2.4	CO ₂ Fixierung <i>in vivo</i> und <i>in vitro</i>	17
2.4.1	Carbamatgebundenes CO ₂ in Enzymen	18
2.4.2	Artifizielle Systeme zur CO ₂ -Fixierung oder -Aktivierung	18
3	Spezieller Teil	26
3.1	Allgemeines zu Bibenzimidazolen	26
3.2	Halogenierte Bibenzimidazole	27
3.2.1	Dibrom- und Diiodbibenzimidazol (1) und (2)	27
3.2.2	Einführung der SEM-Schutzgruppe in (1)	30
3.2.3	Synthese von substituierten Bibenzimidazolen über <i>o</i> -Dinitro- arene	32
3.3	Rutheniumkomplexe mit halogenierten Bibenzimidazolen	33
3.3.1	Versuche zur Komplexbildung von (1) mit (tbbpy) ₂ RuCl ₂	33
3.3.2	Halogenierte Bibenzimidazol-Rutheniumkomplexe durch »Chemie am Komplex«	34
3.3.3	Umsetzungen der halogenierten Bibenzimidazol-Ruthenium- komplexe (10) und (11)	36

3.4	Rutheniumkomplexe mit arylaminosubstituierten Bibenzimidazolen .	37
3.4.1	Möglichkeiten eines arylaminosubstituierten Bibenzimidazol-Rutheniumkomplexes	37
3.4.2	Versuch der HARTWIG-BUCHWALD-Reaktion am Diaminobibenzimidazol-Rutheniumkomplex (9)	40
3.4.3	Synthese von Diarylaminen durch Reaktion von Nitroarenen mit aromatischen GRIGNARD-Reagenzien	41
3.4.4	Di(arylamino)bibenzimidazol-Rutheniumkomplexe [(15) und (16)]	42
3.4.5	Bimetallische Ru-Pd- und Ru-Ni-Komplexe [(17) und (18)]	47
3.4.6	Reaktivität von (16) gegenüber CO ₂	53
3.4.6.1	Umsetzungen von (16) mit CO ₂	53
3.4.6.2	Umsetzungen von (16) mit Mg ²⁺ und CO ₂	53
3.4.6.3	Umsetzungen von (16) mit Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Pd ²⁺ und CO ₂	61
3.4.6.4	Versuche der CO ₂ -Übertragung	63
3.4.6.5	Resümee	63
3.4.7	Energietransfer von (16) auf einen Polypyridin-Osmiumkomplex	64
4	Zusammenfassung	89
5	Experimenteller Teil	94
5.1	Arbeitstechnik	94
5.2	Verwendete Reagenzien	94
5.3	Analysenmethoden	94
5.4	Synthesen	95
5.4.1	4,4'-Dibrom-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (1)	95
5.4.2	4,4'-Diiod-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (2)	95
5.4.3	Bis(4,4'-di- <i>tert.</i> -butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-dinitro-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-dichlorid (8)	96
5.4.4	Bis(4,4'-di- <i>tert.</i> -butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-diamino-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (9)	96
5.4.5	Bis(4,4'-di- <i>tert.</i> -butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-dibrom-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-chlorid (10)	97
5.4.6	Bis(4,4'-di- <i>tert.</i> -butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-diiod-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-chlorid (11)	97

5.4.7	Kupplung von (10) mit 2-Methylbut-3-in-2-ol zu (12)	98
5.4.8	Entschützen von (12) zu (13)	98
5.4.9	Kupplung von (11) mit Trimethylsilylacetylen zu (14)	98
5.4.10	Entschützen von (14) zu (13)	98
5.4.11	Bis(4,4'-di- <i>tert.</i> -butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-di(<i>p</i> -tolylamino)- 5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)- chlorid (15)	99
5.4.12	Bis(4,4'-di- <i>tert.</i> -butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-di(phenylamino)- 5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-hexa- fluorophosphat (16)	99
5.4.13	Umsetzung des Diphenylamino-bibenzimidazol-Komplexes (16) mit Mg ²⁺ und CO ₂	101
5.4.13.1	Umsetzungen von (16) für NMR-Messungen	101
5.4.13.2	CO ₂ -Titration	101
5.4.14	Lumineszenztitration von (16) mit Os(mcbpy)	101
5.4.15	Bis(4,4'-di- <i>tert.</i> -butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-di(phenylamino)- 5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-η ³ - allyl-palladium(II)-chlorid (17)	102
5.4.16	Bis(4,4'-di- <i>tert.</i> -butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-di(phenylamino)- 5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)- acetylacetonato-nickel(II)-chlorid (18)	102
5.5	Katalysen	103
5.5.1	Heck-Reaktion mit dem Ru-Pd-Komplex (17)	103
5.5.2	KUMADA-CORRIU-Kreuzkupplung mit dem Ru-Ni-Komplex (18)	103
Literatur		104
Anhang		112

Abbildungsverzeichnis

1.1	Allgemeine Verknüpfungsmuster in bimetallichen Verbindungen	1
1.2	Allgemeine Herstellung bimetallicher Komplexe mit Brückenligand .	2
1.3	Allgemeines Schema der untersuchten Systeme	3
2.1	Herstellung der von KOMIYA et al. hergestellten, bimetallichen Komplexe	6
2.2	Vorgeschlagener Mechanismus zur Kupplung von Epoxiden mit CO ₂ am Ru-Mn-Komplex	7
2.3	Oligometallische Oxalamidinatkomplexe	9
2.4	Koordinationsmöglichkeiten der Biimidazole und Bibenzimidazole . .	10
2.5	Von CARMONA et al. hergestellte heteronukleare Bibenzimidazolkomplexe	11
2.6	Tetranuklearer Ru ₂ Pd ₂ - und Ru ₂ Cu ₂ -Komplex	11
2.7	»Kation-/Anionkoordination« von Ru-Bibenzimidazolkomplexen . . .	12
2.8	Strukturformel und Strukturmotiv im Festkörper des bimetallichen Ru-Makrocyclus	13
2.9	Elektronische Zustände im [Ru(bpy) ₃] ²⁺ und Elektronentransfer . . .	14
2.10	FÖRSTER- und DEXTER-Energietransfermechanismus	15
2.11	Redoxaktive Triade, in der entsprechende Redoxeinheiten des PS II nachgeahmt werden	16
2.12	Von INAGAKI vorgestellte Ru-Pd-Komplexe und katalysierte Dimerisierungsreaktion von α -Methylstyren	16
2.13	Vorgeschlagener katalytischer Zyklus der <i>biotin</i> abhängigen CO ₂ -Reaktion	19
2.14	Trimere Oxalamidinat-Carbamat-Magnesiumkomplexe	20

2.15	Von GHOLAMKHASS et al. hergestellte Ru-Re-Komplexe zur photokatalysierten CO ₂ -Reduktion	21
3.1	Allgemeine Struktur der gewünschten Ruthenium-Bibenzimidazol-Komplexe und Zuordnung der Bibenzimidazol-Atome durch Nummerierung	26
3.2	Derivatisierungsmöglichkeiten der 4- und 4'-Aminofunktion in Bibenzimidazolen	27
3.3	Substituierte Bibenzimidazole, die durch SONOGASHIRA-Reaktionen hergestellt werden könnten	28
3.4	Herstellung der halogenierten Bibenzimidazole (1) und (2)	28
3.5	Strukturmotiv des Dibrombibenzimidazols (1)	29
3.6	SEM-geschütztes Dibrombibenzimidazol (3)	31
3.7	Strukturmotiv des SEM-geschützten Dibrombibenzimidazols (3)	31
3.8	Ein alternativer Weg zu ethylyliertem Bibenzimidazol	33
3.9	Herstellung der halogenierten Bibenzimidazol-Rutheniumkomplexe (10) und (11)	34
3.10	Strukturmotiv des Dibrombibenzimidazol-Rutheniumkomplexes (10)	35
3.11	ESI-MS des Rohprodukts der Kupplung von (10) mit 2-Methylbut-3-in-2-ol	37
3.12	Reaktionsschema zur Herstellung des endständigen Ethinylbibenzimidazol-Komplexes (13)	38
3.13	ESI-MS des Rohprodukts der Entschützungsreaktion von (14)	39
3.14	Arylsubstituierter Bibenzimidazol-Rutheniumkomplex und mögliche Funktionen	39
3.15	HARTWIG-BUCHWALD-Reaktion mit dem Diaminobibenzimidazol-Komplex (9) und <i>para</i> -Bromtoluol	40
3.16	Mechanismus der Reaktion von aromatischen GRIGNARD-Reagenzien mit Nitroarenen und anschließender Reduktion zum Diarylamin	41
3.17	Arylaminosubstituierte Bibenzimidazolkomplexe durch Reaktion von (8) mit ArMgX	42
3.18	¹ H-NMR-Spektrum in CDCl ₃ von (16)	43
3.19	ESI-MS von Komplex (16)	44
3.20	Absorptionstitration des phenylaminosubstituierten Bibenzimidazol-Rutheniumkomplexes (16)	45
3.21	pH-Wert-abhängige Absorbanz von (16) bei verschiedenen Wellenlängen	45

3.22	pH-Wert-abhängige Absorption und Emission von (16)	46
3.23	Molekülstruktur des Komplexes (16)	47
3.24	Raumausfüllende Molekülstruktur von (16)	48
3.25	Wasserstoffbrücken von (16) zu Phthalat im Festkörper	48
3.26	Vorhergesagte Strukturen der bimetallichen Komplexe Ru-Pd (17) und Ru-Ni (18)	49
3.27	ESI-Massenspektren der bimetallichen Komplexe (17) und (18)	50
3.28	Absorptions- und Emissionsspektren in THF des Ru-Pd-Komplexes (17) und des Ru-Ni-Komplexes (18)	51
3.29	HECK-Reaktion zum Testen der katalytischen Aktivität des Ru-Pd-Komplexes (17)	51
3.30	KUMADA-CORRIU-Reaktion zum Testen der katalytischen Aktivität des Ru-Ni-Komplexes (18)	52
3.31	Möglichkeiten der CO ₂ -Fixierung mit (16)	54
3.32	UV-Vis- und Emissionsspektren in THF des mit MeMgBr deprotonierten Komplexes (16) vor und nach Umsatz mit CO ₂	55
3.33	ESI-MS des nach der Umsetzung von (16) mit MeMgBr und CO ₂ isolierten Feststoffs	56
3.34	Verschiedene gemessene und berechnete Isotopenmuster aus Abbildung 3.33	57
3.35	UV-Vis- und Emissionsspektren in THF der Umsetzung des deprotonierten Komplexes (16) mit MgCl ₂ (THF) ₂ und CO ₂	58
3.36	¹³ C-NMR nach Umsetzung des deprotonierten Komplexes (16) mit MgCl ₂ und ¹³ CO ₂	59
3.37	Vorhergesagte Struktur des Ru-Mg-Carbamates	59
3.38	UV-Vis- und Emissionsspektren der CO ₂ -Titration in THF	60
3.39	Abhängigkeit der Emissionsintensität bei 660 nm von der Menge an zugegebenem CO ₂	61
3.40	UV-Vis-Spektren der Umsetzungen von deprotoniertem Komplex (16) mit verschiedenen Metall(II)-salzen	62
3.41	Emissionsspektren der Umsetzungen von deprotoniertem Komplex (16) mit verschiedenen Metall(II)-salzen	62
3.42	Geplante CO ₂ -Übertragung auf ein CH-acides Substrat	64
3.43	Schematisches Energiediagramm zur Energieübertragung zwischen Ru- und Os-Polypyridineinheiten	65

3.44	Mögliche Reaktion von (16) und Os(mcbpy)	66
3.45	Emissionsspektren der Lumineszenztitration von (16) und Os(mcbpy)	66
3.46	Abhängigkeit der Emission bei 642 nm vom Verhältnis (16) zu Os(mcbpy)	67
4.1	Halogenierte Bibenzimidazole (1) und (2)	89
4.2	SEM-geschütztes Dibrombibenzimidazol (3)	90
4.3	Rutheniumkomplexe (10) und (11) der halogenierten Bibenzimidazole	90
4.4	Ethynylsubstituierte Rutheniumkomplexe (12), (13) und (14)	91
4.5	Arylamino-substituierte Rutheniumkomplexe (15) und (16)	91
4.6	Die bimetallischen Komplexe (17) (Ru-Pd) und (18) (Ru-Ni)	92
4.7	Strukturfragment des stabilisierten Ru-Mg-Carbamats (aus den Ergebnissen der Massenspektrometrie)	92
4.8	Mögliche Wasserstoffbrücken zwischen (16) und Os(mcbpy)	92

1 Einleitung und Ziele der Arbeit

Bimetallische Komplexverbindungen sind ein Forschungsgebiet von hohem Interesse, weil im Molekül oder Molekülverbund Eigenschaften von Metallverbindungen – wie katalytische Aktivität, optische Anregbarkeit, magnetische Momente, Redoxpotenziale, Koordinationsmöglichkeiten – durch mehrere Metallzentren beeinflusst werden können. Die Metalle können dabei entweder isoliert voneinander vorliegen, wobei die Eigenschaften sich additiv verhalten, oder in Kommunikation miteinander treten, so dass neue Eigenschaften der Verbindungen durch direkte Wechselwirkung der Metalle untereinander entstehen können, die für die Einkernverbindungen nicht beobachtet werden. Eine bimetallische Verbindung ist dann also »mehr als die Summe ihrer Teile«.

In solchen bimetallischen Verbindungen sind mehrere Verknüpfungsmuster zwischen den Metallzentren möglich, wie aus Abbildung 1.1 hervorgeht. In Variante I sind die Metallzentren mindestens durch eine direkte Metall-Metall-Bindung miteinander verbunden, wobei die Verknüpfung zwischen den Metallzentren ausschließlich durch diese direkte Wechselwirkung entsteht. In diese Klasse werden u. a. die Metallcluster eingeordnet, in denen zwei oder mehr Metalle miteinander verknüpft sind. In Komplexen des Typs II wird die Verbindung zwischen den beiden Metallen durch einen oder mehrere kleine, meist anionische, verbrückende Liganden X – wie OH^- , NH_2^- , O^{2-} , O_2^{2-} , Halogenidionen, RCO_2^- aber auch Alkylanionen, zweizählige Phosphine, H_2O oder CO – hergestellt.¹ Auch in solchen Verbindungen sind darüber

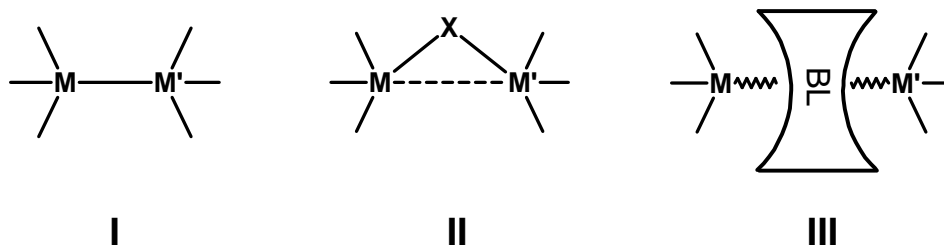


Abbildung 1.1: Allgemeine Verknüpfungsmuster in bimetallischen Verbindungen

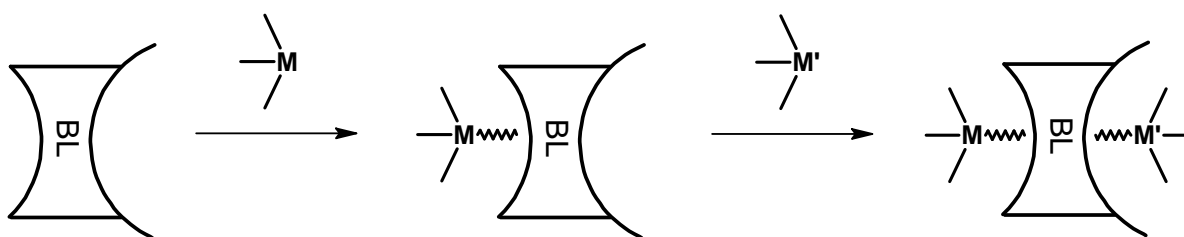


Abbildung 1.2: Allgemeine Herstellung bimetallischer Komplexe mit Brückenligand

hinaus direkte Metall-Metall-Bindungen möglich.

Bimetallische Komplexe des Typs III sind Gegenstand dieser Arbeit. Sie werden häufig auch als binukleare Verbindungen bezeichnet, um sie von Komplexen abzugrenzen, die direkte M-M-Bindungen aufweisen. In diesem Verbindungstyp sind die Metallfragmente über eine oder mehrere koordinative Bindungen an einen Brückenliganden BL gebunden, der die Metallzentren sowohl miteinander verknüpft als auch voneinander trennt und somit als »spacer« wirkt. Kommunikation zwischen den Metallfragmenten kann erreicht werden, wenn der Brückenligand die beiden Koordinationssphären über delokalisierte π -Bindungen miteinander verbindet.² Sind die Metallzentren weit genug voneinander entfernt und durch σ -Bindungen miteinander verknüpft, entstehen Verbindungen, in denen eine Kommunikation zwischen den Metallen nicht oder kaum besteht.³

Abbildung 1.2 zeigt schematisch, wie solche bimetallischen Komplexe hergestellt werden können. Zunächst wird das Metallfragment ML_n ($[M]$) mit einem geeigneten Liganden komplexiert. Der verwendete Ligand ist entweder schon als Brückenligand geeignet oder kann durch Reaktionen am mononuklearen Komplex in einen solchen überführt werden. Koordination mit einem zweiten Metallfragment $[M']$ führt dann zum binuklearen System $[M](BL)[M']$.

Ist eine Kommunikation der beiden Metallzentren über den Brückenliganden durch ein ausgedehntes π -System möglich, sind kooperative Effekte – z. B. bei einer Katalyse – denkbar. Wenn M' das katalytisch aktive Metall ist, dann kann seine katalytische Aktivität durch $[M]$ verändert werden. Je nach der Natur von $[M]$ sind also unterschiedlich aktive Katalysatorspezies $[M']$ einstellbar.

Zusätzlich ist ein sterischer Einfluss von raumgreifenden, endständigen Liganden L an ML_n denkbar, der die Katalysatorqualität beeinflussen kann.

Ein sehr interessanter Fall liegt dann vor, wenn $[M]$ eine photoaktive Einheit darstellt. Die Reaktivität von $[M']$ kann gegebenenfalls über den Einfluss von Licht gesteuert werden, da durch Bestrahlung angeregte, energetisch höher liegende Zustände

de an [M] populiert werden, die dann Energie oder Elektronen über den Brückenliganden nach [M'] hin übertragen können. Außerdem ist denkbar, dass [M] in diesem Fall auch als Sensor für Veränderungen in der zweiten Koordinationssphäre dient, da empfindliche Änderungen des Absorptions- oder Emissionsverhaltens möglich sind. Gegebenenfalls könnte sogar eine Schaltfunktion an [M] erreicht werden.

Der bei der Synthese des binuklearen Komplexes zunächst generierte mononukleare Komplex [M](BL) kann aber nicht nur als Metalloligand wirken, sondern kann auch, je nach Beschaffenheit der zweiten Koordinationsumgebung, Protonen, Anionen, Wasserstoffbrückenbildner oder Solvensmoleküle binden. Schließlich können die beiden Koordinationssphären durchaus unterschiedlich sein, wie in Abbildung 1.2 angedeutet ist – je nach Art und Anzahl der Donoratome oder dem sterischen Anspruch. Durch eine definierte Gestaltung der zweiten Koordinationssphäre kann diese zu einem Reaktionsraum oder -halbraum ausgebildet werden, in dem Reaktanten in räumliche Nähe gebracht oder koordinativ präfixiert werden und somit leichter miteinander reagieren können. Durch »Verengung« des Reaktionsraumes könnte eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Substraten unterschiedlichen sterischen Anspruchs erreicht werden, so dass die Selektivität einer Reaktion gesteuert werden kann. In einem solchen »Reaktionsraum« ist es gegebenenfalls auch möglich, empfindliche Substrate oder reaktive funktionelle Gruppen zu schützen, was mit dem Vorteil verbunden ist, auf die aufwändige Einführung von Schutzgruppen verzichten zu können. Durch Fixierung im Reaktionsraum könnten auch schwer lösliche Substrate in die homogene Phase überführt werden, so dass Reaktionen unter milderen Bedingungen durchgeführt werden können. Wenn im mononuklearen Komplex [M](BL) [M] ein photoaktives Zentrum ist, kann möglicherweise sowohl eine »aktive« Beeinflussung der Reaktivität im Reaktionsraum koordinierter Substrate durch Bestrahlung ermöglicht werden als auch eine »passive« Sensorfunktion, die durch Anzeige von Veränderungen in den UV-Vis- und Emissionsspektren Reaktionen im »Reaktionsraum« anzeigt.

In dieser Arbeit werden Systeme beschrieben, in denen [M] ein Bis(bipyridin)-Rutheniumfragment ist und BL einen substituierten Bibenzimidazoliganden darstellt. Abbildung 1.3 zeigt ihren prinzipiellen Aufbau. [M'] stellt dabei das allgemeine Symbol für unterschiedliche Reaktanden dar. Das können sein: a) ein zweites Metallfragment, b) Protonen, c) Anionen, d) Solvens- oder andere, über Wasserstoffbrücken gebundene Moleküle oder e) CO₂. Die Wechselwirkung zwischen [M] und [M'] soll dabei sowohl über die zentrale Biimidazoleinheit als auch über die Substituenten

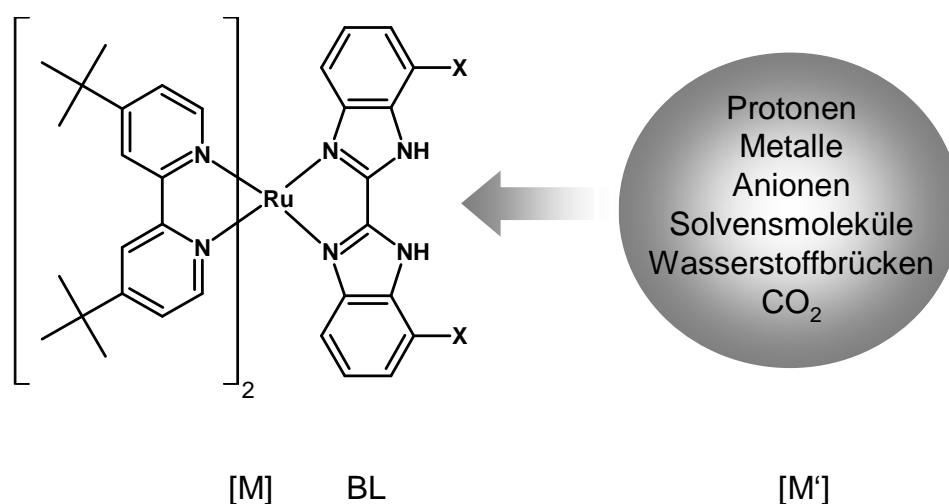


Abbildung 1.3: Allgemeines Schema der untersuchten Systeme

X vermittelt werden. X hat dabei unterschiedliche Funktionen, z. B. weitere Wasserstoffbrücken zu ermöglichen, oder die zweite Koordinationssphäre sterisch einzuzengen.

Als Brückenliganden wurden substituierte Bibenzimidazole gewählt, da diese, wie Biimidazole im Allgemeinen, eine vielseitige Koordination von Metallen ermöglichen, wie z. B. aus Abbildung 2.4 hervorgeht. Das Bibenzimidazolatanion ist in der Lage, sowohl zwei^{4,5} als auch drei^{6,7} Metallionen zu binden, die über ein delokalisiertes π -System miteinander kommunizieren können; das protonierte System kann über Wasserstoffbrücken Anionen fixieren.^{5,8} Der Vorteil der Bibenzimidazole gegenüber den Biimidazolen ist, dass durch Substituenten in 4- und 4'-Position (Nummerierung siehe Abbildung 3.1) leicht eine sterische Beeinflussung der zweiten Koordinationssphäre erreicht werden kann oder weitere Koordinationsstellen für Metalle oder Wasserstoffbrücken zur Verfügung gestellt werden können.

Die Funktion des Bis(bipyridin)-Rutheniumfragments ($\gg[M]\ll$) besteht darin, einen elektronischen Einfluss auf die zweite Koordinationssphäre auszuüben, da durch Koordination eines positiven Metallfragments [M] die Elektronendichte auf der anderen Seite der Biimidazoleinheit verändert wird. Da Polypyridinkomplexe des Rutheniums photophysikalisch aktiv sind, kann eine Änderung in der zweiten Koordinationsumgebung durch die Veränderung der UV-Vis- und Emissionsspektren angezeigt werden, so dass diese Einheit als Sensor oder Indikator fungieren kann. Die Möglichkeit, in solchen Polypyridinkomplexen des Rutheniums langlebige ³MLCT-Zustände zu populieren,⁹ eröffnet zusätzlich das Potenzial, Energie oder

Elektronen auf die zweite Koordinationssphäre zu übertragen, wodurch eine Steuerung der Reaktivität von $[M']$ durch Bestrahlung vielleicht möglich ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue Rutheniumkomplexe mit substituierten Bibenzimidazolen als Liganden herzustellen, die eine zweite, sterisch möglichst geschützte Koordinationssphäre enthalten. Diese Komplexe sollten dann auf folgende Eigenschaften hin untersucht werden:

- Werden Anionen oder andere Wasserstoffbrückenakzeptoren gebunden? Ist die resultierende Veränderung des Gesamtsystems zu detektieren? Ist eine Kommunikation zwischen den Bindungspartnern gegeben und kann diese ausgenutzt werden?
- Können kationische Metallfragmente stabil koordiniert werden? Wie kann die Koordination angezeigt werden? Kann zwischen verschiedenen Metallen unterschieden werden? Werden koordinierte, katalytisch aktive Metalle in ihrer Reaktivität beeinflusst?
- Kann nach dem Vorbild der Natur CO_2 als Carbamat gebunden und eventuell sogar auf geeignete Substrate übertragen werden?
- Können die aufgezählten Funktionen durch eine Übertragung von Lichtenergie, vermittelt durch das vorhandene Rutheniumzentrum, beeinflusst werden?

2 Stand der Forschung

Nachdem in der Einleitung eine allgemeine Übersicht über das Gebiet, mit dem sich diese Arbeit beschäftigt, gegeben wurde, wird im folgenden Abschnitt der Stand der aktuellen Forschung auf Gebieten diskutiert, die in direktem Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit stehen.

2.1 Bimetallische Komplexverbindungen

In Abschnitt 1 wurden drei Typen von bimetallichen Komplexverbindungen schematisch dargestellt (Abbildung 1.1) und beschrieben. Da sich die vorliegende Arbeit mit Verbindungen von Typ III beschäftigt, sollen aktuelle Beispiele für die Typen I und II nur dann kurz erwähnt werden, wenn sie spezielles Synthesepotenzial besitzen. Das Hauptaugenmerk liegt aber auf Verbindungen des Typs III.

2.1.1 Komplexe des Typs I

Von KOMIYA et al. wurden 2006 Komplexe des Typs I beschrieben, in denen [M] ein Pt- oder Pd- Komplexfragment ist und [M'] ein Mo- oder W-Fragment darstellt.¹⁰ In den Komplexen sind die Pt- bzw. Pd-Komplexfragmente ausschließlich durch eine Metall-Metall-Einfachbindung mit dem Mo- oder W-Fragment verbunden. Die Herstellung und allgemeinen Strukturen dieser Verbindungen sind in Abbildung 2.1 ge-

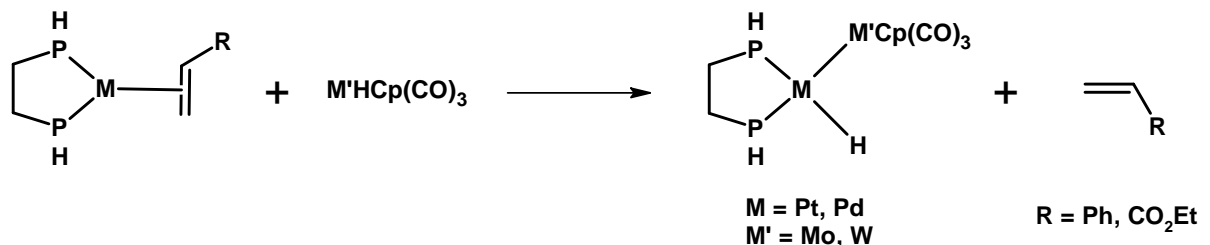


Abbildung 2.1: Herstellung der von KOMIYA et al. hergestellten, bimetallichen Komplexe¹⁰

zeigt.

Nach der Umsetzung der heterobinuklearen Pd-Komplexe mit einem Olefin wurde neben den, als Edukte verwendeten, mononuklearen Komplexen auch eine M'-Alkylspezies gefunden, die formal durch Olefininsertion in die M'-H-Bindung eines M'HCp(CO)₃-Komplexes (M' = Mo, W) entsteht. Diese direkte Insertion in die M'-H-Bindung solcher Komplexe ist allerdings nicht möglich, so dass die binuklearen Pd-Komplexe als Intermediate der Pd-katalysierten, regioselektiven Olefininsertion in Mo- oder W-Hydridbindungen diskutiert werden. Durch die synergistische Wirkung der beiden Metallzentren in den binuklearen Metallkomplexen konnten also Produkte hergestellt werden, die aus den mononuklearen Mo- oder W-Komplexen nicht zu synthetisieren waren.

2.1.2 Komplexe des Typs II

Bimetallische Komplexe des Typs II sind mit einer Vielzahl kleiner, verbrückender Liganden charakterisiert, wobei der Metall-Metall-Abstand gering genug ist, dass sich Metall-Metall-Bindungen ausbilden können.^{1,11-13}

Ein sehr interessantes System wurde kürzlich von LIN und LAU beschrieben.¹³ Dabei handelt es sich um einen binuklearen Ru-Mn-Komplex, welcher die Kuppelungsreaktion von Epoxiden mit CO₂ zu cyclischen Carbonaten katalysiert, wie in Abbildung 2.2 gezeigt ist. Dieser Komplex kann auf zwei verschiedene Wege synthetisiert werden: Entweder durch Reaktion des hydridischen Ru-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{dppm})\text{H}]$ mit dem protonischen Mn-Komplex $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$ oder durch metathetische Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{dppm})\text{Cl}]$ mit $\text{Li}^+[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$.

Für die Umsetzung von CO₂ mit Epoxiden, katalysiert durch diese Ru-Mn-Komplexe, sind zwei Routen denkbar (Abbildung 2.2). Nach heterolytischer Spaltung der Ru-Mn-Bindung und Koordination des Epoxids an das LEWIS-saure Ru-Zentrum wird in Route I das CO₂ durch Metallcarboxylatbildung am LEWIS-basischen Mn-Zentrum aktiviert. Dadurch wird die Ringöffnung des koordinierten Epoxids bewirkt (A) und durch anschließenden Ringschluss das cyclische Carbonat freigesetzt. In Route II wird hingegen das am Ru-Zentrum koordinierte Epoxid durch nucleophilen Angriff des Mn-Zentrums unter Bildung eines Alkoxids geöffnet (B). CO₂-Insertion in die Ru-O-Bindung und anschließender Ringschluss generiert dann das cyclische Carbonat. Die beiden Reaktionswege wurden mittels dichtefunktionaltheoretischer Berechnungen untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass Route II

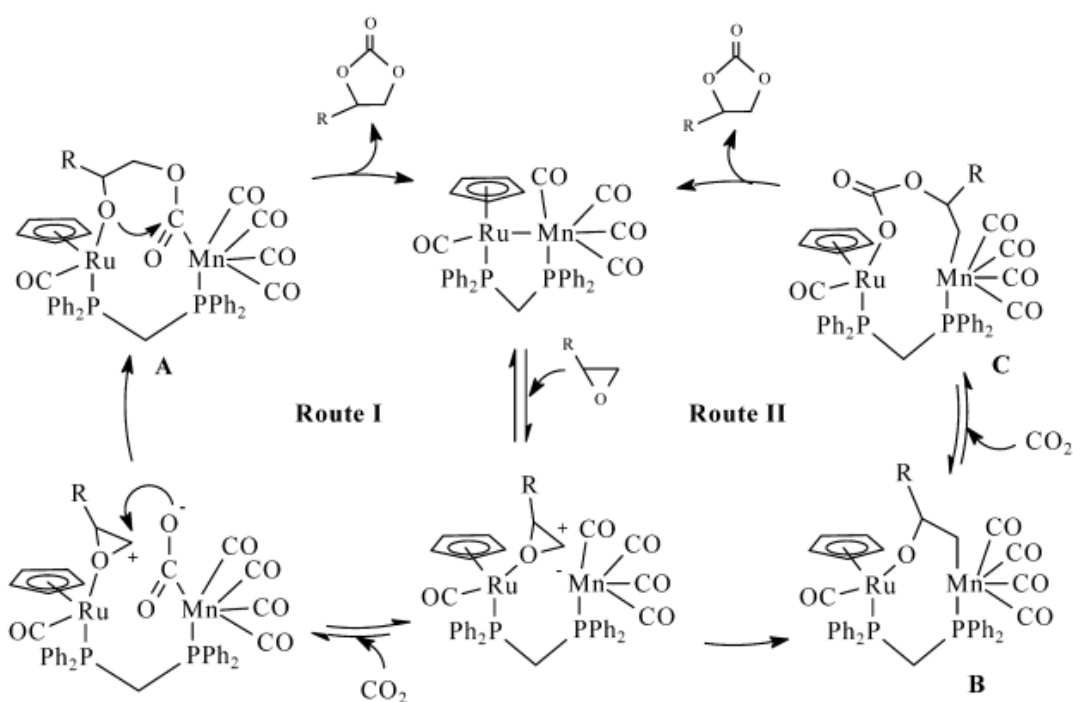


Abbildung 2.2: Vorgeschlagener Mechanismus zur Kupplung von Epoxiden mit CO₂ am Ru-Mn-Komplex¹³

bevorzugt sein sollte, da der Übergangszustand der Ringöffnung, die zu (A) führt, energetisch zu ungünstig ist.

Je nach verwendetem Epoxid wurden TON (Definition siehe Gleichung 3.1 auf Seite 51) – bei einem Katalysator-Substrat-Verhältnis von 1:9000 – bis zu 8640 erreicht. Vergleichbare mononukleare Ru-Komplexe, wie $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]\text{OTf}$ oder $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})]/\text{Ag}^+\text{OTf}^-$ erwiesen sich in der Reaktion als inaktiv, der mononukleare Mn-Komplex $\text{Li}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]$ war aktiv, allerdings geringer als der beschriebene bimetallische Ru-Mn-Komplex.

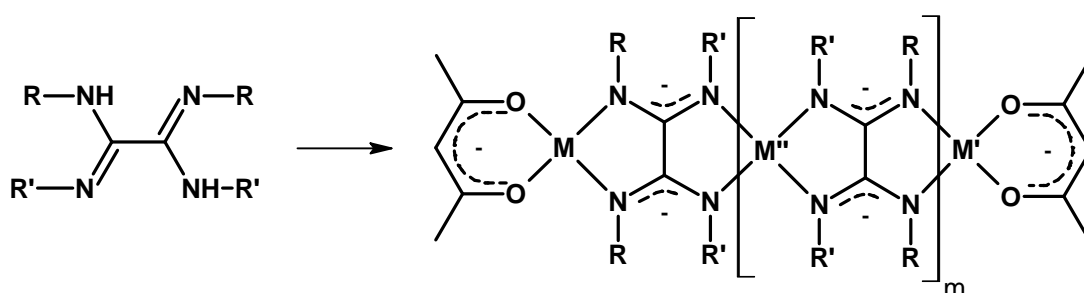
Dieses Beispiel zeigt, dass kooperative Effekte in geeignet konzipierten bimetalischen Komplexen genutzt werden können, um Reaktionen zu ermöglichen, die an Einkernkomplexen nicht, oder nach einem anderen Mechanismus nur in begrenztem Umfang, ablaufen. Das ist insbesondere für katalytische Umsetzungen interessant und von erheblichem praktischen Interesse für die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme.

2.1.3 Komplexe des Typs III

Bimetallische Komplexe vom Typ III, in denen die Verbindung der beiden Metallzentren über einen Brückenliganden erfolgt, sind ein wichtiger Bestandteil der aktuellen Forschung.^{14–17} In ihnen kann durch die Wahl des verbrückenden Liganden sowohl der Abstand als auch die Kommunikation zwischen den Metallzentren gezielt eingestellt werden, was diese Substanzklasse vor allem als Katalysatoren interessant macht, da Selektivität, Produktivität und Stabilität gezielt eingestellt werden können. Die Brückenliganden können dabei neutral oder anionisch, ein- oder mehrzählig oder über verschiedene Donoratome an die Metallzentren gebunden sein. Es können homo- oder heterobimetallische Komplexe hergestellt werden.

In unserer Arbeitsgruppe wurden di- und oligonukleare Metallkomplexe mit arylsubstituierten Oxalamidinen als Brückenliganden synthetisiert und auf ihre Eigenschaften hin untersucht.^{18–24} Solche Komplexe mit späten d-Metallen, die über das konjugierte π -System der Oxalamidinliganden (oxam) verbrückt sind, können als besonders attraktive Kandidaten für katalytische Reaktionen angesehen werden, da die Liganden einfach hergestellt werden können und ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften sehr einfach zu modifizieren sind. So wurden z. B. die in Abbildung 2.3 gezeigten di-, tri- und tetranuklearen Ni(II)-Komplexe hergestellt, in denen die beiden peripheren Ni-Zentren in der Oligo- und Polymerisation von Ethylen aktiv sind.

Je nach Arylsubstituent am Oxalamidinat katalysieren die bimetallic Komplexe (acac)Ni(oxam)Ni(acac) nach Aktivierung mit MAO die Oligo- oder die Poly-



- 1 $m = 0$, R,R' = phenyl, M,M' = Ni
- 2 $m = 0$, R,R' = tolyl, M,M' = Ni
- 3 $m = 0$, R,R' = mesityl, M,M' = Ni
- 4 $m = 0$, R = tolyl, R' = mesityl, M,M' = Ni
- 5 $m = 0$, R,R' = mesityl, M = Ni, M' = Zn
- 6 $m = 1$, R,R' = mesityl, M,M' = Ni, M'' = Zn

Abbildung 2.3: Oligometallische Oxalamidinatkomplexe¹⁸

merisation von Ethylen. Komplex **2** aus Abbildung 2.3 mit vier *p*-Tolylsubstituenten am Oxalamidinat katalysiert ausschließlich die Bildung von Oligomeren, während Komplex **3** mit vier sterisch anspruchsvollen Mesitylsubstituenten hauptsächlich die Polymerisation katalysiert. Dass beide Ni-Zentren an der Katalyse beteiligt sind, ist mit der Kenntnis, dass der »gemischte« Komplex **4** mit zwei unterschiedlichen Koordinationssphären am Oxalamidinat sowohl Oligo- als auch Polymer liefert, zu belegen.

Eine erhöhte Selektivität bezüglich der Polymerisation wird erreicht, wenn man den trinuklearen Komplex **6** – (acac)Ni(oxam)Zn(oxam)Ni(acac) – einsetzt. Da das Zn-Zentrum in der MAO-aktivierten Ethylenpolymerisation inaktiv ist, kann dieser Komplex als bimetallischer Ni-Komplex mit (oxam)Zn(oxam)-Brückenliganden aufgefasst werden, oder als Verbindung zwischen zwei heterobimetallischen Ni(oxam)Zn-Komplexen. Die veränderte Reaktivität des Ni-Zn-Systems belegt die Möglichkeit der Steuerung der katalytischen Aktivität durch Einführung eines weiteren Metallzentrums.

2.2 Biimidazole und Bibenzimidazole als Brückenliganden

Biimidazole und Bibenzimidazole im Speziellen sind aus mehreren Gründen geeignete Brückenliganden für bi- oder oligometallische Komplexe des Typs III, zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen oder zur Fixierung von CO₂. Die mononuklearen Komplexe der Biimidazole können gezielt durch Umsetzung eines geeigneten Metallprecursors mit dem freien Liganden hergestellt werden. Dabei koordiniert im Allgemeinen nur die Diimineinheit des Biimidazols, die Diamineinheit befindet sich nach Komplexierung auf der dem Metall abgewandten Seite.

Der mononukleare Komplex kann nun verschiedene Aufgaben erfüllen, die in Abbildung 2.4 zusammengefasst sind.

- a) Er kann in seiner vollständig protonierten Form als Wasserstoffbrückendonorfungieren und somit als Anionenrezeptor oder -sensor oder zur Stabilisierung definierter Wasserstrukturen verwendet werden.^{5,8,25–28}
- b) Nach einfacher Deprotonierung ist eine Funktion gleichzeitig als Wasserstoffbrückendonor und -akzeptor – z. B. einem zweiten, einfach deprotonierten Bi-

imidazolkomplex gegenüber – möglich, so dass auch größere Netzwerke aufgebaut werden können.^{26,29–31}

- c) Nach vollständiger Deprotonierung können die Komplexe als Wasserstoffbrückenakzeptor fungieren.
- d) Die deprotonierten Komplexe sind Metalloliganden zur Koordination weiterer Metallzentren, wobei die Möglichkeit verschiedener Koordinationsarten besteht: es können sowohl zwei^{5,32–37} als auch drei^{7,36,38–40} Metallionen an einem Brückenliganden gebunden sein. Da im Biimidazolat zwischen den beiden Koordinationssphären ein delocalisiertes π -System vorliegt, besteht zwischen den koordinierten Metallzentren eine starke Kommunikation, wie aus der oben zitierten Literatur hervorgeht.

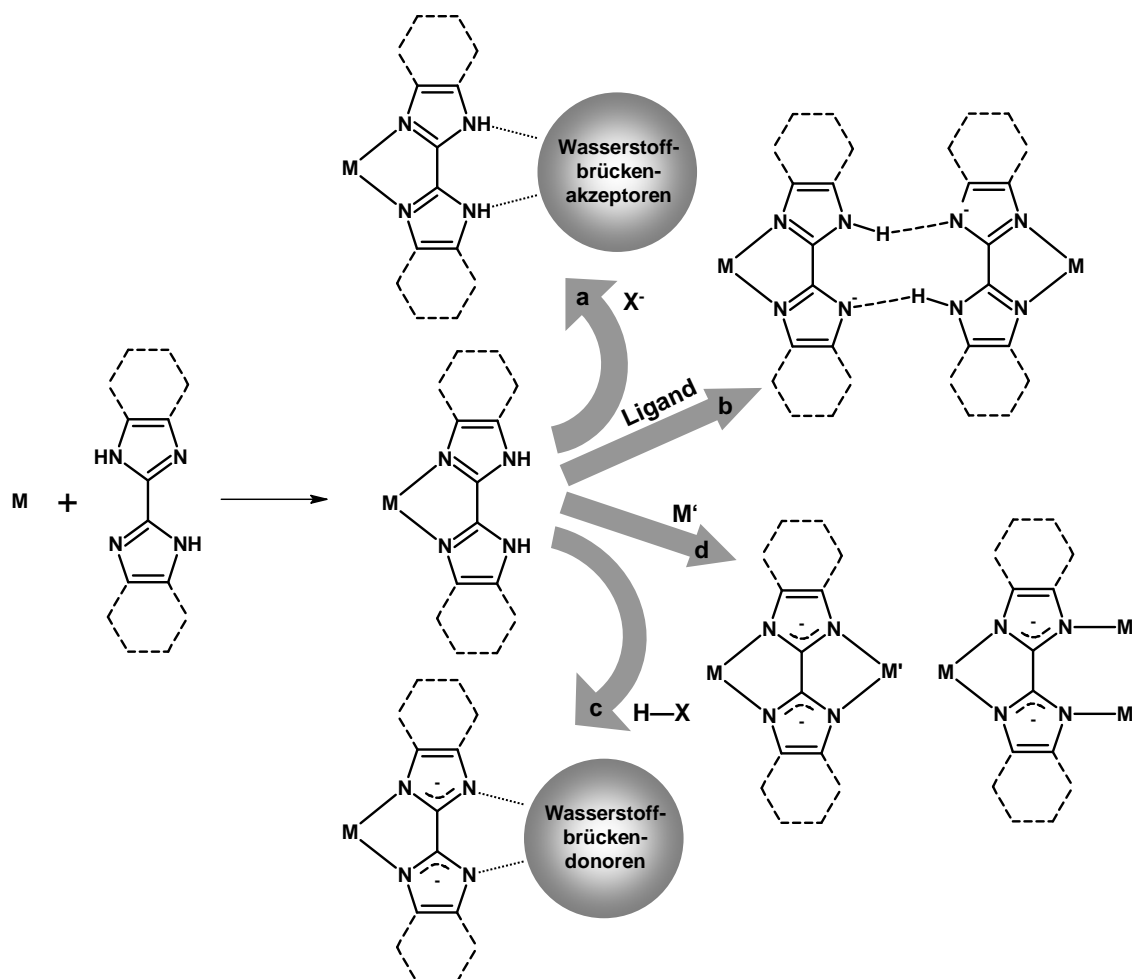


Abbildung 2.4: Koordinationsmöglichkeiten der Biimidazole und Bibenzimidazole

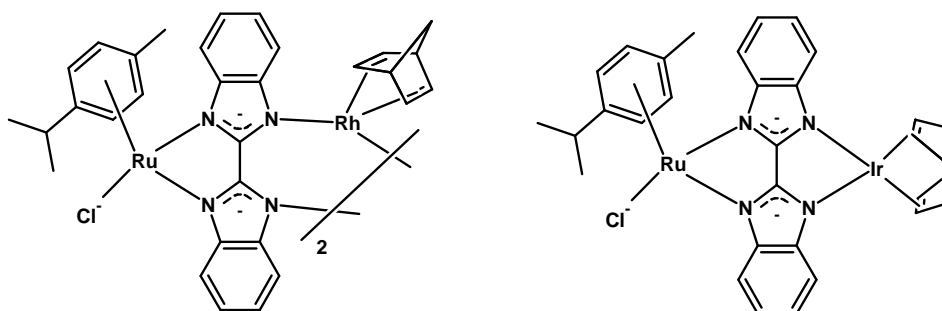
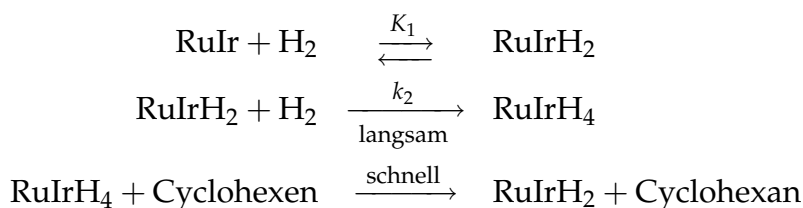


Abbildung 2.5: Von CARMONA et al. hergestellte heteronukleare Bibenzimidazolkomplexe³⁶

Interessante Beispiele für heterobi- und heterotetranukleare Ru-Rh- und Ru-Ir-Komplexe mit Biimidazol- oder Bibenzimidazol- als verbrückenden Liganden wurden von CARMONA et al. beschrieben, von denen zwei in Abbildung 2.5 gezeigt sind.³⁶ Zunächst wurden die mononuklearen Ru-Komplexe durch Reaktion von $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\text{acac})]$ mit Bibenzimidazol hergestellt und als Komplexe mit einfach protoniertem Bibenzimidazol $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\text{HBbizim})]$ isoliert. Umsetzung mit $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{nbd})]$ lieferte den tetranuklearen Ru-Rh-Komplex in 50%-iger Ausbeute. Der binukleare Ru-Ir-Komplex wurde analog durch Umsetzung des mononuklearen Ru-Komplexes mit $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{COD})]$ erhalten. Weshalb es in diesen Systemen zur Ausbildung einer bi- oder tetranuklearen Struktur kommt, konnte allerdings nicht begründet werden.

Einige oligonukleare Komplexe wurden auf ihre katalytische Aktivität bezüglich einer Hydrierung von Cyclohexen mit H_2 getestet, wobei sich der in Abbildung 2.5 gezeigte binukleare Ru-Ir-Komplex als besonders aktiv herausstellte. Daher wurden genauere Untersuchungen bezüglich des Mechanismus und der Reaktionskinetik an diesem System durchgeführt. Die experimentellen Daten legen nahe, dass beide Metallzentren an der Hydrierungsreaktion beteiligt sind, da in einem NMR-Experiment nach Umsatz des Ru-Ir-Komplexes mit H_2 nur hydriertes *p*-Cymol und COD nachgewiesen werden konnte. Daraus wurde geschlossen, dass die peripheren Liganden während der Katalyse nicht mehr an den Metallzentren gebunden sind und somit beide Metalle die Hydrierung katalysieren. Für die Kinetik der Reaktion wurde gefunden, dass sie in 1. Ordnung bezüglich des Ru-Ir-Komplexes und in 2. Ordnung bezüglich H_2 abläuft. Dieser Befund wurde dadurch erklärt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Addition von H_2 an den Ru-Ir-Komplex ist, dem ein

Gleichgewicht vorgelagert ist, in dem ebenfalls H_2 an den Komplex addiert wird.



Die beiden vergleichbaren mononuklearen Komplexe $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\text{HBbizim})]$ und $[\text{Ir}(\text{HBibzim})(\text{COD})]$ können selbst unter drastischen Bedingungen Cyclohexen nicht hydrieren. Somit ist auch hier ein kooperativer Effekt der beiden durch einen Brückenliganden verbundenen Metallzentren festgestellt, durch den eine Reaktion aktiviert wurde, die an den mononuklearen Komplexen nicht verläuft.

In unserer Arbeitsgruppe wurden die in Abbildung 2.6 gezeigten, tetranuklearen Ru_2Pd_2 - und Ru_2Cu_2 -Komplexe durch Umsetzung des mononuklearen Komplexes $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbibzimH}_2)](\text{PF}_6^-)_2$ mit MeLi und $[(\text{allyl})\text{PdCl}]_2$ bzw. CuI hergestellt.⁷ Die Struktur des Ru_2Pd_2 -Komplexes entspricht im Wesentlichen der des von CARMONA et al. hergestellten Ru_2Rh_2 -Komplexes (Abbildung 2.5, links),³⁶ wobei ein $\text{Pd}(\text{allyl})$ -Fragment an zwei Bibenzimidazolliganden gebunden ist und ein Bibenzimidazol zwei $\text{Pd}(\text{allyl})$ -Fragmente koordiniert. Im Falle des Ru_2Cu_2 -Komplexes wird eine Mischung aus »Typ-I-« und »Typ-II-Koordinationsverhalten« (Abbildung 1.1) beobachtet, da die beiden zentralen Cu -Atome zusätzlich über eine Metall-Metall-Bindung miteinander verknüpft sind.

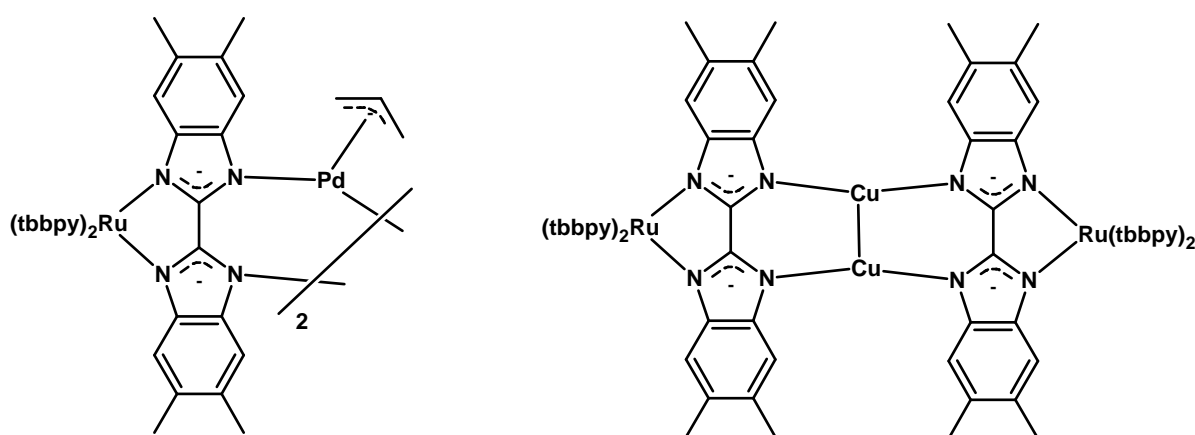


Abbildung 2.6: Tetranuklearer Ru_2Pd_2 - und Ru_2Cu_2 -Komplex⁷

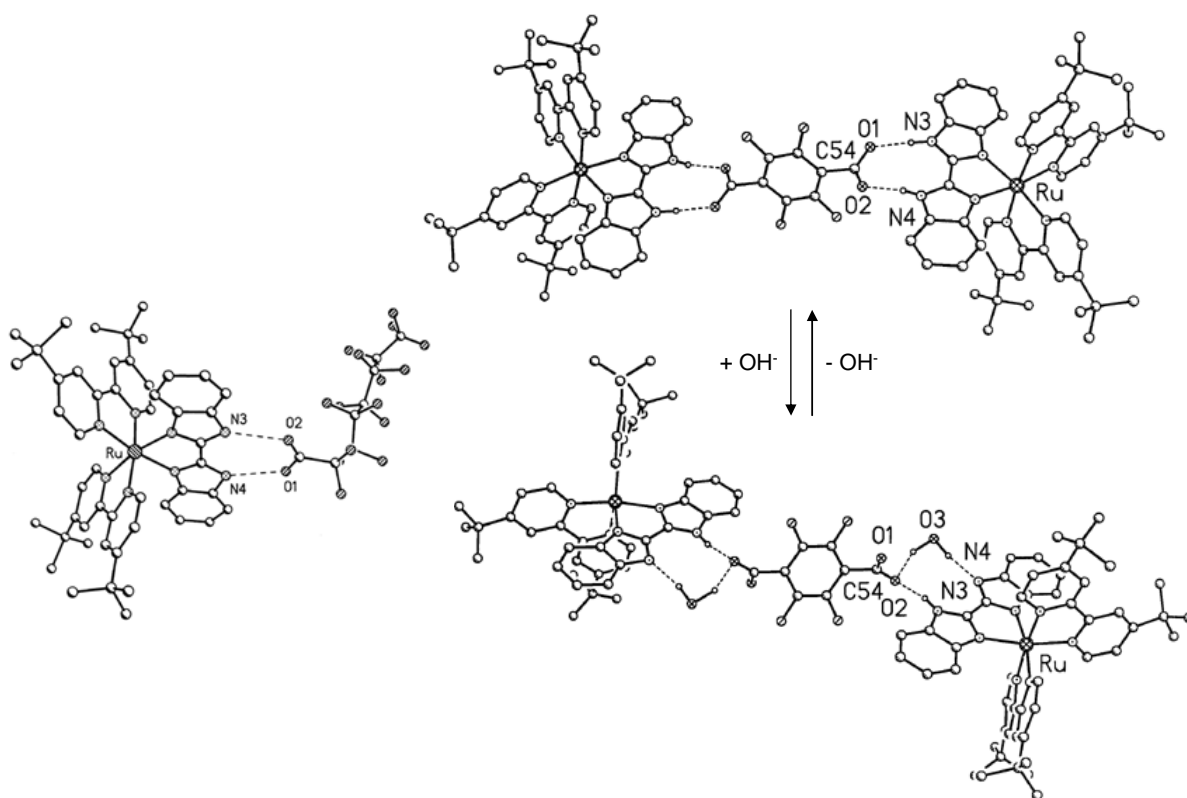


Abbildung 2.7: »Kation-/Anionkoordination« von Ru-Bibenzimidazolkomplexen; links: mit Perfluorooctylcarboxylat, rechts: pH-Wert-abhängige Wasserstoffbrücken⁸

In unserer Arbeitsgruppe wurden Bibenzimidazol- und Bibenzimidazolatkomplexe untersucht, die die in Abbildung 2.4 gezeigten Koordinationsmöglichkeiten mit den Eigenschaften der in Abschnitt 2.3 vorgestellten Ru-Polypyridinkomplexe verbinden.^{8,41} Veränderungen in der zweiten Koordinationssphäre des Bibenzimidazols sollten in diesen Komplexen leicht über Veränderungen in den UV-Vis- und Emissionsspektren angezeigt werden.

Die vollständig protonierten Komplexe können zu verschiedenen Anionen Wasserstoffbrücken ausbilden (Abbildung 2.7), so dass an einem Bibenzimidazol-Brückenliganden sowohl ein kationisches Metallfragment als auch ein Anion gebunden ist. Dieses Koordinationsverhalten kann auch auf ähnliche Diamin-Diimin-Liganden übertragen werden und wird als »gekoppelte Kation-/Anionkoordination« bezeichnet.^{8,42} Die gebundenen Anionen können durch geeignete Reaktionen ausgetauscht werden, wodurch gezielt Eigenschaften des entstandenen supramolekularen Systems eingestellt werden können. Durch Einführung von perfluorierten Anionen, wie Perfluorooctylcarboxylat kann z. B. erreicht werden, dass der Komplex in super-

kritischem CO_2 löslich ist, das bekanntlich sehr schlechte Lösungseigenschaften für ionische Substanzen aufweist. Weiterhin können Wasserstoffbrückennetze zwischen den Bibenzimidazolkomplexen aufgebaut werden, indem bifunktionelle Carboxylate als verbrückende Anionen eingesetzt werden, wobei das Koordinationsverhalten über den pH -Wert verändert werden kann, wie aus Abbildung 2.7 ersichtlich ist.

In unserer Arbeitsgruppe wurde auch der in Abbildung 2.8 gezeigte binukleare Ru-Makrocyclus hergestellt, in welchem zwei Ru-Bibenzimidazoleinheiten über zwei Terephthaldiiminbrücken verknüpft sind.⁴³ Das Cyclovoltammogramm der Verbindung zeigt, dass die Oxidation in zwei reversiblen Einelektronen-Oxidationsstufen erfolgt. Die Separation der Signale von $\Delta E_{\text{ox}} = 383 \text{ mV}$ lässt auf eine starke Kommunikation der beiden Ru-Zentren über den Brückenliganden schließen, die sogar noch größer ist, als $\Delta E_{\text{ox}} = 310 \text{ mV}$ in dem direkt durch Bibenzimidazol verbrückten, bimetallichen Ru-Bibenzimidazolkomplex.⁵

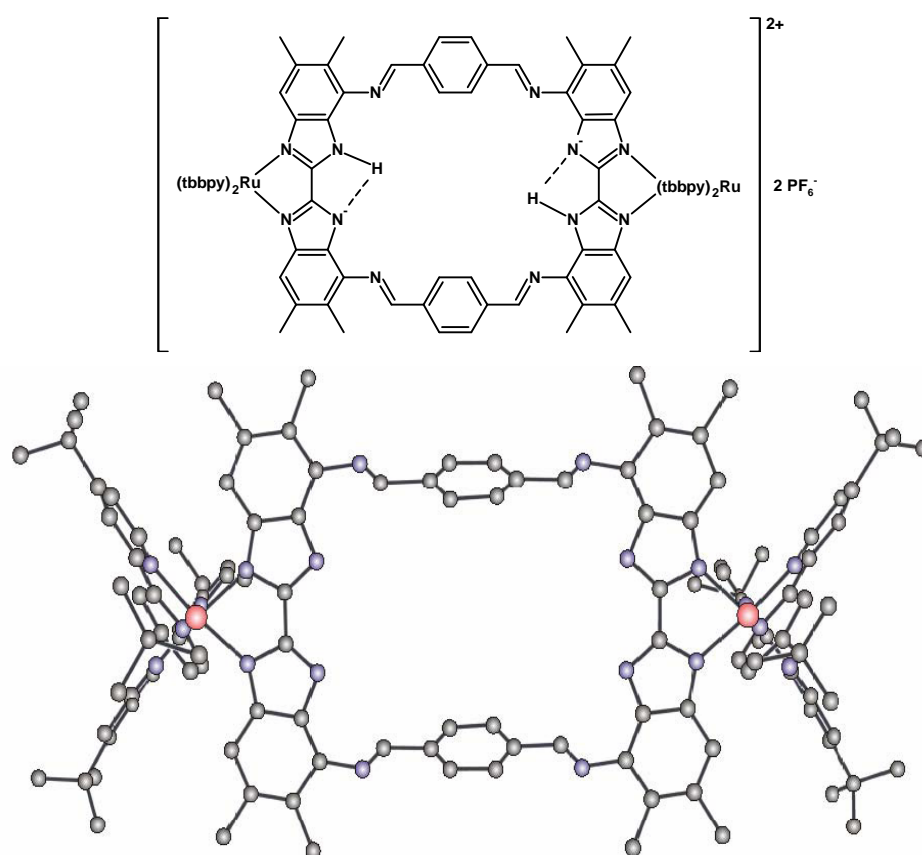


Abbildung 2.8: Strukturformel (oben) und Strukturmotiv im Festkörper (unten) des bimetallichen Ru-Makrocyclus⁴³

Durch die Verwendung von »Bibenzimidazol-Bauteilen« im Makrocyclus konnte im Innern ein »Reaktionsraum« aufgebaut werden, der über zusätzliche endotopische Donorfunktionen verfügt, die prinzipiell alle Funktionen erfüllen können, welche in Abbildung 2.4 aufgezeigt sind. So kann die Komplexierung des vollständig deprotonierten Makrocyclus mit verschiedenen Metallen, wie Cu(I), Mn(II), Mg(II) und Zn(II), über ein »Anschalten« der Emission und die Änderung der UV-Vis-Spektren verfolgt werden. Nach Umsetzung des Makrocyclus mit Mg(II)-Salzen kann eine Reaktion mit CO₂ beobachtet werden, so dass sich hier ein potenzieller Zugang zu dessen Umsetzung mit aktivierten, organischen Substraten eröffnet, die im Innern des »Reaktionsraums« präfixiert werden könnten. Über die peripheren Ru-Zentren ist vielleicht eine Lichtaktivierung der Reaktionen möglich. Ein Nachteil des Makrocyclus ist, dass die Ru-Zentren über Iminbindungen verknüpft sind, die leicht hydrolysieren können. Reaktionen oder Untersuchungen, die in sauren Medien ablaufen, können daher nicht durchgeführt werden, da die Iminbindungen gespalten werden, und der Makrocyclus dadurch zersetzt wird. Abhilfe könnte durch die in Abschnitt 3.2.1 diskutierten Reaktionen geschaffen werden.

Diese Beispiele belegen, dass Bibenzimidazole auf Grund ihrer zahlreichen Funktionalitäten für die in dieser Arbeit durchzuführenden Untersuchungen geeignete Brückenliganden darstellen sollten.

2.3 Polypyridin-Ruthenium(II)-Komplexe

Polypyridin-Ruthenium(II)-Fragmente sind interessante und wichtige Bausteine für supramolekulare Systeme, da mit ihnen die prinzipielle Möglichkeit eines lichtinduzierten Elektronen- oder Energietransfers in das System eingeführt werden kann. Außerdem können durch Veränderungen der UV-Vis- und Emissionsspektren der Ru-Einheit Aussagen über Veränderungen des Gesamtsystems getroffen werden, so dass das Polypyridin-Ru(II)-Fragment als Sensor eingesetzt werden kann. Die potenziellen Anwendungsmöglichkeiten sind daher breit gefächert, was sich in einer Vielzahl an Veröffentlichungen zeigt, die sich mit diesem Thema beschäftigen.^{3,44-51} Die Möglichkeiten reichen dabei von Modellsystemen für eine artifizielle Photosynthese⁵²⁻⁵⁴ über Photosensibilisatoren in Farbstoffsolarzellen⁵⁵ hin zur photokatalytischen Reduktion von CO₂.⁵⁶ Allerdings konnte bisher noch kein katalytisch aktives System gefunden werden, in dem die Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie so effizient verläuft, dass von einer Wertschöpfung gesprochen werden kann.

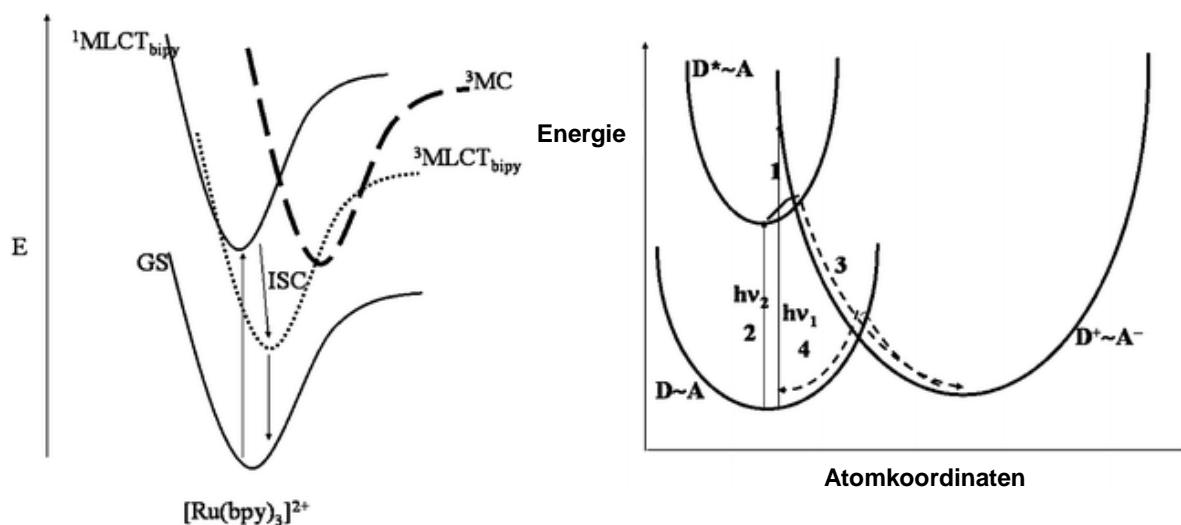


Abbildung 2.9: Links: Elektronische Zustände im $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$; rechts: optischer (1), photoinduzierter (2 und 3) und thermischer (4) Elektronentransfer⁹

Alle diese Anwendungen haben gemeinsam, dass in ihnen eine grundlegende Eigenschaft des Polypyridin-Ru(II)-Fragments genutzt wird – die Möglichkeit, langlebige, angeregte Zustände, durch Lichtanregung zu populieren. Weiterhin sind die Komplexe kinetisch inert und lassen sich leicht mit verschiedenen Liganden herstellen.

Die elektronischen Zustände der »Basisverbindung« dieser Komplexe, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, ist in Abbildung 2.9 links gezeigt.⁹ Der energetisch am niedrigsten liegende, angeregte Zustand ist der MLCT-Zustand (»metal to ligand charge transfer«, $\text{Ru}(\text{II})\text{-bpy} \xrightarrow{h\nu} \text{Ru}(\text{III})\text{-bpy}^-$). Die optische Anregung erfolgt in den ¹MLCT-Zustand. Durch ISC (»inter system crossing«) wird anschließend der energetisch tiefer liegende ³MLCT-Zustand populiert, aus welchem die Emission durch Übergang in den Grundzustand (GS) erfolgt. Da der Übergang vom Triplet- zum Singlett-Zustand verboten ist, sind die Lebenszeiten des ³MLCT-Zustandes lang genug, damit Energie oder Elektronen auf ein anderes System intra- oder intermolekular übertragen werden kann.

Die Energiediagramme für die Elektronenübertragung aus dem angeregten System sind in Abbildung 2.9 rechts gezeigt. D ist dabei der Elektronendonator, A der Elektronenakzeptor und ~ die verbrückende Einheit. Beim optischen Elektronentransfer (1 in Abbildung 2.9) erfolgt die Ladungsübertragung durch Absorption eines Photons entsprechender Energie, wobei die Spezies $\text{D}^*\sim\text{A}$ bereits vorher gebildet wurde, z. B. in gemischtvalenten Systemen. Im Gegensatz dazu wird beim photoinduzierten

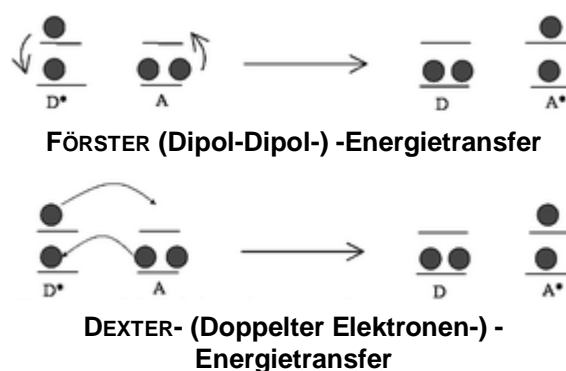


Abbildung 2.10: FÖRSTER- und DEXTER-Energietransfermechanismus⁹

Elektronentransfer der angeregte Zustand D^* durch Lichtabsorption generiert (2 in Abbildung 2.9), gefolgt vom thermischen Elektronentransfer, der zu $D^+ \sim A^-$ führt (3 in Abbildung 2.9).

Die Energieübertragung nach Anregung des Donors zum Akzeptor, also $D \sim A \xrightarrow{h\nu} D^* \sim A \longrightarrow D \sim A^*$, kann als Kombination zwischen zwei »Grenzprozessen« aufgefasst werden: dem Dipol-Dipol-Austausch (FÖRSTER-Mechanismus) und einem doppelten Elektronenaustausch (DEXTER-Mechanismus), die in Abbildung 2.10 gezeigt sind.

ÅKERMARK et al. stellten supramolekulare Ru-Mn-Systeme vor, die als Modelle für eine artifizielle Photosynthese, besonders der lichtgetriebenen Oxidation von Wasser, fungieren sollen.⁵³ Dabei wurden Prinzipien der Reaktionszentren im Photosystem II (PS II) zum Vorbild genommen. Im PS II sind die aktiven Redoxkomponenten der lichtgetriebenen Wasseroxidation eine Triade aus einem Multimer von Chlorophyllmolekülen (P_{680}), einem Tyrosinrest (Tyr_Z) und einem tetranuklearen Mn-Komplex. Die beschriebenen artifiziellen Systeme benutzen Tris(bipyridin)-Rutheniumkomplexe statt P_{680} zur Umwandlung von Licht in elektronische Energie. Zur Rückreduktion des durch Bestrahlung generierten Ru(III)-Zentrums wurden Methylviologen (MV^{2+}) oder Co^{3+} -Salze verwendet. Die im System enthaltenen binuklearen Mn-Komplexe können durch die Ru-Einheit photooxidiert werden. Die Verbindung zwischen Ru-Zentrum und Mn-Einheit erfolgt durch einen Tyrosinrest, der auch direkt als verbrückender Ligand an die Mn-Einheit gebunden sein kann. In einem Fall konnte durch lichtgetriebenen, intramolekularen Elektronentransfer die Oxidation eines gekoppelten Mn(II)-Mn(II)-Dimers in drei Schritten zum Mn(III)-Mn(IV)-Dimer erreicht werden. Eine katalytische Wasseroxidation mit diesem System gelang allerdings nicht. Außerdem wird das Mn-Mn-Dimer im Endeffekt durch

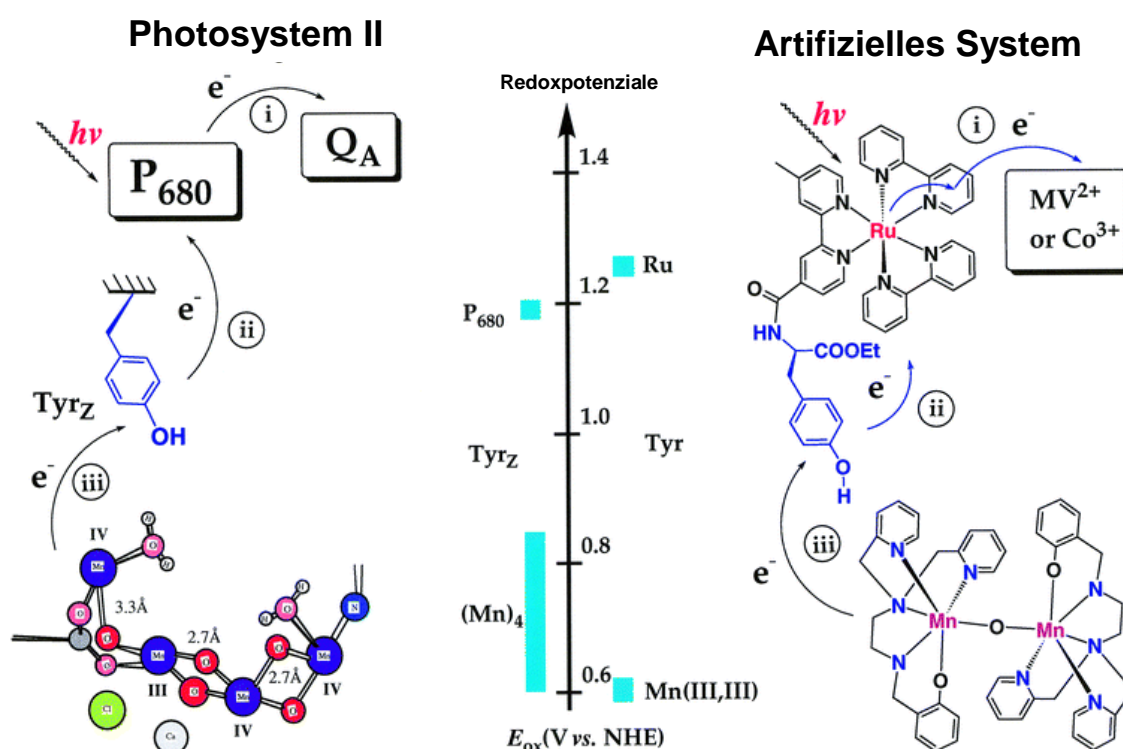


Abbildung 2.11: Redoxaktive Triade, in der entsprechende Redoxeinheiten des PS II nachgeahmt werden⁵³

MV²⁺ oder Co³⁺ oxidiert, was einer Energievernichtung – induziert durch Licht – statt einer »Energieproduktion« gleichkommt.

Ein sehr interessantes System wurde kürzlich von INAGAKI et al. vorgestellt.⁵⁷ Dabei wurden eine photosensibilisierende Ru-Einheit und eine katalytisch aktive Pd-Einheit über Bipyrimidin (bpm) als Brückenliganden miteinander verknüpft, wie in Abbildung 2.12 oben gezeigt ist. Die entstandenen, bimetallichen Komplexe sind aktive Katalysatoren in der selektiven Dimerisierung von α -Methylstyren zu 2,4-Diphenyl-4-methyl-1-penten unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (150 W Xe-Lampe, $\lambda > 420$ nm). Die Reaktion ist in Abbildung 2.12 unten gezeigt.

Sowohl die mononuklearen, vergleichbaren Komplexe [(bpy)₃Ru](PF₆)₂ und [(bpy)PdMe(Me₂CO)]BF₄ als auch eine 1:1-Mischung der beiden Komponenten waren in der Reaktion nicht aktiv. Auch die Dunkelreaktion oder die Reaktion ohne Katalysator fand nicht statt. Zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus wurden verschiedene Experimente durchgeführt, wodurch festgestellt werden konnte, dass die Reaktion ohne Bestrahlung auf einer Stufe stehen bleibt, und erst unter Bestrahlung der vollständige Katalysezyklus durchlaufen wird. Dass die Bestrahlung eine Trieb-

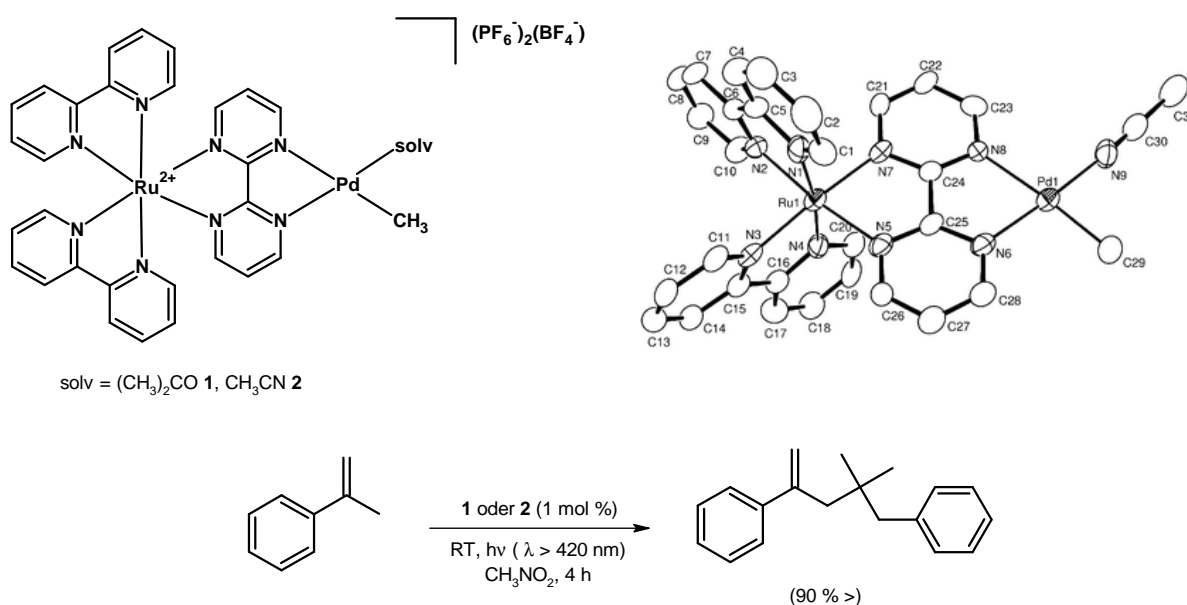


Abbildung 2.12: Von INAGAKI vorgestellte Ru-Pd-Komplexe 1 und 2 (oben links); Molekülstruktur des kationischen Teils von 2 (oben rechts); katalysierte Dimerisierungsreaktion von α -Methylstyren (unten)⁵⁷

kraft der katalytischen Reaktion ist, wurde ebenfalls nachgewiesen, indem eine Kontrollreaktion durchgeführt wurde, in der in bestimmten Zeitintervallen die Lichtquelle ausgeschaltet wurde. Während dieser Phasen fand keine Umsetzung zum Zielprodukt statt, die Reaktion wurde erst fortgeführt, als die Bestrahlung wieder einsetzte. Durch weitere Zugabe von Substrat konnte die Reaktion fortgeführt werden, so dass bis zu 300 Katalysezyklen durchlaufen wurden.

2.4 CO₂ Fixierung *in vivo* und *in vitro*

Die Chemie von Kohlendioxid, vermittelt durch Metallzentren – d. h., die Koordination von CO₂, dessen Aktivierung und Umwandlung in organische Verbindungen – ist immer noch ein wachsendes Forschungsgebiet der Koordinationschemie, der metallorganischen Chemie und der Katalyse. Im Gegensatz zu natürlichen Systemen, in denen hochorganisierte Enzyme unter maßgeblicher Beteiligung von Metallzentren eine effektive Umwandlung von CO₂ in organische Materie katalysieren, bereitet es im Labor große Schwierigkeiten, dieses Molekül durch effektive, katalytische Reaktionen in Wertprodukte umzuwandeln. Die Motivation der durch die Natur inspirierten CO₂-Chemie ist nicht nur das Verständnis fundamentaler, natürlicher Prozesse und die Nachahmung in artifiziellen Systemen, sondern auch die Suche nach

Schlüsselschritten, die sich in der chemischen Synthese als nützlich erweisen könnten. Mit CO₂ als C₁-Baustein ist ein nichttoxisches und billiges Edukt zur Herstellung von Schlüsselverbindungen der chemischen Industrie, nicht nur von Harnstoff oder Dimethylcarbonat, gegeben.

Im folgenden Abschnitt werden ausgewählte natürliche und artifizielle Systeme zur metallvermittelten CO₂-Fixierung und -Umwandlung beschrieben.

2.4.1 Carbamatgebundenes CO₂ in Enzymen

Carbamatgebundenes CO₂ kann in metallhaltigen Enzymen sehr verschiedene Rollen spielen:⁵⁸

- Es ist Träger von aktiviertem CO₂ im *Biotin*.⁵⁹
- Es aktiviert die Carboxylierung des Substrats in der *RUBISCO* als Steuerligand und Elektronenrelais, auch wenn kein Beweis für einen CO₂-Transfer von der N–COO-Gruppe zum Substrat existiert.⁶⁰
- Es wirkt als verbrückender Ligand zwischen zwei Metallzentren sowohl in der *Urease*⁶¹ als auch in der *Phosphotriesterase*,⁶² so dass diese sich in einem Abstand zueinander befinden, der die Möglichkeit zur hydrolytischen Spaltung von Harnstoff oder Phosphaten eröffnet.

Da in dieser Arbeit auch die Fixierung und Aktivierung von CO₂ über ein Carbamat eine Rolle spielen soll, wird im Folgenden kurz auf die Funktionsweise der *biotin*abhängigen Enzyme eingegangen.

Die kontroverse Diskussion über den Mechanismus der CO₂-Fixierung und den CO₂-Transferreaktionen der *biotin*abhängigen Enzyme wird durch die sehr lückenhaften Informationen über die Struktur der beteiligten Spezies hervorgerufen. In Abbildung 2.13 ist ein Mechanismsvorschlag gezeigt, dem die Bildung von Hydrogencarbonat durch die *Carboanhydrase* vorhergeht.

Unter Verbrauch von ATP wird Hydrogencarbonat an *Biotin* gebunden, wodurch das Schlüsselintermediat *N-Carboxybiotin* gebildet wird. Bevor dann eine Carboxylierung C-H-acider Substrate stattfinden kann, muss das relativ stabile *N-Carboxybiotin* aktiviert werden. Dies könnte durch Protonierung oder Rotation um die N-C-Bindung erfolgen. Nach Carboxylierung wird ein Proton auf das *Biotin* übertragen, wodurch es einem weiteren katalytischen Cyclus zugänglich wird.⁶³ Der Mechanismus dieser Transferreaktion ist noch immer nicht geklärt, Informationen über die Art

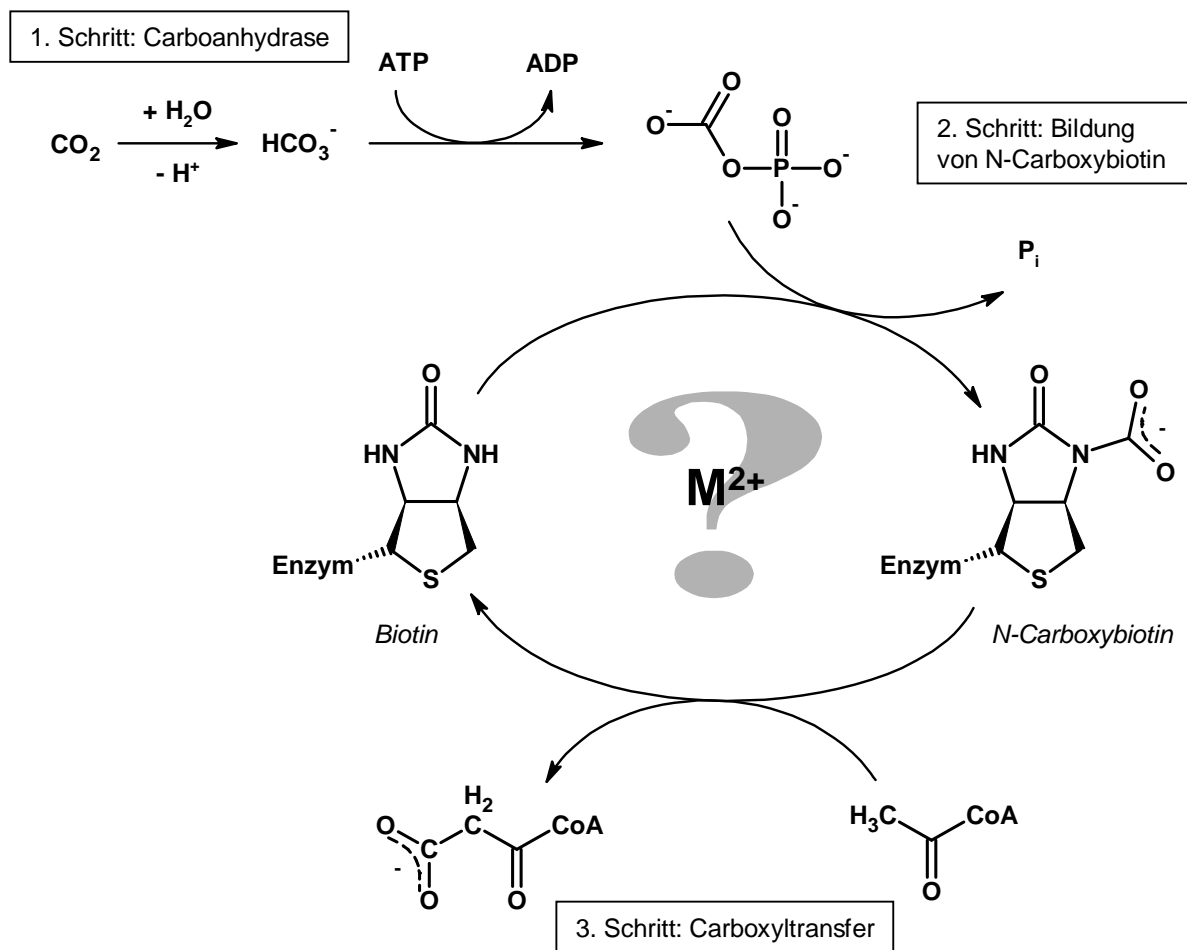


Abbildung 2.13: Vorgeschlagener katalytischer Zyklus der *biotin*-abhängigen CO₂-Fixierung und des CO₂-Transfers^{58,59}

und Rolle des stabilisierenden Metallions sind ebenfalls nicht verfügbar. Es existieren Hinweise darauf, dass Mg²⁺ eine entscheidende Rolle spielt, auch Mn²⁺ besitzt eine aktivierende Funktion.⁵⁸

2.4.2 Artificielle Systeme zur CO₂-Fixierung oder -Aktivierung

Es existieren eine Vielzahl von Arbeiten, die sich mit der Fixierung oder Aktivierung von CO₂ durch artificielle Systeme beschäftigen.^{58,64-67}

In unserer Arbeitsgruppe wurden durch Umsetzung der Oxalamidine R-N=C(NHR)-C(NHR)=N-R (R= Ph, *p*-Tol) mit CH₃MgBr und CO₂ die trimeren Carbamatkomplexe [R-N=C(NR-COO)-C(NR-COO)=N-R]₃Mg₃(THF)₆ als thermodynamisch stabile Produkte der Reaktion erhalten und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.⁶⁸ Die Herstellung und die Strukturen der Komplexe

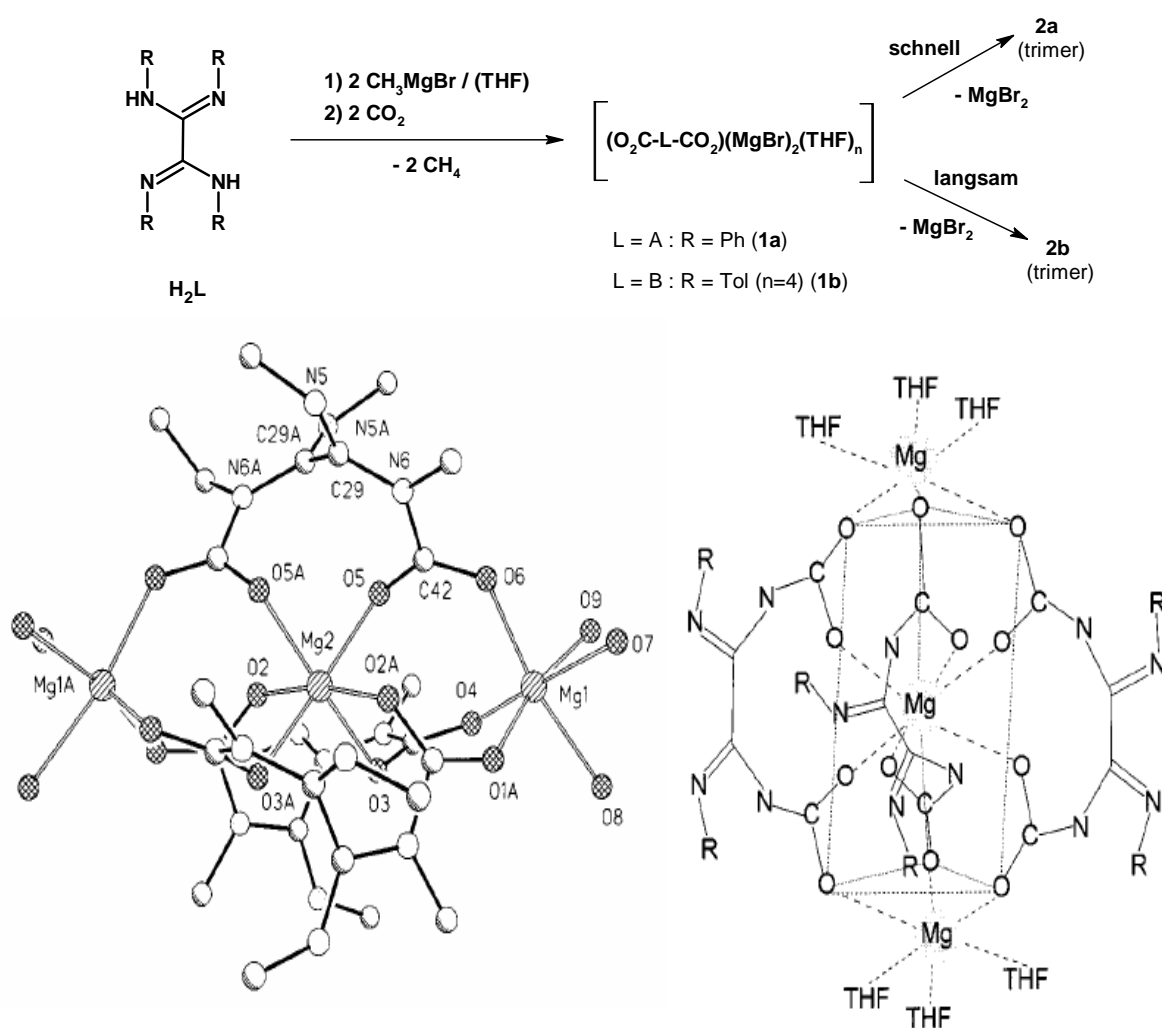


Abbildung 2.14: Herstellung der trimeren Oxalamidinat-Carboxylat-Magnesiumkomplexe (oben), Ausschnitt aus der Struktur von **2a** (unten links), Strukturformel der trimeren Komplexe **2a** und **2b** (unten rechts)⁶⁸

sind in Abbildung 2.14 gezeigt. Die drei Mg^{2+} -Zentren sind linear angeordnet und jeweils oktaedrisch von sechs O-Donoratomen umgeben. Das zentrale Metallion ist dabei ausschließlich von μ_2 -Carboxylatbrücken umgeben, während die beiden peripheren Metallionen sowohl von drei Carboxylatsauerstoffatomen als auch von drei THF-Molekülen koordiniert werden. Diese Koordinationsumgebung kann als strukturelles Modell des aktiven Zentrums in der *RUBISCO* angesehen werden, in der ebenfalls oktaedrisch koordiniertes Mg^{2+} vorliegt, umgeben von sechs O-Donoratomen (drei Wasserliganden und drei COO^- -Gruppen, eine davon ist eine Carboxylatgruppe).

Die trimeren Komplexe **2a** und **2b** waren nicht in der Lage, die CH_3CO -Gruppe

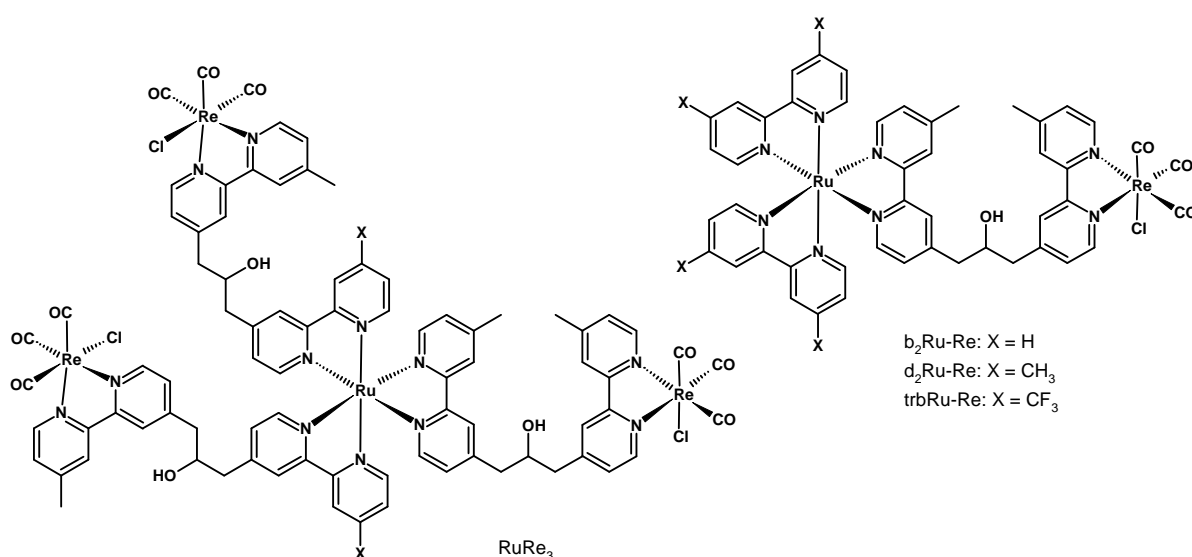


Abbildung 2.15: Von GHOLAMKHASS et al. hergestellte Ru-Re-Komplexe zur photokatalysierten CO₂-Reduktion⁵⁶

von Acetophenon zu carboxylieren, wohl aber die als Zwischenprodukte isolierten Komplexe **1a** und **1b**. Das Produkt der Carboxylierung, die Benzoylcarbonsäure, wurde nach Hydrolyse in etwa 10%-iger Ausbeute erhalten, so dass diese Reaktion als Modell für den 3. Schritt des in Abbildung 2.13 gezeigten, vorgeschlagenen Mechanismus des *biotin*-abhängigen Carboxyltransfers angesehen werden kann. Diese Reaktivitätsunterschiede zwischen den Komplexen **1** und **2** zeigen, dass die Koordinationsumgebung des Metallzentrums maßgeblich die Reaktivität der Carbamat-Mg-Einheit beeinflusst.

Von GHOLAMKHASS et al. wurden kürzlich die in Abbildung 2.15 gezeigten bi- und tetranukleare Ru-Re-Komplexe vorgestellt, die in der photokatalytischen CO₂-Reduktion zu CO aktiv sind.⁵⁶ Die photokatalytische Reduktion von CO₂ mit Polypyridin-Re(I)-Komplexen ist schon länger bekannt, ein großes Problem dieser Systeme ist allerdings die ungenügende Absorption im sichtbaren Bereich des Lichts. Durch die kovalente Verknüpfung der katalytisch aktiven Re-Einheit mit einem Polypyridin-Ru(II)-Fragment wurde eine Verlagerung in den und die Verstärkung der Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich erreicht.

Um eine selektive Anregung der Ru-Einheit zu erreichen, wurde eine Hochdruck-Hg-Lampe benutzt, aus deren Spektrum die Wellenlängen < 500 nm durch eine K₂CrO₄-Lösung filtriert wurden. Die Konzentration des Photokatalysators war 0,05 mM, als Lösungsmittel wurde eine gesättigte Lösung von CO₂ in DMF/TEOA

(5:1) verwendet. Als Elektronendonator wurde in 0,1 M Konzentration 1-Benzyl-1,4-dihydronikotinamid (BNAH) verwendet.

Eine zur Mischung der beiden vergleichbaren mononuklearen Spezies – [Ru(dmb)₃]²⁺ und [(dmb)Re(CO)₃Cl] 1:1; dmb: 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin – erhöhte katalytische Aktivität konnte im Falle der Komplexe d₂Ru-Re und RuRe₃ beobachtet werden. Folgender Mechanismus wurde vorgeschlagen: Der angeregte Zustand, der auf der Ru-Seite des Brückenliganden lokalisiert ist, wird effizient durch BNAH reduktiv gequencht. Das in anderen Reaktionen als Quencher eingesetzte Triethanolamin (TEOA) fungiert in diesem Beispiel als Base, um durch Deprotonierung von BNAH^{•+} eine Rückoxidation des Ru-Fragments zu verhindern; durch MS-Messungen konnte die Dimerisierung von nach Bestrahlung der Mischung generiertem BNA[•] nachgewiesen werden. Die einelektronenreduzierte (OER) Spezies des Komplexes d₂Ru-Re konnte durch Transient-Absorptionsspektroskopie nachgewiesen und der Ru-Seite des Brückenliganden zugewiesen werden. Ein relativ langsamer, intramolekularer Elektronentransfer liefert anschließend das reduzierte Re-Fragment, an welchem dann die Reduktion von CO₂ zu CO erfolgt.⁶⁹ Obwohl der intramolekulare Elektronentransfer ein langsamer Schritt ist, kann die Effektivität der Gesamtreaktion in diesen Systemen gesteigert werden, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt immer noch die Reduktion des CO₂ an der Re-Einheit bleibt.

Die TON betrug bei der 1:1-Mischung der mononuklearen Komplexe 101, mit d₂Ru-Re wurde eine TON von 107 erreicht und mit RuRe₃ konnte eine TON von 240 beobachtet werden.

Dieses Beispiel belegt ebenfalls, dass durch den Aufbau oligonuklearer Systeme eine Steigerung der Reaktivität verglichen mit den Einzelkomponenten erreicht werden kann. Die Umsätze sind in diesem Fall für eine praktische Nutzung allerdings zu gering, die prinzipiellen Möglichkeiten solcher Systeme zur Verwertung von CO₂ konnte aber gezeigt werden.

3 Spezieller Teil

3.1 Allgemeines zu Bibenzimidazolen

Wie in Abschnitt 2.2 gezeigt wurde, sind Bibenzimidazole geeignete Liganden, um die in Abschnitt 1 formulierten Ziele zu erreichen. Um den sterischen Anspruch auf der vom Ruthenium abgewandten Seite zu erhöhen oder sogar eine Verknüpfung zu einem Makrocyclus zu erreichen, muss das verwendete Bibenzimidazol geeignet funktionalisiert und koordiniert sein. Das heißt, dass funktionelle Gruppen am Molekül angebracht sein müssen, die eine selektive Weiterreaktion ermöglichen und gleichzeitig *s-cis*-ständig – vom Ruthenium abgewandt – angeordnet sind. Abbildung 3.1 zeigt, dass die 4- und die 4'-Position im Bibenzimidazol eine entscheidende Rolle spielen, da sie einerseits durch eine Rotation um die zentrale C-C-Bindung auf eine Seite gebracht werden können und sich andererseits auch nahe an der zweiten Koordinationssphäre, gebildet durch N3 und N3', befinden. Das hat eine Reihe von Konsequenzen: Wenn sich in diesen Positionen sterisch anspruchsvolle Substituenten X befinden, wird die Koordinationssphäre gewissermaßen verengt, so dass nur sterisch weniger aufwändige Metallfragmente koordinieren. Weiterhin kann auch durch die Wahl des Substituenten X die elektronische Situation des Bibenzimidazols beein-

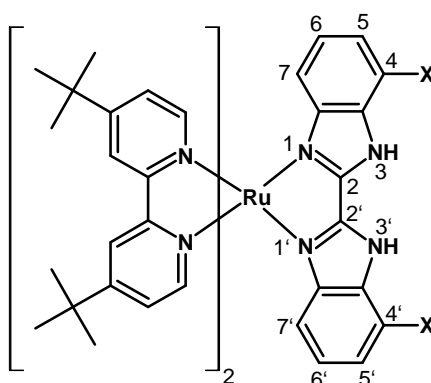


Abbildung 3.1: Allgemeine Struktur der gewünschten Ruthenium-Bibenzimidazol-Komplexe und Zuordnung der Bibenzimidazol-Atome durch Nummerierung

flusst werden, was sich auch in der Koordinationsfähigkeit der zweiten Koordinationssphäre bemerkbar machen sollte. Durch ungesättigte Substituenten kann über Konjugation eine elektronische Kommunikation des Rutheniumzentrums mit weiter entfernten Metallzentren oder Funktionalitäten realisiert werden und schließlich kann X auch für eine Gruppe stehen, die weitere Koordinationsstellen enthält oder weitere Wasserstoffbrücken ermöglicht.

Zusätzliche Substitutionen an 7- und 7'-Position sind ungeeignet, weil sie eine Komplexierung mit dem sterisch anspruchsvollen Rutheniumfragment erschweren sollten. Wie in unserer Arbeitsgruppe gezeigt werden konnte, sind auch Substitutionen mit funktionellen Gruppen in 5-, 5'-, 6- oder 6'-Position nicht geeignet, da keine einheitliche Komplexierungsprodukte mit den entsprechenden Bibenzimidazolen erhalten werden.⁷⁰

In den Arbeiten von MÜLLER et al. wird ein geeigneter Ausgangsstoff verwendet, der selektiv in der 4- und 4'-Position des Bibenzimidazols nitriert werden kann.⁷¹ In der Startverbindung sind die 5-, 5'-, 6- und 6'-Position durch Methylgruppen blockiert. Die durch Nitrierung in konzentrierter Schwefelsäure mit 65%ige Salpetersäure eingeführten Nitrogruppen können anschließend mit Zinn(II) und Salzsäure zu primären Aminogruppen reduziert werden, die nun weiteren Umsetzungen zur Verfügung stehen. Sie können z. B. mit Aldehyden zu Iminen, mit Carbonsäurederivaten zu Amiden, nach HARTWIG und BUCHWALD zu substituierten Aminen⁷²⁻⁷⁴ oder mit Natriumnitrit zu Diazoverbindungen umgesetzt werden, welche wiederum anderweitig substituiert werden können. Es steht also eine Vielzahl von Möglichkeiten der Derivatisierung am Bibenzimidazol über die einfach zu erzeugende Aminofunktion zur Verfügung, wie Abbildung 3.2 ausweist.

Im bimetallichen Ruthenium-Makrocyclus, der in Abschnitt 2.2 diskutiert wurde, konnte diese Aminofunktion mit einem bifunktionellen Aldehyd unter Ausbildung von vier Iminbindungen umgesetzt werden. Diese Iminbindungen sind allerdings hydrolyseempfindlich, so dass bei der Aufarbeitung oder weiteren Manipulationen am System unter Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden muss. Um die Stabilität des Systems zu erhöhen, muss also möglichst eine andere Verknüpfung gewählt werden.

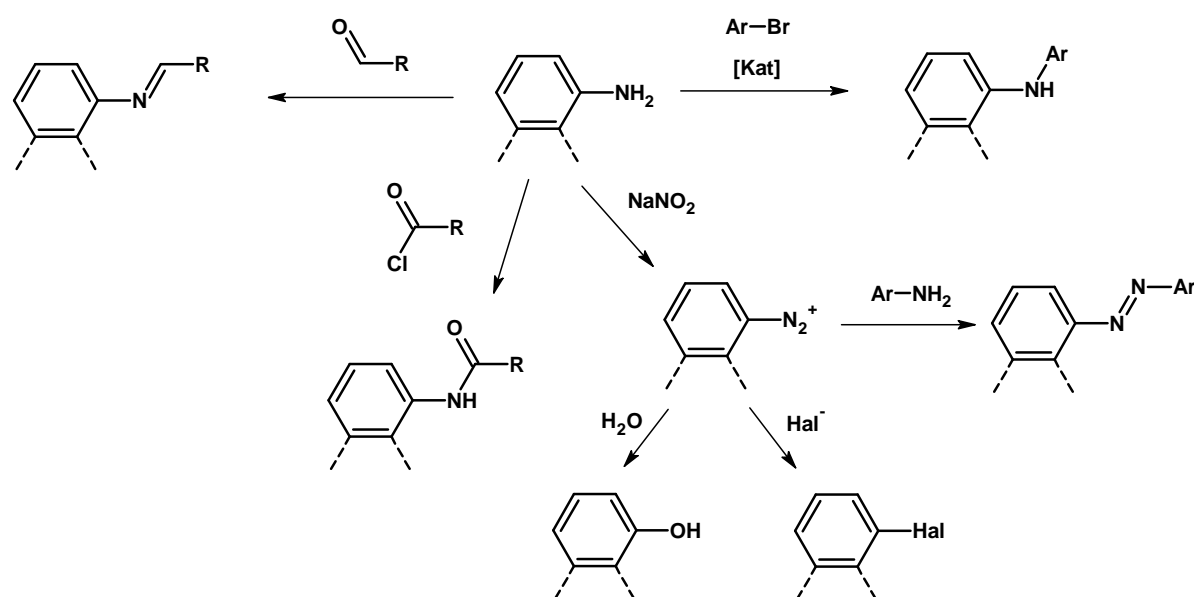


Abbildung 3.2: Derivatisierungsmöglichkeiten der 4- und 4'-Aminofunktion in Bibenzimidazolen

3.2 Halogenierte Bibenzimidazole

3.2.1 Dibrom- und Diiodbibenzimidazol (1) und (2)

Die Einführung eines Halogensubstituenten in die 4- und 4'-Stellung sollte nachfolgend die Knüpfung von C-C-Bindungen ermöglichen. In der organischen Chemie sind mittlerweile eine Vielzahl verschiedener Reaktionsprotokolle für übergangsmetallkatalysierte Arylierungen oder Alkylierungen bekannt, mittels derer ausgehend von Arylhalogeniden neue C-C-Bindungen geknüpft werden können. Je nach Substrat werden sie als SUZUKI-Reaktion (mit Boronsäuren),⁷⁵⁻⁷⁸ STILLE-Kupplung (mit Zinn(II)-Verbindungen),⁷⁹⁻⁸² SONOGASHIRA-Reaktion (mit Acetylderivaten),⁸³⁻⁸⁶ HECK-Reaktion (mit Olefinen),⁸⁷⁻⁸⁹ KUMADA-CORRIU-Kreuzkupplung (mit GRIGNARD-Reagenzien)⁹⁰⁻⁹³ oder NEGISHI-Reaktion (mit Zink(II)-Reagenzien)⁹⁴⁻⁹⁷ bezeichnet.

Besonders vielversprechend unter den genannten Reaktionen erschien die SONOGASHIRA-Reaktion, da mit ihr Substituenten – durch eine Dreifachbindung als Spacer von der Bibenzimidazol-Einheit getrennt – in das Molekül eingeführt werden können. Das resultierende Verknüpfungsmuster sollte eine starke elektronische Kommunikation der verschiedenen Molekülteile mit der Rutheniumeinheit ermöglichen, da die Dreifachbindung eine Konjugation erlaubt und an ihr gebundene aro-

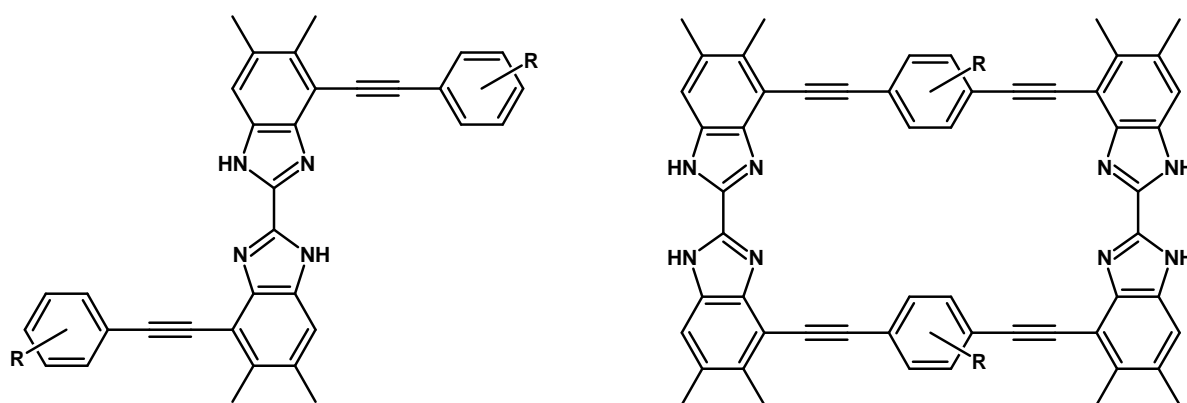


Abbildung 3.3: Substituierte Bibenzimidazole, die durch SONOGASHIRA-Reaktionen hergestellt werden könnten

matische Reste sich nicht aus sterischen Gründen verdrehen müssen, so wie es bei einer direkten Verbindung von zwei Aromaten der Fall wäre. Außerdem sollten zu dem in der Einleitung erwähnten Makrocyclus analoge Verbindungen synthetisiert werden können, bei denen die Verbindung zweier Bibenzimidazole ausschließlich über C-C-Bindungen realisiert würde, was zu einer erhöhten Stabilität führen sollte (Abbildung 3.3).

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, können die Aminofunktionen in 4- und 4'-Position des Bibenzimidazols in Diazoniumsalze überführt werden. Diese wiederum sollten dann über eine SANDMEYER-Reaktion mit Kupfer(I)-bromid in das bromierte oder mit Kaliumiodid in das iodierte Bibenzimidazol überführt werden können. Diese Umsetzungen sind unter den in Abbildung 3.4 angegebenen Bedingungen erfolgreich durchgeführt worden.

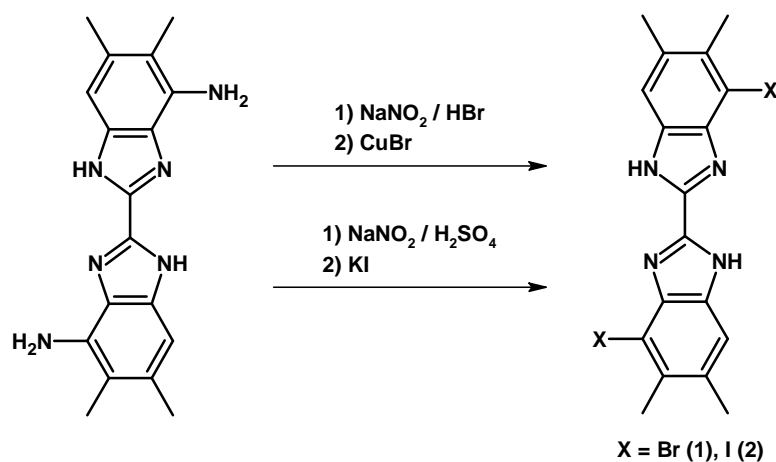


Abbildung 3.4: Herstellung der halogenierten Bibenzimidazole (1) und (2)

Die beiden halogenierten Bibenzimidazole – 4,4'-Dibrom-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**1**) und 4,4'-Diiod-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**2**) – wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten: 94 % im Falle des Dibrom- und 47 % im Falle des Diiod-Derivates. Beide wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und MS-Analyse charakterisiert.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Verbindungen ähneln sich stark, da sie sich ausschließlich durch die Art des Halogensubstituenten unterscheiden. Die Methylgruppen zeigen im Iodderivat (**2**) Resonanzen bei 2,44 und 2,51 ppm, im Bromderivat (**1**) sind die Signale der Methylgruppen durch das als Lösungsmittel eingesetzte d^6 -DMSO, welches bei 2,49 ppm ein Pentett aufweist, überlagert. Das verbleibende aromatische Proton an Position 7 gibt ein Signal bei 7,36 ppm (**1**) bzw. 7,39 ppm (**2**), und die beiden NH-Protonen der zentralen Biimidazoleinheit befinden sich bei 13,50 ppm (**1**) bzw. 13,39 ppm (**2**). Da die NMR-Spektren keine doppelten Signalsätze aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass die Bibenzimidazole symmetrisch substituiert sind. Eine Rotation um die zentrale C-C-Bindung resultiert in einer s-cis- bzw. s-trans-Anordnung der Substituenten in 4-Stellung. Bei gleicher Substitution enthält jede der beiden Ausrichtungen eine Symmetrieoperation – Spiegelebene bzw. Inversionszentrum –, die die beiden Molekülteile aufeinander abbildet und damit nicht zu unterscheiden lässt.

In den Massenspektren der beiden Verbindungen ist jeweils der Molekülpeak $[\text{M}]^+ - \frac{m}{z} = 448$ für (**1**) bzw. $\frac{m}{z} = 542$ für (**2**) – und der des einfach dehalogenierten Spaltprodukts $[\text{M-X}]^+ - \frac{m}{z} = 367$ für (**1**) bzw. $\frac{m}{z} = 415$ für (**2**) – zu erkennen.

Im Falle des Dibrombibenzimidazols (**1**) gelang es durch Kristallisation aus DMSO röntgenfähige Einkristalle zu erhalten. Das erhaltene Strukturmotiv im Festkörper ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Wie gut zu erkennen ist, sind die beiden Benzolringe jeweils einmal durch ein Bromid substituiert, die s-trans-ständig zueinander angeordnet sind. Der Mittelpunkt der zentralen C-C-Bindung stellt das Symmetriezentrum des Moleküls dar, so dass, wie oben erwähnt, die beiden Benzimidazoleteile aufeinander abgebildet werden. Weiterhin fällt auf, dass die beiden vorhandenen Aminprotonen als Wasserstoffbrückendonoren gegenüber ebenfalls im Kristall enthaltenem Lösungsmittelmolekülen fungieren. Dies ist wichtig, da die resultierenden Rutheniumkomplexe ebenfalls fähig sein sollen, Wasserstoffbrücken auszubilden (siehe Kapitel 1).

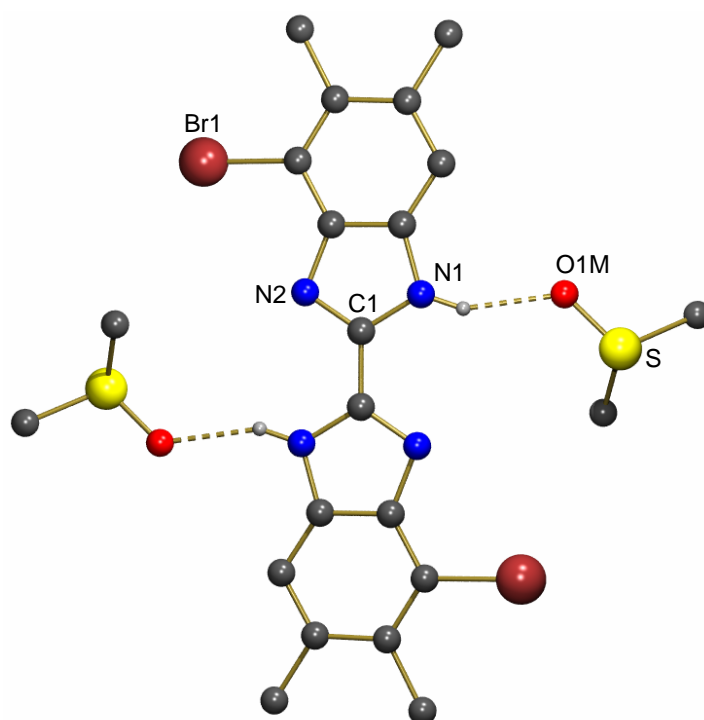


Abbildung 3.5: Strukturmotiv des Dibrombibenzimidazols (**1**) (Protonen außer NH entfernt) (Nummerierung weicht von der im Text verwendeten ab!)

3.2.2 Einführung der SEM-Schutzgruppe in (**1**)

Ein großes Problem bei der Behandlung von Bibenzimidazolen ist ihre schlechte Löslichkeit in typischen polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln wie THF, Diethylether, Aceton, Acetonitril, Chloroform, Methylenechlorid, Toluol oder gesättigten Kohlenwasserstoffen. Somit ist die Umsetzung in homogenen chemischen Reaktionen nur eingeschränkt möglich. Bei der Herstellung des Dibrombibenzimidazols muss in Suspension gearbeitet werden, was in diesem Fall allerdings kein Problem darstellt. Die Umsetzung zum Diiodbibenzimidazol muss hingegen in konzentrierter Schwefelsäure, also unter drastischen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Reaktionen, wie die am Anfang des Kapitels erwähnten übergangsmetallkatalysierten C-C-Bindungsknüpfungen, laufen meist unter milden Bedingungen ab, etwa bei Raumtemperatur oder in Lösungsmitteln, in denen sich die hergestellten Dihalogenbibenzimidazole nicht oder nicht ausreichend lösen. So schlugen z. B. Versuche, nach einem SONOGASHIRA-Protokoll mit Trimethylsilylacetylen zu koppeln, fehl.

Die schlechte Löslichkeit der Bibenzimidazole liegt in ihrer Fähigkeit begründet, untereinander starke Wasserstoffbrücken zu bilden. Die Imin-Einheit des Imidazols

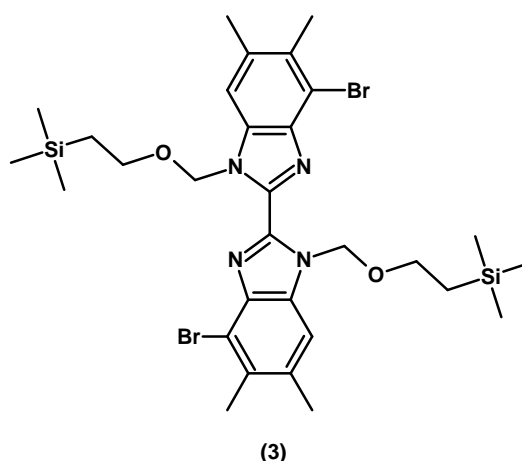


Abbildung 3.6: SEM-geschütztes Dibrombibenzimidazol (3)

bildet dabei den Akzeptor, die Amin-Einheit des Imidazols den Donor. Eine Substitution der Aminprotonen sollte also zu einer erhöhten Löslichkeit führen. Diese Substitution muss allerdings reversibel sein, da im Zielmolekül zwei Koordinationssphären vorhanden sein sollen, von denen eine mit Ruthenium besetzt werden und die andere variabel einsetzbar sein soll. Durch eine irreversible Substitution der Aminprotonen wird eine Koordination von weiteren Metallen an der zentralen Biimidazoleinheit verhindert und auch die Möglichkeit, als Wasserstoffbrückendonator zu wirken, wäre nicht mehr gegeben. Die Abspaltung der Aminschutzgruppe muss außerdem unter milden Bedingungen vonstatten gehen, so dass andere Funktionalitäten im Molekül nicht zerstört werden; z. B. wäre eine Entfernung eines Benzylrestes durch Hydrierung mit Palladium und Wasserstoff nicht geeignet, da C-C-Dreifachbindungen unter diesen Bedingungen zu Doppelbindungen hydriert werden.

Als geeignete Schutzgruppe bietet sich die [2-(Trimethylsilyl)ethoxy]methyl-Gruppe (SEM) an, da sie einfach einzuführen, stabil gebunden und selektiv zu entfernen sein sollte.⁹⁸ Die endständige Trimethylsilylgruppe sollte zusätzlich löslichkeitsvermittelnd wirken (Abbildung 3.6). Zur Herstellung des geschützten Derivats wurde nach Deprotonierung des Dibrombibenzimidazols (1) mit Natriumhydrid in trockenem DMF mit SEMCl umgesetzt. Dabei konnte eine in Chloroform lösliche Verbindung isoliert werden. Die Löslichkeit des Produktes war so gut, dass nach Umkristallisation in Heptan(!) röntgenfähige Einkristalle erhalten werden konnten. Das Strukturmotiv ist in Abbildung 3.7 abgebildet.

Wie zu erkennen ist, wurden die NH-Protonen durch die SEM-Gruppe ersetzt, und zwar hauptsächlich auf der dem Brom abgewandten Seite. Das Bromatom, wel-

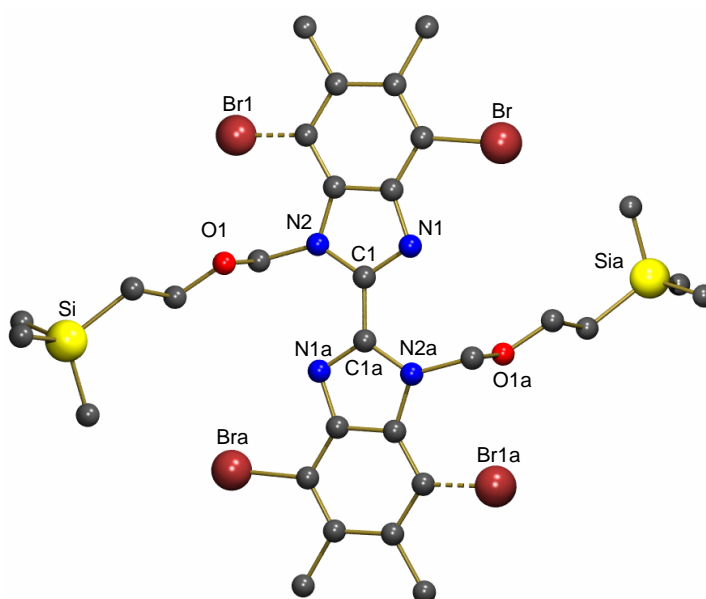


Abbildung 3.7: Strukturmotiv des SEM-geschützten Dibrombibenzimidazols (**3**) (Protonen entfernt)

ches mit einer gestrichelten Bindung an das Bibenzimidazol eingezeichnet ist, stellt eine Fehlordnung im Kristall dar. Etwa 25 % der Bromatome sind im Kristall auf dieser Position zu finden, was bedeutet, dass die Reaktion mit SEMCl nicht regioselektiv verläuft. Die sterische Diskriminierung durch den Bromsubstituenten ist nicht ausreichend, um die SEM-Gruppe ausschließlich auf der gewünschten, dem Brom abgewandten Seite einzuführen. Da die SEM-Gruppe recht raumgreifend ist, sollte sie, in direkter Nachbarstellung zum Brom stehend, eine anschließende, übergangsmetallkatalysierte C-C-Kupplungsreaktion behindern. Eine Trennung der beiden Regioisomere gelang nicht, da sich herausstellte, dass die SEM-Schutzgruppe nicht stabil genug im Molekül gebunden ist. Bei den Umkristallisationsversuchen unter unterschiedlichen Bedingungen entstand immer mehr schwerlöslicher Niederschlag, welcher als ungeschütztes Dibrombibenzimidazol (**1**) identifiziert wurde. Daher wurde von weiteren Versuchen abgesehen.

3.2.3 Synthese von substituierten Bibenzimidazolen über *o*-Dinitroarene

Eine weitere Möglichkeit ein bromiertes Bibenzimidazol herzustellen, wurde von PARKER et al. ausgehend vom 3-Brom-*o*-phenylendiamin beschrieben.⁹⁹ Das 3-Brom-*o*-phenylendiamin ist leicht nach VIVIAN und WELSH zu synthetisieren.^{100,101} Da

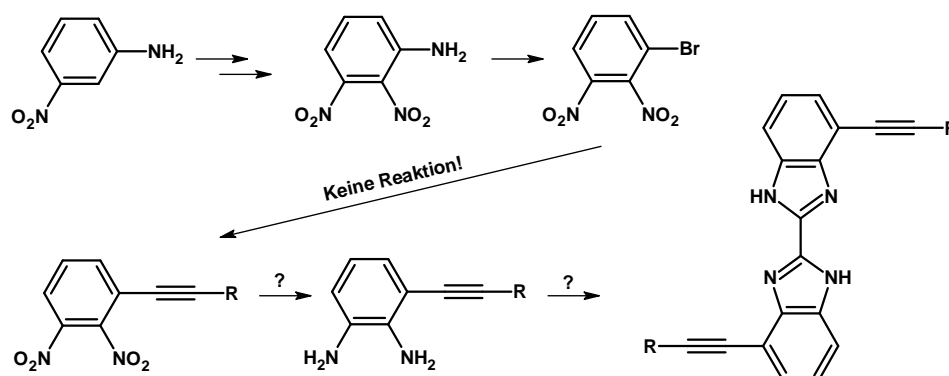


Abbildung 3.8: Ein alternativer Weg zu ethinyliertem Bibenzimidazol

das auf diese Weise hergestellte 4,4'-Dibrom-2,2'-bibenzimidazol keine besseren Lösungseigenschaften als sein oben beschriebenes Tetramethylanalogon haben dürfte, muss in dieser Syntheseroute an einer geeigneten Stelle die Dreifachbindung in die gewünschte Position eingeführt werden. 3-Brom-1,2-diaminobenzol ist ein elektronenreicher Aromat und ist aus diesem Grunde für die konzipierte SONOGASHIRA-Reaktion nicht geeignet, da die oxidative Addition elektronenreicher Kohlenstoff-Halogen-Bindungen an ein Palladium(0)-Zentrum erschwert ist; außerdem wäre im Molekül eine chelatisierende Koordinationsmöglichkeit für den verwendeten Palladiumkatalysator durch die beiden benachbarten Aminogruppen vorhanden, was zu einer Desaktivierung führen kann. Eine für die SONOGASHIRA-Reaktion geeignete Verbindung sollte aber das 3-Brom-1,2-dinitrobenzol sein, da die Aryl-Brom-Bindung einen sehr elektronenarmen Charakter besitzt, was die oxidative Addition an ein Palladium(0)-Zentrum erleichtern sollte. Im Anschluss könnte das ethinylierte Dinitrobenzol dann zum Diamin reduziert und schließlich zum Bibenzimidazol umgesetzt werden (Abbildung 3.8).

Die SONOGASHIRA-Reaktion des 3-Brom-1,2-dinitrobenzol mit Trimethylsilylacetilen gelang allerdings nicht. Dies ist auf den ersten Blick nicht leicht verständlich, da der durch die *ortho*- und *meta*-Nitrogruppe aktivierte Aromat ein sehr gutes Substrat darstellen sollte. Vergleicht man die Ausbeuten ähnlicher Reaktionen, fällt auf, dass die *meta*-nitrosubstituierten Brombenzole schlechtere Ausbeuten als ihre *ortho*- oder *para*-Analoge liefern.^{102,103} Dies überrascht nicht, da der (-)M-Effekt der Nitrogruppe in *meta*-Stellung nicht zum Tragen kommen kann und die Aktivierung des Aromaten nur noch auf induktive Effekte zurückzuführen ist. Die zusätzlich vorhandene *ortho*-Nitrogruppe erschwert die Reaktion wahrscheinlich aufgrund sterischer Effekte zusätzlich, so dass die Summe aus den beiden Effekten eine Reaktion verhindert.

Aus der Literatur ist auch keine Umsetzung bekannt, in der ein halogeniertes 1,2-Dinitrobenzol nach SONOGASHIRA erfolgreich umgesetzt wurde. Eine einzige Substanz wurde von MINGOS et al. beschrieben, in der ein *ortho*- und *meta*-dinitrierter Aromat über eine Ethinylbrücke an ein Carboran gebunden war, allerdings wurden hier die Nitrogruppen nachträglich durch Nitrierung mit Nitriersäure in das Molekül eingeführt.¹⁰⁴

3.3 Rutheniumkomplexe mit halogenierten Bibenzimidazolen

3.3.1 Versuche zur Komplexbildung von (1) mit (tbbpy)₂RuCl₂

Eine Verbesserung der Löslichkeit der halogenierten Bibenzimidazole sollte durch Koordination an einem geeigneten Metallfragment zu erreichen sein. Die im Zielmolekül geplante (bpy)₂Ru(II)-Einheit sollte durch Komplexierung die Löslichkeit des Systems entscheidend verbessern. Allerdings muss dabei sichergestellt werden, dass sich die Substituenten in 4- und 4'-Stellung am Bibenzimidazol im Komplex *s-cis*-ständig zueinander auf der vom Ruthenium abgewandten Seite befinden (Abbildung 3.1, Seite 26).

Die Komplexierung mit dem Dibrombibenzimidazol (1) wurde sowohl in einer siedenden Mischung aus Ethanol/Wasser als auch in siedendem DMF durchgeführt. Als Rutheniumprecursor diente das Bis(4,4'-di-*tert*.-butyl-2,2'-bipyridin)-dichlororuthenium(II) (4) ((tbbpy)RuCl₂). Diese Umsetzungen führten allerdings nicht zu einem einheitlichen Komplexierungsprodukt, und die entstandenen Isomere konnten nicht voneinander getrennt werden. Ähnliche Probleme bestanden auch bei der Komplexierung dieses Rutheniumprecursors mit in 5- und 5'-Stellung nitrierten Bibenzimidazolen.⁷⁰ Die Probleme sind darauf zurückzuführen, dass der sterische Anspruch der Bromatome nicht ausreichend hoch ist, um zu erzwingen, dass die Komplexierung des (tbbpy)₂Ru(II)-Fragments selektiv verläuft – also zu einem Produkt führt, in dem die beiden Bromsubstituenten auf der entgegengesetzten Seite des Rutheniumfragments stehen. Die dafür erforderliche Rotation um die zentrale C-C-Bindung des Bibenzimidazols als Voraussetzung für eine selektive Komplexierung ist bei den gewählten Komplexierungsbedingungen auf jeden Fall möglich. Da die Selektivität der Komplexierungsreaktion nicht gegeben war, wurde ein anderer Weg eingeschlagen.

3.3.2 Halogenierte Bibenzimidazol-Rutheniumkomplexe durch »Chemie am Komplex«

In unserer Arbeitsgruppe war von SCHEBESTA gefunden worden, dass die Komplexierung von $(tbbpy)_2RuCl_2$ mit dem von MÜLLER et al. beschriebenen 4,4'-Dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**6**)⁷¹ in siedendem, trockenen und aminfreien DMF zu einem einheitlichen Reaktionsprodukt führt, von dem gezeigt werden konnte, dass die Nitrogruppen in der gewünschten *s-cis*-Konformation auf der vom Rutheniumfragment abgewandten Seite gebunden sind.⁷⁰ Außerdem wurde gezeigt, dass die Reduktion der Nitrogruppen zu primären Aminogruppen auch am Komplex durchgeführt werden kann, und zwar ebenfalls mit Zinn(II)-chlorid, allerdings in einer Mischung aus Ethanol und verdünnter Salzsäure.

Die Frage war nun, ob es möglich ist, den Schritt der Halogenierung ebenfalls am »vorgefertigten« Rutheniumkomplex durchzuführen. Wenn dieses gelänge, würden lösliche Rutheniumkomplexe mit halogenierten Bibenzimidazolen zur Verfügung stehen, welche auf dem Weg der direkten Komplexierung nicht zu erhalten waren (siehe Abschnitt 3.3.1).

Die Übertragung der Reaktionsbedingungen aus den Halogenierungsreaktionen der »freien« Bibenzimidazole gelang, und es war möglich, ausgehend vom Diaminobibenzimidazol-Rutheniumkomplex (**9**) den Dibrombibenzimidazol- (**10**) und den Diiodbibenzimidazol-Rutheniumkomplex (**11**) herzustellen. Die Synthese der beiden Komplexe verlief jeweils über die Diazoniumverbindungen, welche nicht isoliert, sondern *in situ* weiter zum Dihalogenderivat umgesetzt wurden. Im Falle des Dibrombibenzimidazolkomplexes wurde das Diamin (**9**) in halbkonzentrierter Bromwasserstoffsäure suspendiert, mit Natriumnitrit diazotiert und im Anschluss mit Kupfer(I)-bromid nach SANDMEYER zum Bromid (**10**) umgesetzt. Für die Herstellung der Diiodverbindung wurde das Diamin (**9**) in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit einer wässrigen Natriumnitritlösung diazotiert und mit einem großen Überschuss an Kaliumiodid, um die Bildung der Hydroxoverbindung zu verhindern, zum Diiodbibenzimidazol-Komplex (**11**) umgesetzt. Die Reaktionsschemata sind in Abbildung 3.9 dargestellt.

Die entstandenen, neuen Komplexverbindungen wurden mittels ¹H-NMR-, bzw. im Falle des Dibrombibenzimidazol-Komplexes auch ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie, sowie über ihre ESI-Massenspektren charakterisiert.

Wie im Falle der unkomplexierten Bibenzimidazole ähneln sich die ¹H-NMR-

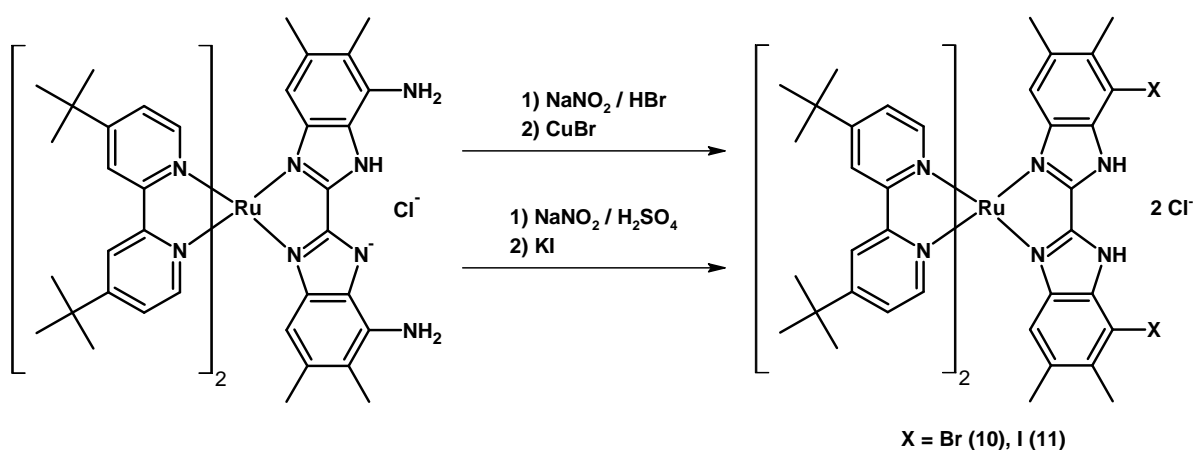


Abbildung 3.9: Herstellung der halogenierten Bibenzimidazol-Rutheniumkomplexe (10) und (11)

Spektren in deuteriertem Methylenchlorid stark. Die Signale der *tert.*-Butylgruppen befinden sich im Dibrombibenzimidazol-Komplex (10) bei 1,39 und 1,51 ppm, genau so wie die des Diiodbibenzimidazol-Komplexes (11). Die beiden Methylgruppen des Bibenzimidazols zeigen Resonanzen bei 2,07 und 2,33 ppm (10) bzw. 2,09 und 2,43 ppm (11). Für jeden Bipyridinliganden sind Signale aller vorhandenen aromatischen Protonen zu beobachten, da die Symmetrie der Bipyridine im Komplex erniedrigt ist. Betrachtet man das Modell eines solchen Komplexes, so fällt auf, dass sich jeweils ein Pyridinring genau im aromatischen Anisotropiekegel eines Pyridinringes des anderen Bipyridins befindet, der zweite Ring aber keiner solcher Wechselwirkung ausgesetzt ist, sondern »über« dem dritten Liganden, dem Bibenzimidazol, angeordnet ist. Das ist auch der Grund, warum im Alkylbereich des Spektrums zwei *tert.*-Butylsignale zu beobachten sind. Dies erklärt außerdem, dass für die Bibenzimidazole jeweils nur ein einfacher Signalsatz existiert, da beide Benzimidazoleteile sich jeweils »über« einem Pyridinring befinden und somit beide den Einflüssen eines Anisotropiekegels eines Pyridinringes ausgeliefert sind. Durch diesen magnetischen Einfluss des Anisotropiekegels werden die Protonensignale im NMR-Experiment zu höherem Feld verschoben, so dass durch die Auswertung zweidimensionaler Spektren eine Zuordnung zu dem jeweiligen Ring des Bipyridins ermöglicht wird. Die Signale der aromatischen Bipyridinprotonen sind wie folgt zuzuordnen: Im Dibrombibenzimidazol-Komplex (10) befinden sich die Signale von H5 und H5' bei 7,24 bzw. 7,48 ppm, die von H6 und H6' bei 7,83 bzw. 7,91 ppm und die von H3 und H3' bei 8,35 bzw. 8,43 ppm.

Im Diiodbibenzimidazol-Komplex (11) liegen die Signale von H5 und H5' bei 7,26

bzw. 7,50 ppm, die von H6 und H6' bei 7,82 bzw. 7,91 ppm und die von H3 und H3' bei 8,34 bzw. 8,40 ppm. Im Falle des Dibrombibenzimidazol-Komplexes konnte ein Signal bei 15,26 ppm der verbleibenden NH-Funktion zugeordnet werden. Ein sehr wichtiges Signal für den hier diskutierten Typ von Bibenzimidazol-Komplexen ist das des verbleibenden aromatischen Protons des Bibenzimidazol-Liganden. In der Region des NMR-Spektrums, in der diese Protonen Resonanz zeigen, sind sonst keine Signale zu erwarten, so dass sie als »NMR-Sensor« für das Gelingen einer Umsetzung oder die Reinheit einer Substanz herangezogen werden können. In den beschriebenen Komplexen befindet sich das Signal der aromatischen Bibenzimidazol-Protonen bei 5,30 ppm für (10) bzw. 5,29 ppm für (11).

Vergleicht man diese mit den Signalen der unkomplexierten Bibenzimidazole, welche sich im Dibromderivat (1) bei 7,36 ppm und im Diiodderivat (2) bei 7,39 ppm befinden, fällt die Verschiebung der Signale um 2,06 bzw. 2,10 ppm hin zu höherem Feld auf. Diese Veränderung ist hauptsächlich auf die oben erwähnten Effekte der Lage im Anisotropiekegel der 2,2'-Bipyridinliganden zurückzuführen. Eine ausschließliche Veränderung durch Komplexierung mit einem positiven Metallfragment sollte in einer Tieffeldverschiebung resultieren, da die Elektronendichte des Bibenzimidazols verringert wird.

Im ^1H -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum des Dibrombibenzimidazol-Komplexes (10) liegen die Signale der primären Kohlenstoffatome der *tert.*-Butylgruppen bei 30,5 und 30,7 ppm, die tertiären C-Atome zeigen bei 35,7 und 35,9 ppm Resonanz. Die Signale der Bibenzimidazol-Methylgruppen treten bei 19,2 und 22,2 ppm auf. Die Resonanz von C6 des Bibenzimidazols ist im Spektrum bei 114,2 ppm zu finden. Durch die Auswertung zweidimensionaler Spektren konnten die tertiären Kohlenstoffatome der Bipyridine eindeutig zugeordnet werden. Die Signale liegen wie folgt: C3 und C3' befinden sich bei 120,5 bzw. 120,7 ppm, C5' und C5 bei 124,2 bzw. 125,0 ppm und schließlich C6 und C6' bei 151,8 bzw. 152,4 ppm. Nicht eindeutig zugeordnet werden konnten die verbleibenden Signale, welche zu den übrigen quartären Kohlenstoffatomen gehören.

Die in Methanol aufgenommenen ESI-Massenspektren zeigen als Basispeak jeweils den einfach protonierten Komplex, welcher somit ohne Gegenion einfach positiv geladen ist. Die berechneten Isotopenmuster stimmen mit den gemessenen überein. Die Signale befinden sich für den Dibrombibenzimidazol-Komplex (10) bei $\frac{m}{z} = 1086$ mit dem entsprechenden Isotopenmuster der Elementarzusammensetzung $\text{C}_{54}\text{H}_{63}\text{N}_8\text{RuBr}_2$ und für den Diiodbibenzimidazol-Komplex (11) bei $\frac{m}{z} = 1179(100)$

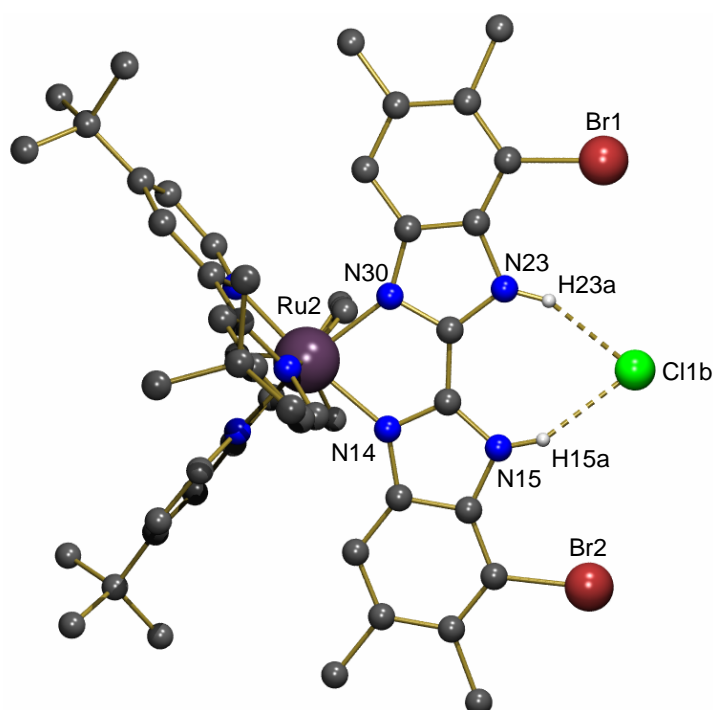


Abbildung 3.10: Strukturmotiv des Dibrombibenzimidazol-Rutheniumkomplexes (**10**) (Protonen außer NH entfernt)

mit dem Isotopenmuster der Zusammensetzung $C_{54}H_{63}N_8RuI_2$.

Im Falle des Dibrombibenzimidazol-Komplexes (**10**) gelang es, durch Überschichten einer Lösung des Komplexes in Chloroform mit Pentan, röntgenfähige Einkristalle zu erhalten. Das Strukturmotiv ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

Das Rutheniumzentrum ist von den drei zweizähligen Liganden leicht verzerrt oktaedrisch umgeben und bindet das Bibenzimidazol über dessen 1,3-Diazadieneinheit. Die beiden Bromsubstituenten befinden sich in der für die weiteren Untersuchungen erwünschten *s-cis*-Konformation auf der dem Ruthenium abgewandten Seite und stehen damit weiteren Umsetzungen zur Verfügung. Die noch vorhandene 1,2-Diamineinheit bindet über Wasserstoffbrücken ein Chloridion, welches als Wasserstoffbrückenakzeptor fungiert. Der Komplex (**10**) ist somit ein weiteres Beispiel für eine so genannte »gekoppelte Kation-/Anion-Koordination«^{8,42} und beweist, dass er, wie gewünscht, in seiner zweiten Koordinationssphäre zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu Anionen befähigt ist.

Die Umsetzungen der Diaminobibenzimidazol-Komplexe zu den entsprechenden Dihalogenbibenzimidazol-Komplexen sind ein eindrucksvolles Beispiel dafür, dass etablierte organische Reaktionen, wie in diesem Fall z. B. die SANDMEYER-Reaktion,

von rein organischen Molekülen, wie den Bibenzimidazolen, auf entsprechende, ausreichend stabile Komplexverbindungen übertragen werden können. Dieses Konzept findet immer häufiger Anwendung in der Synthese, da so auch Verbindungen hergestellt werden können, die auf anderem Wege nicht erhältlich sind – die vorliegende Arbeit liefert weitere Beispiele dafür. Die Konsequenzen sind von so großer Bedeutung, dass sogar ein Name für dieses Konzept Einzug in die Literatur gefunden hat: »Chemie am Komplex« (»chemistry on the complex«).^{105–115}

3.3.3 Umsetzungen der halogenierten Bibenzimidazol-Rutheniumkomplexe (10) und (11)

Die Darstellung und strukturelle Charakterisierung der beiden löslichen Dihalogenbibenzimidazol-Komplexe (10) und (11) ermöglicht es nunmehr, diese Komplexverbindungen in Übergangsmetallkatalysierten C-C-Knüpfungsreaktionen einzusetzen. Das wurde unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen versucht.

Reaktionen, in denen der Dibrombibenzimidazol-Komplex (10) mittels unterschiedlicher Palladiumkatalysatoren mit Trimethylsilyl- oder Triisopropylsilylacetylen gekoppelt werden sollte, führten entweder zu keinem Umsatz oder zu nicht identifizierbaren Produkten. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass in der Reaktionsmischung die ebenfalls für die Reaktion notwendige Base das Bibenzimidazol deprotoniert. Dadurch wird die Elektronendichte im Komplex erhöht und die Kohlenstoff-Brom-Bindung damit elektronenreicher, was für eine oxidative Addition dieser Bindung an ein Palladium(0)-Zentrum – als entscheidendem Schritt des Katalysezyklus – ungünstig ist. Zusätzlich ist anzunehmen, dass die *ortho*-ständige Methylgruppe für eine sterisch ungünstige Umgebung sorgt. Da die verwendeten Silylacetylene Siedepunkte von unter 70 °C haben, mussten die Temperaturen der Reaktionsmischung relativ niedrig gehalten werden, wodurch wahrscheinlich keine genügend hohe Aktivierungsenergie für den Reaktionsverlauf verfügbar war.

Um mit höheren Temperaturen arbeiten zu können, wurde statt eines Silylacetylens nun 2-Methylbut-3-in-2-ol als Kupplungskomponente eingesetzt, das einen Siedepunkt von 104 °C besitzt und somit die Reaktion in siedendem Dioxan bei 101 °C durchgeführt werden konnte. Als Katalysatorsystem wurde eine Mischung aus Pd(PPh₃)₄ und Kupfer(I)-iodid benutzt, als Base DBU. Im ESI-Massenspektrum des aufgearbeiteten Reaktionsgemisches ist der Basispeak bei $\frac{m}{z} = 1091$ zu finden (Abbildung 3.11). Das gefundene Isotopenmuster stimmt mit dem für C₆₄H₇₇N₈O₂Ru be-

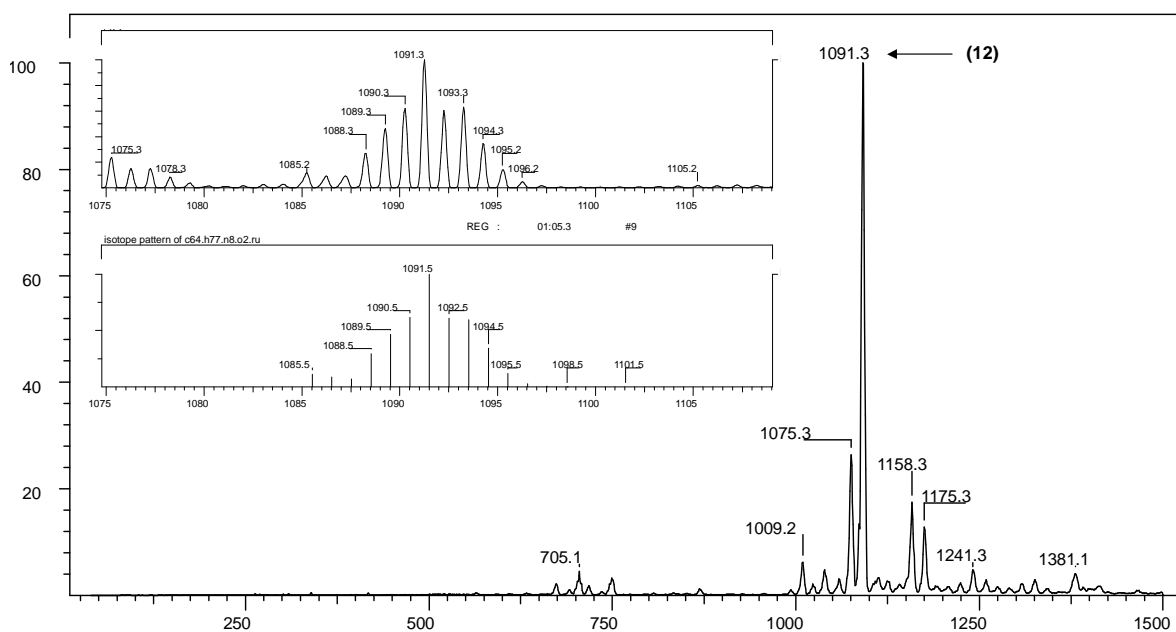


Abbildung 3.11: ESI-MS des Rohprodukts der Kupplung von (10) mit 2-Methylbut-3-in-2-ol; (12) ist das gewünschte Kupplungsprodukt

rechneten überein. Diese Zusammensetzung entspricht der des gewünschten Kupplungsprodukts (12). Darüber hinaus sind im Massenspektrum noch kleinere, nicht zuzuordnende Peaks zu erkennen, die Nebenprodukte darstellen. Versuche, das Substanzgemisch durch fraktionierte Kristallisation oder Säulenchromatographie zu trennen, schlugen fehl. Die nachfolgenden Umsetzungen erfolgten daher mit diesem Substanzgemisch.

Für weitere Reaktionen musste die endständige Dreifachbindung aus dem gebundenen Butinol freigesetzt werden. Das geschah durch Umsetzung des Komplexes mit Natriumhydrid in siedendem Toluol. Nach Abspaltung von 2 Molekülen Aceton sollte der ethylierte Bibenzimidazolkomplex (13) mit endständiger C-C-Dreifachbindung erhalten werden. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 3.12 im oberen Teil dargestellt.

Im ESI-Massenspektrum, das nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches aufgenommen wurde, ist der Basispeak bei $\frac{m}{z} = 975$ zu finden, das Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten für $C_{58}H_{65}N_8Ru$ überein. Das ist die Zusammensetzung des erwarteten Ethynylbibenzimidazol-Rutheniumkomplexes (13). Allerdings sind auch hier wieder noch andere, nicht zu identifizierende Substanzen im Gemisch enthalten, die durch Kristallisation oder Säulenchromatographie nicht abgetrennt werden konnten.

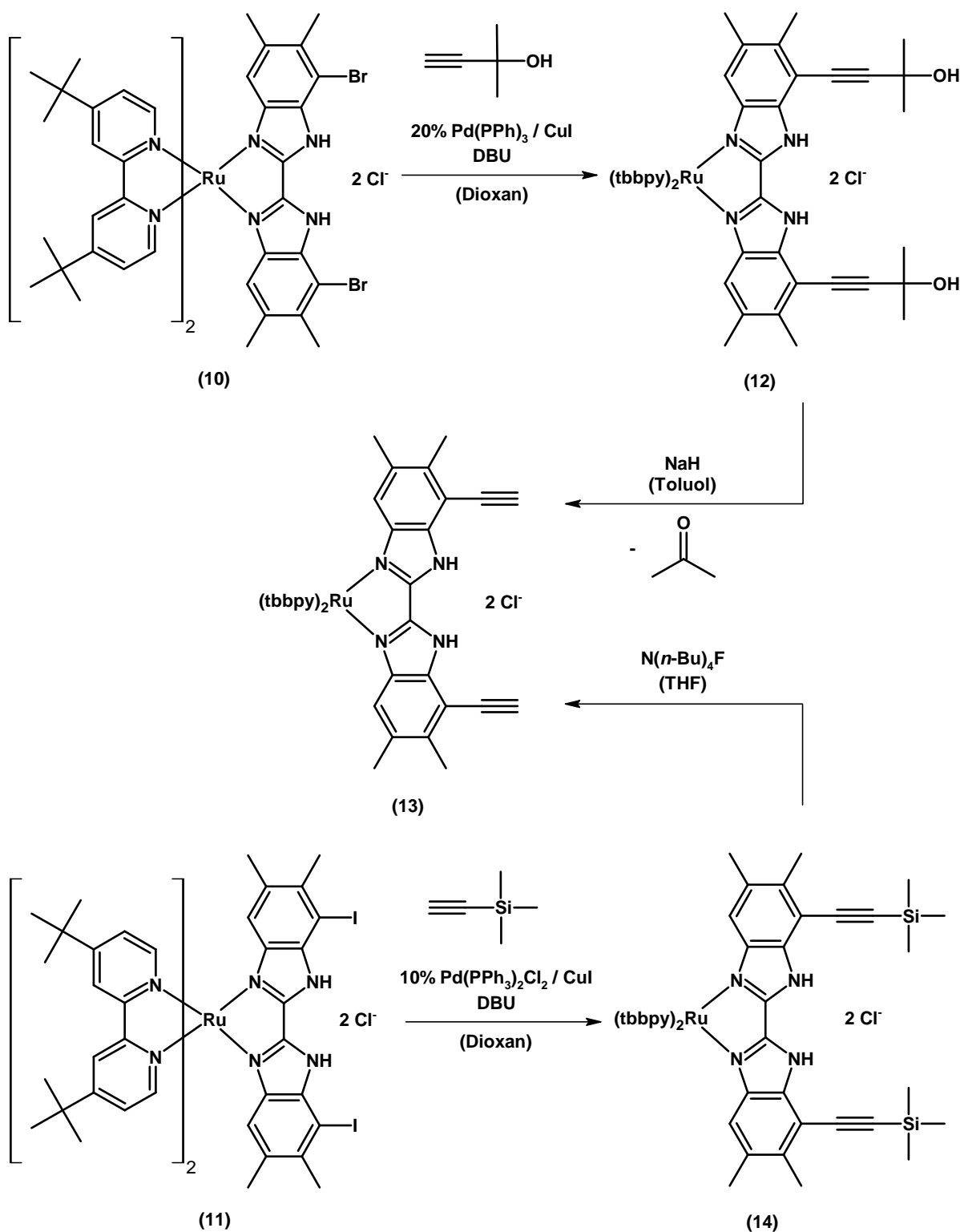


Abbildung 3.12: Reaktionsschema zur Herstellung des endständigen Ethynylbiphenyl-Komplexes (13)

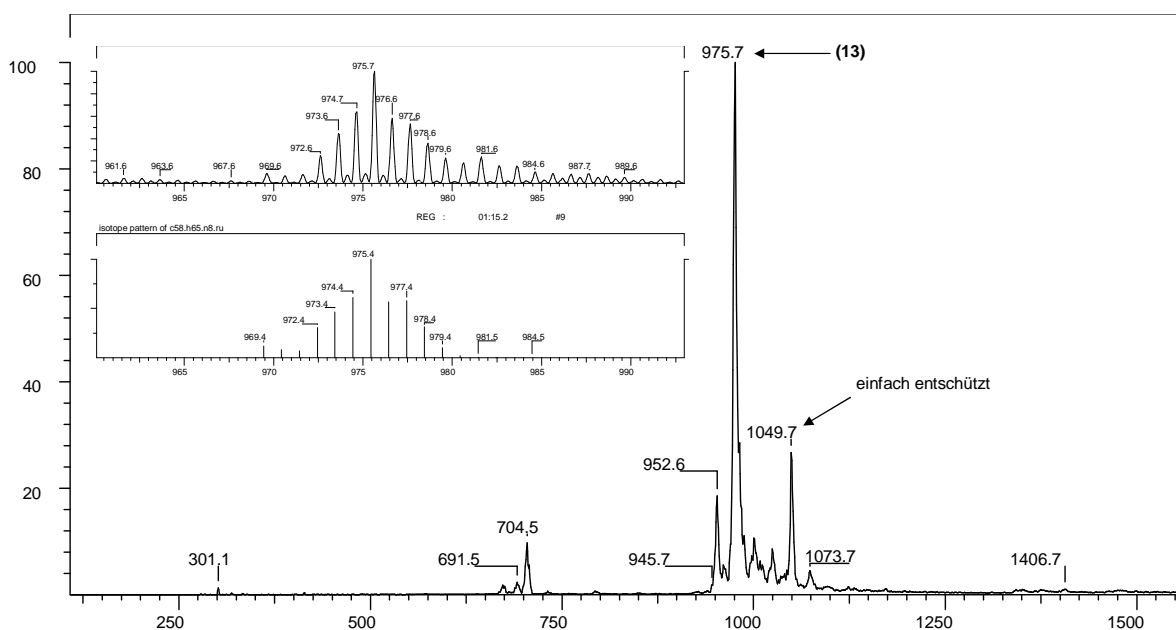


Abbildung 3.13: ESI-MS des Rohprodukts der Entschützungsreaktion von (14); (13) ist das gewünschte Produkt

Im Falle des Diiodbibenzimidazol-Rutheniumkomplexes (11) gelang es, eine Umsetzung mit Trimethylsilylacetylen in THF bei 60 °C zu erreichen (Abbildung 3.12, unterer Teil). Aryl-Iod-Bindungen sind in Übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktionen allgemein reaktiver und können daher auch unter mildereren Bedingungen zur Reaktion gebracht werden als die entsprechenden Bromverbindungen. Als Katalysatorsystem wurde Pd(PPh₃)₂Cl₂ in Kombination mit Kupfer(I)-iodid und DBU als Base verwendet. Im ESI-Massenspektrum des aufgearbeiteten Reaktionsgemisches war der Basispeak bei $\frac{m}{z} = 1120$ mit dem entsprechenden Isotopenmuster von C₆₄H₈₁N₈Si₂Ru zu finden, was dem gewünschten zweifach mit Trimethylsilylethynyl-Gruppen substituierten Rutheniumkomplex (14) entspricht. Es waren aber auch einfach silylentschützter Komplex und andere, nicht zuzuordnende Produkte zu erkennen. Auch in diesem Fall konnte kein einheitliches Produkt durch Kristallisation oder Säulenchromatographie erhalten werden. Die Abspaltung zum ethynylierten Bibenzimidazolkomplex (13) mit endständiger C-C-Dreifachbindung wurde deshalb mit dem erhaltenen Substanzgemisch durchgeführt. Dazu wurde in THF mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das ESI-Massenspektrum des erhaltenen Rohprodukts zeigt als Basispeak $\frac{m}{z} = 975$ (Abbildung 3.13) mit dem entsprechenden Isotopenmuster der Zusammensetzung C₅₈H₆₅N₈Ru, was dem Komplex (13) entspricht. Allerdings konnte auch in diesem

Fall das Produktgemisch nicht durch Kristallisation oder Säulenchromatographie getrennt werden, so dass kein reines Produkt für weitere Untersuchungen zur Verfügung stand.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass es möglich ist, durch Übertragung etablierter Reaktionen der organischen Chemie auf Metallkomplexe, neue Substanzen herzustellen, die auf »klassischem« Wege nicht zugänglich sind. Während eine selektive Komplexierung des $(tbbpy)_2Ru$ -Fragments mit halogenierten Bibenzimidazolen nicht möglich war, und auch eine C-C-Knüpfungsreaktion am »freien« Bibenzimidazol nicht gelang, konnte durch selektive Komplexierung mit einem geeigneten Bibenzimidazol, dem Dinitrobibenzimidazol (6), und anschließende »Chemie am Komplex« die Rutheniumkomplexe der halogenierten Bibenzimidazole hergestellt werden. Es wurde auch gezeigt, dass selbst übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen prinzipiell möglich sind, auch wenn im speziellen Fall die Isolierung einheitlicher Produkte nicht möglich war.

3.4 Rutheniumkomplexe mit arylaminosubstituierten Bibenzimidazolen

3.4.1 Möglichkeiten eines arylaminosubstituierten Bibenzimidazol-Rutheniumkomplexes

Der präparative Weg zu einem »Reaktionsraum«, in dem die beiden Seiten über konjugierte Bindungen miteinander verbunden sind, wurde aufgrund der Ergebnisse, die in Abschnitt 3.3.3 diskutiert wurden, nicht weiter verfolgt. Die folgende Überlegung führte aber zu einem anderen Ansatz, der dann zum Erfolg führte:

Die Substitution eines Wasserstoffatoms der primären Aminofunktionen im Diaminobibenzimidazol-Rutheniumkomplex (9) durch einen Arylsubstituenten sollte ermöglichen, eine Art »Reaktionshalbraum« auf der dem Ruthenium abgewandten Seite aufzubauen. Die Koordinationssphäre, gebildet durch N3 und N3' des Bibenzimidazols, wird dadurch räumlich eingeschränkt und der sterische Anspruch steigt. Die weiterhin an der sekundären Aminofunktion vorhandenen Protonen sollten zusammen mit den Protonen der zentralen Biimidazoleinheit als Wasserstoffbrückendonoren fungieren können, wie in Abbildung 3.14 zu erkennen ist.

Durch Deprotonierung der Biimidazoleinheit werden die N3 und N3' Donora-

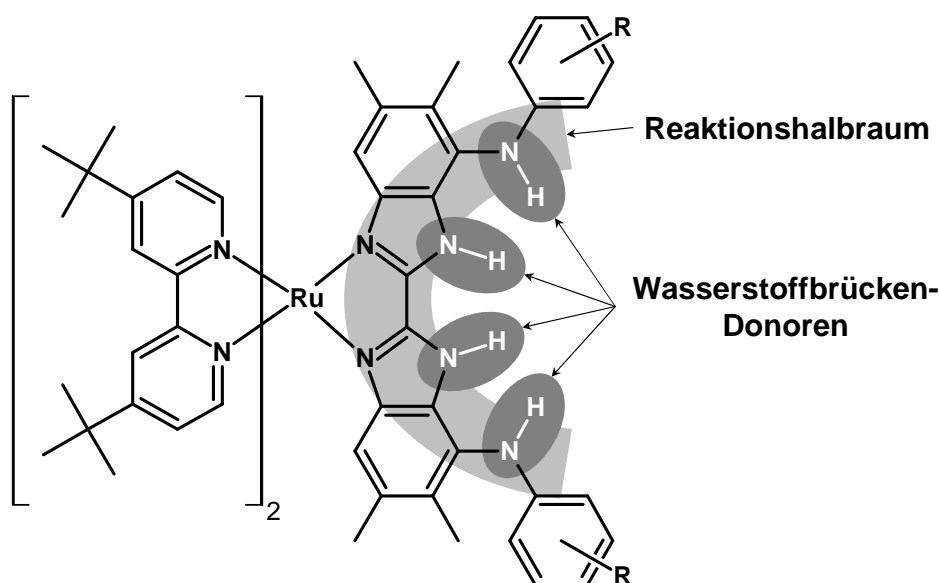


Abbildung 3.14: Arylsubstituierter Bibenzimidazol-Rutheniumkomplex und mögliche Funktionen

tome starke Komplexbildner für weitere Metallzentren, die als Chelatkomplexe gebunden werden können. Wenn diese »Zweitmetalle« Übergangsmetalle wie Nickel oder Palladium sind, kann der Rutheniumkomplex als sterisch anspruchsvoller Metalloligand aufgefasst werden, so dass katalytische Reaktionen am »Zweitmetall« beeinflusst werden könnten. Außerdem kann die Rutheniumeinheit als Detektor für Veränderungen im »Reaktionshalbraum« dienen, da sich die UV-Vis- oder Emissionsspektren verändern sollten, im günstigsten Fall wäre sogar eine Beeinflussung der Reaktivität im Halbraum durch Bestrahlung mit Licht und dadurch induzierter Energie- oder Elektronenübertragung denkbar. Weiterhin ist zu erwarten, dass die peripheren NH-Gruppen Einfluss auf den Verlauf der katalysierten Reaktionen nehmen, da über Wasserstoffbrücken Substrate präfixiert werden können oder zwischen verschiedenen Substraten differenziert werden kann. Für die Fixierung von CO_2 sind vier nah beieinander liegende Stellen im Molekül vorhanden, über die nach Deprotonierung CO_2 als Carbamat gebunden werden kann. Ob das möglich ist und ob eine Übertragung auf CH-acide Substrate gelingt, kann dann vielleicht auch über die Veränderung der Absorptions- und Emissionsspektren angezeigt werden.

3.4.2 Versuch der Hartwig-Buchwald-Reaktion am Diaminobibenzimidazol-Rutheniumkomplex (9)

Für das freie Diaminobibenzimidazol (7) gilt ebenso wie für die halogenierten Bibenzimidazole, dass die Möglichkeiten der weiteren Umsetzung durch die schlechte Löslichkeit der Verbindungen stark eingeschränkt sind. Für die Herstellung arylierter Amine sind zwar Reaktionen bekannt, die von primären Aminen starten,^{72-74,116-119} diese laufen allerdings in homogener Lösung ab, und sind somit für eine Umsetzung des Diaminobibenzimidazols nicht geeignet.

Deshalb wurde – ausgehend vom Diaminobibenzimidazol-Komplex (9) – eine Reaktion nach HARTWIG und BUCHWALD mit *para*-Bromtoluol als Substrat durchgeführt. Als Katalysatorsystem wurde eine Mischung aus Pd(dba)₂ und Bis(*tert.*-butyl)-2-biphenylphosphin verwendet, und es wurde mit Natrium-*tert.*-butanolat als Base gearbeitet. Bis(*tert.*-butyl)-2-biphenylphosphin ist in der Literatur als einer der Liganden beschrieben, die die Arylierung von Aminen am besten steuern.¹²⁰ Das Reaktionsschema ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Erst durch die Erhöhung der Katalysatorkonzentration auf 40 % konnte nach 92-stündiger Reaktion am Rückfluss in Dioxan im ESI-Massenspektrum des aufgearbeiteten Produkts das Zielprodukt nachgewiesen werden. Der Basispeak des Spektrums allerdings war dem nicht umgesetzten Diaminobibenzimidazol-Komplex (9) zuzuordnen, ein kleinerer Peak entsprach

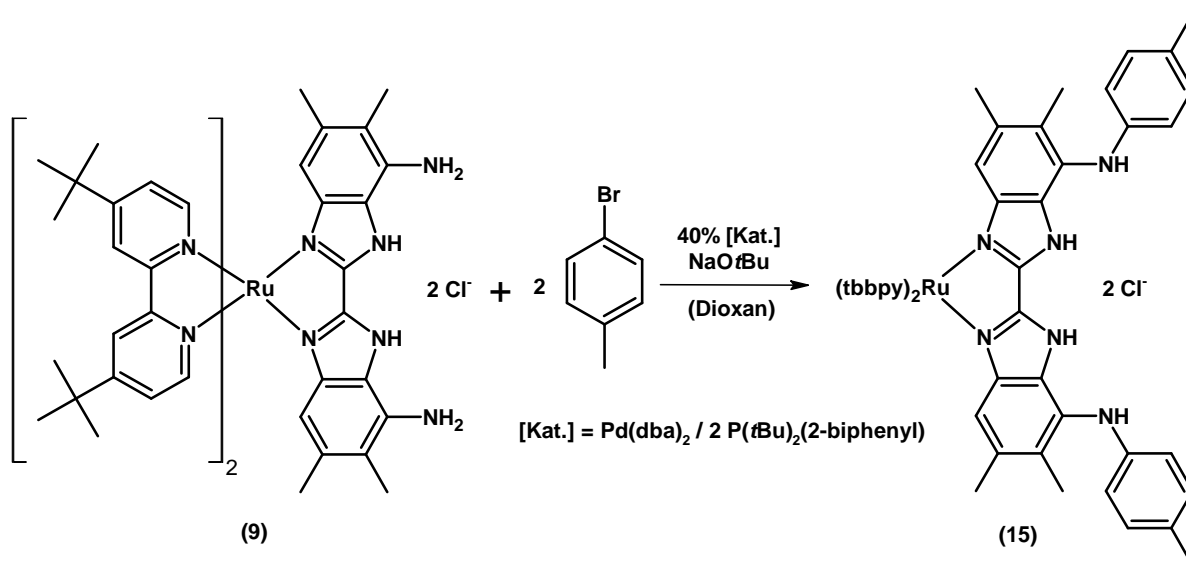


Abbildung 3.15: HARTWIG-BUCHWALD-Reaktion mit dem Diaminobibenzimidazol-Komplex (9) und *para*-Bromtoluol

dem des einmal zum sekundären Amin umgesetzten Komplexes und nur ein Peak mit einer Intensität von ca. 10 % entsprach dem Zielprodukt. Palladiumkatalysierte Aminierungsreaktionen waren in diesem Fall also kein effizienter Weg, um in ausreichend hohen Ausbeuten einen arylaminosubstituierten Bibenzimidazolkomplex zu synthetisieren.

3.4.3 Synthese von Diarylaminen durch Reaktion von Nitroarenen mit aromatischen Grignard-Reagenzien

Die Reaktion von Nitroarenen mit aromatischen GRIGNARD-Reagenzien wurde eingehend untersucht.¹²¹⁻¹²⁶ Sie ist aber auf Grund der Empfindlichkeit der entstehenden Diarylhydroxylamine gegenüber Luftoxidation nicht leicht zu beherrschen.¹²⁷ Eine Anwendung für präparative Zwecke konnte daher lange nicht gefunden werden, bis KNOCHEL et al. fanden, dass durch Reduktion der *in situ* hergestellten Diarylhydroxylamine mit Eisen(II)-chlorid und Natriumborhydrid Diarylamine zugänglich sind.^{128,129} Für die Reaktion des Arylmagnesiumhalogenids mit dem Nitroaren zum Diarylhydroxylamin wurde von KÖBRICH ein Mechanismus vorgeschlagen, der in Abbildung 3.16 wiedergegeben ist.¹³⁰

Das GRIGNARD-Reagenz $\text{Ar}'\text{MgCl}$ addiert an die Sauerstoffatome des Nitroarens, und durch Eliminierung eines Magnesiumphenolats ($\text{Ar}'\text{OMgCl}$) aus dem Addukt wird ein Arylnitrosoderivat gebildet. Ein zweites Äquivalent $\text{Ar}'\text{MgCl}$ reagiert mit dem Arylnitrosoderivat zum Magnesiumsalz des Diarylhydroxylamins, welches dann mit FeCl_2 und NaBH_4 zum Diarylamin reduziert wird.

Die Ausbeuten an Diarylamin liegen zwischen 70 und 85 %, und es werden zahlreiche Funktionalitäten sowohl im Nitroaren als auch im GRIGNARD-Reagenz (Ester, Nitrile, Ether, sogar Halogenide oder Triflate) toleriert, also elektronenschiebende oder -ziehende Gruppen. Ein Nachteil der Reaktion ist, dass zwei Äquivalente GRIGNARD-Reagenz verbraucht werden, da ein Teil als Magnesiumphenolat verloren geht. Dies kann verhindert werden, indem man Nitrosoarene anstelle von Nitroarenen als elektrophile Reagenzien einsetzt.

Die hier beschriebene Synthesemethode ist allerdings bisher nicht auf Metallkomplexe angewendet worden, so dass hier in gewisser Weise Neuland betreten wurde.

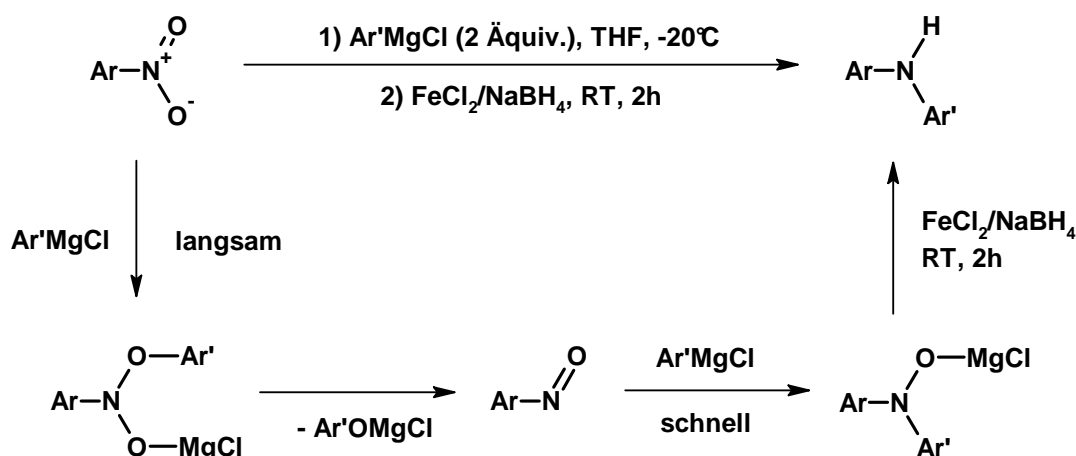


Abbildung 3.16: Mechanismus der Reaktion von aromatischen GRIGNARD-Reagenzien mit Nitroarenen und anschließender Reduktion zum Diarylamin¹²⁹

3.4.4 Di(arylamino)bibenzimidazol-Rutheniumkomplexe [(15) und (16)]

Durch Anpassung der Reaktionsbedingungen sollte es möglich sein, den Dinitrobibenzimidazol-Rutheniumkomplex (8) mit einem geeigneten Arylmagnesiumhalogenid umzusetzen, und so zu einem zweifach arylaminosubstituierten Bibenzimidazolkomplex zu gelangen, wie Abbildung 3.17 zeigt.

Erste Versuche, den Dinitrobibenzimidazol-Komplex (8) so umzusetzen, wie er aus der Komplexsynthese (Abschnitt 5.4.3) erhalten wird, also mit zwei Protonen an der Biimidazoleinheit, schlugen fehl. Der Komplex ist in dieser Form nur schlecht in THF löslich. Nach einer gewissen Zeit nach der Zugabe von GRIGNARD-Reagenz in die Suspension wurde zwar eine klare Lösung erhalten, die Reaktionszeit musste allerdings dadurch stark verlängert werden, so dass die als Zwischenprodukt entstandenen Diarylhydroxylamine sich bereits zersetzten und kein einheitliches Produkt erhalten werden konnte. Außerdem müssen in diesem Fall mindestens sechs Äquivalente des Arylmagnesiumhalogenids zugegeben werden, da die beiden Nitrogruppen bereits vier Äquivalente GRIGNARD-Reagenz zur Reaktion benötigen und zusätzlich zwei durch Reaktion mit den aciden Protonen der zentralen Biimidazoleinheit des Bibenzimidazolliganden verbraucht werden. Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich dadurch erklären, dass der zweifach protonierte Komplex zuerst durch Deprotonierung mit zwei Äquivalenten GRIGNARD-Reagenz löslich wird und erst danach einer Reaktion mit weiterem Arylmagnesiumhalogenid zur Verfügung steht. Wählt man hingegen die Reaktionszeit zu kurz, um Zersetzungen

Gegenionen des Komplexes, z. B. von während der Reaktion entstandenem Phenolat, welches über Wasserstoffbrücken sehr stark an den Komplex gebunden ist. Die Zugabe von verdünnter Salzsäure liefert abschließend das Dihydrochlorid des Komplexes, das durch Waschen mit Wasser oder besser 1 M Natriumchloridlösung in das Hydrochlorid überführt werden kann. Durch Ausfällen einer angesäuerten ethanolschen Lösung des erhaltenen Hydrochlorids mit wässriger Kaliumhexafluorophosphatlösung können die zweifach protonierten Komplexe mit Hexafluorophosphat als Gegenionen erhalten werden. Die Ausbeuten sind mit über 70 % als gut zu bezeichnen.

Im Gegensatz zu den phenyl- und tolylsubstituierten Derivaten gelang es nicht, auf diesem Weg Mesitylsubstituenten in das Molekül einzuführen. Der hohe sterische Anspruch der Mesitylgruppe verhindert wahrscheinlich eine ausreichend schnelle Reaktion, so dass im aufgearbeiteten Reaktionsgemisch nur eine kleine Menge an Zielprodukt im ESI-MS nachgewiesen werden konnte.

Die erhaltenen Komplexe wurden wie folgt charakterisiert: das *para*-Tolylderivat (**15**) über ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie und sein ESI-Massenspektrum, das Phenylderivat (**16**) über ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, ESI-MS und seine UV-Vis- bzw. Emissionsspektren, außerdem wurde zur Bestimmung der pK_S -Werte der aciden Biimidazolprotonen eine Absorptionstitration durchgeführt.

Die NMR-Spektren der beiden Komplexe ähneln sich bis auf die Unterschiede im Bereich des Toly- bzw. Phenylsubstituenten sehr stark. Wie in den halogenierten Bibenzimidazol-Rutheniumkomplexen (**10**) und (**11**) sind die beiden Pyridinringe eines Bipyridinliganden nicht äquivalent. Die beiden Benzimidazolteile des Bibenzimidazols hingegen zeigen identische Resonanzen. Exemplarisch ist in Abbildung 3.18 das ^1H -NMR-Spektrum des phenylaminosubstituierten Komplexes (**16**) gezeigt. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen die Protonen der *tert.*-Butylgruppen im Tolylderivat (**15**) Signale bei 1,51 und 1,39 ppm, im Phenylderivat (**16**) bei 1,50 und 1,36 ppm. Die Signale der Methylgruppen der Bibenzimidazole befinden sich für (**15**) bei 2,05 und 2,09 ppm, für (**16**) bei 2,04 ppm. Das Signal der Methylgruppe des *para*-Tolylsubstituenten von (**15**) tritt bei 2,21 ppm auf. Die aromatischen Protonen der Bibenzimidazole an Position 7 und 7' zeigen in Verbindung (**15**) Resonanz bei 5,23 ppm und in Verbindung (**16**) bei 5,16 ppm.

Die Signale der aromatischen Protonen des Tolylsubstituenten von (**15**) liegen bei 6,51 (H2) bzw. 6,80 ppm (H3) und koppeln mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 8,0$ Hz. Die aromatischen Signale der substituierten Bipyridine konnten über

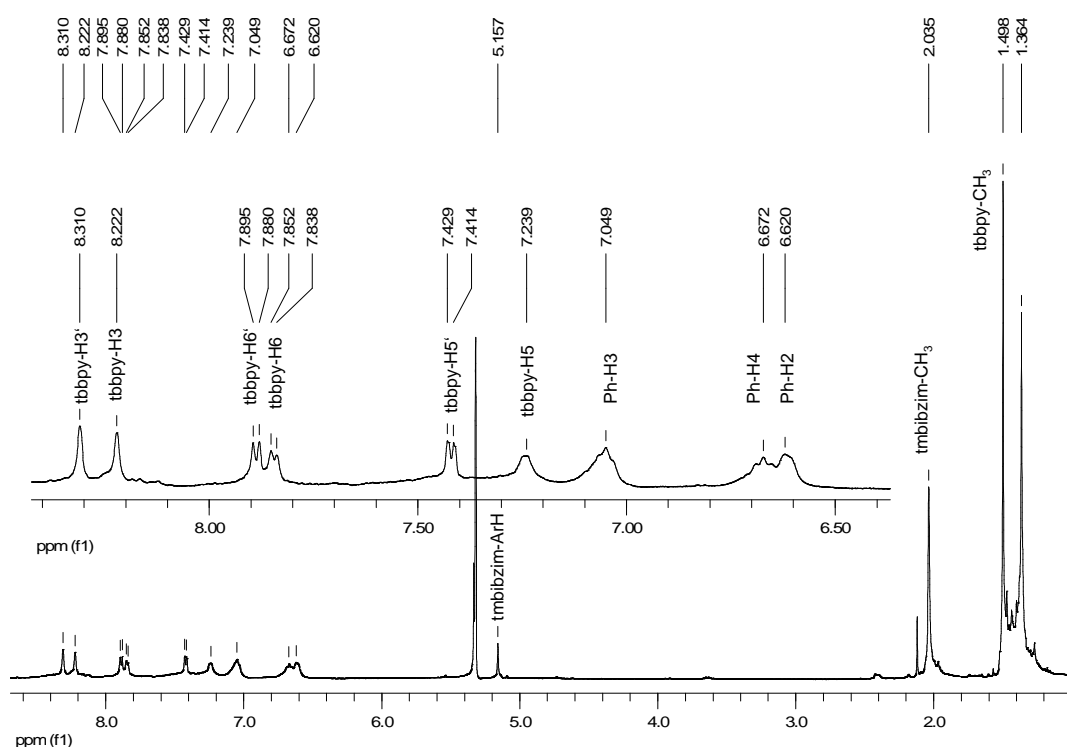


Abbildung 3.18: ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 von (16)

zweidimensionale NMR-Experimente den entsprechenden Pyridinringen zugeordnet werden. Sie erscheinen bei 7,27 (H5) bzw. 7,47 ppm (H5'), 7,80 (H6) bzw. 7,89 ppm (H6') und 8,32 (H3) bzw. 8,41 ppm (H3').

Der Phenylsubstituent von Komplex (16) zeigt Resonanzen bei 6,62 (H2), 6,67 (H4) und 7,05 ppm (H3). Auch hier konnten die Signale der aromatischen Bipyridinprotonen über zweidimensionale NMR-Experimente zugeordnet werden: H5 und H5' liegen bei 7,24 bzw. 7,42 ppm, H6 und H6' bei 7,84 bzw. 7,89 ppm und H3 und H3' bei 8,22 bzw. 8,31 ppm.

In den ^1H -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren der Diarylaminobibenzimidazol-Rutheniumkomplexe befinden sich die Signale der primären Kohlenstoffatome der *tert.*-Butylgruppen sowohl in Komplex (15) als auch (16) bei 30,7 und 30,5 ppm, die tertiären C-Atome zeigen bei 35,6 und 35,8 ppm Resonanz. Die Signale der Bibenzimidazol-Methylgruppen treten bei 15,1 und 21,6 ppm (15) bzw. 15,5 und 21,6 ppm (16) auf. Die Resonanz von C6 des Bibenzimidazols ist in den Spektren bei 111,4 ppm (16) bzw. 110,6 ppm (16) zu finden. Die tertiären Kohlenstoffatome des Toly substituenten zeigen Resonanz bei 115,1 (C2), 115,7 (C4) bzw. 129,9 ppm (C3), die des Phenylsubstituenten bei 115,4 (C2), 118,7 (C4) bzw. 128,9 ppm (C3).

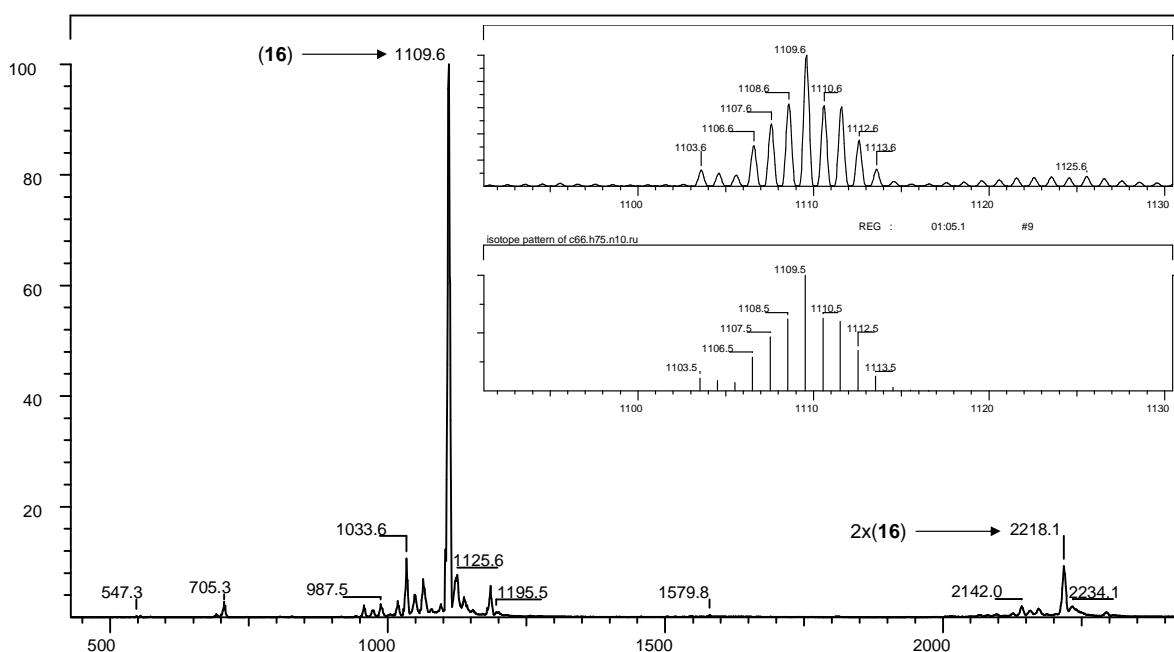


Abbildung 3.19: ESI-MS von Komplex (16)

Durch die Auswertung zweidimensionaler Spektren konnten die tertiären Kohlenstoffatome der Bipyridine eindeutig zugeordnet werden: C3 und C3' liegen bei 120,3 und 120,5 ppm (15) bzw. 120,0 und 120,3 ppm (16), C5' und C5 bei 124,2 und 125,2 ppm (15) bzw. 123,9 und 125,1 ppm (16) und schließlich C6 und C6' zusammen bei 152,3 ppm (15) bzw. 152,2 ppm (16). Nicht eindeutig zugeordnet werden konnten die Signale, welche zu den übrigen quartären Kohlenstoffatomen gehören.

In den ESI-Massenspektren der Komplexe sind die Basispeaks die der einfach deprotonierten und damit einfach positiv geladenen Verbindungen. Die gemessenen Isotopenmuster stimmen mit den für die jeweiligen Elementarzusammensetzungen berechneten überein. Der Molpeak tritt für den tolylsubstituierten Komplex (15) bei $\frac{m}{z} = 1137$ mit dem Isotopenmuster auf, das der Zusammensetzung $C_{68}H_{79}N_{10}Ru$ entspricht. Für den phenylsubstituierten Komplex (16) ist der Molpeak bei $\frac{m}{z} = 1109$ zu finden – mit dem entsprechenden Isotopenmuster für $C_{66}H_{75}N_{10}Ru$, wie in Abbildung 3.19 gezeigt ist. Der Peak bei $\frac{m}{z} = 2218$ kommt dadurch zustande, dass sich zwei Moleküle des Komplexes über Wasserstoffbrücken zu einem stabilen Dimeren zusammenlagern.

Für die weiteren Untersuchungen und Umsetzungen der arylaminosubstituierten Bibenzimidazolkomplexe war es wichtig, die pK_S -Werte der Verbindungen zu

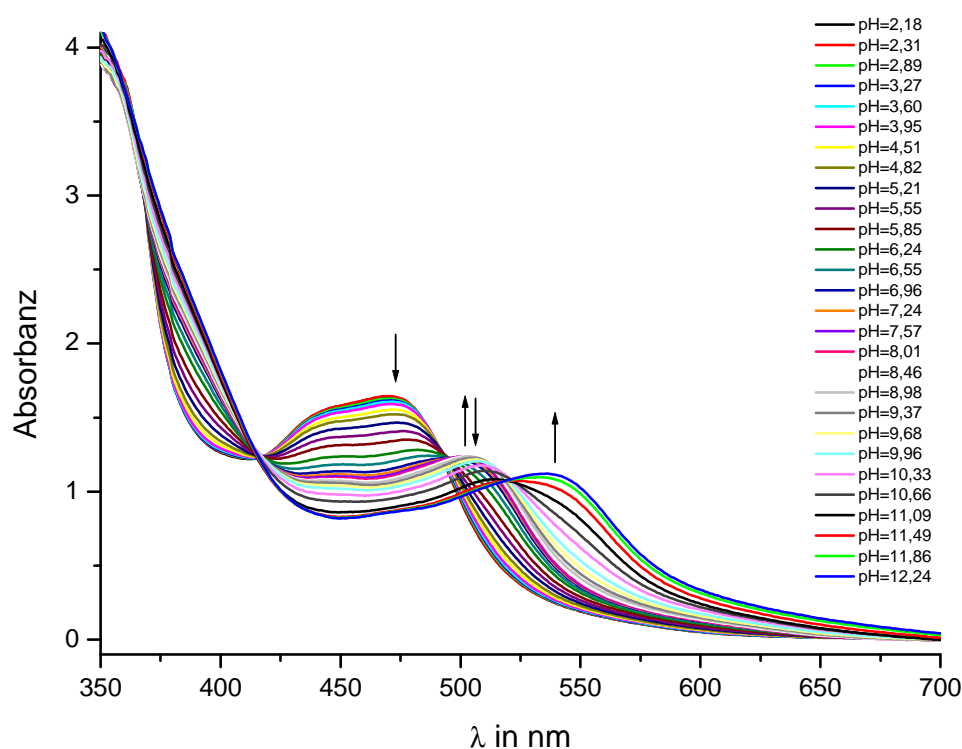


Abbildung 3.20: Absorptionstitration des phenylaminosubstituierten Bibenzimidazol-Rutheniumkomplexes (16)

ermitteln, um Aussagen darüber treffen zu können, wie viele Protonierungsstufen die Komplexe besitzen, und durch welche Säuren oder Basen diese in ihre protonierten oder deprotonierten Formen überführt werden können. Die zentrale Biimidazoleinheit sollte recht leicht deprotoniert werden können, aber wie acid die zusätzlich im Molekül vorhandenen Diarylaminprotonen sind, ist nicht ohne Weiteres vorherzusagen, da sich verschiedene Effekte überlagern. Einerseits befinden sich die NH-Gruppen in 4- und 4'-Position nach zweifacher Deprotonierung des Systems im negativen Feld der gebildeten Amidogruppen, andererseits unter dem Einfluss des Ru^{2+} -Zentrums, so dass ein Vergleich mit »normalen« Diarylaminen oder verwandten Verbindungen nicht möglich ist. Andererseits sollte eine negative Ladung, die durch Deprotonierung entsteht, an dieser Position durch Konjugation über zwei Arylsysteme stabilisiert werden können.

Die Bestimmung der pK_S -Werte wurde exemplarisch für Komplex (16) durchgeführt und erfolgte in einer 1:1-Mischung aus Acetonitril und BRITTON-ROBINSON-Puffer. Beginnend bei pH 2 wurde durch sukzessive Zugabe einer konzentrierten Natronlauge der pH-Wert bis ca. 12 erhöht. Eine weitere Erhöhung war nicht möglich, da die Salze des Puffersystems dann ausfielen und die Homogenität der Mischung

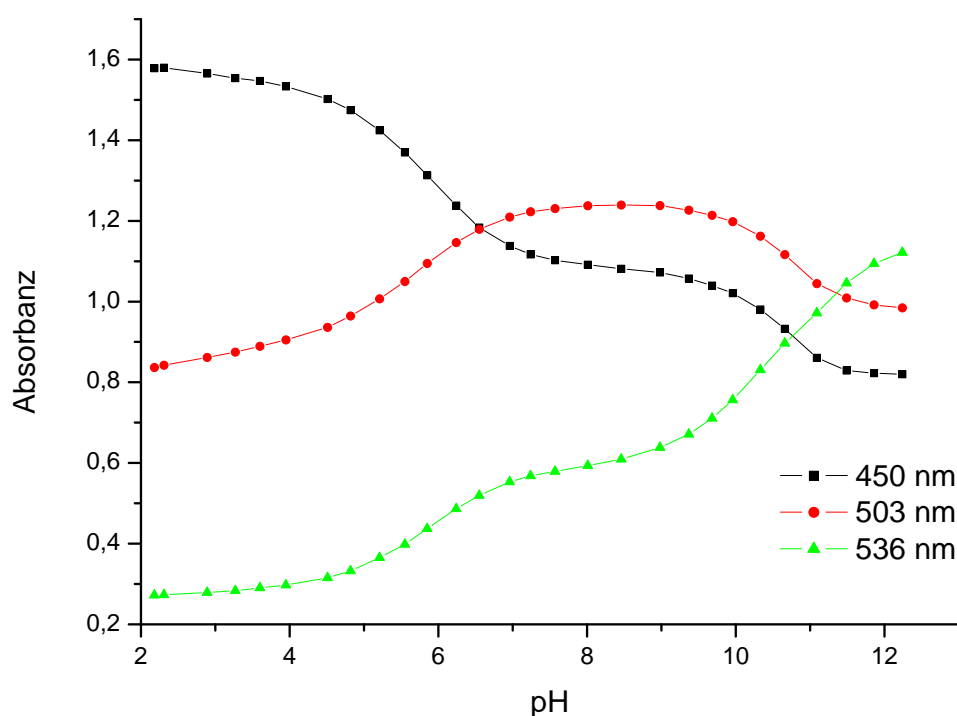


Abbildung 3.21: pH-Wert-abhängige Absorbanz von (16) bei verschiedenen Wellenlängen – 450 nm: Maximum des vollständig protonierten Komplexes; 503 nm: einfach deprotoniert; 536 nm: zweifach deprotoniert

nicht mehr gegeben war. Die Konzentration des Komplexes betrug etwa $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Im Intervall von ca. 0,3 pH-Einheiten wurden dann die UV-Vis-Spektren der Mischung aufgenommen, da eine Veränderung der Elektronendichte des Bibenzimidazols durch Protonierung oder Deprotonierung einen Einfluss auf die Lage der MLCT-Übergänge des Komplexes haben sollte, was sich in einer Veränderung der Absorptionsspektren äußert. Die Ergebnisse der Absorptionstitration sind in Abbildung 3.20 dargestellt.

Trägt man nun die Absorbanzen ausgewählter Wellenlängen über den pH-Wert auf, kann man durch sigmoidale Angleichung bestimmter Bereiche die Anzahl der Protonierungsstufen und ihre zugehörigen pK_S -Werte erhalten. Wie in Abbildung 3.21 zu sehen ist, sind im gemessenen Bereich nur zwei Protonierungsstufen zu beobachten. Die pK_S -Werte für die beiden Stufen wurden zu $pK_{S1} \approx 5,7$ und $pK_{S2} \approx 10,6$ berechnet, die denen des unsubstituierten Bibenzimidazolkomplexes $[(\text{bpy})_3\text{Ru}(\text{bibzimH}_2)]^{2+}$ entsprechen.¹³¹ Das bedeutet, dass nur die zentrale Biimidazoleinheit des Komplexes unter den gewählten Bedingungen deprotonierbar ist, während die Diarylamineinheit nicht zum Diarylamid deprotoniert werden kann.

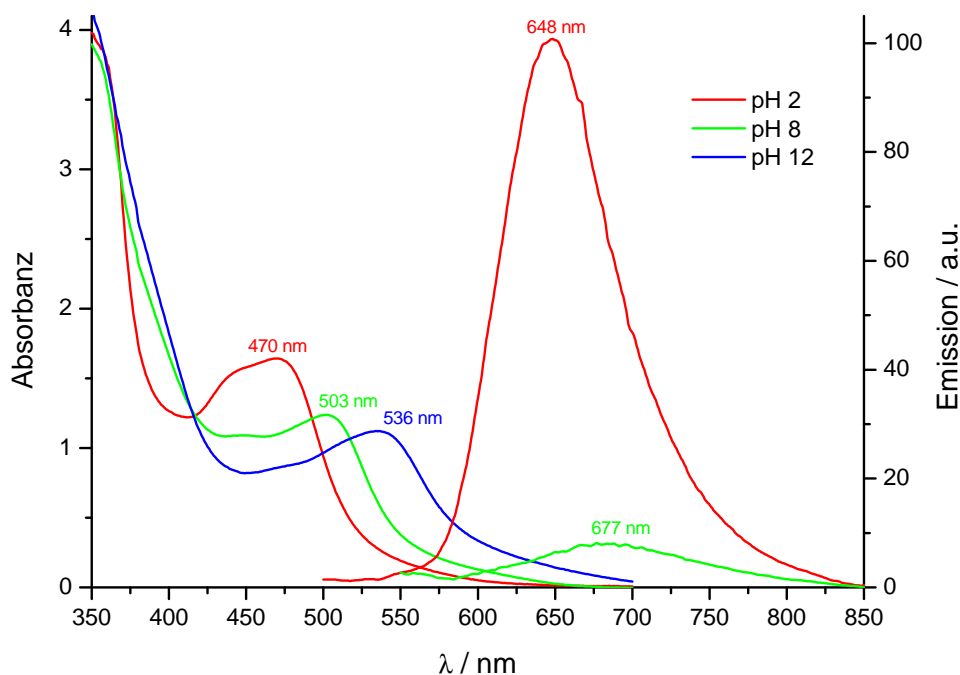


Abbildung 3.22: pH-Wert-abhängige Absorption und Emission von (16); bei pH 2 liegt der vollständig protonierte Komplex vor, bei pH 8 einfach deprotoniert, bei pH 12 zweifach deprotoniert

Dazu wären also entsprechend stärkere Basen (z. B. Lithiumalkyle) notwendig.

Das längstwellige Absorptionsmaximum des vollständig protonierten Komplexes, das dem MLCT-Übergang des Komplexes zuzuordnen ist, liegt bei 470 nm. Die einfache Deprotonierung führt zu einer bathochromen Verschiebung nach 503 nm. Die zweifache Deprotonierung des Komplexes hat dann eine noch stärkere bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums nach 536 nm zur Folge. Die pH-Wertabhängigkeit der Absorption ist in Abbildung 3.22 links gezeigt. Die Lösung des Komplexes verändert dabei ihre Farbe von orange (vollständig protonierter Komplex) über dunkelrot (einfach deprotoniert) nach violett (zweifach deprotoniert).

Auch in den Emissionsspektren lassen sich Unterschiede bei den verschiedenen protonierten Komplexen feststellen (Abbildung 3.22, rechts). Der vollständig protonierte Komplex, der bei pH 2 vorliegt, zeigt bei Anregung bei 460 nm eine starke Emission mit einem Maximum von 648 nm. Eine einfache Deprotonierung führt zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums nach 677 nm und einer Verringerung der Emissionsintensität etwa um den Faktor 10. Eine weitere Deprotonierung löscht schließlich die Emission komplett aus.

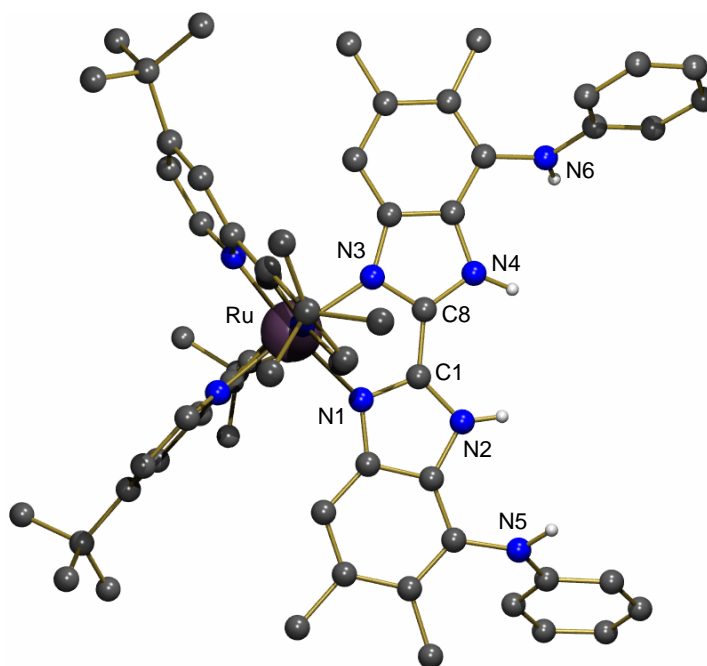


Abbildung 3.23: Molekülstruktur des Komplexes (**16**) (Protonen außer NH entfernt); Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-N3 2,097(3); Ru-N1 2,109(2); N3-C8 1,334(4); N1-C1 1,342(4); C8-N4 1,353(4); C1-N2 1,356(4); C1-C8 1,449(4); N1-Ru-N3 77,72(10)

Die Untersuchung der pH-Wert-abhängigen UV-Vis- und Emissionsspektren brachte auch noch eine weitere wichtige Erkenntnis mit sich: Veränderungen in der elektronischen Situation der zweiten Koordinationssphäre – in diesem Fall durch Protonen »belegt« oder »nicht belegt« – können über die optischen Spektren einfach detektiert werden, wobei sich die Absorption über die Lage des längstwelligen Maximums, die Emission über ihre Lage und sehr empfindlich auch ihre Intensität nutzen lässt. Dies sollte also auch im Falle einer Koordination eines Zweitmetalls oder bei der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen eine Aussage über die elektronische Situation im Gesamtsystem zulassen.

Im Falle des phenylaminosubstituierten Bibenzimidazolkomplexes (**16**) gelang es durch Cokristallisation der zweifach deprotonierten Verbindung mit einem Überschuss an Phthalsäure aus Toluol röntgenfähige Einkristalle zu erhalten. Die Struktur des Komplexes ist in [Abbildung 3.23](#) dargestellt.

Die beiden Phenylaminosubstituenten des Bibenzimidazolliganden sind wie gewünscht in einer *s-cis*-Konformation auf der vom Ruthenium abgewandten Seite angeordnet. Die Ruthenium-Bipyridinstickstoff-Abstände reichen von 2,052(3) bis 2,060(2) Å und liegen im Bereich von Bindungslängen, die auch für an-

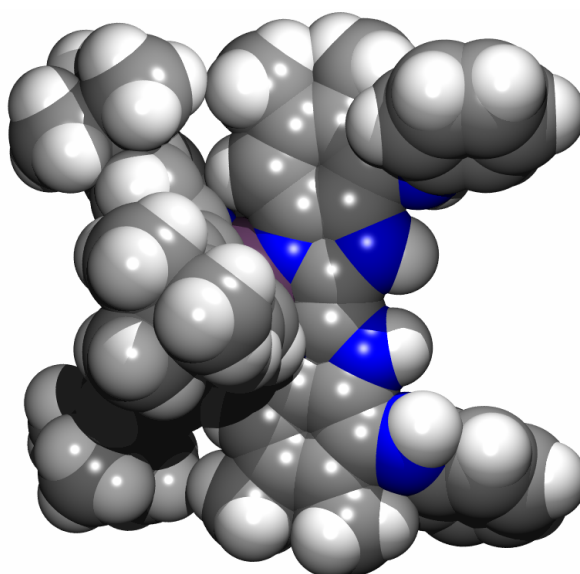


Abbildung 3.24: Raumausfüllende Molekülstruktur von (16)

dere Polypyridin-Rutheniumkomplexe beobachtet wurden.^{44,45} Die Ruthenium-Bibenzimidazolstickstoff-Abstände sind mit 2,097(3) und 2,109(2) Å etwas länger, was auf eine leicht schwächere Bindung des Liganden hinweist. Die N-Ru-N-Winkel der beiden koordinierten Bipyridine betragen 78,35(10) und 78,61(11)°, und sind damit so groß wie der von 78,7° im (bpy)₃RuCl₂.¹³² Der N-Ru-N-Winkel des koordinierten Bibenzimidazols ist mit 77,72(10)° nur wenig kleiner. Durch die Koordination des Rutheniumfragments am Bibenzimidazol ist die zweite Koordinationssphäre aufgeweitet, was sich an den unterschiedlichen Abständen der auf einer Seite der Biimidazoleinheit befindlichen Stickstoffatome ablesen lässt: auf der dem Ruthenium zugewandten Seite beträgt N1-N3 2,64 Å, auf der abgewandten Seite beträgt N2-N4 3,21 Å. Die beiden Phenylaminosubstituenten liegen protoniert vor, das gilt auch für die zentrale Biimidazoleinheit, die durch Phthalsäure protoniert wurde. Dieser Befund wird weiter unten ausführlicher diskutiert. So zeigen vier Protonen in die zweite Koordinationssphäre hinein, wodurch eine »Tasche« gebildet wird, die als eine Art Rezeptor für Wasserstoffbrückenakzeptoren wirken kann. Die raumausfüllende Darstellung in Abbildung 3.24 verdeutlicht das. Die Bindungslängen zwischen C1-N1 (1,342(4) Å) und C1-N2 (1,356(4) Å) bzw. C8-N3 (1,334(4) Å) und C8-N4 (1,353(4) Å) sind sehr ähnlich, was auf einen hohen Grad der Delokalisierung im Bibenzimidazol hinweist, die durch starke Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen werden kann.

Diese liegen im Festkörper auch vor, wie Abbildung 3.25 zeigt. Alle vier NH-

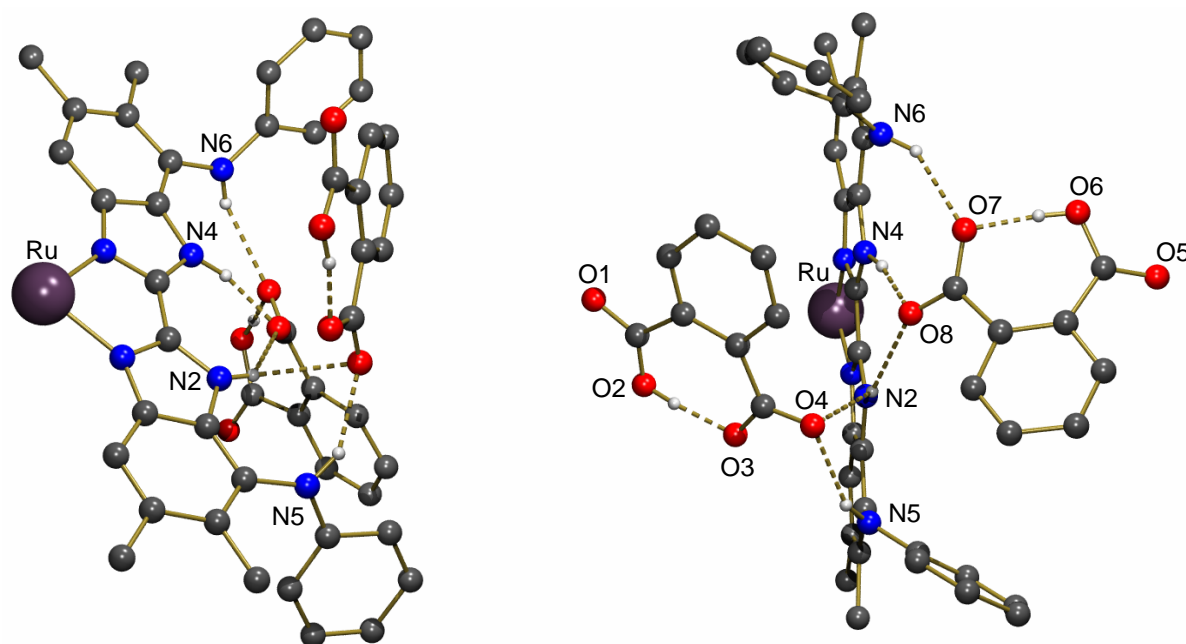


Abbildung 3.25: Wasserstoffbrücken von (16) zu Phthalat im Festkörper; Donor-Donor-Abstände [\AA]: N5-O4 2,90; N2-O4 2,98; N2-O8 3,07; N4-O8 2,61; N6-O7 2,98

Funktionen des Komplexes sind daran beteiligt. Der ursprünglich zweifach deprotonierte Komplex wurde durch die Phthalsäure reprotoniert und liegt in seiner zweifach positiv geladenen Form vor. Die Gegenionen bestehen aus zwei einfach deprotonierten Phthalatanionen, die durch Wasserstoffbrücken folgendermaßen an die Bibenzimidazoleinheit gebunden sind: Die deprotonierte Carboxylatfunktion eines Phthalates bindet an die NH-Funktionen des Komplexes – in einem Fall über die zwei Sauerstoffatome (O7 und O8) im anderen Fall über ein Sauerstoffatom (O4). O7 ist mit einem Donor-Donor-Abstand von 2,98 \AA mit N6 »verbunden«, O8 liegt in einem Abstand von 2,61 \AA zu N4 und mit 3,07 \AA zu N2, welches einen Abstand von 2,98 \AA zu O4 hat. Die Distanz zwischen O4 und N5 mit 2,90 \AA weist ebenfalls darauf hin, dass beide Atome über eine Wasserstoffbrückenbindung verknüpft sind. Die protonierten Carboxylgruppen bilden über ihre noch vorhandene OH-Gruppe zu ihrem direkt benachbarten Carboxylat intramolekulare O—H \cdots O Brücken aus. Mit anderen Worten: Es liegt ein ausgedehntes Wasserstoffbrückennetzwerk vor.

Somit wurde auch im Fall des phenylaminosubstituierten Bibenzimidazol-Rutheniumkomplex (16) die bereits erwähnte und auch in anderen Fällen gefundene »gekoppelte Kation-/Anion-Koordination«^{8,42} beobachtet, und es konnte gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, über Wasserstoffbrücken negativ geladene

oder polarisierte Moleküle im vorliegenden »Reaktionshalbraum« zu binden.

3.4.5 Bimetallische Ru-Pd- und Ru-Ni-Komplexe [(17) und (18)]

Nach der Herstellung von Komplexen mit einer sterisch geschützten zweiten Koordinationssphäre, sollten diese auf ihre koordinativen Eigenschaften gegenüber bestimmten Übergangsmetallen untersucht werden. Die Untersuchungen wurden exemplarisch mit dem phenylaminosubstituierten Bibenzimidazol-Rutheniumkomplex (16) durchgeführt. Als Zweitmetalle wurden Nickel(II) und Palladium(II) verwendet, die bekanntlich in katalytischen C-C-Verknüpfungsreaktionen als wirksame homogene Katalysatoren verwendet werden.⁸⁷⁻⁹²

Durch Deprotonierung des vollständig protonierten Komplexes (16) mit MeLi in trockenem THF und anschließender Umsetzung mit dem Allylpalladium(II)-chlorid-Dimer konnte ein bimetallischer Ruthenium-Palladium-Komplex (17) mit phenylaminosubstituiertem Bibenzimidazol als verbrückendem Liganden hergestellt werden. Ein bimetallischer Ruthenium-Nickel-Komplex (18) konnte erhalten werden, indem der einfach deprotonierte Komplex (16) mit Nickel(II)-acetylacetonat in THF umgesetzt wurde. Dabei fungiert ein Acetylacetonatmolekül als Base und nimmt das noch am Bibenzimidazol vorhandene Proton unter Bildung von Acetylaceton auf, der andere Acetylacetonatligand bleibt am Nickel(II) gebunden. Die Reaktionsprodukte sind in Abbildung 3.26 wiedergegeben.

Der Ru-Pd-Komplex wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, ESI-MS, UV-

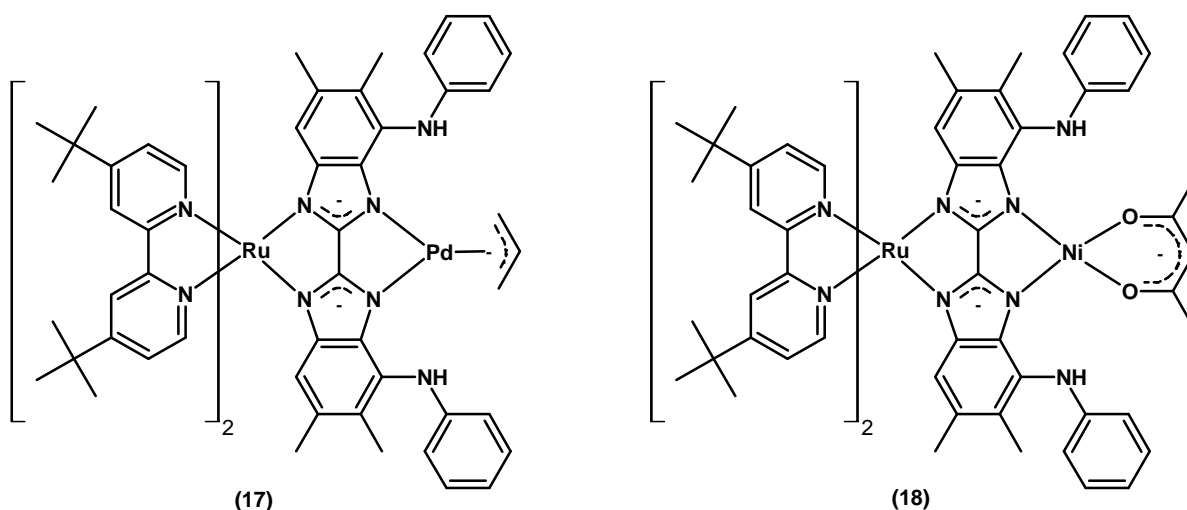


Abbildung 3.26: Vorhergesagte Strukturen der bimetallischen Komplexe Ru-Pd (17) und Ru-Ni (18) (ohne Gegenionen)

Vis- und Emissionsspektren charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum des Ru-Pd-Komplexes zeigen die *tert.*-Butylgruppen Resonanz bei 1,37 und 1,44 ppm, die Methylgruppen des Bibenzimidazols bei 2,00 und 2,07 ppm. Der Allylligand zeigt breite Signale zwischen 3,5 und 4,5 ppm, die auch durch temperaturabhängige NMR-Spektroskopie nicht besser aufgelöst werden konnten. Wahrscheinlich liegt im Komplex eine schnelle Rotation des Allylliganden am Palladium oder ein schnelles Gleichgewicht zwischen einer η^3 - und einer η^1 -gebundenen Form vor, so dass daraus eine Signalverbreiterung resultiert. Das Signal des aromatischen Bibenzimidazolprotons liegt bei 5,16 ppm. Die Protonen des Phenylringes zeigen Resonanzen bei 6,61 ppm (H2 und H4) bzw. 7,05 ppm (H3). Die Signale der Bipyridinliganden wurden durch Analogieschlüsse mit den bereits vermessenen Komplexen zugeordnet und befinden sich bei 7,21 bzw. 7,36 ppm (H5 bzw. H5'), 7,83 bzw. 7,85 ppm (H6 bzw. H6') und 8,15 bzw. 8,24 ppm (H3 bzw. H3').

Im ESI-Massenspektrum des Ru-Pd-Komplexes (**17**) wurde als Basispeak das bimetallische, einfach positiv geladene Molekülion bei $\frac{m}{z} = 1255$, mit dem entsprechenden Isotopenmuster der Zusammensetzung $\text{C}_{69}\text{H}_{79}\text{N}_{10}\text{RuPd}$, beobachtet, wie in Abbildung 3.27 (oben) zu sehen ist. Neben dem bimetallischen Komplex wurde auch noch der mononukleare Rutheniumkomplex (**16**) beobachtet. Dieser kann entweder durch Fragmentierung, also Abspaltung des Zweitmetalls im Massenspektrometer, erklärt werden, oder aber durch eine unvollständige Umsetzung, so dass ein Substanzgemisch vorliegt. Für die weiteren Umsetzungen war dieser Sachverhalt allerdings nicht von entscheidender Bedeutung, da nur sichergestellt werden sollte, dass hauptsächlich der gewünschte Zweikernkomplex vorliegt. Auf die prinzipielle katalytische Aktivität der Substanz sollte eine Mischung keinen Einfluss haben. In erster Linie war es wichtig zu klären, ob bei den Testreaktionen Effekte zu beobachten sind oder nicht.

Das UV-Vis- und das Emissionsspektrum von (**17**) ist in Abbildung 3.28 abgebildet. Der Ru-Pd-Komplex besitzt ein längstwelliges Absorptionsmaximum von 552 nm. Vergleicht man das Absorptionsspektrum des bimetallischen Komplexes mit denen des Ruthenium-Einkernkomplexes (Abbildung 3.22, Seite 46), so fällt auf, dass es sowohl in der äußeren Form als auch in der Lage des Maximums sehr stark dem des zweifach deprotonierten Komplexes (**16**) ähnelt, im Falle des Ru-Pd-Komplexes ist dieses um 16 nm bathochrom verschoben. Das Bibenzimidazol, welches maßgeblich die optischen Eigenschaften des Komplexes bestimmt, liegt also in seiner zweifach deprotonierten Form vor und die Komplexbildung des Zweitmetalls verschiebt

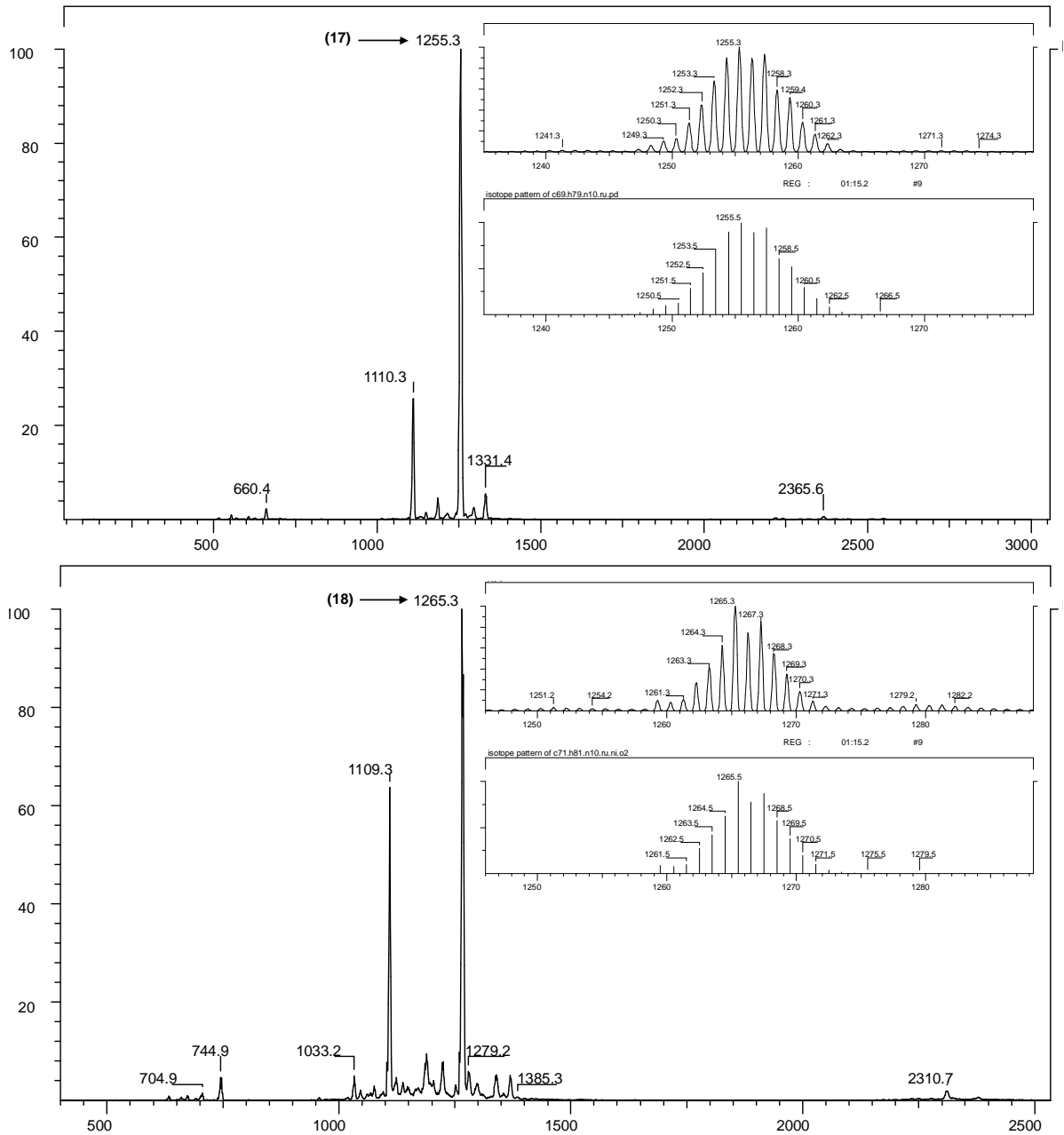


Abbildung 3.27: ESI-Massenspektren der bimetallicen Komplexe (17) (oben) und (18) (unten)

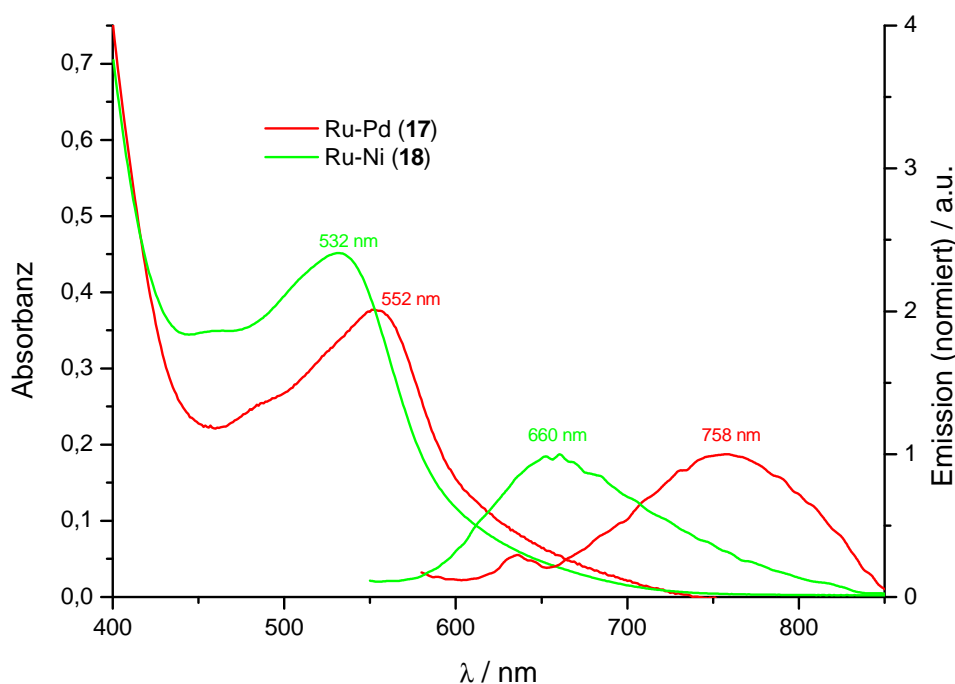


Abbildung 3.28: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) in THF des Ru-Pd-Komplexes (17) und des Ru-Ni-Komplexes (18) (Emission normiert)

die Lage des Absorptionsmaximums, ist also wie gewünscht zu detektieren.

Im Gegensatz zum zweifach deprotonierten Rutheniumkomplex (16) in Acetonitril-Wasser als Lösungsmittel emittiert der bimetallische Ru-Pd-Komplex schwach bei 758 nm. Dies ist sowohl auf die Komplexbildung mit einem Zweitmetall als auch auf den Wechsel des Lösungsmittels (trockenes THF) zurückzuführen. Im zweifach deprotonierten Ruthenium-Einkernkomplex wird im wässrigen Milieu die Emission wahrscheinlich durch starke Wasserstoffbrücken zu der zentralen Biimidazoleinheit gelöscht. Dies ist im bimetallischen Komplex in trockenem Lösungsmittel nicht mehr möglich, so dass eine Emission beobachtet wird. Auf die unterschiedlichen spektralen Eigenschaften des doppelt deprotonierten Komplexes (16) in Acetonitril-Wasser und trockenem THF wird außerdem in Abschnitt 3.4.6.2 näher eingegangen.

Vom Ru-Ni-Komplex (18) wurden ESI-Massenspektrum, UV-Vis- und Emissionsspektrum aufgenommen, die Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums war nicht möglich, da nur breite Signale auftauchten, die nicht zugeordnet werden konnten. Im ESI-Massenspektrum des Ru-Ni-Komplexes (18) wurde als Basispeak ebenfalls das bimetallische, einfach positiv geladene Molekülion detektiert. Dieser war bei $\frac{m}{z} = 1265$ mit dem entsprechenden Isotopenmuster der Zusammensetzung $\text{C}_{71}\text{H}_{81}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{RuNi}$ zu

finden, wie in Abbildung 3.27 (unten) gezeigt ist. Auch in diesem Massenspektrum tauchten weitere Signale auf, die durch Fragmentierung oder Verunreinigungen zu erklären sind. Um eine prinzipielle katalytische Aktivität des bimetalischen Komplexes zu testen, sollte dies aber wie im Falle des Ru-Pd-Komplexes kein Problem darstellen.

Im UV-Vis-Spektrum des Ru-Ni-Komplexes befindet sich das längstwellige Absorptionsmaximum bei 532 nm (Abbildung 3.28). Sowohl die äußere Form des Spektrums als auch die Lage des Maximums sind mit denen des zweifach deprotonierten Ruthenium-Einkernkomplexes (Abbildung 3.22, Seite 46) vergleichbar, das Maximum des Ru-Ni-Komplexes ist um 4 nm hypsochrom verschoben. Der bimetalische Ru-Ni-Komplex zeigt eine Emission bei 660 nm.

Um zu untersuchen, ob die hergestellten bimetalischen Komplexe katalytisch aktiv sind, wurden Katalysereaktionen ausgewählt, für die die katalytische Aktivität des »Zweitmetalls« bekannt ist und bei denen eine Bestimmung des Umsatzes und der Selektivitäten einfach möglich ist. Im Falle des Palladiums war dies die HECK-Reaktion mit *para*-Bromacetophenon und Acrylsäure-*n*-butylester, die in Abbildung 3.29 gezeigt ist.

Zuerst wurde untersucht, ob der Ru-Pd-Komplex (17) in der normalerweise bei 120 °C durchgeführten Reaktion katalytisch aktiv ist. Dazu wurde die Reaktion in trockenem DMA als Lösungsmittel mit einem Katalysator-Substrat-Verhältnis von 1:5000 und einer Konzentration des Präkatalysators in der Reaktionsmischung von $1,25 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei 120 °C durchgeführt. Als Base wurde Natriumacetat verwendet. Die genommenen Proben wurden mittels GC-MS ausgewertet. Der bimetalische Komplex ist katalytisch aktiv, und setzte innerhalb von 120 min 86 % des *para*-Bromacetophenon um, was einer TON von 4200 entspricht. Die TON – »turn over number« – ist definiert als der Quotient aus dem gebildeten Katalyseprodukt, in diesem Fall dem substituierten Zimtsäureester und der eingesetzten Katalysatormenge (Gleichung 3.1) und gibt deshalb Auskunft über die Anzahl der katalytischen Zyklen, die ein Katalysatormolekül durchläuft. Die TOF – »turn over frequency« – betrug

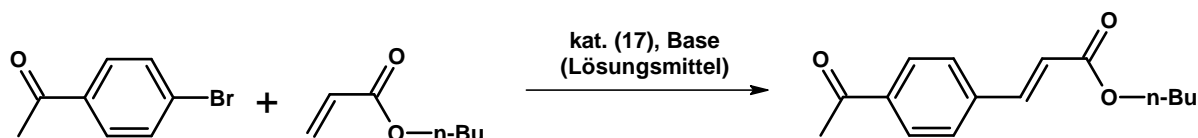


Abbildung 3.29: HECK-Reaktion zum Testen der katalytischen Aktivität des Ru-Pd-Komplexes (17)

dabei innerhalb der ersten 30 min 4320 h^{-1} , sie ist definiert als die TON pro Zeitabschnitt (Gleichung 3.2).

$$\text{TON} = \frac{n_{\text{Produkt}}}{n_{\text{Katalysator}}} \quad (3.1)$$

$$\text{TOF} = \frac{\text{TON}}{t} \quad (3.2)$$

Um den möglichen Einfluss einer Bestrahlung während der Reaktion zu untersuchen, mussten die Katalysebedingungen abgewandelt werden. Erste Versuche in unserer Arbeitsgruppe, einen Einfluss von sichtbarem Licht auf die katalytische Aktivität eines Ru-Pd-Komplexes⁷ in der HECK-Reaktion mit identischen Reaktionspartnern nachzuweisen, wurden mit Halogenlampen hoher Strahlungsleistung durchgeführt.¹³³ Dabei wurde in der bestrahlten Lösung eine Veränderung der Produktverteilung festgestellt. Diese war allerdings auf eine lichtinduzierte, homolytische Bindungsdissoziation der Aryl-Brom-Bindung im *para*-Bromacetophenon und anschließende radikalische Polymerisation des Acrylats zurückzuführen, weil die Strahlungsleistung im kurzwelligen Bereich $< 370 \text{ nm}$ zu hoch war. Um solche Nebenreaktionen zu vermeiden, musste eine Strahlungsquelle gefunden werden, die möglichst mit einer einheitlichen Wellenlänge emittiert, die nah an den Absorptionsmaxima der Rutheniumkomplexe liegt. Diese wurde in Form eines sog. LED-Stabs eingesetzt, bei dem auf eine schmale Leiterplatte in einem Bereich von ca. 10 cm viele, blau emittierende Leuchtdioden mit einem Emissionsmaximum von 470 nm aufgebracht waren. Dieser wurde in einem Glaskolben in die Reaktionsmischung eingetaucht. Die Reaktion wurde in trockenem THF als Lösungsmittel mit einem Katalysator-Substrat-Verhältnis von 1:800 und einer Konzentration des Präkatalysators (17) in der Reaktionsmischung von $1,43 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei 40°C durchgeführt. Eine höhere Temperatur konnte nicht gewählt werden, weil sonst die Betriebstemperatur des LED-Stabes überschritten worden wäre. Außerdem musste eine andere Base verwendet werden, da Natriumacetat in der Reaktionsmischung nicht homogen in Lösung vorliegt. Während des Bestrahlungsexperiments wäre dabei durch Streuung oder Absorption an den Partikeln zu viel Licht verloren gegangen, weshalb Triethylamin als Base verwendet wurde. Ein Teil der Reaktionsmischung wurde im Dunkeln gerührt, um einen direkten Vergleich der bestrahlten und der unbestrahlten Reaktionsmischung unter sonst identischen Bedingungen zu erhalten.

Unter diesen Bedingungen wurde allerdings auch nach 20 h kein Umsatz beob-

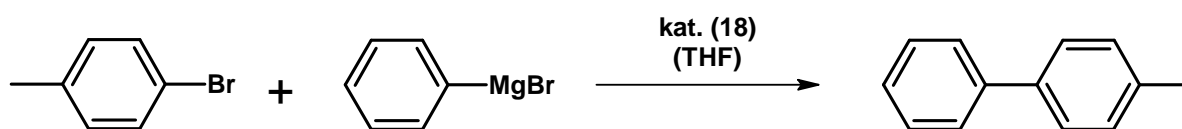


Abbildung 3.30: KUMADA-CORRIU-Reaktion zum Testen der katalytischen Aktivität des Ru-Ni-Komplexes (18)

achtet – weder in der bestrahlten, noch in der unbestrahlten Reaktionsmischung. Eine Aktivierung der Reaktion durch Bestrahlung konnte also nicht nachgewiesen werden.

Im Falle des Ru-Ni-Komplexes (18) wurde eine andere Reaktion zum Test der katalytischen Aktivität durchgeführt, die KUMADA-CORRIU-Kreuzkupplung zwischen *para*-Bromtoluol und Phenylmagnesiumbromid, in der der Ru-Ni-Komplex als Präkatalysator eingesetzt wurde. Abbildung 3.30 zeigt die Reaktion.

Diese katalytische Umsetzung läuft im Allgemeinen bereits bei Raumtemperatur ab, so dass untersucht werden sollte, welchen Einfluss eine Bestrahlung auf die Selektivitäten und Ausbeuten hat. Dazu wurde mit einem Katalysator-Substrat-Verhältnis von 1:650 bei einer Katalysatorkonzentration von $1,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ in der Reaktionsmischung gearbeitet. Dann wurde die Reaktionslösung geteilt, und bei Raumtemperatur ein Teil unter Bestrahlung und der andere Teil abgedunkelt gerührt. Die entsprechenden Proben wurden mittels GC-MS ausgewertet.

Der Umsatz an *para*-Bromtoluol war im Falle der »Dunkelreaktion« 55 %, der der bestrahlten Mischung 59 %. Die TON betrug also für die unbestrahlte Lösung 377, die der bestrahlten 404. Die Ausbeuten an unsymmetrischem Kupplungsprodukt 4-Methylbiphenyl lagen bei 34 % (dunkel) bzw. 37 % (bestrahlt). Diese Unterschiede liegen einerseits innerhalb der Messgenauigkeit der GC-Analyse, andererseits war trotz Temperierung der Reaktionsgefäße die bestrahlte Lösung aufgrund der abgegebenen Lichtleistung immer etwa 2 °C wärmer, was sich in einem geringfügig höheren Umsatz manifestieren sollte. Auch in diesem Fall konnte also keine Beeinflussung der katalytischen Aktivität des bimetallichen Komplexes durch eine Bestrahlung festgestellt werden.

Prinzipiell ist es möglich, den phenylaminosubstituierten Bibenzimidazol-Rutheniumkomplex (16) als Metalloligand zur Koordination von »Zweitmetallen« zu verwenden. Die Komplexbildung lässt sich durch eine Veränderung der NMR-Spektren, die Massenspektren, die Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums und die Veränderung der Emissionseigenschaften feststellen. Eine denkba-

re Beeinflussung der Reaktivität als Übergangsmetallkatalysator, durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht definierter Wellenlänge, konnte aber für die beiden beschriebenen Präkatalysatoren unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden, so dass im breiten Feld lichtgetriebener, katalytischer Reaktionen nach Anwendungen der bimetalischen Verbindungen (17) und (18) weiter gesucht werden muss.

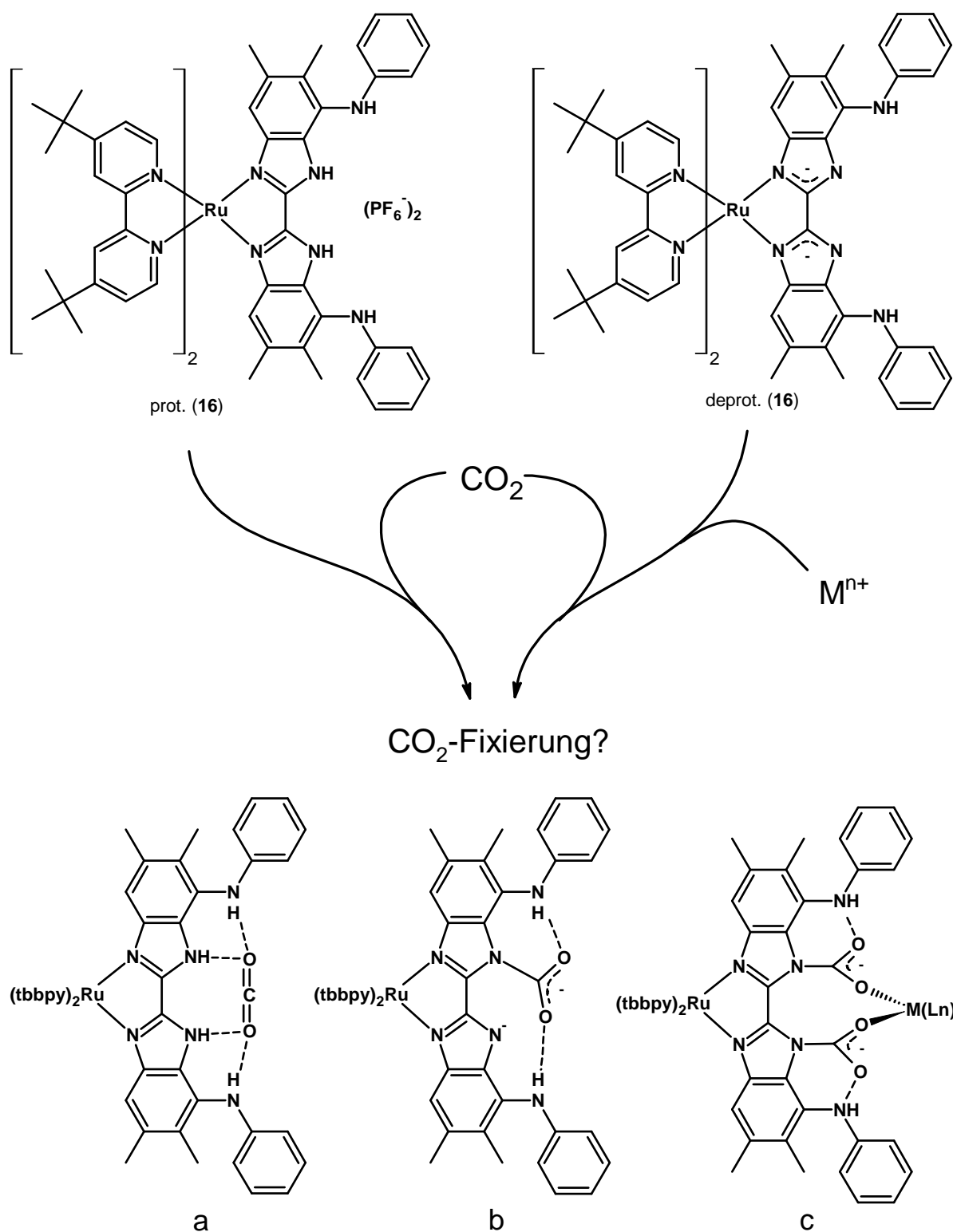
3.4.6 Reaktivität von (16) gegenüber CO₂

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, dass Verbindung (16) sowohl als Wasserstoffbrückendonator – und daher als Anionenrezeptor – fungieren, als auch in der freien »Bindungstasche« Übergangsmetallzentren binden kann, soll nunmehr das Verhalten von (16) im Hinblick auf die Reaktivität gegenüber CO₂ untersucht werden. Das Reaktionsmuster gegenüber CO₂ hängt dabei vom Protonierungsgrad der Aminogruppen ab: Der vollständig, also vierfach protonierte Komplex (16) könnte über Wasserstoffbrücken CO₂ schwach binden (Abbildung 3.31, a); die zweifach deprotonierte Form, also der nach außen neutrale Komplex, ist möglicherweise in der Lage, CO₂ unter Bildung einer betainartigen Struktur N⁺–COO[–] zu fixieren (Abbildung 3.31, b) und schließlich könnten unter der Mitwirkung von Metallionen, unter Komplexbildung zu Metallcarbamaten, CO₂ fixiert werden (Abbildung 3.31, c). Hier ist nach den in Abschnitt 3.4.5 diskutierten Ergebnissen zu erwarten, dass unterschiedliche Metallionen unterschiedlich aktiv sein sollten. Ermöglichen nur bestimmte Metallionen, wie in der Natur Mg²⁺ oder Mn²⁺, die CO₂-Fixierung, wäre das ein Modellsystem für die natürliche *biotin*-abhängige CO₂-Reaktion.

Auch bei den Umsetzungen mit CO₂ sollte die Rutheniumeinheit als empfindlicher Indikator dienen können.

3.4.6.1 Umsetzungen von (16) mit CO₂

Um zu prüfen, ob der vollständig protonierte Komplex (16) mit CO₂ reagiert, wurde er in trockenem THF gelöst und anschließend mit trockenem CO₂ umgesetzt. Die Reaktion wurde per UV-Vis- und Emissionsspektrum verfolgt. Sowohl das UV-Vis- als auch das Emissionsspektrum zeigten keine Veränderung nach Zugabe von CO₂, so dass naheliegt, dass unter diesen Bedingungen kein CO₂ aufgenommen oder über Wasserstoffbrückenbindungen fixiert wurde.

Abbildung 3.31: Möglichkeiten der CO_2 -Fixierung mit (16)

Auch die UV-Vis- und Emissionsspektren des zweifach deprotonierten Komplexes (16) zeigen nach Umsatz mit CO₂ in trockenem THF keine Veränderungen, so dass auch in diesem Fall davon ausgegangen werden kann, dass keine Reaktion mit CO₂ stattfindet.

3.4.6.2 Umsetzungen von (16) mit Mg²⁺ und CO₂

Um zu prüfen, ob in Anwesenheit von Mg²⁺ eine CO₂-Aufnahme erfolgt, wurde der vollständig protonierte Komplex (16) in trockenem THF gelöst und mit einem 6-fachen Überschuss an MeMgBr versetzt. Der große Überschuss an MeMgBr wurde deshalb gewählt, um eventuell noch am Komplex über Wasserstoffbrücken gebundenes Wasser umzusetzen, das die Carbamatbildung gestört hätte. Außerdem konnte so überprüft werden, ob sich unter diesen Bedingungen auch die Diarylaminprotonen in der Peripherie deprotonieren lassen und sich gegebenenfalls an der Carbamatbildung beteiligen. Ein Überschuss an MeMgBr sollte die Carbamatbildung nicht stören, da er während der Umsetzung mit CO₂ sofort zum entsprechenden Acetat reagiert.

Nach Zugabe von MeMgBr erfolgte ein Farbumschlag der orangeroten Lösung nach violett. Anschließend wurde mit trockenem CO₂ bei Raumtemperatur umgesetzt. Dabei erfolgte erneut ein Farbwechsel nach orange und etwas später trübte sich die Lösung. Der entstandene Niederschlag wurde nach etwa einer Woche unter CO₂-Atmosphäre filtriert, im Vakuum getrocknet und analysiert. Zusätzlich wurden von der Reaktionsmischung UV-Vis- und Emissionsspektren zu verschiedenen Zeitpunkten aufgenommen – nach der Zugabe von MeMgBr und direkt nach Umsetzung mit CO₂, noch bevor sich der Niederschlag gebildet hatte. Diese Spektren sind in Abbildung 3.32 gezeigt.

Die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums und die Form des Absorptionsspektrums der mit MeMgBr deprotonierten Spezies erinnern stark an das des zweifach deprotonierten Komplexes (16). Das Absorptionsmaximum ist nach 519 nm hin bathochrom verschoben, aber nicht so stark wie in den bimetallischen Komplexen aus Abschnitt 3.4.5. Dieser Befund legt nahe, dass der Komplex zweifach deprotoniert wurde. Da der entstandene Komplex eine relativ schwache Emission bei 683 nm aufweist, ist davon auszugehen, dass mindestens ein Mg²⁺-Ion die zweite Koordinationssphäre des Komplexes »belegt«. Der anschließende Umsatz mit CO₂ führt zu einer hypsochromen Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums nach 480 nm. Die Lage dieses Maximums und die äußere Form des Spektrums ähneln der

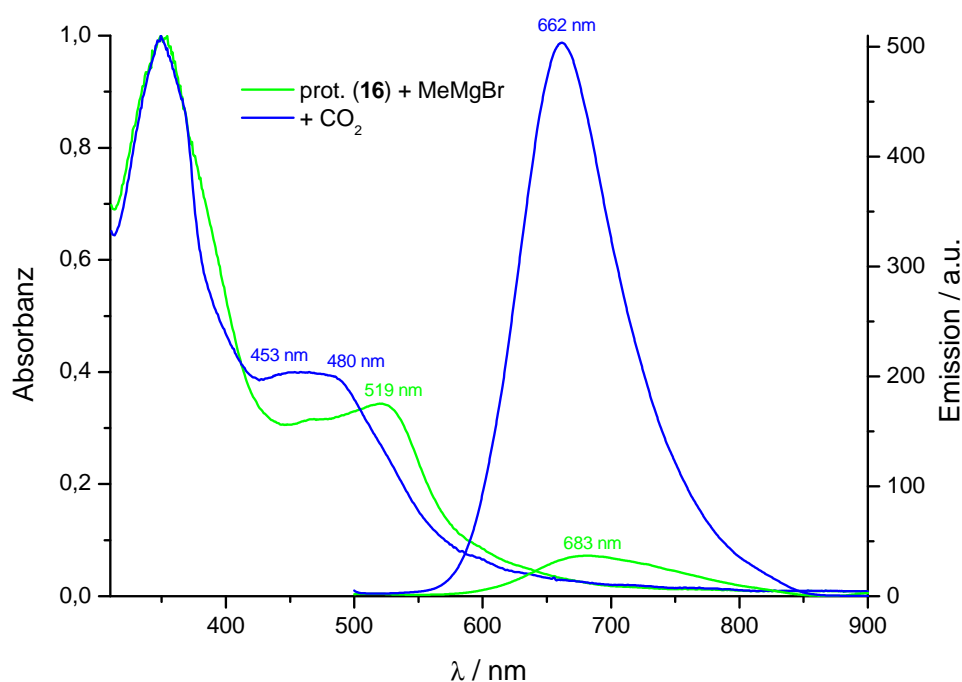


Abbildung 3.32: UV-Vis- und Emissionsspektren in THF des mit MeMgBr deprotonierten Komplexes (**16**) vor und nach Umsatz mit CO₂

des vollständig protonierten Komplexes (**16**), was nahe legt, dass eine Umsetzung an den N-Atomen der zweiten Koordinationssphäre stattgefunden hat. Bemerkenswert ist auch die Erhöhung der Emissionsintensität etwa um den Faktor 10! Das Emissionsmaximum ist nach der Reaktion mit CO₂ bei 662 nm zu finden. Sowohl die Erhöhung der Emissionsintensität, als auch die hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums sind allerdings auch bei Protonierung der zentralen Biimidazoleinheit zu erwarten. Um auszuschließen, dass die Veränderung der Spektren auf einer »Reprotonierung« während der Umsetzung mit CO₂ beruht, wurden daher in einem Experiment nach Umsatz mit CO₂ weitere Äquivalente GRIGNARD-Reagenz zugegeben. Die UV-Vis- und Emissionsspektren änderten sich dabei nicht, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die bei Zugabe von CO₂ beobachtete Veränderung des Emissionsverhaltens tatsächlich auf eine Reaktion mit CO₂ zurückzuführen ist – und zwar wahrscheinlich an der zentralen Biimidazolateinheit.

Der entstandene orangefarbene Feststoff wurde mit verschiedenen Analysemethoden untersucht. Im IR-Spektrum konnte keine isolierte Carbamat-Bande im Bereich um 1600 cm⁻¹ festgestellt werden; sie ist wahrscheinlich von anderen Schwingungen stark polarer Bindungen – wie die delokalisierten C-N-Bindungen im Biimidazol – überlagert. Im EI-Massenspektrum wurde ein starkes Signal bei $\frac{m}{z} = 44$

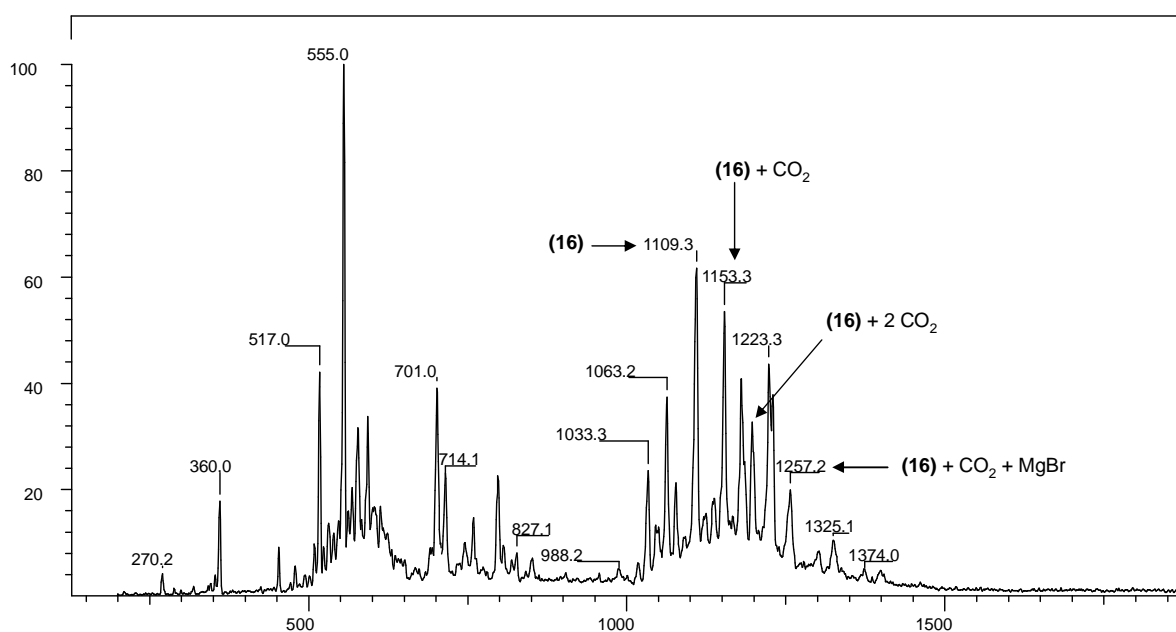


Abbildung 3.33: ESI-MS des nach der Umsetzung von **(16)** mit MeMgBr und CO₂ isolierten Feststoffs

gemessen, das dem Molpeak von CO₂ entspricht, welches als Fragmentierungsprodukt auftritt. Genauere Aussagen über die Zusammensetzung des isolierten Feststoffs konnten über die Auswertung des ESI-Massenspektrums getroffen werden, das in **Abbildung 3.33** gezeigt ist.

In diesem ist der Basispeak bei $\frac{m}{z} = 555$ zu finden, der dem zweifach positiv geladenen Komplex **[(16)]²⁺** entspricht. Die einfach positiv geladene Form **[(16)]⁺** liefert einen weniger intensiven Peak bei $\frac{m}{z} = 1109$. Besonderes Interesse verdienen aber die Peaks bei $\frac{m}{z} = 1153, 1197$ und 1257 . Das Signal bei $\frac{m}{z} = 1153$ kann dem einfach carboxylierten Komplex **[(16)+CO₂]⁺** zugeordnet werden. Das berechnete Isotopenmuster der Zusammensetzung C₆₇H₇₅N₁₀RuO₂ entspricht dem gemessenen (**Abbildung 3.34**). Das Signal bei $\frac{m}{z} = 1197$ ist demnach dem zweifach carboxylierten Komplex **[(16)+2CO₂]⁺** mit der Zusammensetzung C₆₈H₇₅N₁₀RuO₄ zuzuordnen, und das Signal bei $\frac{m}{z} = 1257$ dem einfach carboxylierten Komplex, an dem noch ein Magnesium- und ein Bromidion gebunden sind – **[(16)+CO₂+MgBr]⁺**. Das gemessene Isotopenmuster ist stark durch andere Signale überlagert, die intensivsten Peaks stimmen aber mit denen, für die Zusammensetzung C₆₇H₇₄N₁₀RuO₂MgBr berechneten, überein.

Dies ist das erste Beispiel dafür, dass ein Bibenzimidazolcarbamatkomplex eine so hohe Stabilität aufweist, dass carboxylierte Produkte direkt im ESI-MS nachge-

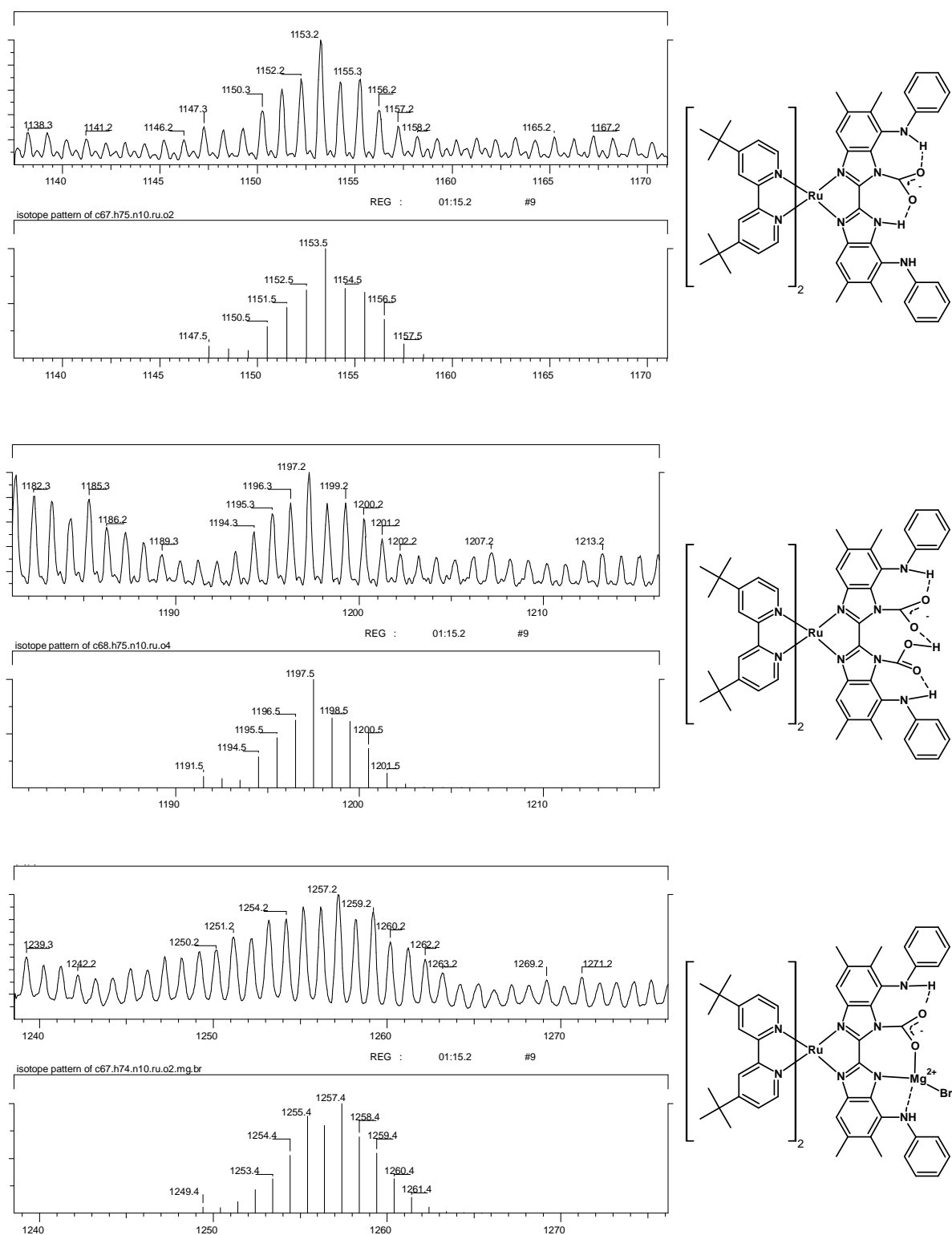


Abbildung 3.34: Verschiedene gemessene und berechnete Isotopenmuster aus Abbildung 3.33; oben [(16)+CO₂]⁺, mitte [(16)+2CO₂]⁺, unten [(16)+CO₂+MgBr]⁺

wiesen werden können. Der Grund dafür liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Fähigkeit, intramolekulare Wasserstoffbrücken auszubilden, die die Carbamate stabilisieren. Im rechten Teil von Abbildung 3.34 ist dargestellt, wie die einfach positiv geladenen, wasserstoffbrückenstabilisierten Fragmente aufgebaut sein könnten.

Um festzustellen, ob die Carbamatbildung nur an der zentralen Biimidazoleinheit stattfindet, oder ob auch die peripheren Diarylaminfunktionen unter Carbamatbildung reagieren, wurde ein Vergleichsexperiment mit dem zweifach deprotonierten phenylaminosubstituierten Bibenzimidazolkomplex (16) durchgeführt. Dazu wurde der vollständig protonierte Komplex in Ethanol aufgenommen und mit wässriger, 10%-iger Natronlauge versetzt. Anschließend wurde mit Chloroform extrahiert und nochmals mit 10%-iger Natronlauge gewaschen, um eine vollständige, zweifache Deprotonierung des Komplexes zu erreichen. Der Komplex, der nunmehr in seiner zweifach deprotonierten Form keine zusätzlichen Anionen mehr enthält, wurde zur Entfernung von Restwasser in Toluol suspendiert und am Wasserabscheider erhitzt. Danach wurde der Komplex in trockenem THF gelöst und mit sechs Äquivalenten trockenem $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$ versetzt, um ein vergleichbares Ru-Mg-Verhältnis zum oben beschriebenen Experiment zu gewährleisten. Anschließend wurde mit trockenem CO_2 umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels UV-Vis- und Emissionsspektren verfolgt, die in Abbildung 3.35 gezeigt sind.

Das längstwellige Absorptionsmaximum des zweifach deprotonierten Komplexes liegt in THF bei 574 nm und ist damit im Vergleich zum deprotonierten Komplex in Acetonitril:Wasser 1:1 um 38 nm bathochrom verschoben. Dies ist auf die starken Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen, die im wässrigen Lösungsmittel mit der Biimidazoleinheit ausgebildet werden, außerdem ist eine schwache Koordination von Na^+ -Ionen in der Titrationsmischung möglich, die eine hypsochrome Verschiebung des Maximums im Vergleich zum nicht zweitkoordinierten Komplex hervorrufen sollte. Außerdem emittiert der deprotonierte Komplex in trockenem THF schwach bei 646 nm.

Die anschließende Komplexierung mit Mg^{2+} -Ionen wird durch eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums auf 522 nm und einen Anstieg der Emissionsintensität mit dem Maximum bei 646 nm angezeigt. Die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums ist vergleichbar zu dem, welches nach Deprotonierung des Komplexes mit MeMgBr bei 519 nm gemessen wurde. Die Lage des Emissionsmaximums unterscheidet sich dagegen stark vom Emissionsmaximum das nach Umsatz mit MeMgBr bei 683 nm entsteht. Die Unterschiede im Emissionsverhalten lie-

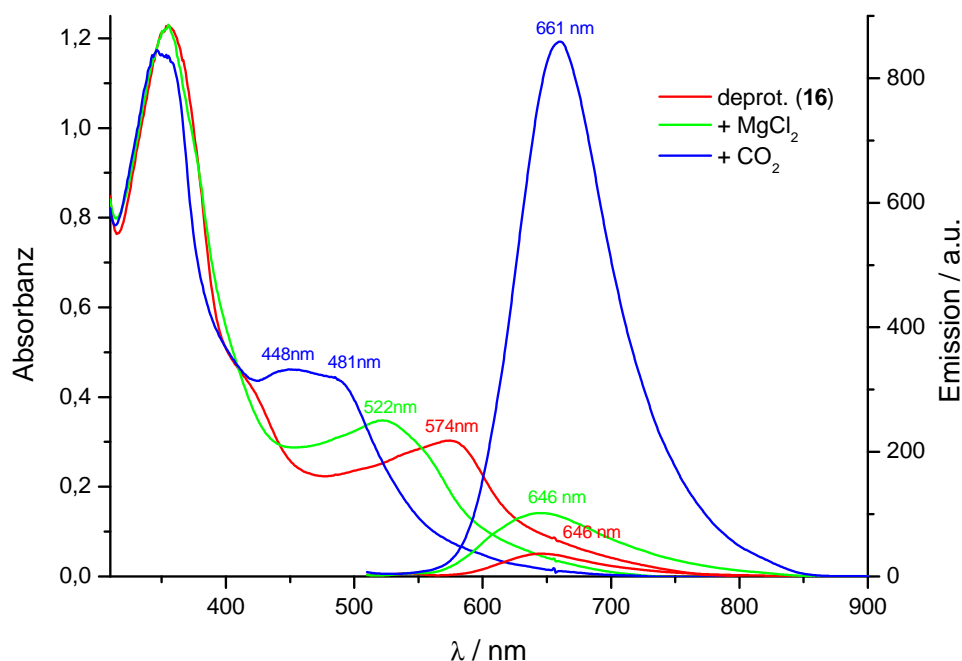


Abbildung 3.35: UV-Vis- (links) und Emissionsspektren (rechts) in THF der Umsetzung des deprotonierten Komplexes (**16**) mit $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$ und CO_2

gen wahrscheinlich in der Natur des am Mg^{2+} gebundenen Anions Chlorid oder Bromid. Sowohl die Unterschiede im Redoxpotenzial als auch in der LEWIS-Basizität oder dem Spin-Bahn-Kopplungsverhalten der verschiedenen Anionen könnten eine Erklärung dafür liefern. Um eine endgültige Aussage treffen zu können, wären aber weitergehende, und vor allem durch theoretische Berechnungen hinterlegte, Untersuchungen notwendig.

Nach der anschließenden Umsetzung mit CO_2 wurde eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums nach 481 nm beobachtet – das ist identisch mit der Lage nach Umsetzung mit MeMgBr und CO_2 . Außerdem wird eine starke Erhöhung der Emissionsintensität um den Faktor 8 beobachtet; das Emissionsmaximum liegt bei 661 nm und ist damit ebenfalls identisch mit dem nach der Umsetzung mit MeMgBr und CO_2 gemessenen.

Die UV-Vis- und Emissionsspektren der beiden auf verschiedenen Wegen generierten Carbamate mit dem phenylaminosubstituierten Bibenzimidazolkomplex (**16**) – durch Deprotonierung mit MeMgBr oder unabhängige Deprotonierung und anschließende Komplexbildung – ähneln sich nach Koordination mit Mg^{2+} und sind nach Umsatz mit CO_2 identisch. Da bei der Deprotonierung mit wässriger Natronlauge nur die beiden zentralen Biimidazolprotonen entfernt werden können, wie in

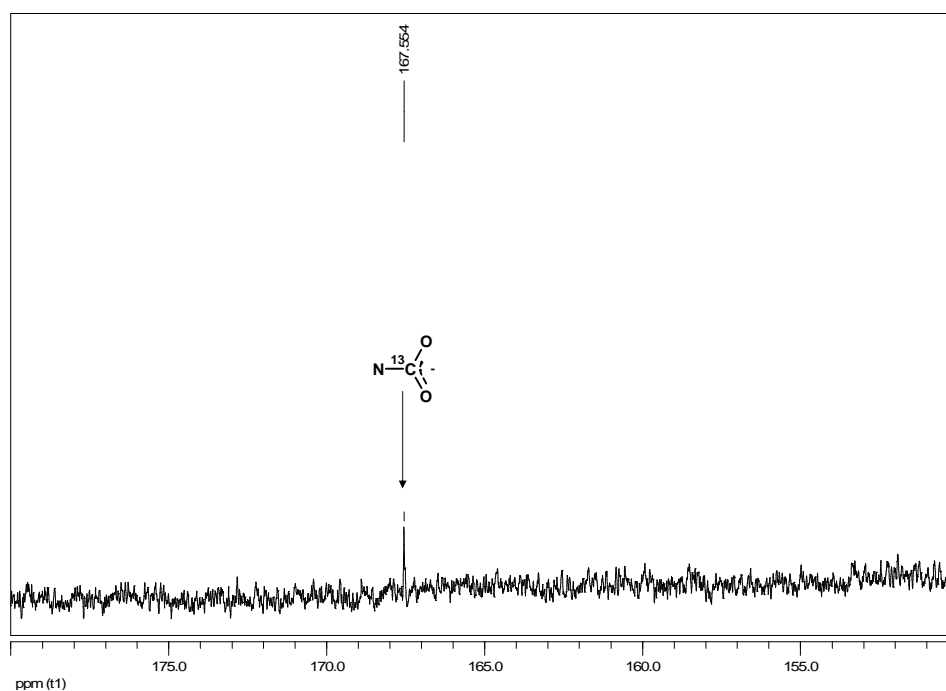


Abbildung 3.36: ^{13}C -NMR nach Umsetzung des deprotonierten Komplexes (**16**) mit MgCl_2 und $^{13}\text{CO}_2$

Abschnitt 3.4.4 gezeigt wurde, können nur an der entstandenen Biimidazolateinheit Carbamate durch Reaktion mit CO_2 gebildet werden. Mit hoher Wahrscheinlichkeit würden sich größere Unterschiede zum zweifach deprotonierten Komplex (**16**) in den UV-Vis- und besonders in den Emissionsspektren detektieren lassen, wenn nach Umsatz mit einem Überschuss an MeMgBr auch die peripheren NH -Funktionen deprotoniert würden. Die Bildung eines Carbamats durch Umsatz mit CO_2 an den entstehenden peripheren Amidfunktionen wäre dann wahrscheinlich begünstigt, da diese wesentlich basischere Eigenschaften als die Biimidazolateinheit aufweisen. Das Absorptions- und Emissionsverhalten sollte sich nach Carbamatbildung von dem beobachteten wesentlich unterscheiden. Da die optischen Spektren der Carbamate sich aber in beiden Fällen gleichen, kann davon ausgegangen werden, dass an der Carbamatbildung nur die beiden zentralen Biimidazol-Stickstoffatome beteiligt sind, die peripheren NH -Funktionen allerdings durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken stabilisierend wirken.

Um eine weitere Strukturinformation zu erhalten, wurde untersucht, ob sich die Bildung des Carbamats im ^{13}C -NMR-Spektrum nachweisen lässt. Dazu wurde der deprotonierte Komplex (**16**) in trockenem d^8 -THF im NMR-Röhrchen zunächst mit $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$ und anschließend mit $^{13}\text{CO}_2$ umgesetzt. Die Löslichkeit des depro-

tonierten Komplexes in THF war für saubere, separierte Signale im ^{13}C -NMR nicht ausreichend, so dass im aromatischen Bereich zunächst keine Signale beobachtet werden konnten. Daran änderte sich auch nach Zugabe von MgCl_2 nichts. Nach dem Einleiten von $^{13}\text{CO}_2$ in das NMR-Röhrchen fiel das entstandene Carbamat aus, was eine Messung zusätzlich erschwerte, da die Konzentration an Komplex in der Lösung weiter verringert wurde und außerdem die Bildung einer Suspension ein Verwaschen der Signale bewirkt. Allerdings konnte bei 167,6 ppm ein Signal detektiert werden, das vor der CO_2 -Reaktion nicht vorhanden war. Dieses Carbamatsignal ist in Abbildung 3.36 gezeigt und entspricht in seiner Lage einem bereits in unserer Arbeitsgruppe bei 165,2 ppm gemessenen Signal für solch ein Carbamat.¹³⁴ Dieses wurde mit einem vergleichbaren Rutheniumkomplex hergestellt, an dem neben zwei tbbpy-Liganden ein unsubstituiertes Bibenzimidazol koordiniert war.

Die Elementaranalyse des nach Umsetzung des vollständig protonierten Komplexes (16) mit MeMgBr und CO_2 isolierten Feststoffs ergab folgende Werte: C 37,46 %, H 5,06 %, N 4,74 % und Br 13,41 %. Da während dieser Umsetzung keine zusätzlichen N-haltigen Reagenzien verwendet wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die im Produkt enthaltenen N-Atome ausschließlich aus dem als Edukt eingesetzten Komplex (16) stammen, in dem zehn N-Atome vorhanden sind. Die molare Masse des Produkts kann somit auf $M = 2980 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ berechnet werden. Davon ausgehend, kann die Anzahl der C-, H- und Br-Atome im Produkt berechnet werden. Die Berechnung ergab eine Anzahl von 92 C-, 149 H- und 5 Br-Atomen. Im Komplex (16) sind 66 C-Atome vorhanden, 2 können durch Anlagerung von 2 Molekülen CO_2 noch dazukommen, so dass sich eine Differenz zum berechneten Wert von 24 C-Atomen ergibt, die aus 6 Molekülen THF stammen könnten. Als Kationen im Produkt kommen nur Ru^{2+} und Mg^{2+} in Frage, von denen die Menge an Ru^{2+} mit 1 vorgegeben ist. Da für die Anzahl an Br^- -Ionen im Produkt 5 berechnet wurde, müssen aus Gründen der Elektroneutralität 3 Mg^{2+} -Ionen vorhanden sein. Die verbleibende positive Ladung müsste durch ein noch vorhandenes PF_6^- -Anion ausgeglichen werden. Als Elementarzusammensetzung des Feststoffs könnte durch diese Überlegungen $\text{C}_{92}\text{H}_{122}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{Br}_5\text{Mg}_3\text{RuPF}_6$ – resultierend aus deprotoniertem Komplex (16), 2 Molekülen CO_2 , 6 Molekülen THF, 5 Br^- - und 3 Mg^{2+} -Ionen – angenommen werden. Die mit dieser Elementarzusammensetzung berechnete molare Masse ist $M_1 = 2092 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, die Differenz zu $M = 888 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Über die weitere Beschaffenheit des isolierten Produkts kann durch die Auswertung der Elementaranalyse keine Aussage getroffen werden, die Differenz müsste allerdings über rein anorganische, also

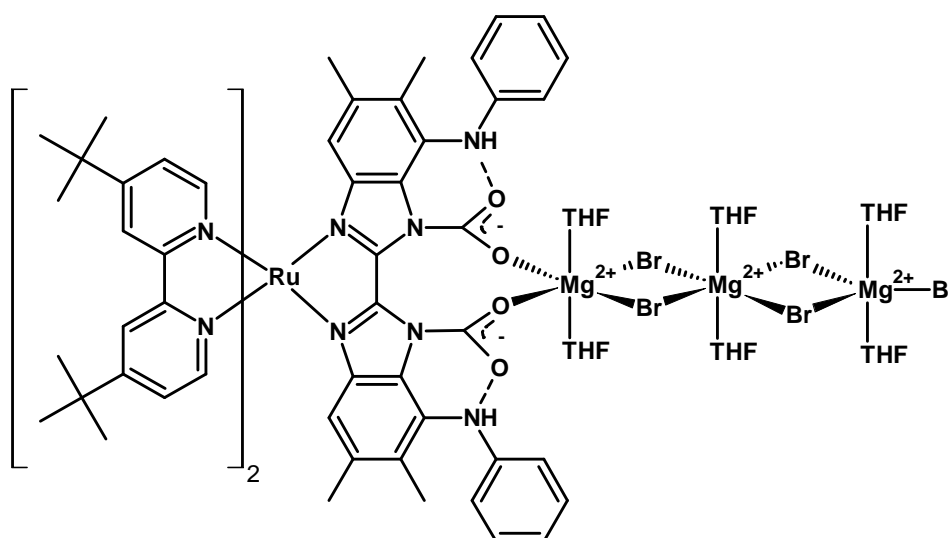


Abbildung 3.37: Vorhergesagte Struktur des Ru-Mg-Carbamates

keine C-, H-, N-, oder Br-Atome enthaltende Bestandteile ausgeglichen werden.

Eine genaue Aussage zur Struktur des Ru-Mg-Carbamato-Komplexes ist auf Grund der gemessenen Daten nicht möglich, und da die Züchtung von Einkristallen nicht gelang, muss gegenwärtig offen bleiben, wie die Koordinationsumgebung um die vorhandenen Mg^{2+} -Zentren ist. Aus den MS-Daten kann aber geschlossen werden, dass das Carbamat zwei, wahrscheinlich an der zentralen Biimidazolateinheit gebundenen CO_2 -Moleküle enthält. Die Mg^{2+} -Zentren könnten durch Br^- -Brücken miteinander verknüpft und durch THF koordinativ gesättigt sein. Eine mögliche Struktur, die mit den gefundenen Informationen in Einklang zu bringen ist, zeigt [Abbildung 3.37](#).

Die Frage, ob sich möglicherweise der starke Anstieg der Emission bei Zugabe von CO_2 zum Ru-Mg-Komplex auch dazu nutzen lässt, um CO_2 in Lösung nachzuweisen, wurde durch folgendes Experiment überprüft. In einer Küvette wurde eine $5 \cdot 10^{-5}$ M Lösung des bimetallichen Komplexes in trockenem THF mit definierten Mengen an CO_2 versetzt. Dazu wurde eine verdünnte Mischung von CO_2 in Argon hergestellt, aus der dann mit einer Spritze entsprechende Mengen Gas abgenommen und in die Küvette eingespritzt wurden. In der Küvette wurde gerührt, so dass eine gute Durchmischung der Lösung gewährleistet war. Zehn Minuten nach Gaszugabe wurden die UV-Vis- und Emissionsspektren aufgenommen, die in [Abbildung 3.38](#) gezeigt sind. Die Anregungswellenlänge für die Aufnahme der Emissionsspektren wurde dabei während des gesamten Experimentes bei 470 nm belassen, um eine Ver-

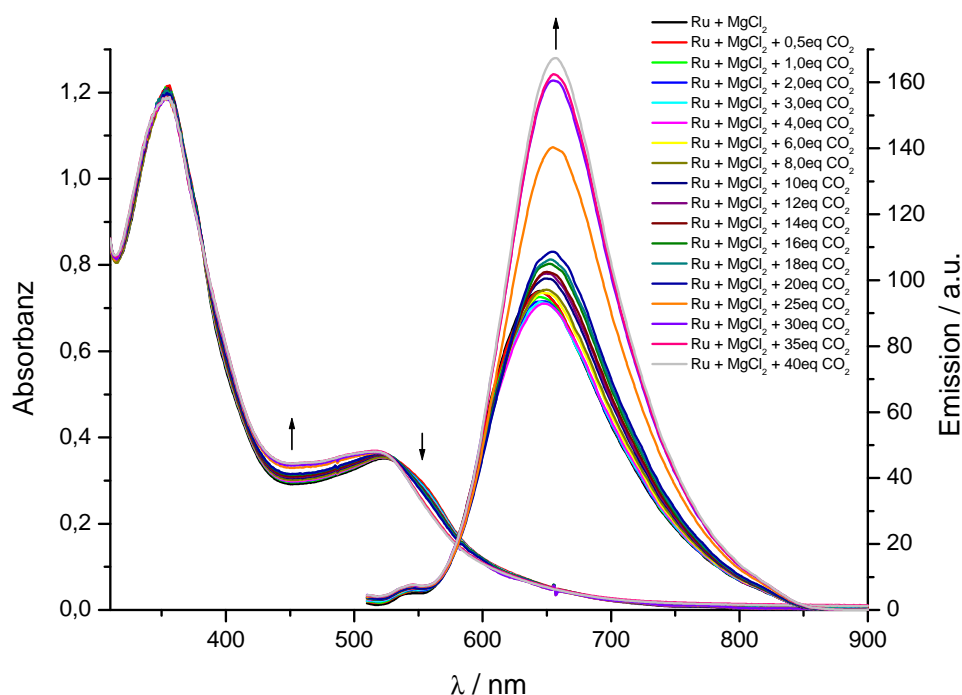


Abbildung 3.38: UV-Vis- (links) und Emissionsspektren (rechts) der CO₂-Titration in THF

gleichbarkeit der Spektren zu gewährleisten.

In den UV-Vis-Spektren ist zu erkennen, dass die langwellige Schulter bei ca. 550 nm abnimmt, während die Absorbanz bei ca. 450 nm zunimmt. Das entspricht dem Übergang vom bimetalischen Ru-Mg-Komplex zum Carbamat, wenn auch nur in sehr geringem Ausmaß. Die Emission steigt mit zunehmender CO₂-Konzentration in Lösung wie erwartet an. Trägt man die Emissionsintensität bei 660 nm gegen den Molbruch an zugegebenem CO₂ auf, erhält man die in Abbildung 3.39 dargestellte Kurve, die zeigt, dass nach Zugabe von 20 Äquivalenten CO₂ die Emission um 20 Einheiten zugenommen hat und eine weitere Zugabe einen sprunghaften Anstieg zur Folge hat. Unter den gewählten Bedingungen ist ein Unterschied von 20 Emissionseinheiten (ca. 20 % der Gesamtintensität) als signifikant anzusehen, so dass bei einer Stoffmenge von $1,5 \cdot 10^{-7}$ mol Ru-Mg-Komplex $3 \cdot 10^{-6}$ mol CO₂ nachgewiesen werden können.

Allerdings waren die Versuchsbedingungen nicht für einen Nachweis von CO₂ optimiert, da über den genauen Gehalt der Lösung an CO₂ keine Aussage getroffen werden konnte – nur der Gehalt an CO₂ im Gasraum über der Lösung war bekannt. Deshalb können aus den erhaltenen Kurven auch keine Aussagen über Stabilitätskonstanten der gebildeten Spezies getroffen werden.

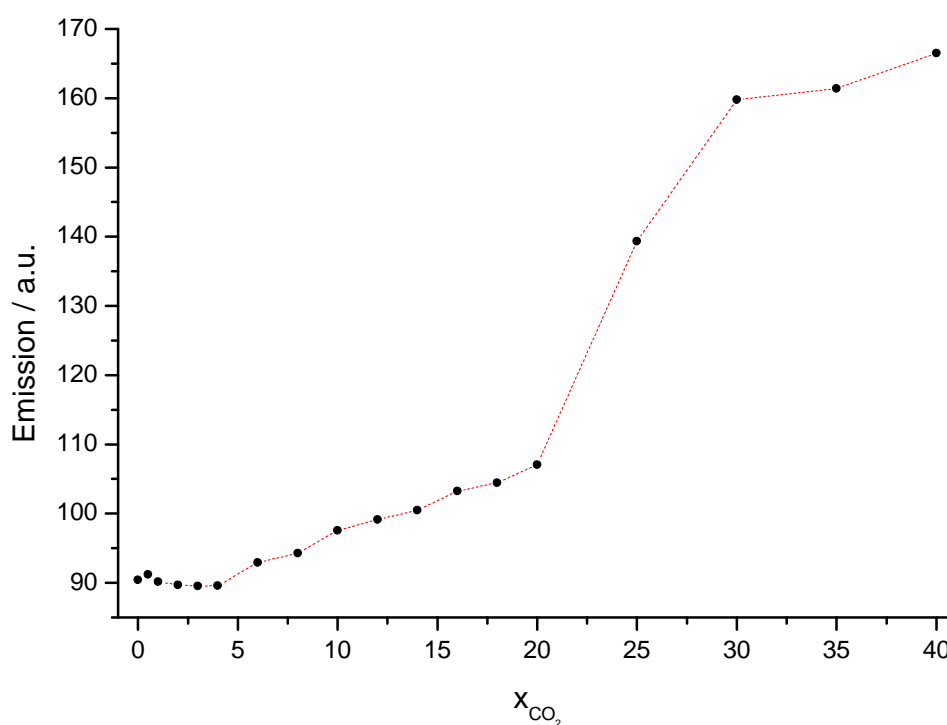


Abbildung 3.39: Abhängigkeit der Emissionsintensität bei 660 nm von der Menge an zugegebenem CO_2

3.4.6.3 Umsetzungen von (16) mit Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} und CO_2

Um die Reaktivität des phenylaminosubstituierten Bibenzimidazolkomplexes (16) gegenüber anderen Metall(II)-ionen und CO_2 zu prüfen, wurde der, wie oben beschrieben, zweifach deprotonierte Komplex mit trockenem $\text{MnCl}_2(\text{THF})_2$, $\text{MnI}_2(\text{THF})_2$, ZnCl_2 bzw. $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ umgesetzt und die Reaktionen per UV-Vis- und Emissionsspektroskopie verfolgt. Die UV-Vis-Spektren sind in Abbildung 3.40, die Emissionsspektren in Abbildung 3.41 gezeigt.

Das längstwellige Absorptionsmaximum wird durch Komplexierung mit den verschiedenen Metallsalzen, wie erwartet, bathochrom verschoben. Je nach gewähltem M^{2+} -Ion fällt die Veränderung mehr oder weniger stark aus, die äußere Form der Spektren ähnelt aber denen des zweifach deprotonierten Komplexes (16). Nach Komplexierung von ZnCl_2 liegt das längstwellige Absorptionsmaximum bei 518 nm, nach Komplexierung von MnI_2 bei 516 nm, nach Komplexierung von MnCl_2 bei 512 nm und nach Komplexierung von PdCl_2 bei 499 nm.

Die Unterschiede im Emissionsverhalten nach Umsatz des zweifach deprotonierten Komplexes (16) mit den verschiedenen Metall(II)-salzen fallen noch größer aus. Die Zugabe von ZnCl_2 oder MnCl_2 führt zu einem starken Anstieg der Emissions-

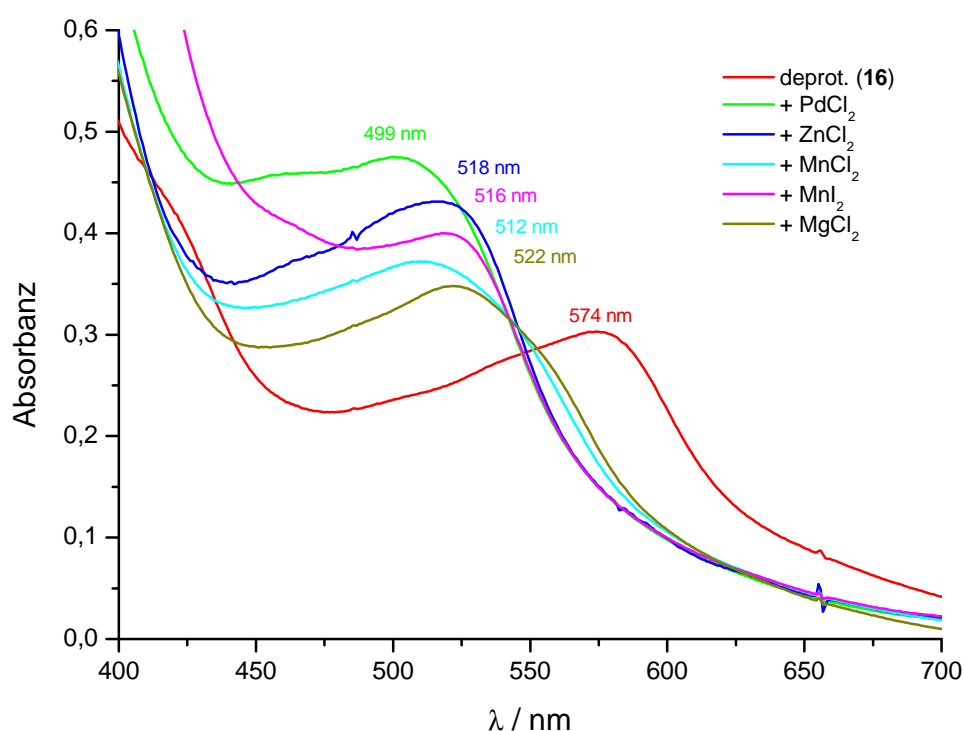


Abbildung 3.40: UV-Vis-Spektren der Umsetzungen von deprotoniertem Komplex (16) mit verschiedenen Metall(II)-salzen

intensität und einer Verschiebung des Emissionsmaximums auf 659 nm (ZnCl_2) bzw. 638 nm (MnCl_2). Die Zugabe von MnI_2 allerdings führt zu einer Verringerung der Emissionsintensität auf etwa die Hälfte des Anfangswertes und einer bathochromen Verschiebung nach 717 nm, während der Umsatz mit PdCl_2 fast zu einer Auslöschung der Emission führt. Die Intensität wird um den Faktor 20(!) verringert – ebenfalls bei einer bathochromen Verschiebung des Maximums nach 712 nm.

Der große Unterschied im Emissionsverhalten nach Komplexierung mit MnI_2 bzw. PdCl_2 , im Vergleich zu MgCl_2 , MnCl_2 und ZnCl_2 , ist wahrscheinlich in der unterschiedlichen Lage der entstehenden Molekülorbitale begründet – verursacht durch die verschiedene Natur der koordinierten Zweitmetallfragmente. Im Falle der Mn(II)-Spezies könnte dies auf die verschiedenen Anionen Chlorid bzw. Iodid, ähnlich wie bei den Ru-Mg-Komplexen aus Abschnitt 3.4.6.2 mit Chlorid oder Bromid als Gegenion, zurückgeführt werden. Auch hier könnten wieder die Redoxpotenziale, die LEWIS-Basizität oder das Spin-Bahn-Kopplungsverhalten der Anionen eine Erklärung liefern, für eine fundierte Begründung wären aber systematische Untersuchungen dieses Sachverhalts in Verbindung mit theoretischen Berechnungen nötig. Die extreme Verringerung der Emissionsintensität nach Komplexierung mit Pd^{2+}

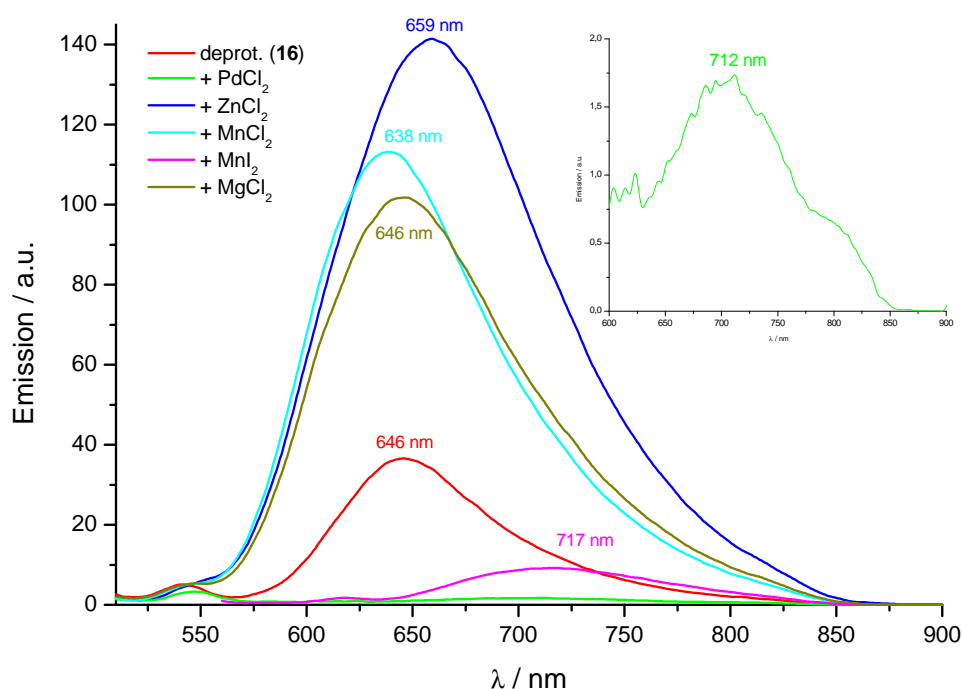


Abbildung 3.41: Emissionsspektren der Umsetzungen von deprotoniertem Komplex (**16**) mit verschiedenen Metall(II)-salzen. Oben rechts ist wegen der geringen Emissionsintensität das Spektrum nach Umsatz mit $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ vergrößert dargestellt.

kann darauf zurückgeführt werden, dass Pd ein Element der 4d-Reihe ist, und damit die Lage seiner Atomorbitale stark von denen der 3d-Metalle abweichen. Auch die größere Spin-Bahn-Kopplung im 4d-Element dürfte eine Rolle spielen.

Die Umsetzung der bimetallichen Ru-M-Komplexe – mit $\text{M} = \text{Mn}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$ und $\text{Pd}(\text{II})$ – mit trockenem CO_2 führte zu keiner signifikanten Veränderung der spektralen Eigenschaften, so dass eine mögliche Carbamatbildung nicht angezeigt wird. Interessant ist allerdings, dass durch nachträgliche Zugabe von MgCl_2 zu der CO_2 -gesättigten Lösung der bimetallichen Ru-Mn- und des Ru-Zn-Komplexes wieder ein starker Anstieg der Emission um den Faktor 5-8 beobachtet wird, und die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima wieder denen des bimetallichen Ru-Mg-Carbamats entspricht. In diesem System ist also die Carbamatbildung nur mit Mg^{2+} möglich, selbst wenn vorher ein anderer bimetallicher Komplex mit einem, in der Natur zur Carbamatstabilisierung befähigten, Metall vorliegt.

Im Falle des Ru-Pd-Komplexes können keine so eindeutigen Aussagen getroffen werden, da sich nach Umsetzung des Ru-Pd-Systems in der CO_2 -gesättigten Lösung mit MgCl_2 das UV-Vis-Spektrum nur marginal veränderte. Die Emissionsintensität stieg schwach an – von 1,5 auf 2,5 a.u. – mit einer hypsochromen Verschiebung des

Maximums nach 675 nm. Einerseits ist das Pd(II) so fest in der zweiten Koordinationssphäre gebunden, dass eine Reaktion mit CO₂ auch in Anwesenheit von MgCl₂ nur in sehr geringem Maße abläuft, andererseits könnte ein Mg-stabilisiertes Carbamat gebildet werden, von dem die Emission durch die Gegenwart von Pd(II)-ionen gequencht wird. Eine endgültige Aussage ist allerdings aufgrund der vorliegenden Daten nicht möglich.

3.4.6.4 Versuche der CO₂-Übertragung

Um zu testen, ob das gebildete Carbamat fähig ist, CO₂ auf CH-acide Substrate zu übertragen, wurde die in Abbildung 3.42 gezeigte Reaktionssequenz in THF als Lösungsmittel gewählt. Diese führte im Falle von polymetallierten 4-*tert*-Butylcalix[4]aren-Komplexen des Natriums und Kaliums, in denen CO₂ aktiviert wurde, zu einer Carboxylierung von 2-Fluorpropiophenon.¹³⁵ Die Übertragung von CO₂ auf 2-Fluorpropiophenon ist besonders leicht zu verfolgen, da von der Reaktionsmischung nach Filtration ohne weitere Aufarbeitung eine Veränderung des ¹⁹F-NMR-Spektrums nach Carboxylierung beobachtet werden kann.

Zuerst wurde der vollständig protonierte Komplex (16) in trockenem THF mit vier Äquivalenten MeMgBr umgesetzt und durch Reaktion mit CO₂ das Carbamat

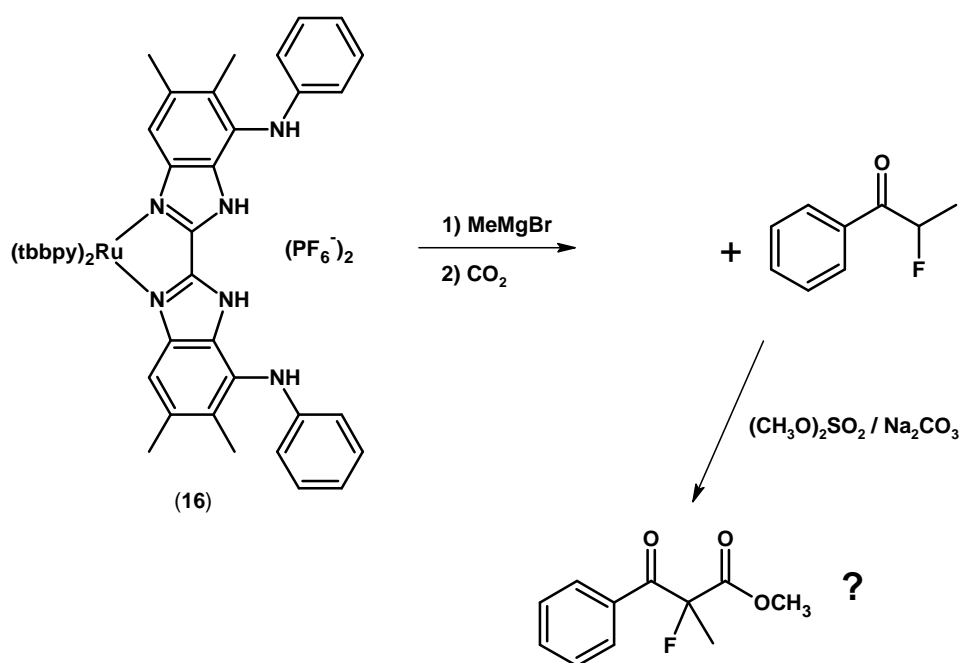


Abbildung 3.42: Geplante CO₂-Übertragung auf ein CH-acides Substrat

generiert. Anschließend erfolgte die Zugabe von 2-Fluorpropiofenon. Nach 12-stündigem Rühren wurde die Reaktionsmischung mit Dimethylsulfat und Natriumcarbonat versetzt, um das eventuell gebildete Carboxylierungsprodukt in den Methylester zu überführen, der beständig ist. Nach weiteren 12 h Rühren und nach Filtration wurden die ^{19}F -NMR-Spektren des Reaktionsgemisches angefertigt. Allerdings konnten in diesen nur die Signale für PF_6^- und nicht umgesetztes 2-Fluorpropiofenon beobachtet werden. Die Umsetzungen wurden teilweise zusätzlich mit dem oben beschriebenen LED-Stab bestrahlt, um einen »Lichteinfluss« auf die Übertragung zu untersuchen, oder sogar eine Aktivierung für die Reaktion zu erreichen. Dabei erfolgte aber ebenfalls kein Umsatz. Ein Nachweis der Übertragung von CO_2 auf CH-acide, organische Substrate ist auf dem so durchgeführten, beispielhaften Weg also nicht möglich, da die Stabilität des gebildeten Carbamats wahrscheinlich zu hoch ist.

3.4.6.5 Resümee

Andere Arbeiten, die auf dem Gebiet der CO_2 -Fixierung durch Ruthenium-Bibenzimidazolkomplexe in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt wurden, zeigten ebenfalls, dass eine Aufnahme von CO_2 durch bimetallische Systeme durch Veränderung der UV-Vis- und Emissionsspektren angezeigt werden kann. Dabei wurden verschiedene Bibenzimidazolliganden – das unsubstituierte Bibenzimidazol,¹³⁴ das in 4- und 4'-Stellung mit zwei Nitro- oder Aminogruppen substituierte Bibenzimidazol⁷⁰ oder der in Abschnitt 2.2 beschriebene Ruthenium-Makrocyclus⁴³ – verwendet. In keinem der untersuchten Systeme war das carboxylierte Produkt so stabil, dass im ESI-Massenspektrum Carbamatspezies direkt nachgewiesen werden konnten, in einem Fall gelang der massenspektrometrische Nachweis des Methylesters eines monocarboxylierten Bibenzimidazolkomplexes.¹³⁴

Durch die Einführung von zusätzlichen Wasserstoffbrückenbildnern in die Peripherie des Bibenzimidazols war es möglich, in der zweiten Koordinationssphäre des Bibenzimidazol-Rutheniumkomplexes (**16**) durch Fixierung von CO_2 ein stabilisiertes Carbamat herzustellen. Die Stabilisierung erfolgt in diesem sowohl durch Wasserstoffbrücken zu den peripheren Diarylaminofunktionen als auch durch Koordination von Mg^{2+} . Die Reaktion kann leicht durch die Aufnahme von UV-Vis- und Emissionsspektren verfolgt werden, wobei durch die starke Erhöhung der Emissionsintensität durch Carbamatbildung der bimetallische Ru-Mg-Komplex auch als CO_2 -Sensor fungieren kann.

Eine Carbamatbildung mit den bimetalischen Ru-Mn-, Ru-Zn- und Ru-Pd-Komplexen konnte nicht nachgewiesen werden, so dass ein System vorliegt, welches selektiv nur in Anwesenheit von Mg^{2+} und CO_2 zur Ausbildung eines Carbamats befähigt ist.

Eine CO_2 -Übertragung vom Ru-Mg-Carbamat auf CH-acide Substrate gelang nicht, was durch die hohe Stabilität des gebildeten Carbamats erklärt werden kann.

3.4.7 Energietransfer von (16) auf einen Polypyridin-Osmiumkomplex

Der phenylaminosubstituierte Ruthenium-Bibenzimidazolkomplex (16) besitzt in seiner vollständig protonierten Form vier NH-Funktionen, die als Wasserstoffbrückendonoren fungieren können (Abbildung 3.14). Das wurde z. B. in der Festkörperstruktur von (16) nachgewiesen, in der ein Phthalat als Wasserstoffbrückenakzeptor fungierte (Abbildung 3.25). Auch die Stabilität des in Abschnitt 3.4.6.2 beschriebenen Carbamats lässt sich durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken erklären.

Diese Wasserstoffbrücken-Donorfunktion von (16) sollte auch prinzipiell in fol-

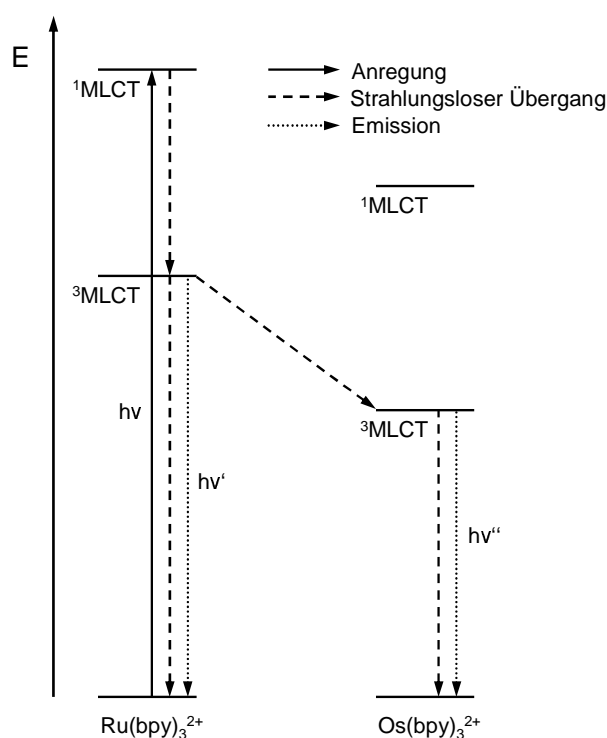


Abbildung 3.43: Schematisches Energiediagramm zur Energieübertragung zwischen Ru- und Os-Polypyridineinheiten⁴⁸

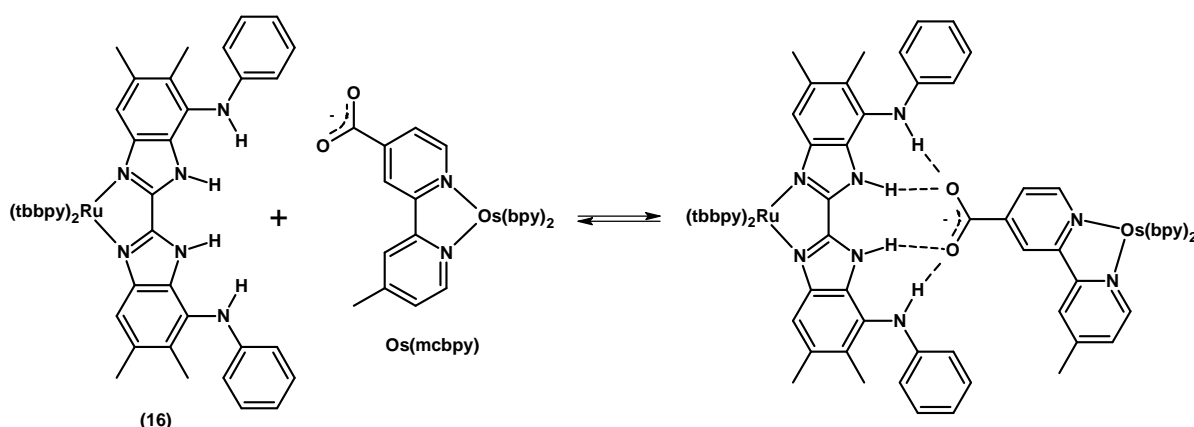


Abbildung 3.44: Mögliche Reaktion von (16) und Os(mcbpy), die unter Wasserstoffbrückenbildung zum supramolekularen Ru-Os-System führt. Die Gegenionen sind nicht dargestellt und über die Natur des Wasserstoffbrückensystems in Lösung kann nichts ausgesagt werden.

gendem Konzept genutzt werden können: Wenn ein geeigneter Wasserstoffbrücken-Akzeptor mit (16) zur Reaktion gebracht wird, der außerdem ein energetisch günstig liegendes Akzeptor-Orbital hat, dann sollte es möglich sein, dass sich ein supramolekulares System ausbildet, in dem nach Lichtanregung ein Elektron vom Ru(II)-Zentrum auf das Elektronenakzeptorzentrum übertragen wird. Alternativ sollte es möglich sein, dass ein auf diese Weise aufgebautes System nach Lichtanregung des Ru(II)-Zentrums unter Energieübertragung reagiert.

Im Folgenden wird ein System vorgestellt, das unter Energieübertragung reagiert:

Polypyridin-Osmium(II)-Komplexe mit funktionellen Gruppen, die Wasserstoffbrücken ermöglichen, stellen eine geeignete Substanzklasse für eine Energieübertragung vom Ruthenium zum Osmium dar.^{2,47,48,136} Die Emission sowohl des Polypyridin-Ruthenium(II)- als auch des -Osmium(II)-Fragments erfolgt aus dem ³MLCT-Zustand, der nach Anregung des energetisch höher liegenden ¹MLCT-Zustands durch »inter system crossing« (ISC) populiert wird. Der ³MLCT-Zustand der Polypyridin-Osmium(II)-Komplexe liegt energetisch niedriger als der der Rutheniumverbindungen, so dass nach Anregung des Rutheniumzentrums und ISC Energie auf den niedriger liegenden ³MLCT-Zustand des Osmiums möglich ist, wie in Abbildung 3.43 schematisch gezeigt ist.

Als geeigneter Wasserstoffbrückenakzeptor wurde ein Bis(2,2'-bipyridin)(4-carboxy-4'-methyl-2,2'-bipyridin)-osmium(II)-Komplex, Os(mcbpy), verwendet. Die mögliche Reaktion mit (16) ist in Abbildung 3.44 gezeigt. Zum Nachweis solcher aggregierter Spezies in Lösung wurde eine Lumineszenztitration in trockenem CH₂Cl₂

durchgeföhrt, das aprotisch ist und daher keine starken Wasserstoffbrücken zu einer der eingesetzten Spezies ausbilden sollte. Da die Emissionsmaxima der Einzelbestandteile (Ru-Komplex, Os-Komplex) weit genug auseinander liegen – bei Anregung mit einer Wellenlänge von 550 nm emittiert **(16)** bei 642 nm, Os(mcbpy) bei 717 nm – ist eine ungestörte Messung der Emission des Rutheniumkomplexes möglich. Die Konzentration des Osmium-Akzeptorkomplexes Os(mcbpy) wurde bei $c_{\text{Os}} = 1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ gehalten, und der Os-Komplex wurde vorgelegt. Der Anteil an Ruthenium-Donorkomplex **(16)** wurde schrittweise erst bis zum Verhältnis Os(mcbpy):(16) 1:1 und dann weiter bis 3:1 erhöht. Die Aggregation und Energieübertragung sollte sich in einer Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsintensität des Rutheniumkomplexes zeigen. So lange freie Wasserstoffbrückenakzeptoren in der Lösung vorhanden sind, ist eine Aggregation und somit auch eine Energieübertragung möglich, was dazu führen sollte, dass der Anstieg der Emissionsintensität des Ru-Komplexes geringer ist als in Abwesenheit des Os-Komplexes. Erst wenn ein Überschuss an Ru-Komplex vorhanden ist, sollte eine weitere Steigerung der Konzentration den für den reinen Ru-Komplex »normalen« Anstieg der Emissionsintensität zur Folge haben, da die Emission des Rutheniumkomplexes nicht mehr durch Energieübertragung zum Os(mcbpy) gequencht werden kann. Die Ergebnisse der Titration sind in Abbildung 3.45 gezeigt.

Aus der graphischen Darstellung ist ersichtlich, dass sich die Emissionsspektren nicht additiv verhalten, d. h., dass die gemessenen Emissionsspektren bei verschiedenen Ru-Os-Verhältnissen nicht der Addition der Spektren der Einzelkomponenten entspricht. Trägt man die Emissionsintensität bei 642 nm, also im Maximum der Emission von **(16)**, gegen den Molbruch von **(16)** auf, kann man eine Abhängigkeit der Emissionsintensität vom Verhältnis **(16)**:Os(mcbpy) erkennen (Abbildung 3.46). Die Abhängigkeit ist deutlich in zwei Bereiche geteilt: Bis zum Ru-Os-Verhältnis von 1:1 steigt die Emissionsintensität nur schwach; bei weiterer Zugabe von Rutheniumkomplex steigt sie, wie oben diskutiert, stärker an. Das bedeutet, dass nach der Bildung eines 1:1-Aggregates keine weitere Aggregation mit überschüssigem Ru-Komplex mehr stattfindet, also auch keine Energieübertragung vom angeregten Zustand des überschüssigen Ru-Komplex auf das Os.

Die Stabilität der Wasserstoffbrücken und die Effektivität der Energieübertragung können wie folgt berechnet werden: Zuerst formuliert man die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht aus Abbildung 3.44, wobei $[A]$ die Konzentration von **(16)**, $[B]$ die Konzentration von Os(mcbpy) und $[C]$ die Konzentration an Donor-

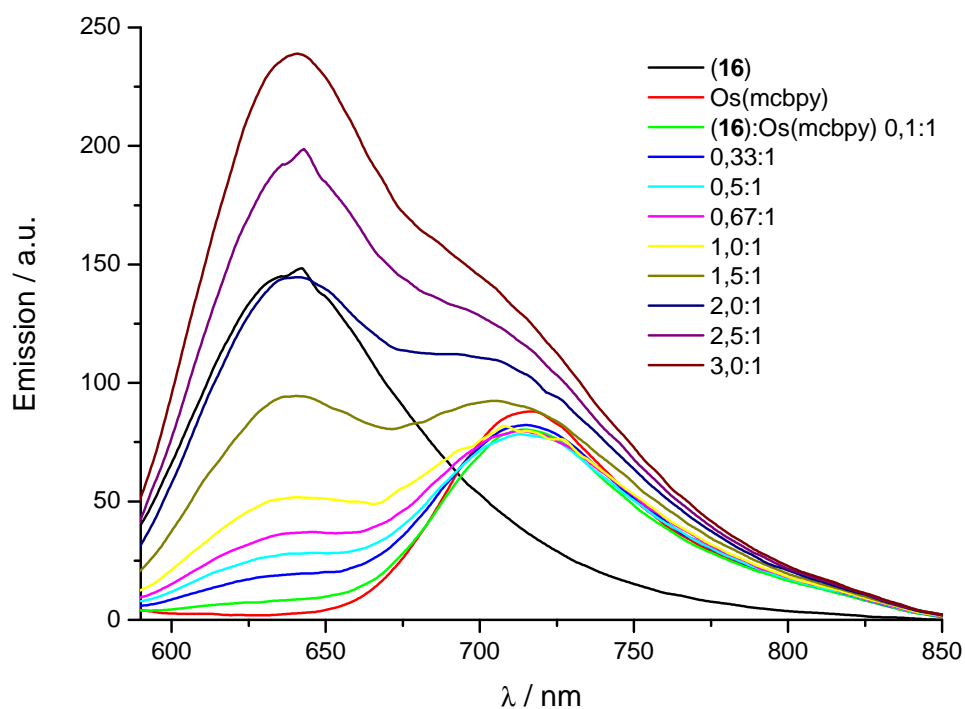


Abbildung 3.45: Emissionsspektren der Lumineszenztitration von (16) und Os(mcbpy)

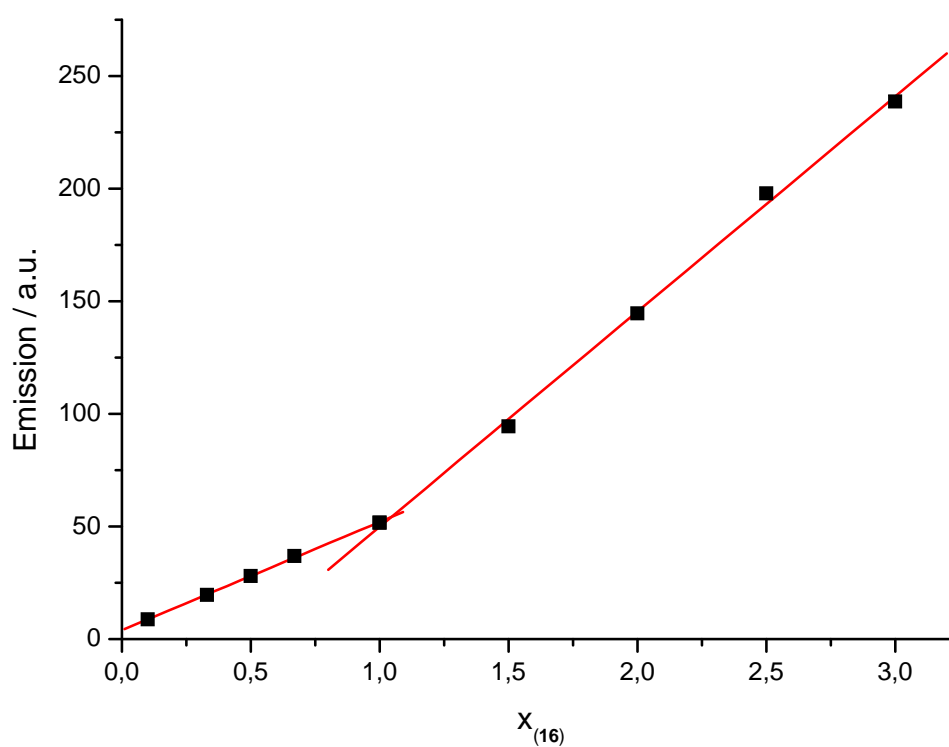


Abbildung 3.46: Abhängigkeit der Emission bei 642 nm vom Verhältnis (16) zu Os(mcbpy). Os-Komplex vorgelegt, sukzessive Zugabe von (16)

Akzeptor-Komplex ist.

$$K = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} \quad (3.3)$$

Die Startkonzentrationen vor der Bildung des Gleichgewichts werden mit $[A_0]$ und $[B_0]$ bezeichnet. Also gilt auch, dass

$$[A] = [A_0] - [C], \quad [B] = [B_0] - [C] \quad (3.4)$$

ist. Substitution von $[C]$ in (3.4) führt zu einem neuen Ausdruck für $[B]$.

$$[B] = [B_0] - [A_0] + [A] \quad (3.5)$$

Nunmehr können für alle Unbekannten messbare Größen eingesetzt werden. $[A_0]$ und $[B_0]$ sind durch ihre Einwaage bekannt und $[A]$ kann näherungsweise aus dem Verhältnis der Emissionsintensität der gequenchten (I_q) und der ungequenchten (I_{nq}) Emission des Donors im Emissionsmaximum $\lambda_{\max} = 642 \text{ nm}$ bestimmt werden:

$$[A] = \frac{[A_0] \cdot I_q}{I_{nq}} \quad (3.6)$$

Aus anderen Experimenten geht hervor, dass die Emission eines Ruthenium-Donorkomplexes allerdings durch die Anwesenheit anderer emittierender Spezies, auch wenn sie keine Energieübertragung ermöglichen, verändert wird, so dass ein Korrekturfaktor x für I_{nq} eingeführt werden muss.

$$[A] = \frac{[A_0] \cdot I_q}{I_{nq} \cdot x} \quad (3.7)$$

Die Gleichgewichtskonstante K kann daher wie folgt berechnet werden:

$$K = \frac{[A_0] - [A]}{[A] \cdot ([B_0] - [A_0] + [A])} \quad (3.8)$$

Wenn man nun die Werte aus den Messungen einsetzt und x so lang variiert, bis eine maximale Anzahl positiver Gleichgewichtskonstanten resultiert, die möglichst wenig streuen, ergeben sich mit $x = 1,8$ die Werte aus Tabelle 3.4.7. Aus diesen kann eine mittlere Gleichgewichtskonstante $\log K = 6,3 \pm 0,3$ berechnet werden, die der entspricht, die an einem vergleichbaren Ru-Os-System gefunden wurde.¹³⁶

Die so erhaltenen Konstanten K sind allerdings komplexere Größen, da sie nicht

Verhältnis Ru:Os	log K
0,1	6,51
0,33	6,26
0,5	6,19
0,67	6,17
1,0	6,33
1,5	6,78
2,0	6,00

Tabelle 3.1: Nach (3.8) berechnete Gleichgewichtskonstanten

nur die Gleichgewichtslage der Wasserstoffbrückenbildung enthalten. Auch die Effizienz der Energieübertragung zwischen Donor und Akzeptor geht in die Konstante ein. Erst wenn diese 100 % betragen würde, könnte K das in Abbildung 3.44 wiedergegebene Gleichgewicht exakt beschreiben.

Da beide Beiträge aber mit den durchgeführten Experimenten nicht unterschieden werden können, ist K also nicht die Gleichgewichtskonstante der Bildung der supramolekularen Spezies. Deren Wert ist tendenziell höher anzunehmen, weil die Effizienz der Energieübertragung möglicherweise kleiner als 100 % ist. Trotzdem ist der Wert für K insofern aussagekräftig, weil er zeigt, dass das gebildete supramolekulare System (16) ··· Os(mbpy) ziemlich stabil ist.

Es konnte also gezeigt werden, dass auch (16) durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu einem geeignet gewählten Akzeptor Energie nach Anregung von (16) übertragen kann.

4 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue funktionalisierte Ruthenium-Bibenzimidazolkomplexe herzustellen, die eine zweite, möglichst geschützte Koordinationssphäre als Reaktionsraum enthalten. Die hergestellten Komplexe sollten im Hinblick auf folgende Eigenschaften eingehender untersucht werden: a) die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken, b) die Komplexierung von »Zweitmetallen«, c) ihre Reaktivität gegenüber CO₂ und d) die Möglichkeit, Veränderungen in der zweiten Koordinationssphäre über das Rutheniumfragment anzuzeigen oder die Reaktivität durch Bestrahlung zu beeinflussen. Folgende Ergebnisse wurden im Einzelnen erzielt:

1. Ausgehend vom 4,4'-Diamino-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol konnten durch Diazotierung und anschließende Halogenierung die beiden halogensubstituierten Bibenzimidazole 4,4'-Dibrom-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**1**) und 4,4'-Diiod-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**2**) hergestellt und charakterisiert werden. Das Dibrombibenzimidazol (**1**) konnte röntgenstrukturanalytisch untersucht werden, wobei die Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbildung zu erkennen ist.

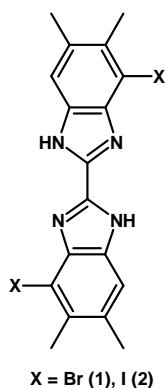


Abbildung 4.1: Halogenierte Bibenzimidazole (**1**) und (**2**)

Übergangsmetallkatalysierte C-C-Knüpfungsreaktionen über die Halogen-

funktionen gelangen auf Grund der geringen Löslichkeit der Bibenzimidazole nicht. Eine selektive Komplexierung mit einem Rutheniumfragment war ebenfalls nicht möglich.

- Um die Löslichkeit des Dibrombibenzimidazols (**1**) zu erhöhen, wurde die SEM-Schutzgruppe in das Molekül eingeführt, die sich allerdings nicht als hinreichend stabil erwies. Das SEM-geschützte Produkt (**3**) konnte röntgenstrukturanalytisch untersucht werden.

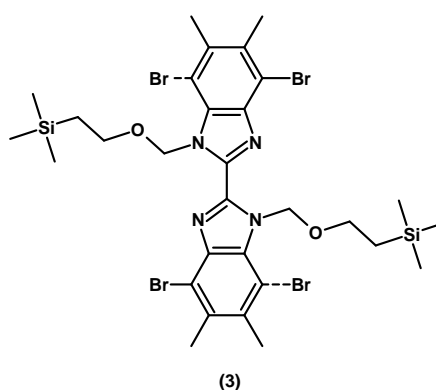


Abbildung 4.2: SEM-geschütztes Dibrombibenzimidazol (**3**)

- Die Rutheniumkomplexe der halogenierten Bibenzimidazole konnten durch »Chemie am Komplex«, ausgehend vom entsprechenden Diaminobenzimidazol-Rutheniumkomplex durch Diazotierung und anschließende Halogenierung hergestellt und charakterisiert werden.

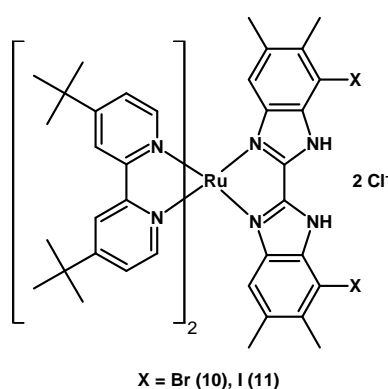


Abbildung 4.3: Rutheniumkomplexe (**10**) und (**11**) der halogenierten Bibenzimidazole

Der Dibrombibenzimidazolkomplex (**10**) wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht, wodurch bewiesen werden konnte, dass die Halogensubstituenten s-

cis-ständig zueinander stehen. Der Komplex ist zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken in der zweiten Koordinationssphäre in der Lage.

- Es wurde nachgewiesen, dass die Rutheniumkomplexe der halogenierten Bibenzimidazole prinzipiell in der SONOGASHIRA-Reaktion als Substrate eingesetzt werden können. Die durch »Chemie am Komplex« hergestellten ethinylierten Komplexe wurden massenspektrometrisch nachgewiesen, konnten allerdings nicht in reiner Form isoliert werden.

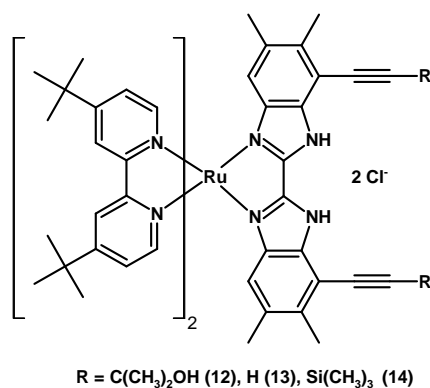


Abbildung 4.4: Ethynylsubstituierte Rutheniumkomplexe (12), (13) und (14)

- Durch »Chemie am Komplex« konnten über die Reaktion des Dinitrobibenzimidazol-Rutheniumkomplexes mit aromatischen GRIGNARD-Reagenzien die arylaminosubstituierten Bibenzimidazolkomplexe (15) und (16) hergestellt und durch ¹H-, ¹³C-NMR und MS charakterisiert werden.

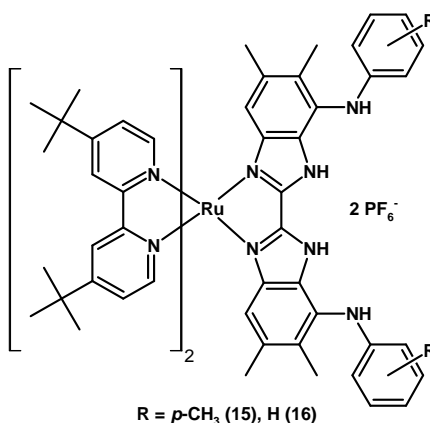


Abbildung 4.5: Arylaminosubstituierte Rutheniumkomplexe (15) und (16)

Der phenylaminosubstituierte Bibenzimidazolkomplex (16) wurde mit Phthalsäure cokristallisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die Molekül-

struktur zeigt die ausgeprägte Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im entstandenen »Reaktionshalbraum«.

6. Ausgehend von (16) wurden die beiden bimetallicen Komplexe (17) (Ru-Pd) und (18) (Ru-Ni) hergestellt, durch $^1\text{H-NMR}$ (Ru-Pd) und ESI-MS charakterisiert und auf ihre katalytische Reaktivität hin untersucht.

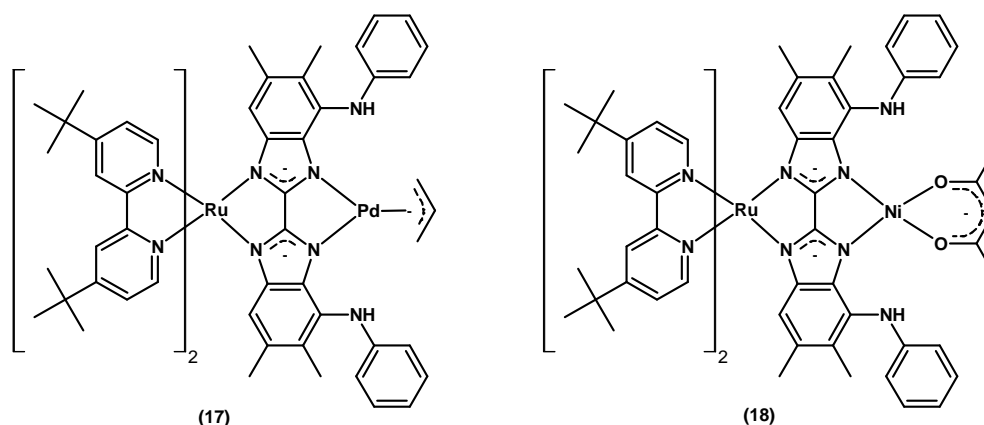


Abbildung 4.6: Die bimetallicen Komplexe (17) (Ru-Pd) und (18) (Ru-Ni)

7. Der Ru-Pd-Komplex erwies sich in der thermisch induzierten HECK-Reaktion (TON = 4200), der Ru-Ni-Komplex in der CUMADA-CORRIU-Kreuzkupplung (TON = 400) als aktiver Katalysator. Eine Beeinflussung der Reaktivität durch Bestrahlung während der Reaktion konnte nicht nachgewiesen werden.

Die im Vergleich zum deprotonierten Komplex (16) veränderten UV-Vis- und Emissionsspektren zeigen, dass das Ru-Fragment empfindlich genug auf die Koordination eines Zweitmetalls reagiert, um die Veränderung anzuzeigen.

8. Der deprotonierte Komplex (16) wurde mit MgCl_2 , MnCl_2 , MnI_2 , ZnCl_2 und PdCl_2 versetzt. Anschließend wurde die Reaktivität des Systems gegenüber CO_2 untersucht. Die UV-Vis- und Emissionsspektren nach Umsatz mit CO_2 belegen, dass ausschließlich das Ru-Mg-System CO_2 fixiert. Sowohl der vollständig protonierte als auch der zweifach deprotonierte Komplex (16) zeigen keine Reaktivität gegenüber CO_2 . Um festzustellen, wie hoch die Empfindlichkeit der Reaktion mit CO_2 ist, wurden orientierende Versuche durchgeführt. Sie zeigen, dass noch $3 \cdot 10^{-6}$ mol CO_2 nachgewiesen werden können.
9. Durch Umsetzung von vollständig protoniertem (16) mit MeMgBr und CO_2 konnte ein Produkt erhalten werden, das mittels IR- und $^{13}\text{C-NMR}$ -

Spektroskopie, EI- und ESI-MS und Elementaranalyse charakterisiert wurde. Die erhaltenen Daten legen die Existenz eines über Koordination von Mg^{2+} und intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisierten Carbamats nahe.

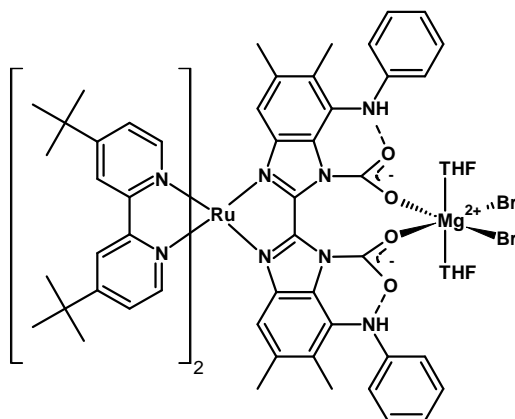


Abbildung 4.7: Strukturfragment des stabilisierten Ru-Mg-Carbamats (aus den Ergebnissen der Massenspektrometrie)

Eine Übertragung von CO_2 auf ein aktiviertes organisches Substrat gelang allerdings auf Grund der hohen Stabilität des Carbamats nicht.

10. Durch Lumineszenztitration von vollständig protoniertem Komplex (16) mit Bis(2,2'-bipyridin)(4-carboxy-4'-methyl-2,2'-bipyridin)-osmium(II) ($\text{Os}(\text{mcbpy})$) konnte eine Energieübertragung von (16) hin zu $\text{Os}(\text{mcbpy})$ nachgewiesen werden. Die Wechselwirkung zwischen den Komplexen erfolgt wahrscheinlich über Wasserstoffbrücken.

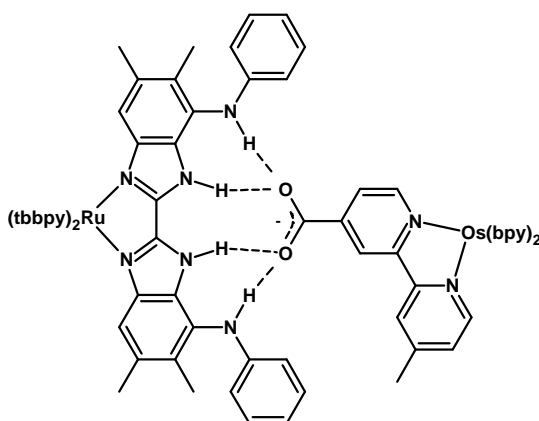


Abbildung 4.8: Mögliche Wasserstoffbrücken zwischen (16) und $\text{Os}(\text{mcbpy})$

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechnik

Einige der untersuchten Substanzen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Deren Präparation und Analyse wurde, soweit erforderlich, mittels Schlenk- und Kanülentechnik unter Argon als Schutzgas durchgeführt.¹³⁷ Die als Lösungsmittel verwendeten Kohlenwasserstoffe, sowie Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über festem Natriumhydroxid gelagert und anschließend ketylgetrocknet. Halogenierte Kohlenwasserstoffe wurden mit Calciumhydrid getrocknet und destilliert, die anderen Lösungsmittel wurden über Molsieb A4 getrocknet und ebenfalls frisch destilliert.

5.2 Verwendete Reagenzien

Die meisten der verwendeten Ausgangsstoffe und Lösungsmittel wurden über die Chemikalienhandelsfirmen Aldrich, Fluka, Merck, Strem und Acros bezogen und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

Eisen(II)-chlorid- $\frac{3}{2}$ THF,¹³⁷ Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-dichloro-ruthenium(II) (**4**),⁵ Bis(2,2'-bipyridin)(4-carboxy-4'-methyl-2,2'-bipyridin)-osmium(II)-hexafluorophosphat,¹³⁶ 5,5',6,6'-Tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**5**), 4,4'-Dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**6**),⁷¹ 4,4'-Diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**7**) und 4,4'-Di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin⁷⁰ wurden nach Methoden aus der Literatur synthetisiert.

Das verwendete CO₂ wurde von Linde Gas bezogen und entsprach der Reinheit SFE hochrein (99,9996 %).

5.3 Analysenmethoden

Die NMR-Spektren wurden an Geräten der Firma BRUKER AC200 (^1H -MMR: 200 MHz, ^{13}C -NMR: 50 MHz) und AC400 (^1H -MMR: 400 MHz, ^{13}C -MMR: 100 MHz) bei Raumtemperatur vermessen. Als Standard diente die chemische Verschiebung des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels.

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

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem PERKIN-ELMER-System 2000 FT-IR. Alle Proben wurden als Nujol-Verreibung gemessen.

Die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden unter Verwendung eines Nonius-Kappa CCD-Diffraktometers mit einer Mo- K_α -Quelle mit $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ bei -90°C durchgeführt. Die Daten wurden mit Lorenz- und Polarisationskorrektur korrigiert,¹³⁸ eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS)¹³⁹ und die erhaltenen vorläufigen Strukturmodelle im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F_0^2 verfeinert (Least-Square-Verfahren) (SHELXL-97).¹⁴⁰

Zur Bestimmung der Elementarzusammensetzungen wurde das Gerät LECO CHNS-932 verwendet.

Die Aufnahmen der UV-Vis-Spektren erfolgte an einem SPECORD S600, als Referenz diente das entsprechende Lösungsmittel der Probe. Die Emissionsspektren wurden mit dem Gerät LS50B der Firma PERKIN-ELMER aufgenommen, die Spaltbreite betrug, wenn nicht anders angegeben, 15 nm, die Scanrate 300 nm/min.

5.4 Synthesen

5.4.1 4,4'-Dibrom-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**1**)

1,000 g (3,14 mmol) Diaminobenzimidazol (**7**) werden in 30 ml halbkonzentrierter Bromwasserstoffsäure suspendiert und mit Eis auf 0°C gekühlt. 0,464 g (6,73 mmol) Natriumnitrit werden in 3 ml Wasser gelöst und ebenfalls auf 0°C gekühlt. Dann wird die Nitritlösung langsam in die Suspension des Diaminobenzimidazols getropft, so dass keine nitrosen Gase entstehen. Dabei entsteht eine gelbe Suspension, in die eine Lösung von 1,237 g (8,62 mmol) Kupfer(I)-bromid in 10 ml konzentrierter Bromwasserstoffsäure gegeben wird. Die entstandene Mischung wird auf dem sie-

denden Wasserbad erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Die abgekühlte Suspension wird filtriert und der entstandene Feststoff 3 × mit Wasser, 3 × mit 3/4-konzentrierter Ammoniaklösung und nochmals 3 × mit Wasser gewaschen. Abschließend wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,269 g (2,89 mmol) C₁₈H₁₆N₄Br₂, 92 % der Theorie

¹H-NMR (d⁶-DMSO, 200 MHz): 13,50 ppm (2 H, s, NH); 7,36 ppm (2 H, s, bibzim-ArH); CH₃-Gruppen von DMSO überlagert

MS (DEI): $\frac{m}{z} = 448(100)$ [M]⁺; $\frac{m}{z} = 367(60)$ [M-Br]⁺;

5.4.2 4,4'-Diiod-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (2)

500 mg (1,56 mmol) Diaminobenzimidazol (7) werden in 25 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit Eis auf 0 °C gekühlt. 237 mg (3,43 mmol) Natriumnitrit werden in 5 ml eisgekühlter konzentrierter Schwefelsäure langsam gelöst, so dass keine nitrosen Gase entstehen. Diese kalte Lösung wird nun langsam zu der Lösung des Diaminobenzimidazols getropft und anschließend noch 30 min bei 0 °C gerührt. Dann wird noch ca. 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die so hergestellte Diazoniumsalzlösung wird nun in eine Lösung von 7,769 g (46,8 mmol) Kaliumiodid in Eiswasser unter Zugabe von Eis eingetropft. Die entstandene Mischung wird auf dem Wasserbad erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Gegen Ende der Reaktion entsteht elementares Iod, das als violetter Dampf im Kolben zu beobachten ist. Die Mischung wird nach dem Abkühlen mit ca. 500 ml 10%-iger Natronlauge basisch gemacht. Der entstandene Feststoff wird filtriert, intensiv mit Wasser (Entfernung Natriumsulfat und Reste von Kaliumiodid), Ethanol (Entfernung von elementarem Iod) und Diethylether gewaschen und der braune Feststoff am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 400 mg (0,738 mmol) C₁₈H₁₆N₄I₂, 47 % der Theorie

¹H-NMR (d⁶-DMSO, 400 MHz): 13,39 ppm (2 H, s, NH); 7,39 ppm (2 H, s, bibzim-ArH); 2,51 ppm (6 H, s, CH₃); 2,44 ppm (6 H, s, CH₃)

MS (DEI): $\frac{m}{z} = 542(91)$ [M]⁺; $\frac{m}{z} = 415(48)$ [M-I]⁺; $\frac{m}{z} = 288(24)$ [M-2I]⁺; $\frac{m}{z} = 271(37)$ [M]²⁺; $\frac{m}{z} = 144(100)$ [M-2I]²⁺

5.4.3 Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-dinitro-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-dichlorid (8)⁷⁰

Ein 250-ml-Zweihalskolben mit 1,034 g (1,46 mmol) (tbbpy)₂RuCl₂ und 0,750 g (1,97 mmol) Dinitrobibenzimidazol (6) wird sekuriert und mit ca. 150 ml trockenem und aminfreiem DMF versetzt. Diese Mischung wird unter Argon ca. 15 h am Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen über Nacht in die Tiefkühltruhe gestellt. Die Aufarbeitung erfolgt nicht mehr unter inerten Bedingungen. Anschließend wird von nicht umgesetztem Liganden filtriert, die rote Lösung zur Trockne eingengt und der Feststoff am Vakuum getrocknet. Dieser wird nun in einer Mischung aus ca. 150 ml Ethanol und 20 ml konzentrierter Salzsäure aufgeköcht. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag filtriert, gründlich mit Ethanol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,137 g (1,04 mmol) C₅₄H₆₄N₁₀O₄RuCl₂, 72 % der Theorie

¹H-NMR (d⁶-DMSO, 200 MHz): 8,86 ppm (2 H, d, ⁴J = 1,6 Hz, tbbpy-H3'); 8,75 ppm (2 H, d, ⁴J = 1,6 Hz, tbbpy-H3); 7,82 ppm (2 H, d, ³J = 6,0 Hz, tbbpy-H6'); 7,75 ppm (2 H, d, ³J = 6,2 Hz, tbbpy-H6); 7,65 ppm (2 H, dd, ³J = 6,0 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, tbbpy-H5'); 7,47 ppm (2 H, dd, ³J = 6,0 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, tbbpy-H5); 5,49 ppm (2 H, s, tmbibzim-ArH); 2,35 + 2,06 ppm (2 × 6 H, 2 × s, tmbibzim-CH₃); 1,45 + 1,33 ppm (2 × 18 H, 2 × s, *tert.*-Butyl)

Die Isolierung des zweifach deprotonierten Komplexes kann wie folgt durchgeführt werden: Der wie oben erhaltene Komplex wird in Ethanol aufgenommen, mit 10%iger Natronlauge versetzt und etwa 10 Minuten gerührt. Dann wird mit Chloroform extrahiert, mit 10%iger Natronlauge gewaschen, eingengt, mit Pentan ausgefällt, filtriert und am Vakuum getrocknet.

5.4.4 Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-diamino-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (9)⁷⁰

1,000 g (0,919 mmol) Dinitrobibenzimidazol-Rutheniumkomplex (8) werden in einer Mischung aus 90 ml Ethanol, 75 ml Wasser und 60 ml konzentrierter Salzsäure suspendiert. In diese Suspension werden in Portionen 2,108 g (9,34 mmol) Zinn(II)-chlorid-dihydrat gegeben und die Mischung am Rückfluss etwa 4 Stunden erhitzt.

Aus der roten Lösung wird anschließend das Ethanol am Rotationsverdampfer entfernt und die wässrige Suspension mit etwa 3×30 ml Chloroform extrahiert bis der Extrakt farblos ist. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 1×100 ml Salzsäure (1:4), 3×100 ml Ammoniak (1:4), 3×100 ml Salzsäure (1:4) und Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Die Lösung wird nun über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockne eingengt. Zur Entfernung von Resten Chloroform und Schliff fett wird der Feststoff in möglichst wenig Methylenchlorid (ca. 2 Pasteur-Pipetten voll) gelöst und mit viel Pentan (ca. 200 ml) ausgefällt. Der bräunliche Feststoff wird filtriert, mit Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 650 mg (0,655 mmol) $C_{54}H_{67}N_{10}RuCl$, 71 % der Theorie

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): 1,35 + 1,47 ppm (36 H, s, *tert.*-Butyl- CH_3); 1,97 + 2,05 ppm (12 H, s, tmbibzim- CH_3); 4,74 ppm (2 H, s, tmbibzim-ArH); 7,23 ppm (2 H, dd, $^3J = 6,0$ Hz, $^4J = 1,9$ Hz, tbbpy-H5); 7,39 ppm (2 H, dd, $^3J = 6,1$ Hz, $^4J = 1,9$ Hz, tbbpy-H5'); 7,82 ppm (2 H, d, $^3J = 6,1$ Hz, tbbpy-H6); 7,84 ppm (2 H, d, $^3J = 6,1$ Hz, tbbpy-H6'); 8,19 ppm (2 H, d, $^4J = 1,7$ Hz, tbbpy-H3); 8,27 ppm (2 H, d, $^4J = 1,7$ Hz, tbbpy-H3')

MS (ESI in MeOH): $\frac{m}{z} = 957(100)$ + Isotopenmuster von $C_{54}H_{67}N_{10}Ru [M-Cl]^+$

Alternativ kann die Reduktion auch mit Eisen(II)-chlorid- $\frac{3}{2}$ THF und Natriumborhydrid in THF durchgeführt werden. Dazu werden 200 mg (0,184 mmol) Dinitrobibenzimidazol-Rutheniumkomplex (**8**), 346 mg (1,47 mmol) Eisen(II)-chlorid und 27,8 mg (0,736 mmol) Natriumborhydrid vorgelegt, es wird sekuriert, in 20 ml trockenem THF suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (18 h). Die entstandene dunkelrote Suspension wird in 100 ml Salzsäure (1:4) hydrolysiert, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Das Produkt wird mit Chloroform extrahiert, $3 \times$ mit Ammoniak (1:4), $3 \times$ mit Salzsäure (1:4) und Wasser bis zur Neutralität gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockne eingengt. Zur Entfernung von Chloroform kann noch in wenig Methylenchlorid aufgenommen und mit viel Pentan ausgefällt werden (s. o.). Der Niederschlag wird filtriert und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 130 mg (0,131 mmol) $C_{54}H_{67}N_{10}RuCl$, 71 % der Theorie

Um das Hexafluorophosphat zu erhalten, wird in wenig Ethanol gelöst, mit wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung von Kaliumhexafluorophosphat gefällt. Dann wird filtriert, der Feststoff von der Fritte mit Chloroform gelöst, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockne eingengt. ($C_{54}H_{68}N_{10}RuP_2F_{12}$)

5.4.5 Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-dibrom-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-chlorid (10)

900 mg (0,875 mmol) Diaminobenzimidazol-Rutheniumkomplex (9) werden in 30 ml halbkonzentrierter Bromwasserstoffsäure suspendiert und mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt. NaNO₂ (125 mg, 1,81 mmol) wird in 3 ml Wasser gelöst und mit Eis gekühlt. Kupfer(I)-bromid (335 mg, 2,33 mmol) wird in 12 ml halbkonzentrierter Bromwasserstoffsäure gelöst und mit Eis gekühlt. Nun wird die NaNO₂-Lösung so langsam in die Suspension des Rutheniumkomplexes eingetropfelt, dass keine nitrosen Gase entstehen. Direkt nach Beendigung der Zugabe wird die CuBr-Lösung auf ein Mal zugegeben, wobei eine grüne Suspension entsteht, welche ca. 3 h auf dem siedenden Wasserbad erhitzt wird, bis keine Gasentwicklung (N₂) mehr zu beobachten ist. Dann wird mit Wasser versetzt, wobei ein braunorangefarbener Niederschlag entsteht, der mit Chloroform extrahiert, 3 × mit 50 ml Salzsäure (1:4) und bis zur Neutralität mit Wasser (oder besser 1 M NaCl-Lösung) gewaschen wird. Anschließend wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, eingeengt, mit Pentan ausgefällt, filtriert, mit Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 883 mg (0,788 mmol) C₅₄H₆₃N₈Br₂RuCl, 90 % der Theorie

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): 1,39 ppm + 1,51 ppm (2 × 18 H, 2 s, tbbpy-*tert.*-Butyl); 2,07 ppm + 2,33 ppm (2 × 6 H, 2 s, tmbibzim-CH₃); 5,30 ppm (2 H, s, tmbibzim-H6); 7,24 ppm (2 H, dd, ³J = 6,1 Hz, ⁴J = 1,7 Hz, tbbpy-H5); 7,48 ppm (2 H, dd, ³J = 6,1 Hz, ⁴J = 1,9 Hz, tbbpy-H5'); 7,83 ppm (2 H, d, ³J = 6,0 Hz, tbbpy-H6); 7,91 ppm (2 H, d, ³J = 6,0 Hz, tbbpy-H6'); 8,35 ppm (2 H, s, tbbpy-H3); 8,43 ppm (2 H, s, tbbpy-H3'); 15,26 ppm (2 H, breit, NH)

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CD₂Cl₂): 19,2 ppm + 22,2 ppm (tmbibzim-CH₃); 30,5 ppm + 30,7 ppm (tbbpy-CH₃); 35,7 ppm + 35,9 ppm (tbbpy quart. *tert.*-Butyl); 114,2 ppm (tmbibzim-C6); 120,5 ppm (tbbpy-C3); 120,7 ppm (tbbpy-C3'); 124,2 ppm (tbbpy-C5'); 125,0 ppm (tbbpy-C5); 151,8 ppm (tbbpy-C6); 152,4 ppm (tbbpy-C6'); weitere C: 93,2; 133,6; 141,7; 157,6; 159,5; 161,0; 161,9 ppm

MS (ESI in MeOH): $\frac{m}{z} = 1086(100) +$ Isotopenmuster von C₅₄H₆₃N₈RuBr₂ [M-CI]⁺

Auch hier kann nach Bedarf das Hexafluorophosphat des Komplexes (siehe 5.4.4) oder der deprotonierte Komplex (siehe 5.4.3) hergestellt werden.

5.4.6 Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-diiod-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-chlorid (11)

300 mg (0,302 mmol) Diaminobibenzimidazol-Rutheniumkomplex (9) werden in ca. 10 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Eis gekühlt. Dann werden 5 ml konzentrierte Schwefelsäure mit Eis gekühlt und darin unter Kühlung langsam 50 mg (0,72 mmol) NaNO₂ gelöst, so dass keine nitrosen Gase entstehen. Anschließend wird diese Lösung unter Kühlung langsam in die Lösung des Rutheniumkomplexes getropft und 30 min unter Eiskühlung gerührt. Dann wird weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Diazoniumsalzlösung wird nun langsam unter Zugabe von Eis in eine eisgekühlte Lösung von Kaliumiodid 1,504 g (9,06 mmol) in Wasser getropft und anschließend auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist (N₂). Dann wird die wässrige Mischung abgekühlt und mit Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden 3 × mit Ammoniak (1:4), 3 × Salzsäure (1:4) und Wasser oder 1 M NaCl-Lösung bis zur Neutralität gewaschen. Dann wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, zur Trockne eingengt, in wenig Methylenchlorid aufgenommen, mit Pentan ausgefällt, filtriert und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 250 mg (0,212 mmol) C₅₄H₆₃N₈I₂RuCl, 70 % der Theorie

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): 1,51 ppm + 1,39 ppm (2 × 18 H, 2 s, *tert.*-Butyl); 2,09 ppm + 2,43 ppm (2 × 6 H, 2 s, tmbibzim-CH₃); 5,29 ppm (2 H, s, tmbibzim-ArH); 7,26 ppm (2 H, dd, ³J = 6 Hz, ⁴J = 2 Hz, tbbpy-H5); 7,50 ppm (2 H, dd, ³J = 6 Hz, ⁴J = 2 Hz, tbbpy-H5'); 7,82 ppm (2 H, d, ³J = 6 Hz, tbbpy-H6); 7,91 ppm (2 H, d, ³J = 6 Hz, tbbpy-H6'); 8,34 ppm (2 H, s, tbbpy-H3); 8,40 ppm (2 H, s, tbbpy-H3');

MS (ESI in MeOH): $\frac{m}{z} = 1179(100) +$ Isotopenmuster von C₅₄H₆₃N₈RuI₂ [M-Cl]⁺

Auch hier kann nach Bedarf das Hexafluorophosphat des Komplexes hergestellt werden (siehe 5.4.4).

5.4.7 Kupplung von (10) mit 2-Methylbut-3-in-2-ol zu (12)

150 mg (0,130 mmol) Dibrombibenzimidazol-Rutheniumkomplex (10) werden in 10 ml trockenem Dioxan vorgelegt. Dazu werden 0,1 ml (1,0 mmol) 2-Methylbut-3-in-2-ol und 0,2 ml (1,34 mmol) DBU gegeben und es wird 2 h mit Argon entgast. Dann werden im Ar-Gegenstrom 30,0 mg (0,026 mmol) Pd(PPh₃)₄ und 9,9 mg (0,052 mmol)

Kupfer(I)-iodid zugegeben und die Mischung 12 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in 25 ml Salzsäure (1:4) hydrolysiert, mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden 3 × mit 25 ml Salzsäure (1:4) und Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Dann wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockne eingengt.

Das entstandene Produkt war nicht einheitlich und konnte durch Kristallisation oder Säulenchromatographie nicht weiter gereinigt werden.

MS (ESI in MeOH): $\frac{m}{z} = 1091(100)$ + Isotopenmuster von $C_{64}H_{77}N_8O_2Ru$ und weitere, nicht zuzuordnende Signale

5.4.8 Entschützen von (12) zu (13)

Das Substanzgemisch aus Abschnitt 5.4.7, hauptsächlich bestehend aus dem zweifach butinolsubstituierten Bibenzimidazolkomplex (12), wird in 60 ml trockenem Toluol suspendiert. Zu der Mischung wird eine Spatelspitze Natriumhydrid gegeben und unter Argon 2 h am Wasserabscheider erhitzt. Dann wird zur Trockne eingengt, in wenig Methylenchlorid aufgenommen, mit Pentan ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Das entstandene Produkt war nicht einheitlich und konnte durch Kristallisation oder Säulenchromatographie nicht weiter gereinigt werden.

MS (ESI in MeOH): $\frac{m}{z} = 975(100)$ + Isotopenmuster von $C_{58}H_{65}N_8Ru$ und weitere, nicht zuzuordnende Signale

5.4.9 Kupplung von (11) mit Trimethylsilylacetylen zu (14)

108 mg (0,089 mmol) Diiodbibenzimidazol-Rutheniumkomplex (11) werden in 10 ml trockenem THF suspendiert, dazu werden 0,2 ml (1,4 mmol) DBU gegeben, und die Mischung wird mit Argon entgast. Dann werden im Ar-Gegenstrom 6,2 mg (8,9 μ mol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 1,7 mg (8,9 μ mol) Kupfer(I)-iodid und 0,1 ml (0,7 mmol) Trimethylsilylacetylen zugegeben, und es wird 9 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wird in 25 ml Salzsäure (1:4) hydrolysiert, mit Chloroform extrahiert, die organischen Phasen 3 × mit 25 ml Salzsäure (1:4) und Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Anschließend wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, eingengt und mit Pentan ausgefällt.

Das entstandene Produkt war nicht einheitlich und konnte durch Kristallisation oder Säulenchromatographie nicht weiter gereinigt werden.

MS (ESI in MeOH): $\frac{m}{z} = 1119(100)$ + Isotopenmuster von $C_{64}H_{81}N_8Si_2Ru$ und weitere, nicht zuzuordnende Signale

5.4.10 Entschützen von (14) zu (13)

Das Substanzgemisch aus Abschnitt 5.4.9, hauptsächlich bestehend aus dem zweifach trimethylsilylsubstituierten Bibenzimidazol-Rutheniumkomplex (14), wird in 5 ml THF suspendiert und auf 0 °C gekühlt. 77 mg (0,244 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid werden in 5 ml THF gelöst und langsam in die Suspension des Rutheniumkomplexes getropft. Anschließend wird 1 h unter Eiskühlung 1 h bei Raumtemperatur gerührt, in 100 ml Salzsäure (1:4) hydrolysiert, mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Salzsäure (1:4) und Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Anschließend wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockne eingengt.

Das entstandene Produkt war nicht einheitlich und konnte durch Kristallisation oder Säulenchromatographie nicht weiter gereinigt werden.

MS (ESI in MeOH): $\frac{m}{z} = 975(100)$ + Isotopenmuster von $C_{58}H_{65}N_8Ru$ und weitere, nicht zuzuordnende Signale

5.4.11 Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-di(*p*-tolylamino)-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-chlorid (15)

Ein Gefäß mit 200 mg (0,197 mmol) deprotoniertem Dinitrobibenzimidazol-Rutheniumkomplex (8) wird sekuriert und dann werden 10 ml trockenes THF zugegeben. In diese Mischung werden langsam bei Raumtemperatur 0,98 ml (0,98 mmol) 1,0 M Lösung von Phenylmagnesiumbromid in THF über eine Spritze getropft und anschließend 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entsteht eine dunkelrote Lösung. Anschließend werden im Argon-Gegenstrom 231 mg (0,985 mmol) Eisen(II)-chlorid- $\frac{3}{2}$ THF und 18,6 mg (0,493 mmol) Natriumborhydrid zugegeben und über Nacht gerührt (ca. 16 Stunden). Dann wird in 100 ml Salzsäure (1:4) hydrolysiert und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 1 × 50 ml Salzsäure (1:4), 3 × 50 ml 10%iger Natronlauge, 3 × 50 ml Salzsäure (1:4) und 1 M Natriumchlorid-Lösung bis zur Neutralität gewaschen. Dann wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockne eingengt. Der

entstandene dunkelrote Feststoff wird in wenig Methylenchlorid aufgenommen, mit Pentan ausgefällt, filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 173 mg (0,147 mmol) $C_{68}H_{77}N_{10}RuCl$, 75 % der Theorie

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 200 MHz): 8,41 ppm (2 H, s, tbbpy-H3'); 8,32 ppm (2 H, s, tbbpy-H3); 7,89 ppm (2 H, d, $^3J = 6,0$ Hz, tbbpy-H6'); 7,80 ppm (2 H, d, $^3J = 6,0$ Hz, tbbpy-H6); 7,47 ppm (2 H, d, $^3J = 6,0$ Hz, tbbpy-H5'); 7,27 ppm (2 H, d, $^3J = 6,0$ Hz, tbbpy-H5); 6,80 ppm (4 H, d, $^3J = 8,0$ Hz, Tol-H3); 6,51 ppm (4 H, d, $^3J = 8,4$ Hz, Tol-H2); 5,23 ppm (2 H, s, tmbibzim-ArH); 2,21 ppm (6 H, s, *p*-tol- CH_3); 2,09 ppm (6 H, s, tmbibzim- CH_3); 2,05 ppm (6 H, s, tmbibzim- CH_3); 1,51+1,39 ppm (36 H, $2 \times$ s, *tert*-Butyl- CH_3)

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 50 MHz): 152,3 ppm (tbbpy-C6+C6'); 129,9 ppm (Tol-C3); 125,2 ppm (tbbpy-C5); 124,2 ppm (tbbpy-C5'); 120,5 ppm (tbbpy-C3'); 120,3 ppm (tbbpy-C3); 115,7 ppm (Tol-C4); 115,1 ppm (Tol-C2); 111,4 ppm (tmbibzim-C6); 30,7 + 30,5 ppm (*tert*-Butyl- CH_3); 21,6 + 15,1 ppm (tmbibzim- CH_3); 20,5 ppm (Tol- CH_3); quartäre C: 35,8 + 35,6 ppm (*tert*-Butyl); 161,7; 160,9; 159,6; 157,5; 155,5; 143,6; 141,8; 134,1; 129,6; 128,4; 126,1 ppm

MS (ESI in Methanol): $\frac{m}{z} = 1137(100) +$ Isotopenmuster von $C_{68}H_{79}N_{10}Ru [M-Cl]^+$

Auch hier kann nach Bedarf das Hexafluorophosphat des Komplexes hergestellt werden (siehe 5.4.4).

5.4.12 Bis(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-di(phenylamino)-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (16)

Ein Reaktionsgefäß mit 345 mg (0,339 mmol) deprotoniertem Dinitrobibenzimidazol-Rutheniumkomplex (8) wird sekuriert und 40 ml trockenes THF werden zugegeben. In diese Mischung werden langsam bei Raumtemperatur 2,0 ml (2,0 mmol) 1,0 M Lösung von Phenylmagnesiumbromid in THF über eine Spritze getropft und anschließend 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entsteht eine dunkelrote Lösung. Anschließend werden im Argon-Gegenstrom 350 mg (1,49 mmol) Eisen(II)-chlorid- $\frac{3}{2}$ THF und 28 mg (0,74 mmol) Natriumborhydrid zugegeben und über Nacht gerührt (ca. 10 Stunden). Dann wird in 100 ml Salzsäure (1:4) hydrolysiert und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 3×100 ml Salzsäure (1:4), 3×100 ml 10%iger Natronlauge, 3×100 ml Salzsäure (1:4) und 1 M

Natriumchlorid-Lösung bis zur Neutralität gewaschen. Dann wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockne eingengt. Der entstandene dunkelrote Feststoff wird in Ethanol aufgenommen, mit wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung von Kaliumhexafluorophosphat ausgefällt. Der Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen, mit Chloroform von der Fritte gelöst, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, eingengt und mit Pentan ausgefällt. Dann wird nochmals filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 343 mg (0,245 mmol) $C_{66}H_{76}N_{10}RuP_2F_{12}$, 72 % der Theorie

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): 8,31 ppm (2 H, s, tbbpy-H3'); 8,22 ppm (2 H, s, tbbpy-H3); 7,89 ppm (2 H, d, $^3J = 5,6$ Hz, tbbpy-H6'); 7,84 ppm (2 H, d, $^3J = 5,2$ Hz, tbbpy-H6); 7,42 ppm (2 H, d, $^3J = 5$ Hz, tbbpy-H5'); 7,24 ppm (2 H, s, tbbpy-H5); 7,05 ppm (4 H, m, Ph-H3); 6,67 ppm (2 H, m, Ph-H4); 6,62 ppm (4 H, m, Ph-H2); 5,16 ppm (2 H, s, tmbibzim-ArH); 2,04 ppm (12 H, s, tmbibzim- CH_3); 1,50+1,36 ppm (36 H, 2 \times s, *tert.*-Butyl- CH_3)

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): 152,2 ppm (tbbpy-C6+C6'); 128,9 ppm (Ph-C3); 125,1 ppm (tbbpy-C5); 123,9 ppm (tbbpy-C5'); 120,3 ppm (tbbpy-C3'); 120,0 ppm (tbbpy-C3); 118,7 ppm (Ph-C4); 115,4 ppm (Ph-C2); 110,6 ppm (tmbibzim-C6); 30,7 + 30,5 ppm (*tert.*-Butyl- CH_3); 21,6 + 15,5 ppm (tmbibzim- CH_3); quartäre C: 35,8 + 35,6 ppm (*tert.*-Butyl); 161,3; 160,3; 159,7; 157,5; 149,1; 146,4; 142,5; 135,3; 133,0; 129,2; 126,4 ppm

MS (ESI in Methanol): $\frac{m}{z} = 1109(100) +$ Isotopenmuster von $C_{66}H_{75}N_{10}Ru [M-H-2PF_6]^+$

UV-Vis/Emission (in Acetonitril/Wasser 1:1) siehe Tabelle 5.1.

pH-Wert	Absorption λ_{max}	ϵ in l/mol-cm	Emission λ_{em}	λ_{ex}
2	470 nm	15 600	648 nm	460 nm
8	503 nm	11 700	677 nm	460 nm
12	536 nm	10 700	–	–

Tabelle 5.1: UV-Vis-Daten von (16) in Acetonitril/Wasser 1:1

$pK_{S1} \approx 5,7$; $pK_{S2} \approx 10,6$

Die pK_S -Werte werden wie folgt bestimmt:

12 mg (0,0105 mmol) des Komplexes (16) werden in einem Gemisch aus ca. 50 ml Acetonitril und 50 ml BRITTON-ROBINSON-Puffer (0,4 M Eisessig, 0,4 M H_3BO_3 , 0,4 M H_3PO_4) gelöst: $c_{Komplex} \approx 1,05 \cdot 10^{-4}$ M. Der pH-Wert wird mit einer pH-Elektrode

gemessen und mit einer konzentrierten Natronlauge tropfenweise variiert. Dabei werden in einem pH-Intervall von ca. 2 bis 12 mit einer Schrittweite von etwa 0,3 die Absorptionsspektren aufgenommen. Die Kurven, die sich durch Auftragen der Absorbanz bei bestimmten Wellenlängen ergeben, werden sigmoidal angenähert und aus den Wendepunkten die pK_S -Werte bestimmt.

Röntgenfähige Einkristalle konnten durch Cokristallisation des zweifach deprotonierten Komplexes mit Phthalsäure aus Toluol erhalten werden.

Kristallographische Daten: Summenformel: $C_{95}H_{100}N_{10}O_8Ru$; Zellkonstanten: $a = 16,4954(9) \text{ \AA}$, $b = 17,0364(12) \text{ \AA}$, $c = 18,2581(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 82,401(4)^\circ$, $\beta = 63,376(2)^\circ$, $\gamma = 86,064(3)^\circ$, $V = 4546,3(5) \text{ \AA}^3$, $T = -153 \text{ }^\circ\text{C}$; berechnete Dichte: $D_{\text{calcd}} = 1,177 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$; $Z = 2$; $M_r = 1610,92 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$; Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P-1 No.2; Kristallfarbe: rotbraun; Absorptionskoeffizient: $\mu = 1,3 \text{ cm}^{-1}$; gemessener Bereich: $1,73 < \Theta < 20,41^\circ$; gemessene Reflexe: 38296; unabhängige Reflexe: 21887; beobachtete Reflexe $F_0^2 < 2\sigma(F_0^2)$: 18796; verf./fixe Parameter: 961/0; GOOF: 1,047; $R_{1\text{obs}} = 0,0733$; $wR_{2\text{obs}} = 0,2126$; Vollständigkeit: $\Theta_{\text{max}} = 89,4 \%$; $R_{1\text{all}} = 0,0843$; $wR_{2\text{all}} = 0,2243$; Restelektronendichte (min./max.): $1,703/-1,282 \text{ e\AA}^3$

5.4.13 Umsetzung des Diphenylamino-bibenzimidazol-Komplexes (16) mit Mg^{2+} und CO_2

Ein ausgeheiztes Schlenkgefäß mit 102 mg (0,0728 mmol) Diphenylaminobibenzimidazol-Komplex (16) wird sekuriert und der Komplex in 20 ml trockenem THF gelöst. Nun werden über eine Spritze 0,31 ml 1,4 M (0,22 mmol) Methylmagnesiumbromid-Lösung in THF/Toluol zugegeben und kurz gerührt. Die anfangs rote Lösung vertieft ihre Farbe nach violett. Dann wird mit trockenem CO_2 umgesetzt und die resultierende orangefarbene Lösung stehen gelassen. Nach einigen Tagen wird der entstandene orangefarbene Niederschlag unter CO_2 -Atmosphäre filtriert und im Vakuum getrocknet.

Für die UV-Vis-Messungen wird nach Zugabe von GRIGNARD-Reagenz und nach Umsetzung mit CO_2 eine Probe genommen und unter inerten Bedingungen bzw. CO_2 -Atmosphäre in einer Küvette auf eine Konzentration von $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ verdünnt und vermessen.

Da die genaue Zusammensetzung des entstandenen Produkts nicht bekannt ist, kann keine Ausbeute angegeben werden.

IR: keine Carbamat-Bande isoliert zu beobachten

UV-Vis/Emission: Starker Anstieg der Emission. Genauere Erläuterungen siehe Abschnitt 3.4.6.2, Seite 53.

MS (EI): $\frac{m}{z} = 44(100)$ CO₂; $\frac{m}{z} = 72(10)$ THF

MS (ESI in Acetonitril): $\frac{m}{z} = 1109$ + Isotopenmuster von C₆₆H₇₅N₁₀Ru [(16)-2PF₆]⁺; $\frac{m}{z} = 1153$ + Isotopenmuster von C₆₇H₇₅N₁₀O₂Ru [(16)-2PF₆+CO₂]⁺; $\frac{m}{z} = 1197$ + Isotopenmuster von C₆₈H₇₅N₁₀O₄Ru [(16)-2PF₆+2CO₂]⁺;

Elementaranalyse gef.: C 37,46 %; H 5,06 %; N 4,74 %; Br 13,41 %

5.4.13.1 Umsetzungen von (16) für NMR-Messungen

Die Deprotonierung des Komplexes (16) kann wie in Abschnitt 5.4.3 beschrieben durchgeführt werden. Zur Entfernung von Restwasser, welches die Carbamatbildung stört, wird in trockenem Toluol am Wasserabscheider erhitzt. Nun kann die Umsetzung mit MgCl₂(THF)₂ als Mg²⁺-Quelle durchgeführt werden.

Für die Messung des Carbamatsignals im NMR-Experiment wird ein NMR-Röhrchen mit 19,6 mg (0,0177 mmol) deprotoniertem Komplex (16) sekuriert und der Komplex in 0,6 ml trockenem d⁸-THF gelöst. Dann werden 0,16 ml (0,039 mmol) einer 0,24 M Lösung von MgCl₂(THF)₂ in trockenem d⁸-THF in das Röhrchen gegeben und kurz geschüttelt. Anschließend wird über eine Kanüle ¹³CO₂ in die Lösung vorsichtig eingeleitet, um das markierte Carbamat zu bilden. Die NMR-Messung muss direkt im Anschluss durchgeführt werden, da das entstehende Carbamat schnell aus der Lösung ausfällt.

¹³C-NMR (d⁸-THF, 100 MHz): 167,6 ppm (N-CO₂)

5.4.13.2 CO₂-Titration

In einem ausgeheizten Schlenkgefäß werden 5,1 mg (4,6 μmol) deprotonierter Komplex (16) (Abschnitt 5.4.13.1) in 20 ml trockenem THF gelöst. In die Lösung werden 0,27 ml (18,4 μmol) einer 6,9 · 10⁻² M Lösung von MgCl₂(THF)₂ in trockenem THF gegeben und kurz gerührt. Von dieser Mischung werden 0,65 ml in eine sekurierte Messküvette für anaerobe Arbeiten gefüllt und mit trockenem THF auf 3 ml aufgefüllt, so dass die Konzentration an Ru-Mg-Komplex in der Küvette 5 · 10⁻⁵ $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ und die Stoffmenge 0,15 μmol beträgt. In ein ausgeheiztes, sekuriertes und mit Argon gefülltes Schlenkgefäß mit einem Volumen von 196 ml wurden über eine Spritze 1,96 ml CO₂ gegeben, so dass eine 1 %-ige Mischung von CO₂ in Argon entstand. Aus diesem Schlenkgefäß wurden dann sukzessive verschiedene Äquivalente CO₂ entnommen

und unter Rühren direkt in die Messküvette eingespritzt. Nach 10 min wurden die UV-Vis- und Emissionsspektren aufgenommen, die Anregungswellenlänge für die Emissionsmessungen betrug 457 nm.

5.4.14 Lumineszenztitration von (16) mit Os(mcbpy)

5,4 mg (3,9 μmol) des vollständig protonierten Komplexes (16) werden in 10 ml trockenem Methylenchlorid gelöst. In einem Reaktionsgefäß wird über 1,0 mg (0,79 μmol) Bis(2,2'-bipyridin)(4-carboxy-4'-methyl-2,2'-bipyridin)-osmium(II)-hexafluorophosphat ($\cdot 2\text{NaPF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Os(mcbpy)) sekuriert, diese werden mit wenigen Tropfen trockenem Acetonitril gelöst und es wird auf 10 ml mit trockenem THF aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 2,5 ml mit trockenem THF auf 20 ml aufgefüllt, so dass eine Lösung mit einer Konzentration $c_{\text{Os}} = 1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ resultiert. In diese werden dann sukzessive die gewünschten Mengen an Rutheniumkomplexlösung gegeben und die UV-Vis- und Emissionsspektren aufgenommen; die Anregungswellenlänge für die Emissionsspektren betrug 550 nm.

5.4.15 Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-di(phenylamino)-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)- η^3 -palladium(II)-allyl-chlorid (17)

In einem Reaktionsgefäß wird über 100 mg (0,087 mmol) des Hydrochlorids des Diphenylaminobibenzimidazol-Komplexes (16) sekuriert, diese werden in 10 ml trockenem THF suspendiert und auf -70°C gekühlt. Dann wird mit 0,06 ml (0,096 mmol) Methyllithiumlösung in Diethylether deprotoniert. Die entstandene, dunkelrote Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt. In diese Lösung wird über eine Kanüle eine Lösung von 16,0 mg (0,087 mmol Pd) Palladium-allyl-chlorid-Dimer in 5 ml trockenem THF gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (ca. 19 h). Die Lösung wird nun in der Kälte zur Trockne eingengt und der Rückstand kurz im Vakuum getrocknet. Anschließend wird in trockenem Methylenchlorid aufgenommen, über eine G4-Fritte von entstandenem Lithiumchlorid filtriert, eingengt, mit trockenem Pentan ausgefällt, filtriert, mit Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt. ($\text{C}_{69}\text{H}_{79}\text{N}_{10}\text{RuPdCl}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200 MHz): 8,24 ppm (2 H, d, $^4J = 1,6$ Hz, tbbpy-H3'); 8,15 ppm

(2 H, d, $^4J = 1,6$ Hz, tbbpy-H3); 7,85 ppm (2 H, s, tbbpy-H6'); 7,83 ppm (2 H, s, tbbpy-H6); 7,36 ppm (2 H, dd, $^3J = 6,0$ Hz, $^4J = 1,8$ Hz, tbbpy-H5'); 7,21 ppm (2 H, m, tbbpy-H5); 7,05 ppm (4 H, m, Ph-H3); 6,61 ppm (6 H, m, Ph-H4 + Ph-H2); 5,16 ppm (2 H, s, tmbibzim-ArH); 4,5-3,5 ppm (5 H, m, allyl); 2,07+2,00 ppm (12 H, $2 \times$ s, tmbibzim-CH₃); 1,44+1,37 ppm (36 H, $2 \times$ s, *tert.*-Butyl-CH₃)

MS (ESI in Methanol): $\frac{m}{z} = 1255(100) +$ Isotopenmuster von C₆₉H₇₉N₁₀RuPd [M-Cl]⁺

UV-Vis (THF): $\lambda_{\max} = 552$ nm

Emission (THF) (Int./a.u.): $\lambda_{\text{em}} = 758$ nm(4,9), $\lambda_{\text{ex}} = 525$ nm

5.4.16 Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-di(phenyl-amino)-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-acetylacetonato-nickel(II)-chlorid (18)

100 mg (0,0873 mmol) des Hydrochlorids des Diphenylaminobibenzimidazol-Komplexes (16) und 22,1 mg (0,086 mmol) Nickel(II)-acetylacetonat werden zusammen in einem Schlenkgefäß vorgelegt, sekuriert und in 15 ml trockenem THF suspendiert. Anschließend wird 2 h unter Argon am Rückfluss erhitzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur (ca. 18 h) wird kalt zur Trockne eingengt und der entstandene Feststoff am Vakuum getrocknet. Nun wird in wenig trockenem Methylenchlorid aufgenommen und mit viel trockenem Pentan ausgefällt. Der entstandene rote Niederschlag wird filtriert, mit Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt. (C₇₁H₈₁N₁₀O₂RuNiCl)

MS (ESI in Methanol): $\frac{m}{z} = 1265(100) +$ Isotopenmuster von C₇₁H₈₁N₁₀O₂RuNi [M-Cl]⁺

UV-Vis (THF): $\lambda_{\max} = 532$ nm

Emission (THF) (Int./a.u.): $\lambda_{\text{em}} = 660$ nm(13), $\lambda_{\text{ex}} = 440$ nm

5.5 Katalysen

5.5.1 Heck-Reaktion mit dem Ru-Pd-Komplex (17)

Für die thermisch induzierte Heck-Testreaktion wird in einem Reaktionsgefäß über 1,244 g (6,25 mmol) *p*-Bromacetophenon und 0,574 g (7,0 mmol) Natriumacetat se-

kuriert und diese in 9 ml trockenem Dimethylacetamid suspendiert. Dann werden 0,4 g Diethylenglycoldibutylether als Standard, 1 ml (1,25 μmol) der Katalysatorlösung (16,1 mg Ru-Pd-Komplex (**17**) in 10 ml trockenem THF) und 914 mg (6,75 mmol) *n*-Butylacrylat zugegeben und unter Ar-Atmosphäre bei 120 °C mit Alufolie abgedunkelt gerührt.

Für die Vergleichsreaktion zwischen Dunkel- und Lichtreaktion wird in einem Reaktionsgefäß über 1,244 g (6,25 mmol) *p*-Bromacetophenon und 10,5 mg (0,13 μmol) des Ru-Pd-Komplexes (**17**) als Katalysator sekuriert und diese in 55 ml trockenem THF gelöst. Nun werden 1,9 ml (15 mmol) Triethylamin und 0,5 g Diethylenglycoldibutylether als Standard und 913 mg (7,12 mmol) *n*-Butylacrylat zugegeben. Von der Reaktionsmischung werden bei Raumtemperatur ca. 50 ml unter Bestrahlung (LED-Stab, 470 nm) und der Rest als Blindprobe mit Alufolie abgedunkelt gerührt.

Für eine Probe werden 0,5 ml der Reaktionsmischung entnommen, in 0,5 ml halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert, mit 1 ml Chloroform extrahiert, über Kaliumcarbonat getrocknet und mittels GC und GC-MS analysiert.

5.5.2 Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit dem Ru-Ni-Komplex (**18**)

Für die Vergleichsreaktion zwischen Dunkel- und Lichtreaktion werden 861 mg (5,03 mmol) *p*-Bromtoluol und 9,2 mg (7,7 μmol) Ru-Ni-Komplex als Katalysator sekuriert und in 43 ml trockenem THF gelöst. Dann werden 0,7 g *n*-Decan als Standard und 6,0 ml (6,0 mmol) einer 1,0 M Lösung von Phenylmagnesiumbromid in THF zugegeben. Anschließend werden ca. 45 ml der Reaktionsmischung unter Bestrahlung (LED-Stab, 470 nm) und der Rest abgedunkelt mit Alufolie bei Raumtemperatur gerührt.

Für eine Probe werden 0,5 ml der Katalysenmischung entnommen, in 1 ml halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert, mit 1 ml Toluol extrahiert, über Kaliumcarbonat getrocknet und mittels GC und GC-MS analysiert.

Literatur

1. Casey, C. P.; Audett, J. D. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 339-52.
2. Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759-833.
3. Lombard, J.; Romain, S.; Dumas, S.; Chauvin, J.; Collomb, M.-N.; Daveloose, D.; Deronzier, A.; Leprêtre, J.-C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3320-30.
4. Haga, M.; Matsumura-Inoue, T.; Yamabe, S. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4148-54.
5. Rau, S.; Ruben, M.; Büttner, T.; Temme, C.; Dautz, S.; Görls, H.; Rudolph, M.; Walther, D.; Brodkorb, A.; Duati, M.; O'Connor, C.; Vos, J. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3649-57.
6. Carmona, D.; Ferrer, J.; Mendoza, A.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Organometallics* **1995**, *14*, 2066-80.
7. Walther, D.; Böttcher, L.; Blumhoff, J.; Schebesta, S.; Görls, H.; Schmuck, K.; Rau, S.; Rudolph, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **im Druck**, .
8. Rau, S.; Böttcher, L.; Schebesta, S.; Stollenz, M.; Görls, H.; Walther, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2800-9.
9. Browne, W. R.; O'Boyle, N. M.; McGarvey, J. J.; Vos, J. G. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 641-63.
10. Kuramoto, A.; Nakanishi, K.; Kawabata, T.; Komine, N.; Hirano, M.; Komiyama, S. *Organometallics* **2006**, *25*, 311-4.
11. Holton, J.; Lappert, M. F.; Pearce, R.; Yarrow, P. I. W. *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 135-201.
12. Dempsey, J. L.; Esswein, A. J.; Manke, D. R.; Rosenthal, J.; Soper, J. D.; Nocera, D. G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6879-92.
13. Man, M. L.; Lam, K. C.; Sit, W. N.; Ng, S. M.; Zhou, Z.; Lin, Z.; Lau, C. P. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1004-15.
14. Schwab, P. F. H.; Levin, M. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863-933.
15. Robertson, N.; McGowan, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 96-103.
16. Ceccon, A.; Santi, S.; Orian, L.; Bisello, A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 683-742.
17. Lam, S. C.-F.; Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C.; Cheng, E. C.-C.; Zhu, N. *Organometallics* **2005**, *24*, 4298-305.

18. Döhler, T.; Görls, H.; Walther, D. *Chem. Commun.* **2000**, 945-6.
19. Walther, D.; Döhler, T.; Theyssen, N.; Görls, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2049-60.
20. Walther, D.; Stollenz, M.; Böttcher, L.; Görls, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1560-70.
21. Döhler, T. *Mono- und Oligometallverbindungen des Nickels und des Zinks mit Bisoxazolinen und Oxalamidinen: Synthesen, Strukturen und Katalysen*; Friedrich-Schiller-Universität Jena: Dissertation, 2000.
22. Rode, C. *Komplexe des Magnesium, Zink und Rhodium mit N,N-Chelatliganden, die Diimin-, Diamin-Gruppen enthalten– Synthesen, Strukturen und Katalysen*; Friedrich-Schiller-Universität Jena: Dissertation, 2002.
23. Böttcher, L. *Oxalamidin-Typ-Liganden zum Aufbau mono-, bi- und tetranuclearer Komplexe mit redoxaktiven Übergangsmetallen*; Friedrich-Schiller-Universität Jena: Dissertation, 2003.
24. Lamm, K. *Synthese, katalytische Kreuzkupplungsreaktionen und Folgechemie neuer σ -Organometallverbindungen und Oxalamidinatkomplexe des Palladiums und Nickels*; Friedrich-Schiller-Universität Jena: Dissertation, 2004.
25. Boinnard, D.; Cassoux, P.; Petrouleas, V.; Savariault, J.-M.; Tuchagues, J.-P. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4114-22.
26. Fortin, S.; Fabre, P.-L.; Dartiguenave, M.; Beauchamp, A. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3520-7.
27. Ye, B.-H.; Ding, B.-B.; Weng, Y.-Q.; Chen, X.-M. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6866.
28. Ion, L.; Morales, D.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Kowenicki, R. A.; McPartlin, M. *Chem. Commun.* **2006**, 91-3.
29. de Souza Lemos, S.; Bessler, K. E.; Schulz Lang, E. *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, 624, 701-7.
30. Tadokoro, M.; Nakasuji, K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 198, 205-18.
31. Tadokoro, M.; Kanno, H.; Kitajima, T.; Shimada-Umemoto, H.; Nakanishi, N.; Isobe, K.; Nakasuji, K. *PNAS* **2002**, 99, 4950-5.
32. Kaiser, S. W.; Saillant, R. B.; Butler, W. M.; Rasmussen, P. G. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2681-8.
33. Haddad, M. S.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2622-30.
34. Garcia, M. P.; López, A. M.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3465-72.

35. aki Haga, M.; Bond, A. M. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 475-80.
36. Carmona, D.; Ferrer, J.; Mendoza, A.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Viguri, F.; Reyes, J. *Organometallics* **1995**, *14*, 2066.
37. Majumdar, P.; Peng, S.-M.; Goswami, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1569-74.
38. Kaiser, S. W.; Saillant, R. B.; Butler, W. M.; Rasmussen, P. G. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2688-94.
39. Majumdar, P.; Kamar, K. K.; Castineiras, A.; Goswami, S. *Chem. Commun.* **2001**, 1292-3.
40. Kamar, K. K.; Falvello, L. R.; Fanwick, P. E.; Kim, J.; Goswami, S. *Dalton Trans.* **2004**, 1827-31.
41. Rau, S.; Büttner, T.; Temme, C.; Ruben, M.; Görls, H.; Walther, D.; Duati, M.; Fanni, S.; Vos, J. G. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1621-4.
42. Böttcher, L.; Scholz, A.; Walther, D.; Weisbach, N.; Görls, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2103-12.
43. Grüßing, A. *Makrocyclische Funktionseinheiten mit exo- und endotopen N-Donorsätzen*; Friedrich-Schiller-Universität Jena: Dissertation, 2004.
44. Chao, H.; Li, R.-H.; Ye, B.-H.; Li, H.; Feng, X.-L.; Cai, J.-W.; Zhou, J.-Y.; Ji, L.-N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3711-7.
45. Baitalik, S.; Flörke, U.; Nag, K. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3296-308.
46. McClenaghan, N. D.; Leydet, Y.; Maubert, B.; Indelli, M. T.; Campagna, S. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1336-50.
47. Jukes, R. T.; Adamo, V.; Hartl, F.; Belser, P.; De Cola, L. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1327-35.
48. Welter, S.; Salluce, N.; Belser, P.; Groeneveld, M.; De Cola, L. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1360-71.
49. Welter, S.; Salluce, N.; Benetti, A.; Rot, N.; Belser, P.; Sonar, P.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Lutz, M.; Spek, A. L.; ; Cola, L. D. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4706-18.
50. Cooke, M. W.; Hanan, G. S.; Loiseau, F.; Campagna, S.; Watanabe, M.; Tanaka, Y. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4959-62.
51. Ott, S.; Borgström, M.; Hammarström, L.; Johansson, O. *Dalton Trans.* **2006**, 1434-43.

52. Sun, L. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6996-7004.
53. Sun, L.; Hammarström, L.; Åkermark, B.; Styring, S. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 36-49.
54. Dürr, H.; Bossmann, S. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *23*, 905-17.
55. Nazeeruddin, M. K.; Klein, C.; Liska, P.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1460-7.
56. Gholamkhash, B.; Mametsuka, H.; Koike, K.; Tanabe, T.; Furue, M.; Ishitani, O. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2326-36.
57. Inagaki, A.; Edure, S.; Yatsuda, S.; Akita, M. *Chem. Commun.* **2005**, 5468-70.
58. Walther, D.; Ruben, M.; Rau, S. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 67-100.
59. Knowles, J. R. *Annu. Rev. Biochem.* **1989**, *58*, 195-221.
60. Cleland, W. W.; Andrews, T. J.; Gutteridge, S.; Hartman, F. C.; Lorimer, G. H. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 549-61.
61. Jabry, E.; Car, M. B.; Hausinger, P.; Karplus, P. A. *Science* **1995**, *268*, 998.
62. Park, L. S.; Hausinger, R. P. *Science* **1995**, *267*, 1156.
63. Kluger, R. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1151-69.
64. Braunstein, P.; Matt, D.; Nobel, D. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 747-64.
65. Gibson, D. H. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063-95.
66. Dell'Amico, D. B.; Calderazzo, F.; Labella, L.; Marchetti, F.; Pampaloni, G. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3857-97.
67. Coates, G. W.; Moore, D. R. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6784-806.
68. Ruben, M.; Walther, D.; Knake, R.; Görls, H.; Beckert, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1055-60.
69. Johnson, F. P. A.; George, M. W.; Hartl, F.; Turner, J. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 3374-87.
70. Schebesta, S. *Bisbipyridyl-Ruthenium-Bibenzimidazolyl-Komplexe mit substituiertem Bipyridyl und substituiertem Bibenzimidazolyl als neuartige Metalloliganden und CO₂-Sensoren*; Friedrich-Schiller-Universität Jena: Dissertation, 2003.
71. Müller, E.; Bernardinelli, G.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5979-88.
72. Guram, A. S.; Rennels, R. A.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1456-9.

73. Louie, J.; Hartwig, J. F. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609-12.
74. Hartwig, J. F. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154-77.
75. Suzuki, A. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 178.
76. Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.
77. Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866.
78. Zhou, J. S.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1340.
79. Farina, V.; Krishnamurthy, V.; Scott, W. J. *Org. React.* **1997**, *50*, 1.
80. Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636.
81. Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4992-8.
82. Stille, J. K. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-19.
83. Cassar, L. J. *Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253-7.
84. Dieck, H. A.; Heck, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259-63.
85. Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-70.
86. Urgaonkar, S.; Verkade, J. G. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5752-5.
87. Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581.
88. Heck, R. F.; Nolley, J. P. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2.
89. Dounay, A. B.; Overman, L. E. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2945-64.
90. Corriu, R. J. P.; Masse, J. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 144.
91. Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374-6.
92. Tamao, K.; Hiyama, T.; Negishi, E.-i. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 1-4.
93. Fürstner, A.; Leitner, A.; Méndez, M.; Krause, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13856-63.
94. Negishi, E.; King, A. O.; Okukado, N. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821-3.
95. Negishi, E. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340-8.
96. Erdik, E. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9577-648.
97. Negishi, E.; Takahashi, T.; Baba, S.; Van Horn, D. E.; Okukado, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2393-401.

98. Whitten, J. P.; Matthews, D. P.; McCarthy, J. R. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1891-4.
99. Bates, G. B.; Parker, D.; Tasker, P. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 1117-25.
100. Vivian, D. L. *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1188-90.
101. Welsh, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3276-8.
102. Takashi, S.; Kuroyama, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *Synthesis* **1980**, *8*, 627-30.
103. Gottardo, C.; Aguirre, A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7091-4.
104. Murphy, D. M.; Mingos, D. M. P.; Haggitt, J. L.; Powell, H. R.; Westcott, S. A.; Marder, T. B.; Taylor, N. J.; Kanis, D. R. *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 139-48.
105. Constable, E. C.; Cargill Thompson, A. M. W.; Greulich, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1444-6.
106. Patoux, C.; Launay, J.-P.; Beley, M.; Chodorowski-Kimmes, S.; Collin, J.-P.; James, S.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3717-25.
107. Dunne, S. J.; Constable, E. C. *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 167-9.
108. Pabst, G. R.; Pfüller, O. C.; Sauer, J. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8045-64.
109. Fannia, S.; Di Pietro, C.; Serroni, S.; Campagna, S.; Vos, J. G. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 42-4.
110. Griffiths, P. M.; Loiseau, F.; Puntoriero, F.; Serroni, S.; Campagna, S. *Chem. Commun.* **2000**, 2297-8.
111. Aspley, C. J.; Williams, J. A. G. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1136-47.
112. Fang, Y.-Q.; Polson, M. I. J.; Hanan, G. S. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5-7.
113. Baranoff, E.; Dixon, I. M.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Flamigni, B. V. L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3057-66.
114. Rau, S.; Fischer, R.; Jäger, M.; Schäfer, B.; Meyer, S.; Kreisel, G.; Görls, H.; Rudolf, M.; Henry, W.; Vos, J. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2001-3.
115. Welter, S.; Salluce, N.; Benetti, A.; Rot, N.; Belser, P.; Sonar, P.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Lutz, M.; Spek, A. L.; De Cola, L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4706-18.
116. Lipshutz, B. H.; Ueda, H. *Angew. Chem.* **2000**, *117*, 4666-8.
117. Desmarets, C.; Schneider, R.; Fort, Y. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 247-50.
118. Antilla, J. C.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2077-9.

119. Lam, P. Y. S.; Vincent, G.; Clark, C. G.; Deudon, S.; Jadhav, P. K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3415-8.
120. Wolfe, J. P.; Tomori, H.; Sadighi, J. P.; Yin, J.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1158-74.
121. Wieland, H. *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 2315.
122. Gilman, H.; McCracken, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1052-61.
123. Severin, T.; Schmitz, R. *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 3081-4.
124. Severin, T.; Adam, M. *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 186-9.
125. Bartoli, G. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 109-15.
126. Bartoli, G.; Bosco, M.; Cantagalli, G.; Dalpozzo, R.; Ciminale, F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 773-9.
127. Berti, C. *Synthesis* **1983**, 793-4.
128. Sapountzis, I.; Knochel, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9390-1.
129. Knochel, P.; Dohle, W.; Gommermann, N.; Kneisel, F. F.; Kopp, F.; Korn, T.; Sapountzis, I.; Vu, V. A. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4438-56.
130. Köbrich, G.; Buck, P. *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1412.
131. Bond, A. M.; Haga, M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4507-14.
132. Rillema, D. P.; Jones, D. S.; Woods, C.; Levy, H. A. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2935-8.
133. Blumhoff, J. *Heterobimetallische Komplexe des Rutheniums mit elektronischer Kommunikation zwischen den Metallzentren*; Friedrich-Schiller-Universität Jena: Diplomarbeit, 2004.
134. Rau, S. *Heterobimetal Complexes with Ruthenium Bibenzimidazole Fragments - From Recognition of Metal Ions to CO₂-Fixation*; Friedrich-Schiller-Universität Jena: Dissertation, 2000.
135. Fischer, R.; Görls, H.; Walther, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1243-52.
136. Rau, S.; Schäfer, B.; Schebesta, S.; Grüßing, A.; Poppitz, W.; Walther, D.; Duatti, M.; Browne, W. R.; Vos, J. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1503-6.
137. Heyn, B.; Hippler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D. *Anorganische Synthesechemie - Ein integriertes Praktikum*; Springer-Verlag: Heidelberg, 1990.
138. Otwinowsky, Z.; Minor, W. *Methods in Enzymology, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A*, S. 307; Academic Press: San Diego, 1997.

139. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **1990**, A 46, 467.

140. Sheldrick, G. M. "SHELXL-97", University of Göttingen, Germany, 1993.

Anhang

Verzeichnis der Verbindungen

- (1) 4,4'-Dibrom-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol
- (2) 4,4'-Diiod-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol
- (3) 1,1'-Bis(2-(Trimethylsilyl)ethoxy-methyl)-4,4'-dibrom-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol
- (4) Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-dichloro-ruthenium(II)
- (5) 5,6,5',6'-Tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol
- (6) 4,4'-Dinitro-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol
- (7) 4,4'-Diamino-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol
- (8) Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-dinitro-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-dichlorid
- (9) Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-diamino-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat
- (10) Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-dibrom-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-chlorid
- (11) Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-diiod-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-chlorid
- (12) Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-bis(2-methylbut-3-in-2-ol)-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-chlorid
- (13) Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-diethinyl-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-chlorid

- (14) Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-bis(trimethylsilylethynyl)-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-chlorid
- (15) Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-di(*p*-tolylamino)-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-chlorid
- (16) Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-di(phenylamino)-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-chlorid
- (17) Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-di(phenylamino)-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)- η^3 -allyl-palladium(II)-chlorid
- (18) Bis(4,4'-di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin)-(4,4'-di(phenylamino)-5,6,5',6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol)-ruthenium(II)-acetylacetonato-nickel(II)-chlorid

Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat
Ar	Aryl
Bbzim	2,2'-Bibenzimidazol
bibzim	2,2'Bibenzimidazol
BNAH	1-Benzyl-1,4-dihydronikotinamid
bpm	2,2'-Bipyrimidin
bpy	2,2'-Bipyridin
CoA	Coenzym A
COD	Cycloocta-1,5-dien
cp	Cyclopentadienyl
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen
DMA	N,N'-Dimethylacetamid
dmb	4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin
DMF	N,N-Dimehtylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppm	Bis(diphenylphospin)methan
EI	Elektronenionisation (MS)
ESI	Elektronensprayionisation (MS)
GC	Gaschromatographie
GS	ground state
ISC	inter system crossing
LED	lichtemittierende Diode
MAO	Methylalumoxan
mcbpy	4-Carboxy-4'-methyl-2,2'-bipyridin
Me	Methyl
MLCT	metal to ligand charge transfer
MS	Massenspektrometrie
MV	Methylviologen, 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumdichlorid
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)
nbd	Norbornadien
OER	one electron reduced
OTf	Triflat (CF ₃ SO ₃)

oxam	Oxalamidinat
Ph	Phenyl
PS II	Photosystem II
<i>RUBISCO</i>	<i>Ribulose-1,5-biphosphatcarboxylase/-oxygenase</i>
SEM	[2-(Trimethylsilyl)ethoxy]methyl
tbbpy	4,4'-Di- <i>tert.</i> -butyl-2,2'-bipyridin
TEOA	Triethanolamin
<i>tert.</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
tmbibzim	5,5',6,6'-Tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol
TOF	turnover frequency (Wechselzahl)
Tol	Tolyl
TON	turnover number (Umsatzzahl)

Lebenslauf

Name		Alexander Scholz
Geburtstag		4. Januar 1979
Geburtsort		Saalfeld/S.
Staatsangehörigkeit		deutsch
Familienstand		verheiratet
Schulbildung	09/1985 - 09/1991	Polytechnische Oberschule »Thomas Müntzer«, Kleingeschwenda/A.
	09/1991 - 06/1997	»Heinrich-Böll-Gymnasium« Saalfeld/S.
	27.06.1997	Abschluss: Abitur
Wehrdienst	07/1997 - 04/1998	Grundwehrdienst
Studium	10/1998 - 08/2003	Studium Chemie (Diplom) an der FSU Jena
	08.08.2003	Abschluss: Diplom
Dissertation	seit 10/2003	Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der FSU Jena

Selbständigkeitserklärung

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

Jena, 03.04.2006

Alexander Scholz