

Wege zur Synthese von fullerenbasierten polyazaaromatischen Donor-  
Brücke-Akzeptor-Systemen und deren komplexierten Analoga:  
Verknüpfung des C<sub>60</sub>-Fullerenkerns mit bis(brommethyl)- oder amino-  
funktionalisierten bi- und tetradentaler *N*-Heteroaromaten auf der  
Basis von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion und 2,2-Pyridil sowie deren  
Übergangsmetall-Polypyridyl-Komplexe

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie  
der Universität Bielefeld

vorgelegt von  
Dipl. Chem. Andreas Kleineweischede

Bielefeld 2005

Bibliotheksexemplare gedruckt auf alterungsbeständigen, holz- und säurefreien Papier nach DIN ISO 9706.

Gedruckte und elektronische Form stimmen inhaltlich mit der vom Prüfungsausschuss genehmigten Fassung überein.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Jochen Mattay

am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel und an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld in der Zeit von April 1998 bis Juli 2003 erstellt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jochen Mattay für die interessante Themenstellung, die Betreuung dieser Arbeit durch stete Diskussionsbereitschaft und Anregungen sowie für die Schaffung hervorragender Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. Dirk Volkmer danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.



Im Verlauf dieser Arbeit ist mir in vielfältiger Weise Hilfe zuteil geworden. Allen daran Beteiligten möchte ich herzlich danken.

Zunächst möchte ich allen Mitarbeitern am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel meinen Dank aussprechen. Insbesondere bedanke ich mich bei allen damaligen Mitgliedern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. Jochen Mattay für die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis. Besonderen Dank möchte ich den Kollegen Herrn Dr. Ceno Agena, Herrn Dr. Lars Christmann, Herrn Dr. Heiko Rinderhagen, Herrn Dr. Christian Schiel, Herrn Dr. Philip Schmoltdt sowie Herrn Dr. Lars Ulmer sagen, die mit mir den Gang nach Bielefeld angetreten sind.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises Organische Chemie I an der Universität Bielefeld danke ich für den freundlichen Empfang in Bielefeld und das gute Arbeitsklima. Herrn Thomas Geisler und Herrn Dieter Barth danke ich für die stete (nicht fachliche) Diskussionsbereitschaft. Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dipl. Chem. Jörg Strübe, mit dem ich über Jahre das Büro teilen durfte, für seine stete Diskussionsbereitschaft bedanken.

Den Mitarbeitern der Abteilung Massenspektroskopie danke ich für die Durchführung zahlreicher massenspektrometrischer Untersuchungen. Besonderen Dank möchte ich Herrn Dr. Matthias Letzel für Diskussion der Massenspektren aussprechen. Herrn Peter Mester und Herrn Gerd Lipinski danke ich für die Aufnahme von NMR-Spektren.

Des Weiteren möchte mich bei Herrn Dipl. Chem. Alexander Althoff für die Hilfe bei Aufnahme von Cyclovoltammogrammen und für seinen Beitrag im Rahmen seines Blockpraktikums danken. Den Herren Dipl. Chem. Michael Letzgus und Dipl. Chem. Robert Gerke danke ich ebenfalls für die im Rahmen ihrer Blockpraktika geleisteten Beiträge.

Herrn Dipl. Chem. Robert Gerke und Herrn Dipl. Chem. Klaus Wojcikowski danke ich vor allem für die zahlreichen Ausflüge in das Bielefelder Nachtleben.

Last but not least gilt mein tiefempfunder Dank meiner Frau Silke, die mich in der langen Zeit bis zur Abgabe dieser Arbeit jederzeit mit Liebe, Fürsorge und einer Engelsgeduld unterstützt und mich in Zeiten großen Zweifels zum Weitermachen animiert hat. Danke!



## Inhaltsverzeichnis:

1.	Einleitung und Aufgabenstellung .....	1
2.	Grundlagen .....	6
2.1	Struktur und Nomenklatur der Fullerene .....	6
2.2	Prinzipien der Fullerenchemie .....	10
2.3	Exohedrale Funktionalisierung von Fullerenen .....	14
2.3.1	[2+1]- und [2+2]-Cycloadditionen .....	17
2.3.2	[3+2]-Cycloadditionen .....	20
2.3.3	[4+2]-Cycloadditionen .....	23
2.4	Übergangsmetall-komplexierte Fullerenderivate .....	28
3.	Diskussion der Ergebnisse .....	34
3.1	Einleitende Bemerkungen .....	34
3.2	Darstellung der Vorstufen zur Synthese fullerenbasierter D-B-A-Systeme .....	35
3.2.1	Synthese von polycyclischen <i>N</i> -Heteroaromaten auf der Basis des 1,10-Phenanthrolin-5,6-dions <b>54</b> .....	36
3.2.1.1	<i>Darstellung von 5,6-Diamino-1,10-phenanthrolin 56</i> .....	37
3.2.1.2	<i>Darstellung von 2,3-Bis(brommethyl)pyrazino[2,3-<i>f</i>]-1,10-phenanthrolin 63</i> .....	41
3.2.1.3	<i>Darstellung von 11,12-Bis(brommethyl)dipyrido[3,2-<i>a</i>:2',3'-<i>c</i>]phenazin 67</i> .....	44
3.2.1.4	<i>Darstellung von 11,12-Diaminodipyrido[3,2-<i>a</i>:2',3'-<i>c</i>]phenazin 69 (DADPPZ)</i> .....	47
3.2.1.5	<i>Darstellung von 12,13-Bis(brommethyl)pyrazino[2,3-<i>i</i>]dipyrido[3,2-<i>a</i>:2',3'-<i>c</i>]phenazin 78</i> .....	52
3.2.1.6	<i>Darstellung von 11-Amino-dipyrido[3,2-<i>a</i>:2',3'-<i>c</i>]phenazin 86 (ADPPZ)</i> .....	54
3.2.2	Synthese von polycyclischen <i>N</i> -Heteroaromaten auf der Basis des 2,2'-Pyridils <b>90</b> .....	57
3.2.2.1	<i>Darstellung von 2,3-Bis(brommethyl)-5,6-di(2-pyridyl)pyrazin 93</i> .....	58
3.2.2.2	<i>Darstellung von 6,7-Bis(brommethyl)-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin 97</i> .....	60
3.2.2.3	<i>Darstellung von 6,7-Diamino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin 99 (DADPQ)</i> .....	62
3.2.2.4	<i>Darstellung von 2,3-Bis(brommethyl)-7,8-di(2-pyridyl)pyrazino[2,3-<i>g</i>]-chinoxalin 101</i> .....	65

3.2.2.5	<i>Darstellung von 6-Amino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin 104</i> .....	66
3.3	Synthese von Übergangsmetallkomplexen als Bausteine für fullerenbasierte D-B-A-Systeme .....	68
3.3.1	Synthese mononuklearer Übergangsmetallkomplexe vom DPPZ-Typ.....	68
3.3.1.1	<i>Synthese der einkernigen Ru(II)-Komplexe [Ru(bipy)<sub>2</sub>(L<sup>n</sup>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.....</i>	71
3.3.1.2	<i>Synthese der einkernigen Rhenium-Komplexe (L<sup>n</sup>)Re(CO)<sub>3</sub>Cl .....</i>	78
3.3.1.3	<i>Synthese der einkernigen Kupfer(I)-Komplexe [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L<sup>n</sup>)](BF<sub>4</sub>) .....</i>	82
3.3.2	Synthese dinuklearer Übergangsmetallkomplexe vom DPQ-Typ .....	86
3.3.2.1.	<i>Versuch der Synthese der dinuklearen Ru(II)-Komplexe [{Ru(bipy)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-L<sup>n</sup>)]-(PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>.....</i>	86
3.3.2.2.	<i>Synthese der zweikernigen Rhenium-Komplexe [{Re(CO)<sub>3</sub>Cl}<sub>2</sub>(μ-L<sup>n</sup>)] .....</i>	90
3.3.2.3	<i>Synthese der zweikernigen Kupfer(I)-Komplexe [{Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-L<sup>n</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.....</i>	93
3.4	Darstellung der freien und komplexierten fullerenbasierten Donor-Brücke-Akzeptor-Dyaden .....	95
3.4.1	Darstellung der Fullerendyaden durch Kondensation von Aminen mit den Fullerocyclohexan-1,2-dionen <b>3a</b> und <b>3b</b> .....	97
3.4.1.1	<i>Darstellung der 5,6-Fullereno-C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>-[1,9-d]-1',2'-cyclohexandione <b>3a</b> und <b>3b</b> durch [4+2]-Cycloaddition.....</i>	97
3.4.1.2	<i>Darstellung der Fullerendyaden durch Kondensation des Fullerocyclohexan-1,2-dion <b>3a</b> mit Diaminen.....</i>	104
3.4.1.3	<i>Versuch der Darstellung der Fullerentriaden durch Kondensation des Fullerocyclohexan-1,2-dions <b>3a</b> mit Aminen .....</i>	107
3.4.1.4	<i>Darstellung der komplexierten C<sub>60</sub>-Donor-Dyaden durch Kondensation des Diketons <b>3a</b> mit aminofunktionalisierten Übergangsmetallkomplexen.....</i>	109
3.4.2	Darstellung der Fullerendyaden durch [4+2]-Cycloaddition von intermediär erzeugten <i>o</i> -Chinodimethanen.....	112
3.4.2.1	<i>Darstellung der unkomplexierten Fullerendyaden durch [4+2]-Cycloaddition von o-Chinodimethanen an C<sub>60</sub>.....</i>	112
3.4.2.2	<i>Darstellung der komplexierten C<sub>60</sub>-Donor-Dyaden mittels [4+2]-Cycloaddition von bis(brommethyl)funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen.....</i>	115



3.4.3	Alternative Syntheseroute zu den (komplexierten) N-heteroaromatischen Fullerendyaden.....	118
3.5	Bestimmung der Redoxpotentiale durch Cyclovoltammetrie und Square-Wave-Voltammetrie .....	120
3.5.1	Grundlagen der Cyclovoltammetrie und der Square-Wave-Voltammetrie ....	120
3.5.2	Bestimmung der Redoxpotentiale der N-heteroaromatischen Liganden .....	124
3.5.2.1	<i>Bestimmung der Redoxpotentiale der DPPZ-Liganden durch CV- und SWV-Messungen.....</i>	<i>125</i>
3.5.2.2	<i>Bestimmung der Redoxpotentiale der DPQ-Liganden durch CV- und SWV-Messungen.....</i>	<i>127</i>
3.5.3	Bestimmung der Redoxpotentiale der Übergangsmetall-Polypyridyl-Komplexe .....	129
3.5.3.1	<i>Bestimmung der Redoxpotentiale der mononuklearen Übergangsmetallkomplexe .....</i>	<i>130</i>
3.5.3.2	<i>Bestimmung der Redoxpotentiale der dinuklearen Übergangsmetallkomplexe ...</i>	<i>136</i>
3.6	Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften durch UV/VIS-Spektroskopie....	140
3.6.1	Untersuchung der DPPZ- und DPQ-Liganden .....	142
3.6.1.1	<i>Untersuchung der DPPZ-Liganden .....</i>	<i>142</i>
3.6.1.2	<i>Untersuchung der DPQ-Liganden.....</i>	<i>145</i>
3.6.2	Untersuchung der Übergangsmetall-Polypyridyl-Komplexe .....	147
3.6.2.1	<i>Untersuchung der mononuklearen Übergangsmetallkomplexe vom DPPZ-Typ..</i>	<i>147</i>
3.6.2.2	<i>Untersuchung der dinuklearen Übergangsmetallkomplexe von DPQ-Typ ....</i>	<i>151</i>
4.	Experimenteller Teil .....	154
4.1.	Allgemeine Methoden .....	154
4.2.	Synthese von N-heteroaromatischen Verbindungen auf der Basis des Phendions.....	158
4.2.1	Synthese des 5,6-Diamino-1,10-phenanthrolins <b>56</b> .....	158
4.2.2	Synthese des 2,3-Bis(brommethyl)pyrazino[2,3-f]-1,10-phenanthrolins <b>63</b> ..	160
4.2.2.1	<i>Darstellung durch Bromierung der aliphatischen Seitenkette.....</i>	<i>160</i>

4.2.2.2	<i>Darstellung durch Kondensation des 1,4-Dibromdiacetyls mit Phendion</i>	<b>54</b>	164
4.2.3	Darstellung des 11,12-Bis(brommethyl)dipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> ]phenazins <b>67</b> (DBrDPPZ)		165
4.2.3.1	<i>Darstellung des 11,12-Dimethyldipyrido[3,2-<i>a</i>:2',3'-<i>c</i>]phenazins (DMDPPZ)<sup>[124]</sup></i>	<b>66</b>	165
4.2.3.2	<i>Darstellung des 11,12-Bis(brommethyl)dipyrido[3,2-<i>a</i>:2',3'-<i>c</i>]phenazins (DBrDPPZ)</i>	<b>67</b>	165
4.2.4	Darstellung des 11,12-Diaminodipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> ]phenazins <b>69</b> (DADPPZ)		167
4.2.4.1	<i>Kondensation des Phendions <b>54</b> mit Tetraaminobenzol-Tetrahydrochlorid<sup>[127]</sup></i>		167
4.2.4.2	<i>Kondensation des Phendions <b>54</b> mit Tetraaminobenzol-Tetrahydrochlorid nach Torres<sup>[129]</sup></i>		167
4.2.4.3	<i>Darstellung des DADPPZ ausgehend von N,N'-1,2-Phenylenbistoluol-sulfonsäureamid <b>72</b></i>		168
4.2.4.4	<i>Darstellung des DADPPZ durch Reduktion des 11,12-Dinitrodipyrido[3,2-<i>a</i>:2',3'-<i>c</i>]phenazins <b>75</b></i>		172
4.2.5	Darstellung des 12,13-Bis(brommethyl)pyrazino[2,3- <i>i</i> ]dipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> ]phenazins <b>78</b>		173
4.2.5.1	<i>Darstellung durch Kondensation des 1,4-Dibromdiacetyls mit DADPPZ</i>		173
4.2.5.2	<i>Darstellung durch Kondensation mit 2,3-Bis(brommethyl)-6,7-diaminochinoxalin <b>80</b></i>		174
4.2.6	Darstellung des 11-Aminodipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> ]phenazins <b>86</b> (ADPPZ)		176
4.2.6.1	<i>Darstellung des 11-Nitrodipyrido[3,2-<i>a</i>:2',3'-<i>c</i>]phenazin <b>85</b> (NDPPZ)<sup>[137]</sup></i>		176
4.2.6.2	<i>Darstellung von 11-Aminodipyrido[3,2-<i>a</i>:2',3'-<i>c</i>]phenazin <b>86</b> (ADPPZ) durch Reduktion</i>		177
4.3.	Synthese von <i>N</i> -heteroaromatischen Verbindungen auf der Basis des 2,2'-Dipyridils		179
4.3.1	Synthese des 2,3-Bis(brommethyl)-5,6-di(2-pyridyl)pyrazins <b>93</b>		179
4.3.2	Darstellung des 6,7-Bis(brommethyl)-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalins (DBrDPQ)		181

4.3.2.1	Darstellung des 6,7-Dimethyl-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalins <b>96</b> <sup>[142]</sup> .....	181
4.3.2.2	Darstellung von 6,7-Bis(brommethyl)-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin <b>97</b> .....	182
4.3.3	Synthese des 6,7-Diamino-2,3-(2-pyridyl)chinoxalins <b>99</b> .....	183
4.3.3.1	Darstellung des 6,7-Diamino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalins (DADPQ) durch Kondensation des 2,2'-Pyridils mit 4,5-Diamino-N,N'-1,2-phenylenbistoluolsulfonsäureamid <b>75</b> .....	183
4.3.3.2	Darstellung des DADPQ durch Reduktion des 6,7-Dinitro-2,3-(2-pyridyl)chinoxalins <b>98</b> .....	185
4.3.4	Darstellung des 2,3-Bis(brommethyl)-7,8-di(2-pyridyl)pyrazino-[2,3-g]-chinoxalin <b>101</b> .....	186
4.3.4.1	Darstellung durch Kondensation des DADPQ <b>99</b> mit 1,4-Dibromdiacetyl <b>64</b> ....	186
4.3.4.2	Darstellung durch Kondensation des 2,3-Bis(brommethyl)-6,7-diaminochinoxalin <b>80</b> mit 2,2'-Pyridil <b>90</b> .....	187
4.3.4.3	Darstellung durch photolytische Bromierung des 2,3-Dimethyl-7,8-di(2-pyridyl)pyrazino[2,3-g]chinoxalin.....	187
4.3.5	Darstellung des 6-Amino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalins <b>104</b> (ADPQ).....	189
4.3.5.1	Darstellung des 6-Nitro-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalins <b>103</b> (NDPQ) <sup>[143]</sup> .....	189
4.3.5.2	Palladium-katalysierte Reduktion des NDPQ <b>103</b> zum 6-Amino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin <b>104</b> (ADPQ).....	189
4.4.	Synthese mononuklearer Übergangsmetall-Polypyridyl-Komplexe vom DPPZ-Typ	191
4.4.1	Darstellung mononuklearer Ruthenium-(II)-Komplexe des Typs [Ru(bpy) <sub>2</sub> (L <sub>n</sub> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .....	191
4.4.1.1	Darstellung des Precursor-Komplexes cis-Ru(bpy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>[163]</sup> .....	191
4.4.1.2	Darstellung der Ru(II)-DPPZ-Komplexe durch Umsetzung von DPPZ-Liganden mit cis-Ru(bpy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <b>105</b> .....	191
4.4.1.3	Darstellung aminofunktionalisierter Ru(II)-Komplexe durch Palladium-katalysierte Reduktion der nitrosubstituierten Ru(II)-DPPZ-Komplexe .....	195
4.4.2	Darstellung mononuklearer Rhenium(I)-Komplexe des Typs [Re(CO) <sub>3</sub> (L <sub>n</sub> )Cl] <sup>[126]</sup> .....	195

4.4.3	Darstellung der mononuklearen Cu(I)-Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{L}^n](\text{BF}_4)$ .....	198
4.4.3.1	<i>Darstellung des Precursor-Komplexes Bis(acetonitril)bis(triphenylphosphin)kupfer(I)tetrafluoroborat <math>[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)</math> <b>118</b></i> .....	198
4.4.3.2	<i>Darstellung der Cu(I)-DPPZ-Komplexe durch Umsetzung von DPPZ-Liganden mit dem Komplex <math>[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)</math> <b>118</b></i> .....	199
4.4.3.3	<i>Darstellung aminofunktionalisierter Cu(I)-Komplexe durch Palladiumkatalysierte Reduktion der nitrosubstituierten Cu(I)-DPPZ-Komplexe</i> .....	203
4.5.	Synthese dinuklearer Übergangsmetall-Polypyridyl-Komplexe des DPQ-Typs.....	204
4.5.1	Versuch der Darstellung dinuklearer Ruthenium-(II)-Komplexe des Typs $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-L}^n)](\text{PF}_6)_4$ .....	204
4.5.1.1	<i>Darstellung der Ru(II)-DPQ-Komplexe durch Umsetzung von DPQ-Liganden mit cis-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></i> .....	204
4.5.1.2	<i>Darstellung aminofunktionalisierter Ru(II)-Komplexe durch Palladiumkatalysierte Reduktion der nitrosubstituierten Ru(II)-DPQ-Komplexe</i> .....	206
4.5.2	Darstellung dinuklearer Rhenium-(I)-Komplexe des Typs $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\mu\text{-L}^n)]^{[178]}$ .....	207
4.5.3	Darstellung der dinuklearen Cu(I)-Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-L}^n)](\text{BF}_4)_2$ .....	210
4.5.3.1	<i>Darstellung der Cu(I)-DPQ-Komplexe durch Umsetzung von DPQ-Liganden mit <math>[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)^{[183]}</math></i> .....	210
4.5.3.2	<i>Darstellung aminofunktionalisierter Cu(I)-Komplexe durch Palladiumkatalysierte Reduktion der nitrosubstituierten Cu(I)-DPQ-Komplexe</i> .....	213
4.6.	Darstellung von fullerenbasierten Donor-Brücke-Akzeptor-Dyaden.....	214
4.6.1	Darstellung der Vorstufen.....	214
4.6.1.1	<i>Darstellung von 1,2-Bis(trimethylsiloxy)-1-cyclobuten <b>146</b><sup>[189]</sup></i> .....	214
4.6.1.2	<i>Darstellung von 3,3',4,4'-Tetramethyl-1,2-bis(trimethylsiloxy)cyclobuten</i> ...	214
4.6.2	Diels-Alder-Cycloaddition der Bis-1,2-(trimethylsiloxy)cyclobutene mit C <sub>60</sub> <sup>[17]</sup> .....	216
4.6.2.1	<i>Darstellung des 62,63-Bis(trimethylsiloxy)-but-62-en-[60]fulleren <b>28a</b></i> .....	216

4.6.2.2	<i>Versuche zur Darstellung des 61,61',64,64'-Tetramethyl-62,63-bis(trimethylsiloxy)but-62-en[60]fulleren <b>153</b></i> .....	217
4.6.3	Darstellung von C <sub>60</sub> -Donor-Dyaden nach der Torres-Variante.....	218
4.6.3.1	<i>Darstellung des 5,6-Fullereno-I<sub>h</sub>-[1,9-d]-cyclohexan-1,2-dions <b>3a</b></i> .....	218
4.6.3.2	<i>Darstellung von C<sub>60</sub>-Donor-Dyaden durch Kondensation des Diketons <b>3a</b> mit Diaminen</i> .....	219
4.6.3.3.	<i>Darstellung von C<sub>60</sub>-Donor-Dyaden durch Kondensation des Diketons <b>3a</b> mit Aminen</i> .....	221
4.6.3.4	<i>Darstellung der komplexierten C<sub>60</sub>-Donor-Dyaden durch Kondensation des Diketons <b>3a</b> mit aminofunktionalisierten Übergangsmetallkomplexen</i> .....	224
4.6.4	Darstellung von C <sub>60</sub> -Donor-Dyaden nach der Martin-Variante <sup>[16]</sup> .....	226
4.6.4.1	<i>C<sub>60</sub>-Donor-Dyaden durch Diels-Alder-Reaktion von o-Chinodimethanen mit dem Fulleren C<sub>60</sub></i> .....	226
4.6.4.2	<i>Darstellung der komplexierten C<sub>60</sub>-Donor-Dyaden durch Diels-Alder- Reaktion von bis(brommethyl)funktionalisierten Übergangsmetalkomplexen mit C<sub>60</sub></i> ..	230
5.	Zusammenfassung .....	233
6	Literaturverzeichnis .....	242

## Abkürzungsverzeichnis

ADPPZ	11-Aminodipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> ]phenazin
ADPQ	6-Amino-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin
Bipy	2,2'-Bipyridin
CI	Chemical Ionization
CV	Cyclovoltammetrie
DADPPZ	11,12-Aminodipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> ]phenazin
DADPQ	6,7-Diamino-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin
DBrDPPZ	11,12-Bis(brommethyl)dipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> ]phenazin
DBrDPQ	6,7-Dinitro-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin
DCNQI	Dicyano- <i>p</i> -chinodiimin
DMA	9,10-Dimethylantracen
DMDPPZ	11,12-Dimethyldipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> ]phenazin
DNDPPZ	11,12-Aminodipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> ]phenazin
DNDPQ	6,7-Dinitro-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin
DPPZ	Dipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> ]phenazin
DPQ	2,3-Bis(2-pyridyl)chinoxalin
EI	Electron Impact
ESI	Elektrospray Ionization
ET	Elektronentransfer
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IL	Intraligand
LF	Ligandenfeld
LMCT	Ligand-Metall Charge Transfer
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MALDI-TOF	Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time Of Flight
MLCT	Metall-Ligand Charge Transfer
NDPPZ	11-Nitrodipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> ]phenazin
NDPQ	6-Nitro-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin
PET	Photoinduzierter Elektronentransfer
Phen	1,10-phenanthrolin
Phendiamin	5,6-Diamino-1,10-phenanthrolin
Phendion	1,10-Phenanthrolin-5,6-dion
Phendioxim	1,10-Phenanthrolin-5,6-dioxim
RET	Rückelektronentransfer
SCE	Saturated Calomel Electrode
SWV	Square-Wave Voltammetrie
TATPP	9,11,20,22-Tetraazatetrapyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> :3'',2''- <i>l</i> :2''',3'''- <i>n</i> ]pentacens
TCNQ	Tetracyano- <i>p</i> -chinodimethan
Terpy	2,2':6',2''-Terpyridin

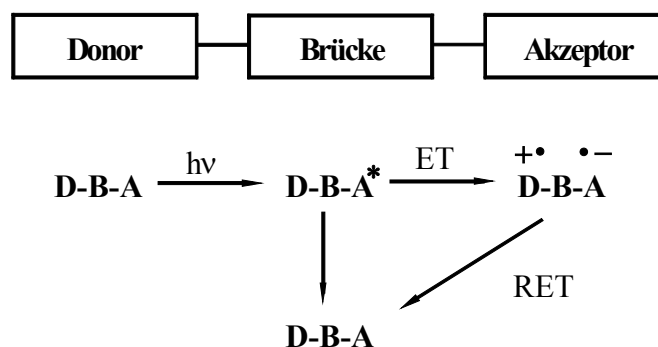




## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Einen der wichtigsten in der Natur ablaufenden Prozesse, der immer wieder Chemiker dazu inspiriert hat, diesen im Labormaßstab nachzuahmen, stellt die natürliche Photosynthese der Pflanzen und Bakterien dar, bei der Sonnenlicht in chemische Energie transformiert wird. Dabei spielen photoinduzierte Elektronentransferprozesse (PET-Prozesse) eine wichtige Rolle. Im ersten Schritt der bakteriellen Photosynthese wird zunächst durch einen Antennenkomplex, einer mehrere Bacteriochlorophyll-Moleküle enthaltenden Proteinstruktur, Licht eingesammelt. Nach photoinduziertem Energietransfer vom Antennenkomplex auf das Photosynthesereaktionszentrum, welches die in einer Proteinmatrix fixierten Donor- und Akzeptorpigmente zusammen mit diesem Proteinanteil bilden, wird in diesem durch eine Reihe von Elektronenübertragungsprozessen zwischen Donor und Akzeptor Licht in elektrochemische Energie umgewandelt.<sup>[1, 2, 3]</sup>

Die einfachste Form künstlicher Photosynthesezentren stellen Dyaden dar, in denen ein Donor über eine rigide oder flexible Brücke an einen Akzeptor gebunden ist (D-B-A-Systeme). In vielen Versuchen, ein künstliches Photosynthesereaktionszentrum aufzubauen, werden als Elektronendonatoren bzw. -akzeptoren künstliche Pigmente verwendet, die in ihrer Struktur den natürlichen Pigmenten (Chlorophylle, Carotenoide und Chinone) ähneln. An Stelle der Proteine, die in den natürlichen Systemen als Gerüst für die Organisation der Pigmente dienen, übernehmen in künstlichen Systemen kovalente Bindungen diese Funktion. Über diese Bindungen erfolgt z.B. die Kontrolle der Ladungstrennung sowie der elektronischen Kopplung zwischen den einzelnen aktiven Zentren. Somit üben diese einen Einfluss auf die Geschwindigkeit und Effizienz der Elektronen- und Energietransferprozesse aus.<sup>[4, 5, 6]</sup> Einige der in solchen D-B-A-Systemen stattfindenden photophysikalischen Ereignisse sind in Abbildung 1 gezeigt.

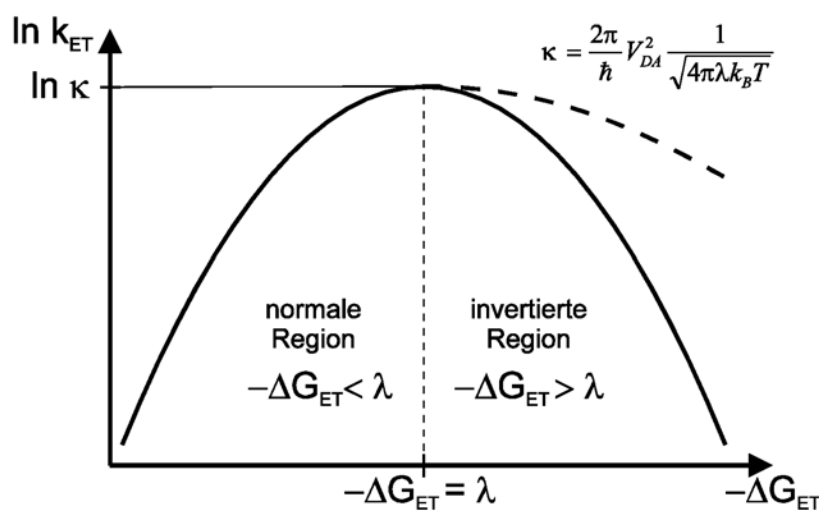


**Abb. 1:** Photophysikalische Prozesse in D-B-A-Systemen.

## 1. Einleitung

Für die erfolgreiche Anwendung solcher künstlicher Photosynthesysteme zur Umwandlung von Sonnenlicht in nutzbare Energie sind langlebige ladungstrennte Zustände, die nach photochemischer Anregung des Donors oder des Akzeptors durch Elektronenübertragung gebildet werden, von besonderer Wichtigkeit. Deren Bildung steht aber in Konkurrenz zum schnellen und energieverbrauchenden Rückelektronentransfer. Die Brückeneinheit erlaubt i.a. die Kontrolle des Abstandes und der Winkel zwischen Donor und Akzeptor, wodurch die Geschwindigkeit und die Effizienz des Elektronentransfers unter Bildung des ladungstrennten Zustandes sowie die Rekombination dieses Zustandes durch Rückelektronentransfer (RET) beeinflusst werden. Einen der Schlüsselfaktoren, um eine hohe Effizienz der Ladungstrennung zu erreichen, stellt somit die Verlangsamung bzw. die Verhinderung des Rückelektronentransfers dar. Dies wird in natürlichen Photosystemen dadurch erreicht, dass der Elektronentransfer entlang einer Kaskade von Donor- und Akzeptorsystemen stattfindet, was zu einer Vergrößerung des Abstandes zwischen Radikalanion und Radikalkation im resultierenden ladungstrennten Zustand führt.

Des Weiteren ist eine kleine Reorganisationsenergie ( $\lambda \sim 0.2$  eV), durch die der einleitende Elektronentransferprozess in der natürlichen Photosynthese gekennzeichnet ist, ein wichtiges Instrument zur Kontrolle der Richtung und Effizienz in PET-Prozessen. In ihren PET-Reaktionen zeichnen sich Fullerene ebenfalls durch kleine Reorganisationsenergien aus.<sup>[7]</sup> Nach der MARCUS-Theorie<sup>[8]</sup> für den Elektronentransfer sollte daher das Maximum der MARCUS-Kurve bei kleineren Werten für die freie Enthalpie  $-\Delta G^\circ$  erreicht werden. Dies führt zu einer Verschiebung des stärker exothermen Rückelektronentransfers in die MARCUS „invertierte“ Region und verhindert somit diesen unerwünschten Prozess.



**Abb. 2:** MARCUS-Kurve mit normaler und invertierter Region.

Als Konsequenz daraus folgt, dass die Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes fullerenbasierter Donor-Akzeptor-Systeme größer ist als die vergleichbarer Dyaden mit einem zweidimensionalen Akzeptor, da diese im Vergleich zum Fulleren größere Reorganisationsenergien besitzen.<sup>[9]</sup>

Fullerene besitzen weitere interessante Eigenschaften, die sie als vielversprechende Kandidaten für die Synthese von D-B-A-Systemen erscheinen lassen. Dazu zählt u.a. ein niedriges erstes Reduktionspotential, das dem planarer Chinone vergleichbar ist, und die Fähigkeit, stabile vielfach geladene Anionen durch reversible Aufnahmen von bis zu sechs Elektronen zu bilden. Beide Eigenschaften resultieren aus der einzigartigen ikosaedrischen Struktur des C<sub>60</sub> und der damit verbundenen elektronischen Konfiguration mit einer geringen HOMO-LUMO-Differenz und einer maximalen Entartung des HOMO und des LUMO. Außerdem absorbieren Fullerene im sichtbaren Bereich.

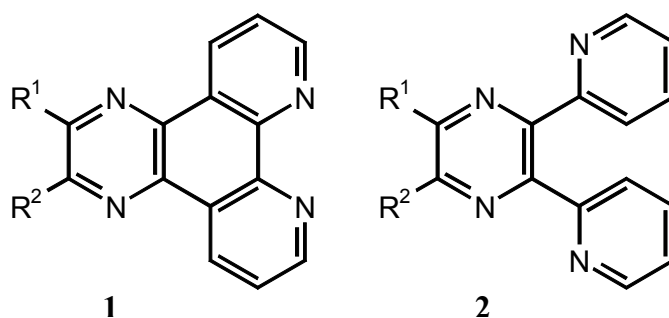
In den fullerenbasierten D-B-A-Systemen fungiert das Fulleren i.a. als Elektronenakzeptor, während als Donatoren Porphyrine, Phtalocyanine, Hemiphoryrazine, Carotenoide, aromatische Amine, polycyclische Aromaten, Tetrathiafulvene und Übergangsmetallkomplexe Verwendung finden.<sup>[10]</sup> Wesentlich weniger Beispiele sind bekannt, in denen das Fulleren als Donator fungiert. Dabei sind sehr starke Akzeptoren wie z.B. Derivate des Dicyano-*p*-chinodiimins (DCNQI) oder des Tetracyano-*p*-chinodimethans (TCNQ) nötig, da das Fulleren selbst schon einen sehr elektronegativen Charakter aufweist.<sup>[11]</sup> Durch Verknüpfung mit Chromophoren, wie z.B. Übergangsmetall-Polypyridyl-Komplexen oder Metalloporphyrinen, die stark im sichtbaren Bereich des Lichts absorbieren und somit als Antennenmoleküle dienen, kann die Absorption der Fullerenaddukte in diesem Bereich wesentlich gesteigert werden. In solchen Systemen wird vom photoangeregten Chromophor Energie oder ein Elektron auf das Fulleren übertragen. Übergangsmetall-Polypyridyl-Komplexe werden auf Grund mehrerer Faktoren als Antennenmoleküle eingesetzt. Diese Komplexe sind photostabil unter Bestrahlung, zeigen starke MLCT-Absorptionen im sichtbaren Bereich und besitzen hochliegende angeregte MLCT-Zustände, die sich sehr gut als Elektronendonatoren eignen. Beispielsweise besitzt der Tris(2,2'-Bipyridin)-Ruthenium(II)-Komplex [Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> in Dichlormethan ein Reduktionspotential von  $E_{1/2}([Ru(bipy)_3]^{2+}/[Ru(bipy)_3]^{3+}) = -0.63 \text{ V versus SCE}$  und sollte daher in der Lage sein, das Radikalanion des Fullerenens C<sub>60</sub><sup>•-</sup> ( $E_{1/2} = -0.41 \text{ V versus SCE}$ ; in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) durch Einelektronenübertragung zu generieren.<sup>[12, 13]</sup> DIEDERICH et al. synthetisierten eine Reihe von 2,2'-Bipyridin-funktionalisierten Methanofullerenen und die entsprechenden Ru(II)-

## 1. Einleitung

Polypyridyl-Komplexe.<sup>[14]</sup> Weitere Arbeiten auf dem Gebiet der fulleren-funktionalisierten Tris-(2,2'-Bipyridin)-Ru(II)-Komplexe wurden von MAGGINI et al. durchgeführt.<sup>[15]</sup> In diesen Dyaden, die sowohl Energie- als auch Elektronentransferprozesse vom photoangeregten <sup>3</sup>MLCT-Zustand des Metallzentrums zum Fullerenkern zeigen, sind Donor und Akzeptor i.a. über einen flexiblen Spacer verknüpft.

Ziel dieser Arbeit ist es, fullerenbasierte D-B-A-Systeme zu synthetisieren, in denen das Fulleren als Akzeptor fungiert und als Donoren Ruthenium-, Rhenium- oder Kupfer-Metallfragmente verwendet werden. Zwei verschiedene Synthesestrategien können zur Darstellung Übergangsmetall-komplexierter Fullerydyaden Anwendung finden. Zunächst sollen geeignete Fullerenliganden synthetisiert werden, die anschließend koordinativ über eine 2,2'-Bipyridin-Einheit mit dem entsprechenden Metallfragment verknüpft werden. Darüber hinaus können solche Dyaden auch durch die kovalente Verknüpfung eines geeigneten Fulleren-Bausteines mit entsprechend funktionalisierten Übergangsmetall-Komplexen dargestellt werden.

Als (Fulleren)Liganden sollen N-heteroaromatische Verbindungen eingesetzt werden, die sich vom Pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolin **1** oder 2,3-Di(2-pyridyl)pyrazin **2** ableiten lassen. Sehr gut untersuchte Systeme, die solche Substrukturen aufweisen, sind die Dipyrido-[3,2-*a*: 2',3'-*c*]phenazine sowie die 2,3-Bis(2-pyridyl)chinoxaline, die vielfach zur Synthese von ein- und zweikernigen Übergangsmetall-Polypyridyl-Komplexen verwendet worden sind.

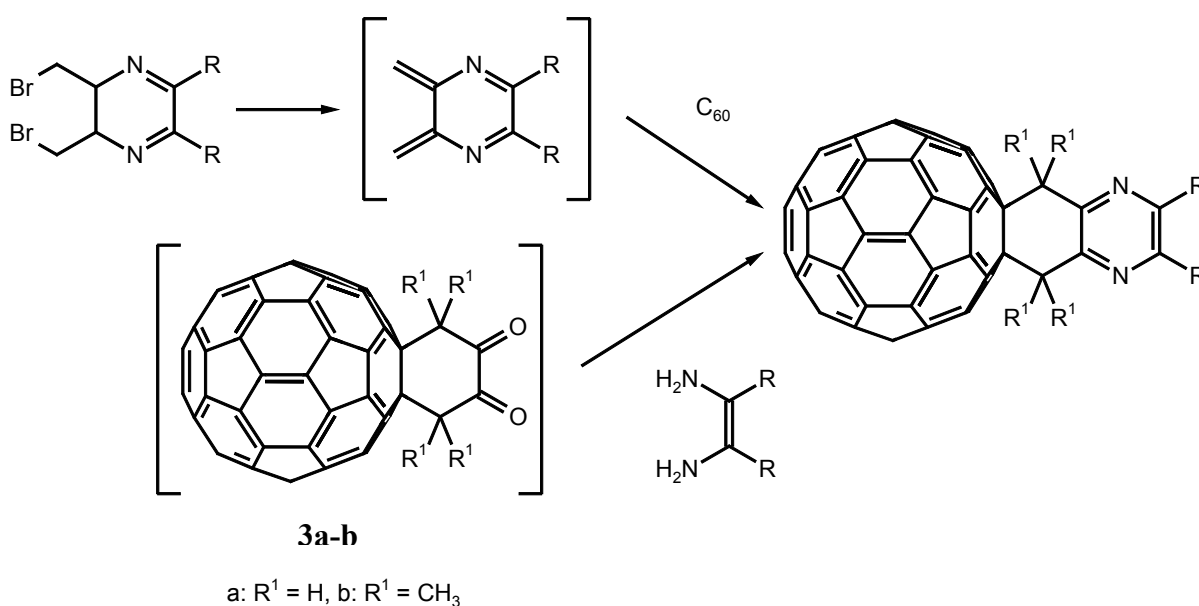


**Abb. 3:** Pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolin **1** und 2,3-Di(2-pyridyl)pyrazin **2**

Pyrazinofunktionalisierte Fullerenderivate können auf zwei alternativen Synthesewegen gewonnen werden. Nach MARTIN et al.<sup>[16]</sup> führt die [4+2] Cycloaddition des C<sub>60</sub> mit *o*-Chinodimethanen, die *in situ* durch reduktive Eliminierung aus bis(brommethyl)-substituierten Pyrazinen erzeugt werden, zur Bildung der entsprechenden heterocyclisch-funktionalisierten Fullerenderivate. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese solcher Fullerenaddukte stellt die Kondensation von Aminen bzw. Diaminen mit den [5,6]Fullereno-C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>-[1,9-*d*]-1',2'-

cyclohexan-1,2-dionen **3a-b** dar. Im Fall des Diketons **3a** konnten TORRES-GARCIA et al. verschiedene Fulleren-Pyrazin-Dyaden erhalten.<sup>[17]</sup>

Die Verknüpfung des Fullerenes mit dem Metallfragment nach der MARTIN-Variante setzt die Synthese von Komplexen mit bis(brommethyl)-substituierten Liganden voraus, während für die TORRES-Variante Komplexe benötigt werden, in denen ein Ligand über zwei Aminogruppen als Funktionalität verfügt. Bei Liganden mit nur einer Aminofunktion wäre somit auch die Synthese Übergangsmetall-komplexierter Triaden möglich, die zusätzlich zu den 2,2'-Bipyridin-Einheiten noch über eine 1,4-Diaza-1,3-butadien-Einheit als Koordinationsstelle verfügen würden.



**Abb. 4:** Synthese pyrazinofunktionalisierter Fullenderivate nach der MARTIN- (A) oder der TORRES-Variante (B)

Im Mittelpunkt des ersten Teiles dieser Arbeit steht daher zunächst die Darstellung entsprechend funktionalisierter *N*-Heteroaromaten, die sowohl zur Synthese der Fulleren-Liganden als auch zur Synthese von Precursor-Komplexen eingesetzt werden können. Daran schließt sich die Darstellung der Fullerenliganden an, die sowohl nach der MARTIN- als auch nach der TORRES-Variante durchgeführt werden sollen. Den Abschluss des synthetischen Teils dieser Arbeit soll die Synthese der fullerenbasierten und metall-komplexierten D-B-A-Systeme bilden. Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der dargestellten Verbindungen mittels der UV/Vis-Spektroskopie sowie der Cyclovoltammetrie.

## 2. Grundlagen

Die Chemie des elementaren Kohlenstoffs gewann erst mit der Entdeckung der Fullerene als drittes Kohlenstoffallotrop durch KROTO et al.<sup>[18]</sup> (1985) und der Entwicklung eines Verfahrens zur Darstellung makroskopischer Mengen an Fullerenen durch KRÄTSCHMER, HUFFMAN et al.<sup>[19]</sup> im Jahr 1990 an Bedeutung. Den bekanntesten Vertreter dieser neuen Substanzklasse stellt das Buckminsterfulleren  $C_{60}$  mit seiner fußballähnlichen Struktur dar. Für den Chemiker sind diese sphärischen, hochsymmetrischen Moleküle nicht nur aus ästhetischen Gründen interessant, sondern auch wegen ihrer einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Neben der bereits erwähnten sphärischen und rigiden Gestalt zählen zu den besonderen Eigenschaften der Fullerene die leichte und reversible Aufnahme von Elektronen,<sup>[20]</sup> die außergewöhnlichen photophysikalischen Eigenschaften,<sup>[21]</sup> ihre Eigenschaft als Radikalfänger<sup>[22]</sup> und die Fähigkeit, endohedrale Gäste einzulagern.<sup>[23]</sup> Neben der Isolierung zahlreicher höherer Fullerene und endohedraler Derivate stand die gezielte Synthese exohedraler Fullerenaddukte im Vordergrund. Nachdem eine Vielzahl von exohedralen Additionsreaktionen gefunden und es gelungen war, die Regioselektivität zu kontrollieren, konnten gezielt Fullerenderivate mit interessanten Eigenschaften synthetisiert werden. Dazu zählen nicht nur Materialien mit Eigenschaften als Supraleiter,<sup>[24]</sup> sondern auch Derivate mit biologischer Aktivität wie der Hemmung der HIV-Protease<sup>[25]</sup> oder mit einem hohen neuroprotektiven Potential.<sup>[26]</sup>

Als Ergebnis dieser intensiven Forschungsaktivitäten existieren heute nicht nur eine Reihe von Möglichkeiten zur Funktionalisierung der Fullerene, sondern es können ebenfalls Aussagen über die Syntheseprinzipien gemacht sowie Vorhersagen über Stabilität und Stoffeigenschaften getroffen werden. Diese Forschungsergebnisse sind in zahlreichen Übersichtsartikeln beschrieben worden.<sup>[27]</sup> Daher soll im folgenden zunächst eine kurze Einführung in Struktur und Nomenklatur der Fullerene gegeben werden, an die sich die Erläuterung der wichtigsten Prinzipien der Fullerenchemie und ein Überblick über die exohedrale Funktionalisierung anschließen.

### 2.1 *Struktur und Nomenklatur der Fullerene*

Während bei der Kohlenstoffmodifikation Diamant jedes  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatom in allen drei Raumrichtungen tetraedrisch mit vier Nachbarn verbunden ist, besteht Graphit aus Kohlenstoffatomen mit  $sp^2$ -Hybridisierung, die mit drei weiteren Nachbarn verknüpft sind

und Ebenen aus vernetzten Sechsringen bilden, die sich parallel in Schichten übereinander stapeln. Beide weisen eine räumlich ausgedehnte Festkörperstruktur auf, die zur Absättigung der äußeren Valenzen Fremdatome benötigt, und stellen somit keine geeigneten Bausteine für organisch-chemische Synthesen dar.

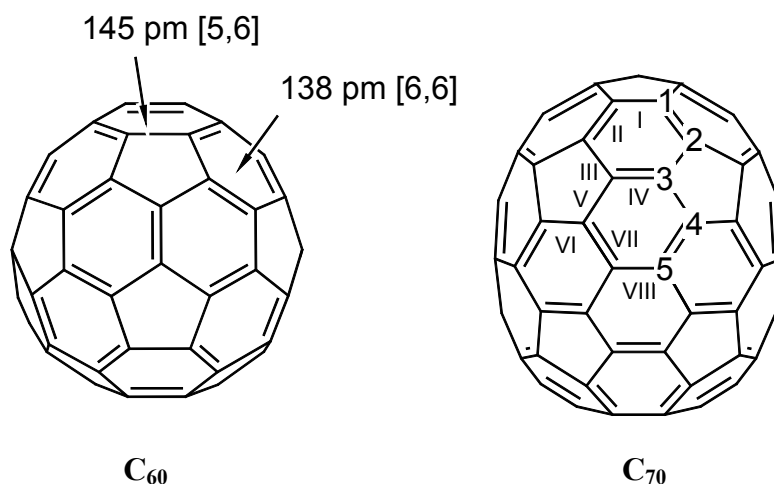
Alle bekannten Fullerene dagegen stellen stabile Kohlenstoffcluster mit einer geschlossenen Käfigstruktur dar, die aus Fünf- und Sechsringen aufgebaut sind. Nach dem Eulerschen Theorem sind für ein perfektes geschlossenes Polyeder neben einer beliebigen Anzahl an Sechsringen genau zwölf Fünfringe nötig. Aus diesem Grund enthalten alle Fullerene zwölf Fünfringe. Darüber hinaus müssen die Fullerene eine gerade Anzahl an Kohlenstoffatomen besitzen. Der prominenteste Vertreter der Fullerene, das Buckminsterfulleren  $C_{60}^*$ , ist aus genau zwölf Fünfringen und 20 Sechsringen aufgebaut und besitzt die Struktur eines an den Polkappen abgeflachten Ikosaeders, in dem jedes Fünfeck vollständig von Sechsringen umgeben ist (Abb. 6). Die Kohlenstoffatome weisen eine  $sp^2$ -Hybridisierung auf. Es tritt aber keine Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen auf, sondern die Doppelbindungen sind ausschließlich in den Sechsringen fixiert, so dass Bindungen zwischen zwei Sechsringen ([6,6]-Bindungen) eine höhere Elektronendichte und damit Doppelbindungscharakter (138 pm) haben, wo hingegen Bindungen zwischen Fünf- und Sechsringen ([5,6]-Bindungen) durch eine geringere Elektronendichte und größere Bindungslängen (145 pm) gekennzeichnet sind. Sie haben Einfachbindungscharakter.<sup>[28]</sup> Da alle Kohlenstoffatome identisch sind, erhält man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ein einziges Signal bei  $\delta = 143.2$  ppm.<sup>[29]</sup>

Den nächst höheren stabilen Vertreter der Fullerene stellt das  $D_{5h}$ -symmetrische  $C_{70}$  dar,<sup>[29, 30]</sup> welches aus 25 Sechs- und 12 Fünfringen besteht und dessen Struktur der Form eines Rugby-Balles ähnelt. Wie im  $C_{60}$  weist das  $C_{70}$  im Bereich der Polkappen die größte Krümmung auf, im Äquatorbereich dagegen zeichnet sich das  $C_{70}$  durch einen Gürtel aus anellierten benzoiden Sechsringen mit einer geringeren sphärischen Krümmung aus. Auch in diesem Fulleren liegt Bindungslängenalternanz zwischen Einfach- und Doppelbindungen vor.<sup>[27b,d]</sup> Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden fünf Signale im Intensitätsverhältnis 1:2:2:2:1 entsprechend den fünf verschiedenen Kohlenstoffatomen und ihrer Häufigkeit im  $C_{70}$  beobachtet.<sup>[29, 31]</sup>

---

\* Zu Ehren des amerikanischen Architekten R. Buckminster Fuller, dessen geodätischen Kuppeln ebenfalls aus Pentagonen und Hexagonen aufgebaut sind.

## 2. Grundlagen



**Abb. 6:** Unterschiedliche Bindungslängen in C<sub>60</sub> und unterschiedliche Kohlenstoffatome und Bindungstypen im C<sub>70</sub>-Molekül.

Würde man das EULER-Theorem als alleiniges Kriterium für den Aufbau der Fullerene heranziehen, wären mehrere Strukturen für das [60]Fulleren denkbar. Darüber hinaus existieren weitere Regeln über den Aufbau der Fullerene und die Stabilität der einzelnen Isomere. Nach der „Isolated Pentagon Rule“ (IPR) sind solche Isomere energetisch begünstigt, in denen die Fünfringe vollständig von Sechsringen umgeben sind. Somit stellt das I<sub>h</sub>-symmetrische C<sub>60</sub> das einzig stabile Isomer dar und ist zugleich der kleinste stabile Vertreter dieser allotropen Kohlenstoffmodifikation.<sup>[32, 33]</sup> Eine weitere Einschränkung ergibt sich aus dem Prinzip der Minimierung von [5,6]-Doppelbindungen.<sup>[34]</sup> Fullerenisomere mit [5,6]-Doppelbindungen weisen eine höhere Energie auf als die entsprechenden Isomere ohne solche Doppelbindungen.<sup>[35]</sup> Dies liegt darin begründet, dass [5,6]-Doppelbindungen einen um ca. 8.5 kcal höheren Energiegehalt als die [5,6]-Einfachbindungen besitzen. Zudem wird angenommen, dass geöffnete Käfigstrukturen nicht stabil sind.<sup>[36]</sup> An Hand dieser Regeln kann sowohl für das C<sub>60</sub> als auch für das C<sub>70</sub> nur ein einziges stabiles Isomer abgeleitet werden.

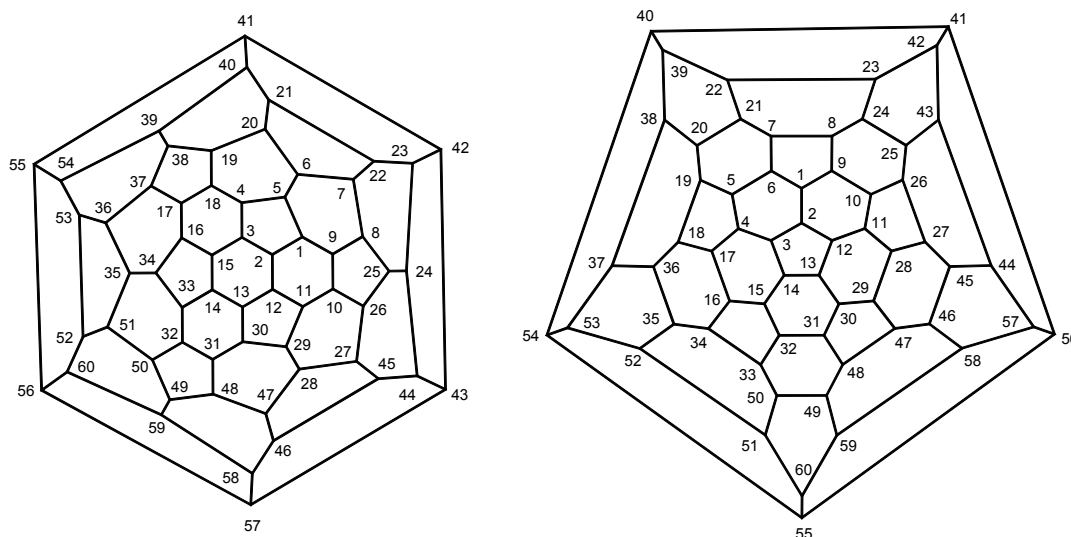
Bei der Benennung der Fullerene hat sich der Vorschlag des Chemical Abstract Service (CAS) durchgesetzt,<sup>[37]</sup> da sich die Benennung der Fullerene nach der IUPAC-Nomenklatur<sup>[38]</sup> als zu kompliziert und insbesondere für die höheren Fullerene als nicht eindeutig genug erwiesen hat. Nach CAS wird C<sub>60</sub> als [5,6]-Fulleren-60-I<sub>h</sub> bezeichnet.<sup>†</sup> Da von den drei kleinsten stabilen Vertretern der Fullerene nur ein stabiles Isomer existiert, kann bei diesen auf die Angabe des Bindungsmusters und der Symmetrie verzichtet werden.

<sup>†</sup> Die Zahlen in Klammern stehen dafür, dass das Molekül aus Fünf- und Sechsringen aufgebaut ist, 60 gibt die Zahl der Kohlenstoffatome wieder und der letzte Teil des Namens benennt die Symmetrie.



In der vorliegenden Arbeit werden die Bezeichnungen  $C_{60}$  oder [60]Fulleren verwendet. Sobald mehrere Isomere möglich sind, ist zur eindeutigen Unterscheidung die Angabe der Symmetrie obligatorisch. Ein Beispiel sind die drei stabilen Isomere des  $C_{78}$ , die folgendermaßen benannt werden müssen: [5,6]-Fulleren-78- $C_{2v}$ , [5,6]-Fulleren-78- $C_{2v}'$  und [5,6]-Fulleren-78- $D_3$ .

Zur eindeutigen Beschreibung der funktionalisierten Fullerene ist eine Nummerierung der Kohlenstoffatome notwendig. Bei der von TAYLOR<sup>[39]</sup> vorgeschlagenen Nummerierung wird, bei einem Sechsring beginnend, im Uhrzeigersinn spiralförmig so nummeriert, dass die Kohlenstoffatome bei der für das Fullerenderivat zentralen [6,6]-Bindung die Ziffern 1 und 2 tragen (Abb. 7). Die CAS-Nomenklatur folgt denselben Prinzipien, jedoch wird bei der Zählung bei einem Fünfring begonnen, so dass die Positionen der Kohlenstoffatome der entsprechenden [6,6]-Bindung mit den Ziffern 1 und 9 gekennzeichnet werden.

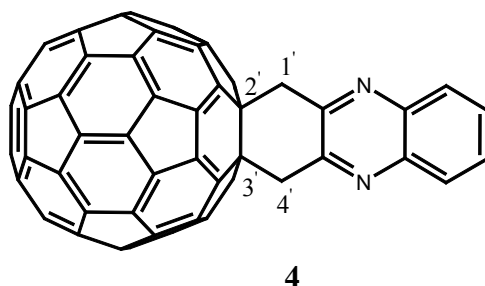


**Abb. 7:** Schlegeldiagramme mit Nummerierung der C-Atome von  $C_{60}$  beginnend a) bei einem Pentagon, b) bei einem Hexagon.

Die Nomenklatur der Fullerenderivate soll am Beispiel der Verbindung **4** verdeutlicht werden. Entsprechend der IUPAC-Nomenklatur wird dieses Molekül als 1',2',3',4'-Tetrahydrophenazino[2',3':1,2][60]fulleren bezeichnet (Abb. 8). Dabei besitzt das Fulleren die höhere Priorität und die Positionen im Fulleren werden mit normalen Ziffern gekennzeichnet. Die Nummerierung im Addenden erfolgt unabhängig vom Fulleren und wird durch Hinzufügen von Hochkommata kenntlich gemacht. Die Ziffern in Klammern geben dabei an, über welche Kohlenstoffatome die einzelnen Molekülfragmente miteinander verknüpft sind.

## 2. Grundlagen

Der Name desselben Moleküls nach der CAS-Nomenklatur ist [5,6]Fullereno-C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>-[1,9-*b*]-1',2',3',4'-tetrahydrophenazin. In dieser Arbeit werden die Fullerenderivate nach der letzten Methode benannt.



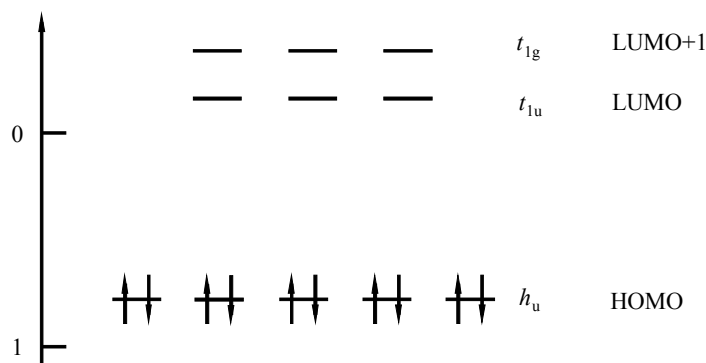
**Abb. 8:** Nomenklaturvorschlag für [5,6]Fullereno-C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>-[1,9-*b*]-1',2',3',4'-tetrahydrophenazin **4** (nach CAS-Nomenklatur).

### 2.2 Prinzipien der Fullerenchemie

Die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Fullerenchemie beschränken sich im wesentlichen auf das C<sub>60</sub> und in geringerem Umfang auf das C<sub>70</sub>, während die Chemie der höheren Fullerene bislang nur von untergeordneter Bedeutung ist. Die chemischen Eigenschaften dieser beiden Fullerene sind jedoch vergleichbar, insbesondere, weil sie einander entsprechende Strukturelemente aufweisen. Das chemische Verhalten des C<sub>60</sub> wird größtenteils durch drei grundlegende Eigenschaften bestimmt, die sich aus der Struktur ergeben.

- 1.) Wie oben bereits diskutiert wurde, besitzt das C<sub>60</sub> eine Molekülstruktur, in der alle Doppelbindungen zwischen zwei Sechsringen und alle Einfachbindungen zwischen Fünf- und Sechsringen liegen, wobei letztere eine geringere Elektronendichte aufweisen. Eine solche Struktur, die Doppelbindungen in Fünfringen vermeidet und sich mittels anellierter Cyclohexatrien- und [5]Radialeneinheiten beschreiben lässt, schließt ein vollständiges delokalisiertes konjugiertes  $\pi$ -System aus.
- 2.) Aufgrund der hochgradig pyramidalisierten sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatome besitzt das C<sub>60</sub> eine außerordentliche hohe Spannungsenergie. Der Anteil dieser Energie an der Bindungsenergie beträgt ca. 80% ( $\Delta H_f = 609 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[27b,40]</sup>
- 3.) C<sub>60</sub> ist ein elektronegatives Molekül, welches leicht zu reduzieren, aber schwer zu oxidieren ist. Mit Hilfe des Energieniveau-Diagramms für die Molekülorbitale des C<sub>60</sub>, welches ein niedrig liegendes dreifach entartetes LUMO (lowest unoccupied molecular

orbital) und ein fünffach entartetes HOMO (highest occupied molecular orbital) aufweist, lässt sich dieses Verhalten erklären (Abb. 9).



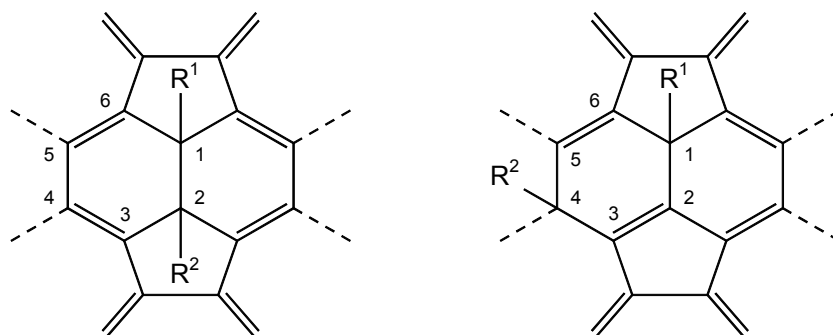
**Abb. 9:** Ausschnitt aus dem Energieniveauschema für das  $C_{60}$ .

Folgende Regeln für die Reaktivität, die auf den o.g. Eigenschaften basieren, können an Hand der Ergebnisse von einer Vielzahl an Reaktionen, die mit  $C_{60}$  durchgeführt worden sind, abgeleitet werden.

- 1.) Das  $C_{60}$  stellt ein elektronenarmes Polyolefin mit einem überwiegend lokalisierten Elektronensystem dar. Typischerweise geht es eine Reihe von Additionsreaktionen an den [6,6]-Doppelbindungen ein, Dazu zählen z.B. nucleophile Additionen, Radikaladditionen, Cycloadditionen und die Bildung von  $\eta^2$ -Übergangsmetallkomplexen. Des weiteren sind hier noch Hydroborierungen, Hydrometallierungen, Hydrierungen etc. zu nennen.<sup>[27b,d]</sup>
- 2.) Die Triebkraft dieser in der Regel exotherm verlaufenden Reaktionen ist der Abbau von Spannungsenergie. Grund hierfür ist die Ausbildung einer tetraedrischen Bindungsumgebung an  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Im Falle von Mehrfachadditionen nimmt der exotherme Charakter in Abhängigkeit von Größe und Zahl der Addenden ab. Letztlich können daraus Mehrfachaddukte resultieren, die instabil sind, oder das Fortschreiten der Reaktion wird ab einem bestimmten Additionsgrad verhindert.
- 3.) Die Regiochemie der Additionsreaktionen wird durch die Minimierung von [5,6]-Doppelbindungen bestimmt. Cyclische sowie nicht cyclische Additionen verlaufen in der Regel in 1,2-Orientierung an eine [6,6]-Bindung, weil dabei die Ausbildung von [5,6]-Doppelbindungen vermieden werden kann. Bei größeren Addenden können die auftretenden ekliptischen Spannungen dazu führen, dass eine 1,4-Addition bevorzugt gegenüber einer 1,2-Addition abläuft.

## 2. Grundlagen

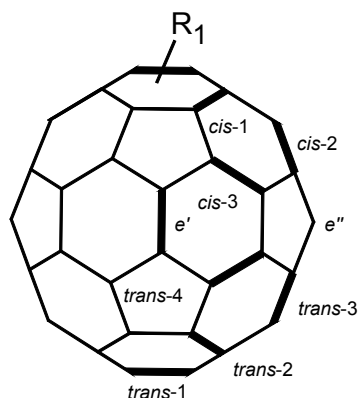
Dies hängt letztlich davon ab, ob der Platzbedarf der Addenden oder die Einführung der energetisch ungünstigen [5,6]-Doppelbindung den größeren Einfluss auf die Energie des Übergangszustandes ausübt.<sup>[41]</sup>



**Abb. 6:** 1,2- und 1,4-Addition an  $C_{60}$ .

Während im  $C_{60}$  alle C-Atome äquivalent sind und nur zwei unterschiedliche C-C-Bindungen existieren, sind im  $C_{70}$  fünf verschiedene C-Atome und acht unterschiedliche Typen an C-C-Bindungen vorhanden (Abb. 5). Es ist anzunehmen, dass diese sich auch in ihrer Reaktivität unterscheiden.<sup>[42]</sup>

Die Möglichkeit der Bildung von Mehrfachaddukten ist oben schon erwähnt worden. Die Anzahl von 30 reaktiven Doppelbindungen im [60]Fulleren lässt eine Vielzahl an Polyaddukten möglich erscheinen. Um die räumliche Anordnung der Addenden zu beschreiben, teilt man den Fullerenball in drei Sektoren bezüglich des Zweitangriffs.<sup>[43]</sup> Der zweite Addend kann auf derselben Hemisphäre (*cis*), am Äquator (*e*) oder auf der gegenüberliegenden Hemisphäre (*trans*) an das Fulleren addiert werden (Abb. 11). So können bei der Einführung eines zweiten identischen Addenden bereits acht mögliche regioisomere Bisaddukte erhalten werden.



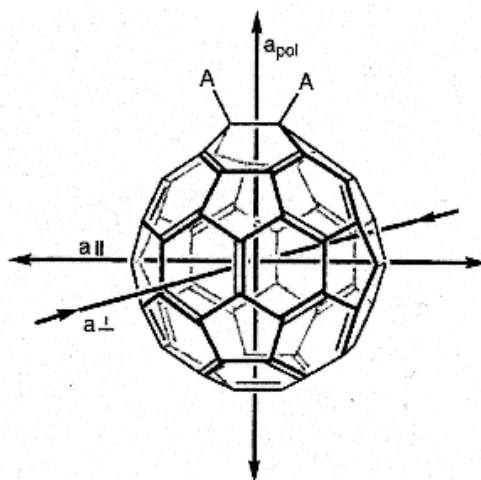
**Abb. 11:** Positionsbezeichnungen der verschiedenen [6,6]-Bindungen in einem Monoaddukt bezüglich der den ersten Addenden tragenden [6,6]-Bindung.

Die Regiochemie der Zweitfunktionalisierung wurde im wesentlichen anhand von nucleophilen Cyclopropanisierungen, Bamford-Stevens-Reaktionen sowie Nitrenadditionen untersucht.<sup>[27e, 43, 44]</sup> Als Ergebnis dieser Untersuchungen können folgende Beobachtungen festgehalten werden: (1) Die Verteilung der Regioisomeren entspricht nicht der statistischen Wahrscheinlichkeit. (2) Die bevorzugten Produkte bilden in den meisten Fällen die *e*-Addukte gefolgt vom *trans*-3-Isomer. (3) Die Bildung des *cis*-1-Isomeren wird dann beobachtet, wenn zumindest einer der beiden Addenden einen geringen sterischen Anspruch hat, was eine solche Anordnung ermöglicht. Ein Beispiel für solche Addenden stellen Imino-Brücken dar, die über eine bewegliche Seitenkette verfügen. Dem entsprechend liefert eine Zweitfunktionalisierung als Hauptprodukte das *cis*-1-Isomer und die *e*-Isomere als Hauptprodukte. (4) Die Addition an der *e'*'-Position ist gegenüber der *e'*-Position leicht bevorzugt. (5) Einen weiteren entscheidenden Faktor für den regioselektiven Verlauf einer Zweitfunktionalisierung stellen die Reaktionsbedingungen dar. So äußert sich die Erhöhung der Reaktionstemperatur in einer Abnahme der Regioselektivität. Als Beispiele können die thermisch induzierten Nitrenadditionen in 1,1,2,2-Tetrachlorethan oder die nucleophile Addition von Diethylbrommalonaten erwähnt werden.<sup>[43, 45, 46]</sup>

Als Ursache für die Regioselektivität können zum einen die Stabilität der Produkte und zum anderen die geometrischen und elektronischen Eigenschaften der entsprechenden Monoaddukte angeführt werden. So konnte anhand von theoretischen Rechnungen (AM1-Niveau) für Bisaddukte mit zwei Methanobrücken gezeigt werden, dass das *cis*-1-Isomer im Vergleich zu allen anderen möglichen Isomeren deutlich destabilisiert ist. Hingegen stellt das *cis*-1-Isomer neben den beiden *e*-Isomeren im Fall von Bisaddukten mit mindestens einer Imino-Brücke die stabilste Variante dar.<sup>[43-45]</sup>

Wie im Fulleren selbst sind in den Monoaddukten Bindungen zwischen zwei Sechsringen kürzer als zwischen Fünf- und Sechsringen. Dies konnte mittels Röntgenstrukturanalysen gezeigt werden.<sup>[44]</sup> Darüber hinaus sind unabhängig von der Art der Addenden die *cis*-1- und die *e'*'-Bindungen die kürzesten [6,6]-Doppelbindungen, woraus eine Verzerrung des Fullerenkäfigs resultiert (s. Abb. 12). Diese äußert sich in einer Stauchung des Fullerenkäfigs entlang der Achse  $a_{\perp}$  sowie in einer Streckung entlang der Achsen  $a_{\text{pol}}$  sowie  $a_{\parallel}$ , wobei letztere nur von geringem Ausmaß ist.<sup>[47]</sup>

## 2. Grundlagen



**Abb. 12:** Schematische Darstellung der Verzerrung des Fullerenkäfigs in geschlossenen 1,2-Monoaddukten.

Neben den geometrischen Eigenschaften sind auch die elektronischen Eigenschaften der Monoaddukte für die Regiochemie der Zweitfunktionalisierung von Bedeutung. Theoretische Rechnungen auf AM1-Niveau haben gezeigt, dass die LUMOs der Monoaddukte an den Positionen  $e'$ ,  $e''$  sowie  $trans$ -3 die größten Grenzorbitalkoeffizienten besitzen und somit nucleophile Angriffe an diesen Positionen bevorzugt stattfinden.<sup>[27e, 44]</sup>

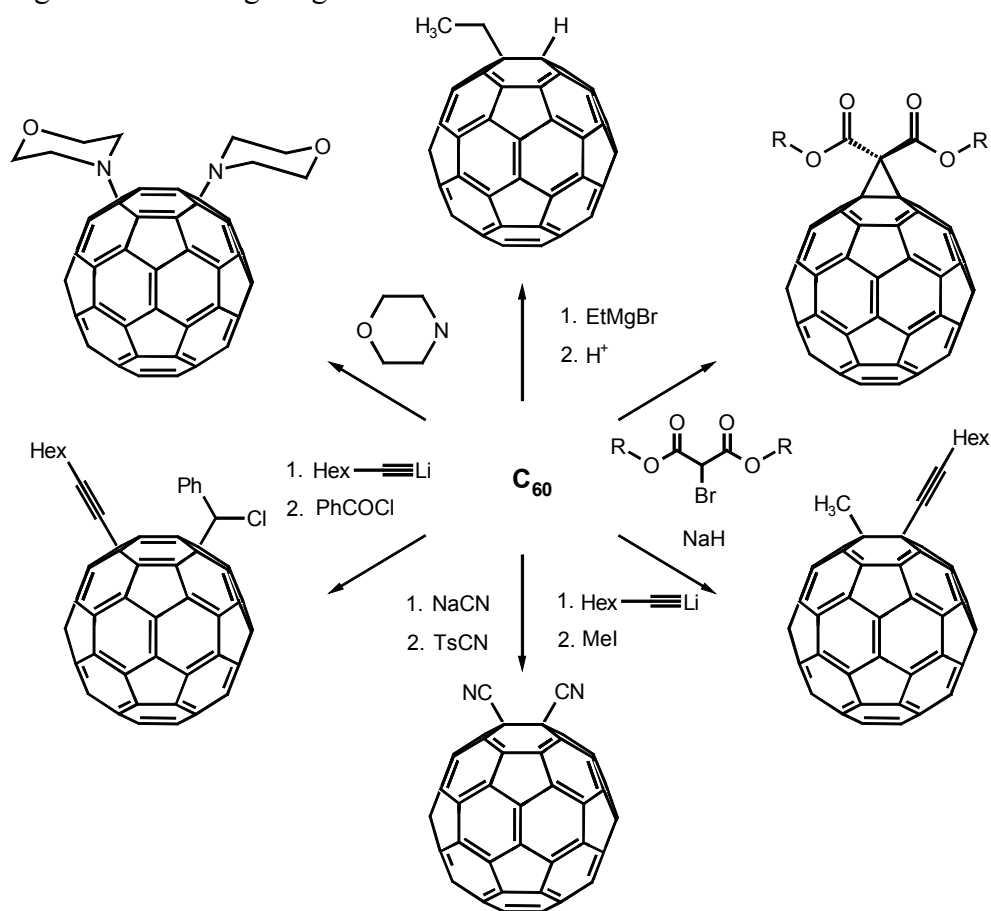
### 2.3 Exohedrale Funktionalisierung von Fullerenen

Mit der Funktionalisierung der Fullerene werden verschiedene Ziele verfolgt. Durch die Derivatisierung der Fullerene kann die Löslichkeit der nicht funktionalisierten Fullerene, die sich gar nicht oder nur gering in den gängigen organischen Lösungsmitteln lösen, wesentlich gesteigert werden. So können durch geeignete Wahl der Addenden wasserlösliche Fullerenaddukte erhalten werden, die Anwendungspotential in der medizinischen Chemie besitzen.<sup>[48]</sup> Zudem wird versucht, durch Verknüpfung der Fullerene mit anderen Stoffklassen, wie z.B. elektro- oder photoaktiven Substanzen, eine Kombination der besonderen Eigenschaften der Fullerene mit denen der Addenden zu erreichen. In diesen Addukten sollen die kovalent gebundenen Komponenten elektronisch in Wechselwirkung mit dem Fullerenkern treten. Solche Verbindungen können möglicherweise als elektro-optische Bausteine Verwendung finden.<sup>[49]</sup>

Zur Funktionalisierung der Fullerene kann im wesentlichen auf drei Varianten zurückgegriffen werden. Dabei kann unterschieden werden in (1) eine Derivatisierung in der Oberfläche der Fullerenmoleküle unter Bildung von Heterofullerenen<sup>[50]</sup> durch den Einbau

von Fremdatomen wie z.B. Stickstoff, (2) Einlagerungen kleiner Moleküle oder Ionen in den Hohlraum des Fulleren<sup>[51]</sup> (endohedrale Funktionalisierung) oder (3) Additionen geeigneter Substanzen an die äußere Oberfläche (exohedrale Funktionalisierung). Die exohedrale Funktionalisierung wird im folgenden an ausgewählten Beispielen näher beschrieben.

Da die Fullerene elektronenarme Polyolefine darstellen, zeigen sie auch die typischen Additionsreaktionen solcher Olefine. So reagiert  $C_{60}$  bereitwillig mit Nucleophilen unter Bildung von 1,2-Addukten wie z.B. hydrogenierten, alkylierten oder arylierten 1,2-Dihydrofullerenen.<sup>[27e]</sup> Es können aber auch 1,4- oder 1,6-Additionen bei sterisch anspruchsvollen Addenden beobachtet werden. Die Stabilisierung der primär gebildeten Intermediate  $Nu_nC_{60}^{n-}$  kann (1) durch Addition eines Elektrophils  $E^+$ , (2) durch Addition eines neutralen Elektrophils  $E-X$ , (3) durch eine  $S_N1$ - oder einer intramolekularen Additionsreaktion oder (4) durch Oxidation erfolgen. In den ersten beiden Fällen werden als Produkte Fullerenderivate des Typs  $C_{60}(ENu)_n$  erhalten. Methano-<sup>[52]</sup> bzw. Cyclohexenofullerene<sup>[53]</sup> resultieren aus  $S_N1$ - oder intramolekularen Additionsreaktionen, während Addukte des Typs  $C_{60}Nu_2$  bei Oxidationen entstehen.<sup>[54]</sup> Einige typische Beispiele von nucleophilen Additionen sind im folgenden Schema gezeigt.

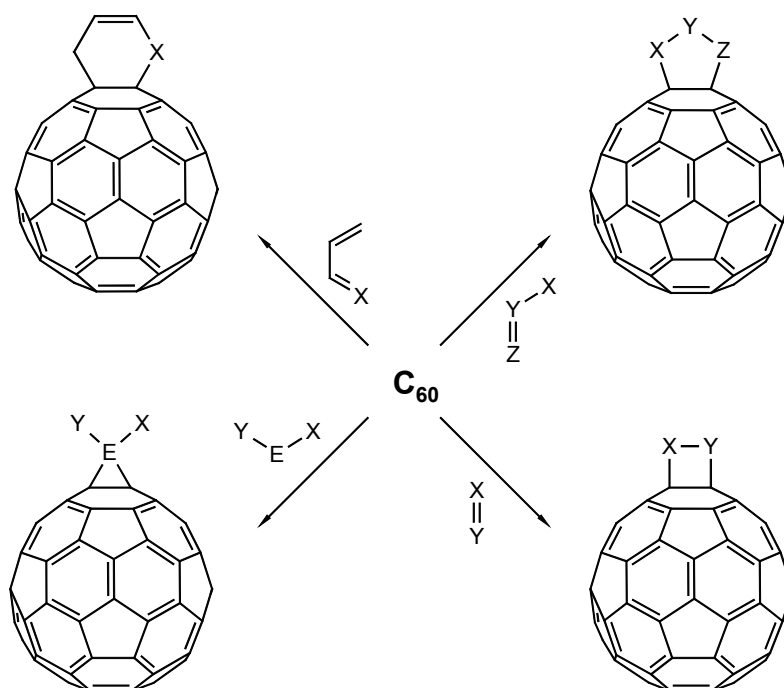


**Schema 1:** Typische Beispiele für nucleophile Additionen an  $C_{60}$ .

## 2. Grundlagen

Die Radikaladditionen an  $C_{60}$  weisen bezüglich ihrer Regiochemie und der angenommenen Reaktionsmechanismen eine große Verwandtschaft zu den nucleophilen Additionen auf, so dass hier auf eine weitergehende Beschreibung dieser Additionsreaktionen verzichtet werden kann.

Neben diesen Additionsreaktionen sind Cycloadditionen ein sehr nützliches und weit verbreitetes Werkzeug zur Synthese von besonders stabilen Fullerenderivaten. Eine schematische Übersicht der bisher durchgeführten Cycloadditionsreaktionen ist der folgenden Schema zu entnehmen (Schema 2). Prinzipiell können Cycloadditionen sowohl thermisch als auch photochemisch durchgeführt werden. Zur Ermittlung geeigneter Reaktionsbedingungen kann auf die Woodward-Hoffmann-Regeln als Hilfsmittel zurückgegriffen werden.<sup>[55]</sup> Danach ist die [4+2]-Cycloaddition von Dienen an das [60]Fulleren eine aus dem elektronischen Grundzustand ablaufende Diels-Alder-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf.<sup>[56]</sup> Eine thermische<sup>[57]</sup> oder photochemische<sup>[58]</sup> Anregung ist bei solchen Additionen notwendig, die zur Bildung kleinerer Ringe führt ([2+1]-, [2+2]- oder [3+2]-Cycloadditionen).



**Schema 2:** Cycloadditionsreaktionen an der [6,6]-Doppelbindung von  $C_{60}$ .

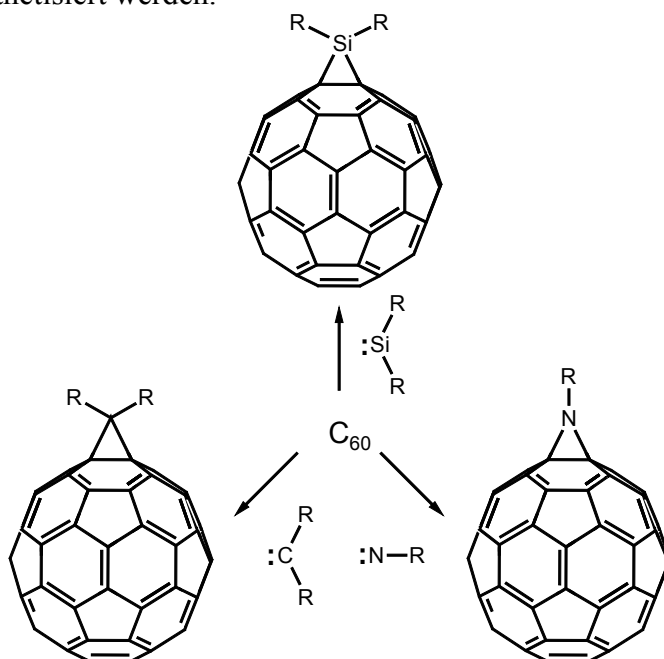
Eine Problematik bei diesen Additionen besteht darin, dass häufig neben dem gewünschten Monoaddukt ebenfalls Mehrfachaddukte gebildet werden. Die Lösung dieses Problems besteht darin, die Reaktion bei einem bestimmten Umsatz an  $C_{60}$  abubrechen. Dies führt dazu, dass die isolierten Ausbeuten in Bezug auf das  $C_{60}$  in der Regel eingeschränkt sind. Des Weiteren ist es erforderlich, nicht umgesetztes  $C_{60}$  und die teilweise nicht weiter trennbaren



Mehrfachaddukte chromatographisch vom Produkt abzutrennen. Eine weitere Besonderheit tritt bei der Durchführung von Photoreaktionen auf. Hierbei ist auf eine Reaktionszeit zu achten, die relativ zum photochemischen Abbau der Fullerene kurz ist.<sup>[59]</sup>

### 2.3.1 [2+1]- und [2+2]-Cycloadditionen

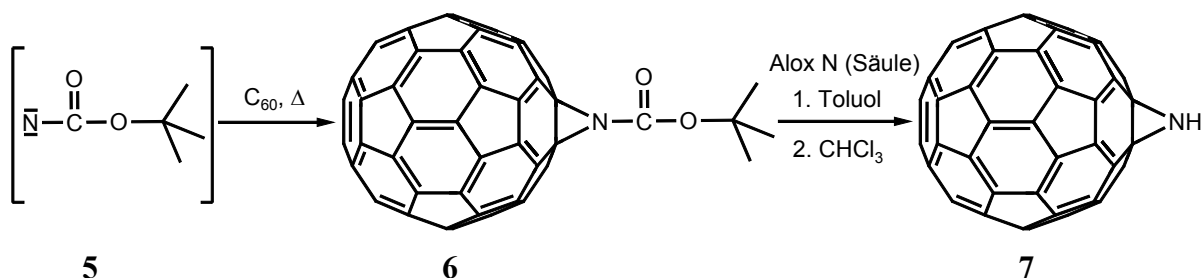
Typische Edukte in [2+1]-Cycloadditionen stellen Singulettcarbene dar, die *in situ* erzeugt werden müssen. Carbene können durch Thermolyse von geeigneten Vorstufen, wie z.B. Diazirinen, Tosylhydrazonen, Cyclopropenen, Oxadiazolen oder Natriumtrichloracetat<sup>[60]</sup> gewonnen werden und addieren an eine [6,6]-Bindung des C<sub>60</sub> unter Bildung der Methanofullerene.<sup>[27b,e,61]</sup> Als ein Beispiel soll hier die Synthese von Fulleren-Zucker-Konjugaten erwähnt werden, die VASELLA et al.<sup>[56a]</sup> durch thermische Addition von Diazirinen an das C<sub>60</sub> erhielten. Während die thermische Addition von Diazirinen ausschließlich die [6,6]-geschlossenen Isomere liefert, konnten AKASAKA et al.<sup>[62]</sup> zeigen, dass die photochemische Umsetzung von 2-Adamantan-2,3'-[3H]-diazirin mit C<sub>60</sub> ungefähr zu einem 1:1-Gemisch des [6,6]-geschlossenen Methanofullerens und des isomeren Fulleroids mit einer [5,6]-geöffneten Struktur führt. Alternativ können solche cyclopropanfunktionalisierten Fullenderivate mit einer [6,6]-geschlossenen Käfigstruktur nach einem von BINGEL et al.<sup>[39]</sup> entwickelten Verfahren synthetisiert werden.



**Schema 3:** [2+1]-Cycloadditionen von Carbenen, Silylenen und Nitrenen an C<sub>60</sub>.

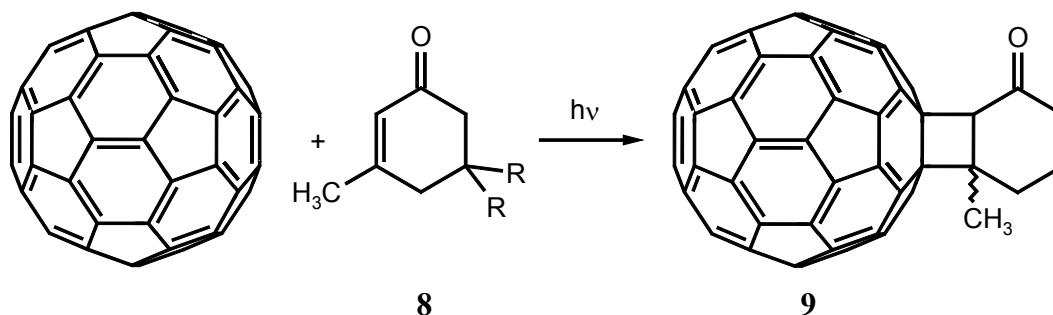
## 2. Grundlagen

Den Methanofullerenen analoge Verbindungen mit Heteroatomen anstelle des Kohlenstoffatoms im anellierten Dreiring erhält man durch Addition von Silylenen<sup>[63]</sup> oder Nitrenen.<sup>[64]</sup> AKASAKA et al.<sup>[59]</sup> erhielten nach photolytischer Spaltung eines Trisilans zum entsprechenden Silylen das [6,6]-geschlossene Additionsprodukt. Die Stickstoffanaloga, die Aziridinofullerene, erhielten AVERDUNG et al.<sup>[64a]</sup> z.B. durch Reaktion von Acylnitrenen, die durch Photolyse der Aroylazide generiert werden konnten. Die Behandlung des substituierten Aziridinofullerens **6** mit Aluminiumoxid, neutral, und anschließende Elution mit Chloroform liefert die Stammverbindung C<sub>60</sub>NH (**7**), welche auf Grund der freien Aminofunktion ein geeigneter Synthesebaustein für die Seitenkettenmodifizierung ist. Alternativ kann die *tert*-Butoxycarbonyl-schutzgruppe auch durch Thermolyse in siedendem 1,1,2,2-Tetrachlorethan oder durch saure Hydrolyse mit Trifluoressigsäure entfernt werden.



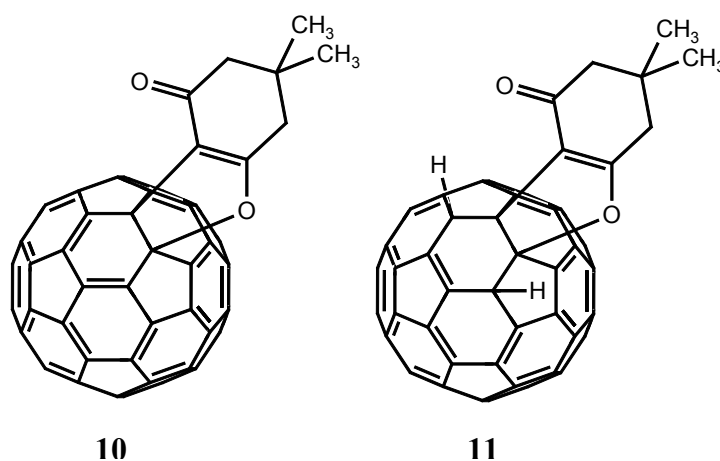
**Schema 4:** Synthese des unsubstituierten Aziridinofullerens **6**.

Über die Darstellung und Isolierung von Monoaddukten durch [2+2]-Photocycloadditionen von C<sub>60</sub> mit Alkinen,<sup>[65]</sup> Arylalkenen,<sup>[66]</sup> Dienen,<sup>[67]</sup> Dienen,<sup>[68]</sup> cyclischen sowie acyclischen Enonen<sup>[69]</sup> ist vielfach berichtet worden. Die grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von SCHUSTER et al.,<sup>[65a,b]</sup> die durch Bestrahlung von verschiedenen Cyclohexenonen ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Isomere der cyclobutylfunktionalisierten Fullerene erhielten, wobei das *trans*-Produkt i.a. das Hauptprodukt darstellt (Schema 5).



**Schema 5:** [2+2]-Cycloaddition von C<sub>60</sub> mit cyclischen Enonen **7**.

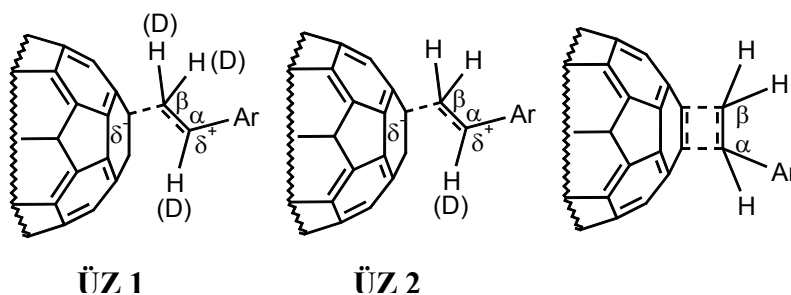
Durch die Photoaddition von cyclischen 1,3-Dionen, wie z.B. Dimedon, oder der entsprechenden Silylenolether konnten SCHUSTER et al.<sup>[68]</sup> zwei furanylfunktionalisierte Fullerene **10** und **11** erhalten (Abb. 12). Letzteres zeichnet sich nicht nur durch eine ungewöhnliche bis[5,6]-geschlossene Struktur aus, sondern besitzt auch vier benachbarte stereogene Zentren in der Fulleren-Einheit. In Einklang mit dem Verlauf der Reaktion bildet sich das (*S,S,R,R*)/(*R,R,S,S*)-Enantiomerenpaar.



**Abb. 13:** Furanylfunktionalisierte Produkte **10** und **11** der Photoaddition von Dimedon an  $C_{60}$ .

ORFANOPOULOS et al.<sup>[66]</sup> konnten zeigen, dass die photochemische Reaktion von *cis*- und *trans*-1-(Methoxyphenyl)-1-propen an  $C_{60}$  stereoselektiv unter Bildung des thermodynamisch stabilsten *trans*-Adduktes verläuft. Ein möglicher Mechanismus beinhaltet die Bildung eines dipolaren oder biradikalischen Intermediates zwischen dem triplett-angeregten  $^3C_{60}^*$  und dem Arylalken. Nachfolgende schnelle Rotation um die vormalige Doppelbindung führt ausschließlich zur Bildung des *trans*-Adduktes. Der Erhalt sowohl des *cis*- als auch des *trans*-Arylalkens bei der Cycloreversion deutet auf einen zweistufigen Mechanismus hin, da bei einem konzertierten Mechanismus das *trans*-Alken als einziges Produkt beobachtet werden müsste. Studien des sekundären Isotopeneffektes bestätigen einen Zweistufenprozess, an dessen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Bildung eines dipolaren oder biradikalischen Intermediates beteiligt ist. Die beobachteten Isotopeneffekte in der Reaktion von 1-(*p*-Methoxyphenyl)ethylen und dessen deuterierter Analoga mit  $C_{60}$  schließen, im Zusammenhang gesehen, die Bildung eines Übergangszustandes **ÜZ 3** (konzertierter Mechanismus; s. Abb. 13) aus, weil in diesem Fall die Substitution an  $C_\alpha$  oder an  $C_\beta$  zum Auftreten eines inversen Isotopeneffektes führen müsste.

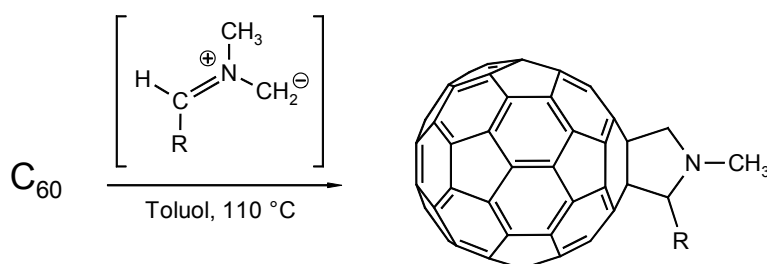
## 2. Grundlagen



**Abb. 14:** Mögliche Übergangszustände in der Reaktion von  $C_{60}$  mit 1-(*p*-Methoxyphenyl)-ethylen und dessen deuterierter Analoga.

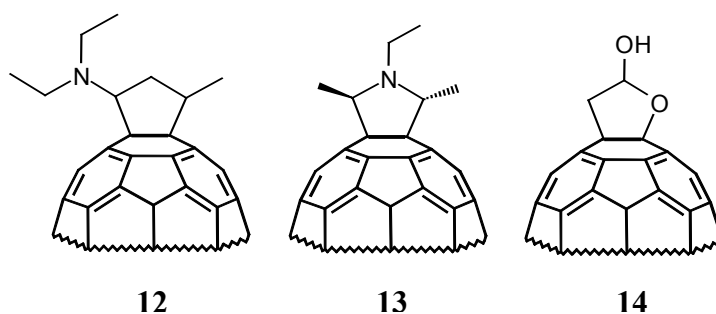
### 2.3.2 [3+2]-Cycloadditionen

Eine bedeutende Gruppe an Fullerenderivaten stellen die Fulleropyrrolidine dar. Diese können durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Azomethin-Yliden,<sup>[66-70]</sup> Addition von tertiären Aminen<sup>[71-73]</sup> oder  $\alpha$ -Aminosäureestern<sup>[74, 75]</sup> an das  $C_{60}$  synthetisiert werden. Als sehr erfolgreiche Methode zur Synthese von Azomethin-Yliden erwies sich die Decarboxylierung von Iminium-Salzen, die durch Kondensation von  $\alpha$ -Aminosäuren und Aldehyden dargestellt werden können. PRATO et al.<sup>[70]</sup> erhielten durch Erhitzen von Aldehyden oder Ketonen mit  $\alpha$ -Aminosäuren und  $C_{60}$  in Toluol 2-substituierte *N*-Methyl-3,4-pyrrolidinofullerene oder *N*-substituierte Fulleropyrrolidine (Schema 6). Die Vorteile dieser Syntheseroute liegen zum einem darin, dass viele Aminosäuren und Aldehyde kommerziell erhältlich sind oder leicht aus kommerziell erhältlichen Verbindungen zugänglich sind. Zum anderen können simultan zwei funktionelle Ketten ins Molekül eingeführt werden, so dass sowohl die gewünschte Funktionalität am Fulleren gebunden als auch eine löslichkeitserhöhende Gruppe eingeführt werden kann.<sup>[71]</sup> Weitere Methoden zur Darstellung von Azomethin-Yliden wurden erfolgreich in der Synthese von Pyrrolidinofullerenen eingesetzt. Dazu zählen die thermische Ringöffnung von Aziridinen<sup>[51, 72]</sup> und die säurekatalysierte<sup>[73]</sup> oder thermische<sup>[74]</sup> Desilylierung von Trimethylsilylamino-Derivaten.



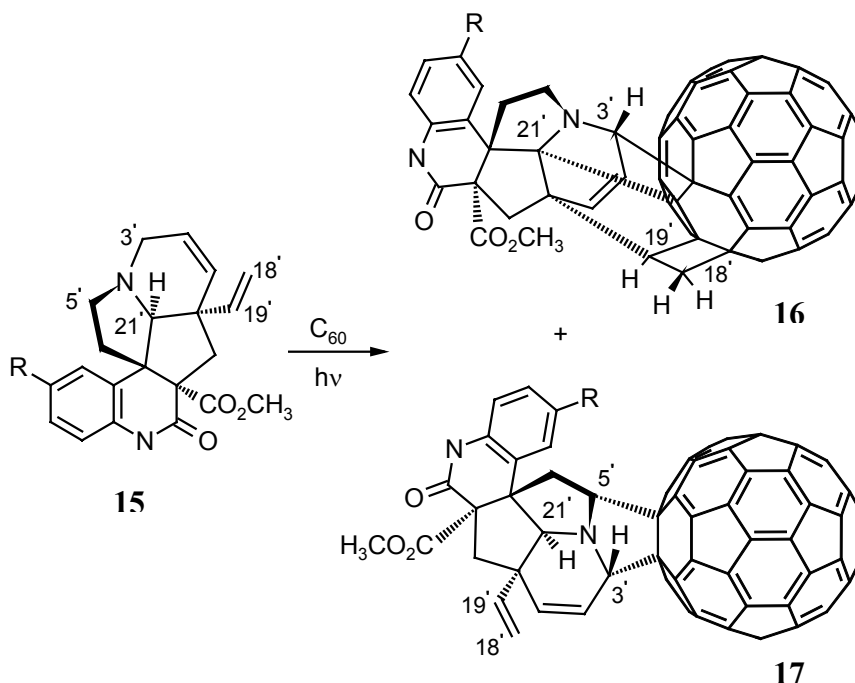
**Schema 6:** [3+2]-Cycloaddition von Azomethin-Yliden an  $C_{60}$ .

LAWSON et al.<sup>[75]</sup> erhielten durch Bestrahlung von Triethylamin und C<sub>60</sub> in sauerstofffreiem Toluol als einzig isolierbares Produkt das Pyrrolidinofulleren **12** (Abb. 14). Bestrahlung in sauerstoff-gesättigten Lösungen dagegen liefert neben dem Fullerenaddukt **13** auch das Tetrahydrofuran-Derivat **14**. Die Bildung der beobachteten Produkte lässt sich durch mehrstufige Prozesse erklären, in denen sowohl inter- als auch intramolekularer photoinduzierter Elektronentransfer eine Rolle spielt.



**Abb. 15:** Produkte der Photolyse von Triethylamin und C<sub>60</sub>.

FOOTE et al.<sup>[76]</sup> berichteten ebenfalls über die Bildung von Pyrrolidin-Addukten des C<sub>60</sub> bei der Photoaddition von 3-Diethylamino-1-propin anstelle des erwarteten [2+2]-Cycloadditionsproduktes. Sie konnten zeigen, dass Singulett-Sauerstoff eine Schlüsselrolle bei der Bildung der Fulleropyrrolidine spielt.

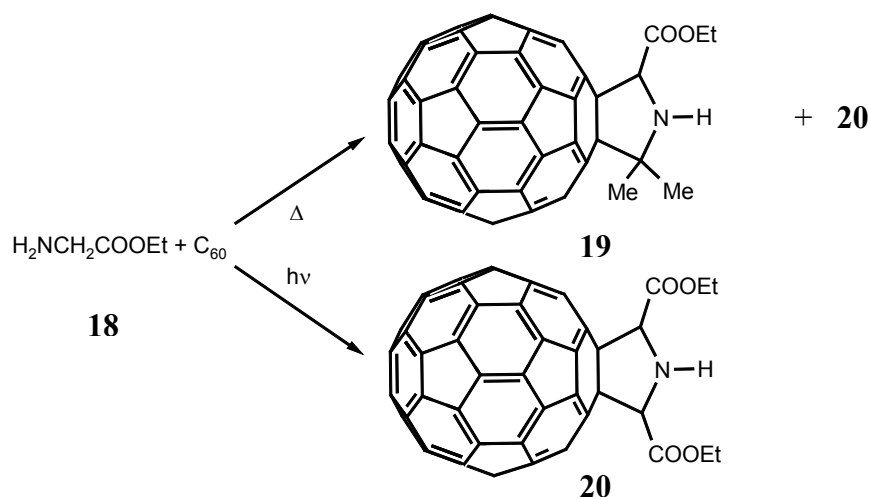


**Schema 7:** Struktur der Additionsprodukte von C<sub>60</sub> und Scandin-Derivaten **15** (R = H, OH).

## 2. Grundlagen

GUO et al.<sup>[77]</sup> erhielten durch Bestrahlung von Alkaloiden, die eine tertiäre Aminogruppe als Funktionalität tragen, wie z.B. Tazettin, Gramin, Scandin oder 10-Hydroxyscandin und C<sub>60</sub> die entsprechenden Fulleroalkaloide als Monoaddukte. Während Gramin und Tazettin die erwarteten Monoaddukte lieferten, konnte im Falle des Scandins und dessen 10-Hydroxy-Derivates zusätzlich die Bildung eines Bisadduktes **16**, in dem sowohl die tertiäre Aminogruppe als auch die Vinylfunktion des Scandins jeweils an eine [6,6]-Doppelbindung desselben Sechsrings addiert worden sind, beobachtet werden (Schema 7).

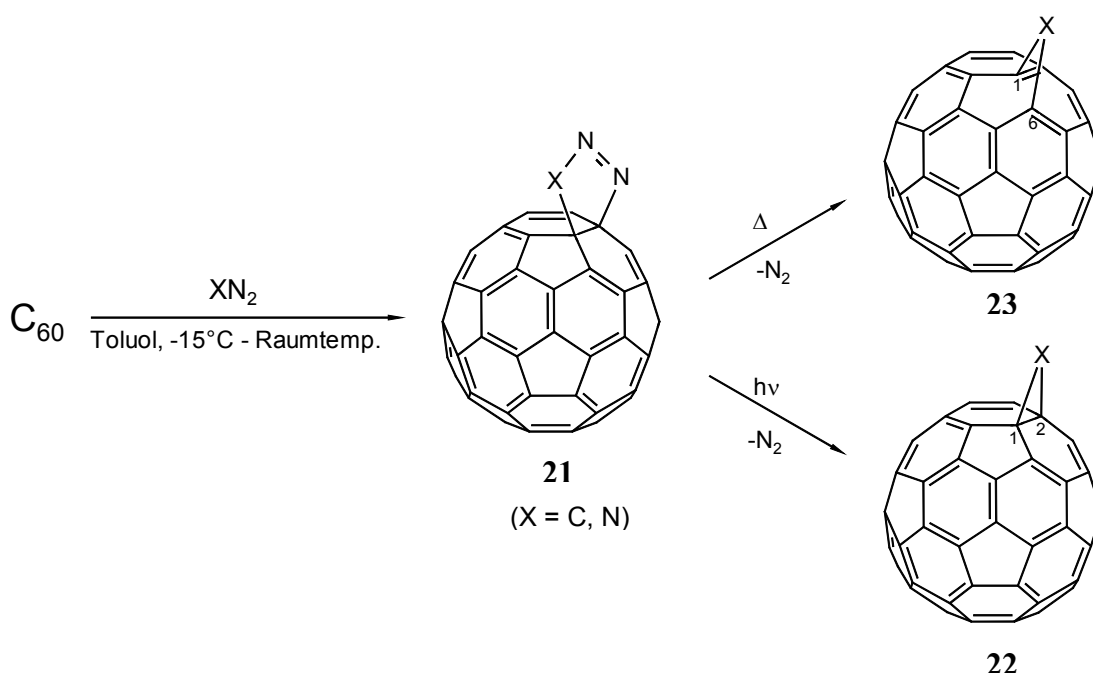
Eine weitere Variante zur Darstellung von Pyrrolidinofullerenen stellt die thermische oder photochemische Reaktion von Aminosäureestern mit C<sub>60</sub> dar.<sup>[78]</sup> Dabei liefert die thermische Addition des Glycinsäureethylesters **18** als Hauptprodukt das Pyrrolidinofulleren **19** und als Nebenprodukt das Addukt **20** (Schema 8). Mechanistisch verläuft diese Reaktion wahrscheinlich über ein 1,3-dipolares Intermediat, das sich durch Reaktion des Glycinesters mit Spuren von Aceton im Lösungsmittel Ethanol bildet. Dieses addiert dann analog nach dem von PRATO et al.<sup>[66]</sup> vorgeschlagenen Mechanismus an das Fulleren. Dagegen erhält man bei der Photolyse **20** als einziges Produkt. Dies deutet darauf hin, dass die thermische und die photochemische Reaktion nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen. Es wird ein radikalischer Mechanismus angenommen, in dessen Verlauf Singulett-Sauerstoff involviert ist und es sowohl zu C-N-Bindungsbruch- als auch -bildung kommt.



**Schema 8:** Thermische und photochemische Addition von **18** an C<sub>60</sub>.

Die thermische [3+2]-Cycloaddition von Diazoverbindungen oder Aziden führt zur Bildung von Pyrazolino- oder Triazolinfullerenen **21**, deren Thermolyse unter Stickstoffverlust die Methano- bzw. Imino[60]fullerene **23** (Fulleroide bzw. Azafulleroide, s. Schema 9) als kinetische Produkte liefert.<sup>[60d,79]</sup> Diese besitzen eine [5,6]-verbrückte Struktur mit einem intakten 60  $\pi$ -Elektronensystem und einer offenen transannularen Bindung.

Die thermodynamisch stabileren [6,6]-verbrückten Methano- bzw. Aziridinofullerene **22** mit 58  $\pi$ -Elektronen und einer geschlossenen transannularen Bindung können entweder durch thermische Umlagerung<sup>[80]</sup> der Fulleroide bzw. Azafulleroide oder durch Photolyse<sup>[64]</sup> der primären Additionsprodukte erhalten werden. Die ausschließliche Bildung dieser Isomere resultiert aus dem Prinzip der Minimierung von [5,6]-Doppelbindungen. In den hypothetischen Isomeren mit einer [6,6]-geöffneten bzw. [5,6]-geschlossenen Käfigstruktur käme es zur Bildung von zwei oder drei energetisch ungünstigen [5,6]-Doppelbindungen. Monoaddukte mit einer solchen Struktur sind bislang nicht beobachtet worden.



**Schema 9:** Darstellung von Pyrazolino- und Triazolinfullerenen **21** und deren Thermolyse- bzw. Photolyseprodukte **22** und **23**.

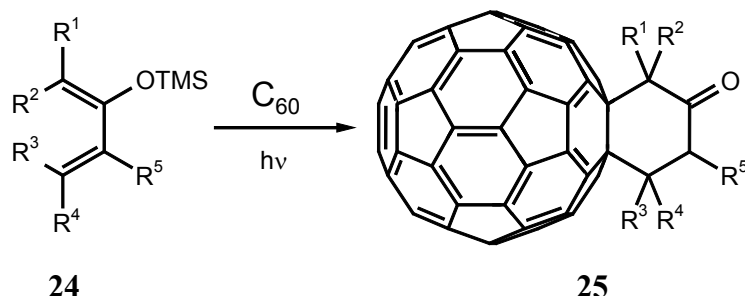
### 2.3.3 [4+2]-Cycloadditionen

Unter den Cycloadditionen haben die [4+2]-Cycloadditionen wie die Diels-Alder- oder Hetero-Diels-Alder-Reaktionen, in denen das Fulleren ausschließlich als Dienophil reagiert, einen sehr großen Stellenwert. Die bemerkenswerte Reaktivität von Fullerenen in diesen Cycloadditionen konnte zuerst von WUDL et al.<sup>[81]</sup>, die als Diene Cyclopentadien und Anthracen eingesetzt haben, gezeigt werden. In weiteren Arbeiten<sup>[82]</sup> wird über die Reversibilität dieser Reaktionen berichtet, die zu Problemen bei der Isolierung der erhaltenen Cycloaddukte führt. Durch Erhitzen unterliegen diese Retro-Diels-Alder-Reaktionen und die Ausgangsprodukte werden zurückgewonnen. Im Fall des 9,10-Dimethylantracen (DMA) findet die Cycloreversion bereits bei Raumtemperatur statt. Solche einfachen Retro-

## 2. Grundlagen

Reaktionen wurden erfolgreich zur regioselektiven Bildung von stereochemisch definierten Polyaddukten eingesetzt. Dazu zählen z.B. die templat-unterstützte Synthese von Hexaaddukten mit oktaedrischem Additionsmuster,<sup>[82d]</sup> in der DMA als reversibel bindendes Dien verwendet wird, oder die selektive Bildung des *trans*-1-Bisadduktes von C<sub>60</sub> mit Anthracen in einer Festphasenreaktion.<sup>[82e]</sup>

Ein Weg zur Vermeidung von Retro-Diels-Alder-Reaktionen stellt die Umwandlung der zunächst gebildeten Doppelbindung in eine Einfachbindung dar, wie es z.B. für die 2-Silyloxy-1,3-diene **24** berichtet worden ist.<sup>[83]</sup> Die Addition dieser Diene liefert Fullerenaddukte, die anschließend durch saure Hydrolyse in die korrespondierenden Carbonylverbindungen **25** überführt werden können (Schema 10).

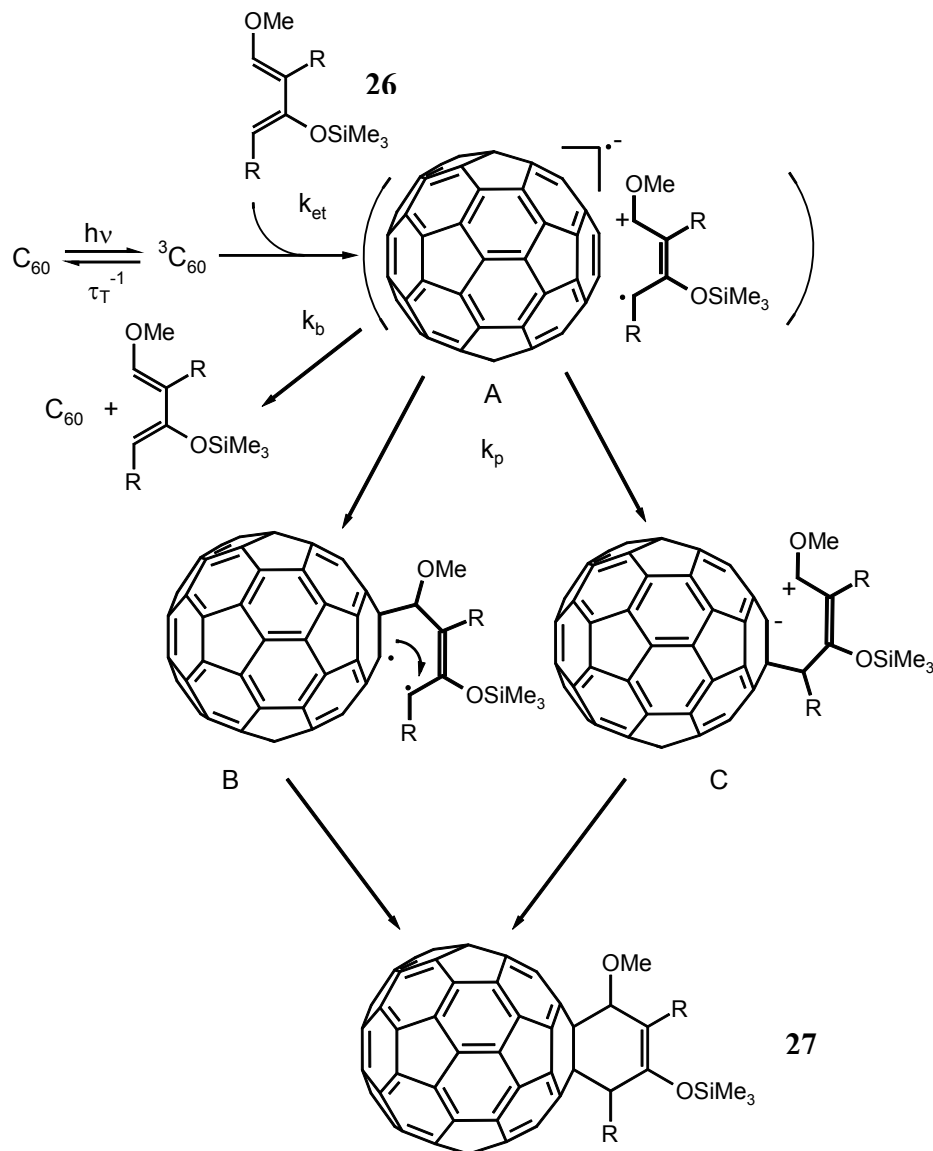


**Schema 10:** [4+2]-Photocycloaddition von **24** an C<sub>60</sub>.

Diels-Alder-Reaktionen verlaufen normalerweise über einen thermisch erlaubten konzertierten (suprafacialen) Prozess oder einen photochemisch konzertierten (antarafacialen) Prozess ab.<sup>[84]</sup> Darüber hinaus wird in einigen Publikationen über einen mehrstufigen Mechanismus berichtet.<sup>[52,85]</sup> Als primärer Schritt wird Elektronentransfer unter Bildung eines Radikalenpaares angenommen. FUKUZUMI et al.<sup>[83e]</sup> konnten erstmals zeigen, dass sowohl die thermische als auch die photochemische [4+2]-Cycloaddition von Danishefsky-Dienen an C<sub>60</sub> nach einem mehrstufigen Mechanismus verläuft. In der Umsetzung des stereochemisch definierten Diens **26** mit C<sub>60</sub> erhielten sie *trans*-**27** als Haupt- und *cis*-**27** als Nebenprodukt. Eine solche Stereochemie spricht mehr für einen mehrstufigen als für einen konzertierten Mechanismus. Im ersten Schritt der Reaktion kommt es zur Bildung eines Triplett-Radikalenpaares (Intermediat A) durch photoinduzierten Elektronentransfer vom Dien zum <sup>3</sup>C<sub>60</sub><sup>\*</sup> (Schema 11), welches zu einem diradikalischen oder zwitterionischen Intermediat weiterreagiert. Dieser Prozess steht in Konkurrenz zum Rückelektronentransfer zu den Edukten.



Im Falle des diradikalischen Ablaufs der Reaktion erfolgt die C-C-Verknüpfung zwischen dem C-1-Kohlenstoffatom des Diens und dem Radikalanion des  $C_{60}$  ( $C_{60}^{\bullet-}$ ) unter der Bildung des Intermediates B, während im letzteren Fall die Bildung des Intermediats C durch Verknüpfung des C-4-Kohlenstoffatoms mit dem  $C_{60}^{\bullet-}$  erfolgt.

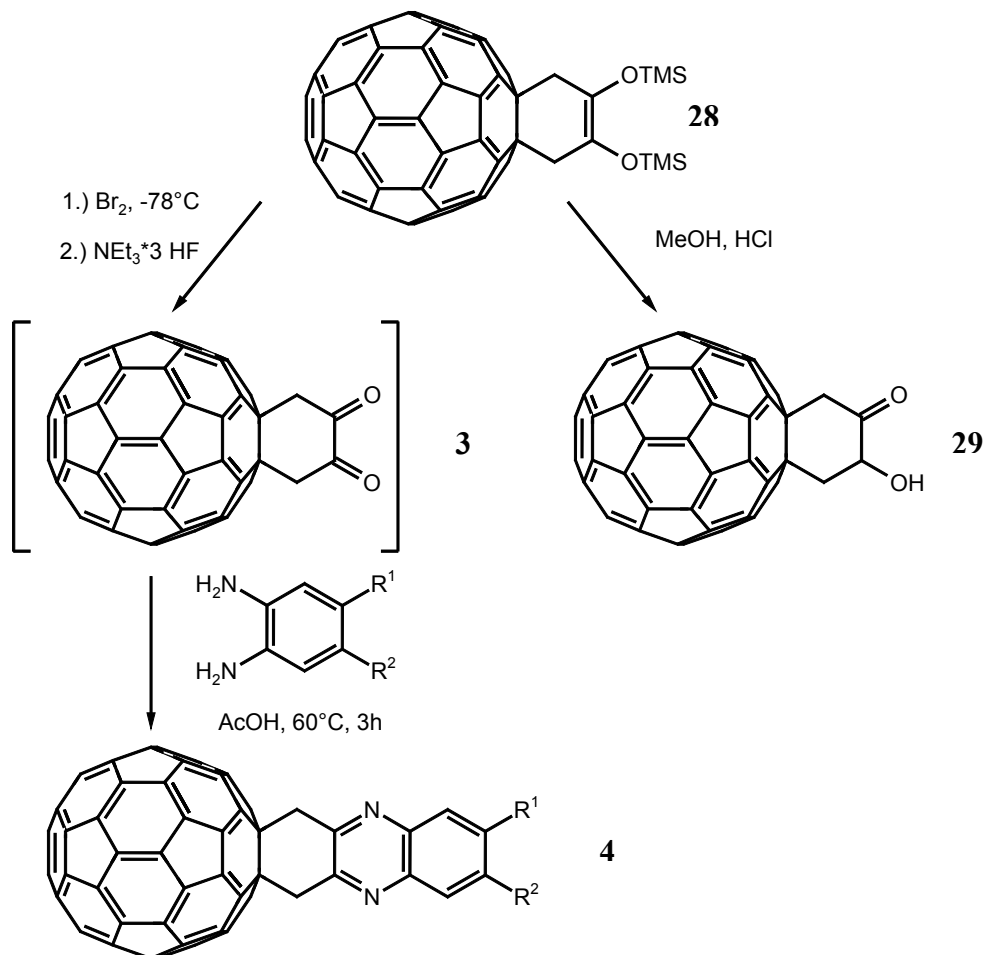


**Schema 11:** Vorgeschlagener Mechanismus für die Bestrahlung von  $C_{60}$  mit Danishefskys Dienen.

MATTAY et al. führten [4+2]-Cycloadditionen an  $C_{60}$  mit 2,3-dioxy-substituierten *cis*-fixierten Butadienen durch.<sup>[86]</sup> Durch Hochdruck-Diels-Alder-Reaktion von 4,5-Bismethylen-2,2-dimethyl-1,3-dioxol mit  $C_{60}$  und anschließender Hydrolyse konnte in 19% Ausbeute das Acyloin-Derivat **29** erhalten werden. In höheren Ausbeuten kann **29** durch Addition von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)-butadien, das durch thermische elektrocyclische Ringöffnung des 1,2-Bis(trimethylsiloxy)-1-cyclobuten *in situ* erzeugt wird, und anschließende Hydrolyse des Diels-Alder-Adduktes **28** synthetisiert werden.

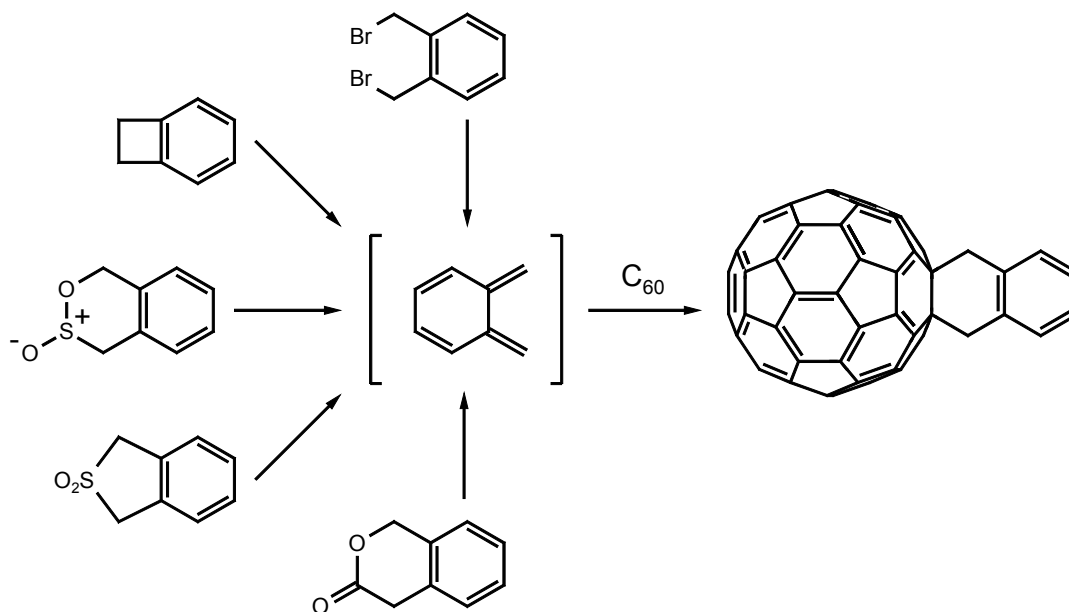
## 2. Grundlagen

Durch Oxidation des Adduktes **28** mit  $\text{Br}_2$  ist das Diketon **3** zugänglich, welches *in situ* durch Kondensation mit aromatischen Diaminen zu den pyrazinofunktionalisierten Fullerenen reagiert.<sup>[17]</sup> Als Beispiel ist die Synthese der Verbindung **4** gezeigt, die durch Kondensation von **3** mit *o*-Phenylendiamin erhalten werden kann (Schema 12).



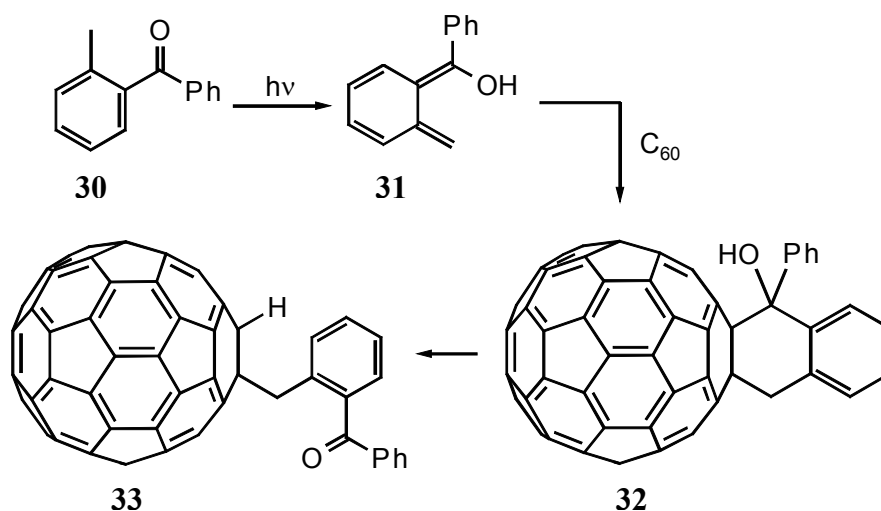
**Schema 12:** Synthese des Acyloins **29** und des Fullerenadduktes **4** über das Diels-Alder-Addukt **3**.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese stabiler Diels-Alder-Addukte stellt die Reaktion von *in situ* erzeugten *o*-Chinodimethanen mit  $\text{C}_{60}$  dar.<sup>[87]</sup> In den erhaltenen Produkten ist die neu formierte Doppelbindung in ein aromatisches System eingebunden, so dass diese dadurch eine zusätzliche Stabilisierung erfahren. *o*-Chinodimethane können aus verschiedenen Vorstufen erzeugt werden.<sup>[88]</sup> Überwiegend finden die thermische Ringöffnung von Benzocyclobutenen<sup>[88a-c]</sup> und die iodid-induzierte 1,4-Eliminierung von 1,2-Bis(brommethyl)-benzolen<sup>[88d,e]</sup> zur Generierung dieser hochreaktiven Spezies Anwendung. Eine Übersicht der verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten ist Schema 13 zu entnehmen.



**Schema 13:** Erzeugung von *o*-Chinodimethanen aus verschiedenen Vorstufen und deren Umsetzung mit  $C_{60}$ .

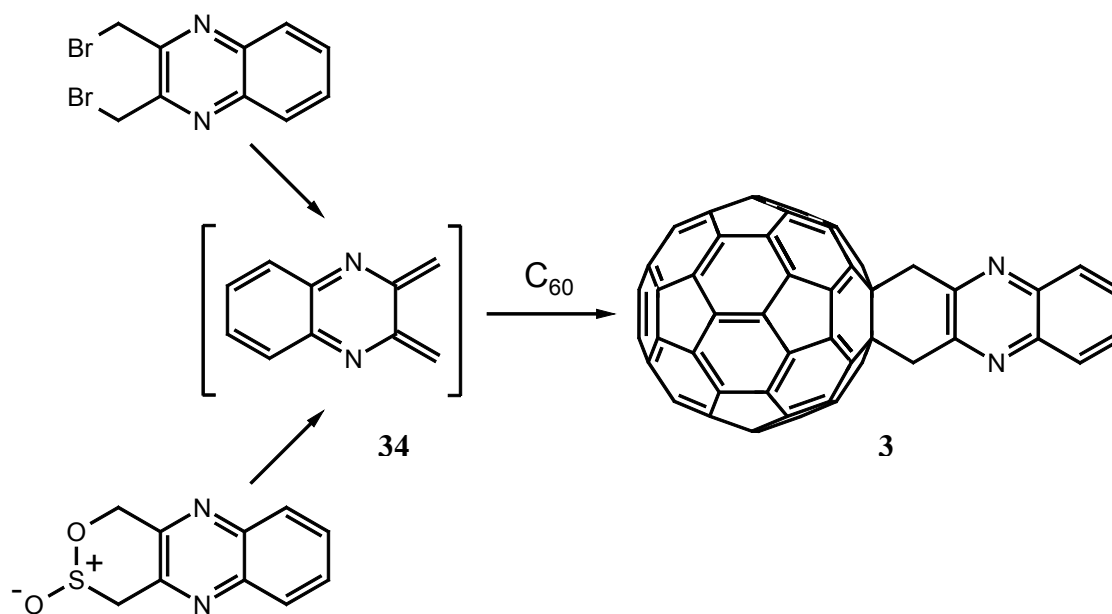
Photochemisch können *o*-Chinodimethane, die mit einer Hydroxylgruppe funktionalisiert sind, durch Bestrahlung von substituierten *o*-Toluyaldehyden gewonnen werden.<sup>[89]</sup> Die Bildung dieser Spezies verläuft über ein Diradikal, das durch intramolekulare H-Abstraktion der Carbonylgruppe im triplett-angeregten Zustand von der benachbarten Methylgruppe entsteht. TOMIOKA et al.<sup>[90]</sup> berichteten über die Photoreaktion von *o*-Methylbenzophenon **30** mit [60]Fulleren. Aus dem primär gebildeten Cycloadditionsprodukt **32** entsteht durch Spaltung der C(60)-C(61)-Bindung, die den Addenden mit dem Fullerenkern verknüpft, ein monoalkyliertes 1,2-Dihydro[60]Fulleren **33** (Schema 14). Im Gegensatz dazu konnten NISHIMURA et al.<sup>[91]</sup> stabile Additionsprodukte erhalten.



**Schema 14:** Photochemische Umsetzung von *o*-Methylbenzophenon **30** mit  $C_{60}$  unter der Bildung eines monoalkyl-substituierten Fullerenderivates.

## 2. Grundlagen

Durch den Einsatz heteroaromatischer Analoga der *o*-Chinodimethane sind heterocyclus-funktionalisierte Fullerenderivate zugänglich, die über zwei Methylen-Einheiten mit dem Fullerenkern verknüpft sind.<sup>[92]</sup> So konnten durch Addition entsprechender heterocyclischer *o*-Chinodimethane Fullerenderivate erhalten werden, die mit Thiophen-, Furan-, Oxazol-, Thiazol, Indol-, Chinoxalin- oder Pyrimidin-Einheiten<sup>[16, 93]</sup> funktionalisiert sind. Das von MATTAY et al.<sup>[17]</sup> durch Kondensation des [5,6]Fullereno- $I_h$ -[1,9-*d*]cyclohexan-1,2-dions **3a** mit *o*-Phenylendiamin synthetisierte pyrazinofunktionalisierte Fulleren **4** konnte ebenfalls durch Addition des Chinoxalin-Analogons **34** der *o*-Chinodimethane dargestellt werden (Schema 15).<sup>[16, 80c,d]</sup> MARTÍN und LANGA et al. führten die Cycloaddition sowohl unter klassischen thermischen Bedingungen als auch als mikrowellen-unterstützte Synthese durch. Letztere ist eine effiziente Methode zur Darstellung von Monoaddukten, da die Bildung von Mehrfachaddukten auf Grund der verkürzten Reaktionszeit gegenüber der klassischen Variante vermieden werden kann und i.a. auch höhere Ausbeuten erzielt werden können.

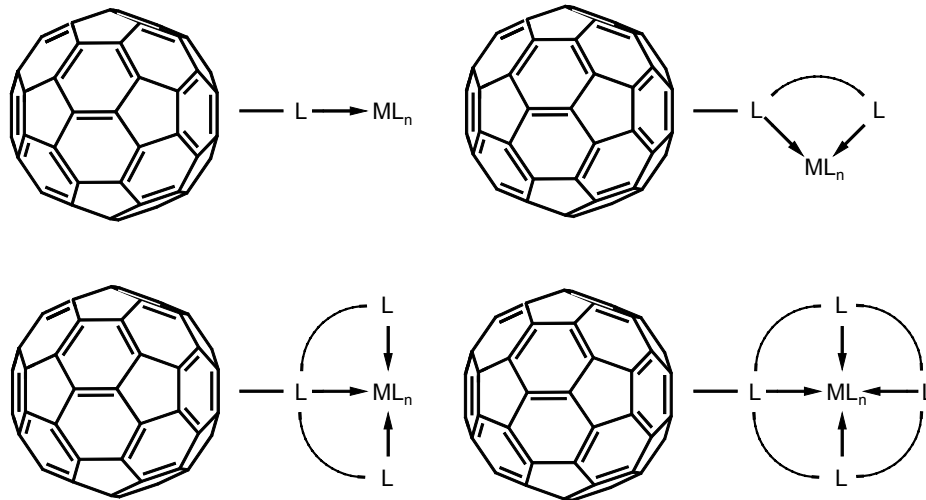


Schema 15: Synthese von **3** über die *o*-Chinodimethan-Variante.

### 2.4 Übergangsmetall-komplexierte Fullerenderivate

In den letzten zehn Jahren sind eine Reihe neuer Verbindungen synthetisiert worden, die aus einer (organo)metallischen Einheit und dem Fulleren als Bausteinen aufgebaut worden sind.<sup>[94][95]</sup> Zu diesen zählen u.a die endohedralen Fullerene, deren Synthese durch den Einschluss von Metallatomen in das Innere des Fulleren noch immer eine Herausforderung darstellt, und Übergangsmetallkomplexe der Fullerene, in denen das Fulleren als elektronenarmes Polyolefin koordinativ als Ligand gebunden ist. Des weiteren sind auch die

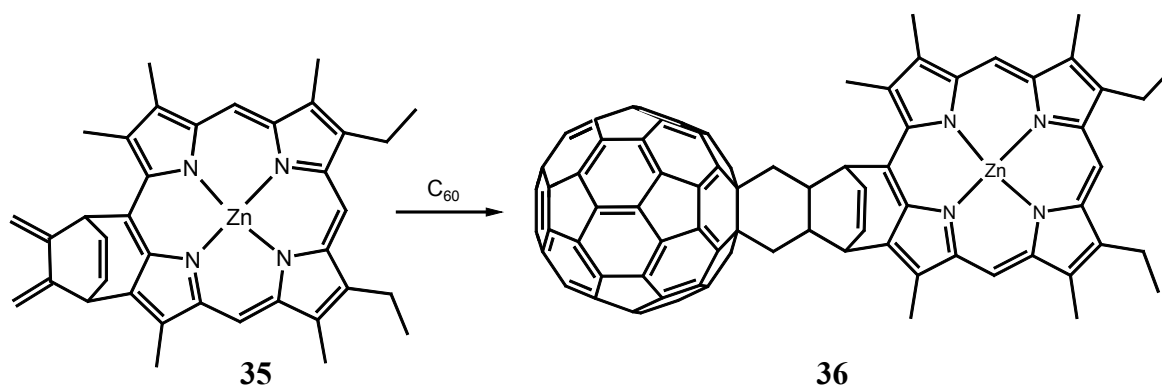
sogenannten metallierten Bucky-Liganden, in denen ein (metallierter) Ligand kovalent an das Fulleren gebunden ist, zu nennen. Eine große Anzahl von Liganden ist in unterschiedlichster Weise mit dem Fulleren verknüpft worden, wie dies schematisch in der folgenden Abbildung gezeigt ist.



**Abb. 16:** Bindungsarten in sogenannten metallierten Bucky-Liganden

Die meisten Arbeiten auf diesem Gebiet handeln von C<sub>60</sub>-Porphyrin-Dyaden, die im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in der artifiziellen Photosynthese synthetisiert worden sind.<sup>[96]</sup> Das erste Beispiel eines Fullerenderivates, in dem das Fulleren an ein Zink-Porphyrin gebunden ist, wurde von GUST et al.<sup>[97]</sup> synthetisiert (Schema 16). Die Kombination einer Porphyrin-Einheit mit dem Fulleren führt zu photoaktiven Verbindungen, die nach Photoanregung Elektronen- bzw. Energietransferprozesse eingehen können, in denen die strukturellen und chemischen Eigenschaften des Linker einen starken Einfluss auf diese Prozesse ausüben. Aus diesem Grund sind die strukturellen Aspekte in solchen Systemen in den vergangenen Jahren ausführlich untersucht worden, wodurch eine große Anzahl an C<sub>60</sub>-Porphyrin-Dyaden hergestellt worden ist.

## 2. Grundlagen

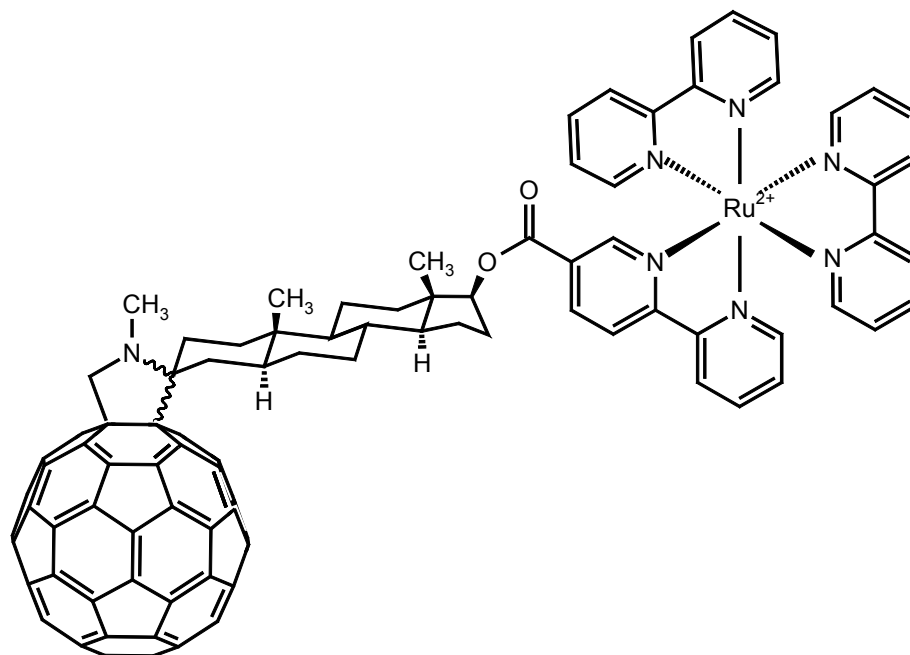


**Schema 16:** Die erste von GUST et al. synthetisierte C<sub>60</sub>-Porphyrin-Dyade **36**.<sup>[97]</sup>

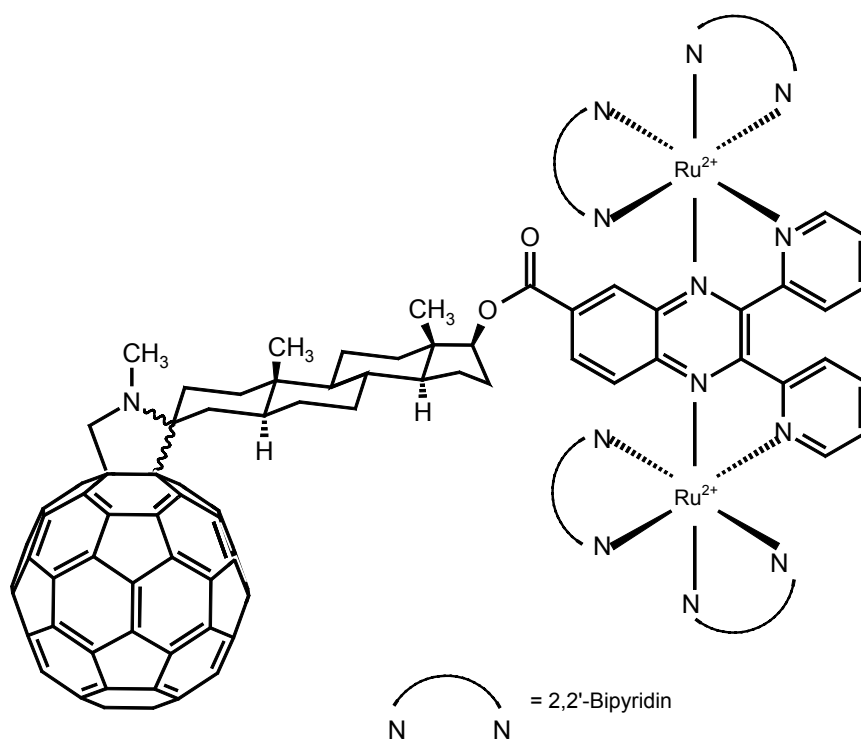
Des Weiteren sind auch stickstoff-enthaltende Donor-Liganden wie z.B. Pyridin, 2,2'-Bipyridin (bipy), Terpyridin (terpy) sowie 1,10-Phenanthrolin an das Fulleren gebunden worden, die anschließend zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen des Rutheniums, des Rheniums sowie des Kupfers verwendet worden sind. Die langlebigen angeregten MLCT-Zustände, durch die einige dieser Übergangsmetallkomplexe wie z.B. Tris(2,2'-Bipyridin)-Ruthenium(II)-,<sup>[98]</sup> Bis(1,10-Phenanthrolin)-Kupfer(I)<sup>[99]</sup> oder (2,2'-Bipyridin)-Rhenium(I)-Komplexe<sup>[100]</sup> charakterisiert werden, wurden zum Design von molekularen Architekturen, die ET- oder EnT-Prozesse eingehen, ausgenutzt.<sup>[95, 101]</sup> Außerdem zeigen die angeregten MLCT-Zustände dieser Verbindungen einen ausgeprägten reduzierenden Charakter, der sie prinzipiell zu idealen Partnern zur Konstruktion von fullerenbasierten D-B-A-Systemen macht. Die meisten Arbeiten auf diesem Gebiet behandeln die Synthese von Systemen, in denen Ru(II)-Polypyridyl-Komplexe mit dem Fullerenkern verbunden sind. MAGGINI et al.<sup>[15]</sup> synthetisierten z.B. Bipyridin-funktionalisierte Pyrrolidinofullerene, in denen das  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ -Fragment entweder über einen flexiblen Triethylenglycol-Linker oder über ein rigides Androstan-Gerüst als Brücke mit dem Fullerenkern verbunden ist. Im Grundzustand unterliegen diese Dyaden keinen Elektronen- bzw. Energietransferprozessen. Dagegen wird in allen Dyaden der photoangeregte  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ -MLCT-Zustand durch Elektronentransfer vom Metallzentrum auf das Fulleren gelöscht.<sup>[15b, 102]</sup>

Für die mononukleare Dyade **37** kann auf das Vorliegen eines ladungstrennten Zustandes durch das Auftreten der Absorptionsbande des Radikalanion des Fullerenes bei 1040 nm geschlossen werden. Dagegen zeigt die dinukleare Fullerendyade **38** nur Energietransfer vom photoangeregten MLCT-Zustand auf die Fullereinheit.<sup>[103]</sup> Beide Komplexe sind zur Darstellung bemerkenswert stabiler photoaktiver Filme durch supramolekulare Organisation verwendet worden.<sup>[104]</sup> Der erhaltene Photostrom nimmt linear mit der Anzahl an

abgeschiedenen Einzelschichten zu, was das Potential dieser Komplexe als künstliche Photosynthesysteme demonstriert.



**Abb. 17:** Mononukleare  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy-FP})](\text{PF}_6)_2$ -Dyade **37** (FP = Fulleropyrrolidin) mit einem rigiden Androstangerüst als Brücke<sup>[15b]</sup>

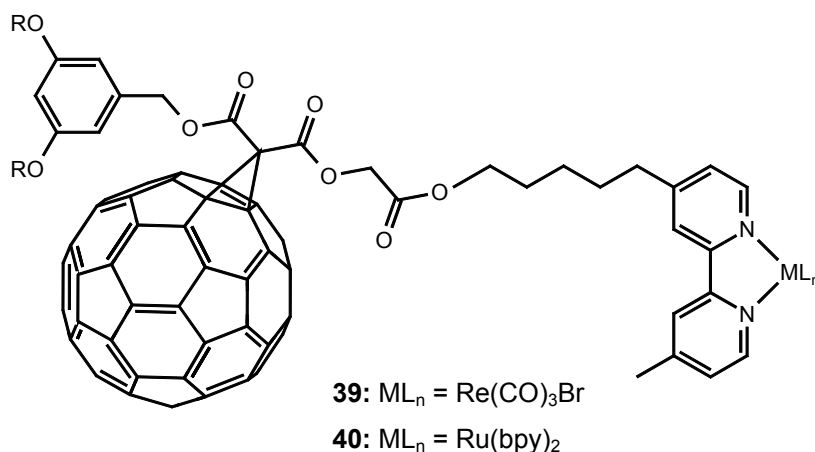


**Abb. 18:** Dinukleare  $[(\text{bipy})_2\text{Ru}(\text{dpq-FP})\text{Ru}(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_4$ -Dyade **38** (FP = Fulleropyrrolidin, dpq = 2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin) mit einem rigiden Androstangerüst als Brücke<sup>[103]</sup>

## 2. Grundlagen

2,2':6',2''-Terpyridin-Liganden (terpy) wurden über Bingel-Cyclopropanisierungs-Reaktionen an das Fulleren gebunden.<sup>[105]</sup> Durch Einführung eines *N,N*-Dimethylamin-Donorsubstituenten im zweiten Terpyridin-Liganden konnten entsprechende  $C_{60}$ - $[Ru(terpy)_2]^{2+}$ -Triadenkomplexe synthetisiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Oxidationspotentiale für das Redoxpaar  $Ru^{2+}/Ru^{3+}$  in den Triadensystemen gegenüber den entsprechenden Dyadensystemen um 300 mV zu negativeren Werten verschoben sind, was auf den Einfluss der zusätzlich eingeführten  $Me_2N$ -Gruppe zurückgeführt werden kann.

Kürzlich berichteten ARMAROLI et al.<sup>[106]</sup> über die erstmalige Synthese eines Rhenium Komplexes **39** mit einem Methanofulleren-substituierten Bipyridin-Liganden. Im Vergleich zu der entsprechenden Rutheniumverbindung **40** zeigen cyclovoltammetrische Untersuchungen, dass in der Rhenium-Dyade bereits im Grundzustand eine elektronische Wechselwirkung zwischen der Fulleren- und der metall-komplexierten Einheit vorliegt. Nach Anregung des Metallfragmentes unterliegen sowohl die Rhenium- als auch die Ruthenium-Dyade einem Elektronentransfer vom triplet-angeregten MLCT-Zustand unter Bildung des ladungstrennten Zustandes, der nach Rekombination in quantitativer Ausbeute in den niedrigsten triplett-angeregten Zustand des Fulleren  ${}^3C_{60}^*$  übergeht. Direkter  ${}^3MLCT-C_{60}$ -Energietransfer steht auf Grund der hohen Exergonizität und der damit verbundenen Verschiebung diesen Prozesses in die MARCUS invertierte Region nicht in Konkurrenz zu dem beobachteten Elektronentransfer.

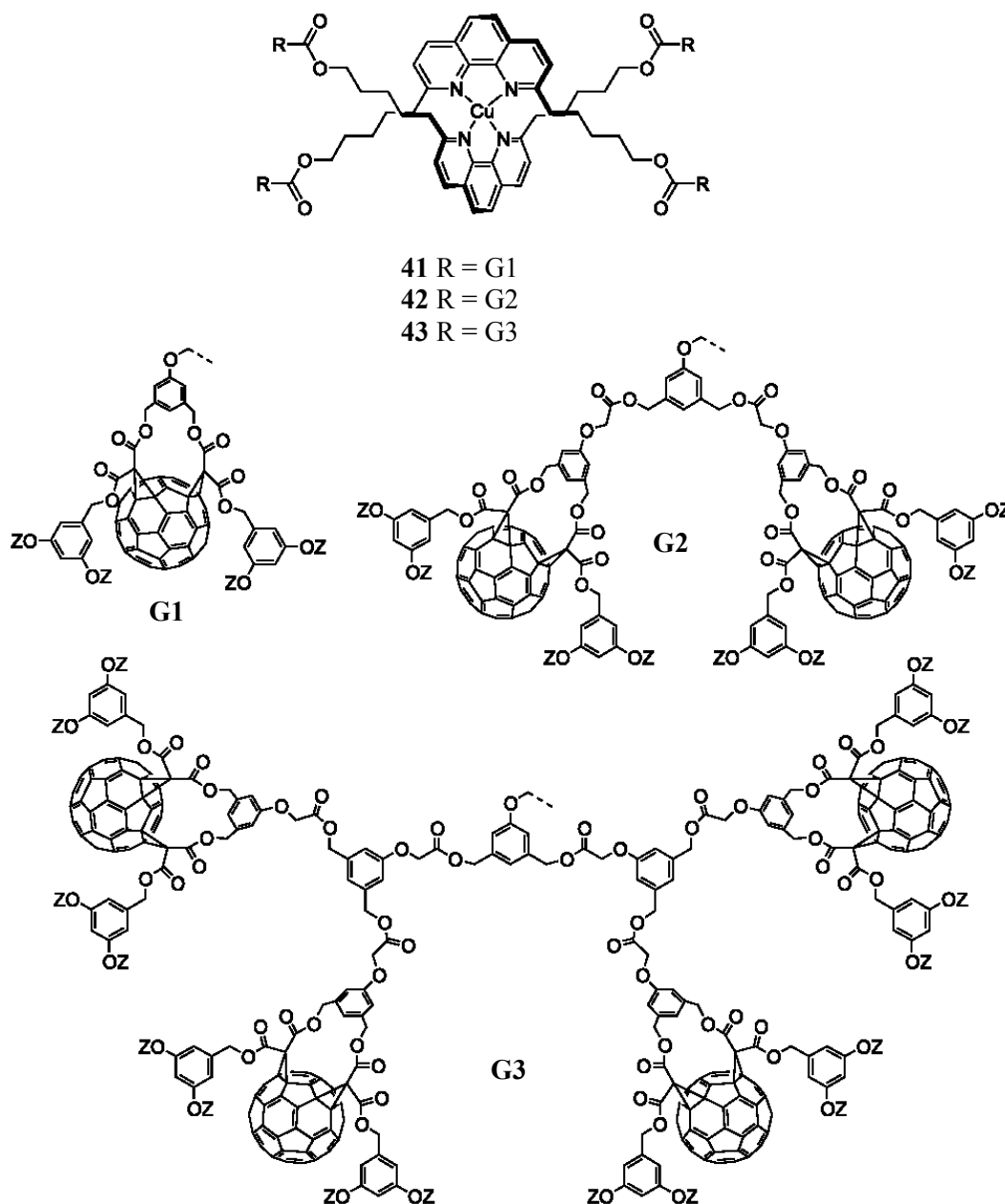


**Abb. 19:** Rhenium(I)- bzw. Ruthenium(II)-Komplex mit einem Methanofulleren-substituierten Bipyridin-Liganden.<sup>[102]</sup>

Die Anwendung von  $C_{60}$ -Einheiten als Stopper in einer Bis(1,10-Phenanthrolin)Kupfer(I)-Rotaxanstruktur konnte von SAUVAGE et al.<sup>[107]</sup> gezeigt werden. Während in diesem System die Reduktionspotentiale des Fulleren nicht beeinflusst werden, wird das Redoxpotential des  $Cu(I)/Cu(II)$ -Paares im Vergleich zu den mononuklearen Komplexen durch den



elektronenziehenden Effekt des Fullerenes anodisch zu einem Wert von 0.865 V *versus* SCE in Dichlormethan verschoben. Photophysikalische Studien zeigen, dass der angeregte Zustand des Fullerenes durch Energietransfer zum Kupfer(I)-Zentrum gelöscht wird,<sup>[108]</sup> der in Konkurrenz zum intersystem crossing vom singulett-angeregten  $^1C_{60}^*$  zum triplett-angeregten Fulleren steht. Der angeregte MLCT-Zustand des Kupfers wird durch Elektronentransfer zum Fullerenkern unter Bildung des ladungstrennten Zustandes  $C_{60}^{\bullet-}-[Cu(phen)_2]^{2+}-C_{60}$  gelöscht.

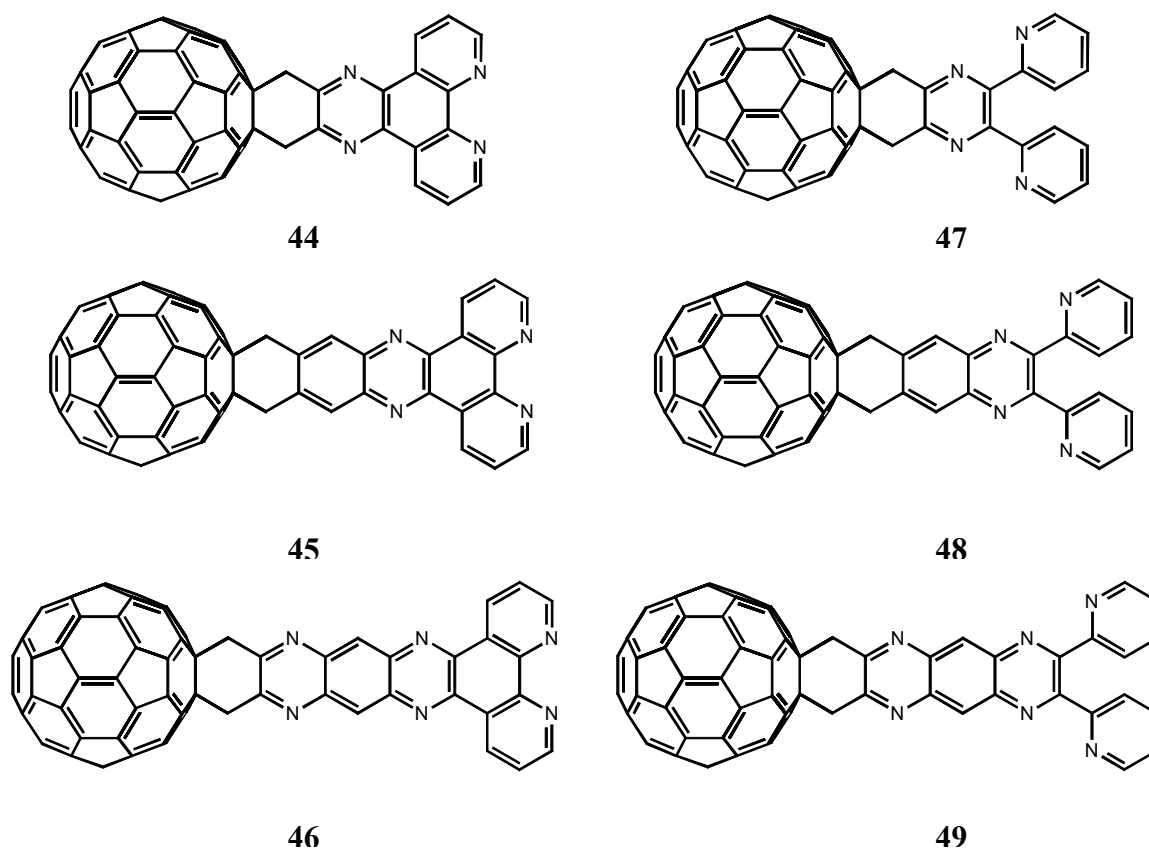


**Abb. 20:** Dendritische Strukturen 41-43, basierend auf einem Bis(1,10-Phenanthrolin)Kupfer(I)-Kern.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

#### 3.1 Einleitende Bemerkungen

In dieser Arbeit sollen als Liganden in den fullerenbasierten D-B-A-Systemen polyazaaromatische Fullerenderivate verwendet werden, in denen als Substruktur das Pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenathrolin **1** bzw. das 2,3-Bis(2-pyridyl)pyrazin **2** enthalten ist (vgl. Kap. 1, Abb. 3). Einige denkbare Fullerendyaden, die diese Komponenten beinhalten und somit als Liganden in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden können, sind in der folgenden Abbildung dargestellt. Des Weiteren stellen diese Addukte auch Modellverbindungen für die Untersuchung der photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der resultierenden D-B-A-Systeme dar. Neben der Fähigkeit, ein oder zwei Metallfragmente koordinativ zu binden, unterscheiden sich die gezeigten Zielmoleküle in der Ausdehnung des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems. Die Synthese solcher  $C_{60}$ -Donor-Dyaden mit zunehmender Konjugation des  $\pi$ -Elektronensystems ist deshalb von Interesse, da dadurch die photophysikalischen sowie die Redox-Eigenschaften der Dyaden beeinflusst werden können.



**Abb. 21:** Fullerenesubstituierte  $\alpha$ -Diimin-Liganden, die als Substruktur das Pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenathrolin bzw. das 2,3-Bis(2-pyridyl)pyrazin enthalten.

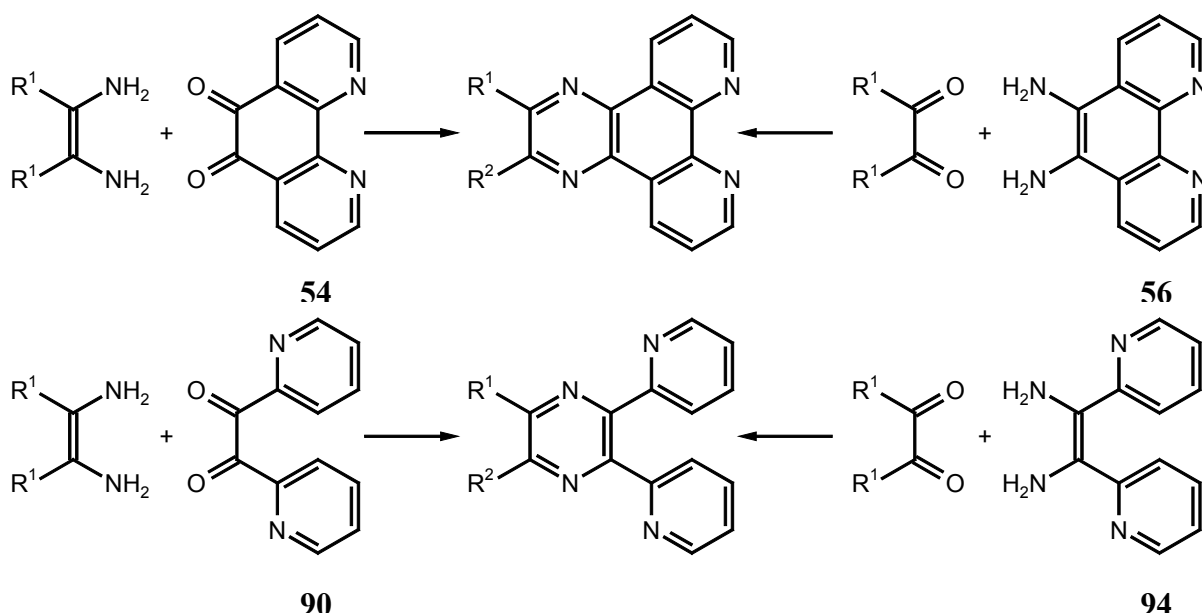
Gegenstand der folgenden Kapitel ist die Synthese geeigneter Vorstufen, die als Bausteine zur Synthese der Fullerenaddukte **44-46** sowie **47-49** Verwendung finden können. Neben Derivaten der Verbindungen **1** und **2**, die geeignete Funktionalitäten zur Modifizierung des [60]Fullerens bzw. von Fullerenaddukten tragen, sollen entsprechend funktionalisierte Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine (DPPZ) bzw. 2,3-Bis(2-pyridyl)chinoxaline (DPQ) als Bausteine eingesetzt werden. Diese verfügen entweder über Amino- oder über Brommethylgruppen als Funktionalitäten. Erstere können durch Kondensation mit den Fullerocyclohexan-1,2-dionen **3a-b** zu den gewünschten Fullerenderivaten umgesetzt werden (TORRES-Variante),<sup>[17]</sup> während letztere nach Umwandlung in *o*-Chinodimethane und Reaktion mit C<sub>60</sub> die entsprechenden Diels-Alder-Produkte liefern (MARTIN-Variante).<sup>[16]</sup> Die beiden alternativen Synthesestrategien werden an späterer Stelle (Kapitel 3.4) noch detaillierter diskutiert. Zur Darstellung der komplexierten Fullerenderivate werden die erhaltenen Dyaden mit entsprechenden Metallfragmenten umgesetzt und man erhält supramolekulare D-B-A-Systeme, die aus dem Fullerenderivat als Akzeptor und dem Metallfragment als Donor aufgebaut sind. Prinzipiell können die metallkomplexierten Dyaden ebenfalls nach den oben skizzierten Syntheserouten für die Fullerenliganden dargestellt werden. Dazu müssen zunächst geeignete Precursor-Komplexe synthetisiert und diese in einem zweiten Schritt mit dem Fulleren bzw. den Fullerenaddukten **3a-b** verknüpft werden. Die Synthese der entsprechenden mononuklearen DPPZ- und dinuklearen DPQ-Komplexe wird in Kapitel 3.3 beschrieben.

### **3.2 Darstellung der Vorstufen zur Synthese fullerenbasierter D-B-A-Systeme**

Der in dieser Arbeit angewendete allgemeine Syntheseweg zu polycyclischen *N*-Heteroaromaten basiert auf der Kondensation von  $\alpha$ -Diketonen mit entsprechenden Diaminen. Den grundlegenden Baustein für die Synthese der Fullerenaddukte **44-46** stellt das 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion **54** (Phendion) dar. Zur Synthese geeigneter Vorstufen für die Darstellung der Dyaden **44-46** kann dieses direkt in Kondensationsreaktionen mit acyclischen oder aromatischen Diaminen umgesetzt werden. Die Kondensationsprodukte werden anschließend in die entsprechend funktionalisierten polycyclischen *N*-Heteroaromaten überführt. Als Produkte erhält man Derivate des Pyrazino[2,3-*f*]phenanthrolins oder des DPPZ. Alternativ kann auch zunächst in einem zweistufigen Prozess aus dem Chinon **54** das 5,6-Diamino-1,10-Phenanthrolin **56** dargestellt werden, welches entweder selbst oder nach

### 3. Diskussion der Ergebnisse

dessen Umsetzung mit einem geeigneten Diketon zum entsprechenden Pyrazino[2,3-*f*]-phenanthrolin-Derivat als Edukt zur Synthese des Fullerenliganden **44** eingesetzt werden kann. Die Synthese dieser Verbindungen wird in Kapitel 3.2.1 erläutert. In analoger Weise können die entsprechenden Bausteine für die Fullerenaddukte **47-49** ausgehend vom 2,2'-Pyridil **90** synthetisiert werden. Die Synthese der entsprechenden Derivate des 2,3-Bis-(2-pyridyl)pyrazins und des DPQ erfolgt jedoch ausschließlich durch Kondensation des kommerziell erhältlichen Diketons **90** (vgl. Kap. 3.2.2.). Prinzipiell kommen auch das (*Z*)-1,2-Di(2-pyridyl)-1,2-ethendiamin **94** bzw. dessen Kondensationsprodukte mit entsprechenden  $\alpha$ -Diketonen als Edukte zur Synthese des Fullerenderivates **47** in Betracht. Auf Grund der leichten Zugänglichkeit der gewünschten Vorstufen ausgehend vom Diketon **90** und der Tatsache, dass die Synthese des Diamins **94** in der Literatur noch nicht beschrieben worden ist, wird die Synthesestrategie über das Diamin in dieser Arbeit nicht verfolgt.



**Schema 17:** Darstellung polycyclischer *N*-Heteroaromaten durch Kondensation von  $\alpha$ -Diketonen mit Diaminen.

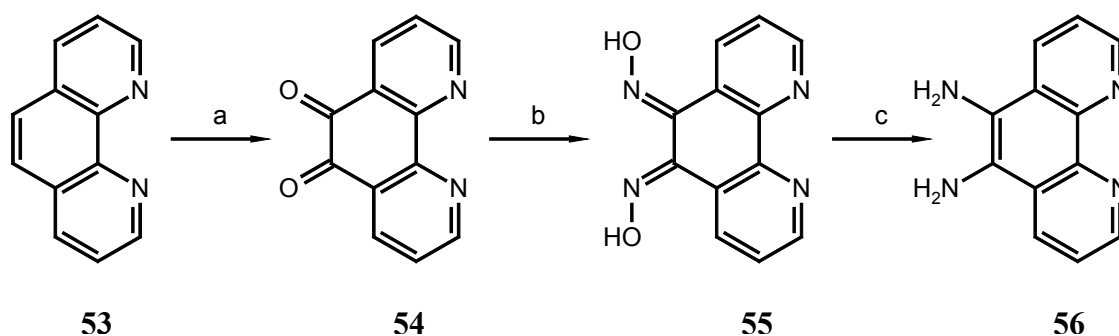
#### 3.2.1 Synthese von polycyclischen *N*-Heteroaromaten auf der Basis des 1,10-Phenanthrolin-5,6-dions **54**

Die Darstellung des fullerensubstituierten Pyrazino[2,3-*f*]phenanthrolins **44** kann sowohl durch Kondensation der [5,6]-Fullereno-C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>-[1,9-*d*]-1',2'-cyclohexandione **3a-b** mit 5,6-Diamino-1,10-phenanthrolin **56** als auch durch [4+2]-Cycloaddition des C<sub>60</sub> mit dem *in situ* generierten *o*-Chinodimethan des 2,3-Bis(brommethyl)pyrazino[2,3-*f*]phenanthrolins **62**

erfolgen. Beide Edukte lassen sich ausgehend vom 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion **54** synthetisieren.

### 3.2.1.1 Darstellung von 5,6-Diamino-1,10-phenanthrolin **56**

Die Synthese des 5,6-Diamino-1,10-phenanthrolins **56** (Phendiamin) ist bereits publiziert worden.<sup>[109]</sup> CAMREN et al.<sup>[110b]</sup> gelang die Darstellung in drei Stufen ausgehend vom 1,10-Phenanthrolin. Im ersten Schritt erhielten sie durch Nitrierung das 5-Nitro-1,10-phenanthrolin, das anschließend durch Reaktion mit flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Kaliumpermanganat zum 5-Amino-6-nitro-1,10-phenanthrolin umgesetzt wurde. Alternativ kann die Aminierung auch mit Hydroxylamin-Hydrochlorid im stark basischem Medium erreicht werden.<sup>[110a]</sup> Die palladium-katalysierte Reduktion mit Hydrazinhydrat (80%) führt schließlich zum Phendiamin **56** in einer Gesamtausbeute von 22 % bezogen auf 1,10-Phenanthrolin. MACDONNELL et al.<sup>[110c]</sup> konnten das Phendiamin ausgehend vom 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion **54** (Phendion) in wesentlichen höheren Ausbeuten (79% bezogen auf Phendion, 67% bezogen auf 1,10-Phenanthrolin) synthetisieren, so dass letztere Methode zur Darstellung des Phendiamins angewendet wird (vgl. Schema 18).



a) HNO<sub>3</sub> (konz.), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.), NaBr, 120 °C, 2h, b) NH<sub>2</sub>OH·HCl, BaCO<sub>3</sub>, EtOH, 78 °C, 5h, c) H<sub>2</sub> (5 bar), 10% Pd/C, EtOH, 20 °C, 24h.

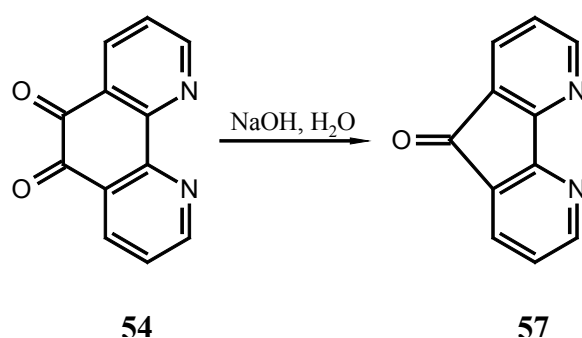
**Schema 18:** Synthese des Phendiamins nach einer modifizierten Vorschrift von MACDONNELL et al.<sup>[110c]</sup>

Zur Darstellung des Phendions **54** existieren mehrere Synthesevorschriften in der Literatur, die auf der Umsetzung des 1,10-Phenanthrolins **53** mit Schwefelsäure und Salpetersäure in unterschiedlichen Konzentrationen in Gegenwart von Bromid-Salzen als Katalysator basieren. YAMADA et al.<sup>[110]</sup> berichten über die Synthese durch Oxidation von 1,10-Phenanthrolin mit konzentrierter Schwefelsäure (96%) und konzentrierter Salpetersäure (67%) mit Kaliumbromid als Katalysator. Versuche, die in Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass die angegebenen Ausbeuten von 86% nicht realisiert werden konnten.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Die erhaltenen Ausbeuten beliefen sich lediglich auf ca. 10%. CALDERAZZO et al. konnten nach diesem Verfahren sogar nur Ausbeuten von 1-2% realisieren.<sup>[111]</sup> Als kritischen Punkt in der Synthese des Phendions sehen die Autoren die Zugabe der konz. Schwefelsäure zu der Phenanthrolin/Kaliumbromid-Mischung. Der von CALDERAZZO et al.<sup>[112]</sup> vorgeschlagene Syntheseweg, bei dem die Phenanthrolin/KBr-Mischung zu einer auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgekühlten Schwefelsäure gegeben wird, konnte ebenfalls nicht nachvollzogen werden.

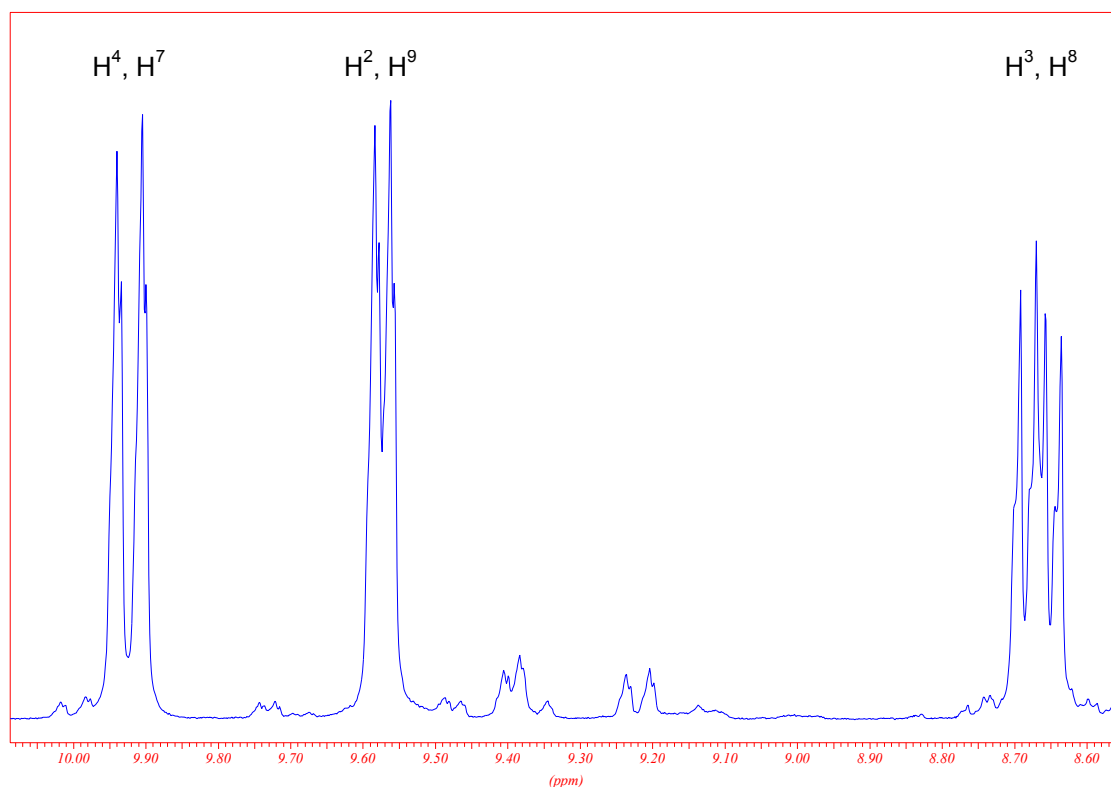
Eine effiziente Synthese des Phendions ist insbesondere deshalb von entscheidender Bedeutung, da diese Verbindung ein wichtiger Baustein zur Darstellung einiger Vorstufen ist. Aus diesem Grund wird auf eine Vorschrift von HIORT et al.<sup>[112]</sup> zurückgegriffen, die das Phendion in einer akzeptablen Ausbeute von 45-50% liefert. Nach dieser Vorschrift wird das 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat portionsweise in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und anschließend Natriumbromid als Katalysator hinzugefügt. Nach Zugabe der konzentrierten Salpetersäure wird 2 Stunden auf 120 °C erhitzt. Höhere Temperaturen führen überwiegend zu Nitrierungsprodukten des Phenanthrolins<sup>[113]</sup> und somit zu einer geringeren Ausbeute des Chinons. Bei der Neutralisation der Lösung ist darauf zu achten, dass sie schwach sauer bleibt (pH 5-6), da das Phendion bereits in schwach alkalischen Lösungen unter Verlust eines Kohlenmonoxidmoleküls zum 4,5-Diazafluoren-9-on **57** reagiert (Schema 19).<sup>[114]</sup> Auf diese Weise kann das Phendion nach Umkristallisation aus Methanol in ca. 50%iger Ausbeute erhalten werden.



**Schema 19:** Bildung des 4,5-Diazafluoren-9-ons **57** aus Phendion.<sup>[109]</sup>

Verbindung **54** ist bereits mittels NMR-, IR- und Massenspektroskopie eindeutig identifiziert worden. Trotzdem sollen die analytischen Daten, insbesondere die <sup>1</sup>H-NMR-Daten, an dieser Stelle ausführlich besprochen werden, da sie für die Charakterisierung der entsprechenden substituierten Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine von Bedeutung sind. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum können auf Grund der C<sub>2v</sub>-Symmetrie des Chinons drei Signale im aromatischen Bereich bei

$\delta = 9.14, 8.52$  und  $7.61$  ppm beobachtet werden. Das Signal bei tiefstem Feld kann den Protonen in *p*-Position (Position 4 und 7) zum Stickstoffatom zugeordnet werden. Diese zeigen eine  $^3J$ -Kopplung mit einer Kopplungskonstante von  $J = 5.2$  Hz zu dem Proton in Position 3 bzw. 8 sowie eine  $^4J$ -Kopplung mit einer Kopplungskonstante von  $J = 1.7$  Hz zu dem Proton in Position 2 bzw. 9. Das Signal mit der größten Hochfeldverschiebung gehört zu den Protonen  $H^3$  und  $H^8$ . Diese zeigen die entsprechenden  $^3J$ -Kopplungen zu den Protonen  $H^4$  bzw.  $H^7$  und  $H^2$  bzw.  $H^9$  ( $J = 5.2$  und  $8.1$  Hz). Für die Protonen  $H^2$  und  $H^9$  kann ebenfalls ein Doppeldublett beobachtet werden, das aus der *ortho*-Kopplung mit dem Proton  $H^3$  bzw.  $H^8$  und der *meta*-Kopplung mit dem Proton  $H^4$  bzw.  $H^7$  resultiert. Im CI-Massenspektrum (CI = *chemical ionization*) kann der erwartete Molekülionen-Peak bei  $m/z = 210$  detektiert werden. Im IR-Spektrum erkennt man bei einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 1648$   $\text{cm}^{-1}$  die charakteristische Bande für die C=O-Valenzschwingung.



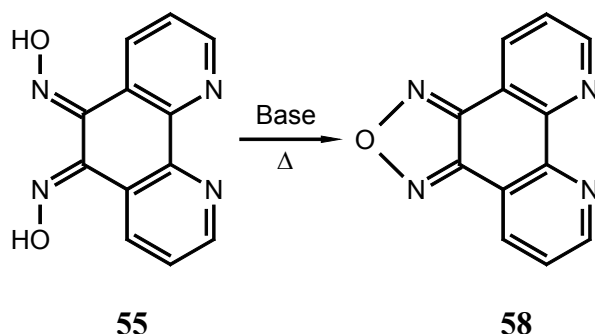
**Abb. 22:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des 1,10-Phenanthroli-5,6-dions **54**.

Zur Synthese des Phendiamins stellten MACDONNELL et al.<sup>[110c]</sup> aus dem Chinon in einem weiteren Schritt das 1,10-Phenanthrolin-5,6-dioxim **55** (Phendioxim) her. Dieses wird durch Kondensation des Phendions mit Hydroxylamin-Hydrochlorid unter Zugabe von Bariumcarbonat erhalten. Nach dieser Variante konnten entgegen der Literaturangabe (86% Ausbeute) nur Ausbeuten im Bereich von 30 – 40 % realisiert werden. Für diese Beobachtung

### 3. Diskussion der Ergebnisse

können zwei mögliche Ursachen in Betracht gezogen werden. Zur Aufreinigung des Rohproduktes wird das Dioxim zunächst mit verdünnter Salzsäure (0.1 N) behandelt und anschließend nacheinander mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen. Nach SMITH et al.<sup>[114]</sup> ist das erhaltene Dioxim jedoch in Säuren sowie in den verwendeten organischen Lösungsmitteln löslich, so dass in weiteren Versuchen das Rohprodukt nur mit Wasser gewaschen wurde, um wasserlösliche Bestandteile abzutrennen.

Darüber hinaus können Dioxime sowohl im sauren als auch im alkalischen Milieu unter Wasserabspaltung zu den 1,2,5-Oxadiazolen (Furazanen) weiterreagieren.<sup>[115]</sup> Um solche Nebenreaktionen zu verhindern, wird der Reaktionslösung als Säurefänger Bariumcarbonat zugegeben (s.o.). Nach der sauren Aufarbeitung des Reaktionsansatzes konnte die Bildung des 1,2,5-Oxadiazolo[3,4-*f*]-1,10-phenanthrolins **58** im Massenspektrum durch das Auftreten eines Signals bei  $m/z = 223$  ( $[M+H]^+$ ) nachgewiesen werden.



**Schema 20:** Bildung der 1,2,5-Oxadiazole durch Einwirken von Base.

Als Kontrollexperiment wurde versucht, die Synthese des Phendioxims durch Kondensation des Chinons **54** mit dem Hydroxylamin-Hydrochlorid ohne Zusatz von Bariumcarbonat zu realisieren. Im Massenspektrum des Rohproduktes konnte das Signal für das Molekülion für das Dioxim **55** ( $m/z = 240$ ) nicht beobachtet werden. Stattdessen kann ein Signal bei  $m/z = 223$  detektiert werden, welches dem  $[M+H]^+$ -Ion des 1,2,5-Oxadiazols entspricht (s.o.). Unter diesen Bedingungen stellt Verbindung **58** das einzige Produkt dar.

Wie bereits erwähnt, kann die Wasserabspaltung aus dem Dioxim auch durch Einwirkung von Basen stattfinden. Um eine möglichst geringe Konzentration an intermediär auftretendem Hydroxylamin zu gewährleisten, wird eine ethanolische Lösung des Hydroxylamin-Hydrochlorids zur der erhitzten Lösung des Phendions in Ethanol zugegeben. Da außerdem eine lange Reaktionszeit die Bildung der Oxadiazole begünstigt, wird diese analog zur Synthese des Phenanthrenchinon-Dioxims aus Phenanthrenchinon<sup>[116]</sup> von zwölf auf fünf Stunden reduziert. Nach Aufreinigen des Rohproduktes wird das Phendioxim als hellgelber



Feststoff in 83%iger Ausbeute erhalten. Die Identifizierung des Produktes wurde anhand des Schmelzpunktes und des CI-Massenspektrums vorgenommen. Das Produkt schmilzt bei 230 °C unter Zersetzung und zeigt den erwarteten Molekülion-Peak bei  $m/z = 240$ .<sup>[110c]</sup>

In der Literatur ist die Synthese des Phendiamins **56** durch palladium-katalysierte Reduktion des Phendioxims **55** mit Hydrazin-Hydrat unter Rückflussbedingungen beschrieben.<sup>[110c]</sup> Eine weitere Möglichkeit der Reduktion stellt die palladium-katalysierte Hydrierung des Dioxims dar, bei der auf den Einsatz des teuren und sehr toxischen Reagenzes Hydrazin-Hydrat verzichtet sowie die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann. Die Reduktion mit elementarem Wasserstoff (5 bar) und Pd/C (10%) in einer Parr-Apparatur liefert das Diamin in 89%iger Ausbeute.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Phendiamins ist der typische Signalsatz für die aromatischen Protonen der Phenanthrolin-Substruktur zu erkennen. Die Zuordnung der einzelnen Signale kann in Analogie zum Phendion **54** erfolgen. Demnach ist das Doppeldublett bei  $\delta = 8.76$  ppm ( $^3J = 5.2$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz) den Protonen in *p*-Position zu den Pyridin-Stickstoffatomen (H<sup>4</sup>, H<sup>7</sup>) zuzuordnen. Die Protonen H<sup>2</sup> und H<sup>9</sup> zeigen das erwartete Doppeldublett bei  $\delta = 8.47$  ppm mit den Kopplungskonstanten  $^3J = 8.5$  Hz und  $^4J = 1.6$  Hz. Schließlich ist das Signal bei  $\delta = 7.67$  ppm den Protonen H<sup>3</sup> bzw. H<sup>8</sup> zuzuordnen, die sowohl eine  $^3J$ -Kopplung zu den Protonen H<sup>2</sup> bzw. H<sup>9</sup> zeigen ( $^3J = 8.5$  Hz) als auch eine  $^3J$ -Kopplung zu den Protonen H<sup>4</sup> und H<sup>7</sup> ( $^3J = 4.3$  Hz) zeigen. Des Weiteren kann bei  $\delta = 5.22$  ppm ein breites Singulett für die Aminprotonen beobachtet werden. Im CI-Massenspektrum kann der Molekülionen-Peak bei  $m/z = 210$  beobachtet werden. Anhand dieser analytischen Daten kann das Diamin eindeutig identifiziert werden, da diese mit den Literaturdaten sehr gut übereinstimmen.<sup>[105a,b]</sup>

### 3.2.1.2 Darstellung von 2,3-Bis(brommethyl)pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolin **63**

Zur Synthese der Dyade **44** nach der MARTIN-Variante wird das 2,3-Bis(brommethyl)pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolin **63** benötigt. REINHOUDT et al.<sup>[117]</sup> berichten über die Synthese des Pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolins sowie über substituierte Derivate desselben durch Kondensation des Phendions mit geeigneten Diaminen, wie z.B. Ethylendiamin, 1,2-Diaminopropan, Diaminomaleonitril usw. VAGG et al.<sup>[118]</sup> haben die Synthese des 2,3-Dimethylpyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolins **62** durch Kondensation des Phendions mit 2,3-Diaminobutan beschrieben, welches als Edukt für die Darstellung des Pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolins **63** verwendet wird. Da das 2,3-Diaminobutan relativ oxidationsempfindlich ist, wird das Edukt in der Form des Dihydrochlorids **60** in den durchzuführenden

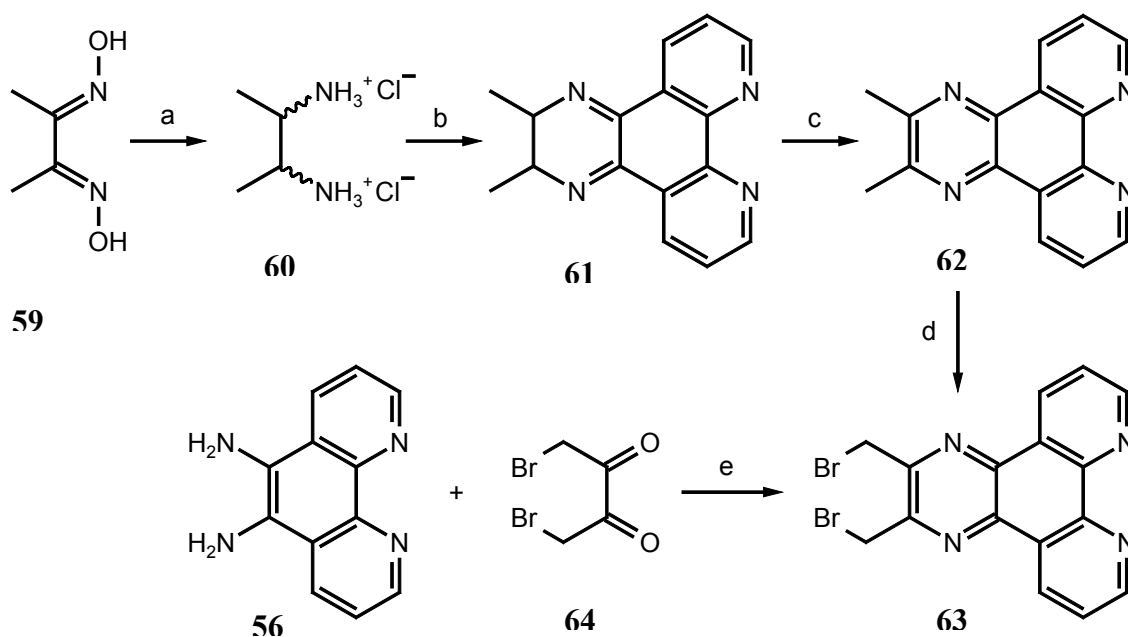
### 3. Diskussion der Ergebnisse

Kondensationsreaktionen eingesetzt. Dieses ist in einer einstufigen Synthese als Isomerengemisch des *meso*- und des *rac.*-Dihydrochlorids durch katalytische Hydrierung des kommerziell erhältlichen Dimethylglyoxims **59** mit Platindioxid als Katalysator und gleichzeitiger Zugabe konzentrierter Salzsäure zugänglich.<sup>[119]</sup>

Der Einsatz des Dihydrochlorids **60** in der mehrstufigen Synthese der Verbindung **62** erfordert eine Modifizierung des von VAGG et al. beschriebenen Syntheseweges. Zur Darstellung der Vorstufe 2,3-Dihydro-2,3-dimethylpyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolin **61** wird das Chinon **54** mit dem 2,3-Diaminobutan-Dihydrochlorid **60** bei 78 °C in Ethanol unter Zugabe von Kaliumcarbonat umgesetzt (vgl. Schema 21). Dabei wird das Diketon in Ethanol vorgelegt und zu der erhitzten Lösung des Substrates wird eine ethanolische Lösung des Dihydrochlorids und Kaliumcarbonat getropft, um hohe Konzentrationen an freien Basen zu vermeiden, da ansonsten die oben beschriebene Bildung des 4,5-Diazafluoren-9-ons **57** als Nebenreaktion ablaufen kann. Nach einiger Zeit beginnt das Dihydropyrazin-Derivat **61** aus der Lösung auszufallen. Mit längerer Reaktionsdauer ist zusätzlich ein schwarz-violetter Niederschlag festzustellen, wobei es sich um verunreinigtes 2,3-Dimethylpyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolin **62** handelt. Das Nebenprodukt kann durch vorsichtiges Abdekantieren der heißen überstehenden Suspension des Dihydropyrazins **61** von diesem abgetrennt werden. Das 2,3-Dihydro-2,3-dimethylpyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolin wird direkt ohne weitere Aufarbeitung in der folgenden Dehydrierung zum 2,3-Dimethylpyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolin **62** eingesetzt.

Die Charakterisierung der Verbindung **61** erfolgte mittels NMR- und Massenspektroskopie. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum können zwei Signale im aliphatischen Bereich beobachtet werden. Das Signal bei tieferem Feld ist den Methin-Protonen ( $\delta = 3.73$  ppm) zuzuordnen, während die Protonen der Methylgruppen bei höherem Feld ( $\delta = 1.27$  ppm) resonieren. Des Weiteren sind im aromatischen Bereich drei Signale für die Protonen der Phenanthrolin-Einheit zu beobachten. Das EI-Massenspektrum zeigt den erwarteten Moleküonen-Peak bei  $m/z = 262$ .

Die palladium-katalysierte Dehydrierung von **61** in Mesitylen führt zum Pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolin-Derivat **62** (vgl. Schema 21). Neben dem erwarteten Signalsatz für die Phenanthrolin-Wasserstoffatome kann im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Singulett für die Protonen der Methylgruppen bei  $\delta = 2.42$  ppm beobachtet werden. Diese zeigen gegenüber den Methylprotonen im Edukt **61** eine deutliche Tieffeld-Verschiebung. Erwartungsgemäß kann kein Signal mehr für die Methin-Protonen beobachtet werden. Das Massenspektrum zeigt ein Signal bei  $m/z = 260$ , welches dem Molekülonen-Peak von **62** zugeordnet werden kann.



a) Pd/C (10%), EtOH, 20 °C, 36 h, b) **54**, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, EtOH, 78 °C, 16h, c) Pd/C (10%), Mesitylen, 150 °C, 32h, d) NBS, AIBN ( $\Delta$  oder  $h\nu$ ), CCl<sub>4</sub>, 80 °C, 5h oder Br<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, 80 °C,  $h\nu$ , 2h e) EtOH, 78 °C, 5h.

**Schema 21:** Synthese des 2,3-Bis(bromomethyl)pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolins **63**.

Die Synthese von 2,3-Bis(bromomethyl)pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolin **63** kann sowohl thermisch als auch photochemisch durch Umsetzung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) realisiert werden. Die photolytische Bromierung mit elementarem Brom in Tetrachlorkohlenstoff liefert ebenfalls Verbindung **63**. Nach der letzten Variante können im Vergleich die besten Ausbeuten erzielt werden. Die erfolgreiche Bromierung der aliphatischen Seitenkette von Verbindung **62** kann sehr leicht anhand der Verschiebung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale nachvollzogen werden. Auf Grund der elektronenziehenden Bromsubstituenten werden die Methylenprotonen zu tieferem Feld verschoben. Zudem entspricht das Integral des zugehörigen Signals bei  $\delta = 4.82$  ppm einer Anzahl von vier Protonen. Im Massenspektrum von Verbindung **63** wird ein Signal bei  $m/z = 418$  beobachtet, das dem Molekülion zugeordnet werden kann und welches das entsprechende Isotopenmuster im Verhältnis 1:2:1 für ein zweifach bromiertes Produkt zeigt. Außerdem sind Fragmentationen ( $m/z = 337/339$  [ $M^{++} - Br$ ];  $258$  [ $M^{+} - Br$ ]) im Spektrum erkennbar, die aus der Abspaltung von Brom bzw. Bromwasserstoff resultieren.

Eine weitere Methode zur Darstellung von Pyrazino[2,3-*f*]phenanthrolins **63** ist die Umsetzung des Phendiamins **56** mit 1,2-Dicarbonylverbindungen (vgl. Schema 21). Hierbei bietet sich die direkte Umsetzung des 1,4-Dibromdiacetyls (1,4-Dibrombutan-2,3-dion) **64** an, das durch Bromierung des Diacetyls in guten Ausbeuten zugänglich ist.<sup>[120]</sup> Durch Umsetzung

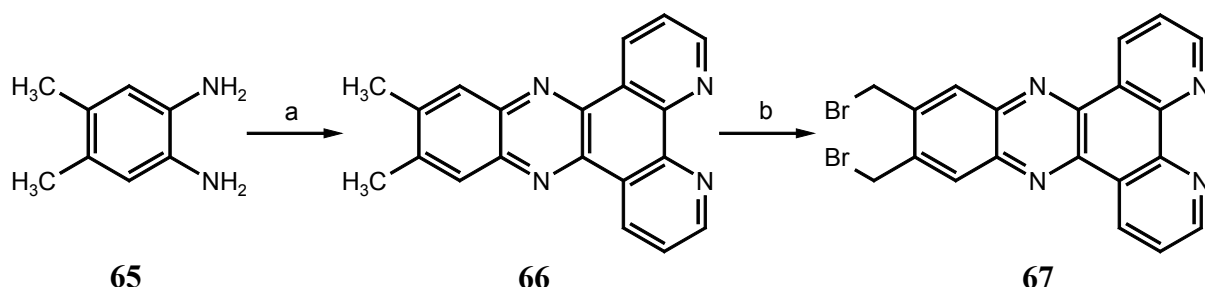
### 3. Diskussion der Ergebnisse

verschiedener *o*-Phenylendiaminderivate mit **64** in trockenem Benzol unter Rückflussbedingungen konnten BAUDY et al.<sup>[121]</sup> substituierte Chinoxalinderivate synthetisieren. ROLAND et al.<sup>[122]</sup> gelang die Synthese von 2,3-Bis(brommethyl)chinoxalin durch Zusammenfügen von ethanolischen Lösungen des *o*-Phenylendiamin und des 1,4-Dibromdiacetyls **64** bei 0 °C. Zur Darstellung der Verbindung **63** wurde das Verfahren nach ROLAND et al. verwendet. Die analoge Umsetzung des Phendiamins mit dem Diketon **64** führt unter diesen Bedingungen jedoch nicht zur Umsetzung. Stattdessen erhält man das Kondensationsprodukt in quantitativer Ausbeute, wenn eine Lösung des 1,4-Dibromdiacetyls und des Phendiamins **56** in Methanol fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt wird.

#### 3.2.1.3 Darstellung von 11,12-Bis(brommethyl)dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **67**

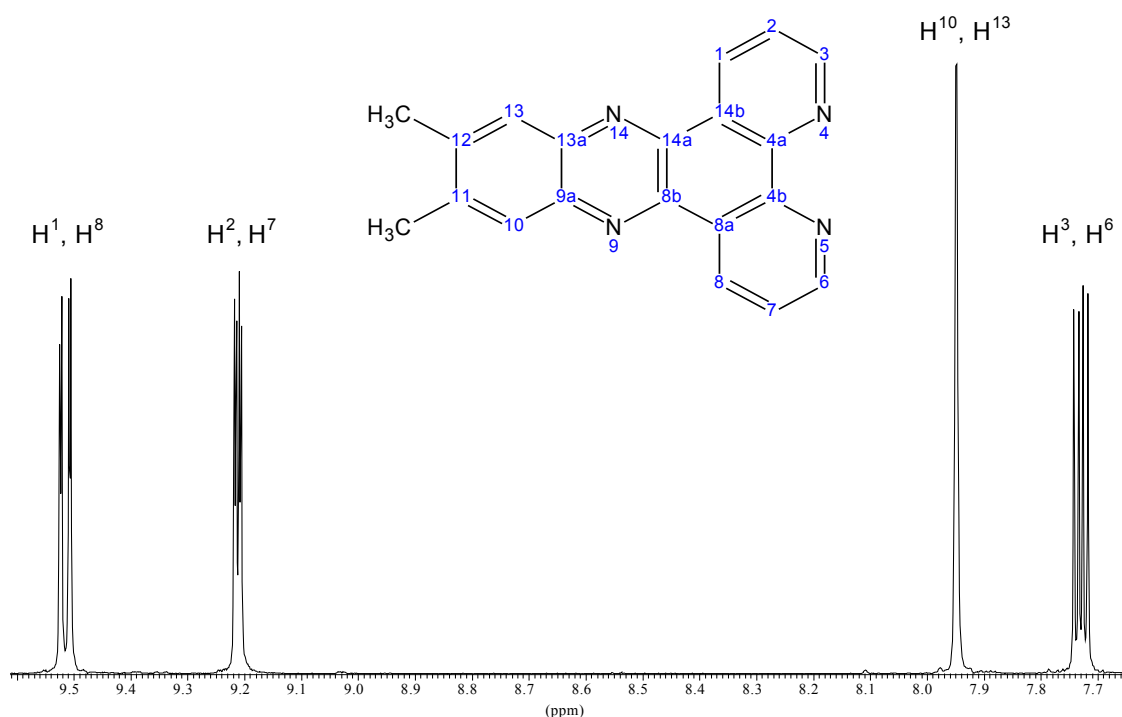
Die Darstellung der Dyade **45** ist nur durch die Diels-Alder-Reaktion des entsprechenden *o*-Chinodimethans, welches aus dem 11,12-Bis(brommethyl)dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **67** generiert werden kann, mit dem C<sub>60</sub> zu realisieren. Um die Verbindung **67** synthetisieren zu können, wird vom 11,12-Dimethyldipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **66** (DMDPPZ) ausgegangen. Dieses lässt sich leicht in sehr guten Ausbeuten durch Kondensation des 4,5-Dimethyl-*o*-phenylendiamin **65** mit dem Chinon **54** herstellen. Die Kondensation des Phendions mit dem Diamin **65** wird nach einer modifizierten Vorschrift von DICKESON et al.<sup>[123]</sup> durchgeführt. Danach werden optimale Ausbeuten an Kondensationsprodukten erreicht, wenn das aromatische Diamin in einem 1,2-molaren Überschuss mit dem Diketon unter Rückfluß erhitzt wird. Als Lösungsmittel wird i.a. THF verwendet. In diesem Fall ist Methanol ein geeignetes Lösungsmittel, da das Produkt bereits nach wenigen Minuten beginnt, aus der Reaktionslösung auszufallen, während die Edukte in Lösung bleiben. Zur Komplettierung der Reaktion wird für eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt. Der erhaltene hellgelbe Feststoff besitzt bereits eine so hohe Reinheit, dass auf eine Umkristallisation verzichtet und dieser direkt zur Synthese des Bis(brommethyl)-Derivates **67** eingesetzt werden kann.

Verbindung **66** wurde NMR- und massenspektroskopisch untersucht. Im CI-Massenspektrum kann der Molekülionen-Peak bei  $m/z = 310$  beobachtet werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten.<sup>[124]</sup> Erwartungsgemäß zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **66** auf Grund der C<sub>2v</sub>-Symmetrie fünf Signale. Das Signal bei höchstem Feld ( $\delta = 2.53$  ppm) kann den aliphatischen Protonen der Methylgruppen zugeordnet werden.



a) **54**, MeOH, 65 °C, 1h, b) NBS, AIBN, CCl<sub>4</sub>, 80 °C, 5h oder NBS, AIBN, CCl<sub>4</sub>, hv, 5h oder Br<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, hv, 2h

**Schema 22:** Synthese des 11,12-Bis(bromomethyl)dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **67**.



**Abb. 23:** Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des DMDPPZ **65**.

Abbildung 23 zeigt den aromatischen Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums des DMDPPZ. Das Singulett im Aromatenbereich ( $\delta = 7.95$  ppm) ist dem Phenazin-Proton (H<sup>10</sup> bzw. H<sup>13</sup>) zuzuordnen. Dieses zeigt gegenüber dem entsprechenden Proton im unsubstituierten DPPZ eine Hochfeldverschiebung von  $\Delta\delta = -0.30$  ppm. LOEB et al.<sup>[125]</sup> beobachteten für das 11-Methyldipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin ebenfalls einen Hochfeld-Shift für die analogen Protonen, der jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt ist. In ihrer Arbeit konnten LOEB et al. zeigen, dass bei Variation der elektronenliefernden bzw. -ziehenden Eigenschaften des Phenazinsubstituenten eine lineare Abhängigkeit zwischen der chemischen Verschiebung der Protonen in *o*-Position zum Substituenten und der berechneten elektrostatischen Ladung

### 3. Diskussion der Ergebnisse

(PM3-Niveau, SPARTAN) der entsprechenden Kohlenstoffatome existiert. Die Ursache für die Änderung der chemischen Verschiebung sollte daher ein elektronischer Effekt der Phenazinsubstituenten sein. Ein weiteres Indiz hierfür ist die sehr gute Übereinstimmung der experimentell beobachteten chemischen Verschiebung der Phenazin-Protonen mit den theoretischen Werten.<sup>[126]</sup> Demnach kann die beobachtete Verschiebung der Signale für die Protonen H<sup>10</sup> und H<sup>13</sup> zu höherem Feld auf den elektronenliefernden Effekt des Methylsubstituenten zurückgeführt werden. Aus Symmetriegründen ist im Fall des DMDPPZ der beobachtete Shift für beide Protonen identisch.

Die übrigen drei aromatischen Protonen zeigen den typischen Signalsatz für die Phenanthrolin-Substruktur mit dem bekannten Kopplungsmuster. Durch die Kondensation mit dem *o*-Phenylendiamin-Derivat sind diese Signale im Vergleich zum nicht umgesetzten Diketon **54** zu tieferem Feld verschoben. Die Verschiebung zu tieferem Feld ist bei den Protonen H<sup>2</sup> und H<sup>7</sup> ( $\Delta\delta = 0.71$  ppm) am ausgeprägtesten. Dagegen zeigen die Protonen H<sup>3</sup> und H<sup>6</sup> sowie H<sup>1</sup> und H<sup>8</sup> nur einen geringeren Shift von 0.16 ppm bzw. 0.46 ppm. Ein Vergleich der Signallagen dieser Protonen mit den entsprechenden des DPPZ zeigt, dass ein geringer, aber nicht signifikanter Effekt ( $< 0.1$  ppm) auf die chemische Verschiebung durch den Phenazinsubstituenten gegeben ist. Auch hier äußert sich der Einfluss der Methylsubstituenten in einer Hochfeld-Verschiebung. Generell wirkt sich der Einfluss eines Phenazinsubstituenten nur unwesentlich auf die Verschiebung der Phenanthrolin-Protonen aus, wie dies bereits für einige DPPZ-Derivate in der Literatur beschrieben worden ist.<sup>[126]</sup> Weitere Beispiele für diesen experimentellen Befund werden noch an späterer Stelle in dieser Arbeit gegeben.

Die Bromierung der Seitenkette des DMDPPZ kann analog zu der Synthese des 2,3-Bis(brommethyl)pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolins **63** sowohl durch photochemische als auch thermische Umsetzung mit NBS und AIBN in guten Ausbeuten erreicht werden. Gleichermaßen kann die Verbindung **67** durch Bestrahlung einer Lösung des DMDPPZ, in die elementares Brom zugetropft wird, synthetisiert werden. Wie im Fall der Synthese von Verbindung **63** kann mit der letzten Methode die beste Ausbeute erzielt werden.

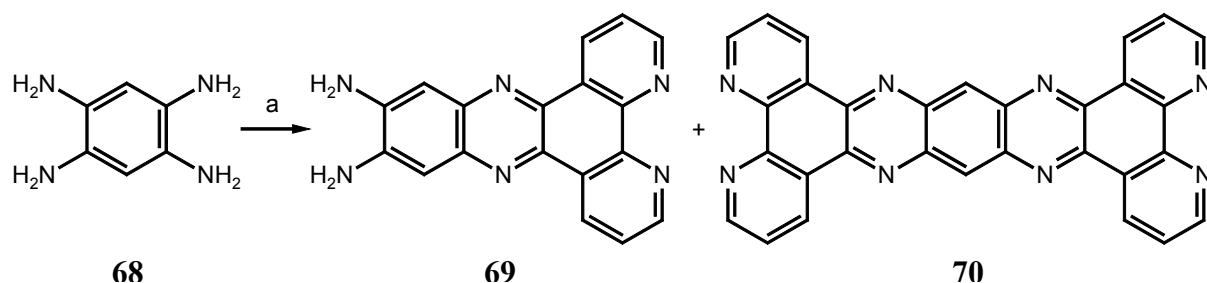
Die erfolgreiche Synthese des DPPZ-Derivates **67** kann sehr leicht im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nachvollzogen werden. Durch den elektronenziehenden Effekt der Bromsubstituenten werden die Methylenprotonen entschirmt, woraus eine Tieffeldverschiebung der Methylenprotonen im Vergleich zu den Methylprotonen im Edukt **66** resultiert. Neben dem Moleküllionen-Peak des Produktes bei  $m/z = 468$ , der das typische Isotopenmuster für eine zweifach bromierte

Verbindung zeigt, können im Massenspektrum Fragmentationen nachgewiesen werden, die aus der konsekutiven Abspaltung von Bromatomen bzw. von Bromwasserstoff resultieren.

### 3.2.1.4 Darstellung von 11,12-Diaminodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **69** (DADPPZ)

Die Synthese der Dyade **46** kann wiederum nach beiden alternativen Syntheserouten erfolgen. Zur Synthese dieser Dyade durch Kondensation mit dem Diketon **3** wird als weiteres Reagens das 11,12-Diaminodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin (DADPPZ) **69** benötigt. LEHN et al.<sup>[126]</sup> berichten über die Synthese des DADPPZ durch Kondensation des Phendions mit frisch hergestelltem Tetraaminobenzol **68**, das sie durch Reduktion des 1,2,4-Triamino-5-nitrobenzols erhielten. Ein gutes Indiz für die erfolgreiche Umsetzung stellt die Farbigkeit der Reaktionslösung dar. Nach beendeter Reaktion erhält man eine orangefarbene, gelblichgrün fluoreszierende Lösung des Diamins in Tetrahydrofuran.

Als Nebenprodukt beobachteten LEHN et al. die Bildung des 9,11,20,22-Tetraazatetrapyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*:3'',2''-*l*:2''',3'''-*n*]pentacens **70** (TATPP) durch zweifache Kondensation des Phendions **54** an das Tetraaminobenzol, das sich chromatographisch nicht vollständig vom DADPPZ abtrennen lässt.<sup>[127]</sup> Das Vorliegen des TATPP wird durch die NMR- und massenspektrometrischen Untersuchungen bestätigt. Im Massenspektrum kann ein Signal bei  $m/z = 486$  beobachtet werden, das dem Moleküllion des TATPP zuzuordnen ist. Des Weiteren sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auch die entsprechenden Signale für Verbindung **70** festzustellen. Während sich die Signale für die Protonen der Phenanthrolin-Einheit mit den entsprechenden des DADPPZ überlagern, kann bei tieferem Feld ein weiteres Singulett ( $\delta = 9.78$  ppm) beobachtet werden, welches eindeutig dem Phenazin-Proton der Verbindung **70** zugeordnet werden kann.

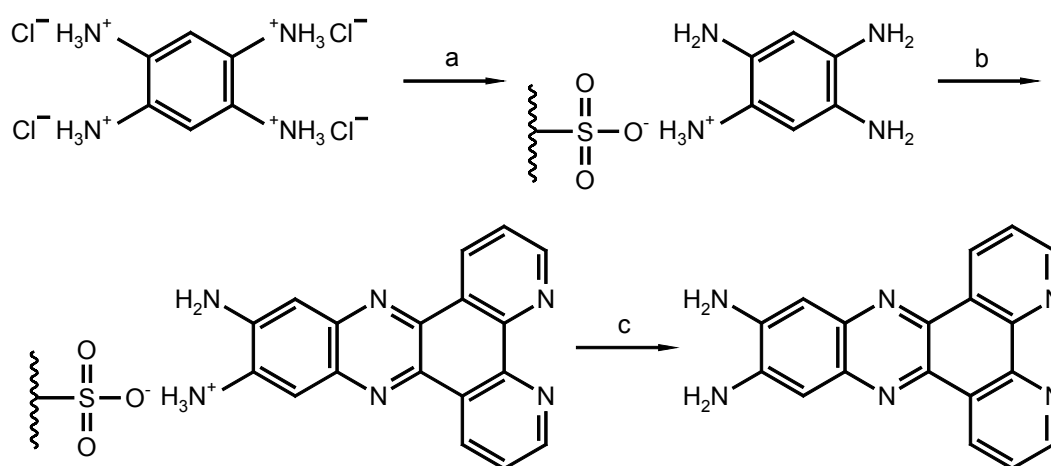


a) **54**, THF, 90 °C, 1h.

**Schema 23:** Kondensationsprodukte des Tetraaminobenzols mit Phendion.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Nach TORRES-GARCIA<sup>[128]</sup> lässt sich die Dikondensation vermeiden, in dem man das Tetraaminbenzol **68** auf einen stark sauren Ionenaustauscher (Amberlyst 15<sup>®</sup>) aufbringt und somit eine Seite für die Reaktion blockiert. Auf diese Weise konnte TORRES-GARCIA durch Reaktion mit Benzil oder Phenanthrenchinon in ca. 80%iger Ausbeute die entsprechenden Monokondensate erhalten. Die Reaktion des Phendions **54** mit dem beladenen Austauschharz führt ebenfalls zur Bildung des DADPPZ (vgl. Schema 24).



a) 4 Äq. KOH,  $\text{H}_2\text{O}$ , Amberlyst 15<sup>®</sup>, b) **54**, EtOH, 78 °C, 1h, c) NaOH in MeOH (1 M, 4 x 40 mL).

**Schema 24:** Synthese des DADPPZ **69** nach Torres-Garcia.

Nach Elution mit einer Lösung von NaOH in Methanol (1 M) kann das diaminosubstituierte Phenazin in Ausbeuten von ~10% isoliert werden. Die geringe Ausbeute lässt sich im wesentlichen auf zwei Gründe zurückführen. Zum einem lässt sich das Diamin nur sehr schwer vom Austauschharz eluieren, so dass ein nicht unerheblicher Teil des Produktes auf dem Harz verbleibt. Als eine Ursache für diese Beobachtung könnte die zusätzliche Wechselwirkung der Phenanthrolin-Stickstoffatome mit den Sulfonsäuregruppen des Harzes herangezogen werden. Weitere Ausbeuteverluste resultieren aus der notwendigen Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie (Alox N, Laufmittel: MeOH/DMF 4:1), bei der ein Teil des Produktes nicht mehr von der Säule eluiert werden kann.

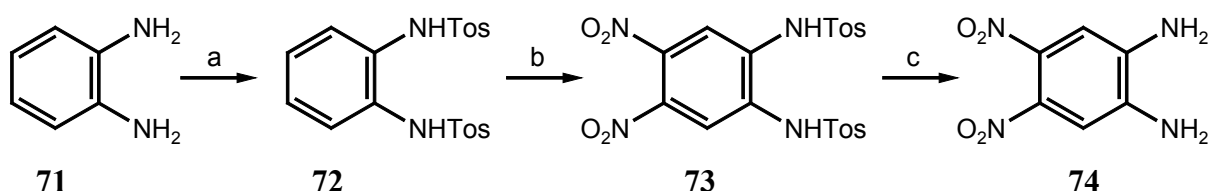
Verbindung **69** zeigt im Massenspektrum den erwarteten Moleküllionen-Peak bei  $m/z = 312$ . Des weiteren können im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vier Signale für die aromatischen Protonen detektiert werden. Das Singulett bei  $\delta = 7.15$  ppm ist dabei den Phenazin-Protonen  $\text{H}^{10}$  bzw.  $\text{H}^{13}$  zuzuordnen. Der Hochfeld-Shift für diese Protonen im Vergleich zu den entsprechenden Protonen im DPPZ beträgt 1.12 ppm und ist auf den elektronenliefernden Effekt der Aminogruppen zurück zu führen. Auf Grund der wesentlich größeren Donorkapazität der Aminofunktionalitäten gegenüber den Methylsubstituenten im DMDPPZ ist der beobachtete



shift erwartungsgemäß größer als beim DMDPPZ. Die Protonen der Phenanthrolin-Untereinheit ergeben den entsprechenden Signalsatz aus drei Doppeldoublets.

Kürzlich haben AUKALOO et al. über die Synthese des DADPPZ berichtet.<sup>129</sup> Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmen jedoch nicht mit den in dieser Arbeit erhaltenen Daten überein. Insbesondere sind die Signale für die Protonen der Phenanthrolin-Substruktur deutlich zu höherem Feld verschoben. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist die Bildung von Aggregaten durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung. Das ausgedehnte  $\pi$ -Elektronensystem und die daraus resultierende Planarität der Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine sind ideale Voraussetzungen für solche Aggregationsphänomene durch sogenanntes „ $\pi$ -stacking“. Hinweise auf die Bildung supramolekularer Strukturen können konzentrationsabhängige NMR-Messungen geben. Bei der Bildung von Dimeren oder höheren Aggregaten sollte mit steigender Konzentration ein Hochfeld-Shift für die Protonen beobachtet werden. Aus diesem Grund wurden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren für drei verschiedene Konzentrationen (0.012, 0.025, 0.050 mmol L<sup>-1</sup>) gemessen. Höhere Konzentrationen konnten auf Grund der geringen Löslichkeit des DADPPZ nicht gemessen werden. Im untersuchten Konzentrationsbereich ist keine Veränderung in der chemischen Verschiebung für die Phenanthrolin-Protonen festgestellt worden. Aus diesem Experiment kann daher nicht auf das Vorliegen von supramolekularen Strukturen geschlossen werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese des DADPPZ stellt die Reduktion des 11,12-Dinitrodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazins **75** dar, das durch Kondensation des Phendions mit 4,5-Dinitro-*o*-phenylendiamin **74** erhalten werden kann. Das 4,5-Dinitro-*o*-phenylendiamin kann nach einer Vorschrift von CHEESEMAN<sup>[130]</sup> synthetisiert werden (vgl. Schema 25). Zunächst werden die Aminogruppen des *o*-Phenylendiamins durch Reaktion mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid geschützt. Die anschließende Nitrierung in den Positionen 4 und 5 führt zum 4,5-Dinitro-*N,N'*-1,2-phenylenbistoluolsulfonsäureamid, das durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in das freie Diamin **74** umgewandelt wird.

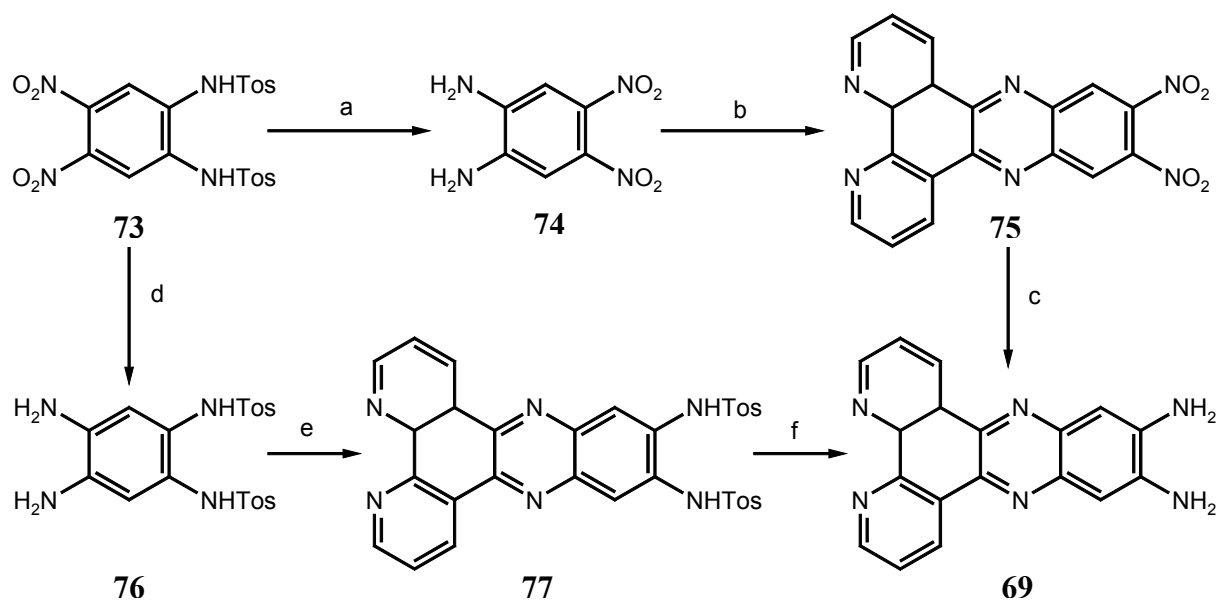


a) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid, Pyridin, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, 3 h b) HNO<sub>3</sub> (konz.), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.), Eisessig, 70 °C, 30 min, c) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.), 100 °C, 5 h.

**Schema 25:** Synthese des 4,5-Dinitro-*o*-phenylendiamin **74**.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Das 11,12-Dinitrodipyrido[3,2- $\alpha$ :2',3'- $c$ ]phenazin **75** (DNDPPZ) wird in 75% Ausbeute erhalten. Das erhaltene Produkt wird gründlich mit Methanol gewaschen, um die nicht umgesetzten Edukte zu entfernen. Das Produkt ist mittels NMR- bzw. Massenspektroskopie charakterisiert worden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die vier für symmetrische DPPZ-Derivate typischen Signale im aromatischen Bereich zu beobachten. Das Singulett bei  $\delta = 8.95$  ppm ist dem Phenazin-Proton zuzuordnen, das auf Grund des stark elektronenziehenden Charakters der Nitrosubstituenten stark zu tiefem Feld verschoben. Auf Grund der geringen Löslichkeit zeigen die Phenanthrolin-Protonen jedoch nicht den sonst beobachteten Signalsatz von drei Doppeldoublets. Für die Protonen  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^6$  tritt bei  $\delta = 9.38$  ppm anstatt des erwarteten Doppeldoublets nur ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $^3J = 4.4$  Hz auf. Die *meta*-Kopplung zu den Protonen  $\text{H}^1$  bzw.  $\text{H}^8$  kann nicht beobachtet werden. Durch den erwarteten Molekülionen-Peak ( $m/z = 372$ ) im CI-Massenspektrum kann die erfolgreiche Synthese des DNDPPZ bestätigt werden.



a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konz.), 100 °C, 5h, b) Phendion, MeOH, 56°C, 10h c)  $\text{H}_2$  (5 bar), Pd/C (10%), EtOH, 20 °C, 24h, oder d)  $\text{H}_2$  (5 bar), Pd/C (10%), EtOH, 20 °C, 24h, e) Phendion, MeOH, 65 °C, 1h, f)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konz.), 80 °C, 4h.

**Schema 26:** Synthese des DADPPZ ausgehend vom 4,5-Dinitro-bis(*p*-toluolsulfonamido)benzol **73**.

Das so erhaltene Dinitro-Derivat des DPPZ kann durch palladium-katalysierte Hydrierung bei vollständigem Umsatz in das DADPPZ überführt werden (vgl. Schema 26). Nach beendeter Reaktion erhält man eine orange Lösung des gewünschten Produktes. Die Reaktionslösung zeigt im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Synthesen keine gelblichgrüne Fluoreszenz.

Das Auftreten einer Fluoreszenz ist möglicherweise ein Hinweis auf die Bildung des unerwünschten Nebenproduktes, dem Dikondensationsprodukt TATPP **70**. Wird das Rohprodukt aus der Kondensationsreaktion in der Hydrierungsreaktion eingesetzt, kann das Auftreten einer Fluoreszenz beobachtet werden. In diesem Fall kann nicht abreagiertes Phendion mit dem bereits gebildeten DADPPZ zum Biskondensationsprodukt **70** weiterreagieren. Diese Beobachtung unterstützt die These, dass die Fluoreszenz auf die Bildung von Nebenprodukten zurückzuführen sein könnte.

ARNOLD<sup>[131]</sup> erhielt das diaminosubstituierte Dibenzo[2,3-*a*:2',3'-*c*]phenazin durch Umsetzung des Phenanthrenchinons mit dem 4,5-Diamino-bis(*p*-toluolsulfonamido)benzol **76** in der tosylatgeschützten Form, welches durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure in das freie Diamin überführt werden kann. In analoger Weise kann das DADPPZ auch zunächst in seiner tosylat-geschützten Form **77** durch Umsetzung des Diketons **54** mit dem Diamin **76** synthetisiert werden (vgl. Schema 26). Das Diamin **76** konnte ARNOLD durch Reduktion der Dinitro-Verbindung **73** mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Dimethylacetamid erhalten. Vom Produkt müssen jedoch die entstandenen Schwefelverbindungen abgetrennt werden. Daher bietet sich wiederum die katalytische Reduktion mit elementarem Wasserstoff an, bei der nur der Katalysator nach beendeter Reaktion abfiltriert werden muss. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird aus Methanol unkristallisiert.

Zur Darstellung des tosylat-geschützten DADPPZ **77** erwärmt man zunächst eine Suspension des Diamins **76** und des Phendions in Methanol, bis sich die Edukte gelöst haben. Danach fällt innerhalb weniger Minuten ein ockerfarbener Feststoff aus der Lösung aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird anschließend noch eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **77** zeigt die entsprechenden Signale für die Protonen der Tosylat-Schutzgruppe. Des Weiteren können sowohl die Signale für die Aminprotonen der Sulfonsäureamid-Funktion als auch die Signale des DPPZ-Fragmentes beobachtet werden.

Durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure für vier Stunden bei 80 °C wird die Schutzgruppe entfernt. Anschließend wird die tiefviolette Lösung vorsichtig auf Eiswasser gegeben und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Nach Behandeln mit einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung wird das freie Diamin als ockerfarbener Feststoff erhalten und im Vakuum getrocknet.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Unabhängig von dem in dieser Arbeit diskutierten Syntheseweg haben AUKALOO et al.<sup>[130]</sup> kürzlich ebenfalls über die Synthese des DADPPZ über dessen tosylatgeschützter Form berichtet. Wie viele andere aromatische Diamine ist das DADPPZ oxidationsempfindlich und kann bereits mit Luftsauerstoff zu dem entsprechenden *o*-Chinodiimin weiter reagieren. Die analoge Reaktion konnte z.B. für das Phendiamin und das *o*-Phenylendiamin bei der Synthese der entsprechenden Ru(II)-Polypyridyl-Komplexe nachgewiesen werden.<sup>[132, 133]</sup> Der zuletzt beschriebene Syntheseweg bietet daher die Möglichkeit, das Diamin **69** in seiner tosylatgeschützten Form über einen längeren Zeitraum aufzubewahren und dieses erst in das freie Diamin zu überführen, wenn es für weitere Synthesen benötigt wird.

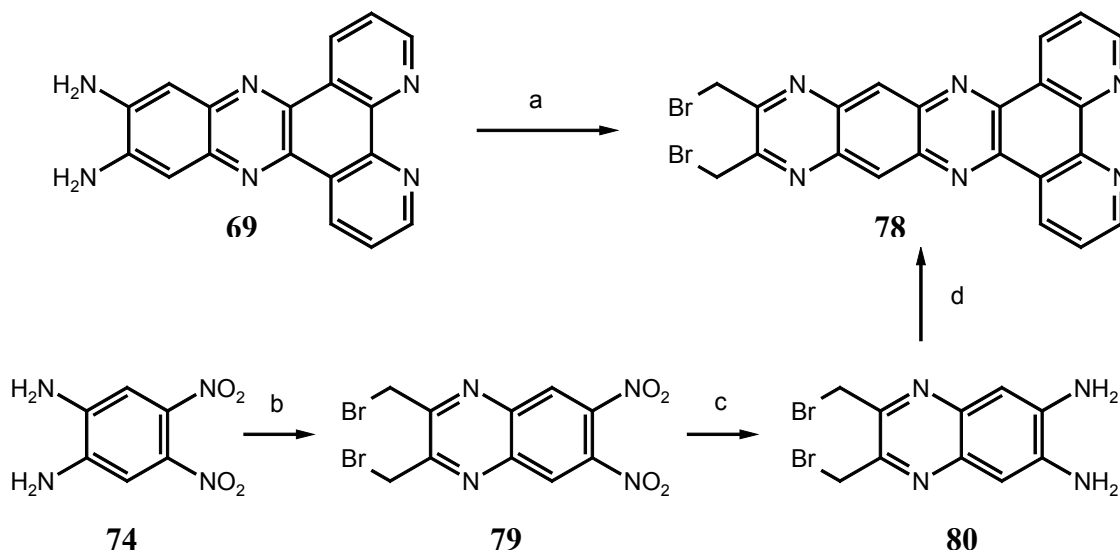
#### 3.2.1.5. *Darstellung von 12,13-Bis(brommethyl)pyrazino[2,3-*i*]dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **78***

Neben der Kondensation des Fullerocyclohexan-1,2-dions **3a** mit dem DADPPZ existiert auch die Möglichkeit, die Dyade **46** nach der MARTIN-Variante darzustellen. Als Baustein wird dazu das 12,13-Bis(brommethyl)pyrazino[2,3-*i*]dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **78** benötigt, aus dem das entsprechende *o*-Chinodimethan hergestellt werden kann.

Die Darstellung des 2,3-Bis(brommethyl)pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolins **63** gelang durch Kondensation des Phendiamins mit 1,4-Dibromdiacetyl **64**. In analoger Weise kann Verbindung **78** durch Kondensation des DADPPZ mit 1,4-Dibromdiacetyl **64** gewonnen werden (vgl. Schema 27). Die Identifizierung der Verbindung **78** wurde mittels NMR- und Massenspektroskopie durchgeführt. Aus Symmetriegründen zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben einem Signal im aliphatischen Bereich vier Signale im aromatischen Bereich. Das Singulett bei  $\delta = 8.91$  ppm kann den Phenazin-Protonen zugeordnet werden. Im Vergleich zum entsprechenden DPPZ-Derivat zeigt dieses auf Grund des zusätzlichen anellierten Pyrazinrings eine deutliche Tieffeld-Verschiebung. Die Signallagen der Protonen der Phenanthrolin-Einheit bleiben davon unberührt und zeigen wie erwartet drei Doppeldubletts. Im Massenspektrum kann der Molekülionen-Peak bei  $m/z = 520$  beobachtet werden. Darüber hinaus können die für ein zweifach bromiertes Produkt charakteristischen Fragmentionen detektiert werden.

Alternativ kann durch Kondensation des 1,4-Dibromdiacetyls mit 4,5-Dinitro-*o*-phenyldiamin das 2,3-Bis(brommethyl)-6,7-dinitrochinoxalin **79** synthetisiert werden. Das Massenspektrum von Verbindung **79** ähnelt dem des 2,3-Dimethyl-6,7-dinitro-chinoxalin.<sup>[134]</sup> Neben den zu erwartenden Signalen für die Abspaltung der Bromatome können Signale für

Fragmentationen beobachtet werden, die aus einer bevorzugten Spaltung des Pyrazinrings und anschließender Abspaltung von Acetonitril resultieren.



a) **64**, EtOH, 50 °C, 10h b) **64**, EtOH, 50 °C, 3h, c) H<sub>2</sub> (5 bar), Pd/C (10%), EtOH, 20 °C, 24h, d) Phendion, MeOH, 65 °C, 10h.

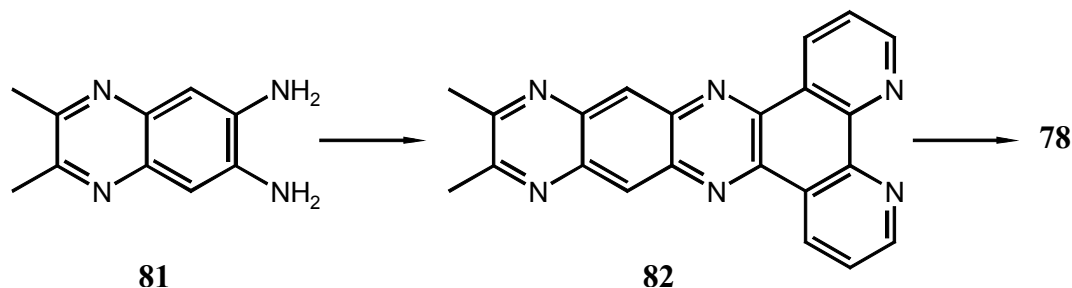
**Schema 27:** Darstellung des 12,13-Bis(bromomethyl)pyrazino[2,3-*i*]dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]-phenazin **78**.

Anschließende palladium-katalysierte Reduktion mit elementarem Wasserstoff führt zum diaminosubstituierten 2,3-Bis(bromomethyl)chinoxalin-Derivat **80**. Bei der Reduktion zum Diamin wird als Nebenprodukt auch das 2,3-Dimethyl-6,7-diaminochinoxalin **81** erhalten.

Der geringe Unterschied in den Retentionszeiten der beiden aminosubstituierten Chinoxalin-Derivate in Verbindung mit einer Peakverbreiterung der einzelnen Fraktionen, die aus einer starken Wechselwirkung der Aminofunktionalitäten mit dem polaren Säulenmaterial resultiert, führt zu einem Ineinanderlaufen der beiden Fraktionen, so dass man ein nicht trennbares Gemisch der beiden Chinoxalin-Derivate **80** und **81** erhält.

Eine weitere Alternative zur Darstellung der Verbindung **78** bildet die Kondensation des Diketon **54** mit dem gezielt synthetisierten 2,3-Dimethyl-6,7-diaminochinoxalin **81** zum 12,13-Dimethylpyrazino[2,3-*i*]dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **82** und anschließender Bromierung der aliphatischen Seitenkette (vgl. Schema 28). Eine Bromierung der Verbindung **82** an den benzylicischen Positionen könnte nach den bereits beschriebenen Methoden (vgl. Kapitel 3.2.1.2) realisiert werden. Dieser Syntheseweg ist in dieser Arbeit jedoch nicht verfolgt worden.

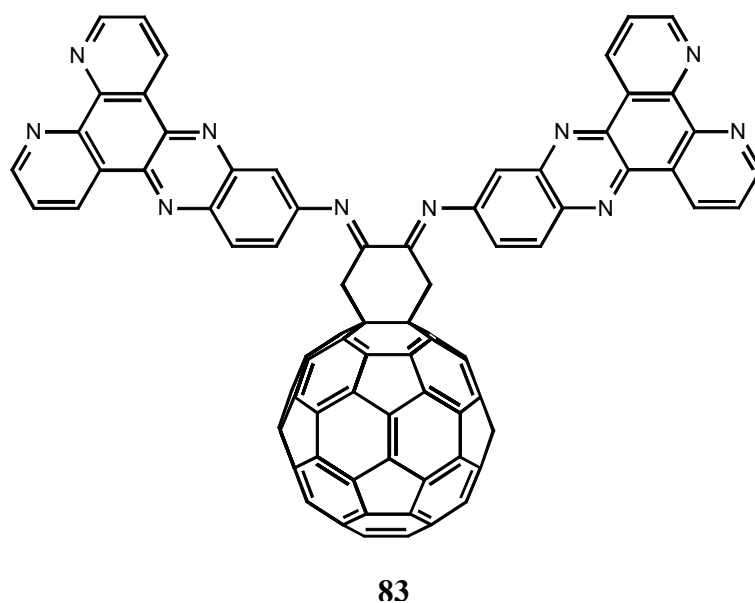
### 3. Diskussion der Ergebnisse



**Schema 28:** Alternative Synthese der Verbindung **78** ausgehend vom 2,3-Dimethyl-6,7-diaminochinoxalin **81**.

#### 3.2.1.6 Darstellung von 11-Amino-dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin **86** (ADPPZ)

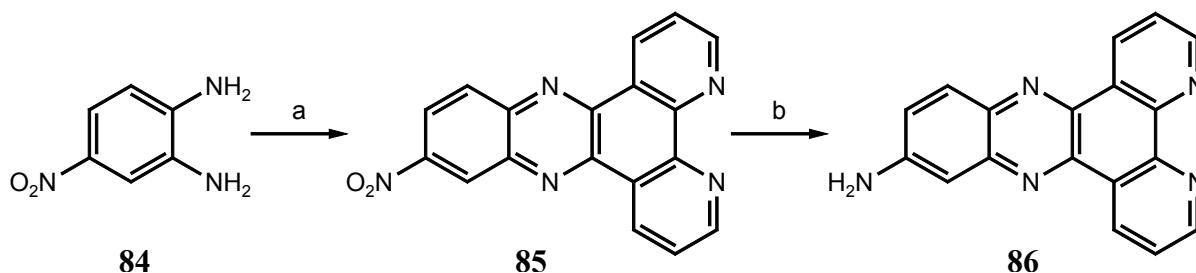
Mit den bisher synthetisierten Vorstufen ist nur die Synthese von Fullerenyaden möglich, die über die  $\alpha$ -Diimin-Einheit der Phenanthrolin-Substruktur koordinativ an ein Metallfragment binden können. Fullerenderivate, die zweizählige Liganden tragen und mehr als ein Metallzentrum binden, könnten durch Umsetzung des Diketons **3** mit zwei Äquivalenten eines Amins erreicht werden. Verbindungen dieses Typs sind insbesondere deshalb interessant, weil dadurch die Synthese von Fullerenderivaten mit unterschiedlichen Metallzentren möglich ist. Diese erlauben dann Untersuchungen, inwieweit die beiden unterschiedlichen Metallzentren einen Einfluss auf die Elektronen- bzw. Energietransfereigenschaften ausüben. Zugleich zeichnen sich diese Fullerenderivate dadurch aus, dass zwei Donor-Einheiten mit einer Akzeptor-Einheit zu einer Triade verknüpft sind.



**Abb. 24:** Fullerentriade mit zwei DPPZ-Einheiten als Donorkomponente.

Ein geeignetes Amin stellt das 11-Aminodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **86** (ADPPZ) dar. Durch Umsetzung diesesamins mit dem Fullerocyclohexan-1,2-dion **3a** könnte beispielsweise die Fulleren-triade **83** synthetisiert werden, die über drei Chelatfunktionen verfügt (s. Abbildung. 24). Die Darstellung des ADPPZ erfolgt in zwei Stufen ausgehend vom Phendion **54**. Durch Kondensation des Phendions mit 4-Nitro-*o*-phenylendiamin **84** erhält man das 11-Nitrodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **85** (NDPPZ) als hellgelben Feststoff, der durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt wird.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt drei Signale für die Protonen des Phenazin-Fragmentes. Die Protonen in *o*-Position zum Nitrosubstituenten ergeben ein Signal bei  $\delta = 9.30$  ppm ( $\text{H}^{10}$ ) bzw.  $\delta = 8.69$  ppm ( $\text{H}^{12}$ ). Die Signale dieser Protonen sind im Vergleich zu den entsprechenden Protonen im DPPZ auf Grund des abschirmenden Effektes des Phenazin-Substituenten tieffeldverschoben. Das Signal bei  $\delta = 8.52$  ppm kann dem Proton  $\text{H}^{13}$  zugeordnet werden und zeigt ebenfalls eine Tieffeldverschiebung, die aber nicht mit der elektrostatischen Ladung des zugehörigen Kohlenstoffatoms korreliert. Somit kann ein elektronischer Effekt des Substituenten auf dieses Proton ausgeschlossen werden.<sup>[126]</sup> Dagegen kann ein Anisotropieeffekt des benachbarten  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Phenazin-Stickstoffatoms in Betracht gezogen werden, der sich in einer weitreichenden Entschirmung des Protons  $\text{H}^{13}$  äußert.<sup>[135]</sup> Auf Grund des starken Einflusses des Phenazin-Substituenten ist ein solcher Einfluss auf das Proton  $\text{H}^{10}$  nicht ersichtlich. Die unsymmetrische Substitution des Phenazin-Grundkörpers wirkt sich in unterschiedlicher Weise auf die Phenanthrolin-Protonen aus. Anstatt der in  $\text{C}_{2v}$ -symmetrischen Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-Derivaten üblichen drei Doppeldoublets können im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des NDPPZ für diese Protonen zwei Multipletts bei  $\delta = 9.65$  ppm ( $\text{H}^1, \text{H}^8$ ) und  $\delta = 7.86$  ppm ( $\text{H}^2, \text{H}^7$ ) sowie ein breites Singulett bei  $\delta = 9.35$  ppm beobachtet werden. Diese Beobachtung ist ein Indiz dafür, dass die Phenanthrolin-Protonen  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^8$ ,  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^7$  sowie  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^6$  nicht mehr chemisch äquivalent sind.



a) Phendion, MeOH, 56 °C, 3h, b)  $\text{H}_2$  (5 bar), Pd/C (10%), 20 °C, 24 h.

**Schema 29:** Darstellung von 11-Aminodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **86**.

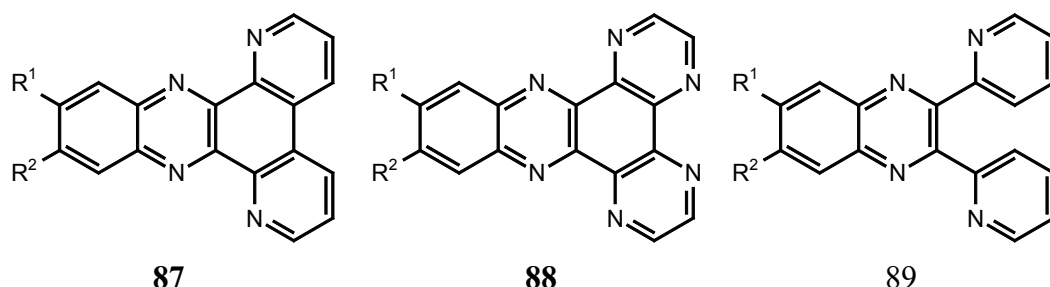
### 3. Diskussion der Ergebnisse

Die anschließende Reduktion mit Natriumborhydrid mit Palladium/Aktivkohle als Katalysator führt zum Amin **86** (vgl. Schema 29).<sup>[137]</sup> Entstandene Nebenprodukte werden durch Filtration über Kieselgel mit Methanol als Eluent vom ADPPZ abgetrennt. Vorteilhafter ist die Reduktion des NDPPZ mit elementarem Wasserstoff, da sich das Amin **86** in höherer Reinheit gewinnen lässt und auf eine säulenchromatographische Aufreinigung des Produktes verzichtet werden kann. Die analytischen Daten des auf diese Weise synthetisierten ADPPZ stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.<sup>[136]</sup> Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung von **86** zeigt, dass das Signal für das Proton H<sup>10</sup> bei höherem Feld liegt als das Proton H<sup>12</sup>. Dies ist darauf zurück zu führen, dass durch die Einführung des Aminosubstituenten das Proton H<sup>10</sup> eine wesentlich größere Hochfeldverschiebung erfährt als das Proton H<sup>12</sup>. Ebenso wie bei der Verbindung **85** beobachtet man statt des üblichen Signalsatzes von drei Doppeldoublets für die Protonen der Phenanthrolin-Substruktur Multipletts, die aus der Überlagerung der einzelnen Signale der nicht mehr chemisch äquivalenten Protonen des Phenanthrolin-Fragmentes resultieren.



### 3.2.2 Synthese von polycyclischen *N*-Heteroaromaten auf der Basis des 2,2'-Pyridils **90**

Im letzten Kapitel wurde bereits angedeutet, dass die Synthese von Fullerenderivaten mit mehr als zwei Koordinationsstellen von besonderem Interesse ist. In diesem Zusammenhang wurde die Kondensation von Aminen mit dem Fullerocyclohexan-1,2-dion **3a** als mögliche Synthesestrategie kurz skizziert. Eine Alternative dazu stellt die Umsetzung des Fullerenes oder eines Fullerenderivates mit Verbindungen dar, die bereits über mehr als zwei Koordinationsstellen verfügen. Geeignete Bausteine für diese Syntheseroute sind z.B. Derivate des Dipyrido[2,3-*a*:3',2'-*c*]phenazins **87**, des Dipyrazino[2,3-*a*:2',3'-*c*]phenazins **88** oder des 2,3-Bis(2-pyridyl)chinoxalins **89**.



**Abb. 25:** Derivate des Dipyrido[2,3-*a*:3',2'-*c*]phenazins **87**, des Dipyrazino[2,3-*a*:2',3'-*c*]phenazins **88** oder des 2,3-Bis(2-pyridyl)chinoxalins (DPQ) **89** als mögliche Bausteine zur Synthese von Fullerennaddukten, die mehrere Metallzentren binden können.

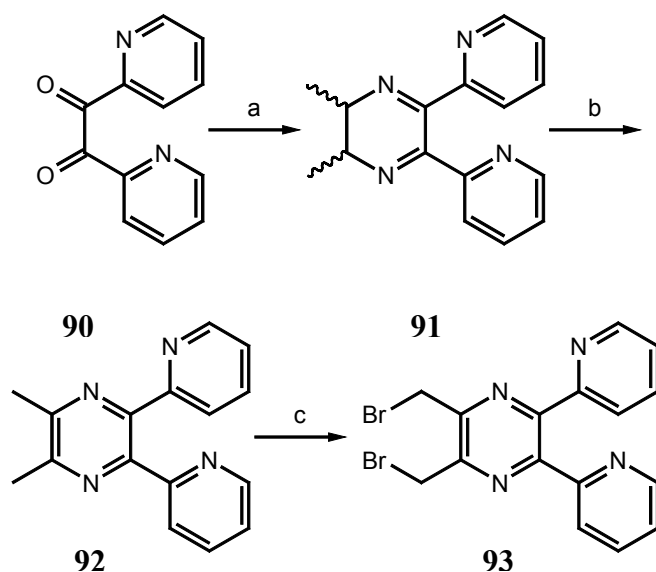
Im Rahmen dieser Arbeit sollen Fullerenderivate vom DPQ-Typ synthetisiert werden, während erstere nicht behandelt werden. Dies liegt im wesentlichen darin begründet, dass der zentrale Baustein zur Synthese von Fullerennaddukten, die das Strukturmotiv des Dipyrido[2,3-*a*:3',2'-*c*]phenazins enthalten, das 4,7-Phenanthrolin-5,6-dion ist, welches erst in einer mehrstufigen Synthese hergestellt werden muss.<sup>[137]</sup> Die Synthese des analogen Bausteins für die Synthese der Dipyrazino[2,3-*a*:2',3'-*c*]phenazin-Derivate, das Pyrazino[2,3-*f*]chinoxalin-5,6-dion, ist in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Als Ausgangsprodukt für eine Oxidation analog der des 1,10-Phenanthrolins zum Phendion wird das Pyrazino[2,3-*f*]chinoxalin benötigt, welches zwar kommerziell erhältlich, aber teuer ist. Zur Synthese geeigneter substituierter 2,3-Bis(2-pyridyl)chinoxaline bzw. -pyrazine wird dagegen das kommerziell erhältliche und relativ preiswerte 2,2'-Dipyridil **90** eingesetzt.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

#### 3.2.2.1 Darstellung von 2,3-Bis(brommethyl)-5,6-di(2-pyridyl)pyrazin **93**

Die Synthese des fullerensubstituierten 2,3-Di(2-pyridyl)pyrazins **47** lässt sich sowohl nach der MARTIN- als auch nach der TORRES-Variante realisieren. Als Precursor wird im ersten Fall das 2,3-Bis(brommethyl)-5,6-di(2-pyridyl)pyrazin **93**, im letzteren das (Z)-1,2-Di(2-pyridyl)-1,2-ethendiamin **94** benötigt.

BELCHER et al.<sup>[138]</sup> berichten über die Synthese des 2,3-Dimethyl-5,6-di(2-pyridyl)pyrazins **92** durch Kondensation von 2,2'-Pyridil **90** mit 2,3-Diaminobutan, wobei zunächst das 2,3-Dihydro-2,3-dimethyl-5,6-di(2-pyridyl)pyrazin **91** erhalten wird, welches durch palladiumkatalysierte Dehydrierung in das Pyrazin überführt werden kann. In Analogie zur Darstellung des entsprechenden Pyrazino[2,3-*f*]phenanthrolins **61** kann Verbindung **91** auch nach einer leicht modifizierten Vorschrift durch Kondensation des 2,3-Diaminobutan-Dihydrochlorids **60** mit dem Diketon **90** unter Zugabe von Kaliumcarbonat als Base synthetisiert werden (vgl. Schema 30). Man erhält zunächst das 2,3-Dihydropyrazin-Derivat **91** in Form farbloser Kristalle, die bei 132 °C schmelzen.<sup>[139]</sup>



a) **60**, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, EtOH, 78 °C, 3h, b) Pd/C (10%), Mesitylen, 150 °C, 32 h, c) NBS, AIBN, CCl<sub>4</sub>, 80 °C, 5h oder NBS, AIBN, CCl<sub>4</sub>, hv, 5h oder Br<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, hv, 2h.

**Schema 30:** Synthese des 2,3-Bis(brommethyl)-5,6-di(2-pyridyl)pyrazins **93**.

Verbindung **91** wurde mittels NMR- und Massenspektroskopie eindeutig charakterisiert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei hohem Feld, wobei das Multiplett bei δ = 3.74 ppm den Methin-Protonen und das Dublett bei δ = 1.27 ppm den Protonen der Methylgruppen zugeordnet werden kann. Erwartungsgemäß können vier Signale im aromatischen Bereich (δ = 7.27, 7.57, 7.95 und 8.60 ppm) beobachtet werden, die den Protonen der Pyridyl-

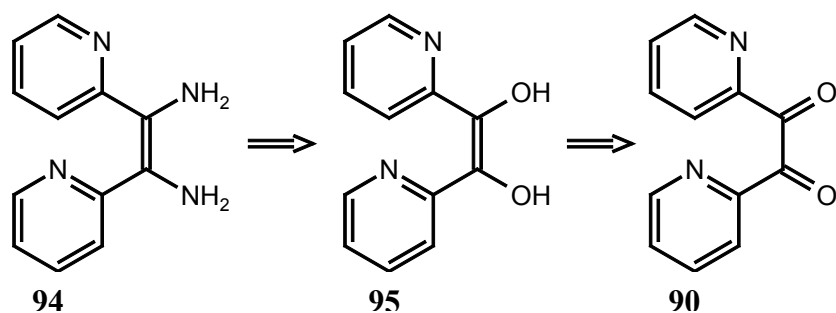
substituenten zugeschrieben werden können. Im Massenspektrum deutet der Molekülionen-Peak bei  $m/z = 264$  auf die erfolgreiche Synthese des Dihydropyrazin-Derivates **91** hin.

Die palladium-katalysierte Dehydrierung von **91** in Mesitylen bei 150 °C führt zur Bildung des gewünschten Pyrazin-Derivats **92**. Nach Umkristallisation aus Ethanol erhält man das Produkt in Form von farblosen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 154 °C besitzen. Die Bildung der Verbindung **92** kann leicht anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums nachvollzogen werden. Außer dem Signal für die Protonen der Methylgruppen bei  $\delta = 2.41$  ppm sind im aliphatischen Bereich keine weiteren Signale zu beobachten. Im Vergleich zu Verbindung **91** zeigen die Protonen der Pyridylsubstituenten eine Tieffeld-Verschiebung, die auf die Aromatisierung des Pyrazinringes zurückzuführen ist. Im Massenspektrum kann der erwartete Molekülionen-Peak bei  $m/z = 262$  beobachtet werden.

Die thermische oder photochemische Bromierung von **92** mit NBS und AIBN in Tetrachlorkohlenstoff liefert das 2,3-Bis(brommethyl)-5,6-di(2-pyridyl)-pyrazin **93**. Gleichermaßen kann die Synthese der Verbindung **92** auch durch photolytische Bromierung mit Brom erreicht werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt sich die Bildung dieser Verbindung anhand der Tieffeldverschiebung der Methylenprotonen nachweisen, die nach der radikalischen Substitution ein Signal bei  $\delta = 4.83$  ppm ergeben. Des Weiteren gibt das Massenspektrum eindeutige Hinweise auf die erfolgreiche Bromierung der aliphatischen Seitenkette. Neben dem erwarteten Molekülionen-Peak können auch Signale für Fragmentionen detektiert werden, die aus einer konsekutiven Abspaltung der beiden Bromatome aus dem Produkt resultieren.

Die Darstellung von **93** durch Kondensation des 1,4-Dibromdiacetyls mit dem (*Z*)-1,2-Di(2-pyridyl)-1,2-ethendiamin **94** wurde nicht verfolgt, da das Diamin weder kommerziell erhältlich noch dessen Synthese bis jetzt beschrieben worden ist. INOUE et al.<sup>[139]</sup> berichten über die Synthese des Diols **95** durch photochemische Reduktion des 2,2'-Pyridils **90**, welches möglicherweise durch Substitution der beiden OH-Gruppen in das entsprechende Diamin überführt werden kann. Literaturbekannt ist die Umsetzung von aromatischen vicinalen Diolen zu den entsprechenden Diaminen durch Behandeln mit konz. Ammoniak.<sup>[140]</sup> In der Literatur finden sich aber keine Beispiele, in denen Endiole in Endiamine transformiert worden sind.

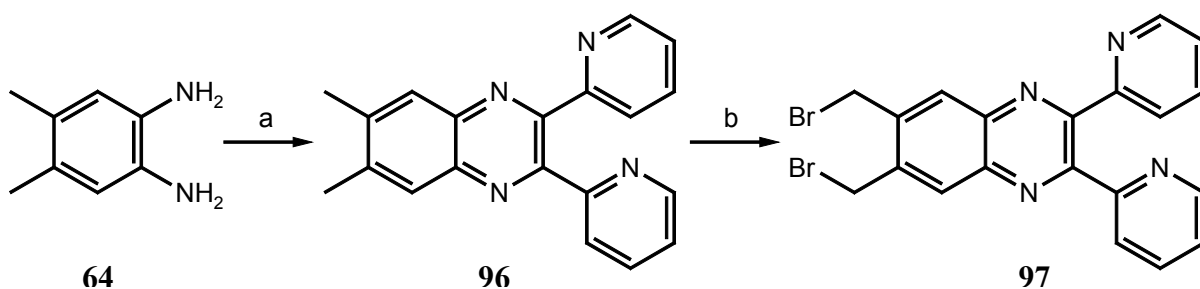
### 3. Diskussion der Ergebnisse



**Abb. 26:** Retrosynthese des (Z)-1,2-Di-(2-pyridyl)-1,2-ethendiamin **94**.

#### 3.2.2.2 Darstellung von 6,7-Bis(brommethyl)-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **97**

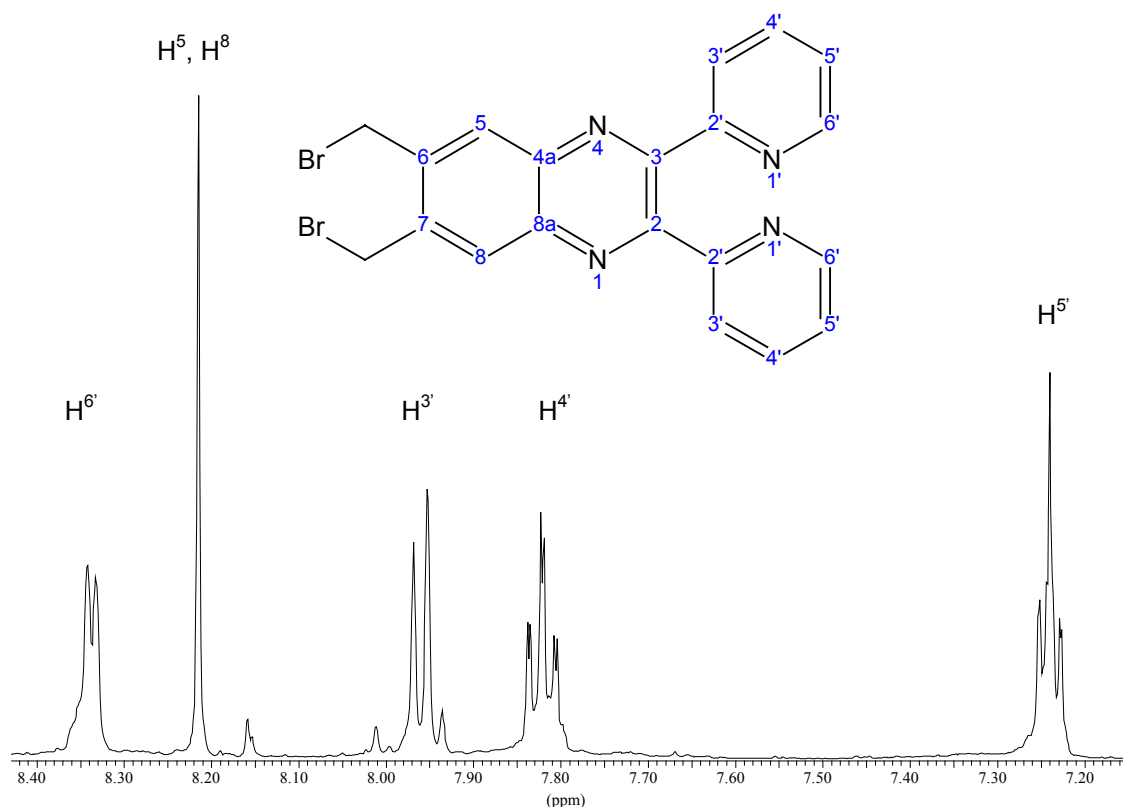
Die Synthese des fullerensubstituierten DPQ-Liganden **48** kann nur durch [4+2]-Cycloaddition des  $C_{60}$  mit dem entsprechenden *o*-Chinodimethan erfolgen, das aus dem 6,7-Bis(brommethyl)-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **97** generiert werden kann. Als Edukt für die Synthese der Verbindung **97** dient das 6,7-Dimethyl-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **96**, welches in guten Ausbeuten nach einer Vorschrift von GOODWIN et al.<sup>[141]</sup> hergestellt werden kann.



a) **90**, EtOH, 78 °C, 5h, b) NBS, AIBN,  $CCl_4$ , 80 °C, 5h oder NBS, AIBN,  $CCl_4$ , hv, 80 °C, 5h oder  $Br_2$ ,  $CCl_4$ , hv, 80 °C, 2h.

**Schema 31:** Darstellung von 6,7-Bis(brommethyl)-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **97**.

Die Bromierung an den benzylicischen Positionen der Verbindung **96** kann ebenfalls nach den in Kapitel **3.2.2.1** beschriebenen Methoden realisiert werden. Nach beendeter Reaktion kann das Rohprodukt abfiltriert werden, da sowohl das Edukt als auch das bei der Bromierung mit NBS und AIBN entstehende Succinimid in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich ist. Die abschließende Reinigung des Rohproduktes erfolgt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform). Wie bei allen bisher synthetisierten bis(brommethyl)substituierten polycyclischen *N*-Heteroaromaten kann die Charakterisierung von Verbindung **97** anhand des typischen Tieffeld-Shifts für die Methylenprotonen sowie der eindeutigen Signale für das Molekülion und den entsprechenden Fragmentationen im Massenspektrum vorgenommen werden.



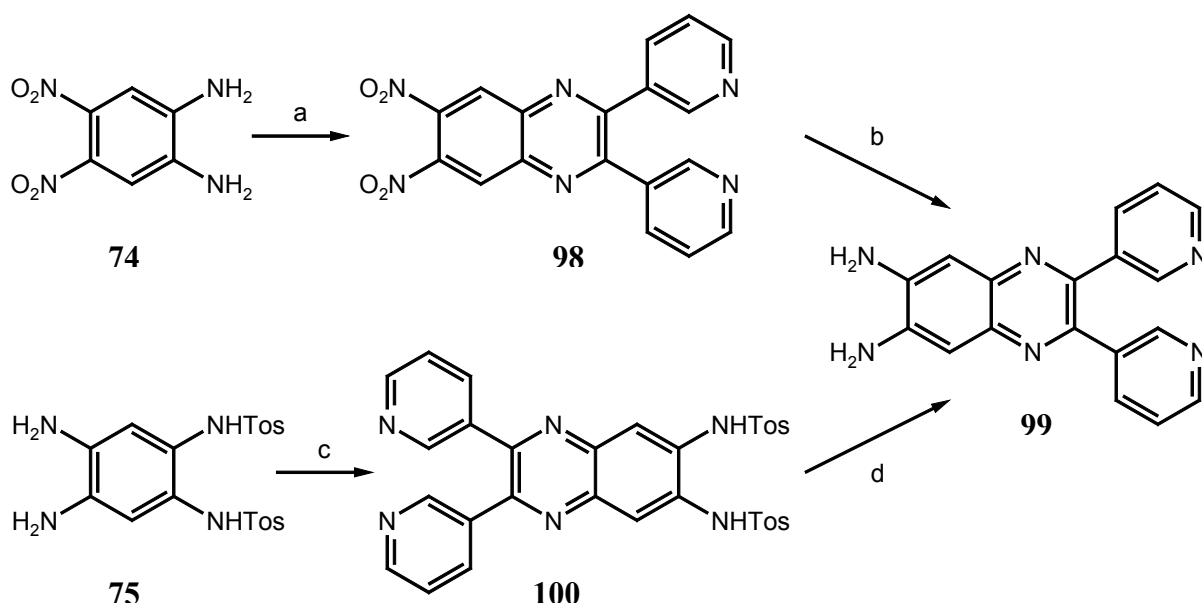
**Abb. 27:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 6,7-Bis(bromomethyl)-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **97**.

Die Methylenprotonen der Brommethylsubstituenten ergeben ein Signal bei  $\delta = 4.88$  ppm. Im aromatischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums zeigt Verbindung **97** fünf Signale (s. Abbildung 27), die sich mit der  $C_{2v}$ -symmetrischen Struktur des Produktes vereinbaren lassen. Das Signal bei tiefstem Feld ( $\delta = 8.34$  ppm) gehört zu den Protonen in *o*-Position zum Pyridin-Stickstoffatom ( $\text{H}^{6'}$ ). Für die Protonen  $\text{H}^{3'}$  kann ein Dublett bei  $\delta = 7.95$  ppm beobachtet werden, während die Protonen  $\text{H}^{4'}$  ein Signal bei  $\delta = 7.82$  ppm ergeben. Bei höchstem Feld ( $\delta = 7.24$ ) liegt schließlich das Signal für die Protonen  $\text{H}^{5'}$ . Dieses wird jedoch vom Signal für das Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$  überlagert. Den Chinoxalin-Protonen ( $\text{H}^5$  und  $\text{H}^8$ ) kann das Singulett bei  $\delta = 8.22$  ppm zugeschrieben werden. Ein Vergleich der NMR-Spektren der Verbindungen **96** und **97** ist nicht möglich, da das Dimethyl-Derivat des DPQ unlöslich und demzufolge Festkörper-NMR-Spektren gemessen worden sind. Ein Effekt auf die Chinoxalin-Protonen durch die Brommethylsubstituenten kann nicht beobachtet werden, wie ein Vergleich mit dem unsubstituierten DPQ zeigt. Die entsprechenden Chinoxalin-Protonen  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^8$  zeigen ebenfalls ein Singulett bei  $\sim 8.2$  ppm.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

#### 3.2.2.3 Darstellung von 6,7-Diamino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **99** (DADPQ)

Zur Darstellung des Fullerenderivates **49** durch Kondensation eines Diamins mit dem Fullerocyclohexan-1,2-dion **3a** findet als Baustein das in den Positionen 6 und 7 diamino-substituierte DPQ-Derivat **99** Verwendung. Die Synthese des 6,7-Diamino-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalins **99** lässt sich in einem zweistufigen Prozess ausgehend vom 2,2'-Pyridil **90** analog zur Synthese des DADDPZ realisieren (vgl. Schema 32). Im ersten Schritt erhält man durch Kondensation des Diketons **90** mit 4,5-Dinitro-*o*-phenylendiamin das 6,7-Dinitro-2,3-di-(2-pyridyl)chinoxalin **98** (DNDPQ).

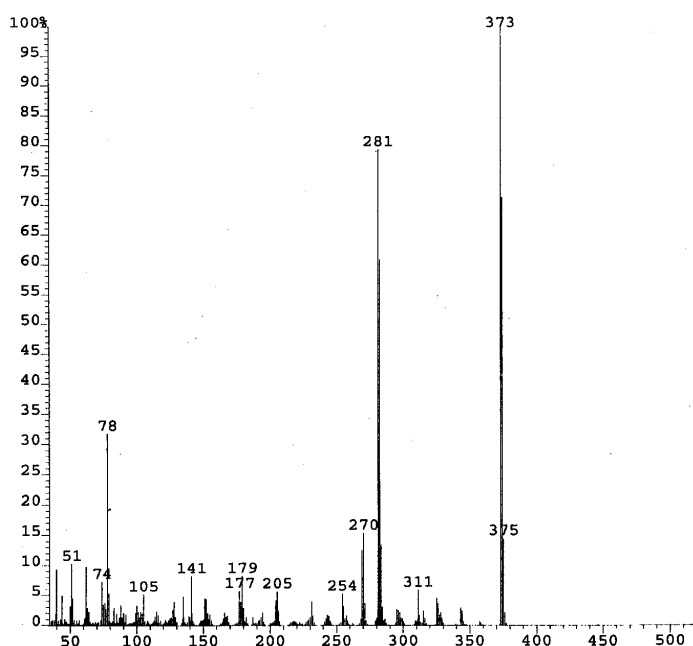


a) **90**, EtOH, 78 °C, 10h, b) H<sub>2</sub> (5 bar), Pd/C (10%), EtOH, 20 °C, 24h c) **90**, EtOH, 78 °C, 3h, d) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.), 100 °C, 5h.

**Schema 32:** Darstellung von 6,7-Diamino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **99**.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **98** zeigt fünf Signale im aromatischen Bereich. Das Singulett bei  $\delta = 8.77$  ppm ist eindeutig den Chinoxalin-Protonen (H<sup>5</sup>, H<sup>8</sup>) zuzuordnen und zeigt gegenüber den analogen Protonen im DPQ eine deutliche Tieffeld-Verschiebung, so dass dieses jetzt bei tieferem Feld liegt als die Protonen H<sup>6</sup> der Pyridylsubstituenten ( $\delta = 8.35$  ppm). Diese resultiert aus dem elektronenziehenden Effekt der Nitrosubstituenten, der zu einer Entschirmung der genannten Protonen führt. Die übrigen Signale bei  $\delta = 7.34$ , 7.94, 8.14 und 8.35 ppm können den Protonen der Pyridylsubstituenten zugeschrieben werden und bleiben von der Substitution des Chinoxalin-Grundgerüsts durch die Nitrogruppen unbeeinflusst. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum lassen sich neun Signale für sp<sup>2</sup>-hybridisierte Kohlenstoffatome erkennen, die sich mit einer C<sub>2</sub>-symmetrischen Struktur des Produktes vereinbaren lassen. Das

tertiäre Kohlenstoffatom des Chinoxalin-Grundkörpers ergibt ein Signal bei  $\delta = 99.9$  ppm. Die quartären C-Atome resonieren bei  $\delta = 142.3, 144.9$  und  $150.44$  ppm. Dabei ist das Signal bei tiefstem Feld den C-Atomen in *o*-Position zum Pyrazin-Stickstoff zuzuordnen, an die die Pyridyl-Substituenten gebunden sind. Die Kohlenstoffatome C(6) und C(7), die die Nitrosubstituenten tragen, ergeben ein Signal bei  $\delta = 144.9$  ppm, während die Kohlenstoffatome C(4a) und C(8a) bei  $\delta = 142.3$  ppm resonieren. Die Signale bei  $\delta = 119.4, 121.5, 138.0$  und  $151.1$  ppm sind den tertiären Kohlenstoffatomen der Pyridyl-Ringe zuzuordnen. Außerdem resoniert das quartäre C-Atom dieser Substituenten bei  $\delta = 156.9$  ppm.



**Abb. 28:** EI-Massenspektrum des 6,7-Dinitro-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalins **98**.

In der obigen Abbildung ist das EI-Massenspektrum des 6,7-Dinitro-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalins **98** dargestellt. Dieses zeigt den erwarteten Molekülionen-Peak bei  $m/z = 374$ . Daneben ist auch ein Signal für ein Fragmentation bei  $m/z = 282$  zu beobachten, das aus der Abspaltung zweier Nitroradikale resultiert. Des Weiteren lässt sich das Signal bei  $m/z = 281$  durch die Abspaltung eines Nitroradikals und der anschließenden Eliminierung von  $\text{HNO}_2$  aus dem zunächst gebildeten  $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$ -Fragmentation erklären. Dieses Fragmentierungsverhalten konnten HEILPORN et al.<sup>[136]</sup> auch für das in den Positionen 2 und 3 phenylsubstituierte 6,7-Dinitrochinoxalin beobachten. Das Dinitrochinoxalin **98** zeigt somit einen anderen Fragmentierungspfad als das 2,3-Bis(brommethyl)-6,7-dinitrochinoxalin, in dem die Spaltung des Pyrazinringes und der Verlust von Acetonitril den Fragmentierungsprozess dominieren. Darüber hinaus ist bei  $m/z = 78$  ein Signal detektierbar, dass auf die Abspaltung der Pyridylsubstituenten hindeutet.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

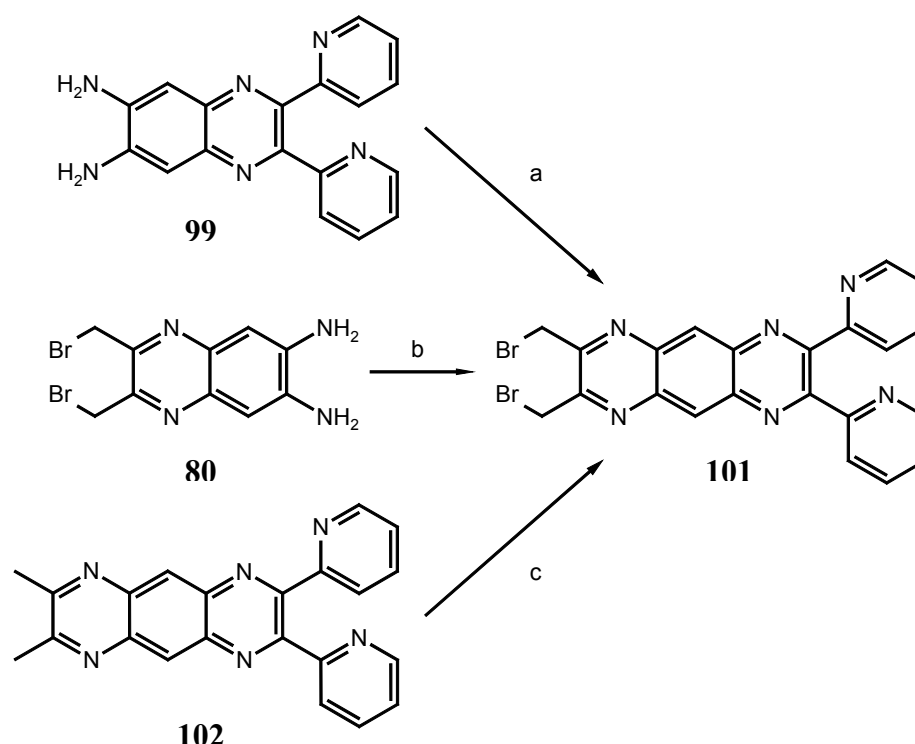
Die palladium-katalysierte Reduktion mit elementarem Wasserstoff führt zur Bildung des 6,7-Diamino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalins **99** (DADPQ). Nach der Reduktion erhält man eine stark fluoreszierende Lösung des Diamins in Ethanol. Im Massenspektrum ist der Molekülionen-Peak bei  $m/z = 314$  zu erkennen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt bei  $\delta = 5.89$  ppm das Signal für die Aminprotonen. Das Signal für die Chinoxalin-Protonen ( $\delta = 6.99$  ppm) ist im Vergleich zu den entsprechenden Protonen im DPQ deutlich zu höherem Feld verschoben, so dass dieses noch weiter hochfeldverschoben ist als die Protonen  $\text{H}^{5'}$  ( $\delta = 7.23$  ppm) der Pyridylsubstituenten. Diese Beobachtung lässt sich auf den elektronenliefernden Effekt der Aminosubstituenten zurückführen, der in einer größeren Abschirmung der Protonen in *o*-Position zu diesen Substituenten resultiert. Die elektronenziehenden Nitrosubstituenten zeigen erwartungsgemäß einen gegenläufigen Effekt. Die Entschirmung der *o*-Protonen führt zu einem Tieffeld-Shift (s.o.). Erwartungsgemäß ergeben die Protonen in *o*-Position zum Pyridin-Stickstoffatom ein Signal bei tiefstem Feld ( $\delta = 8.20$  ppm). Im Gegensatz zu den bislang synthetisierten DPQ-Verbindungen ergeben die Pyridyl-Protonen  $\text{H}^{3'}$  sowie  $\text{H}^{4'}$  keine isolierten Signale, sondern ein Multiplett bei  $\delta = 7.79 - 7.85$  ppm. Diese Beobachtung basiert auf einem Lösungs-mittelleffekt. Während die Spektren der bisher diskutierten DPQ-Derivate in Chloroform- $d_1$  aufgenommen sind, wurde im letzten Fall DMSO- $d_6$  als Lösungsmittel verwendet. Auch die Signale für die C-Atome im Phenylring des Chinoxalin-Grundkörpers erfahren eine Hochfeld-Verschiebung. Das Signal für das tertiäre C-Atom liegt jetzt bei  $\delta = 89.2$  ppm, während die beiden quartären C-Atome bei  $\delta = 130.1$  und  $137.9$  ppm resonieren.

Als alternativer Syntheseweg für das DADPPZ wurde in Kapitel **3.2.1.4** die Synthese des tosylatgeschützten DADPPZ vorgestellt, welches nach dem Entschützen in das freie Diamin überführt werden kann. Die Synthese des tosylatgeschützten Diamins **100** gelingt durch Kondensation des 4,5-Diamino-bis(*p*-toluolsulfonamido)benzols **75** mit dem Diketon **90**. Das Entfernen der Schutzgruppen erfolgt wiederum durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure. Im Gegensatz zu dem entsprechenden DPPZ-Derivat ist Verbindung **100** in Methanol und Chloroform löslich, so dass sich die Analytik mittels NMR- und Massenspektroskopie leichter durchführen lässt. Neben den Signalen für die Protonen der Tosylat-Schutzgruppen kann im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett für das Chinoxalin-Proton sowie der typische Signalsatz für die vier Pyridyl-Protonen beobachtet werden. Das Massenspektrum zeigt den erwarteten Molekülionen-Peak bei  $m/z = 622$ .



### 3.2.2.4 Darstellung von 2,3-Bis(brommethyl)-7,8-di(2-pyridyl)pyrazino[2,3-g]-chinoxalin **101**

Für die Synthese des Fullerenadduktes **49** kann als Baustein auch das 2,3-Bis(brommethyl)-7,8-di(2-pyridyl)pyrazino[2,3-g]chinoxalin Verwendung finden. In Analogie zur Synthese des 12,13-Bis(brommethyl)pyrazino[2,3-*i*]dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin gelingt die Synthese der Verbindung **101** durch Kondensation des 1,4-Dibromdiacetyls **64** mit dem 6,7-Diamino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **99** (vgl. Schema 33). Die Verbindung **101** wurde NMR- und massenspektroskopisch untersucht. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist ein Signal im aliphatischen Bereich ( $\delta = 4.91$  ppm) zu beobachten, das den Methylenprotonen zuzuordnen ist. Im Vergleich zum entsprechenden Protonen im 6,7-Bis(brommethyl)-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin zeigen die Chinoxalin-Protonen ( $\delta = 8.95$  ppm) auf Grund des zusätzlichen kondensierten Pyrazinrings eine Tieffeld-Verschiebung, während die Signallagen der anderen Protonen nahezu unverändert bleiben. Im Massenspektrum zeigt der Molekülionen-Peak bei  $m/z = 522$  die erfolgreiche Synthese von **101** an. Wie im Fall aller anderen in den benzyliischen Positionen bromierten *N*-Heteroaromaten kann auch für **101** der für diese Verbindungen typische Fragmentierungsprozess beobachtet werden.



a) **64**, EtOH, 78 °C, 5h, b) **90**, EtOH, 78 °C, 5h, c) Br<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, hv, 80 °C, 2h.

**Schema 33:** Darstellung von 2,3-Bis(brommethyl)-7,8-di(2-pyridyl)pyrazino[2,3-g]-chinoxalin **101**.

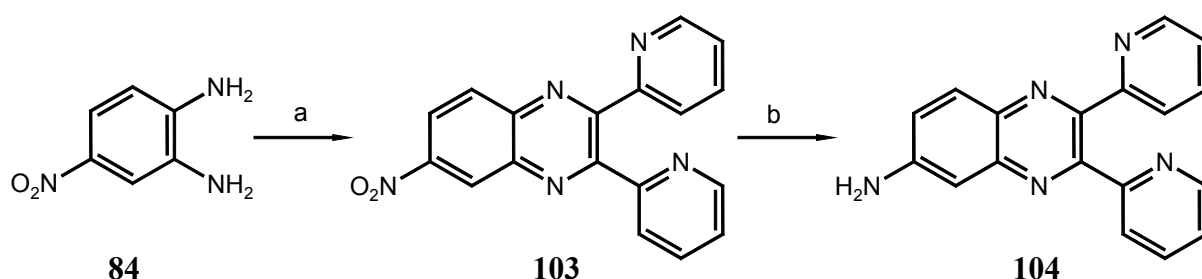
### 3. Diskussion der Ergebnisse

Gleichermaßen kann auch vom 2,3-Bis(brommethyl)-6,7-diaminochinoxalin **80** ausgegangen werden. Dessen Umsetzung mit dem 2,2'-Pyridil führt dann ebenfalls zum gewünschten Produkt. Bedingt durch die Verunreinigung des Chinoxalin-Derivates **80** mit 2,3-Dimethyl-6,7-diaminochinoxalin **81** tritt als Nebenprodukt das 2,3-Dimethyl-7,8-di(2-pyridyl)pyrazino[2,3-g]chinoxalin **102** auf, dessen Bildung sowohl im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch ein Signal für die Protonen der Methylgruppen ( $\delta = 2.46$  ppm) als auch durch den entsprechenden Molekülionen-Peak bei  $m/z = 364$  im Massenspektrum nachgewiesen werden kann. Eine Trennung der beiden Pyrazino[2,3-g]chinoxaline **101** und **102** mittels Säulenchromatographie konnte wie im Fall der entsprechenden Pyrazino[2,3-i]dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine **78** und **82** nicht erreicht werden (vgl. Kapitel 3.2.1.5).

Eine weitere Möglichkeit der Synthese von Verbindung **101** stellt die Bromierung der aliphatischen Seitenkette des Pyrazino[2,3-g]chinoxalins **102** dar, welches durch Kondensation des Diamins **99** mit 2,3-Butandion (Diacetyl) in quantitativer Ausbeute dargestellt werden kann. Die Bromierung der Verbindung **102** kann nach der bereits beschriebenen Photolyse mit elementarem Brom durchgeführt werden.

#### 3.2.2.5 Darstellung von 6-Amino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **104**

Die Synthese der zu der Fullerentriade **83** analogen Verbindung erfordert die Darstellung des 6-Amino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalins **104**. Die Synthese dieses Amins gelingt durch Reduktion des 6-Nitro-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **103**, welches durch Kondensation des 4-Nitro-*o*-phenylendiamins mit 2,2'-Pyridil **90** erhalten werden kann. Auf Grund der Unlöslichkeit der Nitroverbindung konnten keine NMR- und Massenspektren erhalten werden. Die Charakterisierung der Verbindung **103** erfolgte anhand einer Elementaranalyse und des Schmelzpunktes. Sowohl die Elementaranalyse als auch der Schmelzpunkt zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten.<sup>[142]</sup>



a) **90**, EtOH, 78 °C, 5h, b) H<sub>2</sub> (5 bar), Pd/C (10%), EtOH, 20 °C, 24 h.

**Schema 34:** Darstellung von 6-Amino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **104**.

KANBARA et al.<sup>[143]</sup> erhielten das 6-Amino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **104** durch Reduktion des 6-Nitro-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin mit Zinn(II)chlorid. Nachteilig bei dieser Synthese ist die Tatsache, dass die Zinnverbindungen nach erfolgter Reaktion durch Waschen mit einer konzentrierten Natriumhydroxid-Lösung vom Produkt abgetrennt werden müssen. Mit diesem Reinigungsprozess gehen Ausbeuteverluste einher. In wesentlich besseren Ausbeuten kann das Amin durch palladium-katalysierte Reduktion mit elementarem Wasserstoff erhalten werden. Wie das diaminosubstituierte DPQ-Derivat zeigt auch das Monoamin bei Raumtemperatur in Ethanol eine starke Fluoreszenz.

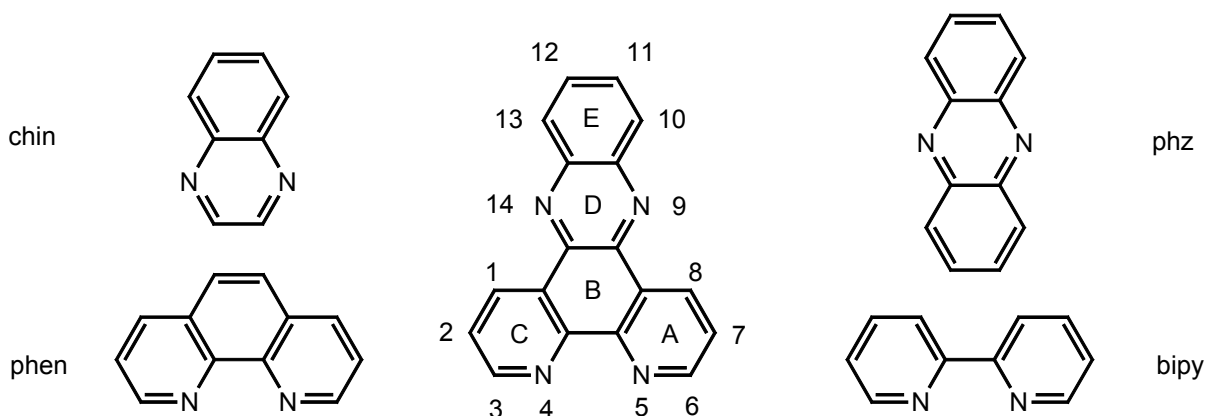
Die Charakterisierung des Amins erfolgte durch NMR- und Massenspektroskopie. Im Massenspektrum ist der Peak für das Molekülion bei  $m/z = 299$  zu beobachten. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt acht Signale. Das Signal bei hohem Feld ( $\delta = 4.51$  ppm) ist dem Proton der Aminofunktionalität zuzuordnen. Anhand der Integrale können die Signale bei  $\delta = 7.03$ ,  $7.07$  und  $7.86$  ppm den Chinoxalin-Protonen zugeordnet werden. Den Protonen in *o*-Position zum Aminosubstituenten können die Signale bei höherem Feld zugeschrieben werden. Das Doppeldublett für das Proton H<sup>7</sup> resultiert aus der *meta*-Kopplung mit dem zweiten Proton in *o*-Position zum Substituenten und der *ortho*-Kopplung mit dem Proton in *m*-Position zur Aminogruppe. Das Signal für das Proton im *m*-Position zum Substituenten findet man relativ zu dem Signal für die *o*-Protonen zu tieferem Feld verschoben und liegt bei  $\delta = 7.86$  ppm. Alle Chinoxalin-Protonen sind aber bedingt durch den elektronenliefernden Effekt des Aminosubstituenten gegenüber den Protonen im unsubstituierten DPQ zu höherem Feld verschoben. Auf Grund der Substitution in Position 6 des Chinoxalin-Grundkörpers weist das Monoamin im Gegensatz zu den disubstituierten Verbindungen **98** und **99** keine C<sub>2</sub>-Achse auf. Man könnte daher annehmen, dass sich die unsymmetrische Substitution in unterschiedlicher Weise auf die Pyridylsubstituenten auswirkt. Es können für die Protonen der Pyridylsubstituenten weiterhin nur vier Signale beobachtet werden. Ein Effekt des Aminosubstituenten auf diese ist somit nicht festzustellen. Im Gegensatz dazu werden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum 16 Signale für sp<sup>2</sup>-hybridisierte Kohlenstoffatome beobachtet. Diese Beobachtung lässt sich derart interpretieren, dass bedingt durch die fehlende Symmetrie die Kohlenstoffatome nicht mehr chemisch äquivalent sind. GORDON et al.<sup>[144]</sup> konnten zeigen, dass für unsymmetrisch substituierte DPQ-Derivate die Resonanzen der Pyridin-Kohlenstoffatome im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum als Signalpaare auftreten, die ca. 0.2 ppm auseinander liegen. Ein entsprechender Signalsatz für diese C-Atome konnte auch für die Verbindung **104** festgestellt werden.

## **3.3 Synthese von Übergangsmetallkomplexen als Bausteine für fullerenbasierte D-B-A-Systeme**

Im Mittelpunkt der folgenden Kapitel steht die Synthese der Übergangsmetallkomplexe der dargestellten Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin- und 2,3-Bis(2-pyridyl)chinoxalin-Derivate, die als Bausteine zur Synthese von fullerenbasierten supramolekularen D-B-A-Systemen eingesetzt werden, in denen den Metallfragmenten zum einen die Antennenfunktion (als Lichtsammeleinheit) und zum anderen die Funktion als Elektronen- bzw. Energieüberträger zukommt. Zunächst soll die Synthese der mononuklearen Übergangsmetallkomplexe vom DPPZ-Typ beschrieben werden, an die sich die Diskussion der Darstellung dinuklearer Komplexe vom DPQ-Typ anschließt. Als Metalle in diesen Übergangsmetall-Polypyridyl-Komplexen sollen Ruthenium, Rhenium sowie Kupfer verwendet werden.

### **3.3.1 Synthese mononuklearer Übergangsmetallkomplexe vom DPPZ-Typ**

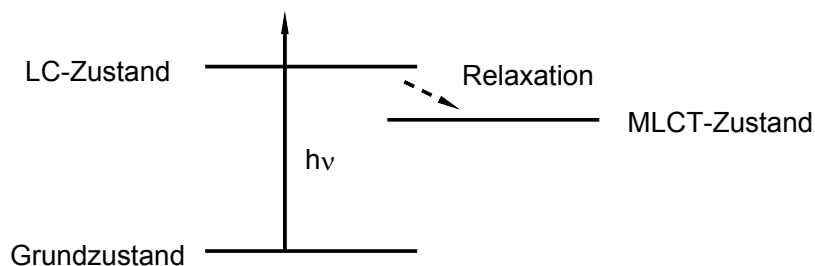
Das Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin und dessen Derivate sind vielfach als Liganden in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt worden. In seinen Komplexen zeigt es eine Reihe von interessanten Eigenschaften. Dazu zählt u.a. die spezifische Wechselwirkung von Übergangsmetallkomplexen des DPPZ mit der DNA, über die in zahlreichen Veröffentlichungen berichtet worden ist.<sup>[145]</sup> Als Beispiel sei hier der Ru(II)-Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-Komplex genannt, der sich als selektiver molekularer Schalter für Lösungen von Micellen<sup>[146]</sup> und DNA<sup>[147]</sup> eignet. Die MLCT-Lumineszenz wird in Wasser gelöscht, nicht aber in wässrigen Lösungen der DNA auf Grund der spezifischen Intercalation der Phenazin-Einheit in eine hydrophobe Tasche der DNA-Helix.<sup>[146]</sup> Emission findet auch in nicht-wässrigen, aber schwach protischen Lösungsmitteln, wie z.B. Ethanol, statt.<sup>[148]</sup> Das heterocyclische  $\pi$ -System des Liganden DPPZ beinhaltet sowohl die Chelat-Funktion der  $\alpha$ -Diimine („Polypyridine“ wie z.B. 2,2'-Bipyridin oder 1,10-Phenanthrolin)<sup>[149]</sup> als auch die Elektronen- und Protonentransfer-Kapazität der 1,4-Diazine (Pyrazine, Chinoxaline, Phenazine, etc.).<sup>[150, 151]</sup> MO-Berechnungen und Experimente mit  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{n+}$  haben gezeigt, dass die besondere Kombination dieser beiden Funktionen zu einem kontrollierten Zugang für Protonen an den Stickstoffatomen<sup>[152]</sup> der 1,4-Diazin-Einheit führt, welche gleichzeitig die Zentren für Ein- und Zweielektronenreduktionen darstellen.<sup>[153]</sup> Die  $\alpha$ -Diimin- $\pi$ -Akzeptor-Einheit kann mit dem  $\pi$ -elektronenreichen Ru(II)-Zentrum in der bekannten Weise in Wechselwirkung treten.



**Abb. 14:** Nummerierung und mögliche Substrukturen des DPPZ.

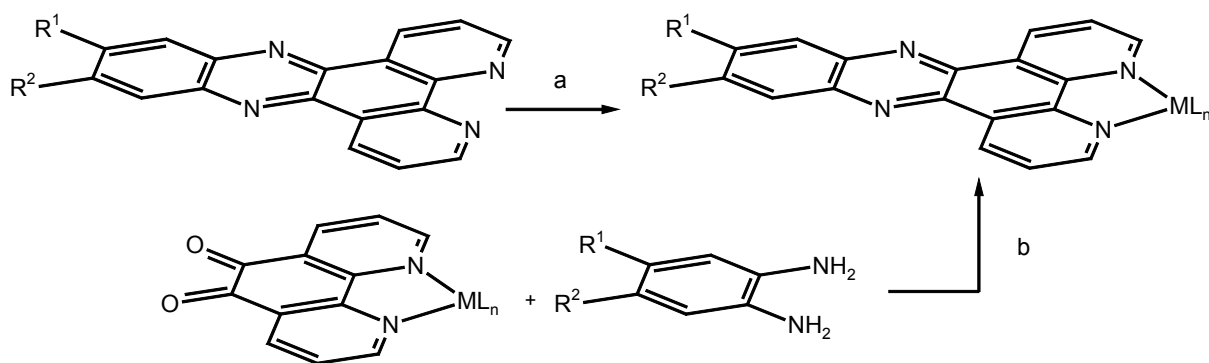
Übergangsmetallkomplexe mit Liganden, die auf dem Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin basieren, sind nicht nur wegen ihrer spezifischen Wechselwirkung mit der DNA von Bedeutung. Auch ihre Eigenschaft als molekulare Schalter<sup>[154]</sup> sowie ihr Anwendungspotential in Systemen zur Umwandlung von Sonnenlicht<sup>[155]</sup> in nutzbare Energie machen diese Verbindungen zu interessanten Bausteinen für fullerenbasierte D-B-A-Dyaden, -Triaden etc. Der Vorteil der Verwendung solcher DPPZ-basierten Komplexe in diesen Systemen besteht darin, dass durch eine geringe Überlappung der Metall-d-Orbitale mit den  $\pi^*$ -Orbitalen des Liganden der Rückelektronentransfer vermindert wird.<sup>[149, 156]</sup> Allerdings resultiert aus der schwachen Wechselwirkung der Orbitale eine sehr kleine Oszillatorstärke für die MLCT-Übergänge, die sich in einer reduzierten Fähigkeit zur direkten Bildung des ladungstrennten Zustandes bemerkbar macht. Eine mögliche Lösung dieses Problems besteht darin, durch erlaubte ligandenzentrierte Übergänge (LC- oder auch IL-Übergänge) des Komplexes die Bildung des ladungstrennten MLCT-Zustandes zu sensibilisieren, wie dies in der folgenden Abbildung dargestellt ist. Hohe Extinktionskoeffizienten der LC-Übergänge, MLCT-Charakter des niedrigsten angeregten Zustandes und eine Photophysik des Komplexes, die zu einer Population des MLCT-Zustandes führt, sind Voraussetzungen für die erfolgreiche Anwendung dieser Strategie.

### 3. Diskussion der Ergebnisse



**Abb. 29:** Bildung des ladungstrennten MLCT-Zustandes mittels Sensibilisierung durch den LC-Zustand.

Die Synthese der Übergangsmetallkomplexe vom DPPZ-Typ kann nach zwei verschiedenen Syntheserouten erfolgen. Die DPPZ-Liganden können durch Ligandenaustausch-Reaktionen direkt an entsprechende Metallbausteine koordiniert werden (Weg a in Schema 35). Auf diese Weise sind neben Ru(II)-, Re(I)- und Cu(I)-Komplexen eine Reihe weiterer Übergangsmetallkomplexe hergestellt worden. Dazu zählen beispielsweise Palladium- und Platin-komplexe. Des Weiteren können aber auch zunächst Komplexe des Phendions **54** synthetisiert werden, die in einem weiteren Schritt durch Kondensation mit substituierten *o*-Phenyldiamin-Derivaten zu den gewünschten DPPZ-Komplexen umgesetzt werden (Weg b in Schema 35). Literatur bekannt ist jedoch nur die Synthese von DPPZ-Komplexen des Rutheniums<sup>[157]</sup> und des Rheniums<sup>[158]</sup> nach dieser Variante.



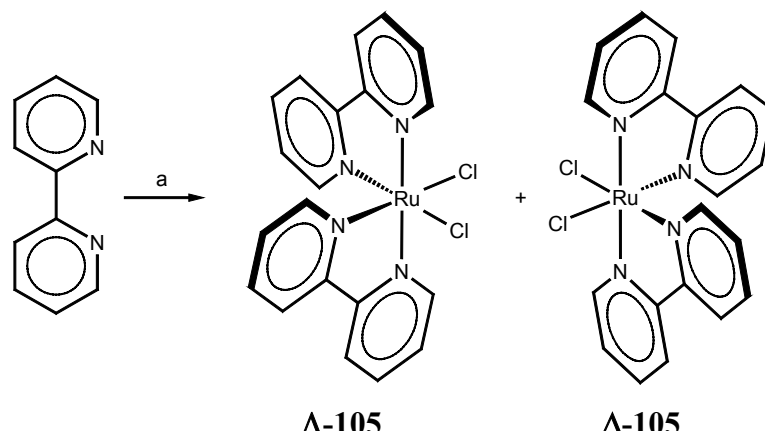
**Schema 35:** Syntheserouten für die Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit DPPZ-Liganden (ML<sub>n</sub> = Ru(bipy)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Re(CO)<sub>3</sub>Cl, Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>).

### 3.3.1.1 Synthese der einkernigen Ru(II)-Komplexe $[Ru(bipy)_2(L^n)](PF_6)_2$

Die Stammverbindung, von der sich im wesentlichen die Polypyridyl-Komplexe des Typs  $[Ru(bipy)_2(L^n)]^{2+}$  (bipy = 2,2'-Bipyridin) ableiten lassen, stellt der Komplex Tris-(2,2'-Bipyridin)ruthenium(II)chlorid  $[Ru(bipy)_3]Cl_2$  dar. Die einzigartige Kombination von chemischer Stabilität, Redox-Eigenschaften, Reaktivität und Lebensdauer des angeregten Zustandes sowie der Emissionseigenschaften hat zunächst das Interesse auf das  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$  selbst und anschließend auf eine Vielzahl von dessen Derivaten gelenkt. Insbesondere spielten und spielen weiterhin Polypyridyl-Komplexe des Rutheniums eine Schlüsselrolle in der Entwicklung der Photochemie, Photophysik, Photokatalyse, Elektrochemie etc., um nur beispielhaft einige Forschungsgebiete zu nennen. Diese Komplexe sind photostabil unter Bestrahlung, zeigen starke MLCT-Absorptionen im sichtbaren Bereich und besitzen hochliegende angeregte MLCT-Zustände, die sich sehr gut als Elektronendonatoren eignen. Des weiteren zeigen Ru(II)-Polypyridyl-Komplexe ausgehend von diesen angeregten MLCT-Zuständen eine effiziente Emission bei Raumtemperatur in Lösung. So eignen sich solche Komplexe ausgezeichnet als Sonde für die Messung der Effizienz von intramolekularen Elektronen- oder Energietransferprozessen in kovalent verknüpften Donor-Akzeptor-Systemen.<sup>[159]</sup>

Wie bereits in Kapitel 3.3.1 beschrieben existieren zwei alternative Syntheserouten für die Synthese von Ru(II)-DPPZ-Komplexen. Sowohl die Umsetzung des *cis*-Bis(2,2'-Bipyridin)ruthenium(II)chlorids (*cis*- $Ru(bipy)_2Cl_2$ ) **105** mit einem DPPZ-Derivat<sup>[154, 160]</sup> als auch die Kondensation des  $[Ru(bipy)_2(phendion)](PF_6)_2$  mit *o*-Phenylendiaminderivaten<sup>[113, 161]</sup> sind bereits erfolgreich zur Synthese von Komplexen des Typs  $[Ru(bipy)_2(dppz)](PF_6)_2$  eingesetzt worden. Als Edukt für die beiden alternativen Synthesewege wird das *cis*- $Ru(bipy)_2Cl_2$  **105** benötigt, welches nach einer Vorschrift von SULLIVAN et al.<sup>[162]</sup> aus dem Ruthenium(III)-chlorid-Hydrat und zwei Äquivalenten 2,2'-Bipyridin dargestellt wird (vgl. Schema 36). Der Komplex weist eine helicale Chiralität auf und man erhält diesen als Racemat aus den  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Isomeren.

### 3. Diskussion der Ergebnisse



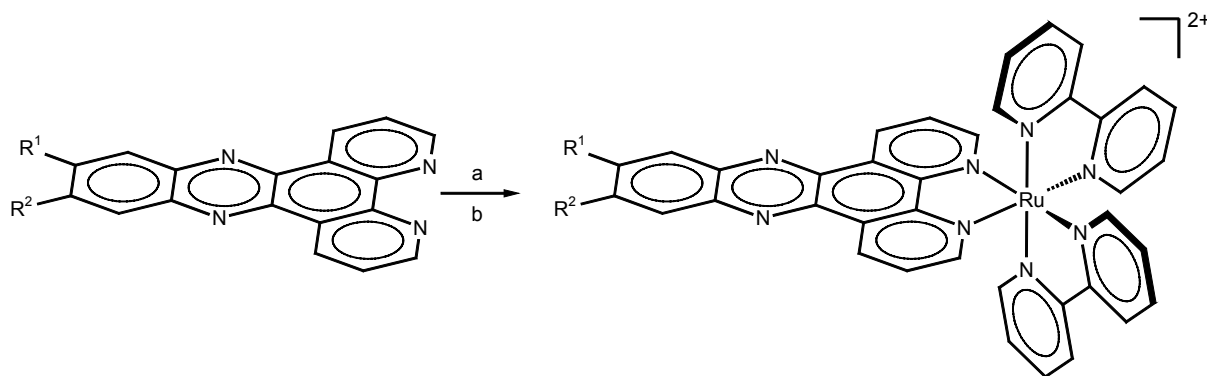
a)  $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , LiCl, *N,N*-Dimethylformamid, Schutzgas, 180 °C, 8 h.

**Schema 36:** Darstellung des Enantiomergemisches des *cis*-Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Komplexes **105**.

In dieser Arbeit werden die [Ru(bipy)<sub>2</sub>(dppz)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>-Komplexe durch Umsetzung des chiralen Bausteins **105** mit den entsprechend funktionalisierten DPPZ-Derivaten synthetisiert. Beispielsweise gelang Choi et al.<sup>[161]</sup> die Synthese des Komplexes [Ru(bipy)<sub>2</sub>(adppz)]<sup>2+</sup>-Komplexes **109** durch Umsetzung eines 1:1-Gemisches des Precursor-Komplexes und des aminofunktionalisierten DPPZ-Derivates **86** in siedendem Methoxyethanol. In Analogie zur Synthese des [Ru(bipy)<sub>2</sub>(phendion)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>-Komplexes kann die Darstellung der gewünschten Ruthenium-Komplexe [Ru(bipy)<sub>2</sub>L<sup>n</sup>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (L<sup>n</sup> = DBrDPPZ, NDPPZ, DNDPPZ, ADPPZ, DADPPZ) durch Umsetzung einer Suspension des *cis*-Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und des α-Diimin-Liganden in einem Ethanol : Wasser-Gemisch (1:1 v/v) unter Rückflussbedingungen realisiert werden.<sup>[113, 162]</sup> In einem typischen Experiment werden 1 Äquivalent des Ru-Precursor-Komplexes **105** mit einem Äquivalent des entsprechenden DPPZ-Liganden 24 Stunden unter Argonatmosphäre unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der mononukleare Ru(II)-Komplex durch Zugabe einer gesättigten Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser und Diethylether gewaschen. Das Produkt wird anschließend im Vakuum getrocknet. Die erhaltenen mononuklearen Komplexe sind orange- bis rotfarbene oder braune Feststoffe. Typische Ausbeuten belaufen sich auf 54 - 83% bezogen auf den DPPZ-Liganden.

Auf Grund der Chiralität des Precursor-Komplexes erhält man die entsprechenden Ru(II)-DPPZ-Komplexe als racemisches Gemisch. Im allgemeinen zeigen die beiden Enantiomeren der mononuklearen Ru(II)-Polypyridyl-Komplexe keine unterschiedlichen photo-physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften, so dass weder eine gezielte Darstellung der jeweiligen Enantiomeren nötig ist noch eine Trennung des Δ- und des Λ-Enantiomeren durchgeführt werden muss.





a) cis-Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **105**, EtOH : H<sub>2</sub>O (1:1), Argon, 100 °C, 24h, b) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

**Schema 37:** Synthese der einkernigen Ru(II)-Komplexe [Ru(bipy)<sub>2</sub>(L<sup>n</sup>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> **106-110**.

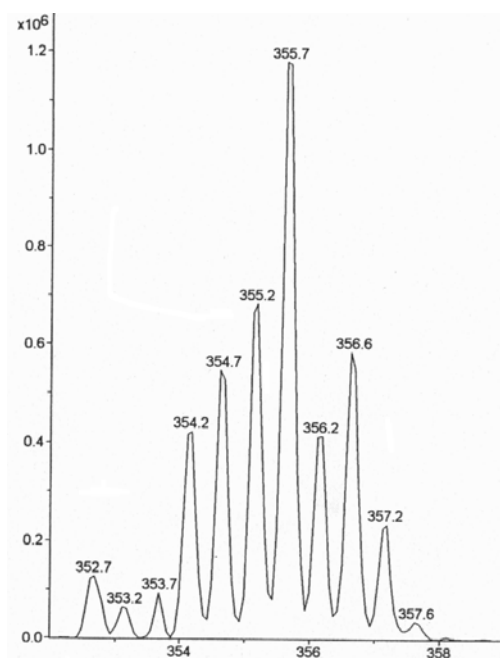
[Ru(bipy) <sub>2</sub> (L <sup>n</sup> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	DPPZ Ligand	Ausbeute [%]	Farbe
<b>106</b>	DBRDPPZ (R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = CH <sub>2</sub> Br)	54	braun
<b>107</b>	NDPPZ (R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = NO <sub>2</sub> )	75	rot
<b>108</b>	DNDPPZ (R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = NO <sub>2</sub> )	81	rotorange
<b>109</b> <sup>[161]</sup>	ADPPZ (R <sup>1</sup> = H, R = NH <sub>2</sub> )	79	orangerot
<b>110</b>	DADPPZ (R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = NH <sub>2</sub> )	83	braun

**Tabelle 1:** Ergebnisse der Synthese der Cu(I)-DPPZ-Komplexe **106-110**.

Die Synthese der Komplexe **109** und **110** kann auch durch Reduktion der Nitrosubstituenten der entsprechenden Komplexe **107** bzw. **108** erfolgen. Die palladium-katalysierte Reduktion liefert bei vollständigem Umsatz die gewünschten Komplexe mit den aminofunktionalisierten DPPZ-Liganden ADPPZ und DADPPZ. Um geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wurden die erhaltenen Komplexe zunächst in Aceton aufgenommen und ließ das Lösungsmittel anschließend abdampfen. Die erhaltenen Kristalle waren jedoch nicht von ausreichender Qualität.

Von den Komplexen wurden ESI-Massenspektren (*electrospray ionization*) aufgenommen. Die ESI-Massenspektren der synthetisierten mononuklearen Ru(II)-Komplexe zeigen nur die Signale für die zweifach positiv geladenen Metallfragmente [Ru(bipy)<sub>2</sub>L<sup>n</sup>]<sup>2+</sup>. Weitere Signale, die z.B. aus der sukzessiven Abspaltung der Hexafluorophosphat-Gegenionen resultieren, können in diesen Spektren nicht beobachtet werden. In der folgenden Abbildung sind das berechnete und das gemessene Massenspektrum des Komplexes [Ru(bipy)<sub>2</sub>(adppz)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> **109** dargestellt. Diese zeigen eine sehr gute Übereinstimmung für das Isotopenmuster des [M-2PF<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Ions. Der Abstand der einzelnen Linien von 0.5 amu ist charakteristisch für ein zweifach positiv geladenes Fragmention.

### 3. Diskussion der Ergebnisse



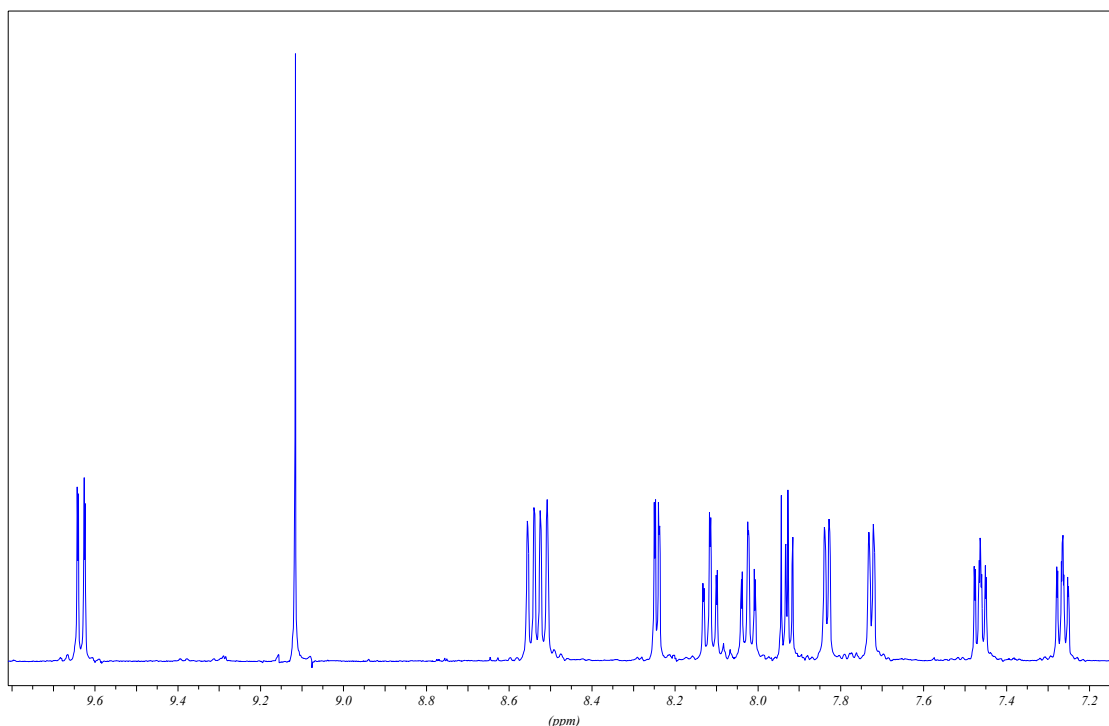
$m/z_{\text{gemessen}}$	$m/z_{\text{berechnet}}$
352.7	353.6
353.2	354.1
353.7	354.6
354.2	355.1
354.7	355.6
355.2	356.1
355.7	356.6
356.2	357.1
356.6	357.6
357.2	358.1
357.6	358.6

**Abb. 30:** a) Berechnetes und b) gemessenes ESI-Massenspektrum des Komplexes  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{adppz})](\text{PF}_6)_2$  **109**.

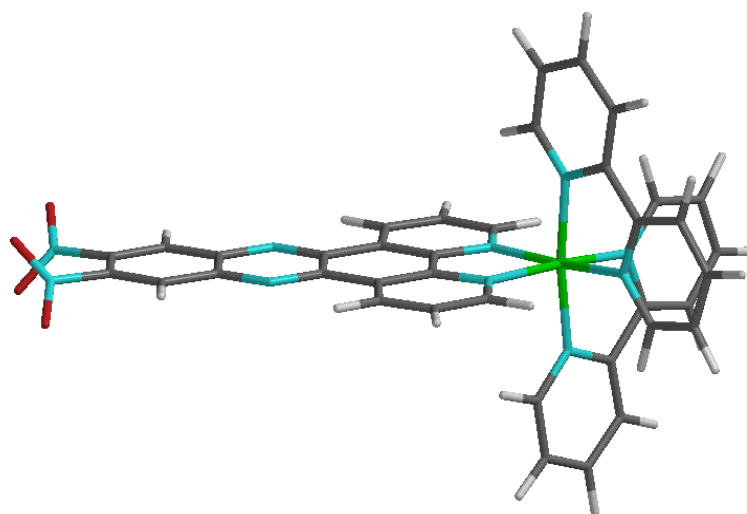
Die synthetisierten Komplexe sind ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht worden. Dabei zeigt sich, dass für die Ru(II)-Komplexe der nitrosubstituierten DPPZ-Derivate **75** und **85** recht gut aufgelöste  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erhalten werden, während die Komplexe der aminofunktionalisierten Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine **69** und **86** auf Grund der geringeren Löslichkeit nur schlecht aufgelöste NMR-Spektren liefern, wodurch eine exakte Zuordnung der einzelnen Protonen nur schwer durchgeführt werden kann. Der Komplex  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{dbrdppz})](\text{PF}_6)_2$  **106** ist in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich, so dass von diesem kein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte. Exemplarisch soll hier das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexes  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{dndppz})](\text{PF}_6)_2$  **108** diskutiert werden.

Insgesamt können zwölf Signale im aromatischen Bereich beobachtet werden, deren Integrale jeweils einer Anzahl von zwei Protonen entsprechen. Die Protonen der Bipyridin-Liganden ergeben insgesamt 8 Signale, von denen jeweils zwei Signale dasselbe Kopplungsmuster mit identischen Kopplungskonstanten aufweisen. Dabei weisen diese Signale in der chemischen Verschiebung einen Unterschied von  $\Delta\delta \sim 0.1$  ppm auf. Beispielsweise ergeben die Protonen  $\text{H}^{3'}$  und  $\text{H}^{3''}$  zwei dicht beieinander liegende Dubletts ( $\delta = 8.52, 8.55$  ppm) mit einer Kopplungskonstante von  $^3J = 8.2$  Hz. Des Weiteren können die Signale bei  $\delta = 7.73$  und  $7.83$  ppm den Protonen in den *o*-Positionen zum Stickstoffatom ( $\text{H}^{6'}$  und  $\text{H}^{6''}$ ) zugeschrieben werden und ergeben ebenfalls ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $^3J = 5.7$  Hz. Die Protonen in *p*-Position ( $\text{H}^{4'}$  und  $\text{H}^{4''}$ ) resonieren bei  $\delta = 8.11$  und  $8.02$  ppm und ergeben ein

Multiplett mit den Kopplungskonstanten  $J = 8.2$  Hz,  $6.9$  Hz und  $1.3$  Hz. Letztlich resonieren die Protonen  $H^{5'}$  und  $H^{5''}$  bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 7.26$  bzw.  $7.47$  ppm. Diese ergeben wiederum ein Multiplett mit den Kopplungskonstanten  $J = 6.9$  Hz,  $5.7$  Hz und  $1.3$  Hz. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Protonen der beiden Pyridin-Ringe im Bipyridin eine unterschiedliche chemische Umgebung aufweisen, wie dies anhand der berechneten Struktur des Komplexes **108** verdeutlicht werden kann (vgl. Abbildung 32).



**Abb. 31:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexes  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{dndppz})](\text{PF}_6)_2$  **108**.



**Abb. 32:** Berechnete Struktur des Komplexes  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{dndppz})](\text{PF}_6)_2$  **108** (Titan, PM3-Niveau).

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Die vier Signale des DPPZ-Liganden können bei  $\delta = 7.93, 8.24, 9.12$  und  $9.63$  ppm detektiert werden. Dabei kann das Singulett bei  $\delta = 9.12$  ppm eindeutig den Phenazin-Protonen  $H^{10}$  und  $H^{13}$  zugeordnet werden und ist gegenüber dem entsprechenden Signal für das Proton im unkomplexierten DNDPPZ um  $0.17$  ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Protonen der Phenanthrolin-Substruktur zeigen den üblichen Signalsatz von drei Doppeldoublets. Die Zuordnung dieser Signale erfolgt anhand des Kopplungsmuster, welches analog zu den unkomplexierten Liganden ist. Demnach gehört das Signal bei tiefstem Feld ( $\delta = 9.63$  ppm) zu den Protonen  $H^1$  und  $H^8$ . Diese zeigen eine  $^3J$ -Kopplung von  $8.2$  Hz zu den Protonen  $H^2$  bzw.  $H^7$  sowie eine  $^4J$ -Kopplung ( $J = 1.3$  Hz) zu den Protonen  $H^3$  bzw.  $H^6$ . Das Signal bei  $\delta = 8.24$  ppm kann den Protonen  $H^3$  und  $H^6$  zugeordnet werden, die eine entsprechende  $^4J$ -Kopplung zu den Protonen  $H^1$  bzw.  $H^8$  sowie eine  $^3J$ -Kopplung zu den Protonen  $H^2$  bzw.  $H^7$  ( $J = 5.0$  Hz) zeigen. Letztlich resonieren die Protonen  $H^2$  und  $H^7$  bei  $\delta = 7.93$  ppm. Die Kopplung mit den in *o*-Position befindlichen Protonen ergibt ebenfalls ein Doppeldoublett mit den Kopplungskonstanten  $^3J = 5.0$  Hz und  $8.2$  Hz.

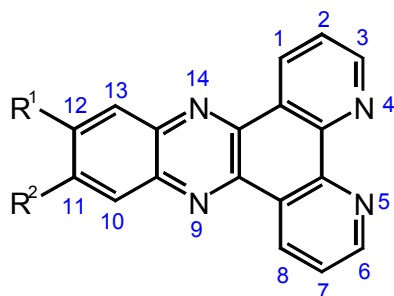
Ein Vergleich der einzelnen Signallagen für die Protonen im freien und komplexierten DPPZ-Liganden zeigt, dass durch die Komplexierung die Protonen in *p*-Position und *m*-Position zum Pyridin-Stickstoffatom nicht bzw. nur geringfügig beeinflusst werden. Nur die Protonen in *m*-Position ( $H^2$  und  $H^7$ ) zeigen einen geringen Tieffeld-Shift von  $0.06$  ppm. Dagegen zeigen die Protonen  $H^3$  und  $H^6$  einen deutlichen Effekt durch die Koordination an das Metallfragment  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2]^{2+}$ . Das Signal dieser Protonen im Komplex ist gegenüber dem Signal des freien Liganden DNDPPZ um  $1.14$  ppm zu höherem Feld verschoben.

Die quantenmechanischen Berechnungen (TITAN, PM3-Niveau) der MULLIKEN-Ladungen in den freien sowie in den komplexierten DPPZ-Liganden zeigen, dass durch die Komplexierung die Stickstoffatome der Phenanthrolin-Substruktur jetzt formal eine positive MULLIKEN-Ladung aufweisen. Dies ist auch auf Grund der Reduzierung der Elektronendichte durch die Komplexierung zu erwarten. Differenzierter gestaltet sich das Bild für die entsprechenden Kohlenstoffatome. Während die Kohlenstoffatome in  $\alpha$ -Position zu den koordinierten Stickstoffatomen eine deutliche größere negative MULLIKEN-Ladung aufweisen, führt die Koordination des  $\text{Ru}(\text{bipy})_2$ -Fragmentes zu geringeren negativen MULLIKEN-Ladungen für die Kohlenstoffatome in  $\beta$  und  $\gamma$ -Position zum Pyridin-Stickstoff. Somit hat die Koordinierung des Metallzentrums einen geringeren Effekt auf die zuletzt genannten Kohlenstoffatome. Dies stimmt mit den experimentellen Beobachtungen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe überein, in denen diese Protonen keine Verschiebung bzw. einen geringen Tieffeld-Shift

erfahren. Gleichmaßen kann mit Hilfe der Berechnungen auch die Hochfeld-Verschiebung für die Protonen H<sup>3</sup> und H<sup>6</sup> erklärt werden. Eine höhere negative Ladung des Kohlenstoffatoms resultiert in einem Hochfeld-Shift des daran gebundenen Wasserstoffatoms durch eine stärkere Abschirmung.

	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>6</sup>	H <sup>7</sup>	H <sup>8</sup>	H <sup>10</sup>	H <sup>12</sup>	H <sup>13</sup>
<b>NDPPZ<sup>a</sup></b>	9.67	7.88	9.35	9.32	7.83	9.63	9.30	8.69	8.53
<b>107<sup>b</sup></b>	9.65	7.91	8.21	8.21	7.91	9.65	8.88	8.76	8.63
<b>Δδ</b>	-0.02	0.03	-1.14	-1.11	0.08	0.02	-0.42	0.07	0.10
<b>DNDPPZ<sup>a</sup></b>	9.63	7.89	9.38	9.38	7.89	9.63	8.95	-	8.95
<b>108<sup>b</sup></b>	9.63	7.93	8.24	8.24	7.93	9.63	9.12	-	9.12
<b>Δδ</b>	0.00	0.04	-1.14	-1.14	0.04	0.00	0.17	-	0.17

<sup>[a]</sup> in CDCl<sub>3</sub>, <sup>[b]</sup> in CD<sub>3</sub>CN



**Tabelle 2:** Vergleich der chemischen Verschiebung der Protonen in den freien und in den komplexierten DPPZ-Liganden

In Tabelle 2 sind die <sup>1</sup>H-NMR-Daten für die DPPZ-Liganden in den [Ru(bipy)<sub>2</sub>L<sup>n</sup>]<sup>2+</sup>-Komplexen **107** und **108** (L<sup>n</sup> = NDPPZ und DNDPPZ) zusammengefasst worden. Diesen sind zum Vergleich die Daten für die aromatischen Protonen in den nicht komplexierten Liganden gegenüber gestellt. Es ist zu erkennen, dass in beiden Fällen der gleiche Effekt für die Protonen der Phenanthrolin-Substruktur der DPPZ-Liganden in den Ru(II)-Komplexen **107** und **108** beobachtet wird. Des Weiteren zeigen die Phenanthrolin-Protonen im Komplex **107** nur drei Signale, während im nicht komplexierten NDPPZ auf Grund der fehlenden Symmetrie sechs Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet werden konnten. Darüber hinaus äußert sich die Koordination des Metallfragmentes in unterschiedlicher Weise auf die Protonen der Phenazin-Substruktur. Während die Protonen H<sup>12</sup> und H<sup>13</sup> ebenfalls einen Tieffeld-Shift von ca. 0.1 ppm erfahren, resoniert das Proton H<sup>10</sup> bei δ = 8.88 ppm und zeigt somit eine Hochfeldverschiebung (Δδ = -0.42 ppm) gegenüber dem entsprechenden Proton im freien Liganden. Ein Vergleich der MULLIKEN-Ladungen für die entsprechenden

### 3. Diskussion der Ergebnisse

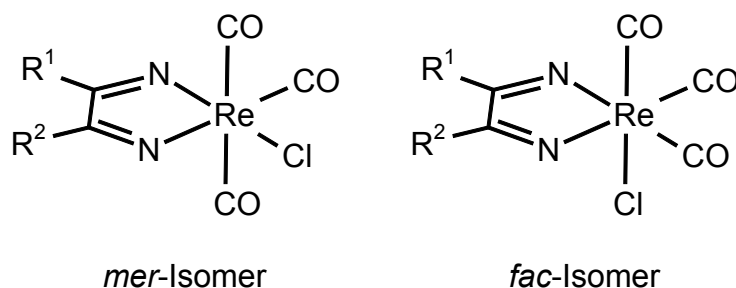
Kohlenstoffatome in der Phenazin-Einheit im freien und im komplexierten Liganden zeigt, dass diese eine geringere negative Ladung besitzen bzw. bereits eine positive Ladung aufweisen, so dass für alle Protonen eine Tieffeld-Verschiebung beobachtet werden müsste. Eine solche Beobachtung wäre auch im Einklang mit der delokalisierten Struktur der DPPZ-Liganden. Die experimentell ermittelten chemischen Verschiebungen für die Phenazin-Protonen sind mit den Ladungen der korrespondierenden Kohlenstoffatome nicht in Einklang zu bringen, so dass noch weitere Effekte eine Rolle spielen müssen.

#### 3.3.1.2 *Synthese der einkernigen Rhenium-Komplexe $(L^n)Re(CO)_3Cl$*

Die Synthese von Rhenium-Komplexen mit  $\alpha$ -Diimin-Liganden ist unter mehreren Gesichtspunkten interessant. In Kapitel 3.3.1 wurde bereits auf die Strategie hingewiesen, dass durch den Einsatz ligandenzentrierter Übergänge (LC-Übergänge) des Komplexes die Bildung des ladungstrennten MLCT-Zustandes sensibilisiert werden kann. Während für die Ruthenium-Komplexe der niedrigste angeregte Zustand ausschließlich MLCT-Charakter hat, ist die Situation bei den Rhenium-Komplexen differenzierter. Untersuchungen von SCHANZE et al.<sup>[159]</sup> sowie MEYER et al.<sup>[163]</sup> zeigen, dass der LC- und der MLCT-Zustand energetisch sehr dicht beieinander liegen. Ein weiterer Aspekt, der in diesem Zusammenhang interessant ist, ist die Tatsache, dass der Halogen-Ligand durch ein weiteres Chromophor ersetzt werden kann und somit die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der Komplexe durch einen weiteren Faktor beeinflusst werden können. Außerdem weist das Rhenium-Metallfragment eine geringere Lewisäure-Stärke als das  $Ru(bpy)_2$ -Fragment auf, so dass dieses die Eigenschaften des Liganden und somit auch die des Komplexes in einem geringeren Ausmaß beeinflusst.

Ein Nachteil bei den Ruthenium-Komplexen besteht darin, dass im Molekül mit den Bipyridin-Liganden ein weiteres Chromophor vorhanden ist, wodurch die Interpretation der spektroskopischen Daten wesentlich erschwert wird. Durch den Einsatz des Metallfragmentes  $Re(CO)_3X$  ( $X = \text{Halogen}$ ) kann dieses Problem umgangen werden, da dieses kein weiteres Chromophor besitzt, das im sichtbaren Bereich des Lichts absorbiert. Somit vereinfacht sich die Deutung der erhaltenen spektroskopischen Daten. Ein weiterer Vorteil der Rhenium-Komplexe besteht darin, dass es sich bei diesen Verbindungen um neutrale Spezies handelt, was die Reinigung und Trennung der Produkte wesentlich vereinfacht. Zwar ist grundsätzlich bei den Rhenium- $\alpha$ -Diimin-Komplexen ebenso die Bildung zweier Stereoisomere, des *fac*- und des *mer*-Isomeren (vgl. Abbildung 33), möglich, die sich in der axialen bzw. äquatorialen

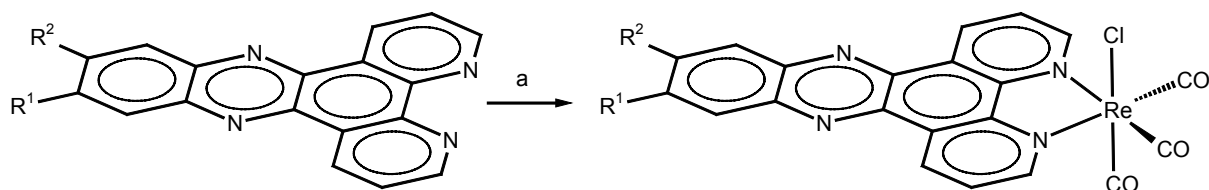
Anordnung des Chlor-Liganden unterscheiden. In der Praxis wird fast ausschließlich die Bildung des *fac*-Isomeren beobachtet, so dass eine Trennung dieser Isomeren in der Regel nicht erforderlich ist.



**Abb. 33:** Mögliche Stereoisomere der  $(L^n)\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ -Komplexe.

Rhenium-Komplexe des Typs  $(L^n)\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  können nach einer Vorschrift von SCHANZE et al.<sup>[164]</sup> durch die Reaktion von Rheniumpentacarbonylchlorid  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  **111** mit den entsprechenden  $\alpha$ -Diimin-Liganden dargestellt werden. Prinzipiell kann auch zunächst der Komplex *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{phendion})$ <sup>[159]</sup> dargestellt werden, dessen Kondensation mit *o*-Phenylenderivaten ebenfalls zu Rhenium-Komplexen mit DPPZ-Derivaten als  $\alpha$ -Diimin-Liganden führt. Auf diese Weise konnten beispielsweise SCHANZE et al. das *fac*-(*dppz*) $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ <sup>[159]</sup> synthetisieren. Über die Synthese des Rhenium-Komplexes **113** des 6-Nitrodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazins haben bereits GORDON et al.<sup>[165]</sup> berichtet. Die Synthese des Rhenium-Komplexes **115** des 6-Aminodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazins sowie des Komplexes **113** gelang LOEB et al.<sup>[126]</sup> Letztere erhielten die DPPZ-Komplexe des Rheniums durch Umsetzung einer Suspension der Rhenium-Carbonyl-Verbindung **111** und des entsprechenden  $\alpha$ -Diimin-Liganden in Toluol unter Rückflussbedingungen. In dieser Arbeit sind die Rhenium-Komplexe **113** und **115** sowie die des DNDPPZ, des DADPPZ und des DBRDPPZ nach einer leicht modifizierten Vorschrift dargestellt worden. Auf Grund der hohen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit des  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  werden die Edukte in entgastem und trockenem Toluol suspendiert und das Reaktionsgemisch anschließend unter Schutzgasatmosphäre unter Rückfluss erhitzt. Die gewünschten Komplexe fallen aus der Reaktionslösung aus und werden noch heiß abfiltriert, da beim Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur nicht umgesetzte Liganden ebenfalls ausfallen können. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man die Komplexe in Ausbeuten von 53 – 86 % in Form von feinkristallinen Feststoffen.

### 3. Diskussion der Ergebnisse



a)  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ , Toluol, Argon, 110 °C, 5h.

**Schema 38:** Darstellung der mononuklearen Rhenium(I)-Komplexe  $(\text{L}^n)\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ .

$(\text{L})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$	DPPZ Ligand	Ausbeute [%]	Farbe
<b>112</b>	DBRDPPZ ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Br}$ )	63	braun
<b>113</b> <sup>[166]</sup>	NDPPZ ( $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{NO}_2$ )	86	orange
<b>114</b>	DNDPPZ ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{NO}_2$ )	75	braun
<b>115</b> <sup>[126]</sup>	ADPPZ ( $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{NH}_2$ )	53	ocker
<b>116</b>	DADPPZ ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{NH}_2$ )	61	ocker

**Tabelle 3:** Ergebnisse der Synthese der Cu(I)-DPPZ-Komplexe **112-116**.

Während die aminofunktionalisierten Ru-DPPZ-Komplexe auch durch Reduktion der entsprechenden Komplexe mit nitrosubstituierten Liganden synthetisiert werden können, wird diese Syntheseroute für die analogen Rhenium-Komplexe nicht in Betracht gezogen, da im Fall der Reduktion mit elementarem Wasserstoff eine gleichzeitige Hydrierung der Carbonylliganden nicht ausgeschlossen werden kann.

	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>6</sup>	H <sup>7</sup>	H <sup>8</sup>	H <sup>10</sup>	H <sup>12</sup>	H <sup>13</sup>
<b>112</b>	9.79	7.94	9.44	9.44	7.94	9.79	8.39	-	8.39
$\Delta\delta$	0.27	0.21	0.23	0.23	0.21	0.27	0.16	-	0.16
<b>113</b>	9.92	8.39	9.67	9.65	8.35	9.67	9.34	8.83	8.76
$\Delta\delta$	0.25	0.56	0.32	0.32	0.47	0.04	0.04	0.14	0.24
<b>114</b> <sup>c</sup>	9.87	8.39	9.67	9.67	8.39	9.87	9.08	-	9.08
$\Delta\delta$	0.24	0.50	0.29	0.29	0.50	0.24	0.13	-	0.13
<b>115</b>	9.89	8.21	9.57	9.50	8.28	9.74	7.26	8.34	7.67
$\Delta\delta$	0.38	0.20	0.39	0.25	0.33	0.17	0.02	0.75	-0.47
<b>116</b>	9.65	8.19	9.32	9.32	8.19	9.65	7.23	-	7.23
$\Delta\delta$	0.21	0.35	0.24	0.24	0.35	0.21	0.08	-	0.08

**Tabelle 4:** <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Rhenium-Komplexe *fac*-(L<sup>n</sup>)Re(CO)<sub>3</sub>Cl (in DMSO-*d*<sub>6</sub>).



Die Rhenium-Komplexe sind mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert worden. In Tabelle 4 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten für die synthetisierten  $\text{Re(I)}$ -Komplexe zusammengefasst worden. Im Vergleich zu den analogen  $\text{Ru(II)}$ -Komplexen zeigen die Rhenium-Komplexe einfacher zu interpretierende NMR-Spektren, da kein weiterer Ligand an das Metallzentrum koordiniert ist, dessen NMR-Signale sich mit denen des DPPZ-Liganden überlagern könnten. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren kann für die Protonen der Liganden eine Verschiebung zu tieferem Feld beobachtet werden, der aus der Koordination des Metallfragmentes resultiert. Erwartungsgemäß ist der Einfluss der Koordination auf die Phenazin-Protonen geringer ( $\Delta\delta = 0.02 - 0.24$  ppm) als auf die Protonen der Phenanthrolin-Substruktur ( $\Delta\delta = 0.17 - 0.56$  ppm). Die beobachteten Veränderungen in den chemischen Verschiebungen stimmen mit den Ergebnissen von LOEB et al. überein. Eine Ausnahme bildet der Komplex  $(\text{adppz})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  **115**, in dem ein ungewöhnlicher großer Tieffeld-Shift für das Proton  $\text{H}^{12}$  sowie für das Proton  $\text{H}^{13}$  sogar eine Hochfeldverschiebung von  $\Delta\delta = -0.47$  ppm beobachtet wird.

Ein gutes diagnostische Kriterium für die Synthese der Rhenium-Komplexe stellt das Auftreten der Valenzschwingungsbanden der Carbonyl-Liganden im IR-Spektrum dar. Anzahl und Lage der Banden für die CO-Liganden geben über die stereochemische Anordnung dieser Liganden im Komplex Auskunft. Das Auftreten von drei scharfen Absorptionsbanden im Bereich der CO-Streckschwingungen ( $1800$  bis  $2100\text{ cm}^{-1}$ ) zeigt das Vorliegen des facialen Stereoisomers an, in dem zwei CO-Liganden in der Äquatorebene liegen. Für die Komplexe  $(\text{L}^n)\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  **112**, **114** und **115** ( $\text{L}^n = \text{DBrDPPZ}$ ,  $\text{DNDPPZ}$ ,  $\text{ADPPZ}$ ) können auch drei Banden beobachtet werden. Die energiereicheren Absorptionsbanden um  $\nu \sim 2025\text{ cm}^{-1}$  können in Übereinstimmung mit den Arbeiten von STUFKENS et al.<sup>[166]</sup> dem CO-Liganden in *cis*-Position zum DPPZ-Liganden zugeschrieben werden. Das Aufspalten zweier ansonsten entarteter Übergänge in zwei sich überlappende Absorptionsbanden bei niedriger Energie lässt darauf schließen, dass das Metallzentrum eine lokale verzerrte  $\text{C}_{3v}$ -Geometrie aufweist. Dies impliziert, dass das *fac.*-Isomer als Hauptprodukt gebildet wurde. Die Übergänge bei niedrigeren Wellenzahlen gehören zu den Carbonylliganden in den *trans*-Positionen zum DPPZ-Liganden. In den Rhenium-Komplexe **113** und **116** sind diese beiden Banden nicht ausreichend aufgelöst, so dass für diese Verbindungen eine breite CO-Absorptionsbande bei niedrigeren Wellenzahlen beobachtet wird.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

[Re(CO) <sub>3</sub> (L <sup>n</sup> )Cl]	DPPZ Ligand	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>112</b>	DBrDPPZ	2021, 1913, 1897
<b>113</b>	NDPPZ	2031, 1905
<b>114</b>	DNDPPZ	2028, 1918, 1891
<b>115</b>	ADPPZ	2021, 1914, 1901
<b>116</b>	DADPPZ	2024, 1901

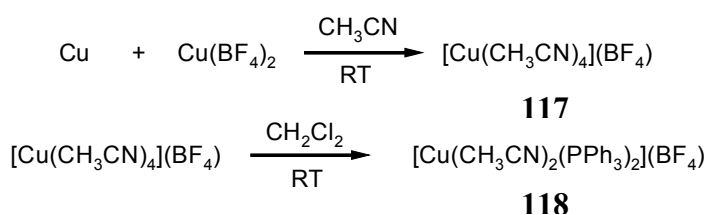
**Tabelle 5:** CO-Schwingungen der [Re(CO)<sub>3</sub>(dppz)Cl]-Komplexe **112-116**.

Des Weiteren wurden die Rhenium-Komplexe auch massenspektroskopisch untersucht. Als Ionisierungsmethode ist wieder das Elektrospray-Verfahren verwendet worden. Es zeigt sich jedoch, dass unter diesen Ionisierungsbedingungen die Komplexe bereits so instabil sind, dass in den ESI-Spektren hauptsächlich die Signale der freien Liganden detektiert werden können. Weitere Signale können keinen nachvollziehbaren Fragmentationen zugeordnet werden. Versuche, mittels der MALDI-TOF-Technik Massenspektren von den synthetisierten Komplexen zu erhalten, führten ebenfalls nicht zum Erfolg.

#### 3.3.1.3 *Synthese der einkernigen Kupfer(I)-Komplexe [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L<sup>n</sup>)](BF<sub>4</sub>)*

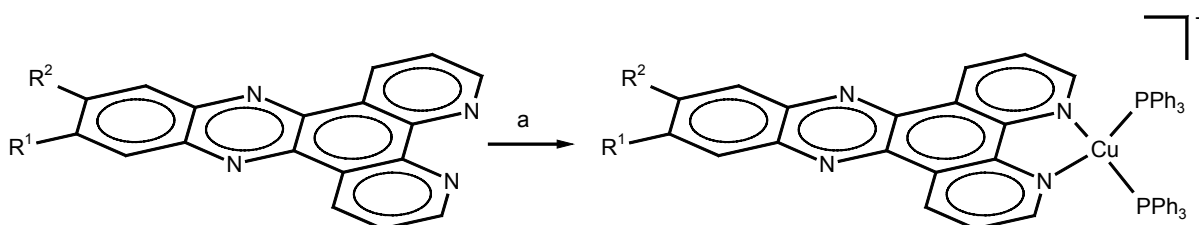
Bisher ist die Synthese von oktaedrischen Komplexen mit den d<sup>6</sup>-Metallen Ru(II) und Re(I) beschrieben worden. Durch die Verwendung von Cu(I) als Zentralatom sind dagegen auch tetraedrische  $\alpha$ -Diimin-Komplexe zugänglich, die ebenfalls ähnliche photophysikalische Eigenschaften wie die bereits diskutierten Ru(II)-und Re(I)-Komplexe besitzen. Im Unterschied zu den oktaedrischen Analoga führt die Übertragung eines Elektrons vom Kupfer auf den  $\alpha$ -Diimin-Liganden zu einer Änderung der Geometrie im Komplex. Während im Grundzustand auf Grund der d<sup>10</sup>-Elektronenkonfiguration des Kupfer(I)-Ions im Komplex eine nahezu tetraedrische Anordnung vorliegt, zeigen die Kupferkomplexe im photochemisch angeregten Zustand, die formal als Cu<sup>2+</sup>-Komplexe mit einer d<sup>9</sup>-Konfiguration aufgefasst werden können, eine mehr Jahn-Teller-verzerrte quadratisch-planare Struktur.<sup>[167]</sup> Damit verbunden ist eine erhöhte Fähigkeit des Cu(II)-Metallzentrums, einen weiteren Liganden zu binden. In Gegenwart von Lewis-Basen, nucleophilen Anionen oder stark koordinierenden Lösungsmitteln kann daher eine starke Verkürzung der Lebensdauer des angeregten <sup>3</sup>MLCT-Zustandes beobachtet werden. Detaillierte Löschexperimente in Abhängigkeit von Temperatur und Donorstärke zeigen, dass vor dem eigentlichen Quench-Prozess die Bildung eines Exciplexes stattfindet. Die Löschung des Exciplexes kann einen konkurrierenden Relaxationpfad zu möglichen Elektronen- oder Energietransferprozesse darstellen.

Die Synthese der Cu(I)-DPPZ-Komplexe erfolgt in Analogie zu der Synthese der entsprechenden oktaedrischen Komplexe des Rutheniums und des Rheniums durch Ligandenaustausch-Reaktion. Als Edukt wird das Bis(acetonitril)bis(triphenylphosphin)-kupfer(I)tetrafluoroborat  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)$  **118** eingesetzt, welches durch Substitution zweier Acetonitril-Liganden im Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)tetrafluoroborat  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$  **117** durch zwei Moleküle Triphenylphosphin dargestellt werden kann.<sup>[168]</sup> Letzteres erhält man in sehr guten Ausbeuten in einer Komproportionierungsreaktion des Kupfers mit Kupfer(II)tetrafluoroborat in Acetonitril.<sup>[169]</sup> Durch die Substitution der beiden Acetonitril-Liganden im  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)$  durch einen bidentalen DPPZ-Liganden gelangt man zu den entsprechenden Cu(I)-DPPZ-Komplexen.



**Scheme 39:** Darstellung des Bis(acetonitril)bis(triphenylphosphin)kupfer(I)tetrafluoroborat

Die Darstellung der Cu(I)-DPPZ-Komplexe erfolgt nach einer Vorschrift von GORDON et al.<sup>[170]</sup> Diese Arbeitsgruppe erhielt den Cu(I)-Komplex des NDPPZ durch Rühren eines äquimolaren Gemisches aus Ligand und Metall-Precursor bei Raumtemperatur in entgastem Dichlormethan und unter Schutzgasatmosphäre. In analoger Weise werden die Komplexe der weiteren DPPZ-Liganden erhalten. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Komplex in der minimal benötigten Menge Dichlormethan aufgenommen und versucht, durch Diffusion von Diethyletherdämpfen in das Dichlormethan geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Eine Ausnahme stellt der Komplex des DBrDPPZ dar, der bereits während der Reaktion aus der Lösung ausfällt.



**Scheme 40:** Darstellung der mononuklearen Kupfer(I)-Komplexe  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}^n)](\text{BF}_4)$ .

### 3. Diskussion der Ergebnisse

$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}^n)](\text{BF}_4)$	DPPZ Ligand	Ausbeute [%]	Farbe
<b>119</b>	DBrDPPZ ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Br}$ )	67	flieder
<b>120</b> <sup>[171]</sup>	NDPPZ ( $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{NO}_2$ )	77	orange
<b>121</b>	DNDPPZ ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{NO}_2$ )	91	orange
<b>122</b>	ADPPZ ( $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{NH}_2$ )	88	ocker
<b>123</b>	DADPPZ ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{NH}_2$ )	85	braun

**Tabelle 6:** Ergebnisse der Synthese der Cu(I)-DPPZ-Komplexe **119-123**.

Die synthetisierten Komplexe sind sowohl NMR- als auch massenspektroskopisch untersucht worden. In den ESI-Massenspektren können neben den Signalen für die Molekülonen  $[\text{M-BF}_4]^+$  noch die Signale des Metallfragmentes  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$  bei  $m/z = 587$  sowie die Signale der DPPZ-Liganden beobachtet werden, die typisch für eine Fragmentierung der Cu(I)-DPPZ-Komplexe sind. Einen Sonderfall stellt der Komplex  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{dbrdppz})](\text{BF}_4)$  **119**, in dessen Massenspektrum auch Signale detektiert werden können, die aus einer Abspaltung von Bromradikalen bzw. von Bromwasserstoff resultieren. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen neben den zwei Multipletts für die Protonen der Triphenylphosphin-Liganden ( $\delta = 7.16 - 7.22$  und  $7.35$  ppm) die vier Signale der DPPZ-Liganden. In Tabelle 7 sind wiederum die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten für die DPPZ-Liganden zusammengefasst. Ein Vergleich der Signallagen in den freien und in den komplexierten DPPZ-Liganden zeigt für die Phenanthrolin-Protonen einen ähnlichen, jedoch nicht so stark ausgeprägten Effekt auf die chemische Verschiebung der Protonen  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^6$  in *o*-Position zu den Pyridin-Stickstoffatomen, wie er bei den entsprechenden  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{dppz})]^{2+}$ -Komplexen beobachtet wird. Diese zeigen einen Hochfeld-Shift von  $\Delta\delta \sim 0.34 - 0.52$  ppm. Dagegen kann für die übrigen Phenanthrolin-Protonen eine Tieffeld-Verschiebung von ca.  $0.1 - 0.3$  ppm festgestellt werden, die größer ist als die beobachteten Verschiebung im Fall der Ru(II)-Komplexe.

Auch für die Cu(I)-DPPZ-Komplexe sind die MULLIKEN-Ladungen berechnet worden, um aus den Ladungsveränderungen die Veränderung in den chemischen Verschiebungen erklären zu können. Im Unterschied zu den Ru(II)-Komplexen sind die koordinierten Stickstoffatome des DPPZ-Liganden stärker positiviert, welches auf die fehlende  $d_{\pi}\text{-p}_{\pi}$ -Rückbindung des Liganden zum Zentralmetallatom zurück zu führen ist. Die Kohlenstoffatome in *o*-Position zu den Pyridin-Stickstoffatomen werden jedoch im gleichen Maß beeinflusst wie im Fall der Rutheniumkomplexe, der die Hochfeldverschiebung für diese Protonen erklärt. Des Weiteren ergibt sich aus den Rechnungen, dass durch die Koordination nur ein Effekt auf die Kohlenstoffatome in *m*-Position festgestellt wird (niedrigere negative MULLIKEN-Ladung).

Die MULLIKEN-Ladung für die *para*-Kohlenstoffatome bleibt nahezu unverändert. Dieser Trend lässt sich auch mit der geringeren Lewisäure-Stärke des  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ -Fragmentes im Vergleich zum  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2]^{2+}$ -Fragment in Einklang bringen. Die beobachteten Veränderungen in den MULLIKEN-Ladungen können die experimentell ermittelten Hochfeld- bzw. Tieffeld-Shifts nur qualitativ erklären. Warum die *o*-Protonen einen geringeren Hochfeld-Shift und die übrigen Phenanthrolin-Protonen einen größeren Tieffeld-Shift aufweisen als die entsprechenden Protonen in den Ru(II)-Komplexen, kann anhand der berechneten Ladungen nicht beurteilt werden.

	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>6</sup>	H <sup>7</sup>	H <sup>8</sup>	H <sup>10</sup>	H <sup>12</sup>	H <sup>13</sup>
<b>119</b>	9.69	7.97	8.82	8.82	7.97	9.69	8.15	-	8.15
<b><math>\Delta\delta</math></b>	<b>0.17</b>	<b>0.24</b>	<b>-0.39</b>	<b>-0.39</b>	<b>0.24</b>	<b>0.17</b>	<b>0.12</b>	<b>-</b>	<b>0.12</b>
<b>120</b>	9.79	8.05	8.93	8.93	8.05	9.79	9.38	8.74	8.64
<b><math>\Delta\delta</math></b>	<b>0.16</b>	<b>0.22</b>	<b>-0.42</b>	<b>-0.40</b>	<b>0.17</b>	<b>0.12</b>	<b>0.08</b>	<b>0.05</b>	<b>0.12</b>
<b>121<sup>c</sup></b>	9.74	7.99	8.86	8.86	7.99	9.74	9.07	-	9.07
<b><math>\Delta\delta</math></b>	<b>0.11</b>	<b>0.10</b>	<b>-0.52</b>	<b>-0.52</b>	<b>0.10</b>	<b>0.11</b>	<b>0.12</b>	<b>-</b>	<b>0.12</b>
<b>122</b>	9.68	8.28	8.84	8.84	8.28	9.74	7.26	8.34	7.67
<b><math>\Delta\delta</math></b>	<b>0.17</b>	<b>0.27</b>	<b>-0.34</b>	<b>-0.41</b>	<b>0.33</b>	<b>0.17</b>	<b>0.02</b>	<b>0.75</b>	<b>-0.47</b>
<b>123</b>	9.59	8.06	8.67	8.67	8.06	9.59	-	-	-
<b><math>\Delta\delta</math></b>	<b>0.15</b>	<b>0.22</b>	<b>-0.41</b>	<b>-0.41</b>	<b>0.22</b>	<b>0.15</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>

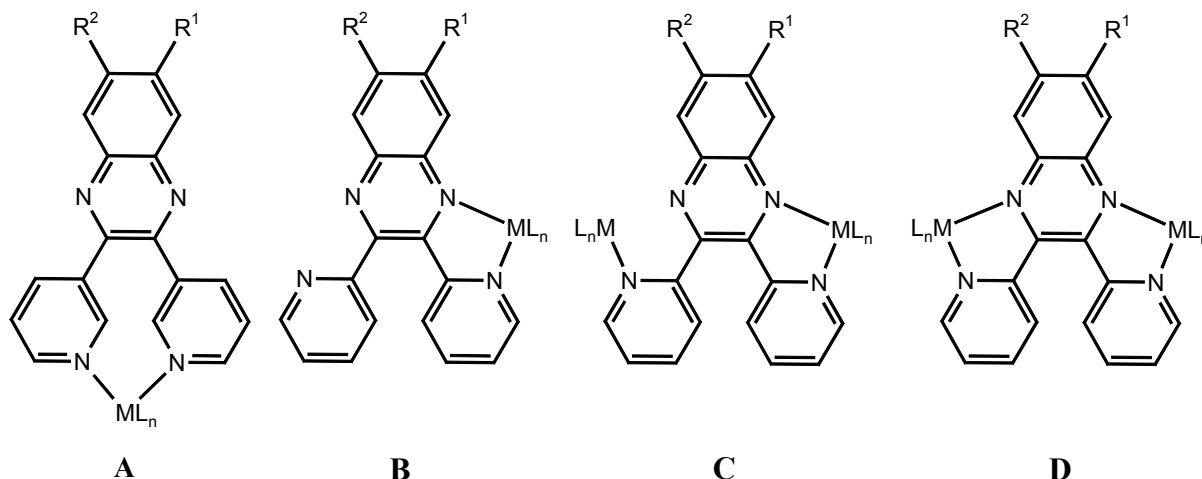
**Tabelle 7:** <sup>1</sup>H-NMR Daten der komplexierten DPPZ-Liganden in den Cu(I)-DPPZ-Komplexen.

Für die Phenazin-Protonen ist kein einheitlicher Einfluss auf die chemische Verschiebung durch die Koordination des Metallfragmentes festzustellen. Im allgemeinen liegen die entsprechenden Signale ebenfalls um ca. 0.1 ppm zu tieferem Feld verschoben, was auch mit den weniger negativen MULLIKEN-Ladungen für die Phenazin-Protonen in den komplexierten Liganden gegenüber denen in den freien Liganden übereinstimmt.

Eine Ausnahme stellt der Komplex  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{adppz})](\text{BF}_4)$  **122** dar. Für diesen Komplex beobachtet man für das Proton H<sup>12</sup> eine wesentlich größere Tieffeldverschiebung von  $\Delta\delta = 0.75$  ppm. Einen gegenteiligen Effekt stellt man auf die chemische Verschiebung des Protons H<sup>13</sup> fest, welches eine Hochfeldverschiebung erfährt. Diese beobachteten Veränderungen in den chemischen Verschiebungen dieser Protonen kann auch nicht tendenziell anhand berechneter Ladungen erklärt werden.

### 3.3.2 Synthese dinuklearer Übergangsmetallkomplexe vom DPQ-Typ

Derivate des 2,3-Bis(2-pyridyl)chinoxalins können als bi-, tri oder tetradentaler Ligand in Übergangsmetallkomplexen fungieren. Die Koordination kann dabei sowohl über die Stickstoffatome des Chinoxalinsystems und der Pyridin-Substituenten (Fälle B, C, D) erfolgen als auch allein über die Stickstoffatome der Pyridin-Substituenten (Fall A). Die Strukturen einiger synthetisierter Komplexe sind in Abbildung 34 gezeigt. In der Mehrzahl der synthetisierten Polypyridyl-Komplexe liegen diese als mono- und dinukleare Verbindungen vor, in denen das Metallzentrum sowohl an die Chinoxalin- als auch an die Pyridin-Einheit koordiniert ist. Wenige Beispiele sind bekannt, in denen die Koordination nur über die Pyridinringe erfolgt. Ein Spezialfall stellen Komplexe vom Typ C dar. In diesen dinuklearen Komplexen ist ein Metallfragment nur an einen Pyridinring gebunden, während die Komplexierung des zweiten Metallzentrums über die Stickstoffatome der beiden Ligandenkomponenten erfolgt.



**Abb. 34:** Koordination von DPQ-Derivaten über die Pyridin-Stickstoffatome bzw. über die Pyridin- und Chinoxalin-Stickstoffatome unter Bildung mono- und dinuklearer Metallkomplexe.

#### 3.3.2.1. Versuch der Synthese der dinuklearen Ru(II)-Komplexe $[\{Ru(bipy)_2\}_2(\mu-L^n)](PF_6)_4$

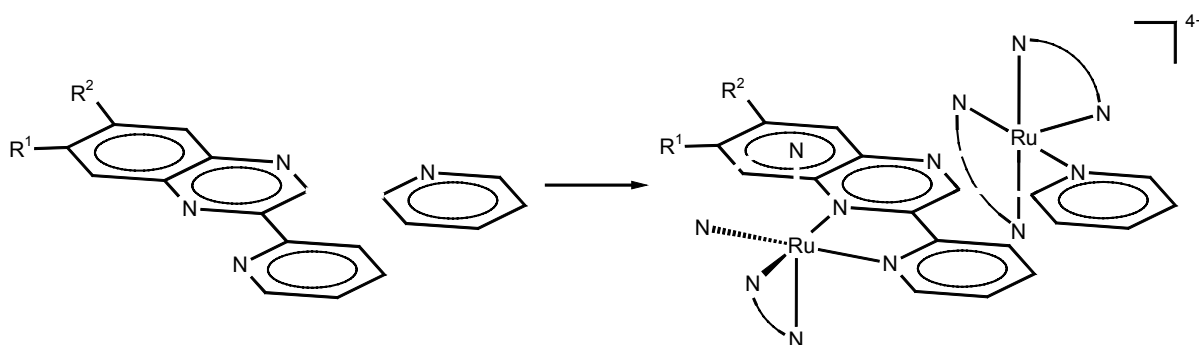
In der Literatur sind zahlreiche Beispiele von Ru(II)-Komplexen des Typs  $[\{Ru(bipy)_2\}_2(\mu-L^n)](PF_6)_4$  bekannt, in denen die beiden Metallzentren über einen Polypyridyl-Liganden als Brückenligand verknüpft sind. Die Funktion des Brückenliganden in solchen Komplexen können unter anderen auch das DPQ und substituierte Derivate desselben übernehmen. Insbesondere die Arbeitsgruppe von KEENE et al. hat die grundlegenden Arbeiten in Bezug auf die Synthese und Isolierung dieser dinuklearen

Komplexe durchgeführt.<sup>[171, 172]</sup> Im allgemeinen erhält man bei der Umsetzung von *cis*-Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit vierzähligen Brückenliganden ein Gemisch aus den mononuklearen und den dinuklearen Ru(II)-Komplexen, deren Verhältnis von der Reaktionsdauer abhängig ist, da die Bildung der zweikernigen Komplexe über die einkernigen als Zwischenstufe verläuft.

Die Synthese der dinuklearen Komplexe des Typs [ $\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_x(\mu\text{-L}^n)\](PF<sub>6</sub>)<sub>2x</sub> (n = 1, 2) erfolgt nach einer modifizierten Vorschrift von KEENE et al.<sup>[173]</sup> Danach wird eine Suspension von 1 Äquivalent des entsprechenden substituierten 2,3-Bis(2-pyridyl)chinoxalins und zwei Äquivalenten des *cis*-Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **105** in einem Ethanol-Wasser-Gemisch (1:1 v/v) unter Argonatmosphäre für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die gebildeten Komplexe werden nach beendeter Reaktion durch Zugabe von gesättigter NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>-Lösung ausgefällt. Man erhält dunkelgrünblaue bzw. rotbraune Feststoffe, die bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet worden sind.$

Alternativ können die aminofunktionalisierten Komplexe **127** und **128** auch durch palladiumkatalysierte Reduktion mit elementarem Wasserstoff der nitrosubstituierten Komplexe [ $\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_x(\text{ndpq})\](PF<sub>6</sub>)<sub>2x</sub> **125** sowie [ $\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_x(\text{dndpq})\](PF<sub>6</sub>)<sub>2x</sub> **126** in Ausbeuten von 91% bzw. 88% gewonnen werden.$$

Bei der Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie (Alox N auf Aluminiumfolie; Laufmittel: Toluol / Acetonitril 2:3 v/v) konnte lediglich ein Produktfleck detektiert werden. Dies ist ein Indiz dafür, dass entweder nur die mono- oder die dinuklearen Ruthenium-Komplexe synthetisiert worden sind. Üblicherweise kann durch das Vorliegen von zwei Signalen im Dünnschichtchromatogramm auf die Bildung sowohl der mono- als auch der dinuklearen Verbindungen geschlossen werden.



a) 2 Äquivalente *cis*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **105**, EtOH : H<sub>2</sub>O (1:1), Argon, 100 °C, 24h.

**Schema 41:** Synthese der dinuklearen Ru(II)-Komplexe [ $\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_x(\mu\text{-L}^n)\](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> (x = 1, 2).$

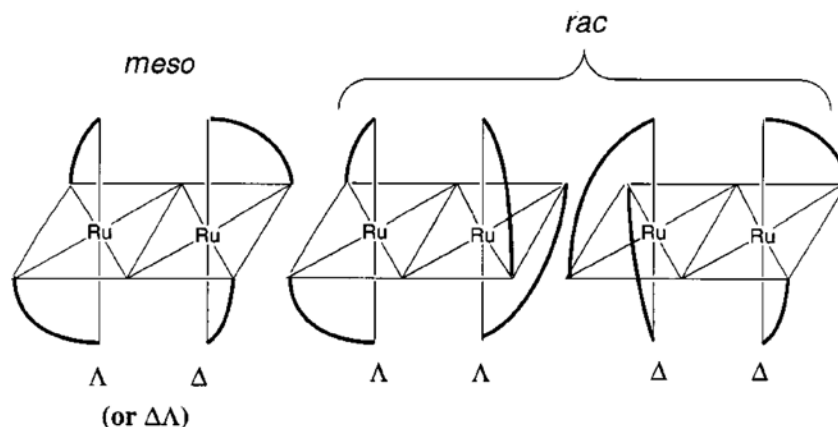
### 3. Diskussion der Ergebnisse

$[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_x(\mu\text{-L}^n)](\text{PF}_6)_{2x}$	DPQ Ligand	Ausbeute [%]	Farbe
<b>124</b>	DBrDPQ ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Br}$ )	51	dunkelgrün-blau
<b>125</b>	NDPQ ( $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{NO}_2$ )	85	dunkelgrün-blau
<b>126</b>	DNDPQ ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{NO}_2$ )	81	dunkelgrün-blau
<b>127</b>	ADPQ ( $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{NH}_2$ )	83	rotbraun
<b>128</b>	DADPQ ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{NH}_2$ )	76	rotbraun

**Tabelle 8:** Ergebnisse der Synthese der Ru(II)-DPQ-Komplexe **124-128**.

Weiteren Aufschluss über die synthetisierten Komplexe können die Untersuchungen mittels NMR- und Massenspektrometrie liefern. Bedingt durch die geringe Löslichkeit der synthetisierten Komplexe zeigen die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zahlreiche verbreiterte und schlecht aufgelöste Signale im aromatischen Bereich, so dass auf Grund der NMR-Spektren keine Aussagen zur Identität der gewonnenen Produkte gemacht werden können.

Eine Interpretation dieser Spektren wird zusätzlich noch durch die mögliche Bildung von Diastereo- und Enantiomeren erschwert, da sowohl für die mono- als auch für die dinuklearen Komplexe jeweils maximal vier Stereoisomere beobachtet werden können. In der folgenden Abbildung sind die möglichen Stereoisomeren im Falle eines symmetrischen Brückenliganden dargestellt. Dabei handelt es sich um das Diastereomerenmisch aus der *meso*-Verbindung ( $\Delta\Delta$  oder  $\Lambda\Lambda$ ) und aus dem racemischen Enantiomerenpaar ( $\Delta\Delta/\Lambda\Lambda$ ). Das Verhältnis der einzelnen Stereoisomere  $\Delta\Delta$ ,  $\Delta\Lambda/\Lambda\Delta$  und  $\Lambda\Lambda$  beträgt dabei i.a. 1:2:1.



**Abb. 35:** Stereoisomere von  $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-L}^n)]^{4+}$ -Komplexen mit symmetrischen Brückenliganden.

In allen Fällen können in den ESI-Spektren die Signale für die Molekülonen der mononuklearen Komplexe  $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$  detektiert werden. In den Massenspektren der Komplexe **124**, **125** und **127** (**124**:  $\text{L}^n = \text{DBrDPQ}$ ; **125**:  $\text{L}^n = \text{NDPQ}$ ; **127**:  $\text{L}^n = \text{ADPQ}$ )



können darüber hinaus auch Peaks für die Ionen  $[M-2Br-2PF_6]^+$  (nur für Verbindung **124**) bzw.  $[M-2PF_6]^+$  beobachtet werden. Da in allen Spektren keine Signale für das  $[Ru(bipy)_2]^{2+}$ -Fragment beobachtet werden, kann eine Dissoziation der entsprechenden dinuklearen Komplexe unter Abspaltung eines solchen Fragmentes ausgeschlossen werden. Auch die teilweise Hydrolyse der Hexafluorophosphat-Ionen, die in vielen Fällen beobachtet wird, kann in den Spektren nicht nachgewiesen werden. Die Bildung der dinuklearen Ru(II)-Komplexe wird nur bei der Umsetzung von NDPQ bzw. DADPQ beobachtet. In den Massenspektren werden bei  $m/z = 289.3$  (**125**) bzw.  $285.7$  (**128**) Signale für die Molekülionen  $[M-4PF_6]^{4+}$  detektiert, die auf die Bildung eines geringen Anteils an den dinuklearen Komplexen  $[\{Ru(bipy)_2\}_2[\mu-L^n]](PF_6)_4$  ( $L^n$ : NDPQ, DADPQ) schließen lassen. Zur Darstellung der dinuklearen Komplexe könnten daher längere Reaktionszeiten angewendet bzw. ein höherer Überschuss des Ruthenium-Precursors eingesetzt werden.

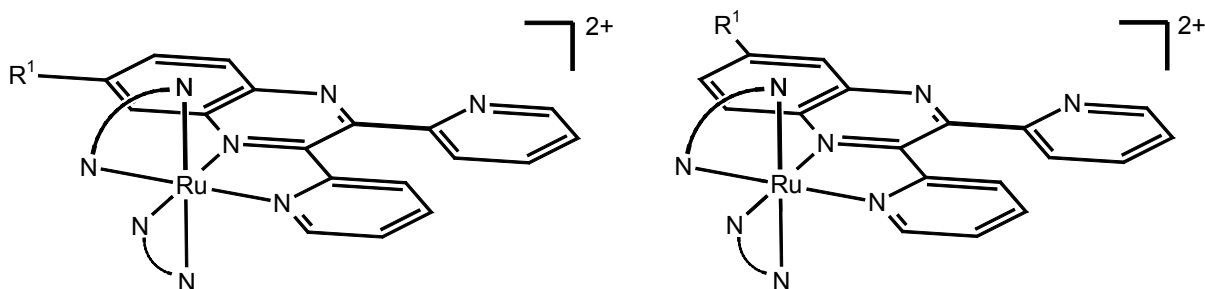
Erste Experimente mit längeren Reaktionszeiten zeigen keine nennenswerten Änderungen in der Produktverteilung zugunsten eines höheren Anteils an dinuklearen Komplexen. In weiteren Experimenten sollte daher ein höherer Überschuss des *cis*-Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eingesetzt werden.

BREWER et al. haben die Trennung von mono- und dinuklearen Komplexen vom DPQ-Typ mittels Säulenchromatographie mit Aluminiumoxid Neutral als stationärer und Lösungsmittelgemischen aus Toluol und Acetonitril als mobiler Phase beschrieben.<sup>[173]</sup> Es ist bereits erwähnt worden, dass im Dünnschichtchromatogramm der synthetisierten Komplexgemische nur ein Produktfleck detektiert werden konnte. Somit eignet sich dieses Verfahren nicht zur Trennung der erhaltenen Produktgemische.

Die Problematik der Bildung von Stereoisomeren ist bereits kurz diskutiert worden. Im Fall der hier gebildeten mononuklearen Ruthenium-Komplexe symmetrisch substituierter DPQ-Liganden reduziert sich die Anzahl der möglichen Stereoisomere auf zwei. Man erhält wie bei den entsprechenden DPPZ-Komplexen ein Racemat des  $\Delta$  und des  $\Lambda$ -Isomeren und eine Trennung dieser Enantiomeren ist nicht notwendig. Die Umsetzung unsymmetrischer Brückenliganden mit dem Ruthenium-Fragment liefert zwei Diastereoisomere und deren jeweiligen Spiegelbilder. In vielen Fällen wird daher ein komplexes Produktgemisch erhalten, dessen Trennung ein nicht zu unterschätzendes Problem darstellt. Für die Trennung sowohl der Diastereomeren als auch der Enantiomeren ist von KEENE et al.<sup>[172, 173]</sup> ein chromatographisches Trennverfahren auf der Basis des kationischen Ionenaustauscher-Harzes Sephadex C-25 entwickelt worden.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Eine Trennung der Diastereoisomeren wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Darüber hinaus ist es fraglich, ob die synthetisierten Komplexe nach diesem Verfahren getrennt werden können.<sup>[174]</sup>



**Abb. 36** Geometrische Isomere von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-L}^n)]^{2+}$ -Komplexen mit unsymmetrischen DPQ-Brückenliganden

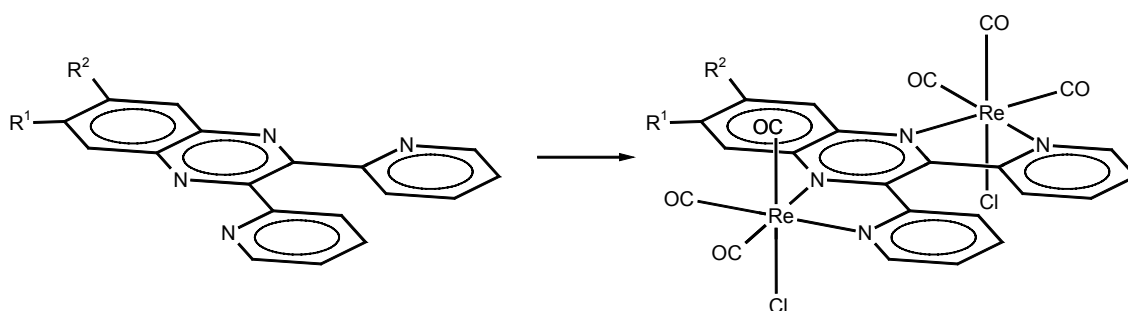
Eine weitere Alternative zur Darstellung mono- und dinuklearer Komplexe des Typs  $[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_x(\mu\text{-L}^n)](\text{PF}_6)_{2x}$  stellt die mikrowellenunterstützte Synthese in verschließbaren Quarzröhrchen dar.<sup>[173]</sup> Dabei wird das Reaktionsgemisch in Ethylenglykol für 10 Minuten bei 140 Watt bestrahlt. Bei dieser Methode erhält man aber immer einen größeren Anteil an mononuklearen Komplexen, so dass eine Trennung erforderlich ist. Aus diesem Grund ist die Synthesestrategie im Rahmen dieser Arbeit nicht verfolgt worden.

Zur Darstellung und Isolierung enantiomerenreiner Ru(II)-Komplexe sollte daher auf die von VON ZELEWSKY<sup>[175, 176]</sup> entwickelte Methode zurückgegriffen werden, bei der enantiomerenreine Precursor-Komplexe mit den entsprechenden Liganden unter Erhalt der stereochemischen Information umgesetzt werden. Solche Precursor stellen die Komplexe  $\text{rac.-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})_2]^{2+}$  bzw.  $\text{rac.-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$  dar, die durch Überführung in die entsprechenden Diastereomere in die einzelnen Enantiomere getrennt werden können. Der Austausch der labilen Pyridin- bzw. CO-Liganden durch einen  $\alpha$ -Diimin-Liganden in den  $\Delta$ - bzw.  $\Lambda$ -Isomeren dieser Komplexe führt zur Bildung der enantiomerenreinen Ru(II)-Komplexe unter Erhalt der stereochemischen Information. Auf diese Weise können gezielt alle möglichen Stereoisomere der dinuklearen Ru(II)-Komplexe  $[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_2(\mu\text{-L}^n)](\text{PF}_6)_4$  synthetisiert werden.

#### 3.3.2.2. Synthese der zweikernigen Rhenium-Komplexe $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\mu\text{-L}^n)]$

Die Synthese der zweikernigen Rhenium-Komplexe  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\mu\text{-L}^n)]$  erfolgt nach einer Vorschrift von MURPHY Jr. et al.<sup>[177]</sup> Die gezielte Darstellung der dinuklearen Rhenium-Komplexe ist durch Umsetzung eines Äquivalentes des DPQ-Liganden mit 2.5 Äquivalenten

$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  möglich. In einem typischen Experiment werden die Edukte in entgastem Toluol suspendiert und unter Argonatmosphäre für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die zunächst hellgelb gefärbten Reaktionsgemische zeigen nach ca. 30 Minuten einen Farbwechsel zu tiefviolett bis schwarz. Nach beendeter Reaktion werden die synthetisierten Komplexe durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Laufmittel: Dichlormethan) gereinigt. Man erhält braun bis braunschwarz gefärbte Feststoffe.



a) 2.5 Äquivalente  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ , Toluol, Argon, 110 °C, 24h

**Schema 42:** Darstellung der dinuklearen  $\text{Re}(\text{I})$ -Komplexe  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\mu\text{-L}^n)]$

$[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\mu\text{-L}^n)]$	DPQ Ligand	Ausbeute	Farbe
<b>129</b>	DBRDPQ ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Br}$ )	63	dunkelbraun
<b>130</b>	NDPQ ( $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{NO}_2$ )	81	schwarzbraun
<b>131</b>	DNDPQ ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{NO}_2$ )	79	schwarzbraun
<b>132</b>	ADPQ ( $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{NH}_2$ )	85	schwarzbraun
<b>133</b>	DADPQ ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{NH}_2$ )	73	schwarzbraun

**Tabelle 9:** Ergebnisse der Synthese der  $\text{Re}(\text{I})$ -DPQ-Komplexe **129-133**.

Die Synthese der Komplexe  $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}(\mu\text{-L}^n)](\text{PF}_6)_2$  ( $\text{L}^n = \text{ADPQ}, \text{DADPQ}$ ) gelingt auch durch Reduktion der Nitrogruppe in den Komplexen **125** und **126**. Diese Syntheseroute ist auf Grund der in Kapitel **3.3.1.2** diskutierten Problematik nicht für die Synthese der entsprechenden Komplexe  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\mu\text{-L}^n)]$  in Betracht gezogen worden.

Die dinuklearen Rhenium-Komplexe zeigen wie die entsprechenden Komplexe der DPPZ-Liganden in den ESI-Massenspektren weder die entsprechenden Moleküllen-Peaks noch Signale für das Metallfragment  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ . Es können nur die entsprechenden Moleküllen-Peaks für die Liganden beobachtet werden. Anhand der Massenspektren kann die Bildung der Rhenium-Komplexe nicht nachgewiesen werden.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren kann jedoch die Bildung der dinuklearen Komplexe nachgewiesen werden. Für die dinuklearen Komplexe werden vier Signale für die Pyridylsubstituenten erwartet. Im Fall der Synthese mononuklearer  $\text{Re(I)}$ -DPQ-Komplexe sollten auf Grund der magnetischen Inäquivalenz der Protonen im koordinierten und nicht koordinierten Pyridylring acht Signale beobachtet werden können. Tatsächlich sind in den Spektren nur vier Signale zu detektieren, die auf Grund der Komplexbildung zu tieferem Feld verschoben sind. RILLEMA et al.<sup>[178]</sup> haben für die Protonen  $\text{H}^{\text{S}}$  im dinuklearen Komplex  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\text{dpp})]$  ( $\text{dpp} = 2,3\text{-Bis}(2\text{-pyridyl})\text{pyrazin}$ ) eine Aufspaltung in zwei Signale beobachtet. Diesen Effekt führten sie darauf zurück, dass diese Protonen auf Grund sterischer Beanspruchung sich in nicht äquivalenten magnetischen Umgebungen befinden. Ähnlich wie bei den unkomplexierten Liganden befindet sich einer der Pyridylsubstituenten in der Molekülebene, während der andere aus der Ebene herausgedreht ist. Das Signal bei tieferem Feld ordneten sie dem Proton zu, welches außerhalb der Molekülebene liegt. Dem entsprechend resoniert das Proton in der Molekülebene bei höherem Feld. Durch Entkopplungsexperimente konnten sie zeigen, dass die Protonen einen schnellen Positionswechsel zwischen innerhalb und außerhalb der Molekülebene liegend durchlaufen, der jedoch langsamer ist als die NMR-Zeitskala (300 MHz) ist. Die NMR-Spektren der synthetisierten Komplexe sind bei 500 MHz aufgenommen worden. Ein solcher Effekt konnte nicht beobachtet werden. Das lässt sich damit erklären, dass der Austauschprozess nicht mehr langsamer verläuft als die NMR-Zeitskala.

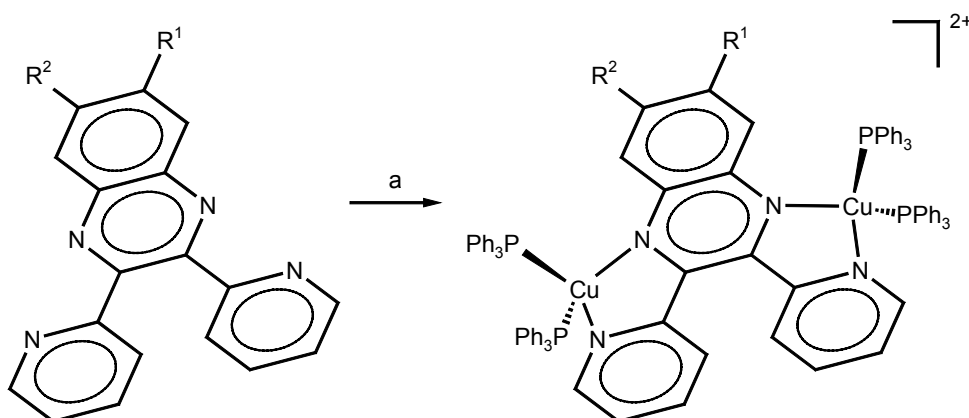
Des Weiteren sind die Komplexe auch IR-spektroskopisch untersucht worden. Ein Vergleich der Wellenzahlen für die Schwingungen der CO-Liganden in den Komplexen mit denen des *fac.*- $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{phen})]$  ( $\text{phen} = 1,10\text{-Phenanthrolin}$ )<sup>[179]</sup> zeigt, dass diese ebenfalls eine faciale Geometrie aufweisen. In der Regel zeigen die dinuklearen Komplexe wie die mononuklearen Komplexe drei Banden für die CO-Liganden. Im Fall der Komplexe  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\text{dbrdpq})]$  und  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\text{dbrdpq})]$  vereinfacht sich das IR-Spektrum. Anstelle von drei Banden werden auf Grund einer Peakverbreiterung der Banden bei geringeren Wellenzahlen nur zwei beobachtet. RILLEMA et al. führen dies auf die mögliche Bildung von Isomeren zurück. Eine Probe der dinuklearen Komplexe enthält am ehesten eine statistische Verteilung von Molekülen mit Cl-Liganden in zwei Orientierungen.<sup>[180]</sup> Es ist die Bildung von Isomeren möglich, in denen die Cl-Liganden jeweils ober- oder unterhalb der Ebene des Brückenliganden oder aber sowohl ober- als auch unterhalb dieser Ebene liegen.

$[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\mu\text{-L}^n)]$	DPQ Ligand	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>129</b>	DBrDPQ	2022, 1907
<b>130</b>	NDPQ	2032, 1926, 1895
<b>131</b>	DNDPQ	2022, 1940, 1912
<b>132</b>	ADPQ	2021, 1926, 1901
<b>133</b>	DADPQ	2022, 1903

Tabelle 10: Schwingungen der CO-Liganden.

### 3.3.2.3 Synthese der zweikernigen Kupfer(I)-Komplexe $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu\text{-L}^n)](\text{BF}_4)_2$

Erste Arbeiten auf dem Gebiet der Synthese dinuklearer Cu(I)-Komplexe vom DPQ-Typ stammen aus der Arbeitsgruppe von YAM et al.<sup>[181]</sup> Neuere Arbeiten mit substituierten DPQ-Liganden sind von GORDON et al. durchgeführt worden.<sup>[182]</sup> Beide Arbeitsgruppen haben die Synthese dieser Komplexe durch Umsetzung eines Äquivalentes des DPQ-Liganden mit zwei Äquivalenten  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$  **118** in Dichlormethan realisiert. In dieser Arbeit werden die dinuklearen Cu(I)-Komplexe  $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu\text{-L}^n)](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{L}^n = \text{DBrDPQ}, \text{NDPQ}, \text{DNDPQ}, \text{ADPQ}, \text{DADPQ}$ ) in analoger Weise dargestellt. Der Ligand und der Precursor-Komplex **118** werden in entgastem Dichlormethan gelöst und unter Argonatmosphäre 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Bildung lässt sich an der sofortigen tiefen Rot- bzw. Violettfärbung der Reaktionslösung erkennen. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält orange- bzw. tiefviolettfarbene Feststoffe. Versuche, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Diethylether-Diffusion in eine konzentrierte Dichlormethan-Lösung der Komplexe zu erhalten, führten nicht zum Erfolg.



a) 2 Äquivalente  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Argon, 30 min

**Schema 43:** Darstellung der dinuklearen Cu(I)-Komplexe  $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu\text{-L}^n)](\text{BF}_4)_2$ .

### 3. Diskussion der Ergebnisse

$[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu\text{-L}^n)]^{2+}$	DPQ Ligand	Ausbeute [%]	Farbe
<b>134</b>	D <sub>Br</sub> DPQ (R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = CH <sub>2</sub> Br)	79	Flieger
<b>135</b>	NDPQ (R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = NO <sub>2</sub> )	85	Orange
<b>136</b>	DNDPQ (R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = NO <sub>2</sub> )	83	Orange
<b>137</b>	ADPQ (R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = NH <sub>2</sub> )	71	violett-schwarz
<b>138</b>	DADPQ (R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = NH <sub>2</sub> )	85	violett-schwarz

**Tabelle 11:** Ergebnisse der Synthese der Cu(I)-DPQ-Komplexe **134-138**.

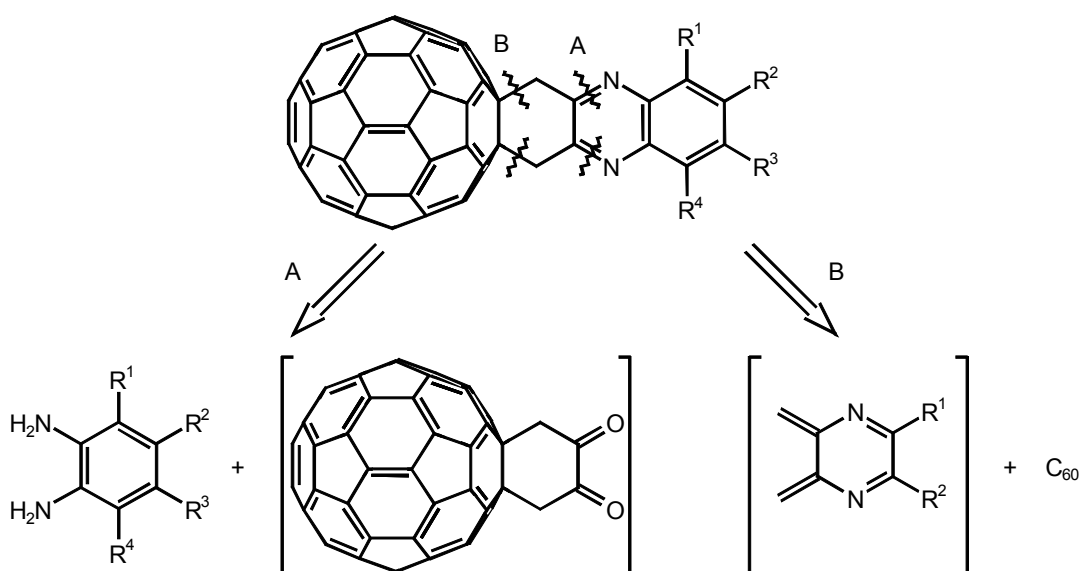
Durch Reduktion der Nitrogruppen in den Cu(I)-Komplexen **131** und **132** können ebenfalls die aminofunktionalisierten Komplexe erhalten werden. Die Reduktion wird wiederum nach der bewährten Methode der palladium-katalysierten Hydrierung in einer Parr-Apparatur durchgeführt. Auf diese Weise können die Komplexe  $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}(\text{adpq})](\text{BF}_4)_2$  **133** sowie  $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}(\text{dadpq})](\text{BF}_4)_2$  **134** in Ausbeuten von 86% respektive 93% erhalten werden.

In Analogie zu den Cu(I)-DPPZ-Komplexen sind in den ESI-Massenspektren der dinuklearen Cu(I)-DPQ-Komplexe Signale für die Molekülonen  $[\text{M}-2\text{BF}_4]^{2+}$  zu erkennen. Des Weiteren unterliegen die dinuklearen Komplexe vom DPQ-Typ demselben Fragmentierungsprozess, so dass bei  $m/z = 587$  das Signal für das Fragmention  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$  detektiert wird und die entsprechenden Molekülonen-Peaks der DPQ-Liganden in den Spektren zu erkennen sind.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexe zeigt, dass die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von den Signalen für die Protonen der Triphenylphosphin-Liganden dominiert werden. Darüber hinaus wird die Interpretation der NMR-Spektren für einige Komplexe dadurch erschwert, dass die Protonen der Pyridyl-Substituenten im gleichen Bereich resonieren wie die Protonen der Triphenylphosphin-Liganden und somit einige Signale der DPQ-Liganden durch die Protonen-Signale der Triphenylphosphin-Liganden überlagert werden. Eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den einzelnen Protonen der DPQ-Liganden ist daher nicht möglich.

### 3.4 Darstellung der freien und komplexierten fullerenbasierten Donor-Brücke-Akzeptor-Dyaden

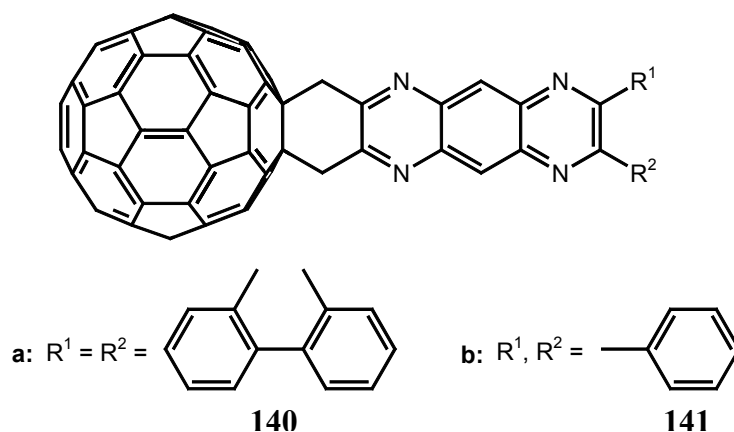
Zur Synthese pyrazinofunktionalisierter Fullerenderivate, die aus dem Fulleren einerseits und polycyclischen *N*-Heteroaromaten andererseits aufgebaut sind und in denen die Verknüpfung der beiden Chromophoren über Methylenbrücken erfolgt, bieten sich prinzipiell zwei alternative Methoden an. Eine zentrale Rolle spielt dabei die Funktionalisierung der Fullerene durch Diels-Alder-Reaktionen. Die erste Synthesestrategie (TORRES-Variante, Weg A in Abb. 37) beruht auf der Kondensation der intermediär gebildeten Fullerocyclohexan-1,2-dione **3a-b** mit aromatischen Aminen. Alternativ gelingt die Synthese solcher Fullerenderivate auch durch Diels-Alder-Reaktion des Fulleren C<sub>60</sub> mit geeigneten *o*-Chinodimethanen, die aus verschiedenen Vorstufen *in situ* generiert werden können (MARTIN-Variante, Weg B in Abb. 37).



**Abb. 37:** Retrosynthese-Schritte für die Synthese pyrazinofunktionalisierter Fullerenderivate.

Nach der ersten Variante konnten beispielsweise Fulleren-Pyrazin-Dyaden hergestellt werden, in denen es zu einem intramolekularen Energietransfer vom angeregten Singulett-Zustand der Pyrazineinheit zum Grundzustand des Fulleren unter Bildung des triplett-angeregten Zustandes des Fulleren kommt.<sup>[183]</sup> Auf diese Weise gelang TORRES auch die Synthese der Kohlenstoffanaloge **140** und **141** der in Abbildung 21 gezeigten Dyaden **46** und **49**.<sup>[184]</sup>

### 3. Diskussion der Ergebnisse



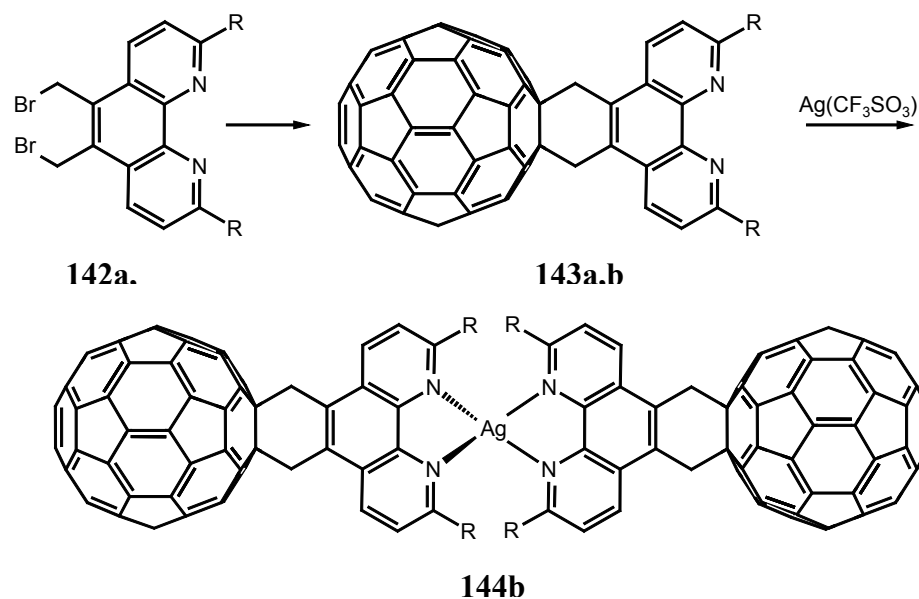
**Abb. 38:** Kondensationsprodukte des Fullerocyclohexandions **3a** mit a) 11,12-Diamino-dibenzo[2,3-*a*:2',3'-*c*]phenazin und b) 6,7-Diamino-2,3-diphenylchinoxalin

Die Synthese von cyclohexylfunktionalisierten Fullerenaddukten, die über eine „Phenanthrolin-Komponente“ als  $\alpha$ -Diimin-Einheit verfügen und somit als Liganden in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden können, konnte bisher jedoch nur durch [4+2]-Cycloaddition von entsprechenden *o*-Chinodimethanen mit  $C_{60}$  realisiert werden. So konnten ECHEGOYEN et al.<sup>[185]</sup> Phenanthrolin- $C_{60}$ -Addukte **143** synthetisieren, die interessante Eigenschaften besitzen (s. Schema 44). So kann Verbindung **143a** zur Bildung von selbstassozierten Einzelschichten (sog. SAMs<sup>‡</sup>) auf einer Goldoberfläche eingesetzt werden.<sup>[186]</sup> Komplexierung des Fullerenderivates **143b** mit Silber(I)-Ionen liefert ein hantelförmiges Dimer **144b**.<sup>[186b]</sup>

Des weiteren berichten RUBIN et al.<sup>[187]</sup> über Fullerenderivate, in denen das Fullerene über eine rigide Polynorbornan-Bicyclo[2.2.0]hexan-Kohlenwasserstoff-Brücke mit dem Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin verknüpft ist. Auf Grund ihrer Instabilität in Lösung stellen diese keine geeigneten Vorläufer für metall-komplexierte Fullerendyaden dar. Mögliche Ursache für die Instabilität dieser Verbindungen könnte die effiziente Bildung von Singulett-Sauerstoff durch die Fullerene sein, die zu einer Oxidation der Dipyridophenazin-Einheit unter der Bildung von Endoperoxiden oder N-Oxiden führt.

<sup>‡</sup> SAM = self-assembled monolayer





**Schema 44:** Darstellung fullerensubstituierter Phenanthrolin-Liganden **143** (a: R = H, b: R = Phenyl) und des Silberkomplexes **144b**.

Sowohl die Synthese polyazaaromatischer Fullerendyaden als auch die Synthese fullerenebasierter D-B-A-Systeme, in denen Fullerenliganden koordinativ an Metallzentren gebunden sind, soll durch Umsetzung der entsprechend funktionalisierten (metallgebundenen) Precursor mit dem Fulleren  $\text{C}_{60}$  bzw. mit den Fullenderivaten **3a** und **3b** erfolgen.

### 3.4.1 Darstellung der Fullerendyaden durch Kondensation von Aminen mit den Fullerocyclohexan-1,2-dionen **3a** und **3b**

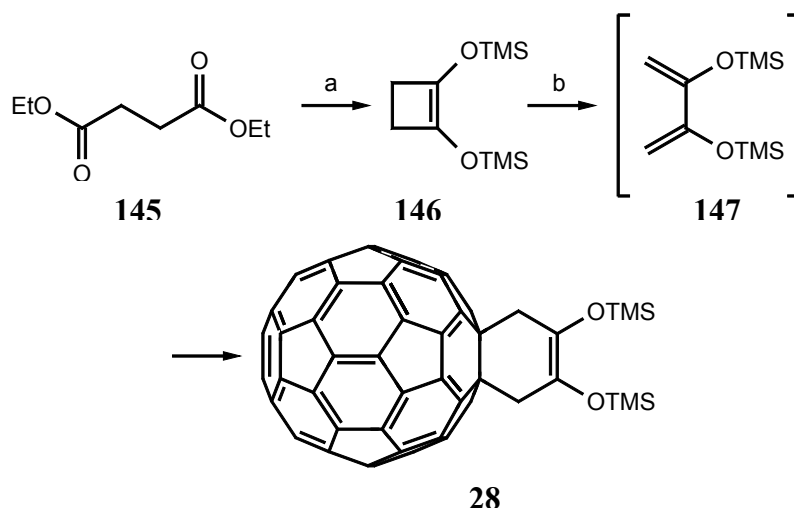
In den folgenden Kapiteln wird die Synthese der freien und der metall-komplexierten  $\text{C}_{60}$ -Donor-Dyaden über die Kondensationsreaktion der *in situ* gebildeten Fullerocyclohexan-1,2-dione **3a** und **3b** mit aminofunktionalisierten *N*-Heteroaromaten und den entsprechenden Übergangmetallkomplexen dieser *N*-Heteroaromaten beschrieben.

#### 3.4.1.1 Darstellung der 5,6-Fullereno- $\text{C}_{60}$ - $I_h$ -[1,9-d]-1',2'-cyclohexandione **3a** und **3b** durch [4+2]-Cycloaddition

Den zentralen Baustein zur Synthese von Fullerendyaden nach der ersten Synthesestrategie stellt das Fullerocyclohexan-1,2-dion **3a** dar.<sup>[17]</sup> Das Diketon ist in einer zweistufigen Synthese ausgehend von  $\text{C}_{60}$  und 1,2-Bis(trimethylsiloxy)cyclobuten **146** zugänglich, welches aus dem Bernsteinsäurediethylester **145** durch Acyloin-Kondensation unter simultaner Umsetzung mit Chlortrimethylsilan hergestellt wird.<sup>[188]</sup> Der erste Schritt hierbei ist die Diels-Alder-Reaktion des Fulleren mit dem 2,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-butadien **147**, welches

### 3. Diskussion der Ergebnisse

durch elektrocyclische Ringöffnung aus dem Cyclobuten-Derivat **146** erhalten wird. Der Verlauf der Reaktion wird mittels analytischer RP-18-HPLC (LM: Toluol/Acetonitril 1.1:1, UV-Detektor:  $\lambda = 310$  nm) kontrolliert. Zur Vermeidung eines größeren Anteils an Bisaddukten wird die Reaktion nach ca. 1h bei einem Umsatz von  $\sim 50\%$  bezogen auf das Fulleren beendet. Die Bildung solcher Bisaddukte lässt sich nicht vollständig vermeiden, wie weitere Signale bei kürzeren Retentionszeiten als die für das gewünschte Monoaddukt **28** zeigen. Nach beendeter Reaktion muss das Lösungsmittel abdestilliert werden, da die anschließende Oxidation zum Diketon bei  $-78$  °C stattfindet und das *o*-Dichlorbenzol bei dieser Temperatur fest ist. Zur Vermeidung von Retro-Diels-Alder-Reaktionen sollte die Temperatur  $40$  °C nicht übersteigen. Das so erhaltene 1,2-Dihydro-62,63-bis(trimethylsilyloxy)buteno[60]fulleren wird direkt zur Synthese des Diketons eingesetzt.



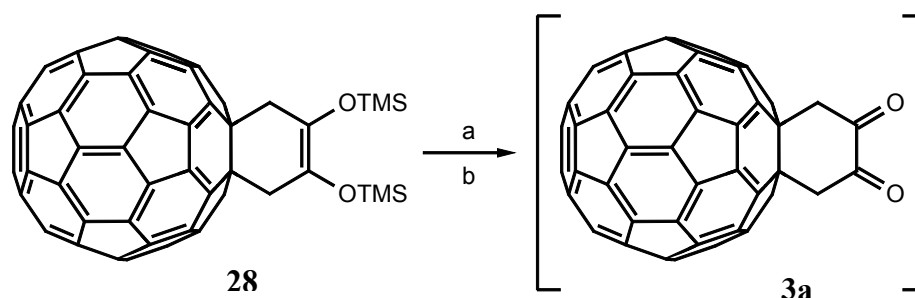
a) Natriumsand, Diethlyether, Chlortrimethylsilan, Schutzgas,  $35$  °C,  $12$  h, b)  $C_{60}$ , *o*-Dichlorbenzol, Schutzgas,  $180$  °C,  $1$ h.

**Schema 45:** [4+2]-Cycloaddition des 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadiens **146** an das  $C_{60}$ .

Alternativ kann diese Reaktion auch als mikrowellenunterstützte Synthese durchgeführt werden. Im allgemeinen zeichnen sich solche Synthesen gegenüber Reaktionen mit „konventioneller“ Energieübertragung dadurch aus, dass bei einer verkürzten Reaktionszeit meist höhere Ausbeuten und bessere Selektivitäten erreicht werden können.<sup>[189]</sup> Die Reaktion wurde in einer haushaltsüblichen Mikrowelle durchgeführt. Durch Bestrahlung einer entsprechenden Lösung in einem verschlossenen Quartz-Röhrchen kann die Reaktionszeit auf wenige Minuten reduziert werden. Auf Grund der systembedingten Inhomogenität des Mikrowellenfeldes beobachtet man unterschiedliche Reaktionszeiten, die zu einer definierten Ausbeute führen. Darüber hinaus können in einer haushaltsüblichen Mikrowelle die genauen Reaktionsbedingungen (Druck und Temperatur) nicht exakt bestimmt werden, so dass ein

Vergleich mit der konventionellen Reaktionsführung nicht möglich ist. Insbesondere können auch keine Aussagen darüber getroffen werden, ob es sich bei dem beobachteten Effekt nur um einen thermischen Effekt oder um einen speziellen Mikrowelleneffekt handelt.

STRATING et al. berichten über die Oxidation von Endiol-bis(trimethylsilyl)ethern mit elementarem Brom zu den entsprechenden  $\alpha$ -Diketonen.<sup>[190]</sup> In einer analogen Umsetzung des Diels-Alder-Adduktes **28** in Schwefelkohlenstoff bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  kann das Fullercyclohexan-1,2-dion **3a** hergestellt werden. Die erfolgreiche Umsetzung des Diels-Alder-Adduktes zum Diketon kann mittels analytischer RP-18-HPLC anhand des Verschwindens des Peaks für das Monoaddukt **28** verfolgt werden. Das Diketon selbst kann bei der HPLC nicht detektiert werden. Das Auftreten neuer Peaks im Chromatogramm mit Retentionszeiten, die der des Monoadduktes näherungsweise entsprechen, weisen auf die Bildung von Nebenprodukten hin. Diese können im weiteren Verlauf der Synthese einen störenden Einfluss auf die Bildung der Fulleren-Pyrazin-Dyaden nehmen, so dass die Synthese des Diketons mit äußerster Sorgfalt durchgeführt werden sollte.



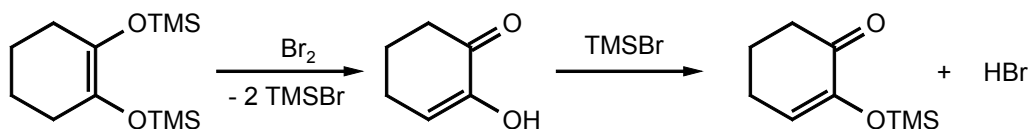
a)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{CS}_2$ , Schutzgas,  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 30 min, b) Pyridin\*HF, *o*-Dichlorbenzol,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1h.

**Schema 46:** Darstellung des Fullercyclohexan-1,2-dions **3a**.

Die Problematik in dieser Umsetzung liegt in der Tatsache, dass das freigesetzte Trimethylsilylbromid bereitwillig mit der neu entstandenen Enolfunktion zum Silylenolether (vgl. Schema 47) reagiert und somit eine weitere Doppelbindung generiert wird, an die wiederum Brom addiert werden kann. Daraus resultieren verschiedene Bromierungsprodukte des  $\alpha$ -Diketons als Nebenprodukte. Darüber hinaus kann auch der freigewordene Bromwasserstoff Nebenreaktionen verursachen. Daher muss vor jeder Oxidation die äquivalente Menge an Brom abgeschätzt sowie eine lokale erhöhte Bromkonzentration im Reaktionsansatz vermieden werden, um eine Bromierung der enolisierbaren Carbonylfunktionen im Diketon **3a** zu vermeiden. Insbesondere ist es deshalb wichtig, nach beendeter Reaktion durch Vakuumdestillation für eine vollständige Entfernung nicht umgesetzten Broms zu sorgen. Die Gesamtmenge an Brom lässt sich mittels analytischer HPLC unter der

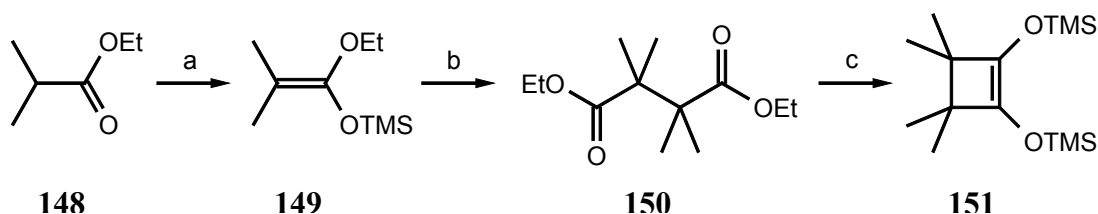
### 3. Diskussion der Ergebnisse

Voraussetzung bestimmen, dass die Absorptionskoeffizienten für das C<sub>60</sub> und das Monoaddukt bei der entsprechenden Wellenlänge identisch sind. Des Weiteren erweist sich das Diketon **3a** als relativ instabil, so dass es bisher nicht isoliert werden konnte. Die Instabilität macht es auch erforderlich, dieses sofort in weiteren Reaktionsschritten zum gewünschten Produkt umzusetzen.



**Schema 47:** Mögliche Nebenreaktion bei der Darstellung enolisierbarer  $\alpha$ -Diketone aus Endiol-bis(trimethylsilyl)ethern und Brom.

Eine mögliche Lösung der diskutierten Probleme besteht darin, durch Diels-Alder-Reaktion des C<sub>60</sub> mit dem 3,3',4,4'-Tetramethyl-1,2-bis(trimethylsilyloxy)-1-cyclobuten **151** und anschließender Oxidation des Diels-Alder-Adduktes **153** das entsprechende tetramethylsubstituierte, nicht enolisierbare Fullerocyclohexan-1,2-dion **3b** darzustellen. Verbindung **151** kann in einer dreistufigen Synthese ausgehend vom Ethylisobutyrat **148** in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Zunächst wird das Trimethylsilylketal **149** aus dem Ester generiert,<sup>[191]</sup> welches in einer weiteren Reaktion zum Diethyltetramethylsuccinat **150** umgesetzt wird.<sup>[192]</sup> Die Synthese des tetramethylsubstituierten Cyclobutens **151** erfolgt analog zur Synthese des unsubstituierten 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)-1-cyclobutens.

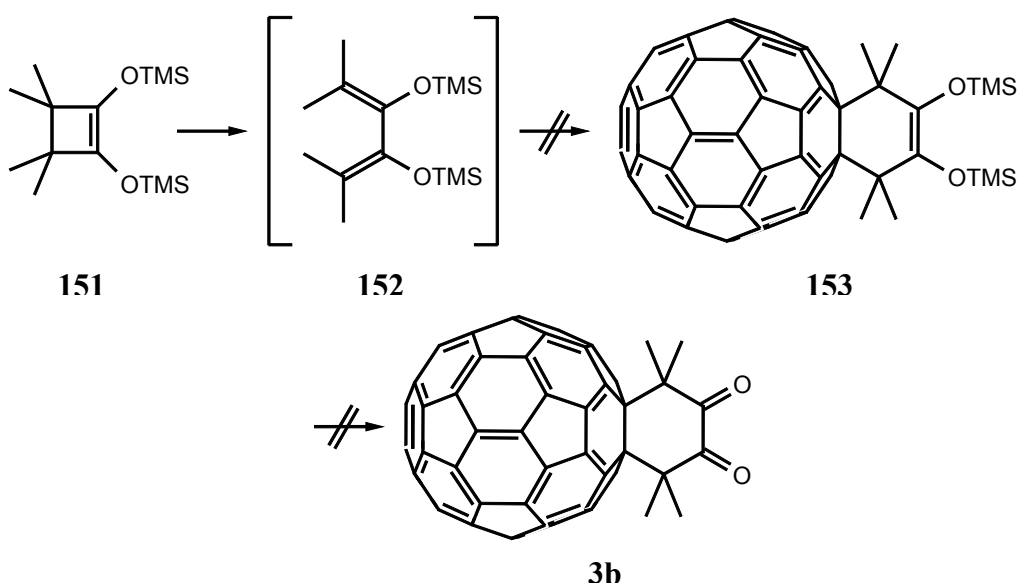


a) Triethylamin, *n*-Butyllithium (15% in *n*-Hexan), Chlortrimethylsilan, THF, 0 °C; 1h, b) TiCl<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Schutzgas, RT, 2h. c) Natriumsand, Diethylether, Chlortrimethylsilan, Schutzgas, 35 °C, 12 h.

**Schema 48:** Synthese des tetramethylsubstituierten 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)-1-cyclobutens **151**.

Unter den Standardbedingungen für die Diels-Alder-Reaktion des C<sub>60</sub> mit dem Cyclobuten-Derivat **151** kann das tetramethylsubstituierte Diels-Alder-Addukt **153** nicht dargestellt werden. Zwar kann im HPLC-Chromatogramm ein neuer Produkt-Peak detektiert werden, der jedoch nicht von dem gewünschten Produkt stammt. Durch das MALDI-TOF-Spektrum der Reaktionslösung lässt sich dieses Produkt als das Additionsprodukt von Sauerstoff an das C<sub>60</sub> identifizieren.

Durch Variation der Reaktionszeit, der Temperatur sowie des Molverhältnisses der Reaktanden kann eine Darstellung des gewünschten Fullerenadduktes ebenfalls nicht realisiert werden. Versuche, durch eine geänderte Reaktionsführung die Synthese der Verbindung **153** zum Erfolg zu bringen, führten nicht zum Ziel. Die Synthese dieser Verbindung konnte ebenso wenig in einem zweistufigen Prozess realisiert werden, in dem zunächst im ersten Schritt unter Rückflussbedingungen die electrocyclische Ringöffnung von **151** zum 2,5-Dimethyl-3,4-bis(trimethylsiloxy)-2,4-hexadien **152** und anschließend die [4+2]-Cycloaddition mit dem Fulleren bei niedrigeren Temperaturen erfolgen soll. Auch die mikrowellenunterstützte Synthese, die oftmals bei Cycloadditionen, in denen empfindliche Reaktanden oder solche mit einer geringen Reaktivität eingesetzt werden, ein probates Mittel darstellt, um die Reaktionen dennoch erfolgreich durchführen zu können, verlief nicht mit dem gewünschten Ergebnis.



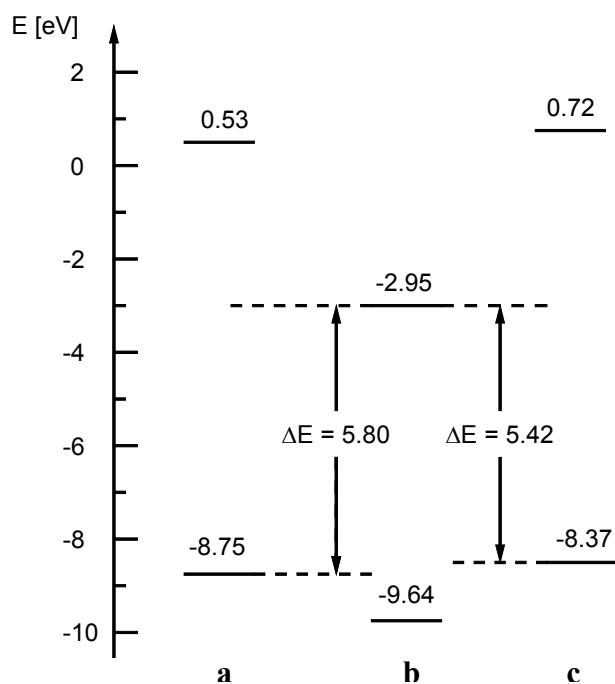
**Schema 49:** Versuch der Synthese des tetramethylsubstituierten Fullerencyclohexan-1,2-dions **3b**.

Die Ursachen hierfür können zum einem darin gesehen werden, dass das gebildete Fullerenaddukt thermodynamisch instabil ist und unter den drastischen Reaktionsbedingungen bzw. bei Raumtemperatur in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion zu den Edukten zurückreagiert. Zum anderen könnten auch sterische Faktoren eine wesentliche Rolle spielen. In der Literatur findet man keine Fullerenaddukte, in denen sämtliche Wasserstoffatome an den beiden Kohlenstoffatomen, die direkt an den Fullerenkern gebunden sind, durch andere Reste ersetzt worden sind. Dagegen existieren einige Beispiele, in denen an einem dieser Kohlenstoffatome beide Wasserstoffatome durch Substituenten ersetzt worden sind. Selbst für diese Verbindungen existieren Beispiele, in denen das zuvor gebildete [4+2]-Cycloaddukt

### 3. Diskussion der Ergebnisse

unter Spaltung des Cyclohexylrings zum 1,2-Dihydro[60]fulleren-Derivat weiterreagiert. So berichten TOMIOKA et al. über die photochemische [4+2]-Cycloaddition des *o*-Methylbenzophenons **30** an C<sub>60</sub>, dessen primäres Cycloaddukt **32** unter Spaltung C(60)-C(61)-Bindung zum 1,2-Dihydro[60]fulleren **33** weiterreagiert (s. Kapitel 2.3.3, Schema 14).<sup>[90]</sup>

Quantenmechanische Rechnungen könnten einen Beitrag für die Erklärung des oben diskutierten Fehlschlagens der Reaktion liefern. Zunächst soll geklärt werden, ob die Reaktion vom energetischen Aspekt her überhaupt ablaufen kann. Dazu sollen die energetischen Lagen der Grenzorbitale betrachtet werden. Diels-Alder-Reaktionen am Fulleren verlaufen unter normalem Elektronenbedarf ab. Die entscheidenden Orbitale bei solchen Diels-Alder-Reaktionen sind das HOMO des Diens und das LUMO des Dienophils. Die Orbitallagen wurden anhand von semiempirischen Berechnungen (PM3-Niveau) ermittelt.

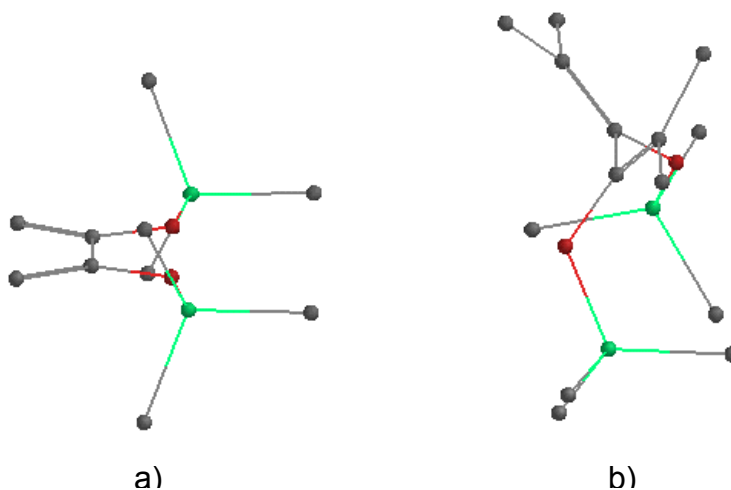


**Abb. 39:** Energieschema für die HOMO- und LUMO-Orbitale des a) 2,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-butadien **147**, b) C<sub>60</sub>, c) 1,1',4,4'-Tetramethyl-2,3-bis(trimethylsiloxy)-1,3-butadien **152** ( $\Delta E = E_{\text{HOMO, Dien}} - E_{\text{LUMO, Dienophil}}$ ).

Ein Vergleich der entsprechenden HOMO-Lagen der Diene zeigt, dass das HOMO des tetramethyl-substituierten Butadienderivates **152** ( $E_{\text{HOMO}} = -8.37$  eV) energetisch höher liegt als das des unsubstituierten ( $E_{\text{HOMO}} = -8.75$  eV). Somit verringert sich der  $\text{HOMO}_{\text{Dien}}\text{-LUMO}_{\text{Dienophil}}$ -Abstand für den Fall des Diens **152**. Nach dem Grenzorbitalmodell ist die Wechselwirkung zwischen zwei Orbitalen ihrem Energieabstand umgekehrt proportional, d.h. je ähnlicher die Energien sind, desto größer ist die Wechselwirkung.

Somit sollte das Dien **152** in Diels-Alder-Reaktionen reaktiver sein als das Dien **147** und die Bildung des gewünschten Diels-Alder-Produktes sollte zu beobachten sein.

Sterische Aspekte sind daher vermutlich die ausschlaggebenden Gründe dafür, dass die Reaktion nicht stattgefunden hat. Im Idealfall sollte das Dien eine planare Anordnung aufweisen, um eine möglichst optimale Überlappung der am Übergangszustand beteiligten Grenzorbitale gewährleisten zu können. Eine Berechnung der geometrischen Struktur auf PM3-Niveau für die Diene zeigt, dass im Fall des 2,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-butadiens **147** das Dien planar ist (Abbildung. 40a), dagegen die Doppelbindungen im 1,1',4,4'-Tetramethyl-2,3-bis-(trimethylsiloxy)-1,3-butadien **152** in einem Winkel von  $-77.3^\circ$  zueinander stehen (Abbildung 40b). Auf Grund dieser deutlichen Abweichung des Dien-Systems **152** von der Planarität sollte für das tetramethylsubstituierte Dien eine Überlappung des HOMO-Orbital des Diens mit dem LUMO-Orbital des C<sub>60</sub> im Übergangszustand weniger effektiv sein als im Fall des 1,3-Butadienderivates **147**.

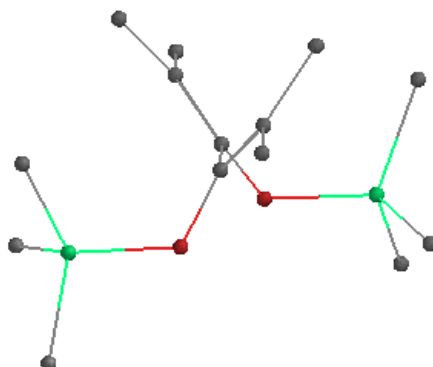


**Abb. 40:** Berechnete Struktur des *s-cis*-Isomeren a) des 2,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-butadiens **147** und b) des 1,1',4,4'-Tetramethyl-2,3-bis(trimethylsiloxy)-1,3-butadiens **152**. (Wasserstoffe sind für eine bessere Übersicht weggelassen worden).

Des weiteren besteht die Möglichkeit, dass das Dien **152** nach der elektrocyclischen Ringöffnung nicht in der *s-cis*- sondern in der *s-trans*-Form vorliegt, so dass eine Reaktion nicht stattfinden kann. Dies setzt voraus, dass die Energiebarriere für die Umwandlung des zunächst gebildeten *s-cis*-Isomeren in das thermodynamisch stabilere *s-trans*-Isomer unter den Reaktionsbedingungen überwunden werden kann und diese schneller abläuft als die Diels-Alder-Reaktion des *s-cis*-Isomeren mit dem C<sub>60</sub>.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Eine weitere Voraussetzung besteht darin, dass der Umwandlungsprozess in das *s-trans*-Isomer irreversibel sein müsste. Bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C kann davon ausgegangen werden, dass sich das *s-trans*-Isomer bilden kann.



**Abb. 41:** Berechnete Struktur des *s-trans*-Isomeren des tetramethylsubstituierten 1,3-Butadien-Derivates **152** (Wasserstoffatome sind für eine bessere Übersicht weggelassen worden).

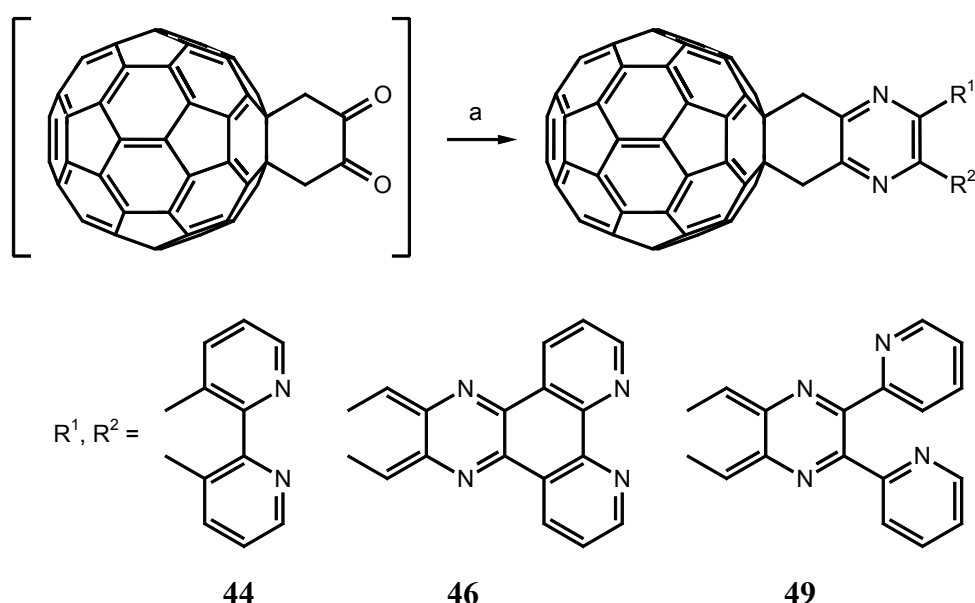
FUKUZUMI et al. konnten erfolgreich Cycloaddukte des Fullerenes mit Derivaten des Danishefsky-Diens durch Bestrahlung bei 360 nm synthetisieren.<sup>[79e]</sup> Die Reaktion verläuft dabei über das triplett-angeregte  $^3C_{60}^*$ . Daher wurde ebenfalls versucht, auf diesem Weg das  $C_{60}$ -Addukt **153** unter photochemischen Bedingungen zu synthetisieren. Allerdings muss unter den gegebenen Photolyse-Bedingungen sowohl die Generierung des Diens **152** durch Cycloreversion als auch die [4+2]-Cycloaddition des Diens an das Fullerene stattfinden können. In den Photolysen ist Licht der Wellenlänge  $\lambda = 350$  nm verwendet worden. Ein Produkt-Peak für das gewünschte Monoaddukt ist im HPLC-Chromatogramm nicht detektiert worden. Typischerweise werden die photochemischen Cycloreversionen der Cyclobutene bei 190 nm durchgeführt, so dass unter den vorliegenden Bedingungen eine Ringöffnung des Cyclobutens durch das triplett-angeregte Fullerene in das Dien wahrscheinlich nicht stattgefunden hat.

#### 3.4.1.2 Darstellung der Fullerendyaden durch Kondensation des Fullercyclohexan-1,2-dion **3a** mit Diaminen

Das frisch hergestellte Diketon **3a** wird direkt in den Kondensationsreaktionen eingesetzt, da es sich als instabil erweist und sich bereits nach wenigen Stunden zersetzt, so dass eine Verminderung in der Ausbeute zu beobachten ist. Als Grund für die Instabilität dieser Verbindung wird die Enolisierbarkeit der beiden Ketofunktionen angenommen. Zur Kondensation mit den Diaminen Phendiamin **56**, DADPPZ **69** und DADPQ **99** wird zu der erhaltenen Lösung des Diketons **3a** in *o*-Dichlorbenzol eine Lösung von zwei Äquivalenten



des entsprechenden Diamins in Essigsäure hinzugegeben und der Ansatz anschließend über Nacht bei 80 °C unter Argonatmosphäre erhitzt. Der Verlauf der Kondensation wird durch analytische RP-HPLC verfolgt. Neue Signale im Bereich der Retentionszeiten zwischen  $t_R \sim 6-9$  min zeigen die Bildung der gewünschten Kondensationsprodukte an. Das Vorliegen weiterer Signale mit kürzeren Retentionszeiten zeigt die Bildung von regioisomeren Bisaddukten bei der Synthese des 1,2-Dihydro-62,63-bis(trimethylsiloxy)buteno[60]fullerens **28** an, die teilweise zum Diketon oxidiert worden sein können und somit auch Kondensationsreaktionen mit den Aminen eingehen können.



a) Diamin **56**, **69**, oder **99** in Essigsäure, o-Dichlorbenzol, Schutzgas, 80 °C, 14 h.

**Schema 50:** Synthese der Fulleren-Dyaden **44**, **46** und **49** durch Kondensation der Diamine Phendiamin, DADPPZ und DADPQ mit dem Fullerocyclohexan-1,2-dion **3a**.

Produkt	Ausbeute in mg <sup>[a]</sup>	MALDI-TOF-MS (Matrix: DHB)
<b>44</b>	7 (9) <sup>[b]</sup>	$m/z = 1001.9 ([M + Na]^+)$ , 978.9 ( $M^+$ ), 720.6 ( $C_{60}$ )
<b>46</b>	21 (24) <sup>[b]</sup>	$m/z = 1104.4 ([M + Na]^+)$ , 1081.2 ( $M^+$ ), 720.6 ( $C_{60}$ )
<b>49</b>	16 (19) <sup>[b]</sup>	$m/z = 1106.2 ([M + Na]^+)$ , 1083.3 ( $M^+$ ), 720.6 ( $C_{60}$ )

<sup>[a]</sup> Angaben in Klammern: Ausbeute in % bezogen auf eingesetztes  $C_{60}$ .

<sup>[b]</sup> Produkt enthält Verunreinigungen.

**Tabelle 12:** Ergebnisse der Synthese der Fullerendyaden **44**, **46** und **49**.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Die Fulleren-Pyrazin-Dyaden **44**, **46** und **49** können mittels Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt werden. Durch Elution mit Hexan/Toluol 4:1 wird zunächst nicht umgesetztes Fulleren abgetrennt. Danach werden mit reinem Toluol die Monoaddukte von der Säule eluiert. Auf eine Isolierung der Bisaddukte ist verzichtet worden. Die HPLC-Chromatogramme der so gewonnenen Fullerenverbindungen zeigen alle noch Verunreinigungen von ~10% an, die nicht durch weitere Reinigungsschritte abgetrennt werden konnten und deren Identität bisher noch nicht geklärt ist.

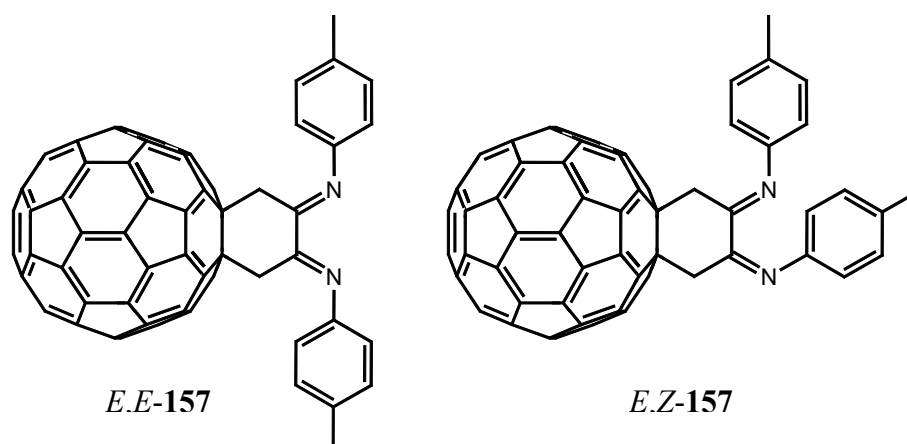
In den MALDI-TOF-Spektren der Produkte können die erwarteten Molekülionen-Peaks detektiert werden. Beispielsweise kann im Fall der Dyade **46** bei  $m/z = 1081$  der erwartete Molekülionen-Peak beobachtet werden (s. Tabelle 12). Zusätzlich können Signale für die Natrium-Komplexe der Dyaden  $[M + Na]^+$  beobachtet werden. Weitere Peaks, die Fullerenaddukten zugeordnet werden könnten, die aus Nebenreaktionen bei der Oxidation des primär gebildeten Diels-Alder-Adduktes resultieren, sind nicht zu erkennen.

Eine mögliche Erklärung für die beobachteten Nebenprodukte ist die Addition von Singulett-Sauerstoff an die Pyrazin-Einheit der Dyaden unter Bildung von Endoperoxiden oder *N*-Oxiden, wie RUBIN et al. dies für  $C_{60}$ -Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-Systeme mit einem rigiden Polynorboman-Bicyclo[2.2.0]hexan-Kohlenwasserstoffgerüst als Brücke diskutiert haben.<sup>[188]</sup> In den Massenspektren sind aber keine Signale zu erkennen, die die Bildung solcher Additionsprodukte belegen könnten.

Die Ausbeuten bezogen auf das Fulleren belaufen sich auf ca. 24% für die Umsetzung des DADPPZ bzw. 19% für die Umsetzung des DADPQ (vgl. Tabelle 12). Im Vergleich dazu sind die Ausbeuten für die Reaktion des 5,6-Diamino-1,10-phenanthrolins deutlich niedriger. Die Dyade **44** kann nur in ca. 9% Ausbeute isoliert werden. Mögliche Ursache ist eine Oxidation des Diamins zum entsprechenden Diimin, welches dann nicht mehr in den Kondensationsreaktionen mit dem Fullerocyclohexan-1,2-dion **3a** zum Produkt reagieren kann. Als Oxidationsmittel dient möglicherweise das Fulleren selbst, welches dann zum entsprechenden Radikalanion  $C_{60}^{\bullet-}$  reagiert. Als weiteres Oxidationsmittel kommen Sauerstoffspuren in Betracht, die aus einer ungenügenden Entgasung des Reaktionsansatzes mit Argon resultieren. Die Oxidation von Diaminen zu den Diiminen unter Einwirkung von Luftsauerstoff ist bereits in Kapitel **3.2.1.2** beschrieben worden.

### 3.4.1.3 Versuch der Darstellung der Fullerenetriaden durch Kondensation des Fullerocyclohexan-1,2-dions **3a** mit Aminen

Die Umsetzung von aminosubstituierten DPPZ- bzw. DPQ-Derivaten ist im Hinblick auf die Synthese von Fullerenetriaden interessant. Dies wurde bereits in Kapitel 3.2.1.6 kurz skizziert. Zunächst sind in Testreaktionen die aromatischen Amine *para*-Methylanilin **154** sowie die sterisch anspruchsvolleren Amine 2-Naphthylamin **155** und 2-Aminochinolin **156** mit dem Fullerocyclohexan-1,2-dion **3a** zur Reaktion gebracht worden, um zu überprüfen, inwieweit die beiden Carbonylfunktionen mit dem Amin reagieren. Im MALDI-TOF-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung des *para*-Methylanilins mit dem Diketon **3a** konnte das Signal für das Molekölion des resultierenden Biskondensationsproduktes **157** bei  $m/z = 983$  beobachtet werden, so dass prinzipiell die Kondensation an beiden Carbonylgruppen stattfindet. Im Fall der zweifachen Kondensation können sich mehrere Stereoisomere bilden. Für das Kondensationsprodukt des *para*-Methylanilins mit dem Diketon **3a** sind in der Abbildung 42 die thermodynamisch stabilsten Isomere, das *E,E*-Isomer (*E,E*-**157**) und das *E,Z*-Isomer (*E,Z*-**157**) gezeigt. Diese Tautomere liegen im Gleichgewicht vor mit der Imin-Enamin-Form, welches stark zu Gunsten der Imin-Enamin-Tautomeren verschoben ist. Insbesondere im Fall des *E,E*-Stereoisomeren kommt es bei dem Imin-Enamin-Tautomeren zu einer zusätzlichen Stabilisierung. Die Bildung eines Fünfrings durch Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wasserstoffatom der Enaminfunktion und dem Stickstoffatom der Iminfunktion sollte zu einer bevorzugten Bildung dieses Isomeren führen. Eine Stabilisierung über eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung im *E,Z*-Isomeren ist aus geometrischen Gründen weniger begünstigt.



**Abb. 42:** Mögliche Stereoisomere der zweifachen Kondensation des Fullerocyclohexan-1,2-dions mit *p*-Methylanilin **154**.

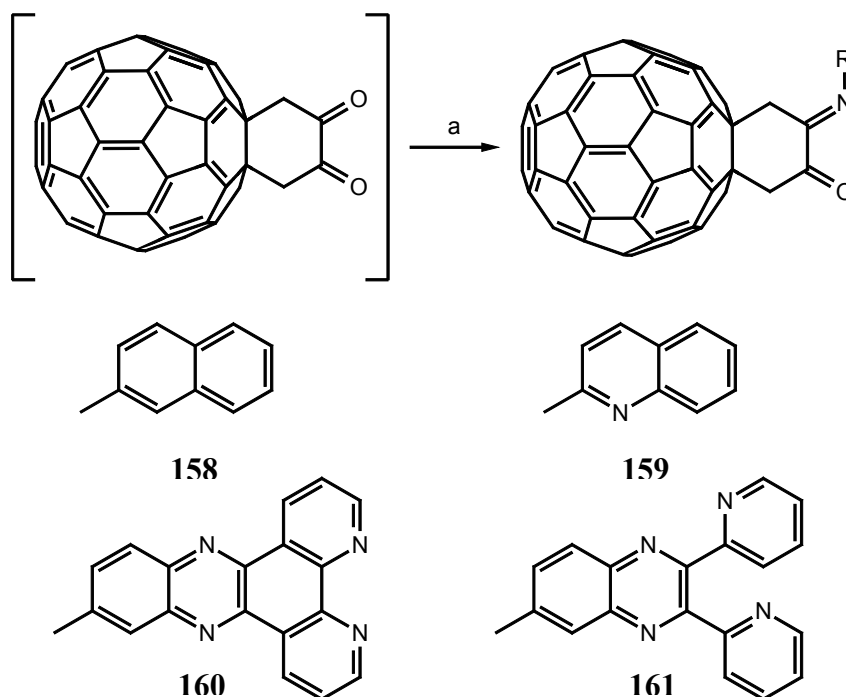
### 3. Diskussion der Ergebnisse

Eine Isolierung des Diimins **157** mittels Säulenchromatographie konnte nicht erreicht werden, da das Produkt durch das Kieselgel hydrolysiert wird. Somit können keine konkreten Aussagen dazu gemacht werden, in welcher Form die Isomeren vorliegen sowie welches der Isomeren bevorzugt gebildet worden ist. Die beobachtete zweifache Kondensation des Fullerocyclohexan-1,2-dions mit dem Anilinderivat **154** steht im Einklang mit den Ergebnissen von Brookhart et al.,<sup>[193]</sup> denen die Synthese entsprechender Cyclohexandiimin-Derivate durch Kondensation *para*-substituierter Aniline mit Cyclohexan-1,2-dion gelang. Dieses liegt bekanntlich überwiegend in der Keto-Enol-Form vor.

Zu anderen Ergebnissen gelangt man im Falle der Umsetzungen der Amine **155** und **156**. Anhand der MALDI-TOF-Spektren konnten in den Reaktionslösungen jeweils nur die Reaktionsprodukte der Umsetzung eines Äquivalents des Amins mit dem Diketon **3a** nachgewiesen werden. Die Isolation derselben erwies sich als nicht durchführbar, da die Retentionszeiten dieser Verbindungen annähernd identisch mit denen der Bisaddukte aus der Diels-Alder-Reaktion des C<sub>60</sub> mit dem 1,2-Bis(trimethylsiloxy)-1-cyclobuten sind. Sowohl die Verlängerung der Reaktionszeit als auch die Erhöhung der eingesetzten Äquivalente an Amin führten nicht zur Bildung der gewünschten Fullerentriaden.

Erwartungsgemäß entstehen daher bei der Umsetzung der sterisch anspruchsvolleren Amine ADPPZ (**86**) und ADPQ (**104**) mit dem Fullerocyclohexan-1,2-dion ebenfalls nur die Monokondensationsprodukte. Eine Aufreinigung der Produkte konnte durch Säulenchromatographie an Kieselgel erreicht werden. Zunächst wird mit dem Eluenten Hexan/Toluol 4:1 nicht abreagiertes C<sub>60</sub> eluiert, bevor mit dem Laufmittel Hexan/Toluol 1:1 die Produkte von der Säule isoliert werden. Auch in diesen Fällen weisen die isolierten Fullerenaddukte noch nicht identifizierte Verunreinigungen auf, die nicht von den Produkten getrennt werden konnten.

In Analogie zur Umsetzung des Diketons **3a** sind als Modellreaktionen die Kondensation des Cyclohexan-1,2-dions mit den Aminen **86** und **104** untersucht worden, um möglicherweise die Bildung der Cyclohexandiimine unter anderen Reaktionsbedingungen zu realisieren. Setzt man das Cyclohexan-1,2-dion in Ethanol unter Säurekatalyse mit Essigsäure um, kann selbst nach mehreren Tagen Reaktion bei Raumtemperatur oder unter Rückflussbedingungen nur die Bildung eines geringen Anteils des Monokondensationsproduktes beobachtet werden. Bei der Umsetzung in Eisessig oder bei der basenkatalysierten Umsetzung mit Triethylamin können dagegen keine Reaktionsprodukte beobachtet werden.



a) Amin **86**, **104**, **155** oder **156** in Essigsäure, o-Dichlorbenzol, Schutzgas, 80 °C, 14 h.

**Schema 52:** Darstellung von  $C_{60}$ -Donor-Dyaden durch Kondensation der Amine **86**, **104**, **155** und **156** mit dem Diketon **3a**.

Produkt	Ausbeute in mg <sup>[a]</sup>	MALDI-TOF-MS (Matrix: DHB)
<b>158</b>	20 (27) <sup>[b]</sup>	$m/z = 930.1 (M^+), 720.7 (C_{60})$
<b>159</b>	11 (15) <sup>[b]</sup>	$m/z = 930.9 (M^+), 720.7 (C_{60})$
<b>160</b>	16 (19) <sup>[b]</sup>	$m/z = 1084.0 (M^+), 720.6 (C_{60})$
<b>161</b>	17 (20) <sup>[b]</sup>	$m/z = 1086.1 (M^+), 720.6 (C_{60})$

<sup>[a]</sup> Angaben in Klammern: Ausbeute in % bezogen auf eingesetztes  $C_{60}$ .

<sup>[b]</sup> Produkt enthält Verunreinigungen.

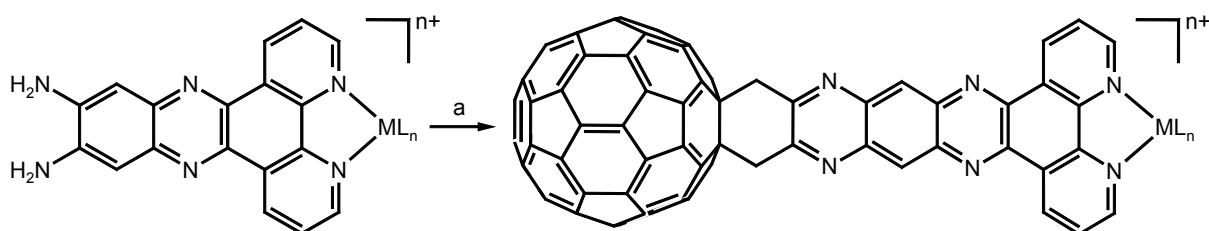
**Tabelle 13:** Ergebnisse der Synthese der Dyaden **158**, **159**, **160** und **161**.

#### 3.4.1.4 Darstellung der komplexierten $C_{60}$ -Donor-Dyaden durch Kondensation des Diketons **3a** mit aminofunktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

Die Synthese der komplexierten  $C_{60}$ -Donor-Dyaden kann auf zwei alternativen Wegen erfolgen. Neben der Variante, zunächst geeignete Fullerenliganden zu synthetisieren und diese anschließend mit einem geeigneten Metall-Precursor zu den gewünschten komplexierten Fullerenverbindungen umzusetzen, besteht auch die Möglichkeit, Übergangsmetallkomplexe mit entsprechend funktionalisierten Liganden mit dem  $C_{60}$  oder geeigneten  $C_{60}$ -Derivaten zur

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Reaktion zu bringen. Im ersten Fall bestehen häufig Probleme hinsichtlich der Löslichkeit der Fullerenderivate und der Metallkomponente. Eines der beiden Edukte ist in dem verwendeten Lösungsmittel schlecht bzw. gar nicht löslich. Da diese Problematik bei der zweiten Variante in der Regel nicht auftritt, werden in dieser Arbeit die fullerenbasierten D-B-A-Systeme durch Umsetzung entsprechend funktionalisierter Übergangsmetallkomplexe mit dem C<sub>60</sub> bzw. mit einem geeigneten Fullerenderivat synthetisiert. Um Komplexe der Fullerendiyaden **44**, **46** und **49** darstellen zu können, müssen Übergangsmetallkomplexe des Phendiamins, des DADPPZ und des DADPQ mit dem Fullero-cyclohexan-1,2-dion **3a** zur Reaktion gebracht werden. Im Rahmen dieser Arbeit sind nur die mononuklearen Komplexe des DADPPZ sowie die dinuklearen Komplexe des DADPQ synthetisiert worden, so dass in diesem Abschnitt nur die Synthese der Ruthenium-, Rhenium- bzw. Kupfer-kordinierten Fullerendiyaden **162**, **163** und **164** bzw. **165**, **166** und **167** diskutiert wird.



**162:**  $ML_n = Ru(bipy)_2$

**163:**  $ML_n = Re(CO)_3Cl$

**164:**  $ML_n = Cu(PPh_3)_2$

a) **3a**, o-Dichlorbenzol, AcOH, Schutzgas, 80 °C, 14 h.

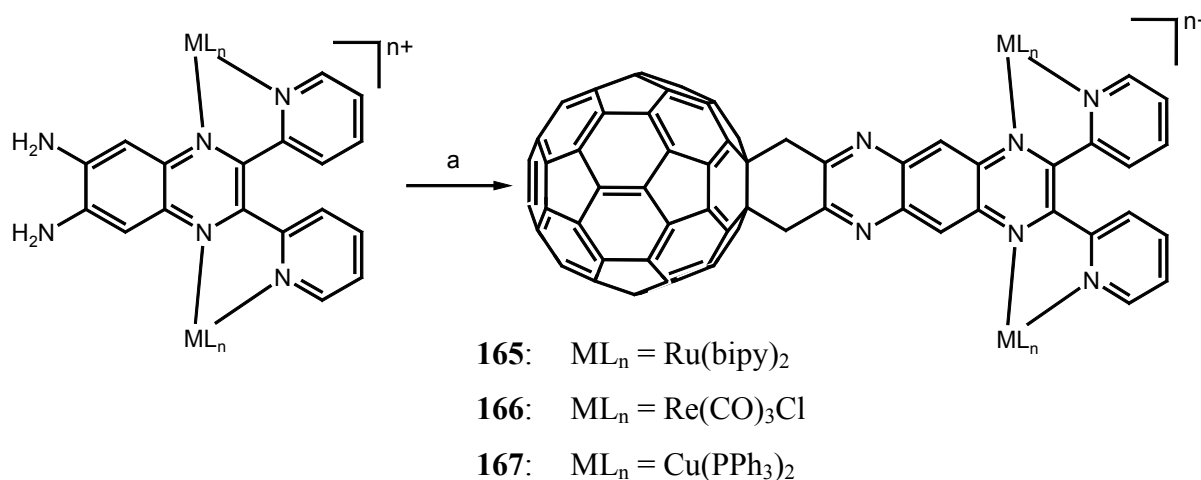
**Schema 53:** Darstellung fullerensubstituierter mononuklearer Übergangsmetallkomplexe vom DPPZ-Typ

Edukt	Produkt	MALDI-TOF-MS (Matrix: DHB)
$[Ru(bipy)_2(dadppz)](PF_6)_2^{[a]}$	<b>162</b>	$m/z = 1639.5([M-PF_6]^+)$ , $1494.5 (M-2PF_6)^+$ , 1081.2 ( <b>46</b> ), 747.2 ( $[M-2PF_6]$ ), 720.7
$[(dadppz)Re(CO)_3Cl]^{[a, b]}$	<b>163</b>	$m/z = 1081.2$ ( <b>46</b> ), 720.7
$[Cu(PPh_3)_2(dadppz)](BF_4)^{[a]}$	<b>164</b>	$m/z = 1669.2 ([M-BF_4]^+)$ , 1081.2 ( <b>46</b> ), 720.6, 587.2 ( $[Cu(PPh_3)_2]^+$ )

<sup>[a]</sup> die Probe für das Massenspektrum ist dem Reaktionsansatz entnommen worden.

<sup>[b]</sup> keine Produktsignale im Massenspektrum detektierbar

**Tabelle 14:** Ergebnisse der Synthesen der metall-komplexierten Fullerendiyaden **162**, **163** und **164**.



a) **3a**, o-Dichlorbenzol, AcOH, Schutzgas, 80 °C, 14 h.

**Schema 54:** Darstellung fullerensubstituierter dinuklearer Übergangsmetallkomplexe vom DPQ-Typ.

Edukt	Produkt	MALDI-TOF-MS (Matrix: DHB)
$[ \{ Ru(bipy)_2 \} (dadpq) ] (PF_6)_2^{[a]}$	<b>165</b>	$m/z = 1641.4 ([M-PF_6]^+)$ , $1496.5 (M-2PF_6)^+$ , $1083.3$ ( <b>49</b> ), $748.2 ([M-2PF_6])$ , $720.7$
$[ \{ Re(CO)_3Cl \}_2 (dadpq) ]^{[a, b]}$	<b>166</b>	$m/z = 1083.3$ ( <b>49</b> ), $720.6$
$[ \{ Cu(PPh_3)_2 \}_2 (dadpq) ] (BF_4)_2^{[a]}$	<b>167</b>	$m/z = 2259.3 ([M - 2BF_4]^+)$ , $1129.7 ([M - BF_4]^{2+})$ , $1083.3$ ( <b>49</b> ), $720.7$

<sup>[a]</sup> die Probe für das Massenspektrum ist dem Reaktionsansatz entnommen worden.

<sup>[b]</sup> keine Produktsignale im Massenspektrum detektierbar

**Tabelle 15:** Ergebnisse der Synthese der metall-komplexierten Fullerydyaden **165**, **166** und **167**.

Die Synthese erfolgt in Analogie zu den Umsetzungen des Diketons **3a** mit Diaminen. Die Komplexe werden in einem Gemisch aus Essigsäure und Ethanol gelöst und zu einer frisch hergestellten Lösung des Fullerocyclohexan-1,2-dions hinzugefügt. Dabei werden 1 Äquivalent des aminofunktionalisierten Komplexes mit einem Äquivalent des Fullenderivates zur Reaktion gebracht. Die Durchführung der Reaktion erfolgt ansonsten unter den Standardbedingungen für die Umsetzung von Diaminen mit dem fullerensubstituierten Cyclohexan-1,2-dion. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels analytischer RP-HPLC. Bei allen durchgeführten Reaktionen können neben dem obligatorischen Fulleren-Peak zwei weitere signifikante Peaks in den Chromatogrammen beobachtet werden, wobei die Peaks mit längerer Retentionszeit den unkoordinierten Fullerydyaden **46** bzw. **49** zugeordnet werden können. Auf Grund der größeren Polarität der fullerensubstituierten Komplexe weisen diese

### 3. Diskussion der Ergebnisse

gegenüber den nicht komplexierten Dyaden eine um ca. 2 Minuten kürzere Retentionszeit auf. Diese Tatsache führt allerdings dazu, dass sich ein Trennproblem ergibt, da die bei der Diels-Alder-Cycloaddition gebildeten Bisaddukte und weitere nicht identifizierte Nebenprodukte vergleichbare Retentionszeiten aufweisen wie die komplexierten Fullerenadyaden. Letztlich können sowohl nicht umgesetztes C<sub>60</sub> als auch die unkoordinierten Dyaden **46** bzw. **49** von den gewünschten fullerensubstituierten Übergangsmetallkomplexen mittels Säulenchromatographie abgetrennt werden. Eine weitere Aufreinigung der Produkte gelingt jedoch nicht.

Die massenspektroskopische Untersuchung der aufgereinigten Komplexe zeigt die typischen Signale für die Fragmentierung der Ru(II)- bzw. Cu(I)-Komplexe, wie sie bereits bei der Charakterisierung der Vorstufen-Komplexe beschrieben worden sind. Beispielsweise zeigen die Kupfer(I)-Komplexe bei  $m/z = 587$  das Signal für das Fragmention  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$  sowie für das einfach positiv geladene Komplexion  $[\text{M}-\text{BF}_4]^+$ , das aus der Dissoziation des Komplexes in seine Bestandteile resultiert. Ein Nachweis der Bildung der rhenium-komplexierten D-B-A-Systeme mittels ESI-MS oder MALDI-TOF-MS gelingt nicht, da diese Komplexe auf Grund ihrer Instabilität mittels dieser Techniken nicht detektiert werden können (s. Kapitel **3.3.1.2**). In den Tabellen 14 und 15 sind alle Ergebnisse der MALDI-TOF-Spektren zusammengefasst.

#### **3.4.2 Darstellung der Fullerenadyaden durch [4+2]-Cycloaddition von intermediär erzeugten *o*-Chinodimethanen**

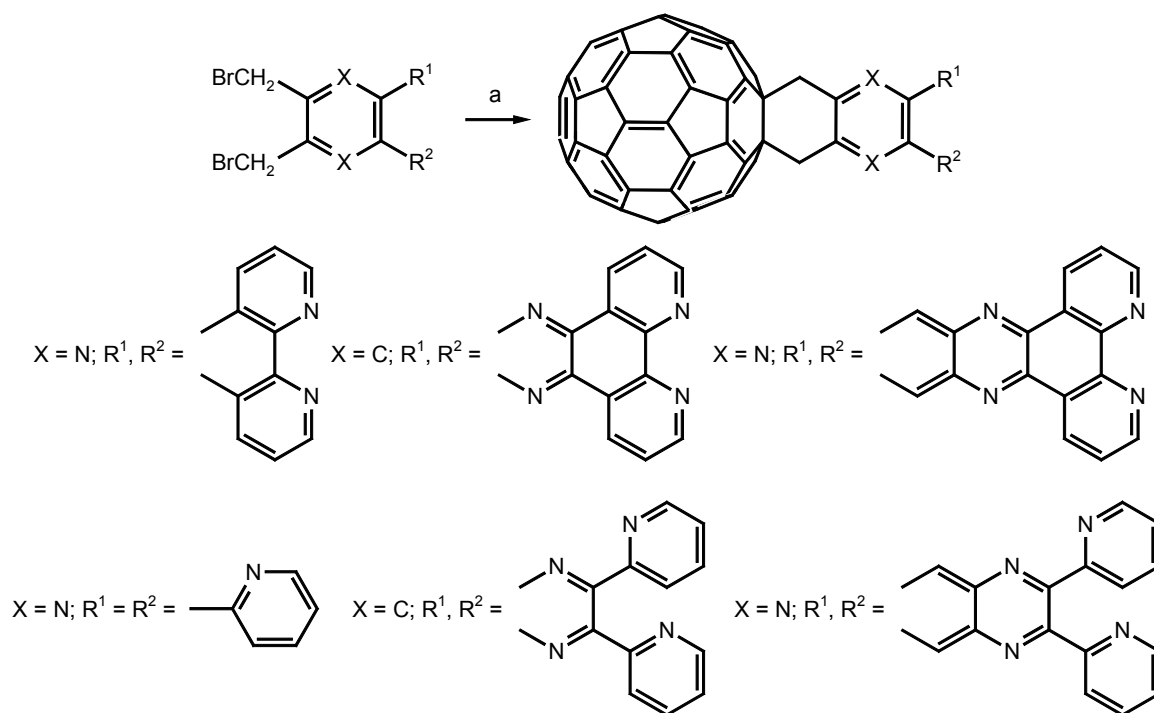
Im Kapitel **2.3.3** ist bereits die Möglichkeit beschrieben worden, Fullerenaddukte mittels [4+2]-Cycloaddition von *in situ* generierten *o*-Chinodimethanen an das Fulleren zu synthetisieren. Als Edukte für die *o*-Chinodimethane kommen eine Reihe von Verbindungen in Frage (s. Kapitel 2.3.3, Schema 13). In dieser Arbeit werden als Edukte bis(brommethyl)-substituierte *N*-Heteroaromaten verwendet. In den folgenden Kapiteln wird die Synthese der Fullerenadyaden **44-49** sowie die Synthese der Übergangsmetallkomplexe der Fullerenliganden **45** und **48** nach der MARTIN-Variante beschrieben.

##### **3.4.2.1 Darstellung der unkomplexierten Fullerenadyaden durch [4+2]-Cycloaddition von *o*-Chinodimethanen an C<sub>60</sub>**

Während durch Kondensation des Fullerocyclohexan-1,2-dions mit Aminen nur die Synthese der Dyaden **44**, **46** und **49** gelingt, können mit Hilfe der [4+2]-Cycloaddition von *o*-Chinodimethanen an C<sub>60</sub> alle in Abbildung 21 (Kapitel **3.1**, S. 33) gezeigten pyrazinofunktionalisierten Fullerenadyaden realisiert werden. Die Umsetzung eines Gemisches aus



einem 1 Äquivalent  $C_{60}$  und 1.1 Äquivalenten des entsprechenden bis(brommethyl)-substituierten *N*-Heteroaromaten mit Natriumiodid und 18-Krone-6 als Phasentransferkatalysator liefert die Dyaden **44-49**. Das Reaktionsgemisch wird unter Schutzgasatmosphäre für 24 h bei 180 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionskontrolle mittels RP-HPLC zeigt neben der Bildung der Monoaddukte auch die Bildung der von Mehrfachaddukten in nennenswerten Mengen an, die durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60; Laufmittel: Hexan/Toluol 4:1; Hexan/Toluol 1:1) von den gewünschten Produkten abgetrennt werden können. Nichts desto trotz zeigen die Chromatogramme der aufgereinigten Produkte noch Verunreinigungen mit nahezu identischen Retentionszeiten, wie sie die Produkte aufweisen. Die Bildung der synthetisierten Fullerenadyaden konnte durch die MALDI-TOF-Spektren der aufgereinigten Produkte nachgewiesen werden. Diese zeigen neben den erwarteten Molekülionen-Peaks auch Signale für die natrium-komplexierten Fullerenaddukte. Des Weiteren kann auch nicht umgesetztes  $C_{60}$  nachgewiesen werden.



a)  $C_{60}$ , Natriumiodid, 18-Krone-6, *o*-Dichlorbenzol, Schutzgas, 180 °C, 24 h oder Tetrabutylammoniumbromid, *o*-Dichlorbenzol, Schutzgas, 140 W, 20 min.

**Schema 55:** Darstellung von Fullerenadyaden durch [4+2]-Cycloadditionen von bis(brommethyl)-substituierten *N*-Heteroaromaten.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Produkt	Ausbeute in mg <sup>[a]</sup>	MALDI-TOF-MS (Matrix: DHB)
<b>44</b>	13 (16) <sup>[b]</sup>	$m/z = 1001.9$ ( $[M + Na]^+$ . 978.9 ( $M^+$ ), 720.6
<b>45</b>	17 (21) <sup>[b]</sup>	$m/z = 1052.1$ . ( $[M + Na]^+$ . 1029.1 ( $M^+$ ), 720.6
<b>46</b>	16 (19) <sup>[b]</sup>	$m/z = 1104.4$ ( $[M + Na]^+$ . 1081.2 ( $M^+$ ), 720.6
<b>47</b>	15 (11) <sup>[b]</sup>	$m/z = 1003.9$ ( $[M + Na]^+$ . 981.0 ( $M^+$ ), 720.6
<b>48</b>	28 (34) <sup>[b]</sup>	$m/z = 1054.0$ ( $[M + Na]^+$ . 1031.0 ( $M^+$ ), 720.6
<b>49</b>	11 (13) <sup>[b]</sup>	$m/z = 1106.2$ ( $[M + Na]^+$ . 1083.3 ( $M^+$ ), 720.6

<sup>[a]</sup> Angaben in Klammern: Ausbeute in % bezogen auf eingesetztes C<sub>60</sub>.

<sup>[b]</sup> Produkt enthält Verunreinigungen.

**Tabelle 16:** Ergebnisse der Synthese der Fullerendyaden **44-49**.

Die Ausbeuten an den Monoaddukten bewegen sich typischerweise zwischen 20 – 30 %. Ausnahmen bilden die Bis(brommethyl)-Derivate **63** und **93**, die deutlich niedrigere Ausbeuten liefern. Daraus kann man Rückschlüsse auf eine möglicherweise geringere Reaktivität dieser Verbindungen ziehen. Ein weiterer Grund könnte darin zu sehen sein, dass sich die Edukte bereits vor bzw. während der Reaktion zersetzt haben und somit nicht für die Reaktion zur Verfügung stehen. In den Diels-Alder-Reaktionen sollten daher immer nur frisch hergestellte bis(brommethyl)funktionalisierte *N*-Heteroaromaten eingesetzt werden und drastische Reaktionsbedingungen vermieden werden.

Als alternativer Reaktionsweg bietet sich daher die mikrowellen-unterstützte Synthese an, da dadurch die Reaktionszeiten um ein Vielfaches verkürzt werden können. Dies konnte bereits bei der Synthese des Diels-Alder-Adduktes **28** gezeigt werden. Daher sind auch Versuche durchgeführt worden, die Fullerendyaden **44-49** auf diesem Weg zu synthetisieren. In einem typischen Experiment wird zu einer entgasten Lösung des C<sub>60</sub> und des entsprechenden *N*-Heteroaromaten in *o*-Dichlorbenzol Tetrabutylammoniumbromid hinzugefügt und das Reaktionsgemisch in einem verschlossenen Quartz-Röhrchen 20 Minuten mit einer Leistung von 140 Watt bestrahlt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionslösung mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Reaktionsansatz an Kieselgel gesäult. Im Ergebnis können die gewünschten Produkte in Ausbeuten zwischen 13% und 25% erhalten werden. Wie im Fall der konventionellen Reaktionsführung können in den Chromatogrammen der aufgereinigten Produkte noch Verunreinigungen festgestellt werden. Des Weiteren ist eine Reproduzierbarkeit der mikrowellen-unterstützten Synthese nicht

gegeben, da unter denselben Bedingungen recht unterschiedliche Ergebnisse erzielt worden sind. So konnte in einigen Fällen keine Reaktion beobachtet werden, in anderen Fällen führte die Bestrahlung zu deutlichen Anteilen an Mehrfachaddukten, so dass die Ausbeuten an Monoaddukten in einem breiten Bereich schwanken. Die angegebenen Ausbeuten stellen daher Mittelwerte dar.

#### 3.4.2.2 *Darstellung der komplexierten C<sub>60</sub>-Donor-Dyaden mittels [4+2]-Cycloaddition von bis(brommethyl)funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen*

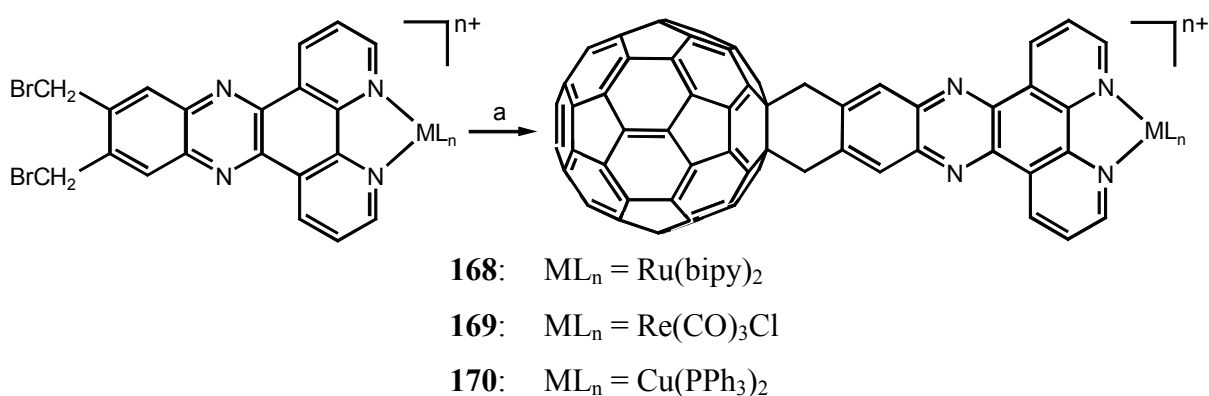
Die Synthese der komplexierten C<sub>60</sub>-Donor-Dyaden erfolgt nach dem in Kapitel 3.4.1.4 beschriebenen Syntheseweg. In diesem Fall bedeutet dies, dass bis(brommethyl)funktionalisierte Übergangsmetallkomplexe des Rutheniums, des Rheniums sowie des Kupfers mit dem Fulleren C<sub>60</sub> in einer [4+2]-Cycloaddition unter Bildung der gewünschten fullerenbasierten D-B-A-Systeme zur Reaktion gebracht werden. Für die Synthese dieser Systeme wird auf die bereits im vorigen Kapitel beschriebenen Methoden zur Synthese der nicht komplexierten Dyaden **44-49** zurückgegriffen.

Die Synthese mittels konventioneller thermischer Reaktionsführung erfolgt durch iodid-induzierte reduktive 1,4-Eliminierung der bis(brommethyl)funktionalisierten Übergangsmetallkomplexe mit Natriumiodid und 18-Krone-6 als Phasentransferkatalysator in *o*-Dichlorbenzol. Die Reaktionsbedingungen sind identisch zu denen der Synthese der Dyaden **44-49**. Dem entsprechend wird neben der Bildung der Monoaddukte auch die Bildung nennenswerter Mengen an Bisaddukten und höheren Addukten beobachtet. Auf Grund der drastischen Reaktionsbedingungen (180 °C und 24 h Reaktionsdauer) ist anhand der HPLC-Chromatogramme immer auch die Bildung der freien Dyaden **45** bzw. **48** nachzuweisen. Die Bildung dieser Dyaden kann sowohl aus der Zersetzung der gebildeten komplexierten Fullerydyaden als auch durch Zersetzung der eingesetzten Übergangsmetallkomplexe und anschließender Reaktion des freigesetzten bis(brommethyl)substituierten Liganden mit dem Fulleren resultieren. Bestätigt wird die Bildung der Dyaden **45** und **48** durch die MALDI-TOF-Spektren der Reaktionsansätze, in denen die Molekülionen-Peaks für diese Dyaden bei  $m/z = 1029$  bzw.  $m/z = 1031$  detektiert werden. Zur Aufreinigung der Dyaden **168-170** ist die Säulenchromatographie verwendet worden. Allerdings lassen sich auf diese Weise nur nicht umgesetztes Fulleren sowie die nicht komplexierten Dyaden von den gewünschten Produkten

### 3. Diskussion der Ergebnisse

abtrennen. Die Komplexe werden nicht von der Säule eluiert und werden mittels Extraktion des Säulenmaterials wieder als Produktgemisch isoliert.

Die Bildung der Komplexe konnte durch die MALDI-TOF-Spektren der Reaktionsansätze nachgewiesen werden. Eine Ausnahme bilden wiederum die rhenium-komplexierten Dyaden, die zu instabil sind, um diese mittels der verwendeten Ionisierungstechnik detektieren zu können. Für den Ruthenium-Komplex mit den Fullerenliganden **45** können Signale bei  $m/z = 1587$  und  $m/z = 1442$  für die Fragmente  $[M - PF_6]^+$  bzw.  $[M - 2PF_6]^+$  beobachtet werden, die aus der sukzessiven Abspaltung der  $PF_6^-$ -Gegenionen resultieren. Ein weiteres Signal bei  $m/z = 721$  entspricht der Masse für das zweifach positiv geladene Komplexion  $[M - 2PF_6]^{2+}$ , welches durch nicht umgesetztes  $C_{60}$  überlagert wird. Im Massenspektrum des analogen Kupfer(I)-Komplexes kann durch Signale bei  $m/z = 587$  sowie bei  $m/z = 1617$  die Bildung der entsprechenden Kupfer(I)-Dyade nachgewiesen werden. Das Signal bei  $m/z = 587$  entspricht dem charakteristischen Fragmentation  $[Cu(PPh_3)_2]^+$ . Durch Abspaltung des Tetrafluorborat-Gegenions entsteht das einfach geladene Komplexion  $[M - BF_4]^+$ , dessen Masse mit dem beobachteten Signal bei  $m/z = 1617$  übereinstimmt. Für die dinuklearen Komplexe können die analogen Fragmentierungsprozesse beobachtet werden. Signale, die den Mehrfachaddukten zugeordnet werden können, sind in den Massenspektren nicht zu erkennen. Diese können möglicherweise gar nicht oder nicht unzersetzt in die Gasphase gebracht werden und sind somit nicht nachweisbar. Die Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchungen sind in Tabelle 18 zusammengefasst.



a)  $C_{60}$ , o-Dichlorbenzol, Natriumiodid, 18-Krone-6, Schutzgas, 180 °C, 24 h.

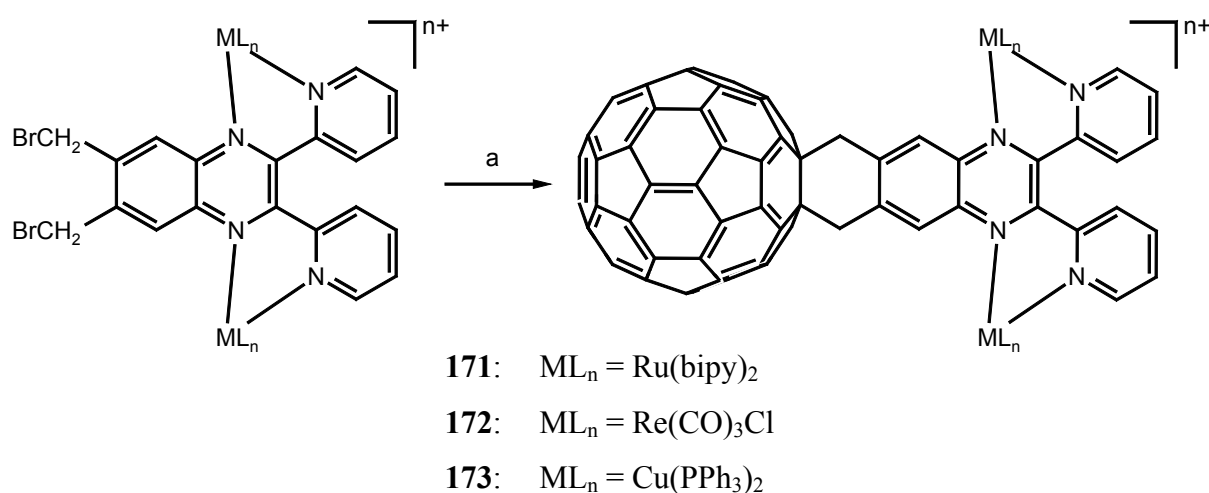
**Schema 56:** Darstellung fullerenebasierter D-B-A-Systeme durch [4+2]-Cycloaddition von bis(bromomethyl) funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen vom DPPZ-Typ.

Edukt	Produkt	MALDI-TOF-MS (Matrix: DHB)
$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{dadppz})](\text{PF}_6)_2^{[\text{a}]}$	<b>168</b>	$m/z = 1587.4 ([\text{M}-\text{PF}_6]^+)$ , $1442.5 (\text{M}-2\text{PF}_6)^+$ , $1029.1$ ( <b>46</b> ), $721.2 ([\text{M}-2\text{PF}_6])$ , $720.7$
$[(\text{dadppz})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]^{[\text{a}, \text{b}]}$	<b>169</b>	$m/z = 1029.1$ ( <b>46</b> ), $720.7$
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{dadppz})](\text{BF}_4)^{[\text{a}]}$	<b>170</b>	$m/z = 1617.1 ([\text{M}-\text{BF}_4]^+)$ , $1029.1$ ( <b>46</b> ), $720.6$ , $587.2 ([\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+)$

<sup>[a]</sup> die Probe für das Massenspektrum ist dem Reaktionsansatz entnommen worden.

<sup>[b]</sup> keine Produktsignale im Massenspektrum detektierbar

**Tabelle 17:** Ergebnisse der Synthese der metall-komplexierten Fullerendyaden **168**, **169** und **170**.



a)  $\text{C}_{60}$ , o-Dichlorbenzol, Natriumiodid, 18-Krone-6, Schutzgas,  $180^\circ\text{C}$ , 24 h.

**Schema 57:** Darstellung fullerenbasierter D-B-A-Systeme durch [4+2]-Cycloaddition von bis(bromomethyl) funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen vom DPQ-Typ.

Edukt	Produkt	MALDI-TOF-MS (Matrix: DHB)
$[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_2(\text{dbrdpq})](\text{PF}_6)_2^{[\text{a}]}$	<b>171</b>	$m/z = 1589.4 ([\text{M}-\text{PF}_6]^+)$ , $1444.5 (\text{M}-2\text{PF}_6)^+$ , $1031.0$ ( <b>49</b> ), $722.2 ([\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+})$ , $720.7$
$[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\text{dbrdpq})]^{[\text{a}, \text{b}]}$	<b>172</b>	$m/z = 1031.0$ ( <b>49</b> ), $720.6$
$[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\text{dbrdpq})](\text{BF}_4)_2^{[\text{a}]}$	<b>173</b>	$m/z = 1620.1 ([\text{M}-\text{BF}_4]^+)$ , $1103.7 ([\text{M}-2\text{BF}_4]^{2+})$ , $1031.0$ ( <b>49</b> ), $720.6$ , $587.2 ([\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+)$

<sup>[a]</sup> die Probe für das Massenspektrum ist dem Reaktionsansatz entnommen worden.

<sup>[b]</sup> keine Produktsignale im Massenspektrum detektierbar

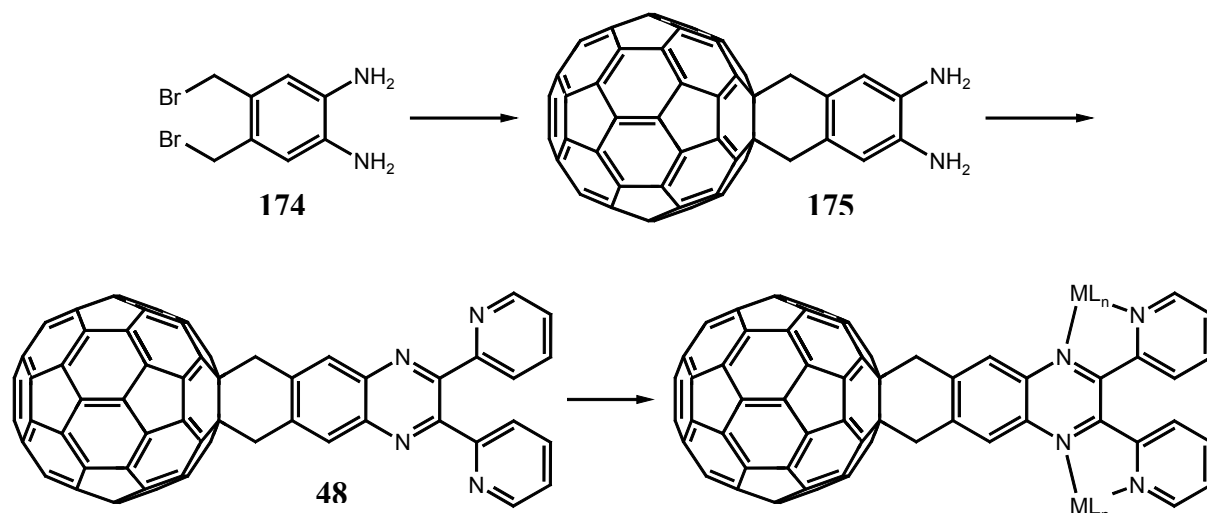
**Tabelle 18:** Ergebnisse der Synthese der metall-komplexierten Fullerendyaden **171**, **172** und **173**

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Durch die mikrowellen-unterstützte Synthese mit Tetrabutylammoniumbromid als Reagenz kann die Reaktionszeit zwar deutlich verringert werden, das Problem der Bildung von Mehrfachaddukten wird jedoch ebenso wenig gelöst wie die Problematik der Bildung der nicht komplexierten Fulleren-Pyrazin-Dyaden. Die Bildung dieser Dyaden kann in diesem Fall damit erklärt werden, dass sich die Komplexe mit zunehmender Reaktionsdauer zersetzen. Solche Nebenreaktionen konnten KEENE et al. bei der mikrowellen-unterstützten Synthese dinuklearer Ruthenium-Komplexe vom DPQ-Typ beobachten.<sup>[173]</sup> Darüber hinaus ergibt sich das bekannte Problem der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Neben Ansätzen, die zu der gewünschten Bildung der Monoaddukte führen, treten auch immer wieder Ansätze auf, in denen wie im Fall der konventionellen Reaktionsführung deutliche Mengen an Mehrfachaddukten entstehen bzw. keine Reaktion stattgefunden hat. Auch in diesen Fällen kommt es zur Bildung von Nebenprodukten, deren Trennung von den gewünschten Produkten nicht realisiert werden konnte.

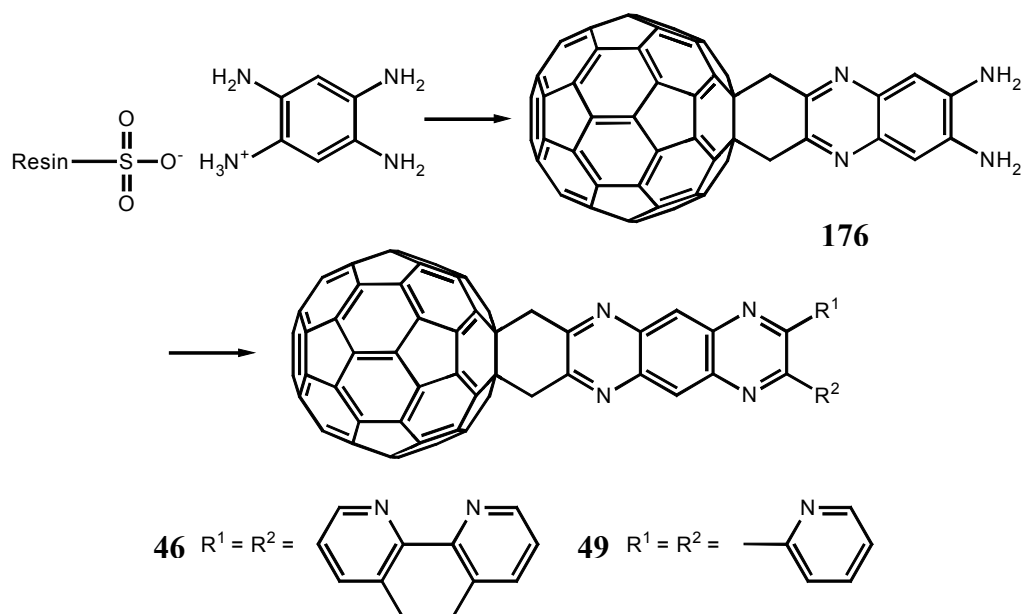
#### 3.4.3 Alternative Syntheseroute zu den (komplexierten) *N*-heteroaromatischen Fullerendyaden

Durch die bisher beschriebenen Synthesewege zu den *N*-heteroaromatischen Fullerendyaden bzw. deren Übergangsmetallkomplexe können diese prinzipiell dargestellt werden, eine Isolierung der reinen Produkte gelingt jedoch nicht. Eine weitere denkbare Synthesestrategie sieht zunächst die Synthese eines diaminofunktionalisierten Fullerenderivates durch [4+2]-Cycloaddition eines bis(brommethyl)substituierten Precursors vor. Anschließend werden durch Kondensation dieses diaminofunktionalisierten Fullerenadduktes mit den Diketonen 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion bzw. 2,2'-Pyridil die gewünschten Fullerendyaden erhalten. Setzt man direkt die Übergangsmetallkomplexe des Phendions in den Kondensationsreaktionen ein, dann ist auch die Synthese der mononuklearen, fullerenbasierten Donor-Brücke-Akzeptor-Systeme auf diesem Weg zu realisieren. Die Synthese der analogen dinuklearen Systeme kann so nicht durchgeführt werden. Diese müssen durch Umsetzung der Fullerenliganden **46** und **49** mit den entsprechenden Ruthenium-, Rhenium- bzw. Kupfer-Precurosrkomplexen synthetisiert werden. Das geeignete Synthone für die Darstellung der Fullerendyaden **46** und **49** stellt das bereits beschriebene 2,3-Bis(brommethyl)-6,7-diaminochinoxalin **80** dar. Für die Darstellung des entsprechenden Vorläufers **175** für die Synthese der Dyaden **45** und **48** kann das 4,5-Bis-(brommethyl)-*o*-phenylendiamin **174** verwendet werden. Als Beispiel ist die Synthese der Fullerendyade **48** und der entsprechenden komplexierten Systeme gezeigt.



Schema 51: Alternative Synthesestrategie zur Darstellung (komplexierter) *N*-heteroaromatischer Fullerenyaden.

Zur Synthese der Dyaden **46** und **49** besteht ebenfalls die Möglichkeit zunächst das Fullerocyclohexan-1,2-dion **3a** zu synthetisieren, das in einer Kondensationsreaktion mit dem auf einem sauren Austauschharz fixierten Tetraaminobenzol das diaminofunktionalisierte Fullerenderivat **176** ergibt. Kondensation dieses Diamins mit den Diketonen 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion bzw. 2,2'-Pyridil führt dann zu den gewünschten Fullerenyaden. Im Fall des Phendions können direkt die metallkomplexierten Derivate eingesetzt werden und so direkt die Übergangsmetall-komplexierten fullerenbasierten D-B-A-Systeme generiert werden.



Schema 52: Alternative Syntheseroute zu den Fullerenyaden **46** und **49** über das diaminosubstituierte Fullerenderivat **176**.

#### **3.5 Bestimmung der Redoxpotentiale durch Cyclovoltammetrie und Square-Wave-Voltammetrie**

Die Cyclovoltammetrie (CV) ist die elektrochemische Messmethode, die routinemäßig zur Charakterisierung von redoxaktiven Verbindungen herangezogen wird. Mit ihr lassen sich einfache thermodynamische Parameter wie das Redoxpotential oder auch kinetische Parameter wie Geschwindigkeitskonstanten für Elektronentransferprozesse bestimmen. Des Weiteren können auch elektrochemisch induzierte chemische Reaktionen bzw. Reaktionsmechanismen untersucht werden.<sup>[194]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit ist jedoch die Bestimmung der Redoxpotentiale der synthetisierten Verbindungen von besonderem Interesse. Das Redoxpotential zeigt eine starke Abhängigkeit von der Art der Funktionalisierung des Grundkörpers, hier der *N*-heteroaromatischen Liganden, so dass die Beurteilung eines Substituenteneinflusses oder eines Einflusses des koordinierten Metallfragmentes anhand dieses Wertes vorgenommen werden kann.

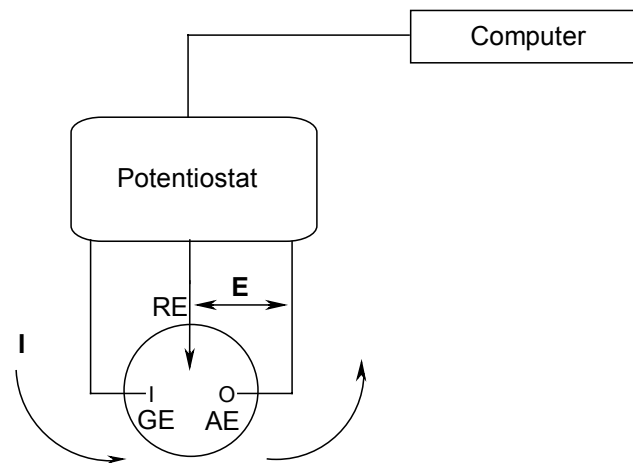
In den Fällen, in denen sich im Cyclovoltammogramm mehrere Redoxwellen in dem zu untersuchenden System nicht mehr ausreichend auflösen lassen oder in denen die Redoxpeaks auf Grund schlechter Löslichkeitseigenschaften einer Verbindung durch Überlagerung mit den Hintergrundströmen (kapazitive Ströme) nicht mehr zu erkennen sind,<sup>[195]</sup> ist die Square-Wave-Voltammetrie eine hilfreiche Methode zur Ermittlung von Redoxpotentialen und der Charakterisierung des Elektronentransfers.<sup>[196]</sup>

##### **3.5.1 Grundlagen der Cyclovoltammetrie und der Square-Wave-Voltammetrie**

Eine elektrochemische Messapparatur besteht im wesentlichen aus einer Messzelle, in der sich drei Elektroden befinden, die in eine den Analyten enthaltenden Elektrolytlösung eintauchen. Die Steuerung der Elektroden erfolgt über einen Potentiostaten, der in der Regel mit einem Computer verbunden ist. Mit diesem können die Messdaten aufgenommen und ausgewertet werden.<sup>[195]</sup> Abbildung 43 zeigt den schematischen Aufbau einer elektrochemischen Messapparatur. Wird nun zwischen Arbeits- und Referenzelektrode ein Potential angelegt, kommt es zu einem Elektronentransfer zwischen Arbeitselektrode und Analyt. Der daraus resultierende Stromfluss wird nicht über die Referenz-, sondern über die Gegenelektrode geleitet, um den durch den Widerstand des Elektrolyten verursachten Ohmschen Spannungsabfall in der Messzelle möglichst gering zu halten.<sup>[196]</sup>



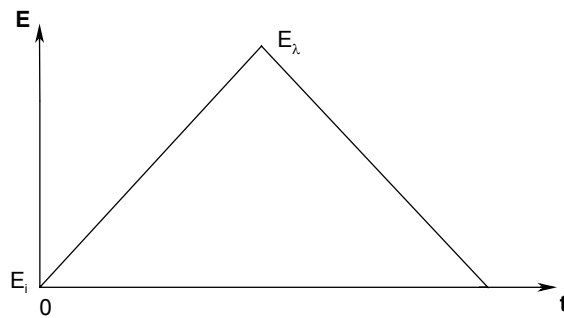
Neben dem Elektrolyten wird der zu untersuchenden Lösung zusätzlich ein Leitsalz zugefügt, welches zu einer weiteren Verringerung dieses Effektes führt.<sup>[197]</sup> Als Arbeitselektroden finden häufig Platin-, Gold- oder Graphitelektroden Anwendung, die einen Durchmesser von 1-2 Millimetern besitzen. Des Weiteren existieren für spezielle Anwendungen Mikro- oder auch Ultramikroelektroden mit Durchmessern im Mikrometerbereich.<sup>[198]</sup> Die Gegenelektrode besteht aus einem Platin-Draht oder -Blech. Im wässrigen Elektrolyten basieren die Referenzelektroden auf dem Redoxpaar  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  oder  $\text{Hg}/\text{Hg}^+$  (Kalomelektroden), während es sich für Messungen in organischen Elektrolytsystemen bewährt hat, einen Silberdraht als Pseudoreferenzelektrode im Zusammenhang mit einem bekannten Ferrocen-Derivat als internem Standard zum Referenzieren zu verwenden.<sup>[199]</sup>



**Abb. 43:** Schematische Aufbau einer elektrochemischen Apparatur. (AE: Arbeitselektrode, GE: Gegenelektrode, RE: Referenzelektrode, E: Zwischen AE und RE angelegtes Potential, I: Angedeuteter Stromfluss).

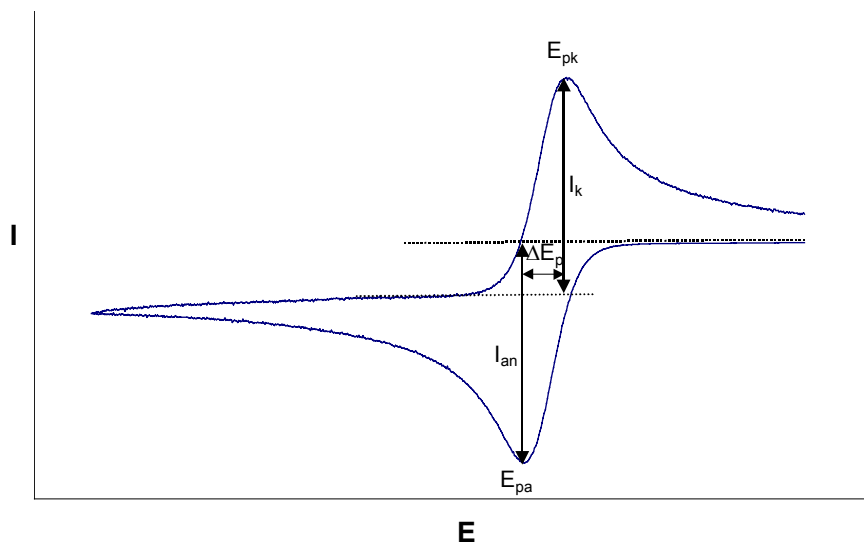
In einem einfachen cyclovoltammetrischen Experiment wird zwischen Arbeits- und Referenzelektrode ein zeitlich veränderliches Potential angelegt. Die Messung beginnt bei einem Anfangspotential  $E_i$ , welches sich zeitlich linear mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit  $v$  ( $v = dE/dt = \text{const}$ ) ändert. Nach Erreichen eines Umkehrpotentials  $E_\lambda$  wird die Richtung der Potentialänderung invertiert, bis der Ausgangswert wieder erreicht ist. Abbildung 44 zeigt den zeitlichen Potentialverlauf eines CV-Experimentes.

### 3. Diskussion der Ergebnisse



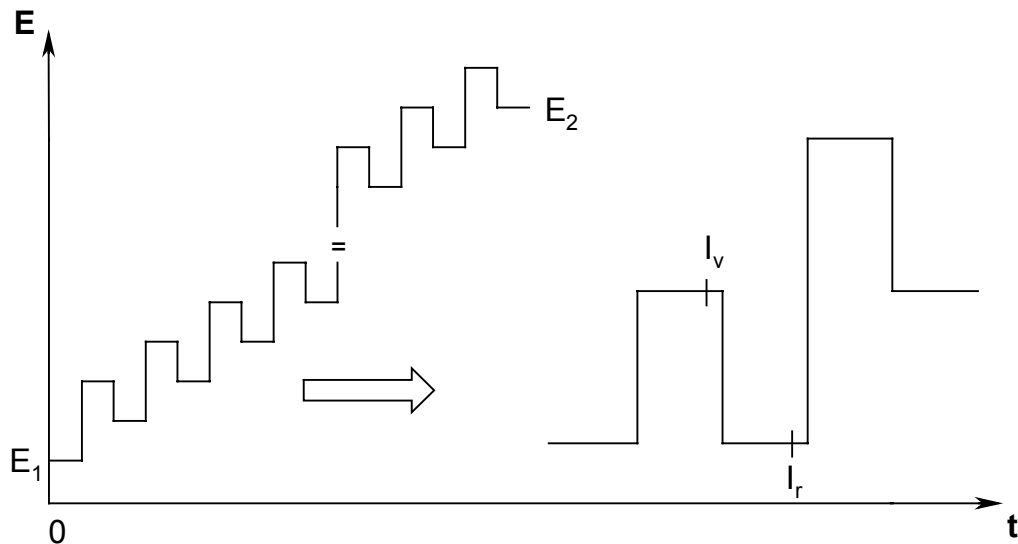
**Abb. 44:** Zeitlicher Potentialverlauf eines CV-Experimentes.  $E_i$ : Startpotential,  $E_\lambda$ : Umkehrpotential.

Ein Cyclovoltammogramm wird üblicherweise als Strom-Spannungskurve dargestellt. Seine Form kann durch die potentialabhängige Änderung der Konzentration der elektroaktiven Spezies an der Arbeitselektrodenoberfläche und den damit verbundenen Diffusionsprozessen erklärt werden. Es erhält im Falle eines reversiblen Elektronentransfers zwei Stromspitzen, deren Potentiale  $E_{pk}$  und  $E_{pa}$  theoretisch um 56.5 mV voneinander separiert sind. Die dazu gehörenden kathodischen und anodischen Peakströme  $I_{ka}$  und  $I_{an}$  sind ausgeglichen ( $I_{ka}/I_{an} = 1$ ).<sup>[200]</sup> Ein Abweichen von diesem Verhalten kann speziell bei Untersuchungen in organischen Elektrolytsystemen durch einen hohen Zellwiderstand erklärt werden, kann aber auch auf das Vorliegen einer Verbindung mit langsamer Elektronentransfer-Kinetik (quasi-reversibler oder irreversibler Elektronentransfer) hindeuten.<sup>[201]</sup> In solchen Fällen können zur Beurteilung Chromatogramme einer Referenzverbindung, die unter identischen Bedingungen untersucht wurde, herangezogen werden.



**Abb. 45:** Cyclovoltammogramm eines Oxidations-Scans.  $I_{an}$ : anodischer Spitzenstrom,  $I_{ka}$ : kathodischer Spitzenstrom,  $E_{an}$ : anodisches Peak-Potential,  $E_{ka}$ : kathodisches Peak-Potential,  $\Delta E_p$ : Peak-Separation.

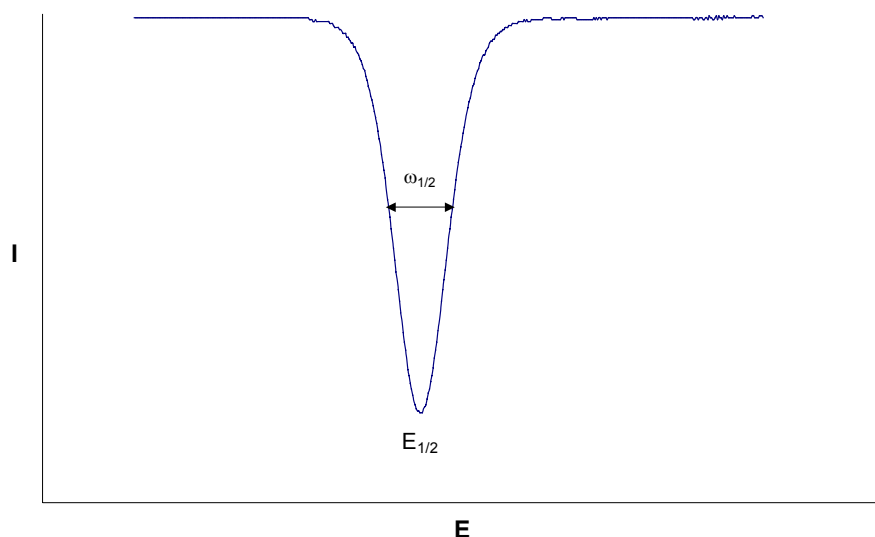
Die Square-Wave-Voltammetrie (SWV) gehört zu den sogenannten Pulstechniken. Bei der SWV legt der Potentiostat eine Serie von Potentialpulsen zwischen Arbeits- und Referenzelektrode an, beginnend bei einem Ausgangswert  $E_1$ , bis ein Endpotential  $E_2$  erreicht wird. Der zeitliche Potentialverlauf bei der Square-Wave-Voltammetrie ist in der folgenden Abbildung wiedergegeben.



**Abb. 46:** Zeitlicher Potentialverlauf bei der Square-Wave-Voltammetrie.  $I_v$  und  $I_r$ : gemessene Strompaare pro Pulszyklus.

Die Geschwindigkeit der Messung, vergleichbar mit der Vorschubgeschwindigkeit bei der CV, wird durch die Länge der Pulse und durch die Größe der Potentialänderung nach einem solchen Puls bestimmt. Jeweils am Ende eines Pulses werden die Strompaare  $I_v$  und  $I_r$  gemessen und als Differenz ( $I = I_v - I_r$ ) gegen das Potential aufgetragen. Durch Aufnahme der Meßpunkte am Ende des jeweiligen Pulses wird erreicht, daß lediglich der aus einem Elektronentransfer resultierende Faradaysche Strom gemessen wird. Der Anteil des kapazitiven Stroms ist vernachlässigbar klein.<sup>[202]</sup> Abbildung 47 zeigt die Form eines Square-Wave-Voltammogramms. Ein SWV besitzt eine horizontale Basislinie mit einem Peak, dessen Minimum im Falle eines reversiblen Elektronentransfers dem Standardpotential  $E^0$  entspricht. Die Halbwertsbreite des Signals  $\omega_{1/2}$  beträgt theoretisch 90.5 mV. Ein langsamer Elektronentransfer (quaisreversibel oder irreversibel) führt zu einer Verbreiterung des Peaks. Für eine genaue Beurteilung der Reversibilität ist wiederum der Vergleich mit dem Square-Wave-Voltammogramm einer Referenzsubstanz ratsam.

### 3. Diskussion der Ergebnisse



**Abb. 47:** Square-Wave-Voltammogramm.  $E_{1/2}$ : Halbstufenpotential,  $\omega_{1/2}$ : Halbwertsbreite.

In den folgenden Kapiteln werden die elektronischen Eigenschaften der dargestellten DPPZ- und DPQ-Liganden sowie der in dieser Arbeit synthetisierten Übergangsmetallkomplexe dieser Liganden diskutiert. Die voltammetrischen Messungen wurden mit dem Potentiostaten PAR 273 A (Fa. EG&G Princeton Applied Research, USA) in einer K0264 Mikrozele mit Dreielektrodenanordnung in einem selbstkonstruierten Faraday-Käfig durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Platinscheibenelektrode mit einem Durchmesser von 2 mm. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht und als Referenzelektrode ein Silberdraht (Quasi-referenzelektrode) verwendet. Als Leitsalz wurde den Lösungen Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) sowie Ferrocen als interner Standard hinzugefügt. Die Messungen sind mit einer Scanrate von 100 mV bei einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  durchgeführt worden.

#### 3.5.2 Bestimmung der Redoxpotentiale der N-heteroaromatischen Liganden

Die Bestimmung der Redoxpotentiale erfolgt mittels der aufgenommenen SW-Spektren, da diese in der Regel einfacher zu interpretieren sind und im Fall eines schlechter löslichen Analyten noch Redoxpeaks erkennbar sind. Darüber hinaus kann bei irreversiblen Elektronentransferprozessen das Halbstufenpotential und somit das Redoxpotential mittels Cyclovoltammetrie nicht genau bestimmt werden. Die Bestimmung des Redoxpotentials ist bei der Square-Wave-Voltammetrie ohne weiteres möglich.

Aussagen darüber, ob es sich um bei den beobachteten Elektronentransferprozess um einen reversiblen, quasi-reversiblen oder irreversiblen Prozess handelt, können dagegen mit Hilfe der aufgenommenen CV-Spektren gemacht werden.

### 3.5.2.1 Bestimmung der Redoxpotentiale der DPPZ-Liganden durch CV- und SWV-Messungen

Die Bestimmung der Redoxpotentiale für die substituierten Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine NDPPZ (**85**) sowie ADPPZ (**86**) ist bereits durchgeführt worden. Diese zeigen eine reversible Reduktion des Liganden bei ca.  $E_{\text{red}} = -1.1$  V (vs. SCE) und eine weitere Reduktion, die durch den Substituenten des Phenazin-Fragmentes beeinflusst wird.<sup>[126, 166]</sup> Untersuchungen hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften der DPPZ-Derivate DBrDPPZ (**67**), DNDPPZ (**75**) und DADPPZ (**69**) sind bisher noch nicht durchgeführt worden. Für das bis(brommethyl)funktionalisierte DPPZ-Derivat **67** beobachtet man bereits zu Beginn der Durchführung des CV-Experimentes eine Zersetzung des Produktes. Dies ist daran erkennbar, dass aus der zuvor klaren Lösung des Analyten Feststoffe ausfallen und sich das Aussehen der Cyclovoltammogramme verändert. Aussagen zu den elektrochemischen Eigenschaften, insbesondere zu den Redoxpotentialen, können daher nicht getroffen werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen der nitro- und aminofunktionalisierten sind DPPZ-Liganden sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

DPPZ Ligand	$E_{\text{red}}^1/\text{V}^{[a]}$	$E_{\text{red}}^2/\text{V}^{[a]}$
DBrDPPZ <b>67</b>	– <sup>[b]</sup>	– <sup>[b]</sup>
NDPPZ <b>85</b>	–1.50	–1.95
DNDPPZ <b>75</b>	–1.35	–1.83
ADPPZ <b>86</b>	–1.87	–
DADPPZ <b>69</b>	–2.04	–

<sup>[a]</sup> Die Bezeichnung  $E_{\text{red}}^1$  und  $E_{\text{red}}^2$  entspricht der Reihenfolge im Spektrum.

<sup>[b]</sup> Produkt zersetzt sich, so dass keine reproduzierbaren Daten erhalten werden.

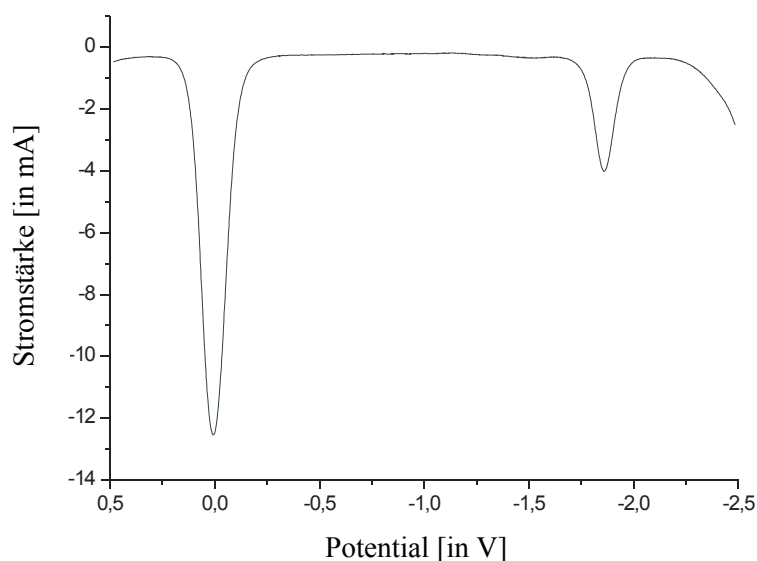
**Tabelle 19:** Reduktionspotentiale der DPPZ-Liganden in Dichlormethan.

LOEB et al. haben die entsprechenden Untersuchungen der DPPZ-Derivate in DMF durchgeführt und als Referenzelektrode eine SCE-Elektrode verwendet.<sup>[126]</sup> Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit sind dagegen in Dichlormethan durchgeführt worden. Als Quasi-Referenzelektrode ist ein Silberdraht verwendet worden und als interner Standard wurde

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Ferrocen hinzugefügt. Die Unterschiede in der Anzahl der Redoxpotentiale und den Werten für diese sind daher auf die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen zurückzuführen. Im Gegensatz zu LOEB et al. können im untersuchten Spannungsbereich nur für die beiden nitrosubstituierten DPPZ-Derivate zwei Reduktionspeaks beobachtet werden. Die Einführung eines zweiten Nitrosubstituenten führt sowohl bei  $E_{\text{red}}^1$  als auch bei  $E_{\text{red}}^2$  zu weniger negativen Reduktionspotentialen, so dass Verbindung **75** leichter zu reduzieren ist als das nur mit einer Nitrogruppe substituierte DPPZ **85**. Ein solcher Effekt ist auch bei elektronenziehenden Substituenten zu erwarten, da diese die Elektronendichte im Liganden herabsetzen. Beide Redoxpotentiale werden in gleichem Maß durch die Einführung eines zweiten Substituenten beeinflusst. Der Abstand zwischen den beiden Reduktionspotentialen beträgt für das NDPPZ  $\Delta E_{\text{red}} = 0.45 \text{ V}$  und für das DNDPPZ  $\Delta E_{\text{red}} = 0.48 \text{ V}$ , so dass die Differenz zwischen erstem und zweitem Reduktionspotential für die beiden nitrosubstituierten DPPZ-Derivate fast identisch ist.

Im Gegensatz dazu sollte bei elektronenliefernden Substituenten, wie sie z.B. die Aminogruppen darstellen, die Einführung eines zweiten Substituenten zu einem negativeren Redoxpotential führen. Die aminofunktionalisierten Dipyrido[3,2-*a*:2',2'-*c*]phenazine **69** und **86** besitzen ein Redoxpotential von  $E_{\text{red}} = -1.87 \text{ V}$  (**86**) bzw.  $-2.04 \text{ V}$  (**69**), so dass das zweifach aminosubstituierte DADPPZ tatsächlich schwerer zu reduzieren ist. In Abbildung 48 ist das Square-Wave-Voltammogramm des aminosubstituierten DPPZ-Liganden **86** gezeigt. Aus diesem ist ersichtlich dass nur ein Redoxpeak zu beobachten ist. So könnte der zweite Redoxpeak außerhalb des für dieses Lösungsmittel möglichen Spannungsbereiches liegen.



**Abb. 48:** SWV-Spektrum des DPPZ-Liganden **86** (Scanrate:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , Ferrocen als interner Standard, Silberdraht als Referenzelektrode)

Im übrigen spiegeln die Ergebnisse der CV- und SWV-Messungen die Tatsache wider, dass Derivate mit elektronenliefernden Substituenten schwerer zu reduzieren sind als solche mit elektronenziehenden Substituenten. Zusammengefasst verfügt man mit den diskutierten DPPZ-Derivaten über eine Serie von chelatisierenden Liganden mit  $\pi^*$ -Orbitalen, deren Energien um 0.54 V variieren.

### 3.5.2.2 *Bestimmung der Redoxpotentiale der DPQ-Liganden durch CV- und SWV-Messungen*

In der Literatur gibt es nur wenige Daten zu den elektrochemischen Eigenschaften substituerter 2,3-Bis(2-pyridyl)chinoxaline. So berichten BREWER et al. über die Redoxpotentiale des dimethyl- sowie des dichlorsubstituierten DPQ.<sup>[174]</sup> Die Redoxpotentiale dieser Verbindungen liegen bei  $E_{\text{red}} = -1.55$  V für das dimethylsubstituierte Derivat bzw. bei  $E_{\text{red}} = -1.18$  V für das dichlorsubstituierte Derivat. Als Referenzelektrode verwendeten sie eine Silber/Silberchlorid-Gelelektrode. In Übereinstimmung mit den elektronenliefernden bzw. -ziehenden Eigenschaften der Substituenten sind diese DPQ-Derivate leichter bzw. schwerer zu reduzieren als das unsubstituierte DPQ.

Die in dieser Arbeit hergestellten DPQ-Derivate sind noch nicht auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht worden. Wie für das analoge DPPZ-Derivat **67** zeigt auch das bis(brommethyl)substituierte 2,3-Bis(2-pyridyl)chinoxalin **97** eine Zersetzung unter den Bedingungen des CV-Experimentes, so dass auch für diesen Liganden keine Aussagen zu den Redoxpotentialen gemacht werden können. Des Weiteren ist das 6-Nitro-2,3-bis-(2-pyridyl)-chinoxalin (**103**) in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich, so dass für diese Verbindung keine Messungen durchgeführt werden konnten. Die Messungen der DPQ-Liganden DNDPQ (**98**), DADPQ (**99**) sowie ADPQ (**104**) sind in Dichlormethan aufgenommen worden.

In Tabelle 20 sind die Ergebnisse der CV- und SWV-Messungen zusammengefasst. Im untersuchten Spannungsbereich zeigen die DPQ-Liganden zwei Redoxpeaks. Die Werte für das erste Reduktionspotential liegen zwischen  $E_{\text{red}}^1 = -1.1$  V und  $-1.6$  V. Die Reduktionspotentiale für den zweiten reversiblen Elektronentransferprozess variieren zwischen  $E_{\text{red}}^2 = -1.7$  V für das nitrosubstituierte DPQ-Derivat und  $E_{\text{red}}^2 = -2.4$  V für das diaminosubstituierte DPQ-Derivat. Erwartungsgemäß ist das DNDPQ leichter zu reduzieren als die aminofunktionalisierten DPQ-Derivate. Dies korreliert mit den elektronenziehenden bzw. -liefernden Eigenschaften der Nitro- bzw. der Aminosubstituenten.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man die Differenz zwischen erstem und zweitem Reduktionspotential, so zeigt sich wiederum ein Unterschied von  $\Delta E_{\text{red}} \sim 0.5 \text{ V}$  für das dinitro- sowie für das aminosubstituierte DPQ-Derivat. Diese Differenz ist für das 6,7-Diamino-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin mit  $\Delta E_{\text{red}} = 0.76 \text{ V}$  deutlich größer. Dies ist möglicherweise das Resultat einer stärkeren Beeinflussung dieses zweiten Reduktionsschrittes durch die Substitution des Chinoxalin-Fragmentes.

DPQ Ligand		$E_{\text{red}}^1/\text{V}^{[a]}$	$E_{\text{red}}^2/\text{V}^{[a]}$
DBrDPQ	<b>97</b>	– <sup>[b]</sup>	– <sup>[b]</sup>
NDPQ	<b>103</b>	– <sup>[c]</sup>	– <sup>[c]</sup>
DNDPQ	<b>98</b>	–1.18	–1.69
ADPQ	<b>104</b>	–1.45	–1.91
DADPQ	<b>99</b>	–1.61	–2.37

<sup>[a]</sup> Die Bezeichnung  $E_{\text{red}}^1$  und  $E_{\text{red}}^2$  entspricht der Reihenfolge im Spektrum.

<sup>[b]</sup> Produkt zersetzt sich, so dass keine reproduzierbaren Daten erhalten werden.

<sup>[c]</sup> Produkt ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

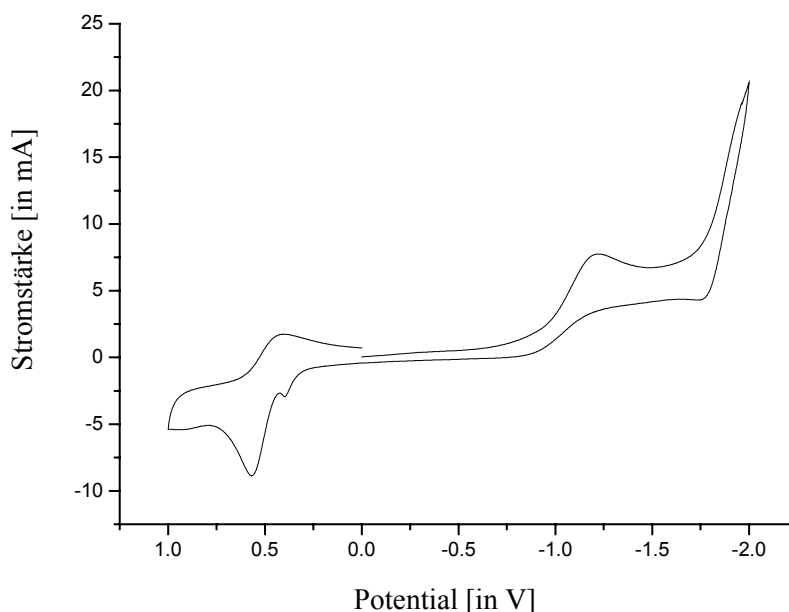
**Tabelle 20:** Reduktionspotentiale der DPQ-Liganden in Dichlormethan.

Des Weiteren bestätigt sich die bei den aminofunktionalisierten DPPZ-Derivaten gemachte Beobachtung, dass eine zusätzliche Aminofunktionalität das Redoxpotential weiter zu negativeren Spannungen verschiebt. Das ADPQ ist leichter zu reduzieren als das diaminofunktionalisierte DPQ-Derivat **99**. Dabei wirkt sich die Einführung des zweiten Aminosubstituenten auf den zweiten Reduktionsprozess stärker aus als auf den ersten. Das erste Reduktionspotential des DADPQ ist gegenüber dem des unsubstituierten DPQ um 0.16 V zu negativeren Spannungswerten verschoben, das zweite weist dagegen eine Verschiebung um 0.46 V zu negativeren Werten auf.

In Abbildung 49 ist das CV-Spektrum des 6,7-Diamino-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalins **99** gezeigt. Aus diesem ist zu erkennen, dass es sich sowohl bei der Reduktion bei  $E_{\text{red}} = -1.18 \text{ V}$  als auch bei der Reduktion bei  $E_{\text{red}} = -1.69 \text{ V}$  um quasi-reversible Elektronentransferprozesse handelt. Diese Beobachtung kann auch für das aminofunktionalisierte DPQ-Derivat **104** gemacht werden. Ein anderes Bild ergibt sich aus dem CV-Spektrum für das dinitrofunktionalisierten Chinoxalin-Derivates **98**. Beide Elektronentransferprozesse zeigen in diesem Fall die für reversible Elektronentransferprozesse typische Peak-Form.



Vergleicht man die ersten Reduktionspotentiale der DPQ-Liganden mit denen der DPPZ-Liganden, so lässt sich feststellen, dass die DPQ-Liganden leichter reduzierbar sind als die entsprechend funktionalisierten Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine. Mit den oben beschriebenen DPQ-Liganden verfügt man über eine Serie von chelatisierenden Brückenliganden, die ähnliche Redoxpotentiale wie die analogen DPPZ-Liganden aufweisen und wie diese  $\pi^*$ -Orbitale besitzen, deren Energien um ca. 0.5 V variieren.



**Abb. 49:** Cyclovoltammogramm des 6,7-Diamino-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalins **99** in Dichlormethan (Scanrate:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , Ferrocen als interner Standard, Silberdraht als Referenzelektrode).

### 3.5.3 Bestimmung der Redoxpotentiale der Übergangsmetall-Polypyridyl-Komplexe

Auf Grund der Vielzahl der synthetisierten Übergangsmetallkomplexe vom DPPZ-TYP existieren eine Reihe von Publikationen, die sich mit den elektrochemischen Eigenschaften dieser Komplexe beschäftigen. Einige der in dieser Arbeit hergestellten Komplexe sind bereits mittels Cyclovoltammetrie auf diese Eigenschaften hin untersucht worden. Nichtsdesto trotz sollen diese noch einmal untersucht werden, um sie mit den Daten der Übergangsmetallkomplexe vergleichen zu können, für die diese Untersuchungen noch nicht durchgeführt worden sind. Die Auswertung der Untersuchungen der Komplexe mit bis(brommethyl)funktionalisierten Liganden erweist sich als überflüssig, da sich die freien Liganden bei der Cyclovoltammetrie zersetzen und keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden können.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

#### 3.5.3.1 Bestimmung der Redoxpotentiale der mononuklearen Übergangsmetallkomplexe

##### a) $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{dppz})](\text{PF}_6)_2$ -Komplexe

Aus zahlreichen Untersuchungen von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{dppz})]^{2+}$ -Komplexen weiß man, dass die Cyclovoltammogramme dieser Verbindungen häufig recht komplex aussehen, da insbesondere mehrere Reduktionsprozesse sowohl des Bipyridin- als auch des DPPZ-Liganden zu erkennen sind. Diese weisen oftmals eine schlechte Auflösung auf, die eine Interpretation der CV-Spektren erschweren. Einfacher gestaltet sich das Bild im Bereich der Oxidationsreaktionen, da hier in fast allen Fällen nur der Redox-Peak für das  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$ -Redoxpaar zu beobachten ist. Beispielsweise haben ARAKI et al. die Ruthenium-Komplexe  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{adppz})](\text{PF}_6)_2$  **109** und  $[\text{Ru}(\text{Ph-bipy})_2(\text{adppz})](\text{PF}_6)_2$  (Ph-bipy = 4,4'-Diphenyl-2,2'-bipyridin) bereits mittels Cyclovoltammetrie untersucht.<sup>[161]</sup> Im Falle des Komplexes  $[\text{Ru}(\text{Ph-bipy})_2(\text{adppz})](\text{PF}_6)_2$  konnten sie vier reversible Einelektronenreduktionen zwischen -1.23 V und -2.06 V beobachten. Im positiven Bereich zeigt der Komplex den reversiblen Einelektronen-Redoxpeak für das  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ -Redoxpaar.

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})]^{2+}$	Ligand	$E_{\text{Ox}}/\text{V}^{[\text{a}]}$	$E_{\text{red}}/\text{V}^{[\text{a}]}$
<b>107</b>	NDPPZ	+0.95	-0.83, -1.34, -1.73, -1.82, -2.04, -2.28, -2.42
<b>108</b>	DNDPPZ	+0.95	-0.79, -1.21, -1.50, -1.85, -2.05, -2.21, -2.35
<b>109</b>	ADPPZ	+0.97	-0.96, -1.15, -1.33, -1.59, -1.81, -2.02, -2.32, -2.51
<b>110</b>	DADPPZ	+0.95	-0.98, -1.17, -1.39, -1.62, -1.84, -2.03, -2.38, -2.57

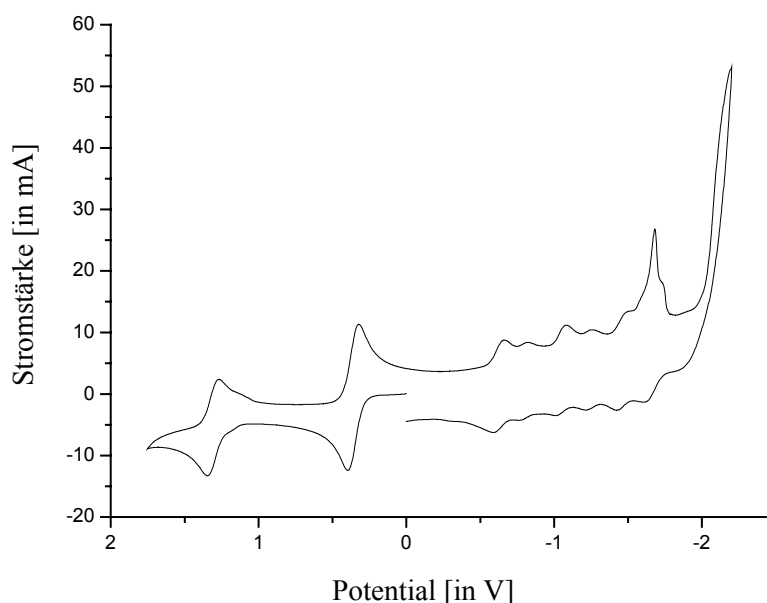
<sup>[a]</sup> in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Scanrate:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , Ferrocen als interner Standard, Silberdraht als Referenzelektrode

**Tabelle 21:** Reduktions- und Oxidationspotentiale der  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{dppz})]^{2+}$ -Komplexe **107-110**.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Redoxeigenschaften der mononuklearen Ruthenium-Komplexe sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Erwartungsgemäß ist in allen CV-Spektren der untersuchten Komplexe jeweils nur ein Signal für einen reversiblen Oxidationsprozess zu erkennen, welches der Oxidation des zentralen Rutheniumatoms zugeordnet werden kann. Das Oxidationspotential für das  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ -Redoxpaar beträgt für die Komplexe **107**, **108** und **110**  $E_{\text{Ox}} = +0.95 \text{ V}$  (vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ). Das Oxidationspotential für den aminofunktionalisierten Komplex **109** ist mit  $E_{\text{Ox}} = +0.97 \text{ V}$  (vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) nur geringfügig größer, so dass das Redoxpotential für die Oxidation des Ruthenium-Zentralatoms nicht von den Substituenten der DPPZ-Liganden beeinflusst wird.

Während nur ein Oxidationsprozess beobachtet werden kann, können im Bereich der Reduktionen mehrere Peaks beobachtet werden, die überwiegend reversiblen Elektronentransferprozessen zugeordnet werden können. Nach KAIM et al. ist die Anzahl der zu beobachtenden reversiblen Reduktionsprozesse davon abhängig, wie gut das Lösungsmittel getrocknet worden ist. Beispielsweise konnten AMOUYAL et al. für den  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{dppz})]^{2+}$ -Komplex bei Raumtemperatur im Spannungsbereich zwischen  $-1.2\text{ V}$  und  $-2.6\text{ V}$  nur drei reversible Reduktionsprozesse bei  $E_{\text{red}} = -1.30\text{ V}$ ,  $-1.51\text{ V}$  und  $-2.02\text{ V}$  (in DMF, vs. SCE) beobachten,<sup>[149]</sup> während KAIM et al. bei  $E_{\text{red}} = -2.31\text{ V}$  und  $-2.53\text{ V}$  (in DMF, vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) zwei zusätzliche Reduktionsprozesse beobachten konnten.<sup>[125]</sup> In weiteren Experimenten konnten KAIM et al. zeigen, dass die Lage der Reduktionspotentiale der ersten drei Prozesse durch Spuren von Wasser nicht verändert, dagegen der vierte und insbesondere der fünfte Reduktionsschritt durch Feuchtigkeit beeinflusst werden.

Als Beispiel ist in der Abbildung 50 das CV-Spektrum des Komplexes  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{adppz})](\text{PF}_6)_2$  **109** gezeigt. Im Spektrum sind mindestens 6 Peaks zu erkennen, die sich teilweise überlagern, so dass die Redoxpotentiale für die einzelnen Reduktionen nicht bestimmt werden können.

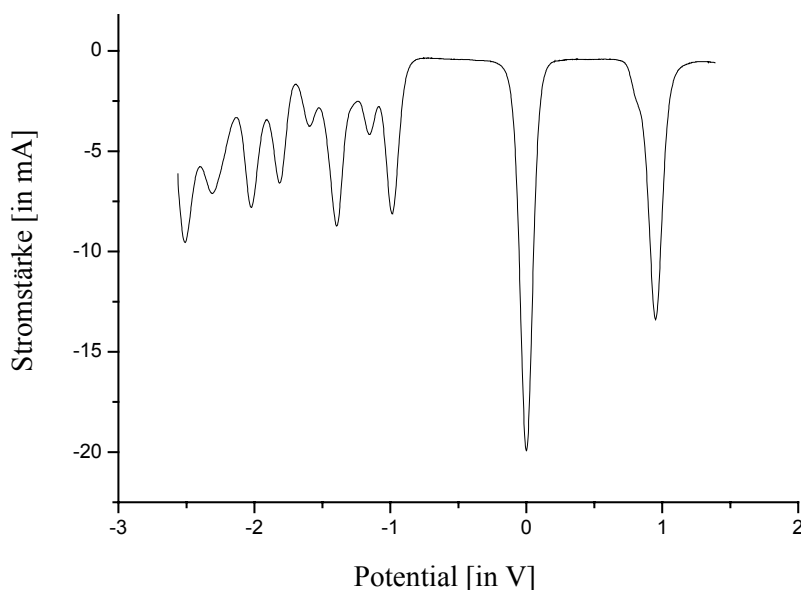


**Abb. 50:** CV-Spektrum (unkorrigiert) des Komplexes  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{adppz})](\text{PF}_6)_2$  **109** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Scanrate:  $100\text{ mV s}^{-1}$ , Ferrocen als interner Standard, Silberdraht als Referenzelektrode).

### 3. Diskussion der Ergebnisse

An diesem Beispiel kann sehr gut verdeutlicht werden, dass die Square-Wave-Voltammetrie eine geeignete Methode ist, um bei solch komplexen Problemen dennoch die Redoxpotentiale zu bestimmen. In Abbildung 51 ist das SWV-Spektrum desselben Komplexes dargestellt. So können im Bereich von  $-0.9$  V bis  $-2.6$  V insgesamt acht Signale beobachtet werden.

Durch Vergleich mit Literaturdaten können die Einelektronenreduktionen bei ca.  $-1.8$  V sowie bei ca.  $-2.0$  V den Reduktionen der beiden 2,2'-Bipyridin-Liganden eindeutig zugeordnet werden. Die Reduktionsschritte im Bereich von ca.  $-2.3$  V bzw.  $-2.5$  V können ebenfalls Reduktionen der Bipyridin-Liganden zugeordnet werden.



**Abb. 51:** SWV-Spektrum (unkorrigiert) des Komplexes  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{adppz})](\text{PF}_6)_2$  **109** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Scanrate:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , Ferrocen als interner Standard, Silberdraht als Referenzelektrode).

Im allgemeinen sind die Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine auf Grund der energetisch tiefer liegenden  $\pi^*$ -Orbitale des Phenazin-Fragmentes einfacher zu reduzieren als das 2,2'-Bipyridin. Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine werden als eine Kombination aus Phenazin- und Bipyridin-Fragment betrachtet.<sup>[150-152]</sup> Dem entsprechend ist die Elektronenakzeptor-Seite dieser Liganden auf dem Phenazin-Fragment lokalisiert. AMOUYAL et al. konnten durch Vergleich mit dem  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -Komplex zeigen, dass das Phenazin-Fragment der DPPZ-Liganden in den  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{dppz})]^{2+}$ -Komplexen der um ca.  $0.3$  V bessere Elektronenakzeptor ist als die koordinierten Bipyridin-Liganden.<sup>[149]</sup> Des Weiteren beobachteten sie eine Verschiebung der Reduktionspotentiale der koordinierten gegenüber den freien DPPZ-Liganden um ca.  $0.3$  V zu positiveren Werten, die auf eine schwache elektronische Kommunikation zwischen dem zentralen Ruthenium-Ion und den DPPZ-

Liganden zurück zu führen ist. Dieser Shift lässt sich durch die geringere Elektronendichte der koordinierten Liganden erklären, die aus der Koordination an das  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2]^{2+}$ -Fragment resultiert.

Unter der Annahme, dass bei den untersuchten Komplexen ebenfalls eine Verschiebung von ca. 0.3 V beobachtet wird, sollte das Reduktionspotential des koordinierten ADPPZ bei ca. -1.57 V beobachtet werden. Im Cyclovoltammogramm wird bei dem entsprechenden Potential ( $E_{\text{red}} = -1.59 \text{ V}$ ) auch ein Reduktionsprozess beobachtet. Darüber hinaus können drei weitere Reduktionsschritte bei  $E_{\text{red}} = -0.96$ ,  $-1.15$  und  $-1.33 \text{ V}$  festgestellt werden. In ihren Publikationen zu aminofunktionalisierten DPPZ-Komplexen des Rutheniums geben ARAKI et al. nur die Daten für den Komplex  $[\text{Ru}(\text{Ph-bipy})_2(\text{adppz})](\text{PF}_6)_2$  an.<sup>[161]</sup> Dieser zeigt im CV-Spektrum zwei Reduktionsprozesse bei  $E_{\text{red}}^1 = -1.23 \text{ V}$  und  $E_{\text{red}}^2 = -1.50 \text{ V}$  an, die zueinander einen Abstand von ca. 0.3 V aufweisen. Ein solcher Abstand wird auch für das erste und zweite Redoxpotential der freien DPPZ-Liganden beobachtet, so dass die beiden ersten Reduktionspotentiale der Reduktion des Phenazin- und des Bipyridin-Fragmentes des DPPZ-Liganden zugeordnet werden könnten. Nimmt man an, dass die Substitution der Bipyridin-Liganden mit den Phenylsubstituenten die Lage der Redoxpotentiale nur geringfügig bzw. gar nicht beeinflusst, und berücksichtigt man, dass die Reduktionspotentiale der DPPZ-Liganden in Ruthenium-Polypyridyl-Komplexen üblicherweise im Potentialbereich zwischen 1.2 V und 1.6 V liegen, scheint eine Zuordnung der Redox-Peaks bei  $E_{\text{red}} = -1.33 \text{ V}$  und  $E_{\text{red}} = -1.59 \text{ V}$  für den  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{adppz})]^{2+}$ -Komplex zu den entsprechenden Reduktionsschritten des ADPPZ gerechtfertigt zu sein. Die Verschiebung der Reduktionspotentiale zu positiveren Werten ist durch einen Lösungsmittelleffekt zu begründen. Während die Voltammogramme der freien Liganden in Dichlormethan aufgenommen worden sind, sind die Komplexe in dem viel polareren Lösungsmittel Acetonitril aufgenommen worden.

Denkbar wäre aber auch, dass die Reduktionspotentiale bei  $-0.95 \text{ V}$  sowie bei  $-1.33 \text{ V}$  den Elektronentransferprozessen des koordinierten DPPZ-Liganden zugeordnet werden können und die Reduktionspotentiale bei  $-1.15 \text{ V}$  und  $-1.59 \text{ V}$  aus Verunreinigungen mit dem freien Liganden resultieren. Auf Grund der NMR- und MS-Daten kann eine Verunreinigung der Komplexe mit den nicht koordinierten Liganden ausgeschlossen werden. Signale für die Reduktionsprozesse des freien DPPZ können dann nur aus der Zersetzung der Komplexe resultieren. Derartige Zersetzungsprozesse für Ru(II)-DPPZ-Komplexe sind bisher jedoch nicht bekannt.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Eine Zuordnung der beiden Redoxpotentiale bei  $E_{\text{red}} = -0.95 \text{ V}$  und  $E_{\text{red}} = -1.15 \text{ V}$  zu Verunreinigungen oder bestimmten Reduktionsprozessen der DPPZ- oder Bipyridin-Liganden kann daher nicht vorgenommen werden.

In Analogie zum  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{adppz})]^{2+}$ -Komplex kann die Zuordnung der Reduktionspotentiale  $E_{\text{red}}^2$  und  $E_{\text{red}}^3$  im Fall der nitrosubstituierten DPPZ-Komplexe **107** und **108** bzw.  $E_{\text{red}}^3$  und  $E_{\text{red}}^4$  im Fall des diaminosubstituierten DPPZ-Komplexes **110** zu den Reduktionsprozessen der koordinierten DPPZ-Liganden erfolgen.

#### b) $[(\text{dppz})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ -Komplexe

Im Vergleich zu den Ru(II)-DPPZ-Komplexen zeigen die entsprechenden Rhenium-Komplexe einfachere CV-Spektren. Anhand der CV-Spektren der Rhenium-Komplexe kann gezeigt werden, dass durch die Koordination die Reduktionspotentiale der Liganden der Rhenium-Komplexe zu weniger negativen Werten verschoben werden und diese somit einfacher zu reduzieren sind als die freien DPPZ-Liganden. Dieser anodische Shift  $\Delta E_{\text{red}}$  beträgt zwischen 0.1 V und 0.2 V. Dabei werden sowohl das erste als auch das zweite Reduktionspotential quantitativ in derselben Weise beeinflusst. Ursache hierfür ist die Wechselwirkung des  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ -Fragmentes mit den DPPZ-Liganden, die zu einer Stabilisierung des LUMO durch den Lewis-Säure-Charakter der CO-Liganden führt. Der Einfluss der Koordination durch das Rhenium-Fragment ist dabei nicht so stark wie im Fall der entsprechenden Ruthenium-Analoga. Dies lässt sich mit der geringeren Lewissäure-Stärke des  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ -Fragmentes gegenüber dem  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2]^{2+}$ -Fragment erklären.

Des Weiteren sind die Komplexe mit Liganden, die elektronenziehende Substituenten tragen, leichter zu reduzieren als solche mit Liganden, die durch die Substitution ein größeres delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem aufweisen. Dies korreliert mit den Beobachtungen für die freien Liganden, die durch die Substitution mit elektronenziehenden oder -liefernden Substituenten in der gleichen Weise beeinflusst werden. Die Unterschiede in den Redoxpotentialen, die zwischen den verschiedenen Rhenium-Komplexen beobachtet werden, sind vergleichbar mit denen der freien DPPZ-Derivate. Dies ist ein Indiz dafür, dass es sich bei den beobachteten Reduktionen um ligandenbasierte Elektronentransferprozesse handelt. Demnach wird das Elektron in das  $\pi^*$ -Orbital des Phenazin-Fragmentes des Liganden übertragen.

Untersuchungen von GORDON et al. zeigen, dass bei den Rhenium-Komplexen mit DPPZ-Liganden ein irreversibler Oxidationsprozess bei ca.  $E_{\text{Ox}} = +1.20$  V (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Silberdraht als Referenzelektrode, Ferrocen als interner Standard) beobachtet werden kann, der aus der Oxidation des einfach positiv geladenen Rhenium-Zentralatoms zum zweifach geladenen  $\text{Re}^{2+}$ -Ion resultiert.<sup>[171]</sup> In den CV-Spektren der untersuchten Rhenium-DPPZ-Komplexe **113–116** können ebenfalls irreversible Oxidationsprozesse beobachtet werden. Die Oxidationspotentiale  $E_{\text{Ox}}$  für das  $\text{Re}^+/\text{Re}^{2+}$ -Redoxpaar liegen im Bereich zwischen  $E_{\text{Ox}} = +1.24$  V und  $+1.26$  V und sind vergleichbar mit den Ergebnissen von GORDON et al.<sup>[171]</sup> Der geringe Unterschied in den Redoxpotentialen lässt den Schluss zu, dass die unterschiedliche Substitution der DPPZ-Liganden in den Rhenium-Komplexen keinen Einfluss auf die Lage des Oxidationspotentials des  $\text{Re}^+/\text{Re}^{2+}$ -Redoxpaares ausübt.

$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^n)\text{Cl}]$	Ligand	$E_{\text{Ox}}/\text{V}^{[\text{a}, \text{b}]}$	$E_{\text{red}}/\text{V}^{[\text{a}]}$
<b>113</b>	NDPPZ	+1.24	-1.28, -1.88
<b>114</b>	DNDPPZ	+1.26	-1.19, -1.67
<b>115</b>	ADPPZ	+1.26	-1.63
<b>116</b>	DADPPZ	+1.25	-1.86

<sup>[a]</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Scanrate:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , Ferrocen als interner Standard, Silberdraht als Referenzelektrode

<sup>[b]</sup> Alle Oxidationen sind irreversibel. Die Bestimmung der Oxidationspotentiale erfolgt aus den SWV-Spektren.

**Tabelle 22:** Reduktions- und Oxidationspotentiale der  $[(\text{dppz})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ -Komplexe **113–116**.

### c) $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{dppz})](\text{BF}_4)$ -Komplexe

In der Reihe der Metallfragmente  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  und  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$  weist das Kupfer-Fragment die geringste Lewisäure-Stärke auf. Dem entsprechend sollte die Koordination des  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Fragmentes einen wesentlich geringeren Effekt auf die Elektronendichte des DPPZ-Liganden und somit auf die Redoxpotentiale der ligandenbasierten Reduktionsprozesse haben. GORDON et al. konnten zeigen, dass die Reduktionspotentiale der Cu(I)-DPPZ-Komplexe unverändert bleiben bzw. nur geringfügige Verschiebungen zu positiveren Reduktionspotentialen zeigen.<sup>[171]</sup> Die Untersuchungen der Cu-Komplexe **120–123** bestätigen die Ergebnisse von GORDON et al. Die Reduktionspotentiale der Cu(I)-DPPZ-Komplexe sind gegenüber den freien Liganden zwischen 0.01 und 0.03 V zu positiveren Werten verschoben, so dass die Komplexe einfacher zu reduzieren sind.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Im positiven Potentialbereich kann ein irreversibler Oxidationsprozess beobachtet werden, der der Oxidation des Cu<sup>+</sup>-Zentralatoms zugeordnet werden kann. Die Oxidationspotentiale des Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>-Redoxpaares liegen im Bereich von E<sub>Ox</sub> = +0.93 V und +0.96 V und differieren um 0.03 V. Aus den geringen Unterschieden in den Redoxpotentialen für das Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>-Redoxpaar kann bestenfalls auf einen geringfügigen Effekt auf den Elektronentransferprozess durch die Koordination des Metallfragmentes an den DPPZ-Liganden geschlossen werden, der jedoch unabhängig von der Art des Substituenten des Phenazin-Fragmentes ist. GORDON et al. haben die Kupfer-Komplexe des Benzo[*i*]dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazins und des 11,12-Dimethyldipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazins untersucht.<sup>[171]</sup> Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit untersuchten Komplexen liegen die Oxidationspotentiale bei E<sub>Ox</sub> = +0.62 V bzw. +0.63 V und sind um 0.3 V verschoben.

[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (L)] <sup>+</sup>	Ligand	E <sub>Ox</sub> /V <sup>[a, b]</sup>	E <sub>red</sub> /V <sup>[a]</sup>
<b>120</b>	NDPPZ	+0.93	-1.48, -1.92
<b>121</b>	DNDPPZ	+0.94	-1.34, -1.81
<b>122</b>	ADPPZ	+0.93	-1.85
<b>123</b>	DADPPZ	+0.96	-2.02

<sup>[a]</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Scanrate: 100 mV s<sup>-1</sup>, Ferrocen als interner Standard, Silberdraht als Referenzelektrode

<sup>[b]</sup> Alle Oxidationen sind irreversibel. Die Bestimmung der Oxidationspotentiale erfolgt aus den SWV-Spektren.

**Tabelle 23:** Reduktions- und Oxidationspotentiale der [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dppz)]<sup>+</sup>-Komplexe **120-123**.

#### 3.5.3.2 Bestimmung der Redoxpotentiale der dinuklearen Übergangsmetallkomplexe

##### a) [{Ru(bipy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(μ-dpq)](PF<sub>6</sub>)<sub>2n</sub>-Komplexe (n = 1, 2)

Bei der Diskussion der möglichen Synthese der dinuklearen [Ru(bipy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-dpq)]<sup>4+</sup>-Komplexe konnte anhand der Charakterisierung mittels ESI-MS nicht eindeutig geklärt werden, ob nur die mononuklearen Komplexe gebildet worden sind oder ob ein Gemisch aus mono- und dinuklearen Komplexen vorliegt. Neben der Bestimmung der Redoxpotentiale für die mononuklearen Ru(II)-DPQ-Komplexe könnten die CV- und SWV-Messungen zur Klärung dieser Frage beitragen. Die dinuklearen Komplexe zeigen in der Regel zwei Oxidations- und vier Reduktionspotentiale im beobachteten Spannungsbereich.<sup>[173, 174]</sup> Die Oxidationsprozesse korrespondieren mit einer sequentiellen Oxidation der beiden Ruthenium-



Zentren von  $\text{Ru}^{2+}$  zu  $\text{Ru}^{3+}$ . Die Oxidation der zwei äquivalenten Metallzentren in den dinuklearen Ruthenium-Komplexe erfolgt auf Grund einer elektronischen Kopplung über den Brückenliganden bei unterschiedlichen Oxidationspotentialen. Das Oxidationspotential  $E_{\text{Ox}}$  liegt typischerweise im Bereich zwischen +1.1 V und 1.5 V. Der Abstand zwischen den beiden Oxidationen liegt bei  $\sim 0.2$  V und ist ein Maß für die gesteigerte Stabilität der gemischvalenten  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ -Form gegenüber den beiden isovalenten Formen  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{2+}$  sowie  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{3+}$ .<sup>[203]</sup>

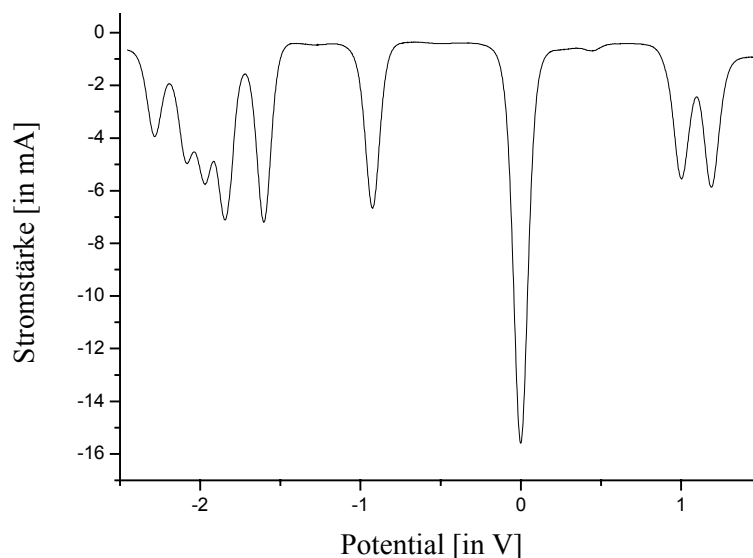
Die Ergebnisse der Untersuchung der Redoxeeigenschaften sind in Tabelle 24 gezeigt. Tatsächlich können nur für den Komplex **126** zwei Peaks bei  $E_{\text{Ox}} = +1.00$  V und +1.19 V beobachtet werden, die auf die Bildung der dinuklearen Spezies hinweisen (s. Abbildung 52). Der Unterschied in den Oxidationspotentialen beträgt  $\Delta E_{\text{Ox}} = 0.19$  V und ist vergleichbar mit den von BREWER et al. beobachteten Werten.<sup>[174]</sup> Die Interpretation der CV- sowie SW-Voltammogramme im negativen Spannungsbereich für das Gemisch aus dem mononuklearen Komplex  $[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}(\mu\text{-dndpq})]^{2+}$ - und dem dinuklearen  $[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_2(\mu\text{-dndpq})]^{4+}$ -Komplex erweist sich als schwieriges Problem. Eindeutig zugeordnet werden können die Reduktionsprozesse bei  $E_{\text{red}} = -1.84$  V und  $E_{\text{red}} = -2.08$  V. Diese reversiblen Elektronentransferprozesse können auf die Einelektronenreduktionen der 2,2'-Bipyridin-Liganden zurückgeführt werden. Wie im Fall der mononuklearen Ruthenium-Komplexe des DPPZ resultiert das Reduktionspotential bei  $E_{\text{red}} = -2.28$  V höchstwahrscheinlich aus einer weiteren Reduktion der Bipyridin-Liganden.

$[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_n(\mu\text{-L})]^{2+}$	$E_{\text{Ox}}/\text{V}^{[a]}$	$E_{\text{Ox}}/\text{V}^{[a]}$	$E_{\text{red}}/\text{V}^{[a]}$
<b>125</b>	+0.98	–	-1.07, -1.38, -1.73, -1.83, -2.05, -2.25
<b>126</b>	+1.00	+1.19	-0.92, -1.60, -1.84, -1.97, -2.08, -2.28
<b>127</b>	+1.03	–	-1.38, -1.81, -1.96, -2.01, -2.39
<b>128</b>	+1.05	–	-1.44, -1.83, -2.03, -2.17, -2.45

<sup>[a]</sup> in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Scanrate:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , Ferrocen als interner Standard, Silberdraht als Referenzelektrode

**Tabelle 24:** Reduktions- und Oxidationspotentiale der  $[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_n(\mu\text{-dpq})](\text{PF}_6)_{2n}$ -Komplexe ( $n = 1, 2$ ) **125-128**.

### 3. Diskussion der Ergebnisse



**Abb. 52:** SW-Spektrum des Komplexgemisches  $[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_n(\mu\text{-dndpq})](\text{PF}_6)_{2n}$  ( $n = 1, 2$ ).

Des Weiteren sind drei weitere Einelektronenreduktionen bei  $E_{\text{red}} = -0.92 \text{ V}$ ,  $-1.60 \text{ V}$  und  $-1.97 \text{ V}$  zu beobachten. Geht man davon aus, dass die Redoxpotentiale der ligandenbasierten Reduktionen in Analogie zu den entsprechenden Ru(II)-DPPZ-Komplexen qualitativ und quantitativ in gleicher Weise beeinflusst werden, sollten die Reduktionspotentiale um  $\sim 0.3 \text{ V}$  zu positiveren Werten verschoben werden. BREWER et al. beobachteten bei den dinuklearen Komplexen einen weiteren anodischen Shift, der aus der Koordination des zweiten Metallfragmentes an den Brückenliganden resultiert.<sup>[174]</sup> Die Reduktionspotentiale des nicht koordinierten DNDPQ liegen bei  $E_{\text{red}} = -1.18 \text{ V}$  sowie bei  $E_{\text{red}} = -1.69 \text{ V}$  (in Dichlormethan). Während sich das erste Reduktionspotentiale mit einer anodischen Verschiebung von  $\sim 0.3 \text{ V}$  vereinbaren ließe und somit einem Reduktionsprozess des mononuklearen Komplex zugeordnet werden könnte, gilt das für das Redoxpotential der zweiten Einelektronenreduktion bereits nicht mehr. Lage und Anzahl der beobachteten Reduktionsschritte lassen sich weder damit in Einklang bringen, dass in der untersuchten Lösung ein Gemisch aus dem  $[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}(\mu\text{-dndpq})]^{2+}$ - und dem  $[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_2(\mu\text{-dndpq})]^{4+}$ -Komplex vorliegt noch dass – wie im Fall der Ru(II)-DPPZ-Komplexe – durch das polarere Lösungsmittel Acetonitril eine Verschiebung der Reduktionspotentiale verursacht wird. Als Fazit kann jedoch festgehalten werden, dass im ersten Reduktionsschritt das Elektron in das  $\pi^*$ -Orbital des Chinoxalin-Grundkörpers übertragen wird.

Die Ruthenium-Komplexe des NDPQ, des ADPQ sowie des DADPQ zeigen nur einen Redox-Peak bei  $E_{\text{Ox}} \sim +1.0 \text{ V}$ . Durch das Vorliegen nur eines Oxidationsprozesses lassen sich die Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchungen bestätigen. Demnach kann nur

im Fall der dinitrosubstituierten DPQ-Liganden die teilweise Bildung des dinuklearen Komplexes  $[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_2(\mu\text{-dpq})](\text{PF}_6)_4$  nachgewiesen werden. In allen anderen Fällen ist nur der mononukleare Komplex gebildet worden. Des Weiteren ist das zentrale Metallatom schwerer zu oxidieren, je leichter die Brückenliganden zu reduzieren sind. Dieser Shift im Oxidationspotential des Metalls ist auf die zunehmende elektronenziehende Fähigkeit des DPQ-Liganden zurück zu führen. So weist der Ruthenium-Komplexe mit nitrosubstituierten DPQ-Liganden **125** ein positiveres Oxidationspotential auf als die aminofunktionalisierten Komplexe **127** und **128**. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Untersuchungen von BREWER et al.<sup>[174]</sup>

Im Bereich der Reduktionsprozesse können wiederum die Elektronentransferprozesse bei  $E_{\text{red}} \sim -1.8 \text{ V}$  sowie bei  $E_{\text{red}} \sim -2.1 \text{ V}$  den reversiblen Reduktionen der Bipyridin-Liganden zugeordnet werden. Außerdem könnte das Signal im Bereich zwischen  $-2.2 \text{ V}$  und  $-2.4 \text{ V}$  aus einer weiteren Einelektronenreduktion der Bipyridin-Liganden resultieren. Alle übrigen Elektronentransferprozesse haben ihre Ursache in der Reduktion des Chinoxalin-Grundkörpers. Eine exakte Zuordnung der einzelnen Elektronentransferprozesse ist aus den oben genannten Gründen nicht vorgenommen worden.

#### b) $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_n(\mu\text{-dpq})]$ - und $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu\text{-dpq})](\text{BF}_4)$ -Komplexe

Auch für die dinuklearen Rhenium- und Kupfer-Komplexe sind CV- und SWV-Messungen durchgeführt worden. In den Spektren sind jedoch nur Signale zu detektieren, deren Reduktionspotentiale sich nur geringfügig bzw. gar nicht von denen der freien DPQ-Liganden unterscheiden. Ein solcher Effekt ist auch bei den entsprechenden mononuklearen Komplexen beobachtet worden. Da aber Signale für die Oxidation der Metall-Zentralatome im Bereich von ca.  $1.2 \text{ V}$  für das  $\text{Re}^+/\text{Re}^{2+}$ -Redoxpaar bzw.  $0.6 \text{ V}$  für das  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxpaar nicht festgestellt werden können, lässt sich daraus schließen, dass eine Zersetzung der Komplexe stattgefunden haben muss. In der Regel werden die Kupfer- und Rhenium-Polypyridyl-Komplexe als nicht oxidations- und/oder lichtempfindlich beschrieben. Die Komplexe sind vor den Messungen über längere Zeit unter Argonatmosphäre aufbewahrt worden, so dass eine Zersetzung durch Oxidation mit Luftsauerstoff ausgeschlossen werden kann. Dagegen kann eine Zersetzung unter Lichteinwirkung nicht ausgeschlossen werden, so dass die Rhenium- und Kupfer-Komplexe wie die entsprechenden Ru(II)-DPQ-Komplexe, die sich bekanntermaßen unter Lichteinfluss zersetzen, unter Lichtausschluss aufbewahrt werden sollten.

#### **3.6 Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften durch UV/VIS-Spektroskopie**

Die Grundlage jedes photochemischen oder photophysikalischen Prozesses stellt die Absorption eines Photons durch ein Molekül dar. Durch die Absorption eines Photons entsprechender Energie wird ein Elektron aus dem Grundzustand (HOMO) in einen energiereichen, instabilen angeregten Zustand (LUMO) angehoben, der auf verschiedenen Wegen wieder in den Grundzustand zurückkehren kann. Die Effizienz der Lichtabsorption bei einer bestimmten Wellenlänge durch ein absorbierendes Medium wird charakterisiert durch die Extinktion.

$$E = \lg I_0/I = \varepsilon * c * d \quad (1)$$

In vielen Fällen kann die Extinktion durch das LAMBERT-BEER-Gesetz (Gleichung 1) beschrieben werden, das in verdünnten Lösungen und für monochromatisches Licht Gültigkeit besitzt. Danach ist die Extinktion linear abhängig von der Konzentration  $c$  des Analyten und der Schichtdicke  $d$  der verwendeten Küvette.  $\varepsilon$  ist der molare (dekadische) Extinktionskoeffizient anhand dessen die Bandenintensität pauschal beurteilt werden kann. Eine Klassifizierung der Elektronen-übergänge lässt sich mit Hilfe der beteiligten Molekülorbitale (MO) treffen. Aus besetzten bindenden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitalen oder aus den nicht-bindenden  $n$ -Orbitalen kann ein Elektron in die leeren antibindenden  $\pi^*$ - oder  $\sigma^*$ -Orbitale angehoben werden, wie dies klassischerweise in organischen Verbindungen der Fall ist. Entsprechend werden die Übergänge kurz mit  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  bezeichnet. Innerhalb von Übergangsmetallkomplexen können drei Typen elektronischer Übergänge unterschieden werden.

- 1.) Übergänge zwischen MO's im zentralen Metallatom, die trotz Bindung der Liganden ihren Metallcharakter behalten (Ligandenfeld-Übergang, LF). Die Liganden beeinflussen die fünf energetisch gleichwertigen, doch geometrisch unterschiedlichen d-Orbitale des Zentralatoms in unterschiedlicher Weise. Es kommt zu teilweisen Aufhebung der Entartung der d-Orbitale, so dass Übergänge zwischen den d-Orbitalen des Metalls stattfinden können. Diese Übergänge sind sehr schwach ( $\varepsilon = 10-100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), da sie symmetrieverboten sind.
- 2.) Übergänge zwischen MO's, die vorwiegend an den Liganden lokalisiert sind und kaum durch die Komplexbildung beeinflusst werden (Intraligand-Übergang, IL).

- 3.) Übergänge zwischen MO's, die am Metallzentrum einerseits und an den Liganden andererseits lokalisiert sind (Charge-Transfer-Übergänge, CT). Dabei können zwei Fälle unterschieden werden. Findet der Elektronenübergang vom Metallzentrum auf den Liganden unter formaler Oxidation des Zentralmetalls und Reduktion des Liganden, handelt es sich um einen **Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergang** (MLCT). Im umgekehrten Fall des Elektronenübergangs vom Liganden auf das Metallzentrum spricht man von einem **Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergang** (LMCT). Diese Übergänge sind sehr intensiv ( $\epsilon = 10^3\text{-}10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und liegen häufig im UV- oder im sichtbaren Spektralbereich.

Die Lage der Absorptionsbanden hängt nicht nur von der Natur des Elektronenübergangs sondern auch von sterischen, induktiven und mesomeren Effekten ab. Darüber hinaus hat auch das Lösungsmittel bei bestimmten Chromophoren einen charakteristischen Einfluss.

Bekanntermaßen steht die Wahrscheinlichkeit eines Überganges und somit auch die Intensität der zugehörigen Absorptionsbande im Zusammenhang mit den Charakteristika der beteiligten Zustände, insbesondere mit der Spinquantenzahl. Übergänge zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand mit gleichem Spin sind erlaubt und zeigen intensive Banden im UV-Spektrum. Dagegen können Übergänge zwischen Zuständen mit unterschiedlichem Spin nur sehr schwer im Absorptionsspektrum beobachtet werden, da sie spin-verboden sind (z.B.  $S_0 \rightarrow T_1$ , Abb. 53).

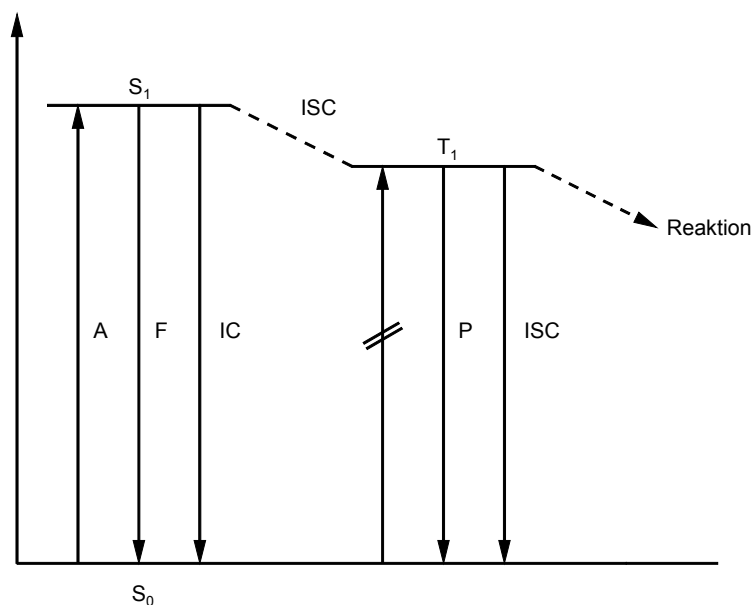


Abb. 53: Jablonski-Diagramm

### 3. Diskussion der Ergebnisse

In den meisten Molekülen ist der Grundzustand ein Singulett-Zustand und der niedrigste angeregte Zustand ein Triplett-Zustand, so dass eine Population dieses Zustandes nicht direkt durch Lichtabsorption erreicht werden kann. Stattdessen wird dieser durch Desaktivierung höherer angeregter Zustände erreicht. Aus diesem Grund sind zumindest drei Zustände an einem photochemischen Prozess beteiligt, wie dies im Jablonski-Diagramm dargestellt ist.

Der Übergang des Elektrons aus dem angeregten Zustand zurück in den Grundzustand kann durch Emission von Licht oder strahlungslos erfolgen. Die Emission von Licht kann auf zwei verschiedene Weisen stattfinden. Man spricht von Fluoreszenz, wenn das Elektron von einem angeregten Singulett-Zustand in den Singulett-Grundzustand übergeht. Findet der Elektronenübergang zwischen Zuständen mit entgegengesetzten Spin statt, so handelt es sich um Phosphoreszenz. Auch die strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustandes kann zwischen Zuständen mit gleichem oder entgegen gesetztem Spin erfolgen. Im ersten Fall spricht man von *internal conversion*, während der zuletzt genannte Prozess als *intersystem crossing* bezeichnet wird. Fluoreszenz und internal conversion sind spin-erlaubte Prozesse, so dass diese intramolekularen Desaktivierungsschritte schneller ablaufen als die Phosphoreszenz oder das intersystem crossing, die spin-verboten sind. Dies ist gleichbedeutend mit einer längeren Lebensdauer der triplett-angeregten Zustände im Vergleich zu den singulett-angeregten Zuständen. Ist die Lebensdauer des angeregten Zustandes lang genug, können neben den bisher beschriebenen Desaktivierungsprozessen auch bimolekulare Prozesse mit einer anderen in der Lösung vorhandenen Spezies stattfinden. Zu den wichtigsten bimolekularen Prozessen zählen Energie- und Elektronentransferprozesse. In letzteren kann es sowohl zur Oxidation oder Reduktion des angeregten Zustandes kommen.

#### 3.6.1 Untersuchung der DPPZ- und DPQ-Liganden

##### 3.6.1.1 Untersuchung der DPPZ-Liganden

Das Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin sowie einige substituierte Derivate, wie z.B. das 11-Aminodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin oder das 11-Nitrodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin, sind bereits systematisch mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht worden.<sup>[126, 166]</sup> Die Absorptionsspektren dieser Verbindungen werden von Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des Lichts (350-400 nm) sowie im nahen UV-Bereich (250-300 nm) dominiert. In Kapitel 3.1 ist bereits beschrieben worden, dass die DPPZ-Liganden als eine Art „Zwitter“ aus einer Phenanthrolin- und einer Phenazin-Einheit aufgefasst werden können. Dies spiegelt sich in den UV-Spektren wider. Während die starke Absorption im nahen UV-Bereich auf

$\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge eines Elektrons vom Phenanthrolin-Fragment auf das Phenazin-Fragment zurück zu führen ist, resultiert die Absorptionsbande bei längeren Wellenlängen aus  $n$ - $\pi^*$ -Übergängen innerhalb des Phenazin-Fragmentes. Dabei wird ein Elektron aus einem nicht-bindenden Orbital der Pyrazin-Stickstoffatome in ein energetisch höher liegendes  $\pi$ -Orbital des Phenazin-Fragmentes angehoben.

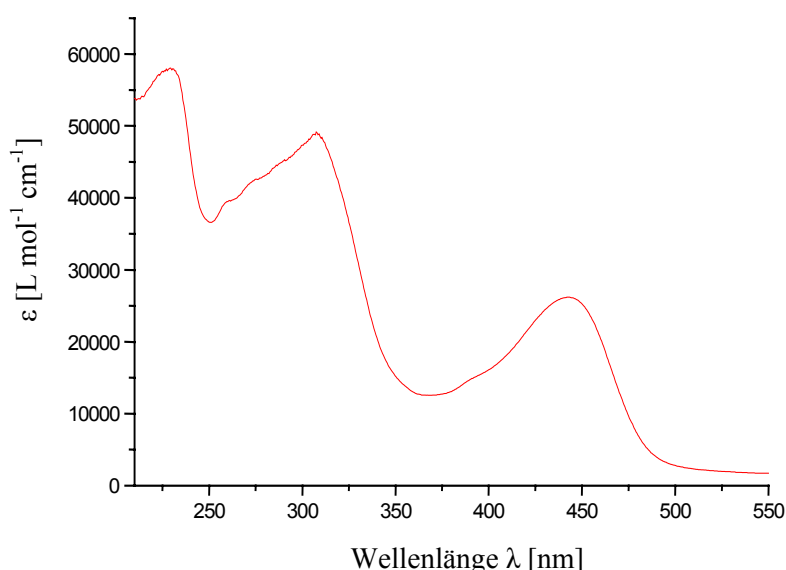
Die UV-Spektren der Liganden wurden in Dichlormethan in einer Konzentration von ca.  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 27 zusammengefasst. Die Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine NDPPZ sowie ADPPZ sind bereits UV-spektroskopisch untersucht worden und die Daten der gemessenen Spektren stimmen gut mit den Literaturdaten überein.<sup>[126]</sup> Die Synthese des DADPPZ ist zwar literaturbekannt, dennoch sind für dieses genauso wie für die in dieser Arbeit synthetisierten DPPZ-Derivate DNDPPZ und DBRDPPZ keine UV-Daten verfügbar. Auch diese Liganden zeigen die für Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine charakteristischen Absorptionsbanden im Bereich von 250-300 nm sowie im Bereich von 350-400 nm. Des Weiteren zeigt es sich, dass sich die Substitution des Phenazin-Fragmentes nicht auf die Lage der Absorptionsbanden auswirkt. Das bedeutet, dass die Substituenten in gleicher Weise die Energie des HOMO und des LUMO beeinflussen, so dass der HOMO-LUMO-Abstand in den substituierten DPPZ-Derivaten nahezu identisch mit dem des unsubstituierten Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazins ist. LOEB et al. konnten dies durch theoretische Berechnungen der HOMO- und LUMO-Energien für substituierte DPPZ-Liganden bestätigen.<sup>[126]</sup>

DPPZ Ligand	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( $\epsilon/10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
DBrDPPZ	247 (4.48), 253 (4.16), 287 (4.37), 293 (4.55), 303 (3.98), 378 (1.27), 390 (1.91)
NDPPZ	246 (4.64), 254 (4.23), 287 (4.54), 295 (4.76), 303 (4.05), 368 (1.79), 386 (1.49)
DNDPPZ	228 (5.45), 233 (5.25), 249 (4.40), 293 (2.01), 304 (1.67), 389 (0.61)
ADPPZ	238 (7.48), 251 (6.57), 293 (6.94), 308 (7.02), 447 (2.61)
DADPPZ	229 (5.81), 262 (3.97), 276 (4.26), 291 (4.52), 308 (4.90), 396 (1.55), 442 (2.62)

**Tabelle 27:** UV/Vis-Daten der substituierten DPPZ-Liganden.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

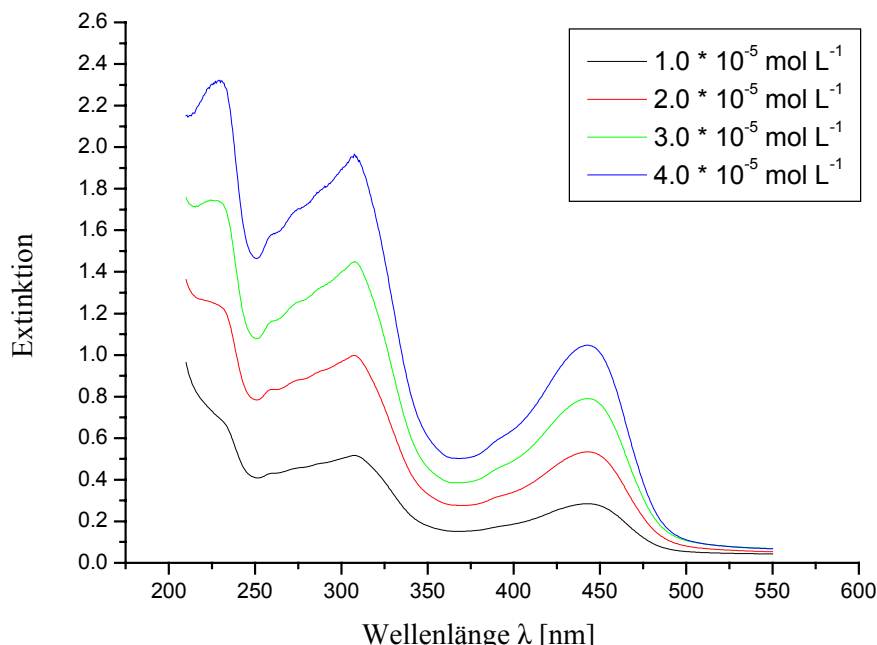
Eine Besonderheit tritt bei den aminofunktionalisierten DPPZ-Liganden auf. Zusätzlich zu den für DPPZ-Derivaten typischen Banden weisen sowohl das ADPPZ als auch das DADPPZ ein weniger intensive, breite Absorptionsbande im Bereich von ca. 440 nm auf. Diese resultiert aus einem  $n-\pi^*$ -Übergang, in dem das nicht-bindenden Orbital des Stickstoffatoms des Aminosubstituenten und ein anitbindendes  $\pi^*$ -Orbital des Phenazin-Fragmentes involviert sind. Einen solchen bathochromen Shift durch die Substitution mit einer Aminofunktionalität haben LANGE et al. bereits für das 2-Aminophenazin beschrieben.<sup>[204]</sup> Abbildung 54 zeigt einen Ausschnitt aus dem UV-Spektrum des DADPPZ.



**Abb. 54:** UV/Vis-Spektrum des 11,12-Diaminodipyrido[3,2-*a*;2',3'-*c*]phenazins **69**.

Im Zusammenhang mit den NMR-Spektren des DADPPZ ist über die Bildung von Aggregaten durch  $\pi-\pi$ -stacking diskutiert worden. Anhand der NMR-Spektren konnten keine Hinweise auf Dimere oder höhere Aggregate gefunden werden. Die UV-Spektroskopie eignet sich ebenfalls zur Untersuchung solcher Aggregationsphänomene. Änderungen in Zahl, Lage und Intensität der Banden mit zunehmender Konzentration im UV-Spektrum können Indizien für die Bildung von Aggregaten sein. Deshalb sind von den DPPZ-Derivaten DNDPPZ und DADPPZ konzentrationsabhängige UV-Messungen durchgeführt worden. In beiden Fällen konnten keine Veränderungen in den UV-Spektren festgestellt werden, die auf die Bildung von Dimeren oder höheren Aggregaten schließen lassen. In Abbildung 55 sind die UV-Spektren des DADPPZ bei den verschiedenen Konzentrationen gezeigt. Es lässt sich erkennen, dass die Intensität der Absorptionsbanden linear mit der Konzentration des Analyten ansteigt.





**Abb. 55:** Konzentrationsabhängige UV-Messungen für das DADPPZ.

### 3.6.1.2 Untersuchung der DPQ-Liganden

Ähnlich wie die entsprechenden DPPZ-Liganden werden die UV-Vis-Spektren der DPQ-Liganden durch energetisch hochliegende, sehr intensive Absorptionsbanden charakterisiert, die typisch für erlaubte  $\pi\text{-}\pi^*$ - bzw.  $n\text{-}\pi^*$ -Übergänge sind. Diese zeigen mit zunehmendem Grad der Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems eine Rotverschiebung. Dem entsprechend sollten für die aminofunktionalisierten DPQ-Derivate auf Grund der Einbeziehung des freien Elektronenpaares des Aminosubstituenten in das  $\pi$ -Elektronensystem die Übertragung des Elektrons aus dem HOMO in das LUMO des Liganden bei niedrigeren Energien und somit bei größeren Wellenlängen  $\lambda_{\text{max}}$  stattfinden als für die unsubstituierte Stammverbindung 2,3-Bis-(2-pyridyl)chinoxalin. Des Weiteren ist für die DPQ-Derivate, die elektronenziehende Substituenten (beispielsweise Nitrogruppen) tragen, ein hypsochromer Shift für den langwelligsten Übergang zu erwarten. Dies wird durch die durchgeführten Untersuchungen für die Verbindungen DBrDPQ, DNDPQ, ADPQ sowie DADPQ auch bestätigt. UV-Spektren für das 6-Nitro-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin konnten auf Grund der Unlöslichkeit dieser Verbindung nicht aufgenommen werden.

Die Ergebnisse der UV-Messungen sind in Tabelle 28 zusammengefasst. Es ist deutlich erkennbar, dass der langwelligste Übergang  $\lambda_{\text{max}}$  im Fall der aminosubstituierten Chinoxalin-Derivate (ADPQ: 410 nm; DADPQ: 432 nm) signifikant in den sichtbaren Bereich des Spektrums verschoben ist. Erwartungsgemäß resultiert die Einführung eines zweiten

### 3. Diskussion der Ergebnisse

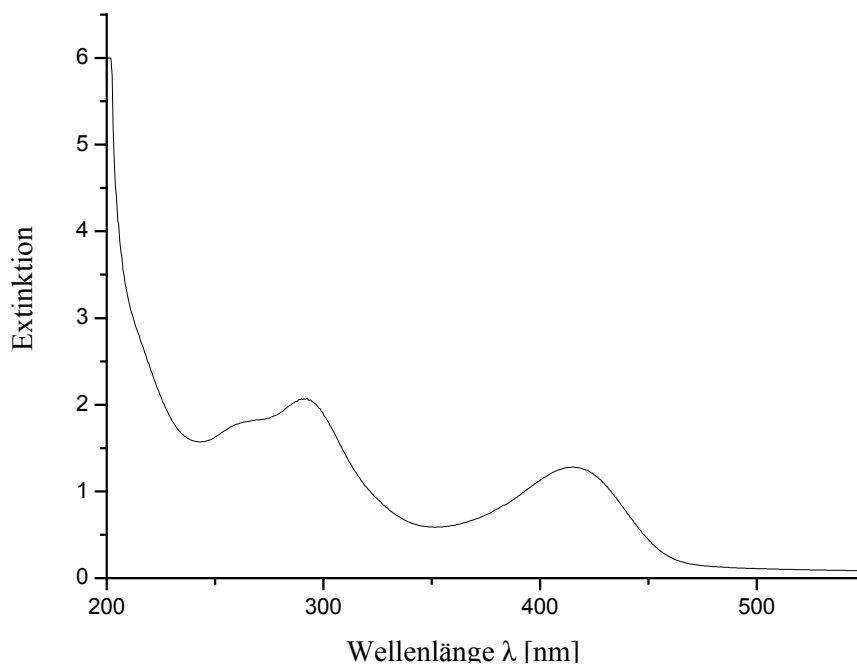
Aminosubstituenten in einer weiteren bathochromen Verschiebung. Dagegen liegen die energieärmsten Übergänge sowohl des bis(brommethyl)- als auch des dinitrosubstituierten DPQ im nahen UV-Bereich ( $\lambda_{\max} \sim 335$  nm).

DPQ-Ligand	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ ( $\epsilon/10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
DBrDPQ <sup>[a]</sup>	259 (3.75), 289 (4.19), 338 (2.27)
NDPQ <sup>[b]</sup>	–
DNDPQ <sup>[a]</sup>	257 (3.73), 285 (4.21), 332 (2.32)
ADPQ <sup>[c]</sup>	262 (3.58), 292 (4.13), 410 (2.55)
DADPQ <sup>[c]</sup>	265 (3.63), 295 (4.07), 432 (2.43)

<sup>[a]</sup> in Dichlormethan, <sup>[b]</sup> im verwendeten Lösungsmittel nicht löslich

<sup>[c]</sup> in Methanol

**Tabelle 28:** UV/Vis-Daten der substituierten DPQ-Liganden.



**Abb. 56:** UV/Vis-Spektrum des 6-Amino-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin ADPQ (in Methanol,  $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).

### 3.6.2 Untersuchung der Übergangsmetall-Polypyridyl-Komplexe

#### 3.6.2.1 Untersuchung der mononuklearen Übergangsmetallkomplexe vom DPPZ-Typ

##### a) [Ru(bipy)<sub>2</sub>(dppz)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>-Komplexe

Ruthenium-Polypyridyl-Komplexe vom DPPZ-Typ zeichnen sich dadurch aus, dass in den UV-Spektren im wesentlichen die Eigenschaften sowohl des [Ru(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Fragmentes als auch des DPPZ-Liganden beibehalten werden. Im sichtbaren Bereich des Spektrums zwischen 400 nm und 550 nm zeigen die Ruthenium-Komplexe eine breite Absorptionsbande. Diese kann den MLCT-Übergängen Ru(II)-d<sub>π</sub>→p<sub>π</sub>\* (bipy) sowie Ru(II)-d<sub>π</sub>→p<sub>π</sub>\* (dppz) zugeschrieben werden. Bei höherer Energie (350 nm – 390 nm) sind einige schwächere Absorptionsbanden zu erkennen, die auf Intraligand-Übergänge zurückzuführen sind. Dabei wird ein Elektron aus einem nichtbindenden Elektronenpaar der Pyrazin-Stickstoffatome des DPPZ-Liganden in ein π\*-Orbital angeregt. Darüber hinaus können weitere intensive Banden im UV-Bereich beobachtet werden. Die Banden unterhalb von 300 nm können π-π\*-Übergängen des DPPZ-Liganden bzw. der 2,2'-Bipyridin-Liganden zugeordnet werden. In Tabelle 29 sind die Ergebnisse der UV-Spektren für die synthetisierten Ruthenium-Komplexe zusammengestellt.

Ru(bipy) <sub>2</sub> (L <sup>n</sup> ) <sup>2+</sup>	Ligand	λ <sub>max</sub> /nm (ε/10 <sup>4</sup> M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
<b>106</b>	DBrDPPZ	248 (3.78), 285 (7.91), 353 (1.57), 441 (1.43)
<b>107</b>	NDPPZ	247 (3.83), 287 (7.95), 358 (1.59), 442 (1.44)
<b>108</b>	DNDPPZ	245 (3.81), 252 (sh), 288 (7.87), 356 (1.55), 374 (), 441 (1.46)
<b>109</b>	ADPPZ	256 (4.62), 286 (7.35), 316 (4.51), 469 (2.53)
<b>110</b>	DADPPZ	255 (4.55), 288 (7.27), 318 (4.47), 468 (2.49)

<sup>[a]</sup> in Acetonitril

**Tabelle 29:** UV/Vis-Daten der [Ru(bipy)<sub>2</sub>(dppz)]<sup>2+</sup>-Komplexe **106-110**.

Die Dipyrido[3,2-*a*;2',3'-*c*]phenazine sind typische Beispiele für Akzeptorliganden, in denen bei den elektrochemischen bzw. optischen Elektronenübertragungsprozessen unterschiedliche Molekülorbitale involviert sind. So ist das energetisch tief liegendste π\*-Molekülorbital mit b<sub>1</sub>(phz)-Symmetrie auf dem Phenazin-Fragment des Liganden lokalisiert, welches nur sehr kleine Orbitalkoeffizienten aufweist. Nach KAIM et al. besteht eine direkte Korrelation zwischen den Orbital- und den Extinktionskoeffizienten, so dass sich für MLCT-Übergänge

### 3. Diskussion der Ergebnisse

in dieses Molekülorbital geringe Oszillatorstärken ergeben.<sup>[Kaim]</sup> Als Folge daraus können diese Übergänge in allgemeinen nicht im UV-Spektrum detektiert werden, da sie durch intensivere Übergänge überlagert werden. Beobachtbare MLCT-Übergänge resultieren daher aus der Überlappung von  $d_{\pi}$ -Orbitalen des chelatisierten Rutheniumatoms mit energetisch höher liegenden unbesetzten Molekülorbitalen vom  $b_1(\psi)$ - bzw. vom  $a_2(\chi)$ -Typ, die mehr auf dem Phenanthrolin-Fragment der DPPZ-Liganden lokalisiert sind.

Während also in den elektrochemischen Prozessen das Elektron auf das Phenazin-Fragment übertragen wird, wird das Elektron unter Lichteinwirkung in ein MO des Phenanthrolin-Fragmentes übertragen. Bestätigt wird dies durch Untersuchungen von AMOUYAL et al.<sup>[149]</sup>  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{dppz})]^{2+}$ -Komplexe zeigen keine lineare Korrelation zwischen dem Maximum der Absorptionsenergie und der Potentialdifferenz  $\Delta E = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}}$ , die für viele vergleichbare Komplexe aus der  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L}]^{2+}$ -Familie beobachtet wird.

#### b) $[(\text{dppz})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ -Komplexe

Im Gegensatz zu den entsprechenden Ruthenium-Komplexen, in denen der erste angeregte Zustand MLCT-Charakter hat, ist die Zuordnung des angeregten Zustandes komplizierter. Dies kann am Beispiel des Komplexes  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{PPh}_3)]^+$  demonstriert werden.<sup>[205]</sup> Durch zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie konnte festgestellt werden, dass der erste angeregte Zustand dieses Komplexes ligandenbasiert ist (IL-Übergang). In derselben Publikation wird darüber berichtet, dass der MLCT-Zustand Ausgangspunkt für die beobachtete Emission ist. Eine Aussage darüber, ob der erste angeregte Zustand ein ligandenzentrierter Zustand oder ein MLCT-Zustand ist, lässt sich anhand der UV-Spektren nur schwer treffen, da in den Rhenium-Komplexen diese beiden Zustände sehr dicht beieinander liegen und sich somit im Spektrum die zugehörigen Banden oftmals überlagern. Exakte Aussagen zu dem ursprünglich erreichten Zustand, dem sog. FRANCK-CONDON-Zustand, können beispielsweise mit Hilfe der Resonanz-Ramanspektroskopie gemacht werden.

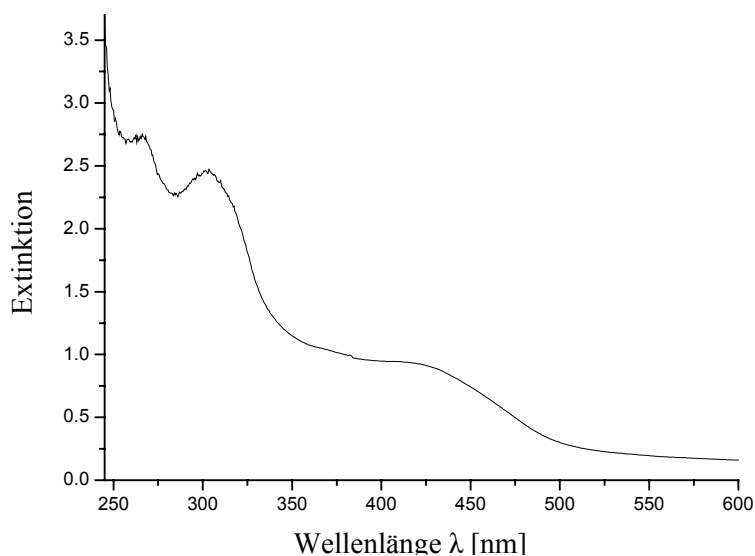
Die UV/Vis-Messungen der synthetisierten Re(I)-DPPZ-Komplexe sind in Dichlormethan aufgenommen worden. In den UV-Spektren der Rhenium-Komplexe können keine signifikanten Veränderungen gegenüber denen der freien DPPZ-Liganden festgestellt werden. Die Komplexe zeigen die typischen intensiven Absorptionsbanden für die  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge der DPPZ-Liganden im Bereich von 250 – 300 nm. Im längerwelligen Bereich des Spektrums (350 – 400 nm) ist eine breite Absorptionsbande zu erkennen. Diese ist ebenfalls Intraligand-

Übergängen ( $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) zuzuordnen. Der weniger intensive MLCT-Zustand der Komplexe wird durch den ligandenzentrierten Übergang überlagert und ist nur durch das Tailing dieser Bande bis in den Wellenlängenbereich von  $\lambda = 400 - 500$  nm zu erkennen. Für Komplexe, die einfacher zu reduzieren sind, reicht dieses Tailing weiter in den langwelligen Bereich hinein. Der MLCT-Übergang resultiert aus der Anregung eines Elektrons des Rhenium-Zentralatom in ein phenazin-basiertes  $\pi^*$ -Orbital des DPPZ-Liganden.<sup>[206]</sup>

[Re(CO) <sub>3</sub> (L)Cl]	Ligand	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( $\epsilon/10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
<b>112</b>	DBrDPPZ	287 (6.47), 373 (1.08), 389 (1.43)
<b>113</b>	NDPPZ	256 (5.68), 288 (5.64), 324 (1.83), 386 (sh)
<b>114</b>	DNDPPZ	254 (5.71), 287 (5.61), 323 (1.76), 388 (sh)
<b>115</b>	ADPPZ	262 (5.41), 268 (4.33), 307 (4.28), 424 (1.49)
<b>116</b>	DADPPZ	269 (5.45), 276 (5.35), 308 (4.77), 316 (sh), 436 (1.98)

**Tabelle 30:** UV/Vis-Daten der [(dppz)Re(CO)<sub>3</sub>Cl]-Komplexe **112-116**.

In Abbildung 57 ist das UV-Spektrum des [(adppz)Re(CO)<sub>3</sub>Cl] **115** gezeigt. Man erkennt im Bereich von 250 – 350 nm die für DPPZ-Liganden typischen intensiven ligandenzentrierten  $\pi-\pi^*$ -Übergänge. Im Fall des Re(I)-ADPPZ-Komplexes zeigt die längerwellige Absorptionsbande dabei bereits eine nur schwer erkennbare Schulter, die in die breite Bande übergeht, die aus weiteren  $n-\pi^*$ -Intraligand-Übergängen resultieren. Der MLCT-Übergang ist wenig intensiv und wird durch diese Bande überlagert, lässt sich aber anhand des Tailings bis in den roten Bereich des Spektrums identifizieren.



**Abb. 57:** UV/Vis-Spektrum des [(adppz)Re(CO)<sub>3</sub>Cl]-Komplexes **115** (in Dichlormethan).

### 3. Diskussion der Ergebnisse

#### c) [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dppz)](BF<sub>4</sub>)-Komplexe

Kupfer-Polypyridyl-Komplexe mit tetraedrischer Koordinationssphäre besitzen weitgehend dieselben Eigenschaften wie die analogen oktaedrischen Ruthenium- und Rhenium-Komplexe. Der erste angeregte Zustand der Cu(I)-DPPZ-Komplexe hat ebenfalls MLCT-Charakter und resultiert aus der Anregung eines d-Elektrons des zentralen Cu<sup>+</sup>-Atoms in das ligandenzentrierte LUMO des DPPZ-Liganden, welches auf dem Phenazin-Fragment des Liganden lokalisiert ist. Der wesentliche Unterschied zu den oktaedrischen Komplexen besteht darin, dass die Lebensdauer dieses angeregten Zustandes von der sterischen Abschirmung des Zentralatoms abhängig ist. Formal ist das Kupfer im angeregten Zustand zweifach positiv geladen und kann deshalb einen weiteren Liganden unter Bildung eines fünffach koordinierten Exciplexes mit trigonal-pyramidaler Symmetrie bilden. Die Bildung dieses Exciplexes steht in Konkurrenz mit der Emission von Licht oder anderen strahlungslosen Desaktivierungsprozessen. Die Bildung des Exciplexes ist davon abhängig, wie leicht das zentrale Kupferatom von einem weiteren Liganden angegriffen werden kann.

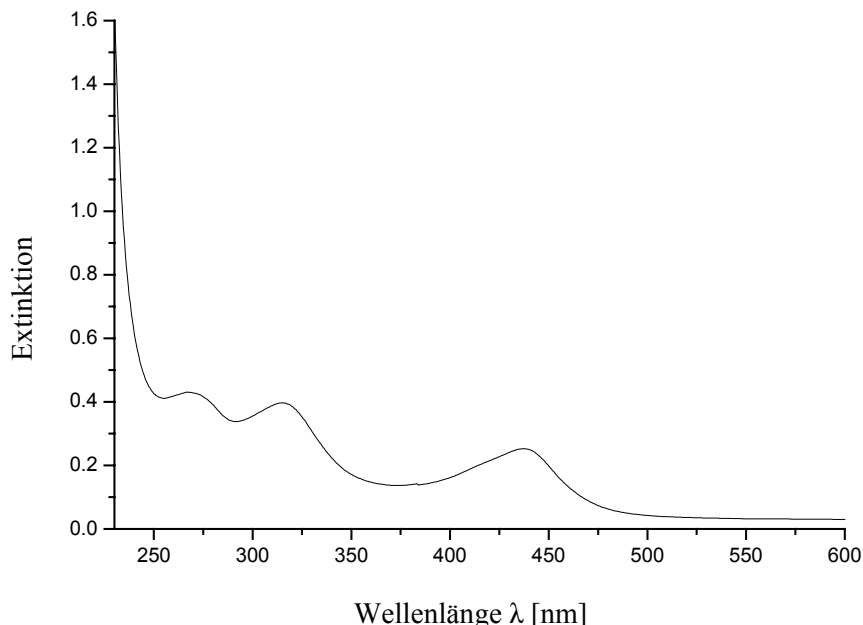
Die UV-Messungen der Cu(I)-DPPZ-Komplexe sind in Dichlormethan aufgenommen worden. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst. Die UV-Spektren der Kupfer-Komplexe gleichen denen der analogen Rheniumverbindungen.

[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (L <sup>n</sup> )] <sup>+</sup>	Ligand	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( $\epsilon/10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
<b>119</b>	DBrDPPZ	273 (7.31), 285 (sh), 367 (1.29), 387 (1.53)
<b>120</b>	NDPPZ	263 (sh), 278 (7.48), 292 (6.96), 303 (sh), 363 (2.21), 380 (2.15)
<b>121</b>	DNDPPZ	261 (6.03), 298 (3.95), 373 (1.67), 387 (1.43)
<b>122</b>	ADPPZ	261 (3.69), 297 (3.47), 441 (2.25)
<b>123</b>	DADPPZ	267 (3.58), 315 (3.31), 437 (2.08)

**Tabelle 31:** UV/Vis-Daten der [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dppz)]<sup>+</sup>-Komplexe **119-123**.

Als Beispiel ist in der Abbildung 58 das Spektrum des [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dadppz)](BF<sub>4</sub>) gezeigt. Im Spektrum dieses Komplexes sind drei breite, nicht strukturierte Absorptionsbanden zu erkennen. Die intensiveren Banden im Wellenlängenbereich  $\lambda < 350 \text{ nm}$  resultieren aus  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen innerhalb des DADPPZ-Liganden. Die weniger intensive Bande ist typisch für aminofunktionalisierte DPPZ-Liganden. Es handelt sich dabei ebenfalls um einen Intraligand-Übergang, der auf die Anregung eines Elektrons aus den nichtbindenden Elektronenpaaren der Pyrazin-Stickstoffatome in ein  $\pi^*$ -Orbital des Phenazin-Fragmentes zurück zu führen ist.

Wie im Fall des freien Liganden ist durch die Beteiligung des freien Elektronenpaares des Aminosubstituenten am delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem des Phenazin-Fragmentes die Bande bathochrom verschoben. Der MLCT-Übergang wird durch diesen  $n\text{-}\pi^*$ -Übergang überlagert und ist anhand des Tailings bis zu einer Wellenlänge von  $\lambda \sim 600$  nm zu erkennen.



**Abb. 58:** UV/Vis-Spektrum des  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{dadppz})](\text{BF}_4)$ -Komplexes **123** (in Dichlormethan).

### 3.6.2.2 Untersuchung der dinuklearen Übergangsmetallkomplexe von DPQ-Typ

#### a) $[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_n(\mu\text{-dpq})](\text{PF}_6)_{2n}$ -Komplexe ( $n = 1, 2$ )

Die mononuklearen  $[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}(\mu\text{-dpq})]^{2+}$ -Komplexe zeigen ähnliche Spektren wie die entsprechenden Ruthenium-Komplexe der substituierten DPPZ-Liganden. Sie zeigen die üblichen intensiven Absorptionsbanden für die sehr intensiven  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge der DPQ-Liganden bei  $\lambda \sim 270$  nm. Weniger intensive, energetisch höherliegende  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge bei ca. 250 nm sind Intraligand-Übergängen der 2,2'-Bipyridin-Liganden zuzuordnen. Im sichtbaren Bereich des Spektrums können mehr oder weniger gut aufgelöste Absorptionsbanden im Bereich von 380 nm – 430 nm sowie eine weitere wenig intensive, breite Bande im Bereich um  $\sim 500$  nm beobachtet werden. Die Banden bei kleineren Wellenlängen resultieren aus  $n\text{-}\pi^*$ -Übergängen der DPQ-Liganden. Der längstwellige Übergang ist dem MLCT-Übergang zuzuordnen und korrespondiert mit der dunkelgrün-blauen Farbe der synthetisierten Komplexe.

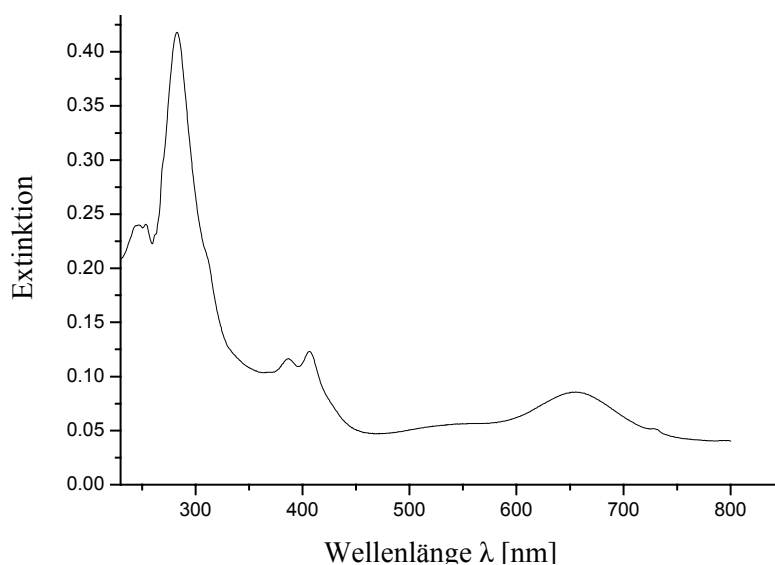
### 3. Diskussion der Ergebnisse

$[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_n(\mu\text{-L}^n)]^{2n+}$	Ligand	Wellenlänge $\lambda$ [in nm] <sup>[a]</sup>
<b>124</b>	DBrDPQ	244, 252, 285, 389, 407, 423, 549
<b>125</b>	NDPQ	244, 252, 285, 379, 417, 553
<b>126</b>	DNDPQ	247, 253, 283, 387, 407, 548, 655
<b>127</b>	ADPQ	245, 252, 285, 363, 400, 434, 467, 534
<b>128</b>	DADPQ	244, 253, 287, 351, 444, 535

<sup>[a]</sup> Auf die Angabe der Werte für den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  wird verzichtet, da es sich bei den untersuchten Substanzen i.a. um Produktgemische handelt.

**Tabelle 32:** UV/Vis-Daten der  $[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_n(\mu\text{-dpq})](\text{PF}_6)_{2n}$ -Komplexe

In der Abbildung 59 ist das Spektrum für das Komplexgemisch aus dem mono- und dinuklearen Ruthenium-Komplex des DNDPQ-Liganden gezeigt. Man erkennt die sehr intensive Absorptionsbande für die  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge des DPQ-Liganden. Des Weiteren erkennt man neben einer weniger intensiven Bande für den MLCT-Übergang des mononuklearen Komplexes eine weitere breite MLCT-Bande bei ca. 650 nm. Diese resultiert aus dem MLCT-Übergang im dinuklearen Komplex  $[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_2(\mu\text{-dndpq})](\text{PF}_6)_4$ . Der Übergang zeigt auf Grund der Koordination eines zweiten  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2]^{2+}$ -Fragments eine weitere Rotverschiebung. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von Brewer et al. überein, die ebenfalls einen solchen Red-Shift für die MLCT-Bande in dinuklearen Ru(II)-DPQ-Komplexen beobachtet haben.<sup>[174]</sup>



**Abb. 59:** UV/Vis-Spektrum des Komplex-Gemisches  $[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_n(\mu\text{-dndpq})](\text{PF}_6)_{2n}$  **122** ( $n = 1, 2$ ).



b)  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\mu\text{-dpq})]$ - und  $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-dpq})]$ -Komplexe

Wie im Fall der dinuklearen Ruthenium-Komplexe zeichnen sich die dinuklearen Rhenium- und Kupfer-Komplexe substituierter DPQ-Liganden dadurch aus, dass die MLCT-Bande auf Grund des zusätzlichen elektronischen Effektes des zweiten Metallfragmentes gegenüber den mononuklearen Komplexen eine weitere bathochrome Verschiebung zeigt.

Auch für die dinuklearen Kupfer- und Rhenium-Komplexe sind UV-Spektren aufgenommen worden. Wie im Fall der aufgenommenen CV- und SWV-Spektren können in diesen allerdings nur die Absorptionsbanden der DPQ-Liganden detektiert werden. In den Spektren können keine Absorptionsbanden beobachtet werden, die MLCT-Übergängen mono- oder dinuklearer Übergangsmetallkomplexe der DPQ-Liganden zugeordnet werden können. Diese Beobachtung unterstützt die Vermutung, dass sich die gebildeten dinuklearen Komplexe bei längerer Lagerung unter Argonatmosphäre und unter Lichteinwirkung photolytisch zersetzen. Wie in Kapitel 3.5.2.2 beschrieben ist die Zersetzung auf Lichteinflüsse zurück zu führen.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Allgemeine Methoden

#### *Reagenzien und Lösungsmittel:*

4,5-Dinitro-*o*-phenylendiamin, 4,5-Dimethyl-*o*-phenylendiamin, 4-Nitro-*o*-phenylendiamin, 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat, Amberlyst 15<sup>®</sup>, Ruthenium(III)chlorid Hydrat (mind. 30% Ru) wurden aus dem Chemikalienhandel bezogen (Merck KGaA, Darmstadt; Sigma-Aldrich, Steinheim)

Das Fulleren C<sub>60</sub> *gold grade* wurde von der Fa. Aventis (ehemals Hoechst AG), Deutschland, bezogen.

Alle anderen Reagenzien und Lösungsmittel wurden vom Chemikalienlager der Universität Bielefeld bezogen.

Die verwendeten Reagenzien und Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach den Standardverfahren gereinigt und getrocknet. Toluol, Acetonitril und Schwefelkohlenstoff wurden in *per analysis* Qualität und 1,2-Dichlorbenzol in *purum* Qualität eingesetzt.

#### *Hydrierungen:*

Die Hydrierungen wurden in einer Parr-Apparatur Typ HyP Serie 77 der Fa. Gerhardt, Bonn, Deutschland, bei einer Temperatur von 20 °C und unter einem Wasserstoffdruck von 5 bar durchgeführt. Als Hydrierungskatalysator wurde Palladium auf Aktivkohle (10% Pd) der Fa. Aldrich verwendet.

#### *Bestrahlungen:*

Die Photobromierungen wurden mit einer Lampe Nitraphoter, 500 W, der Fa. Osram, Deutschland, durchgeführt.

#### *Säulenchromatographie:*

Die Trennungen erfolgten an Kieselgel MN 60 (Korngröße 63-200 µm) der Fa. Macherey, Nagel & Co., Düren, Deutschland, oder an Aluminiumoxid neutral, Aktivität 1, der Fa. ICN Biomedicals GmbH, Eschwege, Deutschland.

#### *Hochleistungsflüssigchromatographie:*

Die Reaktionskontrolle wurde mit einem HPLC-System der Fa. Merck Eurolab, Darmstadt, Deutschland (Pumpe. Merck Hitachi L-6000, Flussgeschwindigkeit: 1.1 mL/min, Detektor:

Kontron UV-Vis Detektor 432, Fa. Kontron Instruments, Neufahrn, Deutschland, Säule: ET 250/4 Nucleosil 100-5 C18, Fa. Macherey, Nagel & Co., Düren, Deutschland) durchgeführt. Als Eluent wurde ein Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Acetonitril (1.1 : 1 v/v) verwendet.

##### *Schmelzpunktbestimmung:*

Die Schmelzpunkte wurden mit der Schmelzpunktsapparatur B-540 der Firma Büchi gemessen (bis 100 °C = ± 0.3 °C; bis 250 °C = ± 0.5 °C; bis 400 °C = ± 0.8 °C) und sind unkorrigiert.

##### *IR-Spektroskopie:*

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem IR-Spektrometer 841 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen, Deutschland.

Feststoffe wurden als KBr-Presslinge vermessen. Die Angabe der Lage der Absorptionsbanden erfolgt (s = stark, m = mittel, w = schwach und br = breit) in  $\text{cm}^{-1}$ .

##### *UV-Spektroskopie:*

Die UV-Spektren wurden mit dem UV-Vis-Spektrometer Lambda 40 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen, Deutschland aufgenommen. Die Angabe der Lage der Absorptionsmaxima und der Absorptionsschultern (sh) erfolgt in nm. Für UV-Messungen wurden Merck-Uvasol® Lösungsmittel verwendet.

##### *Cyclovoltammetrie:*

Die voltammetrischen Messungen wurden mit dem Potentiostaten PAR 273 A (Fa. EG&G Princeton Applied Research, USA) in einer K0264 Mikrozelle mit Dreielektrodenanordnung in einem selbstkonstruierten Faraday-Käfig durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Platinscheibenelektrode mit einem Durchmesser von 2 mm. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht und als Referenzelektrode ein Silberdraht (Quasireferenzelektrode) verwendet. Als Leitsalz wurde den Lösungen Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) sowie Ferrocen als interner Standard hinzugefügt. Die Konzentration der zu untersuchenden redox-aktiven Spezies betrug  $10^{-3} - 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

##### *NMR-Spektroskopie:*

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit den 250- und 500-MHz Multiresonanzspektrometern AM 250 bzw. DRX 500 der Fa. Bruker, Analytische Messtechnik, Karlsruhe, aufgenommen. Als

#### 4. Experimenteller Teil

Referenz dienen die Restwasserstoffsignale der verwendeten Lösungsmittel Acetonitril- $d_3$  ( $\delta_H = 1.93$  ppm), Aceton- $d_6$  ( $\delta_H = 2.04$  ppm), Chloroform- $d_1$  ( $\delta_H = 7.26$  ppm), Dichlormethan- $d_2$  ( $\delta_H = 5.32$  ppm), DMSO- $d_6$  ( $\delta_H = 2.49$  ppm) oder Tetramethylsilan.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden unkorrigiert in ppm und die Kopplungskonstanten  $J$  in Hertz angegeben. Die Multiplizitäten werden mit s (Singulett), d (duplett), dd (Doppelduplett), t (triplett) und m (Multipllett) bezeichnet.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit den 250- und 500-MHz Multiresonanzspektrometern AM 250 bzw. DRX 500 der Fa. Bruker, Analytische Messtechnik, Karlsruhe, bei 62.5 bzw. 125.77 MHz aufgenommen. Als Referenz dienen die Signale der verwendeten Lösungsmittel Acetonitril- $d_3$  ( $\delta_C = 1.3, 118.2$  ppm), Aceton- $d_6$  ( $\delta_C = 29.8, 206.0$  ppm), Chloroform- $d_1$  ( $\delta_C = 77.0$  ppm), Dichlormethan- $d_2$  ( $\delta_C = 53.8$  ppm), DMSO- $d_6$  ( $\delta_C = 39.5$  ppm) oder Tetramethylsilan.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden unkorrigiert in ppm angegeben. Die Angaben bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bedeuten: p = primärer, s = sekundärer, t = tertiärer und q = quartärer Kohlenstoff.

##### *Massenspektroskopie:*

Die EI- und CI-Massenspektren wurden mit einem Autospec X Sektorfeld-Massenspektrometer mit EBE Geometrie (Vacuum Generators, Manchester, UK), das mit EI- und CI-Standardquellen ausgerüstet ist, aufgenommen. Die Proben wurden über eine Schubstange in Aluminium-Tiegeln eingebracht. Die Ionen wurden im EI-Modus mit 8 kV und im CI-Modus mit 6 kV beschleunigt. Als Betriebsprogramm wurde die OPUS Software (V3.6, Micromass 1998) verwendet. Angegeben ist die relative Intensität der Signale zum Basispeak. Die Ionisationsverfahren sind explizit aufgeführt.

Die ESI-Massenspektren wurden mit einem Esquire 3000 Ionenfallen-Massenspektrometer Bruker Daltronik GmbH, Bremen, Deutschland), das mit einer Standard-ESI-Quelle ausgerüstet ist, aufgenommen. Die Proben wurden direkt mittels einer Spritzenpumpe eingebracht. Stickstoff diente sowohl als Zerstäubungsgas als auch als Trocknungsgas. Der Stickstoff wurde mit einem Bruker Stickstoff-Generator NGM 11 generiert. Die Ionenfalle wurde mit Helium gekühlt. Als Betriebsprogramme wurden die Bruker Daltronik esquire NT 4.0 Control Software (V6.04) und die Data Analysis Software 2.0 verwendet.

Die MALDI-ToF-Massenspektren wurden mit einem Voyager<sup>TM</sup> DE Gerät (PE Biosystems GmbH, Weiterstadt, Deutschland), das mit einem 1.2 m langen Flugrohr versehen ist,

aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte durch einen LSI-Stickstoff-Laser (Wellenlänge 337 nm, Pulsbreite 3 ns, Wiederholungsrate 3 Hz). In Abhängigkeit von dem Massenbereich wurden die Ionen mit 15 kV bis 25 kV beschleunigt, wobei sowohl positive als auch negative Ionen detektiert werden können. Als Betriebsprogramme wurden die Voyager Instrument Control Software (V.950025 REV1) und die PE Data Explorer Software (V3.4.0.0) verwendet.

##### *Elementaranalyse:*

Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät Perkin Elmer 240, Fa. Perkin-Elmer, Überlingen, Deutschland, durchgeführt.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.2. Synthese von N-heteroaromatischen Verbindungen auf der Basis des Phendions

#### 4.2.1 Synthese des 5,6-Diamino-1,10-phenanthrolins **56**

##### a) Darstellung von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion **54** (Phendion)

Die Darstellung des 1,10-Phenanthrolin-5,6-dions erfolgt nach einer modifizierten Vorschrift von HIORT et al.<sup>[113]</sup>

5.0 g (25.0 mmol) 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat **53** werden unter Rühren portionsweise in 30 mL konz. Schwefelsäure in einem 100 mL Rundkolben, der mit einem Rückflusskühler versehen ist, gelöst. Anschließend werden nacheinander 2.5 g (24.0 mmol) Natriumbromid und 15 mL konz. Salpetersäure zugegeben. Danach wird die Reaktionslösung 90 min auf 120 °C erhitzt. Die entstehenden Bromdämpfe werden in eine gesättigte Natriumthiosulfat-Lösung eingeleitet. Nach beendeter Reaktion werden die restlichen Bromdämpfe durch Einleiten von Argon aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird auf 400 g Eis gegossen und vorsichtig mit 10 M Natronlauge auf pH 6 gebracht. Man lässt 30 min stehen und filtriert die erhaltene trübe Lösung. Der Rückstand wird mit 100 mL kochendem Wasser extrahiert. Der unlösliche Rückstand wird durch Filtration vom abgekühlten Extrakt entfernt. Die vereinigten wässrigen Phasen werden anschließend fünfmal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit 50 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man filtriert ab und entfernt das Lösungsmittel unter Vakuum. Nach Umkristallisation aus Methanol wird das Produkt in Form feiner gelber Nadeln erhalten.

Summenformel:  $C_{12}H_6N_2O_2$

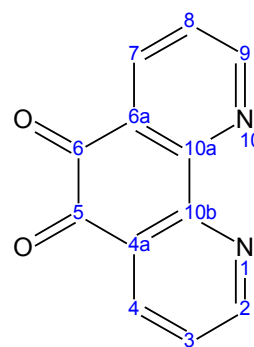
Molmasse:  $210.188 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 2.79 g (13.3 mmol, 53% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $252 \text{ }^\circ\text{C}$  (Lit.:  $265 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[113]</sup>

IR (KBr):  $\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3060 \text{ (w)}, 1704 \text{ (w)}, 1648 \text{ (s)}, 1575 \text{ (m)}, 1559 \text{ (m)}$

MS (CI,  $\text{NH}_3$ ):  $m/z = 210 \text{ [M}^+]$



**54**

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz): δ (ppm) = 9.14 (dd, *J* = 5.2 Hz / 1.7 Hz, 2H, H<sup>4</sup> und H<sup>7</sup>), 8.52 (dd, *J* = 8.1 Hz / 1.7 Hz, 2H, H<sup>2</sup> und H<sup>9</sup>), 7.61 (dd, *J* = 8.1 Hz / 5.2 Hz, 2H, H<sup>3</sup> und H<sup>8</sup>)

b) Darstellung von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dioxim **55** (Phendioxim)<sup>[110c]</sup>

210 mg (1.0 mmol) 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion **54** und 296 mg (1.5 mmol) Bariumcarbonat werden in 15 ml Ethanol gelöst und zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung werden 243 mg (3.5 mmol) Hydroxylammoniumchlorid in 5 mL Ethanol getropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Man lässt abkühlen und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird anschließend mit Wasser und wenig Ether gewaschen. Das so erhaltene Produkt wird im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

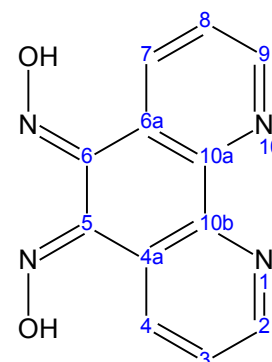
Das so erhaltene Dioxim wird ohne weitere Aufarbeitung zur Synthese des 5,6-Diamino-1,10-phenanthrolins **56** verwendet.

Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

Molmasse: 240.218 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 199 mg (0.83 mmol, 83% d. Th.)

Schmelzpunkt: 230 °C (unter Zersetzung, Lit.: 230 °C<sup>[110c]</sup>)



**55**

**Elementaranalyse:** ber.: C = 60.01%, H = 3.36%, N = 23.32%

gef.: C = 58.91%, H = 3.26%, N = 22.96%

**MS** (CI, NH<sub>3</sub>): *m/z* = 240 [M<sup>+</sup>]

c) Darstellung von 5,6-Diamino-1,10-phenanthrolin **56**<sup>[110c]</sup>

100 mg (0.48 mmol) 1,10-Phenanthrolin-5,6-dioxim **55** und 15 mg Palladium / Aktivkohle (10 %) werden in einer Schüttelflasche in 100 mL Ethanol suspendiert. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur 24 h unter einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Druck von 5 bar katalytisch hydriert. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit heißem Ethanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene beigefarbene Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

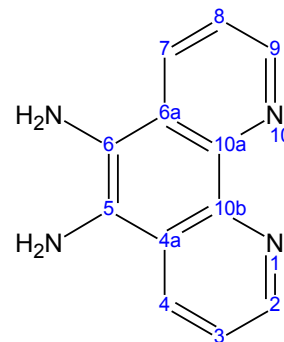
## 4. Experimenteller Teil

Summenformel:  $C_{12}H_{10}N_4$

Molmasse:  $210.235 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 187 mg (0.89 mmol, 89% d. Th.)

Schmelzpunkt: n.b.



**56**

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3372 (s), 3325 (w), 3267 (m), 3209 (m), 3036 (w),  
2924 (w), 2855 (w), 1655 (s), 1605 (m), 1589 (m),  
1567 (m)

**MS** (CI,  $\text{NH}_3$ ):  $m/z = 210$  [ $\text{M}^+$ ]

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$  :  $\text{CD}_3\text{COOD}$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.76 (dd,  $J = 4.3 \text{ Hz} / 1.6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}^4$  und  $\text{H}^7$ ), 8.47 (dd,  $J = 8.5 \text{ Hz} / 1.6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^9$ ), 7.60 (dd,  $J = 8.5 \text{ Hz} / 4.3 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^8$ ), 5.22 (s, 4H,  $-\text{NH}_2$ )

### 4.2.2 Synthese des 2,3-Bis(brommethyl)pyrazino[2,3-f]-1,10-phenanthrolins **63**

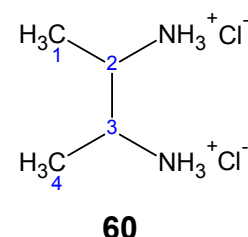
#### 4.2.2.1 Darstellung durch Bromierung der aliphatischen Seitenkette

##### a) Darstellung des *rac.*-2,3-Diaminobutan-Dihydrochlorids **60**<sup>[120]</sup>

2.9 g (25.0 mmol) Dimethylglyoxim **59** und 0.2 g Platindioxid werden in einer Schüttelflasche in 100 mL Ethanol suspendiert. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur 36 Stunden unter einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Druck von 5 bar katalytisch hydriert. Zu dieser Lösung werden fünf Stunden vor Ende der Reaktion 5 mL konz. Salzsäure hinzugefügt. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit heißem Ethanol gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhält man das *rac.*-2,3-Diaminobutan-Dihydrochlorid. Kleine Mengen des eventuell gebildeten *meso*-Dihydrochlorids können durch Umkristallisation mit 95 %igem Ethanol entfernt werden. Das so erhaltene Produkt wird direkt zur Synthese des 2,3-Dimethyl-2,3-dihydropyrazino-[2,3-f]-1,10-phenanthrolins eingesetzt.



Summenformel:  $C_4H_{14}N_2Cl_2$   
 Molmasse:  $161.073 \text{ g mol}^{-1}$   
 Ausbeute: 3.189 g (19.8 mmol, 79% d. Th.)  
 Schmelzpunkt: 250 - 252 °C (unter Zersetzung,  
 Lit.: 250 – 254)<sup>[120]</sup>

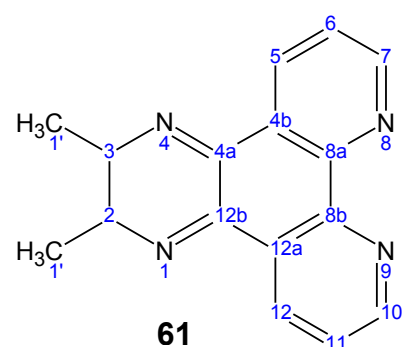


**Elementaranalyse:** ber.: C = 29.83%, H = 8.76%, N = 17.39%  
 gef.: C = 29.92%, H = 8.65%, N = 16.42%

b) Darstellung des 2,3-Dimethyl-2,3-dihydropyrazino[2,3-f]-[1,10]-phenanthrolins **61**<sup>[119]</sup>

210 mg (1.00 mmol) 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion **54** werden in 30 mL Ethanol zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung werden 193 mg (1.20 mmol) 2,3-Diaminobutan-Dihydrochlorid **60** und 331 mg (2.40 mmol) Kaliumcarbonat in 10 mL Ethanol getropft. Nach beendeter Zugabe wird für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach einiger Zeit beginnt das Produkt aus der heißen Reaktionslösung auszufallen. Mit längerer Reaktionszeit wird ebenfalls ein dunkelvioletter Niederschlag beobachtet. Durch vorsichtiges Abdekantieren der Suspension des hellgelben Feststoffes kann dieser vom Nebenprodukt abgetrennt werden. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Summenformel:  $C_{16}H_{14}N_4$   
 Molmasse:  $262.309 \text{ g mol}^{-1}$   
 Ausbeute: 203 mg (0.78 mmol, 78% d. Th.)  
 Schmelzpunkt: 161 °C (Ethanol)<sup>[119]</sup>



**Elementaranalyse:** ber.: C = 73.26%, H = 5.38%, N = 21.36%  
 gef.: C = 72.99%, H = 5.51%, N = 21.50%

**MS (EI):**  $m/z = 262 [M^+]$

#### 4. Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz): δ (ppm) = 8.78 (dd, 2H,  $J = 4.7 / 2.0$  Hz, H<sup>5</sup> und H<sup>12</sup>), 7.94 (dd, 2H, 7.9 Hz / 2.0 Hz, H<sup>7</sup> und H<sup>10</sup>), 7.23 (dd, 2H,  $J = 7.9$  Hz / 4.7 Hz, H<sup>6</sup> und H<sup>11</sup>), 3.74 (m, 2H, H<sup>2</sup> und H<sup>3</sup>), 1.27 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>)

#### c) Darstellung des 2,3-Dimethylpyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolins **62**<sup>[119]</sup>

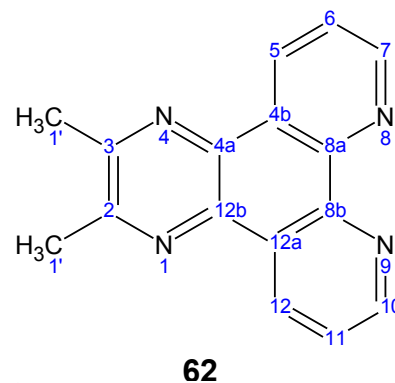
131 mg (0.50 mmol) des Dihydropyrazin-Derivates **61** und 26 mg Palladium / Aktivkohle (10 %) werden in 25 mL Mesitylen suspendiert und anschließend 36 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung noch heiß abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf die Hälfte seines Volumens eingengt. Anschließend lässt man die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung über Nacht bei 0 °C im Kühlschrank stehen. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>

Molmasse: 260.293 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 118 mg (0.46 mmol, 91% d. Th.)

Schmelzpunkt: 183 °C (Ethanol)<sup>[119]</sup>



**Elementaranalyse:** ber.: C = 73.83%, H = 4.65%, N = 21.52%  
gef.: C = 73.45%, H = 4.70%, N = 21.85%

**MS (CI):**  $m/z = 260$  [M<sup>++</sup>]

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz): δ (ppm) = 9.12 (dd, 2H,  $J = 4.5$  Hz / 1.8 Hz, H<sup>7</sup> und H<sup>10</sup>), 8.76 (dd, 2H,  $J = 8.2$  Hz / 1.8 Hz, H<sup>5</sup> und H<sup>12</sup>), 7.76 (dd, 2H,  $J = 8.2$  Hz / 4.5 Hz, H<sup>6</sup> und H<sup>11</sup>), 2.42 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>)

#### d) Darstellung des 2,3-Bis(brommethyl)pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolins **63**

##### **Variante A: Photolytische Bromierung mit Brom**

Es werden 130 mg (0.50 mmol) des Pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolins **62** in 30 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dazu werden 1.1 mL (1.1 mmol) einer 1 M Brom-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff so zugetropft, dass der vom Rückflusskühler abtropfende Tetrachlorkohlenstoff immer nahezu farblos bleibt. Während des Zutropfens wird mit einer 400 W Photolampe bestrahlt. Danach wird weitere 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung auf die Hälfte des Volumens

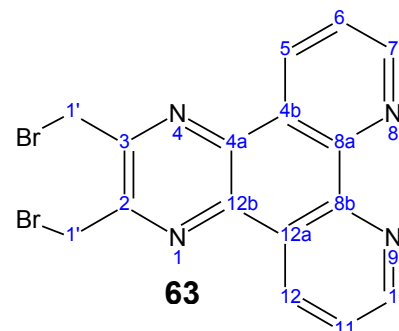
eingengt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Der ausgefallene hellgelbe Feststoff wird abfiltriert und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Summenformel:  $C_{16}H_{10}N_4Br_2$

Molmasse:  $418.086 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 203 mg (0.78 mmol, 78% d. Th.)

Schmelzpunkt: n.b.



**MS** (EI):  $m/z = 416/418/422$  ( $M^+$ , 1/2/1), 337/339 ( $M^+ - Br$ , 14/13), 258 ( $M^+ - 2 Br$ , 100), 81 (32), 79 (31)

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.04 (dd, 2H,  $J = 4.5 \text{ Hz} / 1.8 \text{ Hz}$ ,  $H^7$  und  $H^{10}$ ), 8.92 (dd, 2H,  $J = 8.2 \text{ Hz} / 1.8 \text{ Hz}$ ,  $H^5$  und  $H^{12}$ ), 7.84 (dd, 2H,  $J = 8.2 \text{ Hz} / 4.5 \text{ Hz}$ ,  $H^6$  und  $H^{11}$ ), 4.75 (s, 4H,  $-CH_2$ )

#### ***Variante B: Thermische Bromierung mit NBS und AIBN***

Es werden 130 mg (0.50 mmol) des Pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolins **62**, 196 mg (1.10 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) und 10 mg Azobisisobutyronitril (AIBN) in 50 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Man lässt abkühlen und filtriert den Rückstand ab. Danach wird das Reaktionsgemisch wie unter *Variante A* beschrieben aufgearbeitet.

Ausbeute: 101 mg (0.24 mmol, 48% d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen denen der nach *Variante A* synthetisierten Verbindung.

#### ***Variante C: Photolytische Bromierung mit NBS und AIBN***

Es werden 130 mg (0.50 mmol) des Pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolins **62**, 196 mg (1.10 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) und 10 mg Azobisisobutyronitril (AIBN) in 50 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Während der gesamten Reaktionsdauer wird zusätzlich mit einer 400 W Photolampe bestrahlt. Man lässt abkühlen und filtriert den Rückstand ab. Danach wird das Reaktionsgemisch wie unter *Variante A* beschrieben aufgearbeitet.

#### 4. Experimenteller Teil

Ausbeute: 134 mg (0.32 mmol, 64% d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen denen der nach *Variante A* synthetisierten Verbindung.

##### 4.2.2.2 Darstellung durch Kondensation des 1,4-Dibromdiacetyls mit Phendion **54**

###### a) Darstellung von 1,4-Dibrom-2,3-butandion **64** (1,4-Dibromdiacetyl)<sup>[121]</sup>

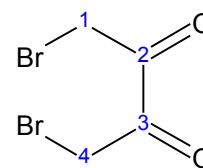
Es werden 10 g (0.12 mol) Diacetyl in 20 mL Chloroform gelöst und zum gelinden Sieden erwärmt. Zu dieser Lösung tropft man langsam 36 g (12.4 mL, 0.23 mol) Brom in 15 mL Chloroform, wobei sich die Lösung anfangs rasch, später aber immer langsamer entfärbt. Nach der vollständigen Zugabe des Broms wird die Lösung weitere 30 min erwärmt, bis ihre Farbe von rotbraun nach orange umschlägt. Nach dem Erkalten lässt man die Reaktionslösung zwei Stunden bei 0 °C stehen, filtriert die ausgefallenen gelben, glitzernden Kristallplättchen ab und trocknet diese. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Chloroform umkristallisiert. Aus der Mutterlauge lassen sich nach Ausschütteln mit Natriumhydrogensulfit-Lösung und Einengen weitere Mengen gewinnen.

Summenformel: C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

Molmasse: 243.881 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 18.45 g (0.08 mol, 63% d. Th.)

Schmelzpunkt: k.A.



**64**

**MS** (EI):  $m/z = 242/244/246$  ( $M^{+}$ , 1/3/1), 121/123 ( $\text{Br-CH}_2\text{-CO}^{\bullet}$ , 53/55), 92/94 ( $\text{Br-CH}_2^{\bullet}$ , 23/24), 43 (12), 42 (100), 39 (11)

###### b) Darstellung des 2,3-Bis(brommethyl)pyrazino[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolins **63**

126 mg (0.60 mmol) 5,6-Diamino-1,10-phenanthrolin **56** und 122 mg (0.50 mmol) 1,4-Dibromdiacetyl **64** werden in 30 mL Methanol gelöst und fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Man lässt abkühlen und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatographie (Kieselgel 60: Laufmittel: Hexan / Chloroform 3:1) gereinigt. Anschließend wird das blassgelbe Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 174 mg (0.42 mmol, 83 % d. Th.)

Die analytischen Daten stimmen mit denen der unter **4.2.2.1** erhaltenen Verbindung überein.

### 4.2.3 Darstellung des 11,12-Bis(brommethyl)dipyrido[3,2-a:2',3'-c]-phenazins **67** (DBrDPPZ)

#### 4.2.3.1 Darstellung des 11,12-Dimethyldipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazins **66** (DMDPPZ)<sup>[124]</sup>

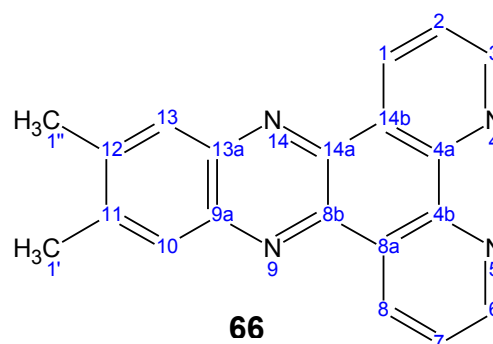
In 30 mL Methanol werden 210 mg (1.0 mmol) Phendion **54** und 163 mg (1.2 mmol) 4,5-Dimethyl-*o*-phenylendiamin **65** gelöst und 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Bereits nach wenigen Minuten bildet sich in der Siedehitze ein hellgelber Niederschlag. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Das so erhaltene Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Summenformel: C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>

Molmasse: 310.352 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 294 mg (0.95 mmol, 95% d. Th.)

Schmelzpunkt: n.b.



MS (CI, NH<sub>3</sub>):  $m/z = 310$  [M<sup>+</sup>]

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.52 (dd, 2H,  $J = 8.2$  Hz / 1.9 Hz, H<sup>1</sup> und H<sup>8</sup>), 9.21 (dd, 2H,  $J = 4.4$  Hz / 1.9 Hz, H<sup>3</sup> und H<sup>6</sup>), 7.95 (s, 2H, H<sup>10</sup> und H<sup>13</sup>), 7.73 (dd, 2H,  $J = 8.2$  Hz / 4.4 Hz, H<sup>2</sup> und H<sup>7</sup>), 2.46 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 MHz):  $\delta$  (ppm) = 152.1 (q, 2C), 148.1 (t, 2C), 141.7 (q, 2C), 141.5 (t, 2C), 140.2 (t, 2C), 133.4 (q, 2C), 128.1 (q, 2C), 127.7 (t, 2C), 123.9 (q, 2C), 20.6 (p, 2C, -CH<sub>3</sub>)

#### 4.2.3.2 Darstellung des 11,12-Bis(brommethyl)dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazins **67** (DBrDPPZ)

##### Variante A: Photolytische Bromierung mit Brom

Es werden 310 mg (1.00 mmol) DMDPPZ **66** in 30 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dazu werden 2.2 mL (2.20 mmol) einer 1 M Brom-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff so zutropft, dass der vom Rückflusskühler abtropfende Tetrachlorkohlenstoff immer nahezu farblos bleibt. Während des Zutropfens wird mit einer 400 W Photolampe

#### 4. Experimenteller Teil

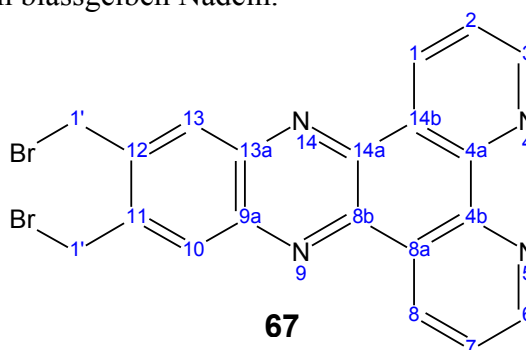
bestrahlt. Danach wird weitere 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der erhaltene Feststoff abfiltriert. Zur Reinigung des Rohproduktes wird aus Chloroform umkristallisiert. Man erhält das Produkt in Form von blassgelben Nadeln.

Summenformel:  $C_{20}H_{12}N_4Br_2$

Molmasse:  $468.144 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 379mg (0.81 mmol, 81% d. Th.)

Schmelzpunkt: n.b.



**MS** (EI):  $m/z = 466/468/470$  ( $M^{++}$ , 1/2/1), 387/389 ( $M^{++} - Br$ , 5/4), 308 ( $M^{+} - 2 Br$ , 100), 81 (25), 79 (24)

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.52 (dd, 2H,  $J = 8.2 \text{ Hz} / 1.9 \text{ Hz}$ ,  $H^1$  und  $H^8$ ), 9.21 (dd, 2H,  $J = 4.4 \text{ Hz} / 1.9 \text{ Hz}$ ,  $H^3$  und  $H^6$ ), 8.23 (s, 2H,  $H^{10}$  und  $H^{13}$ ), 7.73 (dd, 2H,  $J = 8.2 \text{ Hz} / 4.4 \text{ Hz}$ ,  $H^2$  und  $H^7$ ), 4.89 (s, 4H,  $-CH_2$ )

#### **Variante B: Thermische Bromierung mit NBS und AIBN**

Es werden 155 mg (0.50 mmol) DMDPPZ, 196 mg (1.10 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) und 10 mg Azobisisobutyronitril (AIBN) in 50 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Man lässt abkühlen und filtriert den Rückstand ab. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute: 124 mg (0.27 mmol, 53% d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen denen der nach **Variante A** synthetisierten Verbindung.

#### **Variante C: Photolytische Bromierung mit NBS und AIBN**

Es werden 155 mg (0.50 mmol) DMDPPZ, 196 mg (1.10 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) und 10 mg Azobisisobutyronitril (AIBN) in 50 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Während der gesamten Reaktionsdauer wird zusätzlich mit einer 400 W Photolampe bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter **Variante B** beschrieben.

Ausbeute: 157 mg (0.34 mmol, 67% d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen denen der nach **Variante A** synthetisierten Verbindung.

#### 4.2.4 Darstellung des 11,12-Diaminodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazins **69** (DADPPZ)

##### 4.2.4.1 Kondensation des Phendions **54** mit Tetraaminobenzol-Tetrahydrochlorid<sup>[127]</sup>

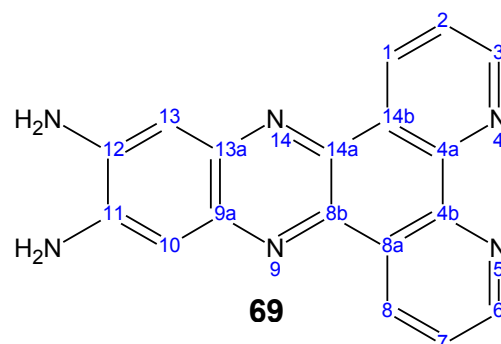
Zu einer Lösung von 199 mg Tetraaminobenzol-Tetrahydrochlorid in 5 mL Tetrahydrofuran werden unter Argonatmosphäre 157 mg (2.80 mmol) Kaliumhydroxid hinzugefügt. Die Lösung verfärbt sich von rot nach gelb. Diese Lösung wird anschließend in eine auf 80 °C erhitze Lösung von 210 mg (1.00 mmol) Phendion in 50 mL Tetrahydrofuran getropft. Es wird ein Farbumschlag zu einer gelb-grün-roten Färbung beobachtet. Das Reaktionsgemisch wird für weitere drei Stunden bei 80 °C erhitzt. Man lässt abkühlen und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Alox Neutral, Methanol : DMF 4:1) gereinigt.

Summenformel: C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>

Molmasse: 312.328 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 134 mg (0.43 mmol, 43% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C



MS (ESI):  $m/z = 486 [M^+]^{\S}$ , 312  $[M^+]$

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3390 (s), 3033 (w), 2928 (w), 1690 (m), 1605 (m), 1589 (m), 1567 (m)

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.78 (s)<sup>§</sup>, 9.44 (dd, 2H,  $J = 8.1$  Hz / 1.8 Hz, H<sup>1</sup> und H<sup>8</sup>), 9.08 (dd, 2H,  $J = 4.5$  Hz / 1.8 Hz, H<sup>3</sup> und H<sup>6</sup>), 7.84 (dd, 2H,  $J = 8.1$  Hz / 4.5 Hz, H<sup>2</sup> und H<sup>7</sup>), 7.15 (s, 2H, H<sup>10</sup> und H<sup>13</sup>), 6.27 (s, 4H, NH<sub>2</sub>)

##### 4.2.4.2 Kondensation des Phendions **54** mit Tetraaminobenzol-Tetrahydrochlorid nach Torres<sup>[129]</sup>

Zu einer entgasten Lösung von 284 mg (1.00 mmol) Tetraaminobenzol-Tetrahydrochlorid in 5 mL Wasser wird unter Argonatmosphäre eine Lösung von 224 mg (4.00 mmol) Kaliumhydroxid in 5 mL Wasser hinzugefügt. Die Lösung verfärbt sich von rot nach gelb.

<sup>§</sup> Diese Signale sind dem Nebenprodukt 9,11,20,22-Tetraazatetrapyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*:3'',2''-*l*:2''',3'''-*n*]pentacen **70** zuzuordnen.

#### 4. Experimenteller Teil

Anschließend werden 5 g des sauren Kationenaustauscherharzes Amberlyst 15 hinzugegeben, wobei sich die Lösung rasch entfärbt. Das mit dem Amin beladene Harz wird abfiltriert, viermal mit je 50 mL Acetonitril und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das getrocknete Harz wird in eine Lösung von 210 mg (1.00 mmol) Phendion **54** in 20 mL Ethanol gegeben und die resultierende Lösung eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Man lässt abkühlen und filtriert das Lösungsmittel ab. Das verbliebene Harz wird viermal mit je 40 mL einer Lösung von Natriumhydroxid in Methanol (1 M) behandelt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt säulen-chromatographisch (Alox neutral, Methanol : DMF (4:1)) gereinigt.

Ausbeute: 34 mg (0.11 mmol, 11% d. Th.)

**MS** (ESI):  $m/z = 312 [M^+]$

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.44 (dd, 2H,  $J = 8.1$  Hz / 1.8 Hz, H<sup>1</sup> und H<sup>8</sup>), 9.08 (dd, 2H,  $J = 4.5$  Hz / 1.8 Hz, H<sup>3</sup> und H<sup>6</sup>), 7.84 (dd, 2H,  $J = 8.1$  Hz / 4.5 Hz, H<sup>2</sup> und H<sup>7</sup>), 7.15 (s, 2H, H<sup>10</sup> und H<sup>13</sup>), 6.27 (s, 4H, NH<sub>2</sub>)

Die übrigen analytischen Daten entsprechen denen der nach **4.2.4.1** synthetisierten Verbindung.

#### 4.2.4.3 Darstellung des DADPPZ ausgehend von *N,N'*-1,2-Phenylenbistoluolsulfonsäureamid **72**

##### a) Darstellung des *N,N'*-1,2-Phenylenbistoluolsulfonsäureamids **72**

Zu einer Lösung von 14.0 g (0.13 mol) *o*-Phenylendiamin **71** in 200 mL Dichlormethan und 42 mL Pyridin werden unter Rühren 49.3 g (0.26 mol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 600 mL Wasser hinzugefügt und mit 600 mL 1N HCl extrahiert. Das ausgefallene Rohprodukt wird mit 1N HCl gewaschen. Umkristallisation aus Eisessig ergibt das Produkt in Form von weißen Nadeln.



Summenformel:  $C_{20}H_{20}N_2O_4S_2$

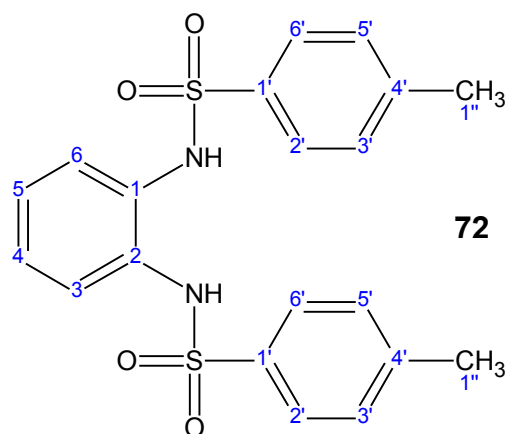
Molmasse:  $416.156 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute:  $35.7 \text{ g}$  (0.11 mol, 64% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $199 \text{ }^\circ\text{C}$

IR (KBr):  $\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3220 \text{ (s)}, 2956 \text{ (w)}, 1596 \text{ (m)},$

$1498 \text{ (m)}, 1326 \text{ (m)}, 1148 \text{ (m)}$



MS (EI):  $m/z = 416 \text{ (M}^{+\bullet}, 22), 261 \text{ (M}^{+\bullet} - C_7H_7SO_2, 100)$

$^1\text{H-NMR}$  ( $CDCl_3$ , 500.1 MHz):  $\delta \text{ (ppm)} = 7.57 \text{ (d, 4H, } J = 8.0 \text{ Hz)}, 7.22 \text{ (d, 4H, } J = 8.0 \text{ Hz)}, 7.01\text{-}7.03 \text{ (m, 2H, H}^3 \text{ und H}^6\text{)}, 6.93\text{-}6.97 \text{ (m, 2H, H}^4 \text{ und H}^5\text{)}, 6.93 \text{ (s, 2H, NH-SO}_2\text{)}, 2.39 \text{ (s, 6H, -CH}_3\text{)}$

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $CDCl_3$ , 125.8 MHz):  $\delta \text{ (ppm)} = 144.2 \text{ (q, 2C)}, 135.4 \text{ (q, 2C)}, 130.8 \text{ (t, 2C)}, 129.6 \text{ (t, 4C)}, 127.6 \text{ (t, 4C)}, 127.4 \text{ (t, 2C)}, 126.2 \text{ (t, 2C)}, 21.6 \text{ (s, 2C)}$

#### b) Darstellung des 4,5-Dinitro-*N,N'*-1,2-Phenylenbistoluolsulfonsäureamids **73**<sup>[131]</sup>

Es werden  $31.2 \text{ g}$  (0.075 mol) *N,N'*-1,2-Phenylenbistoluolsulfonsäureamid **72** in 225 mL Essigsäure suspendiert und auf  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Zu dieser Lösung wird unter Rühren ein Drittel einer Lösung aus  $6.5 \text{ mL}$  (0.150 mol) rauchender Salpetersäure in  $7,5 \text{ mL}$  Eisessig getropft und die Temperatur bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  gehalten. Nach dem Beginn der Reaktion wird die restliche Lösung so zugetropft, dass die Temperatur nicht über  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  steigt. Anschließend wird für weitere 30 min bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Man lässt abkühlen und filtriert den entstandenen Niederschlag ab. Umkristallisation aus Eisessig liefert das Produkt in Form von hellgelben Nadeln.

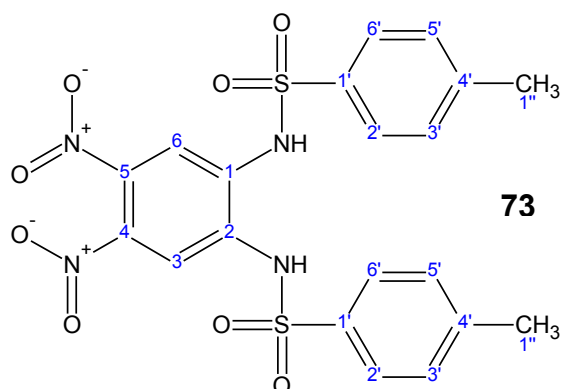
Summenformel:  $C_{20}H_{18}N_4O_8S_2$

Molmasse:  $506.511 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute:  $30.9 \text{ g}$  (0.061 mol, 81% d.Th.)

Schmelzpunkt:  $249\text{--}251 \text{ }^\circ\text{C}$  (unter Zersetzung,

Lit.:  $248\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[131]</sup>)



#### 4. Experimenteller Teil

**MS** (EI):  $m/z = 506$  ( $M^{+}$ , 19),  $355$  ( $M^{+} - C_7H_7SO_2$ , 100)

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.47 (s, 2H, -NH), 7.95 (s, 2H,  $H^3$  und  $H^6$ ), 7.68 (m, 2H,  $H^2$  und  $H^5$ ), 7.23 (m, 2H,  $H^3'$  und  $H^5'$ ), 2.43 (s, 6H, - $\underline{CH}_3$ )

#### c) Darstellung des 4,5-Diamino- $N,N'$ -1,2-Phenylenbistoluolsulfonsäureamids **76**

200 mg (0.39 mmol) 4,5-Dinitro- $N,N'$ -1,2-Phenylenbistoluolsulfonsäureamid und 30 mg Palladium/Aktivkohle (10 %) werden in einer Schüttelflasche in 100 mL Ethanol suspendiert. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur 24 h unter einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Druck von 5 bar katalytisch hydriert. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit heißem Ethanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Umkristallisation aus Methanol erhält man einen weißen Feststoff.

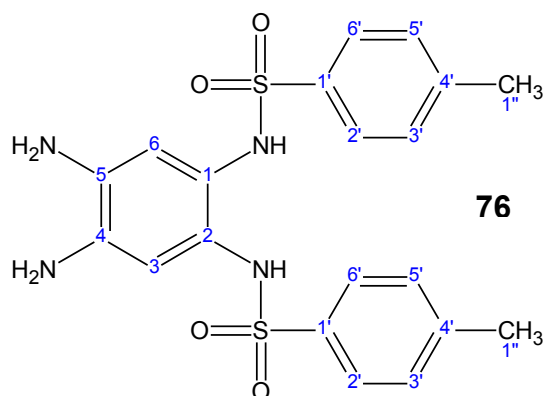
Summenformel:  $C_{20}H_{22}N_4O_4S_2$

Molmasse:  $446.545 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 160 mg (0.36 mmol, 91% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $236 - 237 \text{ }^\circ\text{C}$

(Lit.:  $238 - 239 \text{ }^\circ\text{C}^{[131]}$ )



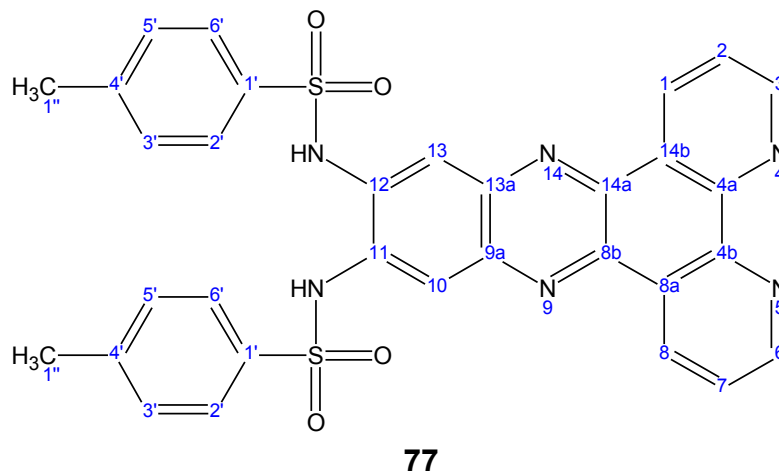
**MS** (EI):  $m/z = 446$  ( $M^{+}$ , 17),  $276$  ( $M^{+} - C_7H_7SO_2$ , 100)

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.72 (m, 2H,  $H^3'$  und  $H^5'$ ), 7.27 (m, 2H,  $H^2'$  und  $H^6'$ ), 6.52 (s, 2H,  $H^3$  und  $H^6$ ), 2.43 (s, 6H, - $\underline{CH}_3$ )

#### d) Darstellung des tosylatgeschützten DADPPZ **77** durch Kondensation des Phendions mit 4,5-Diamino- $N,N'$ -1,2-Phenylenbistoluolsulfonsäureamid

Es werden 0.53 g (2.50 mmol) 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion **54** und 1.34 g (3.00 mmol) 4,5-Diamino- $N,N'$ -1,2-Phenylenbistoluolsulfonsäureamid **76** in 30 mL Methanol suspendiert und zum Sieden erhitzt, bis sich alles gelöst hat. Bereits nach wenigen Minuten beginnt das Produkt aus der Reaktionslösung auszufallen. Danach wird eine weitere Stunde unter Rückfluss zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt. Die heiße Lösung wird abfiltriert und

der Rückstand mit wenig Methanol gewaschen. Man erhält einen ockerfarbenen mikrokristallinen Feststoff.



Summenformel:  $C_{32}H_{24}N_6O_4S_2$

Molmasse:  $620.703 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute:  $1.415 \text{ g}$  (2.28 mmol, 91% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $> 410 \text{ }^\circ\text{C}$

MS (EI):  $m/z = 620 (M^{+})$ ,  $464 (M^{+} - C_7H_7SO_2, 100)$

IR (KBr):  $\nu (\text{cm}^{-1}) = 3436 (\text{s})$ ,  $3034 (\text{w})$ ,  $2820 (\text{w})$ ,  $1619 (\text{m})$ ,  $1580 (\text{m})$

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.48 (d, 2H,  $J = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $H^1$  und  $H^8$ ), 9.16 (d, 2H,  $J = 4.6 \text{ Hz}$ ,  $H^3$  und  $H^6$ ), 7.93 (dd, 2H,  $J = 8.2 \text{ Hz} / 4.6 \text{ Hz}$ ,  $H^2$  und  $H^7$ ), 7.86 (s, 2H,  $H^{10}$  und  $H^{13}$ ), 7.78 (d, 2H,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $H^{2'}$  und  $H^{6'}$ ), 7.36 (d, 2H,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $H^{3'}$  und  $H^{5'}$ ), 2.28 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ )

#### e) Entschützen des tosylierten DADPPZ **77**

0.620 g (1.00 mmol) des tosylatgeschützten DADPPZ **77** werden mit 5 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. für 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die tiefviolette Lösung wird anschließend tropfenweise auf Eiswasser gegeben und der braune Feststoff abfiltriert. Nach der Neutralisation mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung (10 mL) wird das gelbe Produkt abfiltriert und das Produkt mit wenig Wasser gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet.

## 4. Experimenteller Teil

Ausbeute: 0.262 g (0.84 mmol, 84% d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen der unter 4.2.4.1 beschriebenen Verbindung.

### 4.2.4.4 Darstellung des DADPPZ durch Reduktion des 11,12-Dinitrodipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazins **75**

#### a) Darstellung des 4,5-Dinitro-*o*-phenylendiamins **74**<sup>[131]</sup>

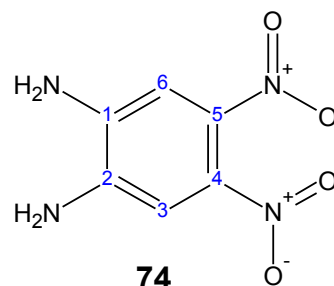
3.4 g (17.0 mmol) 4,5-Dinitro-*N,N'*-1,2-Phenylenbistoluolsulfonsäureamid **73** werden mit 3.4 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz. und 0.4 mL Wasser für vier Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und anschließend in Eiswasser gegossen. Die resultierende Lösung wird auf ca. 300 mL verdünnt und vorsichtig erwärmt, bis der Niederschlag verschwunden ist. Beim Abkühlen fällt das gewünschte Produkt aus und wird abfiltriert. Durch Neutralisation der Mutterlauge können weitere Mengen an 4,5-Dinitro-*o*-phenylendiamin erhalten werden. Das Diamin kristallisiert aus heißem Ethanol oder Wasser in Form von dunkelroten Nadeln und aus kalten ethanolischen Lösungen als dunkelgrüne Nadeln.

Summenformel: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>

Molmasse: 198.136 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 0.91 g (4.6 mmol, 27% d. Th.)

Schmelzpunkt: 210-213 °C (Zersetzung, Lit.: 209-214 °C)<sup>[131]</sup>



**MS** (CI, NH<sub>3</sub>):  $m/z = 198$  (M<sup>+</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.28 (s, 2H, H<sup>3</sup> und H<sup>6</sup>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 MHz):  $\delta$  (ppm) = 143.2 (q, 2C), 140.7 (q, 2C), 117.7 (t, 2C)

#### b) Darstellung des 11,12-Dinitrodipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazins **75** (DNDPPZ)

Es werden 0.630 g (3.00 mmol) 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion **54** und 0.713 g (3.60 mmol) 4,5-Dinitro-*o*-phenylendiamin **74** in 50 mL Methanol suspendiert und zum Sieden erhitzt, bis sich alles gelöst hat. Danach wird 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach einiger Zeit beginnt das Produkt aus der Reaktionslösung auszufallen. Nach beendeter Reaktion wird der Rückstand noch heiß abfiltriert und gründlich mit Methanol gewaschen, um noch nicht

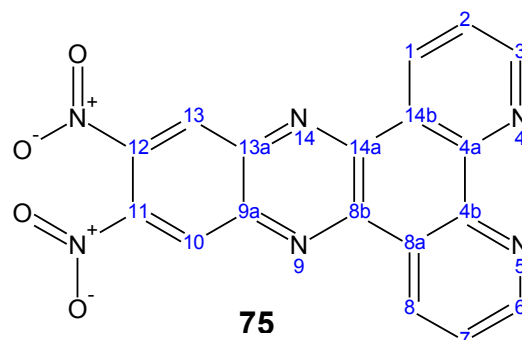
abreagiertes 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion abzutrennen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Summenformel:  $C_{18}H_8N_6O_4$

Molmasse:  $372.294 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 0.826 g (2.22 mmol, 74% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $> 410 \text{ }^\circ\text{C}$



MS (CI,  $\text{NH}_3$ ):  $m/z = 372 [M^+]$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.63 (dd, 2H,  $J = 8.2 \text{ Hz} / 1.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^8$ ), 9.38 (d, 2H,  $J = 4.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^6$ ), 8.95 (s, 2H,  $\text{H}^{10}$  und  $\text{H}^{13}$ ), 7.89 (dd, 2H,  $J = 8.2 \text{ Hz} / 4.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^7$ )

#### c) Palladium-katalysierte Hydrierung des DNDPPZ zum DADPPZ

150 mg (0.40 mmol) 11,12-Dinitrodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **75** und 20 mg Palladium/Aktivkohle (10%) werden in einer Schüttelflasche in 100 mL Ethanol suspendiert. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur 24 h unter einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Druck von 5 bar katalytisch hydriert. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit heißem Ethanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 115 mg (0.37 mmol, 93% d. Th.)

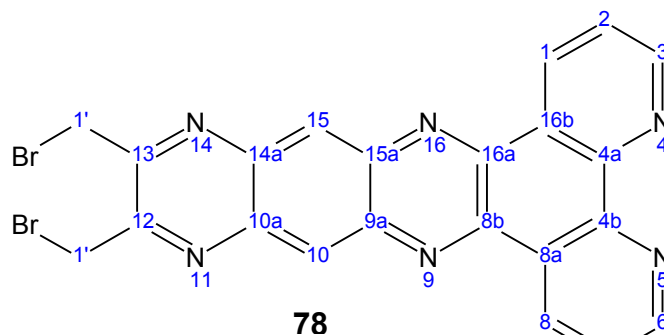
Die analytischen Daten entsprechen der unter 4.2.4.1 beschriebenen Verbindung.

### 4.2.5 Darstellung des 12,13-Bis(brommethyl)pyrazino[2,3-*l*]dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazins **78**

#### 4.2.5.1 Darstellung durch Kondensation des 1,4-Dibromdiacetyls mit DADPPZ

Es werden 66 mg (0.27 mmol) 1,4-Dibromdiacetyl **64** und 100 mg (0.32 mmol) DADPPZ **69** in 30 mL Methanol gelöst und 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Produkt abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet.

#### 4. Experimenteller Teil



Summenformel:  $C_{22}H_{12}N_6Br_2$

Molmasse:  $520.179 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 114 mg (0.22 mmol, 81% d. Th.)

Schmelzpunkt: n.b.

**MS** (EI):  $m/z = 439/441 (M^{+} - Br, 8/7), 360 (M^{+} - 2 Br, 100), 81 (22), 79 (23)$

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.48 (s, 2H,  $H^{10}$  und  $H^{15}$ ), 9.05 (dd, 2H,  $J = 4.5 \text{ Hz} / 1.8 \text{ Hz}$ ,  $H^3$  und  $H^6$ ), 8.78 (dd, 2H,  $J = 8.2 \text{ Hz} / 1.8 \text{ Hz}$ ,  $H^1$  und  $H^8$ ), 7.77 (dd, 2H,  $J = 8.2 \text{ Hz} / 4.5 \text{ Hz}$ ,  $H^2$  und  $H^7$ )

#### 4.2.5.2 Darstellung durch Kondensation mit 2,3-Bis(bromomethyl)-6,7-diaminochinoxalin **80**

##### a) Darstellung des 2,3-Bis(bromomethyl)-6,7-dinitrochinoxalins **79**

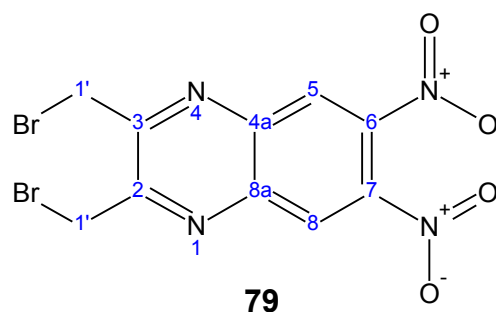
Es werden 244 mg (1.00 mmol) 1,4-Dibromdiacetyl **64** und 236 mg (1.20 mmol) 4,5-Dinitro-*o*-phenylendiamin **74** in 30 mL Methanol gelöst und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Produkt wird säulenchromatographisch Kieselgel 60, LM: Hexan/Chloroform 1:1) gereinigt.

Summenformel:  $C_{10}H_6N_4O_4Br_2$

Molmasse:  $405.987 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 383 mg (0.94 mmol, 94% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $153-155 \text{ }^\circ\text{C}$



**MS** (EI):  $m/z = 404/406/408$  ( $M^{+\bullet}$ , 1/2/1), 325/327 ( $M^{+\bullet} - \text{Br}$ , 7/6), 246 ( $M^{+\bullet} - 2 \text{ Br}$ , 100), 200 ( $M^{+\bullet} - 2 \text{ Br} - \text{NO}_2$ , 21), 154 ( $M^{+\bullet} - 2 \text{ Br} - 2 \text{ NO}_2$ , 34), 81 (18), 79 (19)

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.94 (s, 2H,  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^8$ ), 4.87 (s, 4H,  $-\underline{\text{CH}_2}$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 125.8 MHz):  $\delta$  (ppm) = 150.4 (q, 2C), 145.5 (q, 2C), 145.1 (q, 2C), 103.8 (t, 2C), 30.4 (s, 2C)

#### b) Darstellung des 2,3-Bis(brommethyl)-6,7-diaminochinoxalins **80**

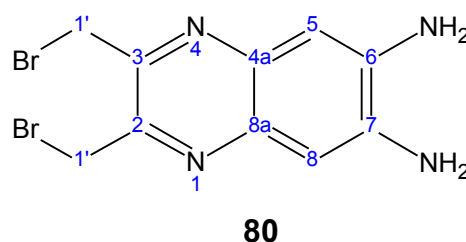
150 mg (0.37 mmol) 2,3-Bis(brommethyl)-6,7-dinitrochinoxalin **79** und 30 mg Palladium/Aktivkohle (10 %) werden in einer Schüttelflasche in 100 mL Ethanol gelöst. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur 24 h unter einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Druck von 5 bar katalytisch hydriert. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit heißem Ethanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Als Nebenprodukt erhält man das 2,3-Dimethyl-6,7-diaminochinoxalin **81**. Letzteres kann nicht vollständig vom gewünschten Produkt abgetrennt werden (Säulenchromatographie; Kieselgel 60, LM: Hexan/Chloroform 1:1), so dass das Bis(brommethyl)-Derivat nur zu 80% angereichert werden kann. Das so erhaltene Produkt wird direkt in der Kondensationsreaktion mit dem Phendion eingesetzt.

Summenformel:  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Br}_2$

Molmasse:  $346.021 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 99 mg (0.28 mmol, 77% d. Th.)

Schmelzpunkt: n.b.



**MS** (EI)  $m/z = 344/346/348$  ( $M^{+\bullet}$ , 2/4/2), 265/267 ( $M^{+\bullet} - \text{Br}$ , 9/8), 186 ( $M^{+\bullet} - 2 \text{ Br}$ , 100), 81 (23), 79 (24)

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.33<sup>\*\*</sup>, 7.27 (s, 2H,  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^8$ ), 5.22 (s, 4H,  $-\underline{\text{NH}_2}$ ), 4.85 (s, 4H,  $-\underline{\text{CH}_2}$ ), 2.46 (s,  $-\underline{\text{CH}_3}$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 125.8 MHz):  $\delta$  (ppm) = 152.7 (q, 2C), 150.4 (q, 2C), 138.3 (q, 2C), 137.35 (q, 2C), 131.92 (q, 2C), 90.4 (t, 2C), 87.5 (t, 2C), 30.4 (s, 2C), 23.3 (s, 2C),

<sup>\*\*</sup> Dieses Signal ist dem 2,3-Dimethyl-6,7-Diaminochinoxalin zuzuordnen.

#### 4. Experimenteller Teil

##### c) Kondensation des 2,3-Bis(brommethyl)-6,7-diaminochinoxalin **80** und Phendion **54**

210 mg (1.00 mmol) Phendion **54** und 415 mg (1.2 mmol) 2,3-Bis(brommethyl)-6,7-diaminochinoxalin werden in 100 mL Methanol unter Rückfluss erhitzt, bis sich die Edukte in der Siedehitze vollständig gelöst haben. Anschließend wird weitere 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach einiger Zeit beginnt das Produkt, aus der Reaktionslösung auszufallen. Nach beendeter Reaktion lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert den ausgefallenen Feststoff. Der Rückstand wird mit Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt enthält als Nebenprodukt auch das 12,13-Dimethylpyrazino[2,3-*i*]dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **82**.

Ausbeute: 447 mg (0.86 mmol, 86% d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen der unter 4.2.5.1 beschriebenen Verbindung.

#### 4.2.6 Darstellung des 11-Aminodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazins **86** (ADPPZ)

##### 4.2.6.1 Darstellung des 11-Nitrodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazins **85** (NDPPZ)<sup>[137]</sup>

Es werden 210 mg (1.0 mmol) Phendion **54** und 184 mg (1.2 mmol) 4-Nitro-*o*-phenylen-diamin **84** in 30 mL Methanol gelöst und 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt fällt bereits aus der heißen Reaktionslösung aus. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Rohprodukt abfiltriert. Umkristallisation aus Methanol ergibt das Produkt in Form von hellgelben Nadeln. Das Produkt wird anschließend im Hochvakuum bei 80 °C getrocknet.

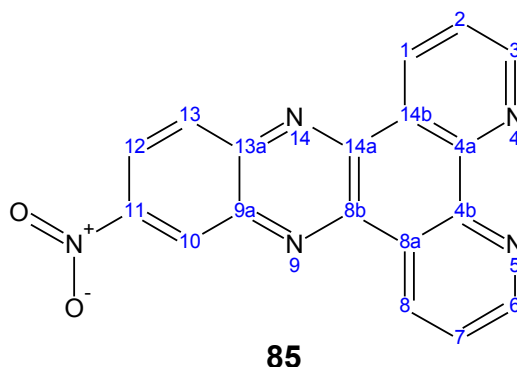
Summenformel: C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>

Molmasse: 327.297 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 272 mg (0.83 mmol, 83% d. Th.)

Schmelzpunkt: 304 °C (unter Zersetzung,

Lit.: 306 °C<sup>[137]</sup>)





**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1522, 1350

**MS** (CI, NH<sub>3</sub>):  $m/z$  = 327 (M<sup>+</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.67 (dd, 1H,  $J$  = 8.2 Hz / 1.8 Hz, H<sup>8</sup>), 9.63 (dd, 1H,  $J$  = 8.2 Hz / 1.8 Hz, H<sup>1</sup>), 9.35 (dd, 1H,  $J$  = 4.5 Hz / 1.8 Hz, H<sup>3</sup>), 9.33 (d, 1H,  $J$  = 2.5 Hz / 1.8 Hz, H<sup>6</sup>), 9.30 (d, 1H,  $J$  = 2.5 Hz, H<sup>10</sup>), 8.69 (dd, 1H,  $J$  = 9.4 Hz / 2.5 Hz, H<sup>12</sup>), 8.52 (d, 1H,  $J$  = 9.4 Hz, H<sup>13</sup>), 7.88 (dd, 1H,  $J$  = 8.2 Hz / 4.5 Hz, H<sup>7</sup>), 7.83 (dd, 1H,  $J$  = 8.2 Hz / 4.5 Hz, H<sup>2</sup>)

#### 4.2.6.2 Darstellung von 11-Aminodipyrido[3,2-a;2',3'-c]phenazin **86** (ADPPZ) durch Reduktion

##### a) Palladiumkatalysierte Reduktion mit Natriumborhydrid<sup>[137]</sup>

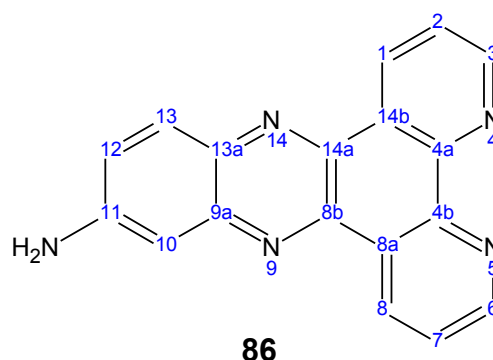
Zu einer Lösung von 500 mg (1.53 mmol) NDPPZ **84** in 1100 mL Methanol werden 150 mg Palladium/Aktivkohle (10%) gegeben. Anschließend werden portionsweise 1.4 g (0.04 mmol) Natriumborhydrid hinzugefügt. Die resultierende Lösung wird 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung verfärbt sich von grün nach braun. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Der erhaltene braune Feststoff wird in Wasser gelöst und mit Chloroform extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösemittels erhält man das Rohprodukt, welches aus Chloroform umkristallisiert wird. Um weitere Verunreinigungen zu entfernen wird das Produkt mittels Flashchromatographie (Kieselgel 60, Laufmittel: Methanol) gereinigt.

Summenformel: C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>

Molmasse: 297.314 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 211 mg (0.71 mmol, 71% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C



**MS** (CI, NH<sub>3</sub>):  $m/z$  = 297 (M<sup>+</sup>)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3421 (s), 1632 (m)

#### 4. Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500.1 MHz): δ (ppm) = 9.57 (dd, 1H, *J* = 8.0 Hz / 1.3 Hz, H<sup>8</sup>), 9.51 (dd, 1H, *J* = 8.0 Hz / 1.3 Hz, H<sup>1</sup>), 9.25 (dd, 1H, *J* = 4.3 Hz / 1.4 Hz, H<sup>6</sup>), 9.18 (dd, 1H, *J* = 4.3 Hz / 1.4 Hz, H<sup>3</sup>), 8.14 (d, 1H, *J* = 2.1 Hz, H<sup>13</sup>), 8.01 (dd, 1H, *J* = 8.0 Hz / 4.3 Hz, H<sup>2</sup>), 7.95 (dd, 1H, *J* = 8.0 Hz / 4.3 Hz, H<sup>7</sup>), 7.59 (dd, 1H, *J* = 9.2 Hz / 2.1 Hz, H<sup>12</sup>), 7.24 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, H<sup>10</sup>)

##### b) Palladiumkatalysierte Reduktion mit elementarem Wasserstoff

150 mg (0.46 mmol) 11-Nitrodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **85** und 20 mg Palladium/Aktivkohle (10 %) werden in einer Schüttelflasche in 100 mL Ethanol suspendiert. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur 24 h unter einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Druck von 5 bar katalytisch hydriert. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit heißem Ethanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 121 mg (0.41 mmol, 89% d. Th.)

Die analytischen Daten stimmen mit denen der nach *Variante A* synthetisierten Verbindung überein.

### 4.3. Synthese von *N*-heteroaromatischen Verbindungen auf der Basis des 2,2'-Dipyridils

#### 4.3.1 Synthese des 2,3-Bis(brommethyl)-5,6-di(2-pyridyl)pyrazins **93**

##### a) Darstellung des 2,3-Dimethyl-5,6-(2-pyridyl)-2,3-dihydropyrazins **91**<sup>[139]</sup>

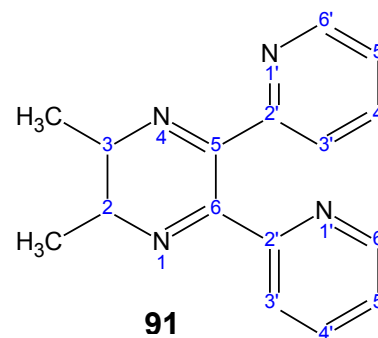
Es werden 212 mg (1.00 mmol) 2,2'-Pyridil **90** in 30 mL Ethanol gelöst und zum Rückfluss erhitzt. Dazu wird eine Lösung aus 193 mg (1.2 mmol) 2,3-Diaminobutan-Dihydrochlorid **60** und 166 mg (1.2 mmol) Kaliumcarbonat getropft und weitere 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Man lässt abkühlen und engt die Reaktionslösung unter Vakuum auf die Hälfte des Volumens ein. Die Reaktionslösung lässt man über Nacht im Kühlschrank stehen. Der ausgefallene hellgelbe Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert und man erhält das Produkt als farblose Kristalle.

Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>

Molmasse: 264.325 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 219 mg (0.81 mmol, 81% d. Th.)

Schmelzpunkt: 133 °C (Lit.: 132 °C)<sup>[139]</sup>



**Elementaranalyse:** ber.: C = 72.70%, H = 6.10%, N = 21.20%

gef.: C = 72.35%, H = 6.06%, N = 21.12%

**MS** (CI, NH<sub>3</sub>): *m/z* = 264 (M<sup>+</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz): δ (ppm) = 8.61 (dd, 2H, *J* = 4.9 Hz / 1.8 Hz, H<sup>6'</sup>), 7.87 (ddd, 2H, *J* = 7.7 Hz / 7.4 Hz / 1.8 Hz, H<sup>4'</sup>), 7.24 (dd, 2H, *J* = 7.4 Hz / 1.2 Hz, H<sup>3'</sup>), 6.85 (ddd, 2H, *J* = 7.4 Hz / 4.9 Hz / 1.2 Hz, H<sup>5'</sup>), 3.78 (m, 2H, H<sup>5</sup> und H<sup>6</sup>), 1.29 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>)

##### b) Darstellung des 2,3-Dimethyl-5,6-di(2-pyridyl)pyrazins **92**<sup>[139]</sup>

Eine Lösung von 200 mg (0.76 mmol) des Dihydropyrazin-Derivates **91** und 50 mg Palladium/Aktivkohle wird in 10 mL Mesitylen suspendiert und unter Argonatmosphäre 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung noch heiß

#### 4. Experimenteller Teil

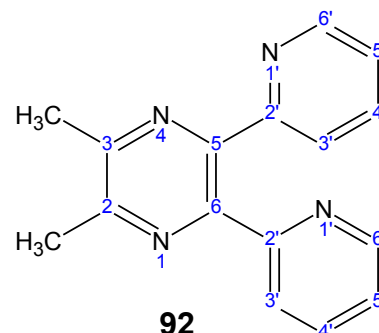
filtriert. Beim Abkühlen fällt das Rohprodukt in Form von dunkelbraunen Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol erhält man das Produkt als farblosen Feststoff.

Summenformel:  $C_{16}H_{14}N_4$

Molmasse:  $262.309 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 181 mg (0.69 mmol, 91% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $152 \text{ }^\circ\text{C}$  (Lit.:  $154 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[139]</sup>



**Elementaranalyse:** ber.: C = 73.26%, H = 5.38%, N = 21.36%

gef.: C = 72.97%, H = 5.67%, N = 21.45%

**MS** (CI,  $\text{NH}_3$ ):  $m/z = 262$  ( $\text{M}^+$ )

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.64 (dd, 2H,  $J = 4.8 \text{ Hz} / 1.8 \text{ Hz}$ ), 7.93 (ddd, 2H,  $J = 8.0 \text{ Hz} / 7.4 \text{ Hz} / 1.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^4$ ), 7.58 (m, 2H,  $\text{H}^3$ ), 7.23 (ddd, 2H,  $J = 7.4 \text{ Hz} / 4.8 \text{ Hz} / 1.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^5$ ), 2.41 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ )

#### c) Darstellung des 2,3-Bis(brommethyl)-5,6-di(2-pyridyl)pyrazins **93**

##### *Variante A: Photolytische Bromierung mit elementarem Brom*

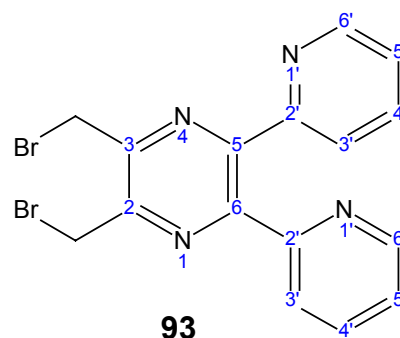
Es werden 130 mg (0.50 mmol) des 2,3-Dimethyl-5,6-di(2-pyridyl)pyrazins **92** in 30 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dazu werden 1.1 mL (1.1 mmol) einer 1 M Brom-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff so zugetropft, dass der vom Rückflusskühler abtropfende Tetrachlorkohlenstoff immer nahezu farblos bleibt. Während des Zutropfens wird mit einer 400 W Photolampe bestrahlt. Danach wird weitere 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Als Endprodukt erhält man einen blassgelben Feststoff.

Summenformel:  $C_{16}H_{12}N_4Br_2$

Molmasse:  $420.101 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 160 mg (0.38 mmol, 76% d. Th.)

Schmelzpunkt: n.b.



**MS** (EI):  $m/z = 339/341$  ( $M^{+}$  - Br, 6/5), 260 (100), 81/79 (Br, 18/19)

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.71 (dd, 2H,  $J = 4.8 \text{ Hz} / 1.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^6$ ), 8.01 (ddd, 2H,  $J = 8.0 \text{ Hz} / 7.4 \text{ Hz} / 1.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^4$ ), 7.81 (m, 2H,  $\text{H}^3$ ), 7.26 (ddd, 2H,  $J = 7.4 \text{ Hz} / 4.8 \text{ Hz} / 1.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^5$ ), 4.83 (s, 4H,  $-\text{CH}_2-$ )

***Variante B: Thermische Bromierung mit NBS und AIBN***

Es werden 130 mg (0.50 mmol) 2,3-Dimethyl-5,6-di(2-pyridyl)pyrazin **92**, 196 mg (1.10 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) und 10 mg Azobisisobutyronitril (AIBN) in 50 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Man lässt abkühlen und filtriert den Rückstand ab. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter *Variante A* beschrieben.

Ausbeute: 99 mg (0.24, 47% d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen denen der nach *Variante A* synthetisierten Verbindung.

***Variante C: Photolytische Bromierung mit NBS und AIBN***

Es werden 130 mg (0.50 mmol) 2,3-Dimethyl-5,6-di(2-pyridyl)pyrazin **92**, 196 mg (1.10 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) und 10 mg Azobisisobutyronitril (AIBN) in 50 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Während der gesamten Reaktionsdauer wird zusätzlich mit einer 400 W Photolampe bestrahlt. Man lässt abkühlen und filtriert den Rückstand ab. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter *Variante A* beschrieben.

Ausbeute: 124 mg (0.30 mmol, 59% d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen denen der nach *Variante A* synthetisierten Verbindung.

**4.3.2 Darstellung des 6,7-Bis(brommethyl)-2,3-di(2-pyridyl)-chinoxalins (DBrDPQ)**

**4.3.2.1 Darstellung des 6,7-Dimethyl-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalins **96**<sup>[142]</sup>**

Zu einer Lösung von 1.63 g (12.0 mmol) 4,5-Dimethyl-*o*-phenylendiamin **64** in 10 mL Ethanol wird eine Lösung von 2.12 g (10.0 mmol) 2,2'-Pyridil **90** in 15 mL Ethanol hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird anschließend 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Bereits nach wenigen Minuten beginnt das Produkt aus der Lösung auszufallen. Nach beendeter Reaktion lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert den ausgefallenen

#### 4. Experimenteller Teil

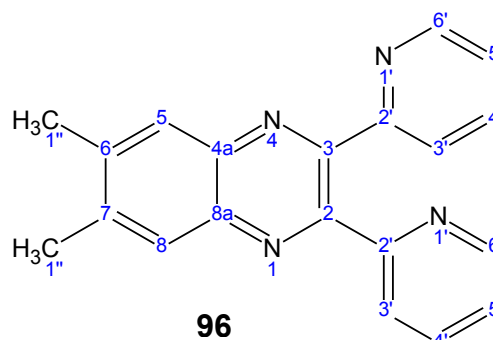
Feststoff ab. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert und man erhält das Produkt als beigefarbenes Pulver.

Summenformel:  $C_{20}H_{16}N_4$

Molmasse:  $312.368 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 2.78 g (8.9 mmol, 89% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  (Lit.:  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[142]</sup>



**Elementaranalyse:** ber.: C = 76.90%, H = 5.16%, N = 17.94%

gef.: C = 76.81%, H = 5.32%, N = 17.87%

#### 4.3.2.2 Darstellung von 6,7-Bis(brommethyl)-2,3-di(2-pyridyl)quinoxalin **97**

##### *Variante A: Photolytische Bromierung mit elementarem Brom*

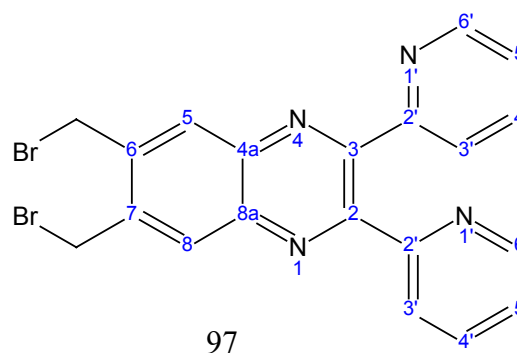
Es werden 312 mg (1.00 mmol) 6,7-Dimethyl-2,3-di(2-pyridyl)quinoxalin **96** in 30 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dazu werden 2.2 mL (2.2 mmol) einer 1 M Brom-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff so zutropft, dass der vom Rückflusskühler abtropfende Tetrachlorkohlenstoff immer nahezu farblos bleibt. Während des Zutropfens wird mit einer 400 W Photolampe bestrahlt. Danach wird weitere 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der erhaltene Feststoff abfiltriert. Anschließend wird das Produkt mittels Flash-Chromatographie (Kieselgel 60, Laufmittel: Chloroform) gereinigt.

Summenformel:  $C_{20}H_{14}N_4Br_2$

Molmasse:  $470.160 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 381 mg (0.81 mmol, 81% d. Th.)

Schmelzpunkt: n.b.



**MS** (EI):  $m/z = 468/470/472$  ( $M^{++}$ , 1/2/1),  $389/391$  ( $M^{++} - Br$ , 27/26),  $310$  ( $M^{++} - 2 Br$ , 100),

$155$  (11),  $81/79$  (Br, 32/33)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz): δ (ppm) = 8.34 (d, 2H, *J* = 4.4 Hz, H<sup>6</sup>), 8.21 (s, 2H, H<sup>5</sup> und H<sup>8</sup>), 7.96 (d, 2H, *J* = 7.5 Hz, H<sup>3</sup>), 7.84 – 7.80 (m, 2H, H<sup>4</sup>), 7.25 – 7.22 (m, 2H, H<sup>5</sup>) 4.88 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>Br)

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 MHz): δ (ppm) = 156.8 (q, 2C), 153.3 (q, 2C), 148.4 (t, 2C), 140.9 (q, 2C), 138.9 (q, 2C), 136.9 (t, 2C), 131.7 (t, 2C), 124.2 (t, 2C), 123.3 (t, 2C), 29.5 (s, 2C)

***Variante B: Thermische Bromierung mit NBS und AIBN***

Es werden 312 mg (1.00 mmol) 6,7-Dimethyl-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **96**, 392 mg (2.20 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) und 10 mg Azobisisobutyronitril (AIBN) in 50 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Man lässt abkühlen und filtriert den Rückstand ab. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter **4.3.2.2** beschrieben.

Ausbeute: 268 mg (0.57 mmol, 57 d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen denen der nach *Variante A* synthetisierten Verbindung.

***Variante C: Photolytische Bromierung mit NBS und AIBN***

Es werden 312 mg (1.0 mmol) 6,7-Dimethyl-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **96**, 260 mg (2.2 mmol) NBS und 10 mg AIBN in 50 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Zusätzlich wird mit einer 400 W Photolampe bestrahlt. Man lässt abkühlen und filtriert den Rückstand ab. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter **4.3.2.2** beschrieben.

Ausbeute: 202 mg (0.43 mmol, 43% d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen denen der nach *Variante A* synthetisierten Verbindung.

### **4.3.3 Synthese des 6,7-Diamino-2,3-(2-pyridyl)chinoxalins **99****

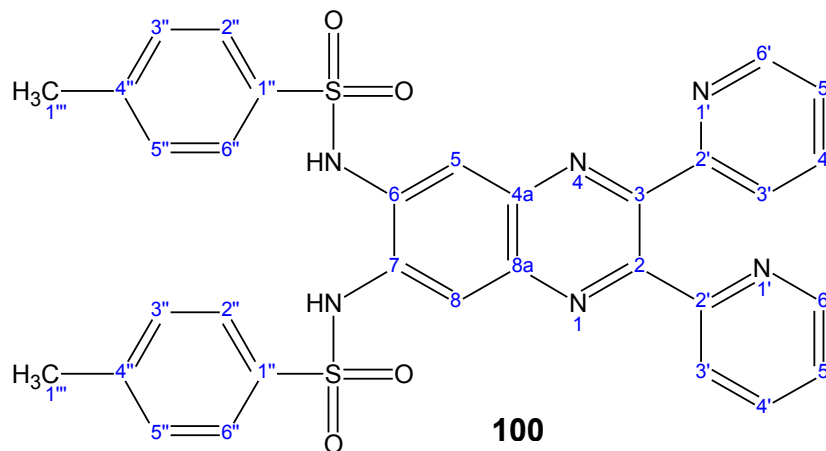
**4.3.3.1 Darstellung des 6,7-Diamino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalins (DADPQ) durch Kondensation des 2,2'-Pyridils mit 4,5-Diamino-*N,N'*-1,2-phenylenbistoluolsulfonsäureamid **75****

**a) Darstellung des tosylatgeschützten DADPQ **100****

Es werden 0.53 g (2.50 mmol) 2,2'-Pyridil **90** und 1.34 g (3.00 mmol) 4,5-Diamino-*N,N'*-1,2-Phenylenbistoluolsulfonsäureamid **75** in 30 mL Methanol suspendiert und zum Sieden erhitzt, bis sich alles gelöst hat. Danach wird eine weitere Stunde unter Rückfluss zur

#### 4. Experimenteller Teil

Vervollständigung der Reaktion erhitzt. Man lässt abkühlen und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Anschließend wird das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Summenformel:  $C_{32}H_{26}N_6O_4S_2$

Molmasse:  $622.719 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 1.354 g (2.18 mmol, 87% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $> 410 \text{ }^\circ\text{C}$

MS (EI):  $m/z = 622 (M^{++}, 18), 467 (M^{++} - C_7H_7SO_2, 100)$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 10.52 (s, 2H,  $-\text{NH}-\text{SO}_2$ ), 8.65 – 8.63 (m, 2H,  $\text{H}^{6'}$ ), 7.92 (dd, 2H,  $J = 8.0 \text{ Hz} / 7.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{4'}$ ), 7.71 (d, 4H,  $J = 8.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{2''}$  und  $\text{H}^{6''}$ ), 7.63 – 7.61 (m, 2H,  $\text{H}^{3'}$ ), 7.41 (s, 2H,  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^8$ ), 7.28 – 7.24 (m, 6H,  $\text{H}^{5'}$ ,  $\text{H}^{3''}$  und  $\text{H}^{5''}$ )

#### b) Entschützen des tosylatgeschützten DADPQ

0.622 g (1.00 mmol) des tosylatgeschützten DADPQ **100** werden mit 5 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. für 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die tiefviolette Lösung wird anschließend tropfenweise auf Eiswasser gegeben und der braune Feststoff abfiltriert. Nach der Neutralisation mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung (10 mL) wird das gelbe Produkt abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet.

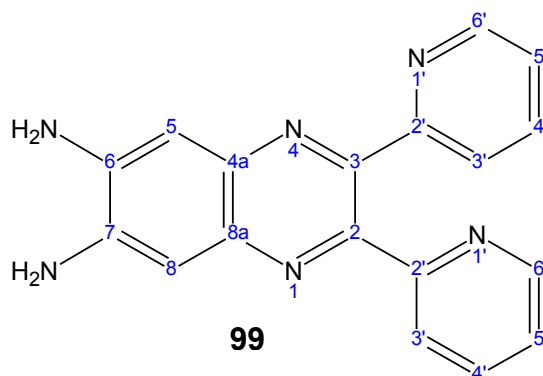


Summenformel:  $C_{18}H_{14}N_6$

Molmasse:  $314.344 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 245 mg (0.78 mmol, 78% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $> 410 \text{ }^\circ\text{C}$



MS (CI,  $\text{NH}_3$ ):  $m/z = 314 (M^+)$

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.20 (d, 2H,  $J = 5.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^6$ ), 7.85 - 7.79 (m, 2H,  $\text{H}^4$ ), 7.80 (d, 2H,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ), 7.24 - 7.22 (m, 2H,  $J = 6.9 \text{ Hz} / 5.0 \text{ Hz} / 1.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^5$ ), 6.99 (s, 2H,  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^8$ ), 5.89 (s, 4H,  $-\text{NH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125.8 MHz):  $\delta$  (ppm) = 158.5 (q, 2C), 147.6 (t, 2C), 146.5 (q; 2C), 142.0 (q, 2C), 137.3 (q, 2C), 136.1 (t, 2C), 123.4 (t, 2C), 121.9 (t, 2C), 104.9 (t, 2C)

#### 4.3.3.2 Darstellung des DADPQ durch Reduktion des 6,7-Dinitro-2,3-(2-pyridyl)quinoxalins **98**

##### a) Darstellung des 6,7-Dinitro-2,3-di(2-pyridyl)quinoxalins **98** (DNDPQ)

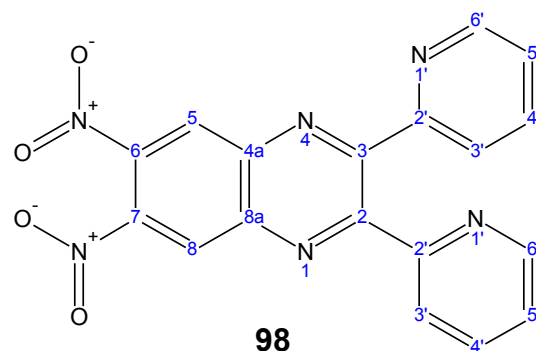
In 100 mL Ethanol werden 0.636 g (3.00 mmol) 2,2'-Pyridil **90** und 0.713 g (3.60 mmol) 4,5-Dinitro-*o*-phenyldiamin **74** gelöst und zwölf Stunden unter Rückfluss gekocht. Man lässt abkühlen und engt die Reaktionslösung auf die Hälfte ihres Volumens ein. Die erhaltene Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur mehrere Tage stehen gelassen. Das Produkt fällt aus dieser Lösung in Form von dunkelroten Nadeln aus.

Summenformel:  $C_{18}H_{10}N_6O_4$

Molmasse:  $374.310 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 0.831 g (2.22 mmol, 74% d. Th.)

Schmelzpunkt: n.b.



MS (EI):  $m/z = 374 (M^{++}, 100)$ ,  $282 (M^{++} - 2\text{NO}_2^\bullet, 61)$ ,  $281 (M^{++} - \text{NO}_2^\bullet - \text{HNO}_2, 79)$ ,  $270 (M^{++} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2, 15)$ ,  $78 (\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^\bullet, 31)$ ,  $51 (10)$

#### 4. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.77 (s, 2H,  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^8$ ), 8.35 (ddd, 2H,  $J =$ ,  $\text{H}^6$ ), 8.14 (td, 2H,  $\text{H}^4$ ), 7.94 (td, 2H,  $\text{H}^{3'}$ ), 7.34 (ddd, 2H,  $\text{H}^{5'}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125.8 MHz):  $\delta$  (ppm) = 156.5, (q, 2C), 155.6 (q, 2C), 148.4 (t, 2C), 143.4 (q, 2C), 141.3 (q, 2C), 137.2 (t, 2C), 127.4 (t, 2C), 127.3 (t, 2C), 105.2 (t, 2C)

#### b) Palladium-katalysierte Reduktion des DNDPQ 98 zum DADPQ 99

150 mg (0.40 mmol) 6,7-Dinitro-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **98** und 30 mg Palladium/Aktivkohle (10 %) werden in einer Schüttelflasche in 100 mL Ethanol suspendiert. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur 24 h unter einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Druck von 5 bar katalytisch hydriert. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit heißem Ethanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

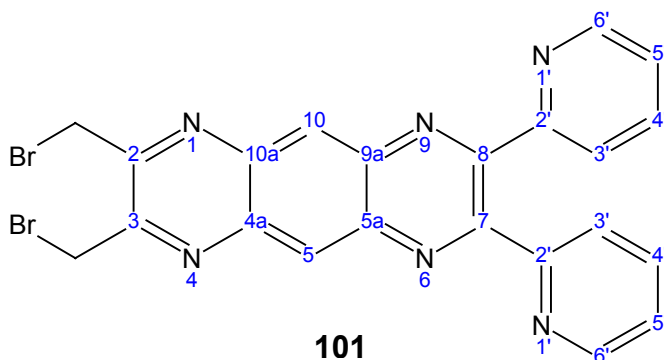
Ausbeute: 114 mg (0.36 mmol, 91% d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen der unter 4.3.3.1 beschriebenen Verbindung.

#### 4.3.4 Darstellung des 2,3-Bis(brommethyl)-7,8-di(2-pyridyl)pyrazino-[2,3-g]chinoxalin 101

##### 4.3.4.1 Darstellung durch Kondensation des DADPQ 99 mit 1,4-Dibromdiacetyl 64

Es werden 66 mg (0.27 mmol) 1,4-Dibromdiacetyl **64** und 100 mg (0.32 mmol) DADPQ **99** in 30 mL Methanol gelöst und 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Produkt abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet.



Summenformel:  $C_{22}H_{14}N_6Br_2$

Molmasse: 522.195 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 128 mg (0.25 mmol, 91% d. Th.)

Schmelzpunkt: n.b.

**MS** (EI):  $m/z = 441/443$  ( $M^{+}$ , 13/12), 362 ( $M^{+} - 2 Br$ , 100), 79/81 (Br, 27/26)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.95 (s, 2H, H<sup>5</sup> und H<sup>10</sup>), 8.66 (dd, 2H,  $J = 4.8$  Hz / 1.8, H<sup>6</sup>), 7.95 (ddd, 2H,  $J = 8.1$  Hz / 7.4 Hz / 1.8 Hz, H<sup>4</sup>), 7.62 (dd, 2H,  $J = 8.1$  Hz / 1.2 Hz, H<sup>3</sup>), 7.23 (dd, 2H,  $J = 7.4$  Hz / 4.8 Hz, H<sup>5</sup>), 4.87 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>Br)

#### 4.3.4.2 *Darstellung durch Kondensation des 2,3-Bis(brommethyl)-6,7-diamino-chinoxalin 80 mit 2,2'-Pyridil 90*

106 mg (1.00 mmol) 2,2'-Pyridil **90** und 208 mg (1.2 mmol) 2,3-Bis(brommethyl)-6,7-diaminochinoxalin werden in 50 mL Methanol unter Rückfluss erhitzt, bis sich die Edukte in der Siedehitze vollständig gelöst haben. Anschließend wird weitere 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach einiger Zeit beginnt das Produkt, aus der Reaktionslösung auszufallen. Nach beendeter Reaktion lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert den ausgefallenen Feststoff. Der Rückstand wird mit Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt enthält als Nebenprodukt auch das 12,13-Dimethylpyrazino[2,3-*i*]dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **82**.

Ausbeute: 222 mg (0.85 mmol, 85% d. Th.)

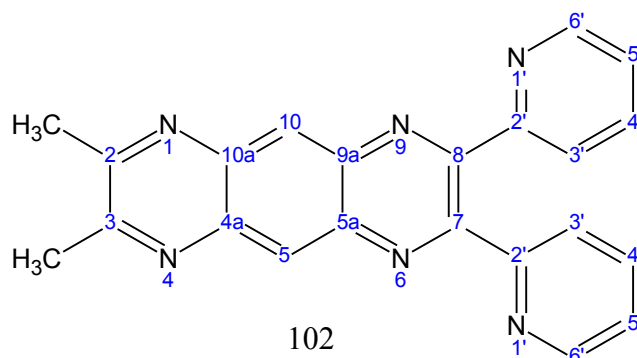
Die analytischen Daten stimmen mit denen der unter **4.3.4.1** erhaltenen Verbindung überein.

#### 4.3.4.3 *Darstellung durch photolytische Bromierung des 2,3-Dimethyl-7,8-di(2-pyridyl)pyrazino[2,3-*g*]chinoxalin*

##### a) *Darstellung des 2,3-Dimethyl-7,8-di(2-pyridyl)pyrazino[2,3-*g*]chinoxalin 102*

Es werden 66 mg (0.27 mmol) 1,4-Dibromdiacetyl **64** und 100 mg (0.32 mmol) DADPQ **99** in 30 mL Methanol gelöst und 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Produkt abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet.

#### 4. Experimenteller Teil



Summenformel:  $C_{22}H_{16}N_6$

Molmasse:  $364.410 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 92 mg (0.25 mmol, 93% d. Th.)

Schmelzpunkt: n.b.

**MS** (EI):  $m/z = 364 (M^{++})$

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.93 (s, 2H,  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^{10}$ ), 8.66 (dd, 2H,  $J = 4.8 \text{ Hz} / 1.8, \text{H}^{6'}$ ), 7.95 (ddd, 2H,  $J = 8.1 \text{ Hz} / 7.4 \text{ Hz} / 1.8 \text{ Hz}, \text{H}^{4'}$ ), 7.62 (dd, 2H,  $J = 8.1 \text{ Hz} / 1.2 \text{ Hz}, \text{H}^{3'}$ ), 7.23 (dd, 2H,  $J = 7.4 \text{ Hz} / 4.8 \text{ Hz}, \text{H}^{5'}$ ), 2.46 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ )

#### b) Photolytische Bromierung des 2,3-Dimethyl-7,8-di(2-pyridyl)pyrazino[2,3-g]-chinoxalin

Es werden 50 mg (0.14 mmol) 2,3-Dimethyl-7,8-di(2-pyridyl)pyrazino[2,3-g]chinoxalin **102** in 30 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dazu werden 0.15 mL (0.15 mmol) einer 1 M Brom-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff so zugetropft, dass der vom Rückfluss-kühler abtropfende Tetrachlorkohlenstoff immer nahezu farblos bleibt. Während des Zutropfens wird mit einer 400 W Photolampe bestrahlt. Danach wird weitere 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der erhaltene Feststoff abfiltriert. Anschließend wird das Produkt mittels Flash-Chromatographie (Kieselgel 60, Laufmittel: Chloroform) gereinigt.

Ausbeute: 52 mg (0.10 mmol, 73% d.Th.)

Die analytischen Daten stimmen mit denen der unter **4.3.4.1** erhaltenen Verbindung überein.

### 4.3.5 Darstellung des 6-Amino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalins **104** (ADPQ)

#### 4.3.5.1 Darstellung des 6-Nitro-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalins **103** (NDPQ)<sup>[143]</sup>

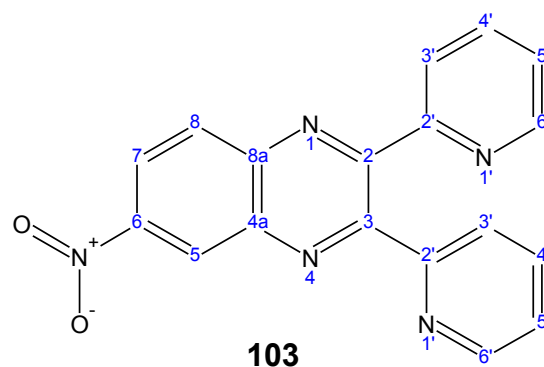
In 100 mL Ethanol werden 424 mg (2.00 mmol) 2,2'-Pyridil **90** und 476 mg (2.40 mmol) 4-Nitro-*o*-phenylendiamin **84** gelöst und zwölf Stunden unter Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur fällt das Produkt in Form goldgelben Kristallplättchen aus. Das Lösungsmittel wird abfiltriert und das Produkt anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Summenformel: C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>

Molmasse: 329.312 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 573 mg (1.74 mmol, 87% d. Th.)

Schmelzpunkt: 179 °C (Lit.: 181 °C)<sup>[143]</sup>



**Elementaranalyse:** ber.: C = 65.65%, H = 3.37%, N = 21.27%

gef.: C = 65.54%, H = 3.32%, N = 21.21%

#### 4.3.5.2 Palladium-katalysierte Reduktion des NDPQ **103** zum 6-Amino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **104** (ADPQ)

##### *Variante A: Reduktion mit Zinn(II)chlorid<sup>[144]</sup>*

Eine Lösung aus 0.66 g (2.00 mmol) 6-Nitro-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin **103** und 1.42 g (7.50 mmol) Zinn(II)chlorid in 60 mL Ethanol werden fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der erhaltene Feststoff wird anschließend mit konzentrierter Natronlauge (30%) gewaschen. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Flash-Chromatographie (Kieselgel 60, Laufmittel: Chloroform). Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man das Produkt in Form von goldbraun glänzenden Schuppen.

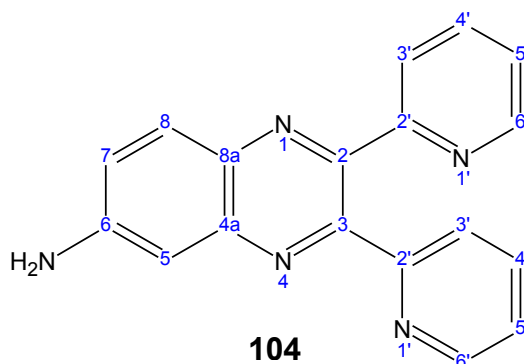
#### 4. Experimenteller Teil

Summenformel: C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>

Molmasse: 299.330 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 125 mg (0.42 mmol, 92% d. Th.)

Schmelzpunkt: 184 °C (Lit.: 185 °C)<sup>[144]</sup>



**MS** (CI, NH<sub>3</sub>): m/z = 299 (M<sup>+</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz): δ (ppm) = 8.37 (dd, 2H, *J* = 4.8 Hz / 1.8 Hz, H<sup>6'</sup>), 7.86 (d, 1H, *J* = 9.1 Hz, H<sup>8</sup>), 7.80 (dd, 2H, H<sup>4'</sup>), 7.71 (m, 2H, H<sup>3'</sup>), 7.13 (m, 2H, H<sup>5'</sup>), 7.07 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz, H<sup>5</sup>), 7.03 (dd, 1H, *J* = 9.1 Hz / 2.2 Hz, H<sup>7</sup>), 4.53 (s, 2H, -NH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 MHz): δ (ppm) = 157.6 (q, 1C), 157.5 (q, 1C), 151.9 (q, 2C), 148.9 (q, 1C), 148.3 (t, 1C), 142.9 (t, 1C), 136.3 (t, 1C), 136.2 (t, 1C), 135.8 (q, 1C), 129.9 (q, 1C), 124.1 (t, 1C), 123.9 (t, 1C), 122.6 (t, 1C), 122.3 (t, 2C), 107.3 (t, 1C)

#### **Variante B: Palladium-katalysierte Reduktion mit elementarem Wasserstoff**

150 mg (0.46 mmol) 6-Nitro-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin und 30 mg Palladium/Aktivkohle (10 %) werden in einer Schüttelflasche in 100 mL Ethanol gelöst. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur 24 h unter einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Druck von 5 bar katalytisch hydriert. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit heißem Ethanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 128 mg (0.43 mmol, 93% d. Th.)

#### 4.4. Synthese mononuklearer Übergangsmetall-Polypyridyl-Komplexe vom DPPZ-Typ

##### 4.4.1 Darstellung mononuklearer Ruthenium-(II)-Komplexe des Typs $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)](\text{PF}_6)_2$

###### 4.4.1.1 Darstellung des Precursor-Komplexes $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ <sup>[163]</sup>

Es werden 2.61 g (10.0 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , 3.12 g (20.0 mmol) 2,2'-Bipyridin und 0.59 g (14.0 mmol) Lithiumchlorid in 20 mL Dimethylformamid acht Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden zu dieser Lösung 80 mL Aceton hinzugefügt. Anschließend wird die Lösung über Nacht auf 0 °C gekühlt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und dreimal mit je 10 mL Wasser und 10 mL Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Acetonitril und Ether umkristallisiert. Das erhaltene dunkelgrün-schwarze mikrokristalline Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

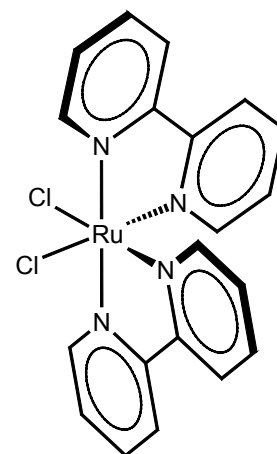
Summenformel:  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Ru}$

Molmasse:  $484.343 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 3.25 g (6.7 mmol, 67% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $> 410 \text{ °C}$

**Elementaranalyse:** ber.: C = 49.60%, H = 3.33%, N = 11.57%  
gef.: C = 49.38%, H = 3.65%, N = 11.63%



**105**

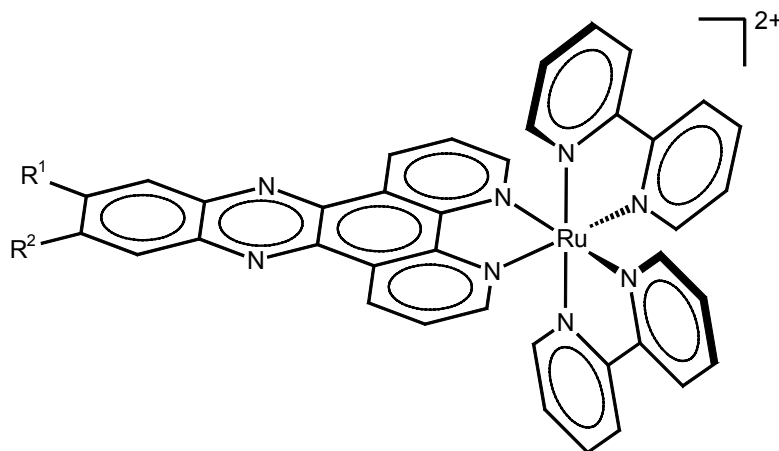
###### 4.4.1.2 Darstellung der Ru(II)-DPPZ-Komplexe durch Umsetzung von DPPZ-Liganden mit $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ **105**

###### Allgemeine Versuchsvorschrift:

Es werden 0.2 mmol (97 mg) des  $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  **105** und 0.24 mmol des DPPZ-Liganden in 50 mL eines entgasteten Ethanol-Wasser-Gemisches (1:1) suspendiert. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Argonatmosphäre 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion lässt man auf Raumtemperatur abkühlen. Zu der abgekühlten Lösung wird solange gesättigte Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung gegeben, bis kein weiteres Produkt

#### 4. Experimenteller Teil

mehr aus der Lösung ausfällt. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und anschließend mit Wasser und Diethylether gewaschen. Anschließend wird das erhaltene Produkt im Hochvakuum getrocknet.



$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^n)](\text{PF}_6)_2$  **106** ( $\text{L}^n = \text{DBrDPPZ}$ ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 112 mg 11,12-Bis(brommethyl)dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]-phenazin **67**. Man erhält einen braunen Feststoff.

Summenformel:  $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{F}_{12}\text{N}_8\text{P}_2\text{Ru}$

Molmasse:  $1171.510 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 127 mg (0.11 mmol, 54% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $> 410 \text{ }^\circ\text{C}$

**MS** (ESI, ):  $m/z = 441.1$  ( $[\text{M} - 2\text{PF}_6^-]^{2+}$ ; ber.: 441.8),  $361.2$  ( $[\text{M} - 2\text{PF}_6^- - 2\text{Br}]^{2+}$ ; ber.: 361.9)

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^n)](\text{PF}_6)_2$  **107** ( $\text{L}^n = \text{NDPPZ}$ ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 71 mg 11-Nitrodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **85**. Man erhält einen roten Feststoff.

Summenformel:  $\text{C}_{38}\text{H}_{25}\text{F}_{12}\text{N}_9\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$

Molmasse:  $1030.663 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 156 mg (0.15 mmol, 75% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $> 410 \text{ }^\circ\text{C}$



**MS** (ESI, ):  $m/z = 370.6$  ( $[M - 2 PF_6]^{2+}$ ; ber.: 371.4)

**$^1H$ -NMR** ( $CD_3CN$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.65 (dd, 2H,  $J = 8.2$  Hz / 1.3 Hz,  $H^1$  und  $H^8$ ), 8.88 (d, 1H,  $J = 2.5$  Hz,  $H^{10}$ ), 8.76 (dd, 1H,  $J = 9.4$  Hz / 2.5 Hz,  $H^{12}$ ), 8.63 (d, 1H,  $J = 9.4$  Hz,  $H^{13}$ ), 8.55 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz,  $H^{pyridyl}$ ), 8.52 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz,  $H^{pyridyl}$ ), 8.21 (m, 2H,  $H^3$  und  $H^6$ ), 8.11 (m, 2H,  $J = 8.2$  Hz / 6.9 Hz / 1.3 Hz,  $H^{pyridyl}$ ), 8.02 (t, 2H,  $J = 8.2$  Hz,  $H^{pyridyl}$ ), 7.91 (m, 2H,  $H^2$  und  $H^7$ ), 7.84 (d, 2H,  $J = 5.7$  Hz,  $H^{pyridyl}$ ), 7.74 (d, 2H,  $J = 5.7$  Hz,  $H^{pyridyl}$ ), 7.46 (ddd, 2H,  $J = 6.9$  Hz / 5.7 Hz / 1.3 Hz,  $H^{pyridyl}$ ), 7.26 (ddd, 2H,  $J = 6.9$  Hz / 5.7 Hz / 1.3 Hz,  $H^{pyridyl}$ )

$[Ru(bpy)_2(L^n)](PF_6)_2$  **108** ( $L^n = DNDPPZ$ ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 89 mg 11,12-Dinitrodipyrido[3,2- $a$ :2',3'- $c$ ]phenazin **75**. Man erhält einen rotorangen Feststoff.

Summenformel:  $C_{38}H_{24}F_{12}N_{10}O_4P_2Ru$

Molmasse: 1075.661 g mol $^{-1}$

Ausbeute: 174 mg (0.16 mmol, 81% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**MS** (ESI, ):  $m/z = 393.1$  ( $[M - 2 PF_6]^{2+}$ ; ber.: 393.9)

**$^1H$ -NMR** ( $CD_3CN$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.63 (dd, 2H,  $J = 8.2$  Hz / 1.3 Hz,  $H^1$  und  $H^8$ ), 9.12 (s, 2H,  $H^{10}$  und  $H^{13}$ ), 8.55 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz,  $H^{pyridyl}$ ), 8.52 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz,  $H^{pyridyl}$ ), 8.24 (dd, 2H,  $J = 5.0$  Hz / 1.3 Hz,  $H^3$  und  $H^6$ ), 8.11 (m, 2H,  $J = 8.2$  Hz / 6.9 Hz / 1.3 Hz,  $H^{pyridyl}$ ), 8.02 (m, 2H,  $J = 8.2$  Hz / 6.9 Hz / 1.3 Hz,  $H^{pyridyl}$ ), 7.93 (dd, 2H,  $J = 8.2$  Hz / 5.0 Hz,  $H^2$  und  $H^7$ ), 7.83 (d, 2H,  $J = 5.7$  Hz,  $H^{pyridyl}$ ), 7.73 (d, 2H,  $J = 5.7$  Hz,  $H^{pyridyl}$ ), 7.47 (m, 2H,  $J = 6.9$  Hz / 5.7 Hz / 1.3 Hz,  $H^{pyridyl}$ ), 7.26 (m, 2H,  $J = 6.9$  Hz / 5.7 Hz / 1.3 Hz,  $H^{pyridyl}$ )

$[Ru(bpy)_2(L^n)](PF_6)_2$  **109** ( $L^n = ADPPZ$ ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 71 mg 11-Aminodipyrido[3,2- $a$ :2',3'- $c$ ]phenazin **86**. Man erhält einen orangeroten Feststoff.

#### 4. Experimenteller Teil

Summenformel:  $C_{38}H_{27}F_{12}N_9P_2Ru$

Molmasse: 1000.680 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 158mg (0.16 mmol, 79% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**MS** (ESI, ):  $m/z = 355.6$  ( $[M - 2 PF_6^-]^{2+}$ ; ber.: 356.4)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>CN, 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.61 (dd, 2H, J = 8.1 Hz / 1.2 Hz, H<sup>1</sup> und H<sup>8</sup>), 8.83 – 8.88 (m, 4H, H<sup>pyridyl</sup>), 8.45 (dd, 2H, J = 4.4 Hz / 1.2 Hz, H<sup>3</sup> und H<sup>6</sup>), 8.25 – 8.29 (m, 2H, H<sup>pyridyl</sup>), 8.14 – 8.19 (m, 5H, H<sup>13</sup> und H<sup>pyridyl</sup>), 8.09 (m, 4H, H<sup>pyridyl</sup>), 8.01 (dd, 2H, J = 8.1 Hz / 4.4 Hz, H<sup>2</sup> und H<sup>7</sup>), 7.72 (dd, 1H, J = 9.2 Hz / 2.2 Hz, H<sup>12</sup>), 7.36 – 7.39 (m, 2H, H<sup>pyridyl</sup>), 7.41 – 7.44 (m, 2H, H<sup>pyridyl</sup>), 7.33 (d, 1H, J = 2.2 Hz, H<sup>10</sup>), 6.35 (s, 2H, -NH<sub>2</sub>)

[Ru(bpy)<sub>2</sub>(L<sup>n</sup>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> **110** (L<sup>n</sup> = DADPPZ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 75 mg 11,12-Diaminodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **67**. Man erhält einen braunen Feststoff.

Summenformel:  $C_{38}H_{28}F_{12}N_{10}P_2Ru$

Molmasse: 1015.615 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 169 mg (0.17 mmol, 83% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**MS** (ESI, ):  $m/z = 363.2$  ( $[M - 2 PF_6^-]^{2+}$ ; ber.: 363.9)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>CN, 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.54 (d, 2H, J = 7.5 Hz, H<sup>1</sup> und H<sup>8</sup>), 8.86 (d, 2H, J = 8.2 Hz, H<sup>pyridyl</sup>), 8.82 (d, 2H, J = 8.2 Hz, H<sup>pyridyl</sup>), 8.34 (d, 2H, J = 4.4 Hz, H<sup>3</sup> und H<sup>6</sup>), 8.26 (m, 2H, J = 8.2 Hz / 6.9 Hz / 1.3 Hz, H<sup>pyridyl</sup>), 8.18 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H<sup>2</sup> und H<sup>7</sup>), 8.15 (m, 2H, J = 8.2 Hz / 6.9 Hz / 1.3 Hz, H<sup>pyridyl</sup>), 8.03 (d, 2H, J = 5.7 Hz, H<sup>pyridyl</sup>), 7.93 (dd, 2H, J = 8.2 Hz / 5.7 Hz, H<sup>pyridyl</sup>), 7.64 (t, 2H, J = 6.9 Hz / 5.7 Hz, H<sup>pyridyl</sup>), 7.42 (t, 2H, J = 6.9 Hz / 5.7 Hz, H<sup>pyridyl</sup>), 6.80 (s, 2H, H<sup>10</sup> und H<sup>13</sup>)

#### 4.4.1.3 Darstellung aminofunktionalisierter Ru(II)-Komplexe durch Palladium-katalysierte Reduktion der nitrosubstituierten Ru(II)-DPPZ-Komplexe

150 mg des nitrosubstituierten Komplexes  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^n)](\text{PF}_6)_2$  ( $\text{L}^n = \text{NDPPZ}, \text{DNDPPZ}$ ) und 30 mg Palladium/Aktivkohle (10 %) werden in einer Schüttelflasche in 100 mL Ethanol suspendiert. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur 24 h unter einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Druck von 5 bar katalytisch hydriert. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit heißem Ethanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^n)](\text{PF}_6)_2$  **109** ( $\text{L}^n = \text{ADPPZ}$ ):

Es sind 0.15 mmol des nitrosubstituierten Ru(II)-Komplexes **107** eingesetzt worden.

Ausbeute: 140 mg (0.14 mmol, 91% d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen der unter **4.4.1.2** synthetisierten Verbindung.

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^n)](\text{PF}_6)_2$  **110** ( $\text{L}^n = \text{DADPPZ}$ ):

Es sind 0.14 mmol des nitrosubstituierten Ru(II)-Komplexes **108** eingesetzt worden.

Ausbeute: 132 mg (0.13 mmol, 93% d. Th.)

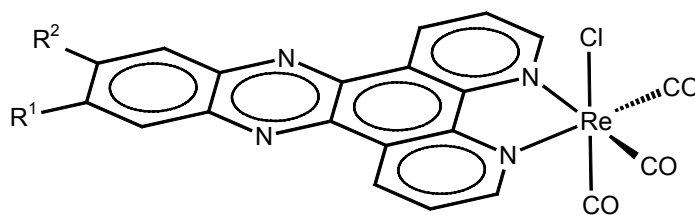
Die analytischen Daten entsprechen der unter **4.4.1.2** synthetisierten Verbindung.

#### 4.4.2 Darstellung mononuklearer Rhenium(I)-Komplexe des Typs $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}_n)\text{Cl}]^{[126]}$

##### Allgemeine Versuchsvorschrift:

Es werden 0.2 mmol des DPPZ-Liganden und 0.2 mmol (72 mg) Rheniumpentacarbonylchlorid **111** in 25 mL entgastem Toluol gelöst und unter Argon 24 h unter Rückfluss gekocht. Nach beendeter Reaktion filtriert man den ausgefallenen Feststoff noch heiß ab, um eine eventuelle Fällung des nicht umgesetzten Liganden zu vermeiden. Der erhaltene Feststoff wird mehrmals mit Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

#### 4. Experimenteller Teil



[Re(CO)<sub>3</sub>(L<sup>n</sup>)Cl] **112** (L<sup>n</sup> = DBrDPPZ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 94 mg 11,12-Bis(bromomethyl)dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **67**. Man erhält einen braunen Feststoff.

Summenformel: C<sub>23</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Re

Molmasse: 773.834 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 98 mg (0.13 mmol, 63% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2021 (s), 1913 (s), 1897 (s)

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.79 (dd, 2H, *J* = 8.2 Hz / 1.2 Hz, H<sup>1</sup> und H<sup>8</sup>), 9.44 (dd, 2H, *J* = 4.5 Hz / 1.2 Hz, H<sup>3</sup> und H<sup>6</sup>), 8.39 (s, 2H, H<sup>10</sup> und H<sup>13</sup>), 7.94 (dd, *J* = 8.2 Hz / 4.5 Hz, 2H, H<sup>2</sup> und H<sup>7</sup>), 4.89 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>Br)

[Re(CO)<sub>3</sub>(L<sup>n</sup>)Cl] **113** (L<sup>n</sup> = NDPPZ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 66 mg 11-Nitrodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **85**. Man erhält einen braunen Feststoff. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff.

Summenformel: C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>5</sub>Re

Molmasse: 632.986 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 109 mg (0.17 mmol, 86% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2031 (s), 1905 (s)

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500.1 MHz): δ (ppm) = 9.92 (dd, 1H, *J* = 8.2 Hz / 1.3 Hz, H<sup>8</sup>), 9.67 (m, 2H, H<sup>1</sup> und H<sup>6</sup>), 9.65 (dd, 1H, *J* = 4.9 Hz / 1.3 Hz, H<sup>6</sup>), 9.34 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz, H<sup>10</sup>), 8.83 (d, 1H, *J* = 9.1 Hz, H<sup>13</sup>), 8.76 (dd, 1H, *J* = 9.1 Hz / 2.2 Hz, H<sup>12</sup>), 8.39 (dd, 1H, *J* = 8.2 Hz / 4.9 Hz, H<sup>2</sup>), 8.35 (dd, 1H, *J* = 8.2 Hz / 4.9 Hz, H<sup>7</sup>)

[Re(CO)<sub>3</sub>(L<sup>n</sup>)Cl] **114** (L<sup>n</sup> = DNDPPZ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 74 mg 11,12-Dinitrodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **75**. Man erhält einen braunen Feststoff.

Summenformel: C<sub>21</sub>H<sub>8</sub>ClN<sub>6</sub>O<sub>7</sub>Re

Molmasse: 677.984 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 102 mg (0.15 mmol, 75% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2028 (s), 1918 (s), 1891 (s)

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500.1 MHz): δ (ppm) = 9.87 (dd, 2H, *J* = 8.1 Hz / 1.4 Hz, H<sup>1</sup> und H<sup>8</sup>), 9.67 (dd, 2H, *J* = 4.8 Hz / 1.4 Hz, H<sup>3</sup> und H<sup>6</sup>), 9.08 (s, 2H, H<sup>10</sup> und H<sup>13</sup>), 8.39 (dd, 2H, *J* = 8.1 Hz / 4.8 Hz, H<sup>2</sup> und H<sup>7</sup>)

[Re(CO)<sub>3</sub>(L<sup>n</sup>)Cl] **115** (L<sup>n</sup> = ADPPZ)

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 60 mg 11-Aminodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **86**. Man erhält einen ockerfarbenen Feststoff.

Summenformel: C<sub>21</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Re

Molmasse: 603.003 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 64 mg (0.11 mmol, 53% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2021 (s), 1914 (s), 1901 (s)

#### 4. Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500.1 MHz): δ (ppm) = 9.89 (dd, 1H, *J* = 8.1 Hz / 1.3 Hz, H<sup>8</sup>), 9.74 (dd, 1H, *J* = 8.1 Hz / 1.3 Hz, H<sup>1</sup>), 9.57 (dd, 1H, *J* = 4.4 Hz / 1.3 Hz, H<sup>3</sup>), 9.50 (dd, 1H, *J* = 4.4 Hz / 1.3 Hz, H<sup>6</sup>), 8.34 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, H<sup>13</sup>), 8.28 (dd, 1H, *J* = 8.1 Hz / 4.4 Hz, H<sup>7</sup>), 8.21 (dd, 1H, *J* = 8.1 Hz / 4.4 Hz, H<sup>2</sup>), 7.67 (dd, 1H, *J* = 9.2 Hz / 2.3 Hz, H<sup>12</sup>), 7.26 (d, 1H, *J* = 2.3 Hz, H<sup>10</sup>)

[Re(CO)<sub>3</sub>(L<sup>n</sup>)Cl] **116** (L<sup>n</sup> = DADPPZ)

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 62 mg 11,12-Diaminodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **69**. Man erhält einen braunen Feststoff. Man erhält einen ockerfarbenen Feststoff.

Summenformel: C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Re

Molmasse: 618.018 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 74 mg (0.12 mmol, 61% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2024 (s), 1901 (s)

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500.1 MHz): δ (ppm) = 9.44 (dd, 2H, *J* = 8.1 Hz / 1.3 Hz, H<sup>1</sup> und H<sup>8</sup>), 9.39 (dd, 2H, *J* = 4.9 Hz / 1.3 Hz, H<sup>3</sup> und H<sup>6</sup>), 7.84 (dd, 2H, *J* = 8.1 Hz / 4.9 Hz, H<sup>2</sup> und H<sup>7</sup>), 7.15 (s, 2H, H<sup>10</sup> und H<sup>13</sup>)

#### 4.4.3 Darstellung der mononuklearen Cu(I)-Komplexe des Typs [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>L<sup>n</sup>](BF<sub>4</sub>)

##### 4.4.3.1 Darstellung des Precursor-Komplexes Bis(acetonitril)bis(triphenylphosphin)kupfer(I)tetrafluoroborat [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) **118**

##### a) Darstellung von [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>) **117**<sup>[170]</sup>

Es werden 2.96 g (12.5 mmol) Kupfer(II)tetrafluoroborat und 0.95 g Kupfer-Pulver (15.0 mmol) in 30 mL Acetonitril suspendiert und unter Argonatmosphäre eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das nicht umgesetzte Kupferpulver wird anschließend abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Umkristallisation aus heißem Acetonitril erhält man das Produkt in Form von weißen, glänzenden Kristallplättchen. Der so erhaltene Kupfer-Komplex wird unter Argon aufbewahrt.

Summenformel:  $C_8H_{12}BF_4N_4Cu$

Molmasse: 314.558 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 3.50 g (11.1 mmol, 89% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

Elementaranalyse: ber.: C = 30.54%, H = 3.85%, N = 17.81%

gef.: C = 30.71%, H = 3.79%, N = 17.46%

#### b) Darstellung von $[Cu(CH_3CN)_2(PPh_3)_2](BF_4)$ **118**<sup>[169]</sup>

Eine Lösung aus 0.82 g (2.50 mmol)  $[Cu(CH_3CN)_4](BF_4)$  **117** und 1.31 g (5.00 mmol) Triphenylphosphin in 50 mL Dichlormethan wird unter Argonatmosphäre sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird der Rückstand abfiltriert und das Filtrat auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Anschließend wird das Produkt durch Zugabe von *n*-Hexan als weißer mikrokristalliner Feststoff ausgefällt. Das Rohprodukt wird aus Acetonitril umkristallisiert.

Summenformel:  $C_{40}H_{36}BF_4N_2P_2Cu$

Molmasse: 757.025 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 1.73 g (2.28 mmol, 91% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

Elementaranalyse: ber.: C = 63.46%, H = 4.79%, N = 3.70%

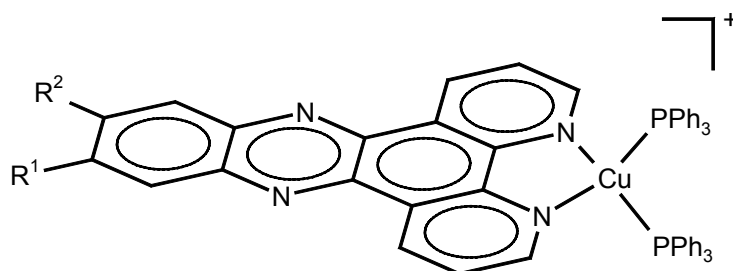
gef.: C = 63.15%, H = 4.88%, N = 3.91%

#### 4.4.3.2 Darstellung der Cu(I)-DPPZ-Komplexe durch Umsetzung von DPPZ-Liganden mit dem Komplex $[Cu(CH_3CN)_2(PPh_3)_2](BF_4)$ **118**

Es werden 0.20 mmol des DPPZ-Liganden und 0.20 mmol (152 mg) des Komplexes  $[Cu(CH_3CN)_2(PPh_3)_2](BF_4)$  **118** in entgastem Dichlormethan gelöst und unter Argonatmosphäre 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb von Sekunden erhält man eine orange- bis rotgefärbte Lösung, die die Bildung des Cu(I)-DPPZ-Komplexes anzeigt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Komplex

#### 4. Experimenteller Teil

wird in der minimal benötigten Menge Dichlormethan aufgenommen und anschließend durch vorsichtige Zugabe von Diethylether auskristallisiert. Die farbigen Feststoffe werden im Hochvakuum getrocknet.



$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}^n)](\text{PF}_6)_2$  **119** ( $\text{L}^n = \text{DBrDPPZ}$ ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 94 mg 11,12-Bis(brommethyl)dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]-phenazin **67**. Man erhält einen fliederfarbenen Feststoff.

Summenformel:  $\text{C}_{56}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{P}_2\text{Cu}$

Molmasse: 1056.261  $\text{g mol}^{-1}$

Ausbeute: 142 mg (0.13 mmol, 67% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $> 410$  °C

**MS** (ESI):  $m/z = 895.3$  ( $[\text{M} - \text{BF}_4^- - 2 \text{Br}]^+$ ; ber.: 896.5), 587.2 ( $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ , ber.: 588.1), 308

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.69 (dd, 2H,  $J=8.2$  Hz / 1.3 Hz,  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^8$ ), 8.82 (dd, 2H,  $J=5.0$  Hz / 1.3 Hz,  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^6$ ), 8.15 (s, 2H,  $\text{H}^{10}$  und  $\text{H}^{13}$ ), 7.97 (dd, 2H,  $J=8.2$  Hz / 5.0 Hz,  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^7$ ), 7.35 (t, 6H,  $J=7.5$  Hz,  $\text{H}^4$ ), 7.16 - 7.22 (m, 24H,  $\text{H}^{2'}$ ,  $\text{H}^{3'}$ ,  $\text{H}^{5'}$  und  $\text{H}^{6'}$ ), 4.88 (s, 4H,  $-\text{CH}_2\text{Br}$ )

$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}^n)](\text{PF}_6)_2$  **120** ( $\text{L}^n = \text{NDPPZ}$ ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 66 mg 11-Nitrodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **85**. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff.



Summenformel:  $C_{54}H_{39}BF_4N_5O_2P_2Cu$

Molmasse: 1002.218 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 154 mg (0.15 mmol, 77% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**MS** (ESI):  $m/z = 914.7$  ( $[M - BF_4]^-$ ; ber.: 915.4), 587.2 ( $[Cu(PPh_3)_2]^+$ , ber.: 588.1), 327

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.79 (dd, 1H,  $J = 8.2$  Hz / 1.8 Hz, H<sup>1</sup> und H<sup>8</sup>), 9.38 (d, 1H,  $J = 2.5$  Hz, H<sup>10</sup>), 8.93 (dd, 1H,  $J = 4.6$  Hz / 1.8 Hz, H<sup>3</sup> und H<sup>6</sup>), 8.74 (dd, 1H,  $J = 9.4$  Hz / 2.5 Hz, H<sup>12</sup>), 8.64 (d, 1H,  $J = 9.4$  Hz, H<sup>13</sup>), 8.05 (dd, 1H,  $J = 8.2$  Hz / 4.6 Hz, H<sup>7</sup>), 7.35 (t, 6H,  $J = 7.5$  Hz, H<sup>4</sup>), 7.16 - 7.22 (m, 24H, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup> und H<sup>6</sup>)

$[Cu(PPh_3)_2(L^n)](PF_6)_2$  **121** (L<sup>n</sup> = DNDPPZ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 74 mg 11,12-Dinitrodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **75**. Man erhält einen braunen Feststoff. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff.

Summenformel:  $C_{54}H_{38}BF_4N_6O_4P_2Cu$

Molmasse: 1047.216 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 191 mg (0.18 mmol, 91% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**MS** (ESI):  $m/z = 959.8$  ( $[M - BF_4]^-$ ; ber.: 960.4), 587.2 ( $[Cu(PPh_3)_2]^+$ , ber.: 588.1), 372

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.74 (dd, 2H,  $J = 8.2$  Hz / 1.3 Hz, H<sup>1</sup> und H<sup>8</sup>), 9.07 (s, 2H, H<sup>10</sup> und H<sup>13</sup>), 8.86 (d, 2H,  $J = 5.0$  Hz, H<sup>3</sup> und H<sup>6</sup>), 7.99 (dd, 2H,  $J = 8.2$  Hz / 5.0 Hz, H<sup>2</sup> und H<sup>7</sup>), 7.35 (t, 6H,  $J = 7.5$  Hz, H<sup>4</sup>), 7.16 - 7.22 (m, 24H, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup> und H<sup>6</sup>)

$[Cu(PPh_3)_2(L^n)](PF_6)_2$  **122** (L<sup>n</sup> = ADPPZ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 60 mg 11-Aminodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **86**. Man erhält einen ockerfarbenen Feststoff.

#### 4. Experimenteller Teil

Summenformel:  $C_{54}H_{41}BF_4N_5P_2Cu$

Molmasse:  $972.235 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 171 mg (0.18 mmol, 88% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $> 410 \text{ }^\circ\text{C}$

**MS** (ESI):  $m/z = 884.8$  ( $[M - BF_4]^-$ ; ber.: 885.5),  $587.2$  ( $[Cu(PPh_3)_2]^+$ , ber.: 588.1), 297

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $CD_2Cl_2$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.68 (dd, 1H,  $J = 8.0 \text{ Hz} / 1.3 \text{ Hz}$ ,  $H^1$  und  $H^8$ ), 8.84 (dd, 1H,  $J = 4.3 \text{ Hz} / 1.4 \text{ Hz}$ ,  $H^3$  und  $H^6$ ), 8.24 (d, 1H,  $J = 2.2 \text{ Hz}$ ,  $H^{13}$ ), 8.18 (dd, 1H,  $J = 8.0 \text{ Hz} / 4.3 \text{ Hz}$ ,  $H^2$  und  $H^7$ ), 7.81 (dd, 1H,  $J = 9.1 \text{ Hz} / 2.2 \text{ Hz}$ ,  $H^{12}$ ), 7.39 (d, 1H,  $J = 9.1 \text{ Hz}$ ,  $H^{10}$ ), 7.35 (t, 6H,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $H^4$ ), 7.16 - 7.22 (m, 24H,  $H^2$ ,  $H^3$ ,  $H^5$  und  $H^6$ )

$[Cu(PPh_3)_2(L^n)](PF_6)_2$  **123** ( $L^n = \text{DADPPZ}$ ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 62 mg 11,12-Diaminodipyrido[3,2- $\alpha$ :2',3'- $c$ ]phenazin **69**. Man erhalt einen braunen Feststoff.

Summenformel:  $C_{54}H_{42}BF_4N_6P_2Cu$

Molmasse:  $987.250 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 168 mg (0.17 mmol, 85% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $> 410 \text{ }^\circ\text{C}$

**MS** (ESI):  $m/z = 899.7$  ( $[M - BF_4]^-$ ; ber.: 900.5),  $587.2$  ( $[Cu(PPh_3)_2]^+$ , ber.: 588.1), 312

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $CD_2Cl_2$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.59 (dd,  $J = 8.1 \text{ Hz} / 1.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $H^1$  und  $H^8$ ), 8.67 (dd,  $J = 4.5 \text{ Hz} / 1.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $H^3$  und  $H^6$ ), 8.06 (dd,  $J = 8.1 \text{ Hz} / 4.5 \text{ Hz}$ , 2H,  $H^2$  und  $H^7$ ), 7.35 (t, 6H,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $H^4$ ), 7.16 - 7.22 (m, 26H,  $H^{10}$ ,  $H^{13}$ ,  $H^2$ ,  $H^3$ ,  $H^5$  und  $H^6$ ), 6.27 (s, 4H,  $NH_2$ )

#### 4.4.3.3 *Darstellung aminofunktionalisierter Cu(I)-Komplexe durch Palladium-katalysierte Reduktion der nitrosubstituierten Cu(I)-DPPZ-Komplexe*

150 mg des nitrosubstituierten Komplexes  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}^n)](\text{BF}_4)$  ( $\text{L}^n = \text{NDPPZ}, \text{DNDPPZ}$ ) und 30 mg Palladium/Aktivkohle (10 %) werden in einer Schüttelflasche in 100 mL Ethanol suspendiert. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur 24 h unter einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Druck von 5 bar katalytisch hydriert. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit heißem Ethanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}^n)](\text{PF}_6)_2$  **122** ( $\text{L}^n = \text{ADPPZ}$ ):

Es sind 0.15 mmol des nitrosubstituierten Cu(I)-Komplexes **121** eingesetzt worden.

Ausbeute: 130 mg (0.13 mmol, 89% d. Th.)

$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}^n)](\text{PF}_6)_2$  **123** ( $\text{L}^n = \text{DADPPZ}$ ):

Es sind 0.14 mmol des nitrosubstituierten Cu(I)-Komplexes **122** eingesetzt worden.

Ausbeute: 129 mg (0.13 mmol, 93% d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen der unter **4.4.3.2** synthetisierten  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{dppz})]^+$ -Komplexe **121** und **122**.

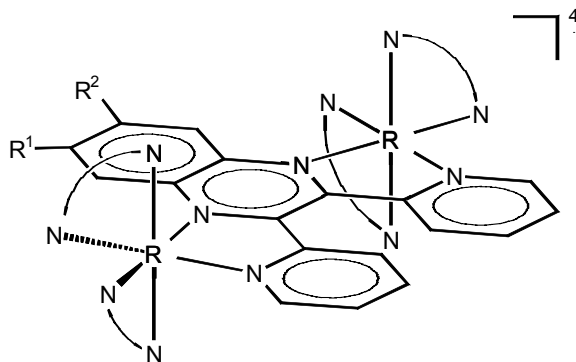
## 4.5. Synthese dinuklearer Übergangsmetall-Polypyridyl-Komplexe des DPQ-Typs

### 4.5.1 Versuch der Darstellung dinuklearer Ruthenium-(II)-Komplexe des Typs $[\{Ru(bpy)_2\}_2(\mu-L^n)](PF_6)_4$

#### 4.5.1.1 Darstellung der Ru(II)-DPQ-Komplexe durch Umsetzung von DPQ-Liganden mit *cis*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Die Synthesen der dinuklearen Ruthenium(II)-Komplexe  $[\{Ru(bpy)_2\}_2(\mu-L^n)](PF_6)_4$  mit  $L^n =$  NDPQ, ADQ, DNDPQ, DADPQ und DBrDPQ werden nach einer Vorschrift von KEENE et al.<sup>[173]</sup> durchgeführt.

0.2 mmol des DPQ-Liganden wird in entgastem 50%igen wässrigen Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.4 mmol (194 mg) *cis*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben und das Reaktionsgemisch unter Argonatmosphäre 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion lässt man auf Raumtemperatur abkühlen. Durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung zu dem erkalteten Reaktionsgemisch wird das Rohprodukt ausgefällt. Das Produkt wird abfiltriert und mit wenig Wasser und Diethylether gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet.



$[\{Ru(bpy)_2\}_2(\mu-L^n)](PF_6)_4$  **124** ( $\mu-L^n =$  DBrDPQ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 94 mg 6,7-Bis(brommethyl)-2,3-di(2-pyridyl)chin-oxalin **97**. Man erhält einen dunkelgrünblauen Feststoff.

Summenformel:  $C_{60}H_{46}Br_2F_{24}N_{12}P_4Ru_2$

Molmasse: 1014.092 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 104 mg (0.10 mmol, 51% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**MS** (ESI):  $m/z = 724.1$  ( $[M - 2 Br - 2PF_6]^{-+}$ , ber.: 724.1),  $362.9$  ( $[M - 2 Br - 2PF_6]^{-2+}$ , ber.: 362.9)

$[Ru(bpy)_2(\mu-L^n)](PF_6)_2$  **125** ( $\mu-L^n = NDPQ$ ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 66 mg 6-Nitro-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **103**. Man erhält einen dunkelgrünblauen Feststoff.

Summenformel:  $C_{38}H_{27}F_{12}N_9O_2P_2Ru$

Molmasse: 1033.061 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 176 mg (0.17 mmol, 85% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**MS** (ESI):  $m/z = 743.1$  ( $[M - 2 PF_6]^+$ , ber.: 743.1),  $371.6$  ( $[M - 2 PF_6]^{2+}$ ; ber.: 371.6),  $289.3$  ( $[M - 4 PF_6]^{4+}$ ; ber.: 289.8)

$[Ru(bpy)_2(\mu-L^n)](PF_6)_2$  **126** ( $\mu-L^n = DNDPQ$ ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 94 mg 6,7-Dinitro-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **98**. Man erhält einen dunkelgrünblauen Feststoff.

Summenformel:  $C_{38}H_{26}F_{12}N_{10}O_4P_2Ru$

Molmasse: 1078.046 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 175 mg (0.16 mmol, 81% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**MS** (ESI):  $m/z = 394.1$  ( $[M - 2 PF_6]^{2+}$ ; ber.: 394.1)

#### 4. Experimenteller Teil

[Ru(bpy)<sub>2</sub>(μ-L<sup>n</sup>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> **127** (μ-L<sup>n</sup> = ADPQ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 60 mg 6-Amino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **104**.

Man erhält einen dunkelgrünblauen Feststoff.

Summenformel: C<sub>38</sub>H<sub>29</sub>F<sub>12</sub>N<sub>9</sub>P<sub>2</sub>Ru

Molmasse: 1003.087 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 167 mg (0.17 mmol, 83% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**MS (ESI):**  $m/z = 713.2$  ([M - 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]<sup>+</sup>, ber.: 713.2),  $357.4$  ([M - 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]<sup>2+</sup>, ber.: 375.4)

[Ru(bpy)<sub>2</sub>(μ-L<sup>n</sup>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> **128** (μ-L<sup>n</sup> = DADPQ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 62 mg 6,7-Diamino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **99**.

Man erhält einen dunkelgrünblauen Feststoff.

Summenformel: C<sub>58</sub>H<sub>46</sub>F<sub>24</sub>N<sub>14</sub>P<sub>4</sub>Ru<sub>2</sub>

Molmasse: 1016.083 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 154 mg (0.15 mmol, 76% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**MS (ESI):**  $m/z = 364.2$  ([M - 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]<sup>2+</sup>; ber.: ),  $285.7$  ([M - 4PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]<sup>4+</sup>; ber.: )

##### 4.5.1.2 Darstellung aminofunktionalisierter Ru(II)-Komplexe durch Palladium-katalysierte Reduktion der nitrosubstituierten Ru(II)-DPQ-Komplexe

150 mg des nitrosubstituierten Komplexes [ $\{Ru(bpy)_2\}_2(\mu-L^n)$ ](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> (L<sup>n</sup> = NDPQ, DNDPQ) und 30 mg Palladium/Aktivkohle (10 %) werden in einer Schüttelflasche in 100 mL Ethanol suspendiert. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur 24 h unter einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Druck von 5 bar katalytisch hydriert. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit heißem Ethanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-L}^n)](\text{PF}_6)_2$  **127** ( $\mu\text{-L}^n = \text{ADPQ}$ ):

Es sind 0.15 mmol des nitrosubstituierten Ru(II)-DPQ-Komplexes **126** eingesetzt worden.

Ausbeute: 137 mg (0.14 mmol, 91% d. Th.)

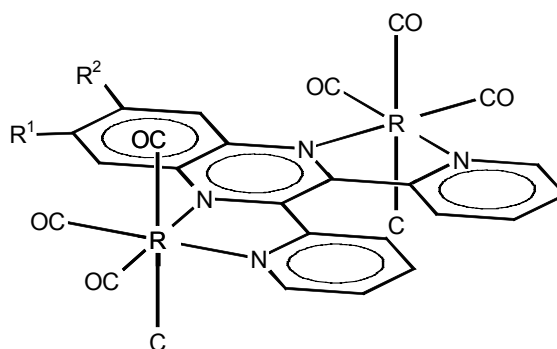
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-L}^n)](\text{PF}_6)_2$  **128** ( $\mu\text{-L}^n = \text{DADPQ}$ ):

Es sind 0.14 mmol des nitrosubstituierten Ru(II)-DPQ-Komplexes **127** eingesetzt worden.

Ausbeute: 125 mg (0.12 mmol, 88% d. Th.)

#### 4.5.2 Darstellung dinuklearer Rhenium-(I)-Komplexe des Typs $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\mu\text{-L}^n)]^{[178]}$

Es werden 0.1 mmol des DPQ-Liganden mit 0.25 mmol (90 mg) Rheniumpentacarbonylchlorid **111** in 40 mL Toluol suspendiert und unter Argonatmosphäre 24 h unter Rückfluss gekocht. Innerhalb weniger Minuten färbt sich die Lösung dunkel. Nach beendeter Reaktion wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatographie (Kieselgel 60, Laufmittel: Dichlormethan) gereinigt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt anschließend im Hochvakuum getrocknet. Man erhält braune bis braunschwarze Feststoffe.



$[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\mu\text{-L}^n)]$  **129** ( $\mu\text{-L}^n = \text{DBrDPQ}$ ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 47 mg 6,7-Bis(brommethyl)-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **97**. Man erhält einen dunkelbraunen Feststoff.

#### 4. Experimenteller Teil

Summenformel:  $C_{26}H_{14}Br_2Cl_2N_4O_6Re_2$

Molmasse: 1081.540 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 43 mg (0.063 mmol, 63% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2022 (s), 1907 (s)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.23 (dd, 2H,  $J = 4.7$  Hz / 1.9 Hz, H<sup>6'</sup>), 8.83 und 8.43 (d, 2H,  $J = 7.8$  Hz, H<sup>3'</sup>), 8.23 (s, 2H, H<sup>5</sup> und H<sup>8</sup>), 8.14 (m, 2H, H<sup>4'</sup>), 7.82 (m, 2H, H<sup>5'</sup>), 4.87 (s, 4H, CH<sub>2</sub>Br)

[{Re(CO)<sub>3</sub>Cl}<sub>2</sub>( $\mu$ -L<sup>n</sup>)] **130** ( $\mu$ -L<sup>n</sup> = NDPQ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 33 mg 6-Nitro-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **103**. Man erhält einen schwarzbraunen Feststoff.

Summenformel:  $C_{24}H_{11}Cl_2N_5O_8Re_2$

Molmasse: 940.692 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 76 mg (0.081 mmol, 81% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2032 (s), 1926 (s), 1895 (s)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.26 (dd, 2H,  $J = 4.8$  Hz / 1.9 Hz, H<sup>6'</sup>), 8.82 und 8.41 (d, 2H,  $J = 7.9$  Hz, H<sup>3'</sup>), 8.79 (d, 1H,  $J = 9.4$  Hz, H<sup>8</sup>) 8.58 (dd, 1H,  $J = 9.4$  Hz / 2.1 Hz, H<sup>7</sup>), 8.46 (m, 2H, H<sup>4'</sup>), 8.21 (d, 1H,  $J = 2.1$  Hz, H<sup>5</sup>) 7.93 (m, 2H, H<sup>5'</sup>)

[{Re(CO)<sub>3</sub>Cl}<sub>2</sub>( $\mu$ -L<sup>n</sup>)] **131** ( $\mu$ -L<sup>n</sup> = DNDPQ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 37 mg 6,7-Dinitro-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **98**. Man erhält einen schwarzbraunen Feststoff.



Summenformel:  $C_{24}H_{10}Cl_2N_6O_{10}Re_2$

Molmasse: 985.690 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 78 mg (0.079 mmol, 79% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2022 (s), 1940 (s), 1912 (s)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.26 (dd, 2H,  $J = 4.8$  Hz / 1.9 Hz, H<sup>6'</sup>), 8.82 und 8.41 (d, 2H,  $J = 7.9$  Hz, H<sup>3'</sup>), 8.77 (s, 2H, H<sup>5</sup> und H<sup>8</sup>), 8.47 (m, 2H, H<sup>4'</sup>), 8.22 (m, 2H, H<sup>5'</sup>)

**[{Re(CO)<sub>3</sub>Cl}<sub>2</sub>( $\mu$ -L<sup>n</sup>)] 132** ( $\mu$ -L<sup>n</sup> = ADPQ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 30 mg 6-Amino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **104**.

Man erhält einen schwarzbraunen Feststoff.

Summenformel:  $C_{24}H_{13}Cl_2N_5O_6Re_2$

Molmasse: 910.710 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 77 mg (0.085 mmol, 85% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2021 (s), 1926 (s), 1901 (s)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.24 (dd, 2H,  $J = 4.8$  Hz / 1.8 Hz, H<sup>6'</sup>), 8.81 und 8.40 (d, 2H,  $J =$  Hz, H<sup>3'</sup>), 8.77 (s, 2H, H<sup>5</sup> und H<sup>8</sup>), 8.48 (m, 2H, H<sup>4'</sup>), 7.91 (m, 2H, H<sup>5'</sup>), 7.86 (d, 1H,  $J = 9.1$  Hz, H<sup>8</sup>), 7.07 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz, H<sup>5'</sup>), 7.03 (dd, 1H,  $J = 9.1$  Hz / 2.2 Hz, H<sup>8</sup>), 6.31 (s, 2H, -NH<sub>2</sub>)

**[{Re(CO)<sub>3</sub>Cl}<sub>2</sub>( $\mu$ -L<sup>n</sup>)] 133** ( $\mu$ -L<sup>n</sup> = DADPQ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 31 mg 6,7-Diamino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **99**.

Man erhält einen schwarzbraunen Feststoff.

## 4. Experimenteller Teil

Summenformel:  $C_{24}H_{14}Cl_2N_6O_6Re_2$

Molmasse:  $925.724 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 68 mg (0.073 mmol, 73% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $> 410 \text{ }^\circ\text{C}$

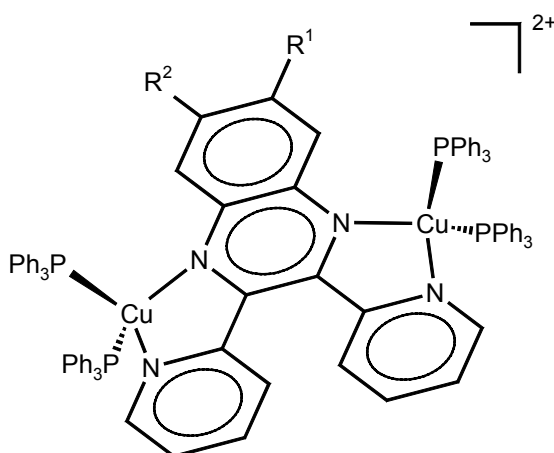
IR (KBr):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 2022 \text{ (s)}, 1903 \text{ (s, br)}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.12 (dd,  $J = 4.8 \text{ Hz} / 1.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^6$ ), 8.67 und 8.27 (d, 2H,  $J = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ), 8.19 (m, 2H,  $\text{H}^4$ ), 7.81 (m, 2H,  $\text{H}^5$ ), 7.02 (s, 2H,  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^8$ ), 6.53 (s, 4H,  $-\text{NH}_2$ )

### 4.5.3 Darstellung der dinuklearen Cu(I)-Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-L}^n)](\text{BF}_4)_2$

#### 4.5.3.1 Darstellung der Cu(I)-DPQ-Komplexe durch Umsetzung von DPQ-Liganden mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)^{183}$

Es werden 0.1 mmol des DPQ-Liganden und 0.2 mmol (63 mg) des Komplexes  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$  in entgastem Dichlormethan gelöst und unter Argonatmosphäre 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird nach beendeter Reaktion am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wird in dem minimal benötigten Volumen Dichlormethan gelöst und der Komplex durch vorsichtige Zugabe von Diethlyther auskristallisiert. Anschließend werden die erhaltenen Feststoffe im Hochvakuum getrocknet.



$[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu\text{-L}^n)](\text{BF}_4)_2$  **134** ( $\mu\text{-L}^n = \text{DBrDPQ}$ ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 47 mg 6,7-Bis(brommethyl)-2,3-di(2-pyridyl)chin-oxalin **97**. Man erhält einen fliederfarbenen Feststoff.

Summenformel:  $\text{C}_{92}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{Br}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{P}_4\text{Cu}_2$

Molmasse: 1820.003 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 144 mg (0.079 mmol, 79% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**MS** (ESI):  $m/z = 743.6$  ( $\text{M}^+ - 2 \text{BF}_4 - 2 \text{Br}$ ; ber.: 744.3), 587.2 ( $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ , ber.: 588.1), 310

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.61 (m, 2H, dbrdpq), 7.92 (m, 2H, dbrdpq), 7.16 – 7.52 (m, 66H, dbrdpq und  $\text{PPh}_3$ ), 4.87 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ )

$[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu\text{-L}^n)](\text{BF}_4)_2$  **135** ( $\mu\text{-L}^n = \text{NDPQ}$ ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 33 mg 6,7-Bis(brommethyl)-2,3-di(2-pyridyl)chin-oxalin **97**. Man erhält einen tiefvioletten Feststoff.

Summenformel:  $\text{C}_{90}\text{H}_{71}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_5\text{O}_2\text{P}_4\text{Cu}_2$

Molmasse: 1678.155 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 143 mg (0.085 mmol, 85% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**MS** (ESI):  $m/z = 753.2$  ( $\text{M}^+ - 2 \text{BF}_4$ ; ber.: 753.8), 587.2 ( $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ , ber.: 588.1), 329

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.70 (d, 1H,  $J = 6.9$  Hz, ndpq), 9.63 (d, 1H,  $J = 7.5$  Hz, ndpq), 8.72 (s, 1H, ndpq), 8.68 (s, 1H, ndpq), 8.15 (d, 1H,  $J = 5.7$  Hz, ndpq), 7.81 (m, 1H, ndpq), 7.51 - 7.73 (m, 4H, ndpq), 7.46 (m, 1H, ndpq), 7.35 (s, 12H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.16 - 7.22 (s, 48H,  $\text{PPh}_3$ )

#### 4. Experimenteller Teil

$[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu\text{-L}^n)](\text{BF}_4)_2$  **136** ( $\mu\text{-L}^n = \text{DNDPQ}$ ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 37 mg 6-Dinitro-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **103**.

Man erhält einen dunkelviolettschwarzen Feststoff.

Summenformel:  $\text{C}_{90}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_4\text{Cu}_2$

Molmasse: 1724.153 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 143 mg (0.083 mmol, 83% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**MS** (ESI):  $m/z = 775.6$  ( $\text{M}^+ - 2 \text{BF}_4$ ; ber.: 776.3), 587.2 ( $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ , ber.: 588.1), 374

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.61 (m, 2H, dndpq), 8.18 – 7.63 (m, 8H, dndpq), 7.46 - 7.13 (s, 60H, PPh<sub>3</sub>)

$[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu\text{-L}^n)](\text{BF}_4)_2$  **137** ( $\mu\text{-L}^n = \text{ADPQ}$ ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 30 mg 6-Amino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **104**.

Man erhält einen dunkelviolettschwarzen Feststoff.

Summenformel:  $\text{C}_{90}\text{H}_{73}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_5\text{P}_4\text{Cu}_2$

Molmasse: 1649.172 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 117 mg (0.071 mmol, 71% d. Th.)

Schmelzpunkt: > 410 °C

**MS** (ESI):  $m/z = 783.2$  ( $\text{M}^+ - 2 \text{BF}_4$ ; ber.: 738.8), 587.2 ( $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ , ber.: 588.1), 299

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500.1 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.98 (d, 1H, adpq), 8.64 (d, 1H, adpq), 7.99 (t, 1H,  $J = 7.5$  Hz, adpq), 7.94 (t, 1H,  $J = 7.5$  Hz, adpq), 7.26 - 7.78 (m, 18H, adpq und PPh<sub>3</sub>), 7.21 (s, 48H, PPh<sub>3</sub>), 7.05 (d, 1H, adpq), 6.37 (s, 2H,  $-\text{NH}_2$ )

$[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu\text{-L}^n)](\text{BF}_4)_2$  **138** ( $\mu\text{-L}^n = \text{DADPQ}$ ):

**Eingesetzte Menge des Liganden:** 31 mg 6,7-Diamino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **99**.

Man erhält einen dunkelviolettschwarzen Feststoff.

Summenformel:  $C_{90}H_{74}B_2F_8N_6P_4Cu_2$

Molmasse:  $1664.187 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute:  $168 \text{ mg}$  ( $0.17 \text{ mmol}$ ,  $85\% \text{ d. Th.}$ )

Schmelzpunkt:  $> 410 \text{ }^\circ\text{C}$

MS (ESI):  $m/z = 745.7$  ( $M^+ - 2 \text{ BF}_4$ ; ber.:  $746.3$ ),  $587.2$  ( $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ , ber.:  $588.1$ ),  $314$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $500.1 \text{ MHz}$ ):  $\delta$  (ppm) =  $8.63$  (m, 2H, dadpq),  $7.94$  (m, 2H, dadpq),  $7.71 - 7.16$  (s, 66H, dadpq und  $\text{PPh}_3$ ),  $6.31$  (s, 4H,  $-\text{NH}_2$ )

#### 4.5.3.2 *Darstellung aminofunktionalisierter Cu(I)-Komplexe durch Palladium-katalysierte Reduktion der nitrosubstituierten Cu(I)-DPQ-Komplexe*

$150 \text{ mg}$  des nitrosubstituierten Komplexes  $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu\text{-L}^n)](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{L}^n = \text{NDPQ}$ ,  $\text{DNDPQ}$ ) und  $30 \text{ mg}$  Palladium/Aktivkohle ( $10\%$ ) werden in einer Schüttelflasche in  $100 \text{ mL}$  Ethanol suspendiert. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur  $24 \text{ h}$  unter einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Druck von  $5 \text{ bar}$  katalytisch hydriert. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit heißem Ethanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

$[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu\text{-L}^n)](\text{BF}_4)_2$  **136** ( $\mu\text{-L}^n = \text{ADPQ}$ ):

Es sind  $0.09 \text{ mmol}$  des nitrosubstituierten Cu(I)-DPQ-Komplexes **135** eingesetzt worden.

Ausbeute:  $127 \text{ mg}$  ( $0.077 \text{ mmol}$ ,  $86\% \text{ d. Th.}$ )

Die analytischen Daten entsprechen der unter **4.5.3.1** synthetisierten Verbindung.

$[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu\text{-L}^n)](\text{BF}_4)_2$  **137** ( $\mu\text{-L}^n = \text{DADPQ}$ ):

Es sind  $0.09 \text{ mmol}$  des nitrosubstituierten Cu(I)-DPQ-Komplexes **135** eingesetzt worden.

Ausbeute:  $135 \text{ mg}$  ( $0.081 \text{ mmol}$ ,  $93\% \text{ d. Th.}$ )

Die analytischen Daten entsprechen der unter **4.5.3.1** synthetisierten Verbindung.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.6. Darstellung von fullerenbasierten Donor-Brücke-Akzeptor-Dyaden

#### 4.6.1 Darstellung der Vorstufen

##### 4.6.1.1 Darstellung von 1,2-Bis(trimethylsiloxy)-1-cyclobuten **146**<sup>[189]</sup>

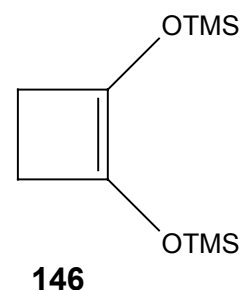
9.92 g (0.430 mol) Natrium werden in 280 mL trockenem Toluol geschmolzen und durch Rühren suspendiert. Das Toluol wird im Vakuum abdestilliert und der erhaltene Natriumsand mehrmals mit trockenem Diethylether gewaschen. Der vom Toluol befreite Natriumsand wird mit 300 mL trockenem Diethylether versetzt. Zu diesem Gemisch werden bei Raumtemperatur 56 mL (0.430 mol) Chlortrimethylsilan gegeben. Anschließend werden 17.4 g (0.100 mol) Bernsteinsäurediethylester **145** in 20 mL trockenem Ether über einem Zeitraum von 6 Stunden gleichmäßig zugetropft. Das Gemisch wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt, um die Reaktion zu vervollständigen. Man lässt abkühlen und saugt den ausgefallenen Feststoff über eine Umkehrfritte unter Argonatmosphäre ab. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel wird der erhaltene Rückstand im Vakuum destilliert.

Summenformel:  $C_{10}H_{22}O_2Si_2$

Molmasse:  $230.451 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 25.6 g (0.136 mol, 68 % d. Th.)

Siedepunkt:  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  bei 50 mbar



##### 4.6.1.2 Darstellung von 3,3',4,4'-Tetramethyl-1,2-bis(trimethylsiloxy)cyclobuten

###### a) Darstellung von 2-Propanon-Ethyl-Trimethylsilyl-Ketal **149**<sup>[192]</sup>

In einem 500 mL Dreihalskolben werden 20.2 g (28.1 mL, 0.2 mol) Diisopropylamin in 150 mL trockenem THF unter Argonatmosphäre auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren werden 89.7 g (131.3 mL, 0.21 mol) einer 15%igen Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan tropfenweise so zugegeben, dass die Temperatur nicht über  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  steigt. Nach beendeter Zugabe wird weitere 30 min bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Zu dieser Lösung werden 23.2 g (26.7 mL, 0.2 mol) Ethylisobutyrat **148** zugetropft und anschließend nochmals 1 Stunde bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Dieses Reaktionsgemisch wird tropfenweise mit 42.8 g (50.0 mL, 0.39 mol) Chlortrimethylsilan

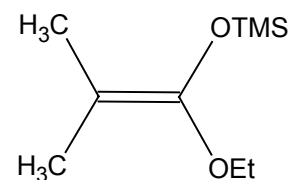
versetzt. Nach einer weiteren Stunde Rühren wird die Reaktion beendet, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert.

Summenformel:  $C_9H_{20}O_2Si$

Molmasse:  $188.339 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 25.6 g (0.136 mol, 68 % d. Th.)

Siedepunkt:  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  bei 50 mbar



**149**

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 250 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 0.15$  (s, 9H,  $-\text{SiMe}_3$ ), 1.18 (t,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1.49 (s, 1H,  $\text{CH}_3$ ), 1.52 (s, 1H,  $\text{CH}_3$ ), 3.72 (q,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 62,5 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = -0.1$  (p,  $-\text{SiMe}_3$ ), 14.0 (p,  $\text{CH}_3$ ), 16.5 (p,  $\text{CH}_3$ ), 17.0 (p,  $\text{CH}_3$ ), 64.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 91.0 (t,  $\text{C}=\text{C-OTMS}$ ), 147.0 (t,  $\text{C}=\text{C-OTMS}$ )

#### b) Darstellung von Diethyltetramethylsuccinat **150**<sup>[193]</sup>

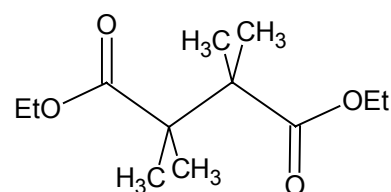
25.6 g (0.136 mol) 2-Propanon-Ethyl-Trimethylsilyl-Ketal **149** werden unter Argonatmosphäre zusammen mit 435 mL trockenem Dichlormethan in einem 1 L-Dreihalskolben gegeben. Anschließend werden bei Raumtemperatur 21.1 g (15.7 mL, 0.143 mol) Titan-tetrachlorid in 110 mL trockenem Dichlormethan langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zu 200 mL Eiswasser gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige noch zweimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel wird der Rückstand in 80 mL Dichlormethan aufgenommen und mit Aktivkohle versetzt. Die Aktivkohle wird abfiltriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene Rückstand im Vakuum destilliert.

Summenformel:  $C_{12}H_{22}O_4$

Molmasse:  $230.301 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 16.5 g (0.072 mol, 53% d. Th.)

Siedepunkt:  $63\text{-}65 \text{ }^\circ\text{C}$  bei 0.7 mbar



**150**

#### 4. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 250 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 1.24$  (s, 12H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.26 (t, 6H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $J = 7.1$  Hz), 4.10 (q, 4H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $J = 7.1$  Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 62.5 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 14.0$  (p,  $\text{CH}_3$ ) 22.0 (p,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 47.0 (q, C), 60.1 (s,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 177 (q,  $-\text{COO}$ )

#### c) 3,3',4,4'-Tetramethyl-1,2-bis(trimethylsiloxy)-1-cyclobuten **151**

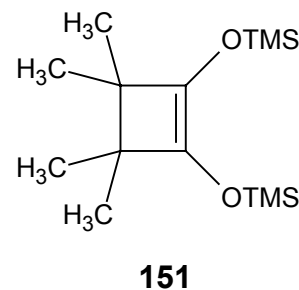
7.14 g (0.310 mol) Natrium werden in 200 mL trockenem Toluol geschmolzen und durch Rühren suspendiert. Das Toluol wird im Vakuum abdestilliert und der erhaltene Natriumsand mehrmals mit trockenem Diethylether gewaschen. Der vom Toluol befreite Natriumsand wird mit 220 mL trockenem Diethylether versetzt. Zu diesem Gemisch werden bei Raumtemperatur 40 mL (0.310 mol) Chlortrimethylsilan gegeben. Anschließend werden 16.5 g (0.072 mol) Diethyltetramethylsuccinat **150** in 15 mL trockenem Ether über einen Zeitraum von 6 Stunden gleichmäßig zugetropft. Das Gemisch wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt, um die Reaktion zu vervollständigen. Man lässt abkühlen und saugt den ausgefallenen Feststoff über eine Umkehrfritte unter Argonatmosphäre ab. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel wird der erhaltene Rückstand im Vakuum destilliert.

Summenformel:  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}_2$

Molmasse:  $286.558 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 5.5 g (0.020 mol, 27 % d. Th.)

Siedepunkt: 40-45 °C bei 0.1 mbar



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 250 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 2.21$  (s, 18H,  $\text{CH}_3$ )

#### 4.6.2 Diels-Alder-Cycloaddition der Bis-1,2-(trimethylsiloxy)cyclobutene mit $\text{C}_{60}$ <sup>[17]</sup>

##### 4.6.2.1 Darstellung des 62,63-Bis(trimethylsiloxy)-but-62-en-[60]fulleren **28a**

a) konventionelle Wärmezufuhr durch Erhitzen unter Rückfluss

60 mg (0.08 mmol)  $\text{C}_{60}$  und 23 mg (0.1 mmol) 1,2-Bis(trimethylsiloxy)-1-cyclobuten **146** werden in 10 mL *o*-Dichlorbenzol gelöst und die resultierende Lösung 15 min durch Einleiten



von Argon entgast. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Argonatmosphäre eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum bei 40 °C entfernt.

#### b) Mikrowellenunterstützte Synthese

60 mg (0.08 mmol) C<sub>60</sub> und 23 mg (0.1 mmol) 1,2-Bis(trimethylsiloxy)-1-cyclobuten **146** werden in 10 mL *o*-Dichlorbenzol gegeben und die resultierende Lösung 15 min durch Einleiten von Argon entgast. Anschließend wird das Quarzrohr verschlossen und die Reaktionslösung 10 Minuten bei 140 W in einer haushaltsüblichen Mikrowelle bestrahlt (Vorsicht Überdruck!!). Nach beendeter Reaktion lässt man die Reaktionslösung abkühlen. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben.

#### 4.6.2.2 *Versuche zur Darstellung des 61,61',64,64'-Tetramethyl-62,63-bis(trimethyl-siloxy)but-62-en[60]fulleren 153*

##### a) konventionelle Wärmezufuhr durch Erhitzen unter Rückfluss

60 mg (0.08 mmol) C<sub>60</sub> und 23 mg (0.1 mmol) 3,3',4,4'-Tetramethyl-1,2-bis(trimethylsiloxy)-1-cyclobuten **151** werden in 10 mL *o*-Dichlorbenzol gelöst und die resultierende Lösung 15 min durch Einleiten von Argon entgast. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Argonatmosphäre eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die Bildung des gewünschten Produktes konnte nicht beobachtet werden.

##### b) Mikrowellenunterstützte Synthese

60 mg (0.08 mmol) C<sub>60</sub> und 23 mg (0.1 mmol) 3,3',4,4'-Tetramethyl-1,2-bis(trimethylsiloxy)cyclobuten **149** in 10 mL *o*-Dichlorbenzol werden in ein verschließbares Quarzrohr gegeben und die resultierende Lösung 15 min durch Einleiten von Argon entgast. Anschließend wird das Quarzrohr verschlossen und die Reaktionslösung in einer haushaltsüblichen Mikrowelle bestrahlt (Vorsicht Überdruck!!). Nach beendeter Reaktion lässt man die Reaktionslösung abkühlen. Die Bildung des Diels-Alder-Adduktes konnte nicht nachgewiesen werden.

## 4. Experimenteller Teil

### c) Photolyse

60 mg (0.08 mmol) C<sub>60</sub> und 23 mg (0.1 mmol) 3,3',4,4'-Tetramethylbis(trimethylsiloxy)-cyclobuten **149** in 10 mL *o*-Dichlorbenzol werden in ein verschließbares Quarzrohr gegeben und die resultierende Lösung 15 min durch Einleiten von Argon entgast. Anschließend wird die Lösung bei 350 nm 24 Stunden bestrahlt. Es konnte keine Additionsprodukte nachgewiesen werden.

### 4.6.3 Darstellung von C<sub>60</sub>-Donor-Dyaden nach der Torres-Variante

Das nach **4.6.2.1** erhaltene Diels-Alder-Addukt wird ohne weitere Aufarbeitung direkt im nächsten Syntheseschritt eingesetzt. Zur Abschätzung der benötigten Brommenge<sup>††</sup> wird mittels analytischer RP-HPLC (RP 18, Toluol:Acetonitril 1.1 : 1, Detektion bei  $\lambda = 310$  nm) der Gehalt an dem entsprechenden Monoaddukt bestimmt. Dafür wird angenommen, dass die molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  sowohl für das C<sub>60</sub> als auch für das entsprechende Monoaddukt identisch sind. Unter dieser Annahme kann der Umsatz an C<sub>60</sub> und die benötigte Menge an Brom abgeschätzt werden.

#### 4.6.3.1 Darstellung des 5,6-Fullereno-I<sub>n</sub>-[1,9-d]-cyclohexan-1,2-dions **3a**

Das Produkt aus **4.6.2.1** wird in 20 mL Schwefelkohlenstoff gelöst, die erhaltene Lösung mit Argon entgast und auf -78 °C unter Argonatmosphäre abgekühlt. Zu dieser Lösung wird solange Brom gelöst in Tetrachlorkohlenstoff (0.2 M) tropfenweise zugegeben, bis kein Monoaddukt mehr vorhanden ist.<sup>‡‡</sup> Die Lösung wird weitere 30 min bei -78 °C gerührt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet, um die vollständige Abwesenheit von nicht abreagiertem Brom sicher zu stellen. Anschließend wird der erhaltene Feststoff in 20 mL *o*-Dichlorbenzol gelöst und die Lösung mit Argon für 15 min entgast. Man versetzt mit 19 mg (0.12 mmol) Triethylamin \* 3 HF und rührt unter Argonatmosphäre eine Stunde bei Raumtemperatur.

Das erhaltene Diketon ist instabil und wird deshalb direkt in den Kondensationsreaktionen eingesetzt.

---

<sup>††</sup> Die Abschätzung der benötigten Brommenge muss vor jeder Umsetzung vorgenommen werden, da das entstandene Diketon auf Grund seiner enolisierbaren Ketofunktionen leicht weiter bromiert werden kann.

<sup>‡‡</sup> Dazu erfolgt eine Reaktionskontrolle mittels analytischer HPLC. Der dem Monoaddukt zugehörige Peak muss vollständig verschwunden sein. Das Diketon selbst ist unter den gegebenen Bedingungen nicht detektierbar. Ein neuer Peak im Chromatogramm deutet dann auf die Bromierung der enolischen Doppelbindungen hin.

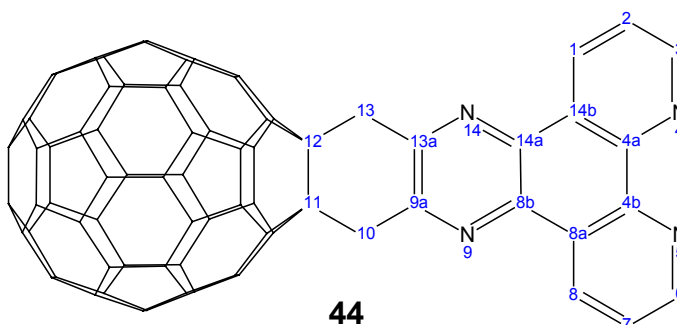
#### 4.6.3.2 Darstellung von C<sub>60</sub>-Donor-Dyaden durch Kondensation des Diketons **3a** mit Diaminen

##### Allgemeine Versuchsvorschrift:

Zu der unter **4.6.3.1** erhaltenen Lösung des Diketons **3a** wird eine Lösung oder Suspension des entsprechenden Diamins (0.16 mmol) in 5 mL Essigsäure im Argon-Gegenstrom hinzugefügt. Anschließend wird die Reaktionslösung unter Argonatmosphäre drei Stunden auf 60 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Fulleregemisch durch Hinzufügen in 100 mL Methanol ausgefällt und über Celite filtriert. Der Rückstand wird auf eine Kieselgelsäule gegeben und zunächst mit Hexan / Toluol 4:1, um nicht abreagiertes C<sub>60</sub> abzutrennen, und anschließend mit Hexan / Toluol 1:1 als Eluenten chromatographiert.

a) Darstellung von [5,6]-Fullereno-C<sub>60</sub>-/h-[1,9-]-10,11,12,13-Tetrahydrodiprido-[3,2-a:2',3'-c]phenazin **44**

**Eingesetzte Menge des Diamins:** 34 mg 5,6-Diamino-1,10-phenanthrolin **56**



Summenformel: C<sub>76</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>

Molmasse: 978.945 g mol<sup>-1</sup>

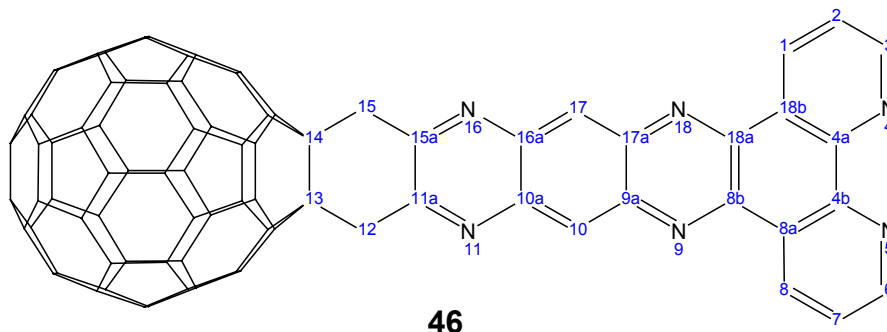
Ausbeute: 7 mg (0.007 mmol, 9% d. Th.)

MS (MALDI-TOF, DHB):  $m/z = 1001.9$  (M + Na)<sup>+</sup>, 978.9 (M<sup>+</sup>), 720.7 (C<sub>60</sub>)

#### 4. Experimenteller Teil

b) Darstellung von [5,6]-Fullereno-C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>-[1,9-b]-12,13,14,15-tetrahydrodipyrido-[3,2-a:2',3'-c]chinoxalino[2,3-l]phenazin **46**

**Eingesetzte Menge des Diamins:** 50 mg 11,12-Diaminodipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin **67**



Summenformel: C<sub>82</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>

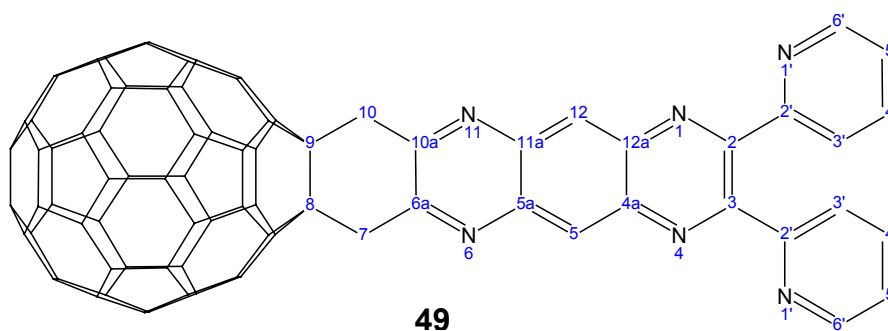
Molmasse: 1081.041 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 21 mg (0.019 mmol, 24% d. Th.)

**MS** (MALDI-TOF, DHB):  $m/z = 1104.4$  ( $[M + Na]^+$ ), 1081.2 ( $M^+$ ), 720.6 ( $C_{60}$ )

c) Darstellung von [5,6]-Fullereno-C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>-[1,9-l]-2,3-di(2-pyridyl)-7,8,9,10-tetrahydropyrazino[2,3-b]phenazin **49**

**Eingesetzte Menge des Diamins:** 50 mg 6,7-Diamino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **99**



Summenformel: C<sub>82</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>

Molmasse: 1083.012 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 16 mg (0.015 mmol, 19% d. Th.)

**MS** (MALDI-TOF, DHB):  $m/z = 1106.2$  ( $[M + Na]^+$ ), 1083.3 ( $M^+$ ), 720.7 ( $C_{60}$ )

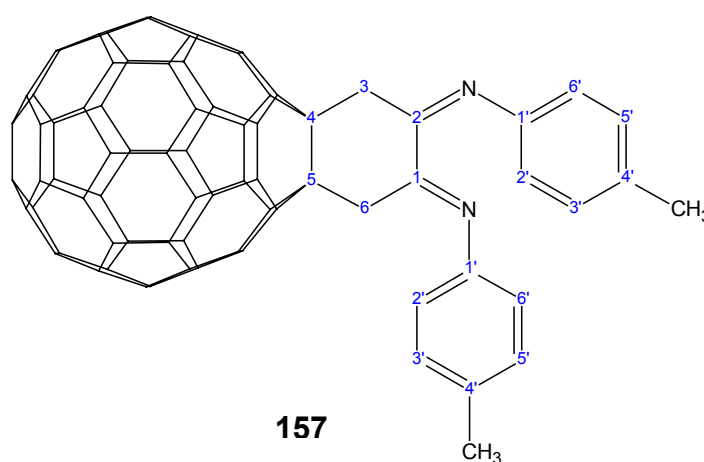
#### 4.6.3.3. Darstellung von C<sub>60</sub>-Donor-Dyaden durch Kondensation des Diketons **3a** mit Aminen

##### Allgemeine Versuchsvorschrift zur Kondensation mit Aminen:

Zu der unter **4.6.3.1** erhaltenen Lösung des Diketons **3a** wird eine Lösung oder Suspension des entsprechenden Amins (0.16 mmol) in 5 mL Essigsäure im Argon-Gegenstrom hinzugefügt. Anschließend wird die Reaktionslösung unter Argonatmosphäre drei Stunden auf 60 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Fullerenmisch durch Hinzufügen in 100 mL Methanol ausgefällt und über Celite filtriert. Der Rückstand wird auf eine Kieselgelsäule gegeben und zunächst mit Hexan/Toluol 4:1, um nicht abreagiertes C<sub>60</sub> abzutrennen, und anschließend mit Hexan/Toluol 1:1 als Eluenten chromatographiert.

##### a) Darstellung von [5,6]-Fullereno-C<sub>60</sub>-[1,9-d]-N-(4-methylphenyl)-N-{2-[(4-methylphenyl)imino]cyclohexyliden}amin **157**

Eingesetzte Menge des Amins: 17 mg *p*-Methylanilin **154**.



Summenformel: C<sub>74</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>

Molmasse: 983.018 g mol<sup>-1</sup>

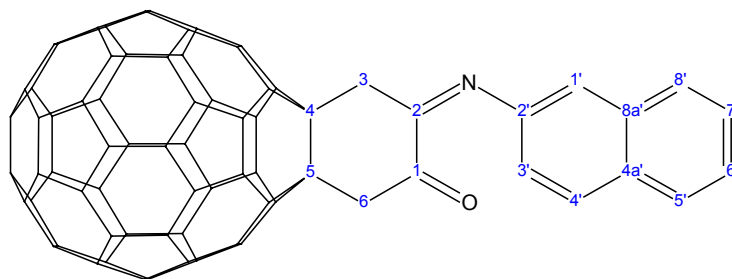
Ausbeute: 18 mg (0.018 mmol, 23% d. Th.)

MS (MALDI-TOF, DHB): *m/z* = 983.1 (M<sup>+</sup>), 720.7 (C<sub>60</sub>)

#### 4. Experimenteller Teil

##### b) Darstellung von [5,6]-Fullereno-C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>-[1,9-d]-2-(2-naphthylimino)-1-cyclohexanon **158**

Eingesetzte Menge des Amins: 23 mg 2-Naphthylamin **155**.



**158**

Summenformel: C<sub>74</sub>H<sub>11</sub>NO

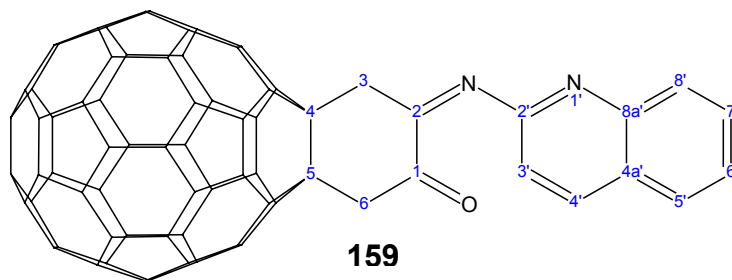
Molmasse: 929.911 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 20 mg (0.022 mmol, 27% d. Th.)

MS (MALDI-TOF, DHB):  $m/z = 930.1$  (M<sup>+</sup>), 720.7 (C<sub>60</sub>)

##### c) Darstellung von [5,6]-Fullereno-C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>-[1,9-d]-2-(2-chinolylimino)-1-cyclohexanon **159**

Eingesetzte Menge des Amins: 23 mg 2-Aminochinolin **156**.



**159**

Summenformel: C<sub>73</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O

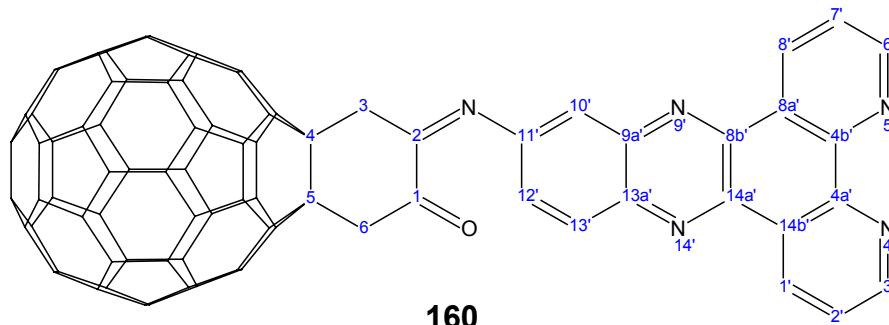
Molmasse: 930.898 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 11 mg (0.012 mmol, 15% d. Th.)

MS (MALDI-TOF, DHB):  $m/z = 930.9$  (M<sup>+</sup>), 720.7 (C<sub>60</sub>)

d) Darstellung von [5,6]-Fullereno- $C_{60}$ - $I_h$ -[1,9-*d*]-2-(dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-11-yl)-1-cyclohexanon **160**

Eingesetzte Menge an Amin: 48 mg 11-Aminodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **86**.

**160**

Summenformel:  $C_{82}H_{13}N_5O$

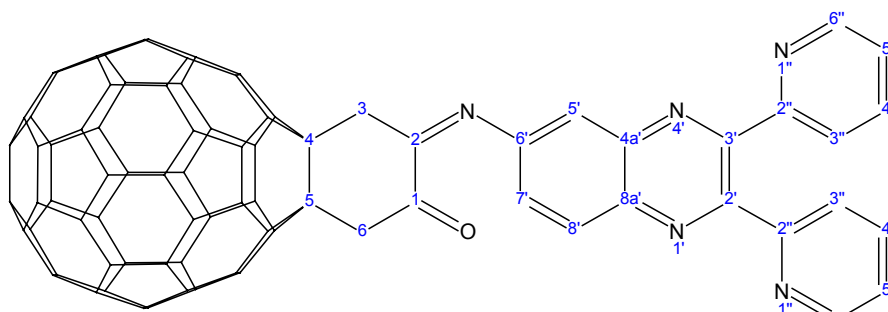
Molmasse:  $1084.041 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 16 mg (0.015 mmol, 19% d. Th.)

MS (MALDI-TOF, DHB):  $m/z = 1084.0 (M^+)$ , 720.6 ( $C_{60}$ )

e) Darstellung von [5,6]-Fullereno- $C_{60}$ - $I_h$ -[1,9-*d*]-2-([2,3-di(2-pyridyl)-6-chinoxaliny]imino)-1-cyclohexanon **161**

Eingesetzte Menge des Amins: 48mg 6-Amino-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **104**.

**161**

Summenformel:  $C_{82}H_{15}N_5O$

Molmasse:  $1086.057 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 17 mg (0.016 mmol, 20% d. Th.)

MS (MALDI-TOF, DHB):  $m/z = 1086.1 (M^+)$ , 720.7 ( $C_{60}$ )

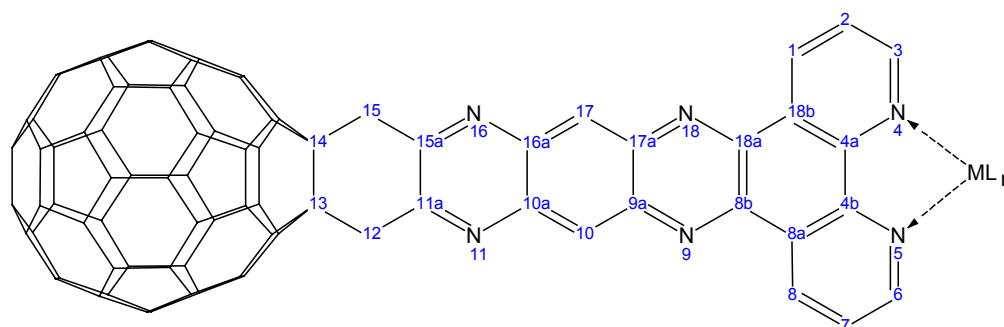
## 4. Experimenteller Teil

### 4.6.3.4 Darstellung der komplexierten C<sub>60</sub>-Donor-Dyaden durch Kondensation des Diketons **3a** mit aminofunktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

#### Allgemeine Versuchsvorschrift:

Zu der unter 4.6.3.1 erhaltenen Lösung des Diketons **3a** wird eine Lösung oder Suspension des entsprechenden aminofunktionalisierten Übergangsmetallkomplexes (0.08 mmol) in 5 mL Essigsäure im Argon-Gegenstrom hinzugefügt. Anschließend wird die Reaktionslösung unter Argonatmosphäre drei Stunden auf 60 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Fullerengemisch durch Hinzufügen in 100 mL Methanol ausgefällt und über Celite filtriert. Der Rückstand wird auf eine Kieselgelsäule gegeben und zunächst mit Toluol, um nicht abreagiertes C<sub>60</sub> abzutrennen, und anschließend mit Toluol/Chloroform (1:1 v/v) als Eluenten chromatographiert.

a) Kondensation mit Komplexen des Typs (DADPPZ)ML<sub>n</sub> (ML<sub>n</sub> = Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,



Re(CO)<sub>3</sub>Cl, Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

#### Eingesetzte Menge des aminofunktionalisierten Übergangsmetallkomplexes:

C<sub>60</sub>DADPPZRu **162**: ML<sub>n</sub> = Ru(bipy)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 81 mg [(DADPPZ)Ru(bipy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

C<sub>60</sub>DADPPZRe **163**: ML<sub>n</sub> = Re(CO)<sub>3</sub>Cl 48 mg [(DADPPZ)Re(CO)<sub>3</sub>Cl]

C<sub>60</sub>DADPPZCu **164**: ML<sub>n</sub> = Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 79 mg [(DADPPZ)Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)



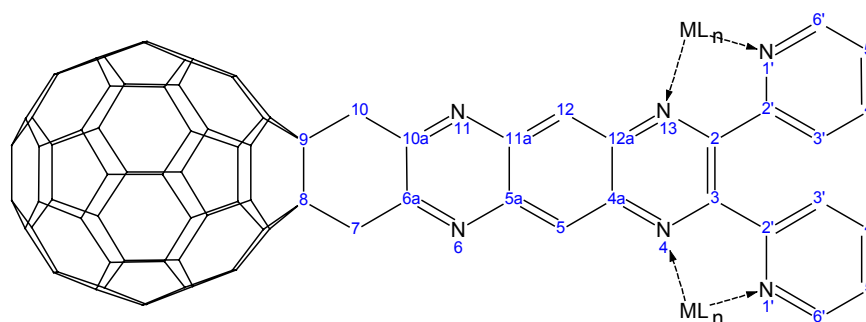
Produkt	M (g mol <sup>-1</sup> )	MS (MALDI-TOF, DHB)
<b>162</b> <sup>[a]</sup>	1784.411	$m/z = 1639.5$ ( $[M - PF_6]^+$ ), $1494.5$ ( $[M - 2PF_6]^+$ ), $1081.2$ <sup>[b]</sup> , $747.2$ ( $[M - 2PF_6]^{2+}$ ), $720.7$
<b>163</b> <sup>[a]</sup>	1386.739	$m/z = 1081.2$ <sup>[b]</sup> , $720.7$
<b>164</b> <sup>[a]</sup>	1755.981	$m/z = 1669.2$ ( $[M - BF_4]^+$ ), $1081.2$ <sup>[b]</sup> , $720.7$ , $587.2$ ( $[Cu(PPh_3)_2]^+$ )

<sup>[a]</sup> die Probe für das Massenspektrum ist dem Reaktionsansatz entnommen worden.

<sup>[b]</sup> Molekülonen-Peak der Dyade **46**

**Tabelle 33:**

a) Kondensation mit Komplexen des Typs (DADPQ)ML<sub>n</sub> (ML<sub>n</sub> = Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Re(CO)<sub>3</sub>Cl, Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)



**Eingesetzte Menge des aminofunktionalisierten Übergangsmetallkomplexes:**

C<sub>60</sub>DADPQRu **165**: ML<sub>n</sub> = Ru(bipy)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 81 mg [Ru(bipy)<sub>2</sub>(μ-DADPQ)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

C<sub>60</sub>DADPQRe **166**: ML<sub>n</sub> = Re(CO)<sub>3</sub>Cl 74 mg [ {Re(CO)<sub>3</sub>Cl }<sub>2</sub>(DADPQ) ]

C<sub>60</sub>DADPQCu **167**: ML<sub>n</sub> = Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 133 mg [ {Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> }<sub>2</sub>(μ-DADPQ)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Produkt	M (g mol <sup>-1</sup> )	MS (MALDI-TOF, DHB):
<b>165</b> <sup>[a]</sup>	1786.427	$m/z = 1641.4$ ( $[M - PF_6]^+$ ), $1496.5$ ( $[M - 2PF_6]^+$ ), $1083.3$ <sup>[b]</sup> , $748.2$ ( $[M - 2PF_6]^{2+}$ ) $720.7$
<b>166</b> <sup>[a]</sup>	1694.454	$m/z = 1083.3$ <sup>[b]</sup> , $720.7$
<b>167</b> <sup>[a]</sup>	2432.937	$m/z = 2259.3$ ( $[M - 2BF_4]^+$ ), $1129.7$ ( $[M - 2BF_4]^{2+}$ ), $1083.3$ <sup>[b]</sup> , $720.7$

<sup>[a]</sup> die Probe für das Massenspektrum ist dem Reaktionsansatz entnommen worden.

<sup>[b]</sup> Molekülonen-Peak der Dyade **49**

**Tabelle 34**

## 4. Experimenteller Teil

### 4.6.4 Darstellung von C<sub>60</sub>-Donor-Dyaden nach der Martin-Variante<sup>[16]</sup>

#### 4.6.4.1 C<sub>60</sub>-Donor-Dyaden durch Diels-Alder-Reaktion von o-Chinodimethanen mit dem Fulleren C<sub>60</sub>

##### *Variante A: Diels-Alder-Addukte durch konventionelle thermische Reaktionsführung*

##### **Allgemeine Versuchsvorschrift:**

Zu einer unter Argonatmosphäre refluxierenden Lösung von 60 mg (0.08 mmol) C<sub>60</sub>, 50 mg (0.33 mmol) Natriumiodid und 66 mg (0.25 mmol) 18-Krone-6 in 15 mL o-Dichlorbenzol werden 0.09 mmol des entsprechenden Bis(brommethyl)derivates im Argon-Gegenstrom hinzugefügt. Die resultierende braune Lösung wird anschließend 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Laufmittel: Hexan / Toluol 4:1; Toluol). Zunächst wird nicht umgesetztes C<sub>60</sub> eluiert. Mit Toluol wird als nächste Fraktion das gewünschte Produkt eluiert.

##### a) Darstellung von [5,6]-Fullereno-C<sub>60</sub>-*h*-[1,9-*l*]-10,11,12,13,-tetrahydrodipyrido-[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **44**

##### **Eingesetzte Menge des Bis(brommethyl)-Derivates:**

38 mg 2,3-Bis(brommethyl)-pyrazino-[2,3-*f*]-1,10-phenanthrolin **63**

Summenformel: C<sub>76</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>

Molmasse: 978.945 g mol<sup>-1</sup>

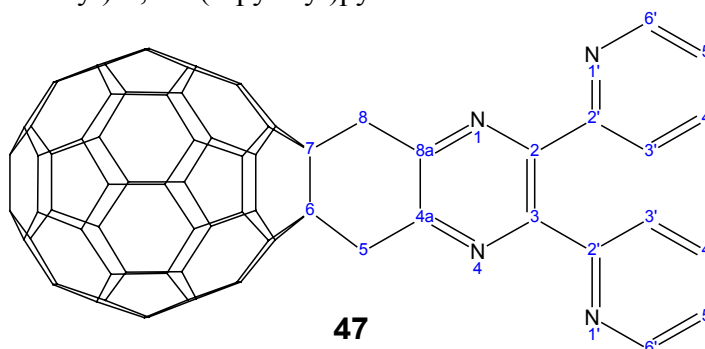
Ausbeute: 13 mg (0.013 mmol, 16% d. Th.)

**MS** (MALDI-TOF, DHB):  $m/z = 1001.9$  (M + Na)<sup>+</sup>, 978.9 (M<sup>+</sup>), 720.7 (C<sub>60</sub>)

b) Darstellung von [5,6]-Fullereno-C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>-[1,9-g]-2,3-di(2-pyridyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinoxalin **47**

**Eingesetzte Menge des Bis(brommethyl)-Derivates:**

38 mg 2,3-Bis(brommethyl)-5,6-di(2-pyridyl)pyrazin **93**



Summenformel: C<sub>76</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>

Molmasse: 980.961 g mol<sup>-1</sup>

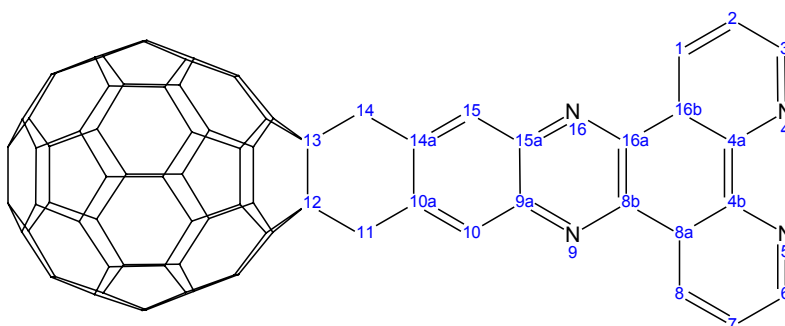
Ausbeute: 15 mg (0.015 mmol, 11% d. Th.)

**MS** (MALDI-TOF, DHB):  $m/z = 1003.9$  ([M + Na]<sup>+</sup>), 981.0 (M<sup>+</sup>), 720 (C<sub>60</sub>)

c) Darstellung von [5,6]-Fullereno-C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>-[1,9-k]-11,12,13,14-tetrahydrobenzo[*i*]diprido[3,2-*a*:2,3-*c*]phenazin **45**

**Eingesetzte Menge des Bis(brommethyl)-Derivates:**

42 mg 11,12-Bis(brommethyl)diprido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin **67**



Summenformel: C<sub>80</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>

**45**

Molmasse: 1029.005 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 17 mg (0.017 mmol, 21% d. Th.)

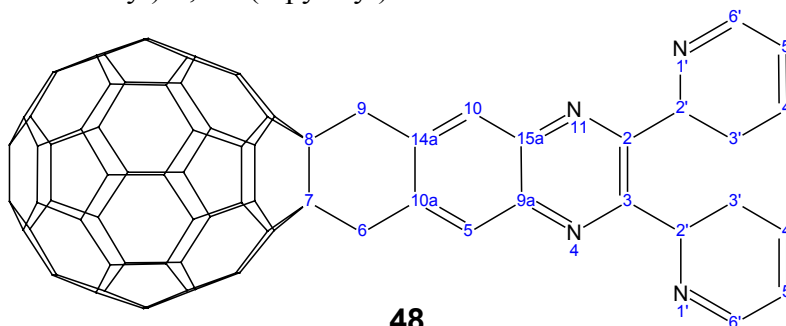
**MS** (MALDI-TOF, DHB):  $m/z = 1052.1$  ([M + Na]<sup>+</sup>), 1029.1 (M<sup>+</sup>), 720.7 (C<sub>60</sub>)

#### 4. Experimenteller Teil

d) Darstellung von [5,6]-Fullereno- $C_{60}$ - $I_h$ -[1,9- $l$ ]-2,3-di(2-pyridyl)-6,7,8,9-tetrahydrobenzo[ $g$ ]chinoxalin **48**

**Eingesetzte Menge des Bis(brommethyl)-Derivates:**

42 mg 6,7-Bis(brommethyl)-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin **97**



Summenformel:  $C_{80}H_{14}N_4$

Molmasse:  $1031.021 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 28 mg (0.027 mmol, 34% d. Th.)

**MS** (MALDI-TOF, DHB):  $m/z = 1054.0$  ( $[M + Na]^+$ ), 1031.0 ( $M^+$ ), 720.6 ( $C_{60}$ )

e) Darstellung von [5,6]-Fullereno- $C_{60}$ - $I_h$ -[1,9- $b$ ]-12,13,14,15-tetrahydrodipyrido-[3,2- $a$ :2,3- $c$ ]chinoxalino[2,3- $l$ ]phenazin **46**

**Eingesetzte Menge des Bis(brommethyl)-Derivates:**

47 mg 12,13-Bis(brommethyl)-pyrazino[2,3- $i$ ]dipyrido[3,2- $a$ :2',3'- $c$ ]phenazin **78**

Summenformel:  $C_{82}H_{12}N_6$

Molmasse:  $1081.041 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 16 mg (0.015 mmol, 19% d. Th.)

**MS** (MALDI-TOF, DHB):  $m/z = 1104.4$  ( $[M + Na]^+$ ), 1081.4 ( $M^+$ ), 720.6 ( $C_{60}$ )

f) Darstellung von [5,6]-Fullereno- $C_{60}$ - $I_h$ -[1,9- $l$ ]-2,3-di(2-pyridyl)-7,8,9,10-tetrahydropyrazino[2,3- $b$ ]phenazin **49**

**Eingesetzte Menge des Bis(brommethyl)-Derivates:**

47 mg 2,3-Bis(brommethyl)-6,7-di-(2-pyridyl)pyrazino[2,3- $g$ ]chinoxalin **101**

Summenformel:  $C_{82}H_{14}N_6$

Molmasse:  $1083.012 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 11 mg (0.010 mmol, 13% d. Th.)

MS (MALDI-TOF, DHB):  $m/z = 1106.2$  ( $[M + Na]^+$ ),  $1083.3$  ( $M^+$ ),  $720.7$  ( $C_{60}$ )

**Variante B: Mikrowellenunterstützte Synthese von Diels-Alder-Addukten**

**Allgemeine Versuchsvorschrift:**

Eine entgaste Lösung von 60 mg (0.08 mmol)  $C_{60}$ , 260 mg (0.80 mmol) Tetrabutylammoniumbromid und 0.16 mmol des entsprechenden Bis(brommethyl)-Derivates in 20 mL *o*-Dichlorbenzol werden in einem verschlossenen Quarzrohr in einer haushaltsüblichen Mikrowelle 20 Minuten mit 140 Watt bestrahlt. Nach beendeter Reaktion wird die braune Lösung mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter *Variante A* beschrieben.

Produkt	Ausbeute <sup>[a]</sup> (%)	MS (MALDI-TOF, DHB)
44	19%	$m/z = 1001.9$ ( $[M + Na]^+$ ), $978.9$ ( $M^+$ ), $720.7$ ( $C_{60}$ )
45	13%	$m/z = 1052.1$ ( $[M + Na]^+$ ), $1029.1$ ( $M^+$ ), $720.7$ ( $C_{60}$ )
46	14%	$m/z = 1104.4$ ( $[M + Na]^+$ ), $1081.4$ ( $M^+$ ), $720.7$ ( $C_{60}$ )
47	25%	$m/z = 1003.9$ ( $[M + Na]^+$ ), $981.0$ ( $M^+$ ) $720.7$ ( $C_{60}$ )
48	16%	$m/z = 1054.0$ ( $[M + Na]^+$ ), $1031.0$ ( $M^+$ ), $720.7$ ( $C_{60}$ )
49	18%	$m/z = 1106.2$ ( $[M + Na]^+$ ), $1083.3$ ( $M^+$ ), $720.7$ ( $C_{60}$ )

<sup>[a]</sup> Bei den Ausbeuten handelt es sich um Mittelwerte, da die Ausbeuten der Reaktionsansätze unter gleichen Reaktionsbedingungen stark differieren. Unter Umständen entstehen bereits unter diesen Bedingungen größere Mengen an Mehrfachaddukten

**Tabelle 35:**

#### 4. Experimenteller Teil

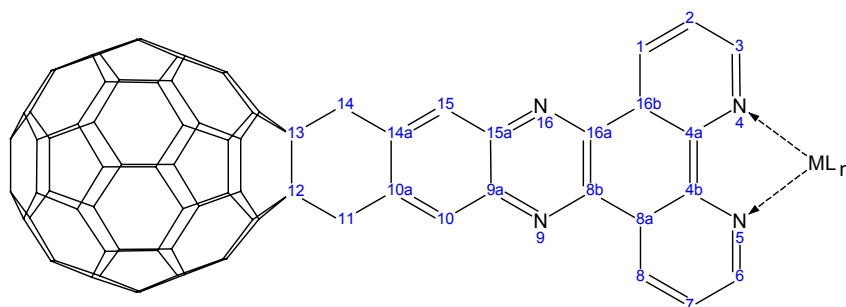
##### 4.6.4.2 Darstellung der komplexierten C<sub>60</sub>-Donor-Dyaden durch Diels-Alder-Reaktion von bis(brommethyl)funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen mit C<sub>60</sub>

###### Variante A: Diels-Alder-Addukte durch konventionelle thermische Reaktionsführung

###### Allgemeine Versuchsvorschrift:

Zu einer unter Argonatmosphäre refluxierenden Lösung von 30 mg (0.040 mmol) C<sub>60</sub>, 25 mg (0.170 mmol) Natriumiodid und 33 mg (0.125 mmol) 18-Krone-6 in 15 mL *o*-Dichlorbenzol werden 0.045 mmol des entsprechenden bis(brommethyl)funktionalisierten Komplexes im Argon-Gegenstrom hinzugefügt. Die resultierende braune Lösung wird anschließend 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Verlauf der Reaktion wird mittels analytischer RP-HPLC und MALDI-ToF-MS kontrolliert.

a) Addition von Übergangsmetallkomplexen des Typs (DBrDPPZ)ML<sub>n</sub> (ML<sub>n</sub> = Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Re(CO)<sub>3</sub>Cl, Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)



###### Eingesetzte Menge des bis(brommethyl)funktionalisierten Übergangsmetallkomplexes:

C <sub>60</sub> DPPZRu <b>168</b> :	ML <sub>n</sub> = Ru(bipy) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	53 mg [(DBrDPPZ)Ru(bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
C <sub>60</sub> DPPZRe <b>169</b> :	ML <sub>n</sub> = Re(CO) <sub>3</sub> Cl	35 mg [(DBrDPPZ)Re(CO) <sub>3</sub> Cl]
C <sub>60</sub> DPPZCu <b>170</b> :	ML <sub>n</sub> = Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	48 mg [(DBrDPPZ)Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> )

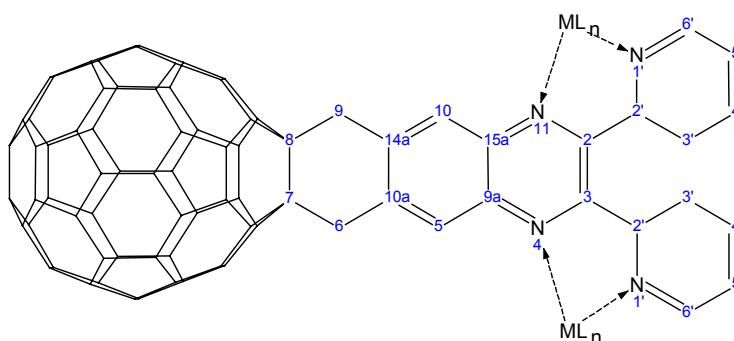
Produkt	M (g mol <sup>-1</sup> )	MS (MALDI-TOF, DHB):
<b>168</b> <sup>[a]</sup>	1732.4	$m/z = 1587.4$ ([M - PF <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> ), 1442.46 ([M - 2PF <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> ), 1029.1 <sup>[b]</sup> , 721.23 ([M - 2PF <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> ), 720.7
<b>169</b> <sup>[a]</sup>	1334.7	$m/z = 1029.1$ <sup>[b]</sup> , 720.7
<b>170</b> <sup>[a]</sup>	1703.9	$m/z = 1617.1$ ([M - BF <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> ), 1029.1 <sup>[b]</sup> , 720.7, 587.2 ([Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> )

<sup>[a]</sup> Die Probe für die Massenspektren sind den Reaktionsansätzen entnommen worden.

<sup>[b]</sup> Molekülionen-Peak der Dyade **45**

**Tabelle 36:**

b) Addition von Übergangsmetallkomplexen des Typs (μ-DBrDPQ)ML<sub>n</sub> bzw. (μ-DBrDPQ)(ML<sub>n</sub>)<sub>2</sub> (ML<sub>n</sub> = Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Re(CO)<sub>3</sub>Cl, Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)



**Eingesetzte Menge des bis(bromomethyl)funktionierten Übergangsmetallkomplexes:**

C <sub>60</sub> DPQRu <b>171</b> :	ML <sub>n</sub> = Ru(bipy) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	47 mg [Ru(bipy) <sub>2</sub> (μ-DBrDPQ)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
C <sub>60</sub> DPQRe <b>172</b> :	ML <sub>n</sub> = Re(CO) <sub>3</sub> Cl	49 mg [{Re(CO) <sub>3</sub> Cl} <sub>2</sub> (DBrDPQ)]
C <sub>60</sub> DPQCu <b>173</b> :	ML <sub>n</sub> = Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	79 mg [{Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> (μ-DBrDPQ)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>

Produkt	M (g mol <sup>-1</sup> )	MS (MALDI-TOF, DHB):
<b>171</b> <sup>[a]</sup>	1734.4	$m/z = 1589.4$ ([M - PF <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> ), 1444.5 ([M - 2PF <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> ), 1031.0 <sup>[b]</sup> , 722.2 ([M - 2PF <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> ), 720.7, 587.2
<b>172</b> <sup>[a]</sup>	1642.49	$m/z = 1031.0$ <sup>[b]</sup> , 720.7,
<b>173</b> <sup>[a]</sup>	2380.9	$m/z = 1620.1$ ([M - BF <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> ) 1103.7 ([M - 2BF <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> ), 1031.0 <sup>[b]</sup> , 720.7, 587.2 ([Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> )

**Tabelle 37:**

#### 4. Experimenteller Teil

##### ***Variante B: Mikrowellenunterstützte Synthese von Diels-Alder-Addukten***

###### **Allgemeine Versuchsvorschrift:**

Eine entgaste Lösung von 30 mg (0.04 mmol) C<sub>60</sub>, 130 mg (0.40 mmol) Tetrabutylammoniumbromid und 0.045 mmol des entsprechenden bis(brommethyl)funktionalisierten Komplexes in 20 mL *o*-Dichlorbenzol werden in einem verschlossenen Quarzrohr in einer haushaltsüblichen Mikrowelle 20 Minuten mit 140 Watt bestrahlt. Nach beendeter Reaktion wird der Ansatz wie unter *Variante A* beschrieben aufgearbeitet. Der Verlauf der Reaktion wird mittels analytischer RP-HPLC und MALDI-TOF-MS kontrolliert.

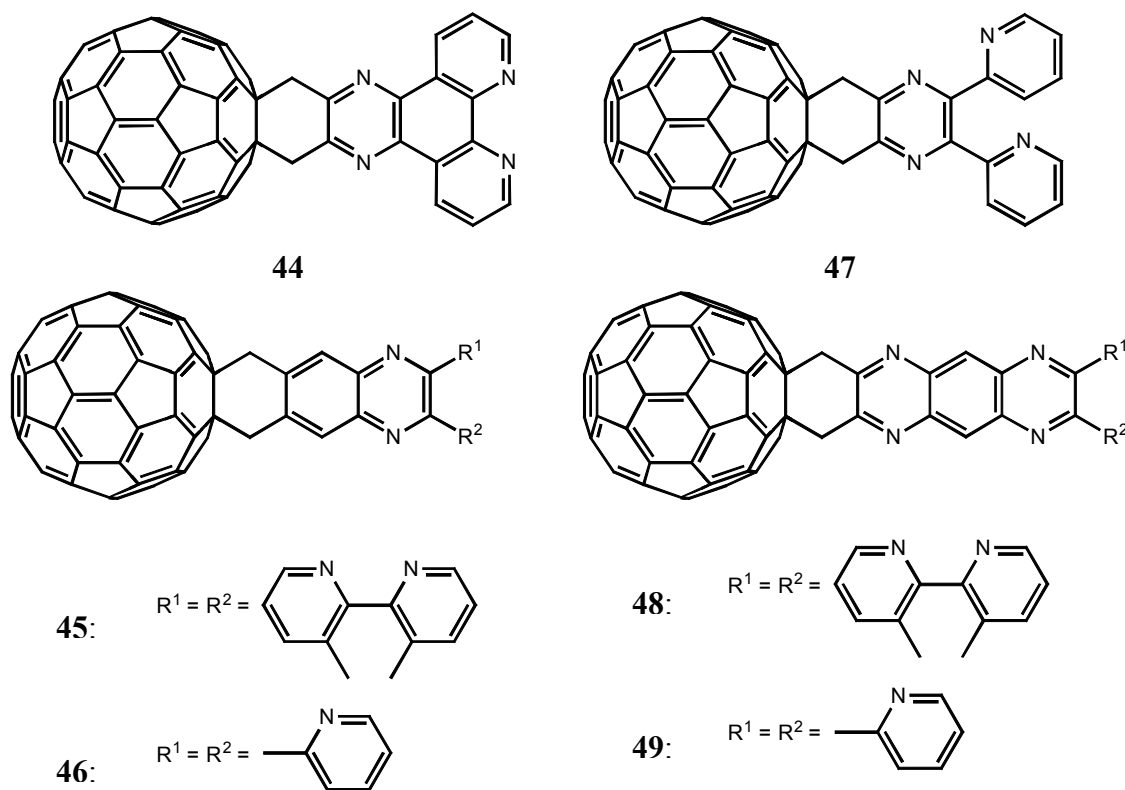
Die Ergebnisse der mikrowellen-unterstützten Synthese spiegeln die Ergebnisse der unter konventionellen Bedingungen durchgeführten Synthesen wider. Neben den gewünschten komplexierten Fulleren-Dyaden **45** bzw. **48** können die freien Dyaden selbst auch in den HPLC-Chromatogrammen und in den Massenspektren nachgewiesen. Die Massenspektren zeigen die in Tabelle 37 beschriebenen Signale.

Die Ergebnisse der mikrowellen-unterstützten Synthese spiegeln die Ergebnisse der unter konventionellen Bedingungen durchgeführten Synthesen wider. Neben den gewünschten komplexierten Fulleren-Dyaden **45** bzw. **48** können die freien Dyaden selbst auch in den HPLC-Chromatogrammen und in den Massenspektren nachgewiesen. Die Massenspektren zeigen die in Tabelle 37 beschriebenen Signale.



## 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sollten fullerenbasierte Donor-Brücke-Akzeptor-Systeme dargestellt werden, die als Modellsysteme für die natürliche Photosynthese angesehen werden können und somit zur Umwandlung von Sonnenlicht in nutzbare Energie eingesetzt werden könnten. Geeignete Akzeptoren in diesen Systemen sind pyrazinofunktionalisierte Fullerenderivate, an die entsprechende Metallfragmente als Donoren koordiniert werden können. Als Brücke fungieren Derivate des Dipyrido[3,2-*a*;2',3'-*c*]phenazins (DPPZ) bzw. des 2,3-Bis-(2-pyridyl)chinoxalins (DPQ). Fullerenderivate vom DPQ-Typ können zur Synthese dinuklearer Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden, während Fullerenderivate des DPPZ-Typs in der Regel nur mononukleare, fullerenbasierte Donor-Brücke-Akzeptor-Systeme liefern.

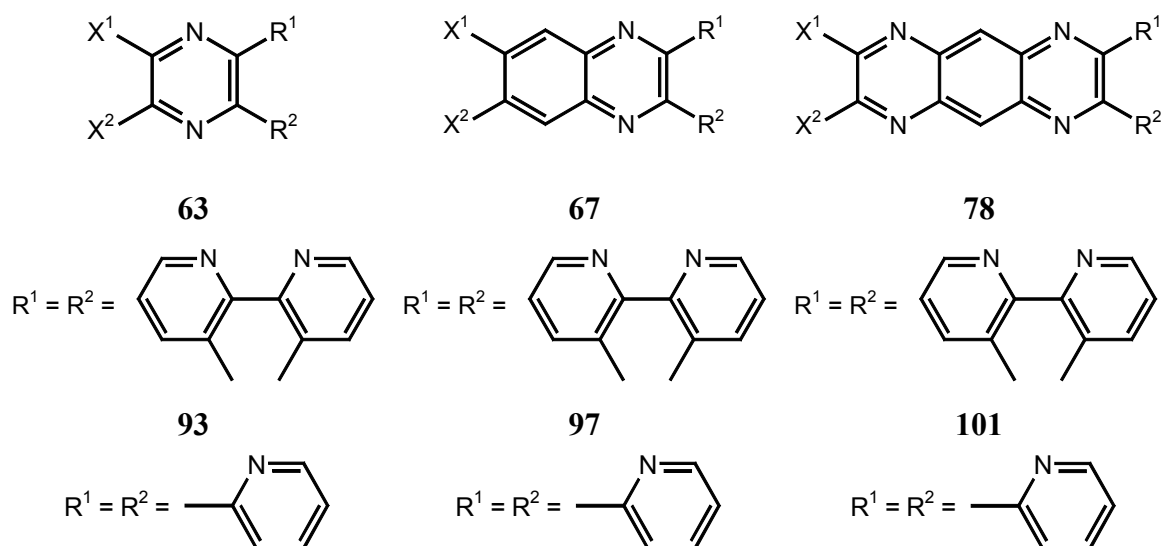


**Abb. 60:** Fullerendyaden vom DPPZ- bzw. DPQ-Typ.

In den fullerenbasierten Donor-Brücke-Akzeptor-Systemen werden als Metallfragmente das  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2]^{2+}$ , das  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  sowie das  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$  eingesetzt. Die Synthese dieser Systeme erfolgt entweder durch Diels-Alder-Reaktion bis(brommethyl)funktionalisierter Übergangsmetallkomplexe oder durch Kondensation aminofunktionalisierter Übergangsmetallkomplexe mit dem Fullerocyclohexan-1,2-dion **3a**.

## 5. Zusammenfassung

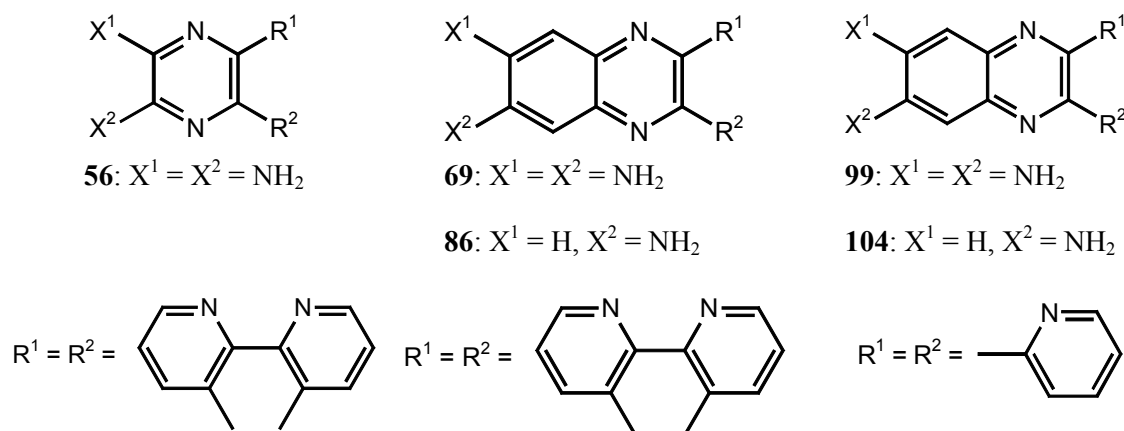
Als erstes sind daher geeignete *N*-heteroaromatische Liganden auf der Basis des 1,10-Phenanthrolin-5,6-dions **54** und des 2,2'-Dipyridils **90** synthetisiert worden. Die Synthese bis(brommethyl)funktionalisierter Liganden ist auf zwei alternativen Wegen erfolgt. Diese können erstens durch Bromierung der aliphatischen Seitenkette dimethylsubstituierter *N*-Heteroaromaten oder durch Kondensation des 1,4-Dibromdiacetyls mit diaminofunktionalisierten *N*-Heteroaromaten generiert werden. Auf diese Weise sind die Derivate des 2,3-Dimethyl-2,3-bis(2-pyridyl)pyrazins, des 6,7-Dimethyl-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalins sowie des 2,3-Bis(brommethyl)-7,8-di(2-pyridyl)pyrazino[2,3-*g*]chinoxalins synthetisiert worden, die als Liganden in dinuklearen Komplexen eingesetzt werden können. In analoger Weise ist auch die Synthese der bis(brommethyl)funktionalisierten Derivate des Pyrazino[2,3-*f*]1,10-phenanthrolins, des Dipyrido[3,2-*a*;2',3'-*c*]phenazins und des Pyrazino[2,3-*i*]-dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazins erfolgt.



**Abb. 61:** Bis(bromomethyl)substituierte *N*-Heteroaromaten ( $X^1 = X^2 = \text{CH}_2\text{Br}$ ) als Bausteine für die Synthese der Fullerenyaden **44-49** nach der MARTIN-Variante.

Die Synthese der diaminofunktionalisierten Liganden beschränkt sich auf die Synthese des 5,6-Diamino-1,10-phenanthrolins **56** sowie der entsprechend substituierten Derivate des DPPZ **69** bzw. des DPQ **99**. Während das Phendiamin nach einer modifizierten Vorschrift von McDONNELL et al. durch Reduktion des Phendioxims synthetisiert worden ist, konnten letztere durch Reduktion der entsprechenden dinitrosubstituierten DPPZ- bzw. DPQ-Derivate gewonnen werden. Auf diesem Wege ist ebenfalls die Synthese der monofunktionalisierten Aminderivate ADPPZ **86** und ADPQ **104** realisiert worden.

Eine gute Alternative zur Darstellung der Diamine **69** und **99** stellt die Synthese über die entsprechend tosylatgeschützten Derivate dar, die durch Kondensation des zweifach tosylatgeschützten Tetraaminobenzols mit den Diketonen **54** bzw. **90** hergestellt werden konnten.



**Abb. 62:** Aminofunktionalisierte *N*-Heteroaromaten zur Synthese von  $\text{C}_{60}$ -Donor-Dyaden nach der TORRES-Variante.

Ruthenium-, Rhenium- und Kupferkomplexe sind von allen in dieser Arbeit dargestellten DPPZ- und DPQ-Liganden synthetisiert worden. Die Synthese der Ruthenium-Komplexe mit DPPZ- bzw. DPQ-Liganden ist durch Umsetzung des *cis*-Ru(bipy) $_2$ Cl $_2$  mit den chelatisierenden Liganden realisiert worden. Im Falle der DPPZ-Liganden konnte der Nachweis der Synthese dieser Komplexe durch NMR- und Massenspektroskopie bestätigt werden. Die Komplexierung der DPPZ-Liganden führt zu einem Tieffeld-Shift. In den Massenspektren können die typischen Signale für die  $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$ -Fragmentationen beobachtet werden. Die Synthese dinuklearer Komplexe  $[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_2(\mu\text{-dpq})]^{4+}$  führte jedoch nicht zum Erfolg. Alle DPQ-Liganden ergeben bei der Umsetzung die entsprechenden mononuklearen Komplexe. Dies wird sowohl durch die Massenspektren der Komplexe als auch durch die CV- und UV-Spektren bestätigt. Nur im Falle des DNDPQ können in diesen Spektren neben den Signalen für die mononuklearen Komplexe auch Signale beobachtet werden, die auf die Bildung des dinuklearen Komplexes schließen lassen.

Die Synthese der mono- und dinuklearen Rhenium-Komplexe gelingt durch Umsetzung des Re(CO) $_5$ Cl mit den Liganden. Der Nachweis der Bildung dieser Komplexe wird durch NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie geführt. Die Signale der DPPZ-Liganden erfahren durch die Koordination an das Metallfragment eine Tieffeldverschiebung. Charakteristisch für diese Komplexe sind Schwingungsbanden für die CO-Liganden bei Wellenzahlen zwischen 1850  $\text{cm}^{-1}$  und 2050  $\text{cm}^{-1}$ . In der Regel werden drei intensive Banden detektiert. Interpretierbare

## 5. Zusammenfassung

Signale für die Bildung der Rhenium-Komplexe können sowohl in des ESI- als auch in den MALDI-TOF-Massenspektren nicht beobachtet werden. Während die mononuklearen DPPZ-Komplexe unter Lichteinwirkung mehrere Monate stabil sind, wird bei den dinuklearen Verbindungen eine photolytische Zersetzung beobachtet. Diese Komplexe sollten daher unter Lichtausschluss aufbewahrt werden.

Die Synthese der entsprechenden Kupfer-Komplexe erfolgt durch Umsetzung des Precursor-Komplexes  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$  mit den DPPZ- bzw. DPQ-Liganden. Der Nachweis der Synthese der mononuklearen Komplexe vom DPPZ-Typ gelingt durch NMR- und Massenspektroskopie. Die Signallagen der Protonen der DPPZ-Liganden sind auf Grund des elektronischen Effektes des  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ -Fragments zu tieferem Feld verschoben. In einigen Fällen werden die Signale der DPPZ-Protonen durch die Signale für die Protonen der Triphenylphosphin-Liganden überlagert, so dass nicht immer allen DPPZ-Protonen bestimmten Signalen in den NMR-Spektren zugeordnet werden können. Im besonderen gilt dieses für die analogen dinuklearen Komplexe. In den NMR-Spektren dieser Komplexe dominieren zum einen die Protonen-Signale der  $\text{PPh}_3$ -Liganden, so dass die Signale für die DPQ-Liganden nur schwache Signale liefern. Zum anderen liegen die Protonen-Signale der Pyridyl-Substituenten im Bereich der aromatischen Protonen der  $\text{PPh}_3$ -Liganden, so dass diese überlagert werden und nur breite, schlecht aufgelöste Signale beobachtet werden können. In den Massenspektren werden neben dem  $[\text{M} - \text{BF}_4]^+$ - bzw.  $[\text{M} - 2\text{BF}_4]^{2+}$ -Ion auch Signale für das typische Fragmentation  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]^+$  und die entsprechenden Liganden beobachtet. Wie im Falle der dinuklearen Rhenium-Komplexe zeigen bei längerer Lagerung unter Lichteinwirkung eine photolytische Zersetzung.

Sowohl die Liganden als auch die DPPZ- bzw. DPQ- Komplexe des Rutheniums, des Rheniums sowie des Kupfers sind mittels Cylovoltammetrie, Square-Wave-Voltammetrie und UV-Spektroskopie untersucht worden. Die Liganden zeigen jeweils zwei reversible Ein-elektronenreduktionen bei Reduktionspotentialen zwischen  $-1.5 \text{ V}$  und  $-2.1 \text{ V}$  für die DPPZ-Derivate und zwischen  $-1.2 \text{ V}$  und  $-2.4 \text{ V}$  für die DPQ-Derivate. Die Lage der Reduktionspotentiale wird dabei von den Substituenten des Phenazin- bzw. des Chinoxalin-Fragments beeinflusst. In den mononuklearen Komplexen werden die Reduktionen auf Grund des elektronischen Einflusses der Metallfragmente zu positiveren Potentialen verschoben, d.h. die Liganden sind leichter zu reduzieren. Die Beeinflussung ist von der Lewisäure-Stärke des Metallfragmentes abhängig, so dass der Effekt auf die Reduktionsprozesse in der Reihenfolge  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2]^{2+} > [\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}] > [\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$  abnimmt.

Die Ruthenium-Komplexe besitzen neben dem DPPZ- bzw. dem DPQ-Liganden mit den 2,2'-Bipyridin einen weiteren Liganden, der reduziert werden kann. Das 2,2'-Bipyridin ist in der Regel jedoch schwerer zu reduzieren, so dass wie bei den Rhenium- und Kupfer-Komplexen das erste Elektron in das LUMO des Phenazin- bzw. Chinoxalin-Liganden übertragen wird.

Im positiven Spannungsbereich zeigen die mononuklearen Komplexe jeweils einen Oxidationsprozess an, der der entsprechenden Oxidation des zentralen Metallatoms zugeordnet werden kann. Die Oxidationspotentiale für das  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ -Redoxpaar liegen bei ca. +0.95 V. Dies gilt mit Ausnahme des DNDPQ-Komplexes auch für Ru(II)-DPQ-Komplexe. Dieser zeigt bei  $E_{\text{red}} = +1.00$  V und +1.19 V zwei reversible Oxidationsprozesse, die für dinukleare Ruthenium-Komplexe typisch sind. Die Oxidationspotentiale für das  $\text{Re}^+/\text{Re}^{2+}$ -Redoxpaar sowie für das  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxpaar liegen bei  $E_{\text{Ox}} \sim +1.25$  V bzw. bei  $E_{\text{Ox}} \sim +0.95$  V. In beiden Fällen handelt es sich um irreversible Elektronentransferprozesse. Im positiven Potentialbereich können für die dinuklearen Rhenium- und Kupfer-Komplexe keine Oxidationsprozesse beobachtet werden. Dagegen können die Signale für die Reduktionsprozesse der DPQ-Liganden bei unveränderten Reduktionspotentialen beobachtet werden, woraus auf eine Zersetzung der Komplexe geschlossen werden kann.

Die UV-Spektren der DPPZ- und DPQ-Liganden werden durch starke Absorptionsbanden dominiert, die  $\pi\text{-}\pi^*$ - und  $n\text{-}\pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden können. Der langwelligste Übergang wird bei den aminofunktionalisierten Liganden auf Grund der Beteiligung des freien Elektronenpaares des Aminosubstituenten bathochrom verschoben.

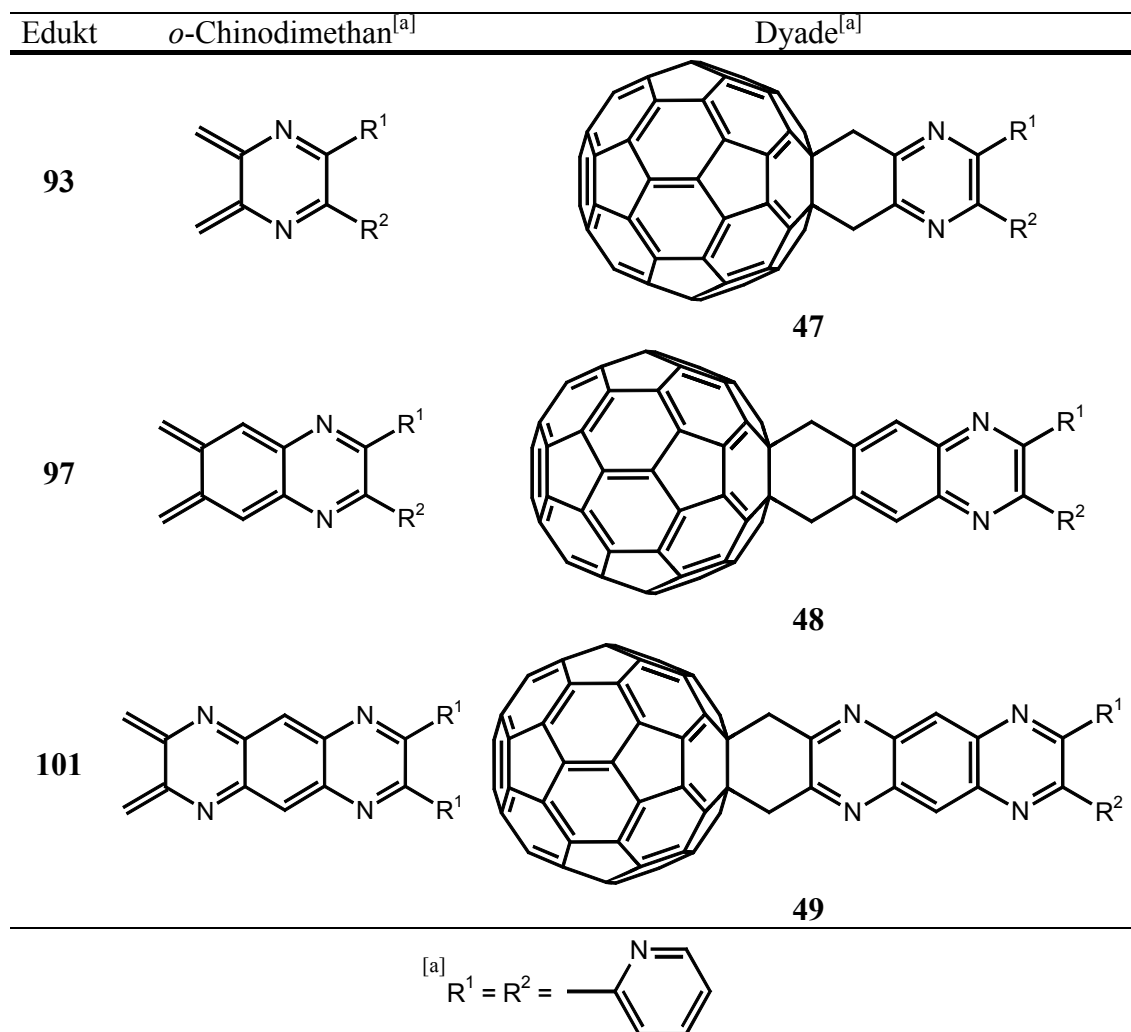
Die UV-Spektren der mononuklearen Ru(II)-Komplexe zeigen neben den Absorptionsbanden für die Intraligand-Übergänge im UV-Bereich eine breite Absorptionsbande im sichtbaren Bereich des Spektrums, die den MLCT-Übergängen der Komplexe zugeordnet werden können. Im Fall der Rhenium- und Kupfer-Komplexe werden die weniger intensiven MLCT-Banden durch die Banden für die innerhalb der Liganden stattfindenden  $n\text{-}\pi^*$ -Übergänge überlagert und nur durch ein Tailing dieser Banden weit in den sichtbaren Bereich des Spektrums erkennbar. Die UV-Spektren der Ru(II)-DPQ-Komplexe spiegeln die Ergebnisse der CV-Messungen wider. Bis auf das Komplexbgemisch des DNDPQ-Liganden zeigen alle die für mononukleare Komplexe typische MLCT-Bande im Bereich zwischen 400 nm und 550 nm. Im Fall der DNDPQ-Komplexe erkennt man eine weitere MLCT-Bande bei ca. 650 nm. Die Verschiebung der MLCT-Bande resultiert aus der Koordination eines zweiten  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2]^{2+}$ -Fragmentes und ist charakteristisch für dinukleare Ruthenium-Polypyridyl-Komplexe.

## 5. Zusammenfassung

Vor der eigentlichen Synthese der fullerenbasierten Donor-Brücke-Akzeptor-Systeme sind die Fullerenliganden **44-49** als Modellsbstanz durch [4+2]-Cycloaddition der aus den bis(brommethyl)funktionalisierten *N*-Heteroaromaten (s. Tabellen 38 und 39) intermediär erzeugten *o*-Chinodimethanen mit dem C<sub>60</sub> synthetisiert worden. Dabei ist die Reaktion sowohl durch konventionelle Wärmeübertragung als auch als mikrowellenunterstützte Synthese durchgeführt worden.

Edukt	<i>o</i> -Chinodimethan <sup>[a]</sup>	Dyade <sup>[a]</sup>
63		
67		
78		
		<sup>[a]</sup> R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> =

**Tabelle 38:** Synthese von Fullerenliganden **44-46** durch Diels-Alder-Cycloaddition des C<sub>60</sub> und intermediär erzeugter *o*-Chinodimethane.



**Tabelle 39:** Synthese von Fullerenliganden **47-49** durch Diels-Alder-Cycloaddition des  $C_{60}$  und intermediär erzeugter *o*-Chinodimethane.

Mikrowellenunterstützte Synthesen führen in der Regel bei kürzeren Reaktionszeiten zu höheren Ausbeuten und besseren Selektivitäten. Die Durchführung der [4+2]-Cycloadditionen als mikrowellenunterstützte Synthesen führt zu einer deutlichen Reduzierung in den Reaktionszeiten. Die Reaktionen sind in einer haushaltsüblichen Mikrowelle durchgeführt worden. Auf Grund der Inhomogenität des Mikrowellenfeldes und der daraus resultierenden auftretenden lokalen Überhitzungen des Reaktionsmediums sind die Ergebnisse nicht reproduzierbar. So werden bei gleicher Leistung und gleicher Bestrahlungsdauer unterschiedliche Ausbeuten und Produktverteilungen beobachtet. Dabei reicht die Spannbreite der möglichen Ergebnisse zwischen keiner Produktbildung und Bildung eines erhöhten Anteils an Mehrfachaddukten.

## 5. Zusammenfassung

Durch Kondensation der diaminofunktionalisierten Derivate des Phendiamins, des DADPPZ und des DADPQ mit dem Fullerocyclohexan-1,2-dion **3a** sind nur die Fullerenadyaden **44**, **46** und **49** zugänglich. Auch die nach diesem Verfahren hergestellten Dyaden sind mit Nebenprodukten verunreinigt, die nicht von den gewünschten Produkten getrennt werden können. Den zentralen Schritt in dieser Synthesesequenz stellt die Synthese des Fullerocyclohexan-1,2-dions **3a** dar. Neben der Instabilität dieses Diketons ist die Bildung von Nebenprodukten durch Addition von Brom an die enolische Doppelbindung des Diketons problematisch. Daher ist versucht worden, das tetramethylsubstituierte Diketon **3b** zu synthetisieren. Allerdings konnte bereits die Synthese des tetramethylsubstituierten Diels-Alder-Adduktes des C<sub>60</sub> und des 3,3',4,4'-Tetramethyl-1,2-bis(trimethylsiloxy)-1-cyclobutens **151** nicht realisiert werden, so dass die Synthese des entsprechenden Diketons **3b** nicht möglich ist. Quantenmechanische Berechnungen der am Übergangszustand beteiligten Grenzorbitale zeigen, dass die Cycloaddition prinzipiell ablaufen sollte. Sterische Gründe sind daher vermutlich die Ursache dafür, dass die Synthese der Diels-Alder-Adduktes nicht gelingt.

Des Weiteren sind die Monoamine ADPPZ und ADPQ mit dem Fullerocyclohexan-1,2-dion **3a** umgesetzt worden. Die Ergebnisse der Umsetzungen zeigen, dass nur eine Ketofunktion mit dem entsprechenden Amin reagiert hat. Die Reaktion mit einfachen Anilinderivaten zeigt, dass prinzipiell beide Ketofunktionen zu den entsprechenden Diiminen reagieren können. Anhand der Massenspektren der Reaktionen mit den sterisch anspruchsvolleren Aminen 2-Naphthylamin und 8-Aminochinolin konnte gezeigt werden, dass wiederum nur die Monokondensationsprodukte gebildet worden sind. Es liegt daher nahe, dass die Bildung der Biskondensationsprodukte aus sterischen Gründen nicht beobachtet werden kann.

Die Synthese der mononuklearen und dinuklearen Komplexe mit pyrazinofunktionalisierten Fullerenliganden erfolgt analog zu der Synthese der freien Liganden. Untersucht wurden die Umsetzungen der diaminofunktionalisierten sowie der bis(brommethyl)funktionalisierten Übergangsmetallkomplexe. Die Bildung der fullerenbasierten Donor-Brücke-Akzeptor Systeme mit den Metallfragmenten [Ru(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, [Re(CO)<sub>3</sub>Cl] bzw. [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> als Donoren kann durch die MALDI-TOF-Spektren der aufgereinigten Reaktionsansätze belegt werden. Eine Ausnahme bilden wiederum die Rhenium-Komplexe, die mittels Massenspektroskopie nicht nachgewiesen werden können. Hinweise auf die Bildung dieser Komplexe liefern nur neue Signale in den HPLC-Chromatogrammen. Neben Signalen, die den Komplexen zugeordnet werden können, sind insbesondere bei der Umsetzung der



bis(brommethyl)funktionalisierten Komplexe mit dem C<sub>60</sub> auch die Signale der freien Dyaden zu beobachten. Da in den HPLC-Chromatogrammen der Reaktionsansätze ebenfalls die Signale für die nicht komplexierten Fullerendyaden auftreten, handelt es sich um Nebenprodukte bei der Bildung der Übergangsmetall-komplexierten Fullerendyaden und nicht um Produkte, die aus der Zersetzung der Metallkomplexe bei der Aufnahme der Massenspektren resultieren. Letzteres kann jedoch auch nicht ausgeschlossen werden. Die Bildung der freien Dyaden wird insbesondere unter den drastischen Reaktionsbedingungen der Umsetzung der bis(brommethyl)funktionalisierten Komplexe mit C<sub>60</sub> unter konventioneller Wärmezufuhr, aber auch bei den mikrowellenunterstützten Synthesen beobachtet. Ursache hierfür sind sowohl die Zersetzung der bereits gebildeten Donor-Brücke-Akzeptor-Systeme als auch die Zersetzung der eingesetzten Übergangsmetallkomplexe.

Es zeigt sich, dass auch bei der Synthese der metallkomplexierten Fullerendyaden dieselbe Problematik auftritt wie bei der Darstellung der freien Dyaden. Die HPLC-Chromatogramme der aufgereinigten Produkte zeigen wiederum Nebenprodukte an, die nicht von den metallgebundenen Fullerendyaden. Das Auftreten solcher Nebenprodukte in allen durchgeführten Synthesen von Fullerenderivaten verstärkt die Annahme, dass diese auf die Bildung von Additionsprodukten von Singulett-Sauerstoff an die pyrazinofunktionalisierten Fullerenliganden zurückzuführen sind.

## 6 Literaturverzeichnis

---

- [1] Deisenhofer, J.; Michel, H., *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 872-892.
- [2] Huber, R., *Angew. Chem.* **1989**, *28*, 849-871.
- [3] Bixon, M.; Fajer, J.; Feher, G.; Free, J.-H.; Gamliel, D.; Hoff, A. J.; Levanon, H.; Mobius, K.; Nechushtai, R.; Norris, J. R.; Scherz, A.; Sessler, J. L.; Strehlik, D., *Isr. J. Chem.* **1992**, *32*, 363-518.
- [4] Rettig, W., *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969-986.
- [5] Meyer, T. J., *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 163-170.
- [6] Kurreck, H.; Huber, M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 849-866.
- [7] a) Imahori, H.; Hagiwara, K.; Akiyama, T.; Akoi, M.; Taniguchi, S.; Okada, T.; Shirakawa, M.; Sakata, Y., *Chem. Phys. Lett* **1996**, *263*, 545-550; b) Guldi, D. M.; Asmus, K.-D., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5744-5745.
- [8] a) Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966-978; b) Marcus, R. A., *ibido*, 979-989; c) Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 679-701; d) Marcus, R. A., *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161-1172.
- [9] Imahori, H.; Sakata, Y., *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 537-546.
- [10] Fukuzumi, S.; Guldi, D. M. in *Electron Transfer in Chemistry*, Balzani, V. (Ed.), Wiley-VCH Weinheim, Vol. II, **2001**, 270-326.
- [11] a) Iyoda, M.; Sultana, F.; Sasaki, S.; Yoshida, M., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 1929-1930; b) Bidell, W.; Douthwaite, R. E.; Green, M. L. H.; Stephens, A. H. H.; Turner, J. F. C., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 1641-1642; c) Iyoda, M.; Sasaki, S.; Sultana, F.; Yoshida, M.; Kuwatani, Y.; Nagase, S., *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7987-7990; d) M. Iyoda, M.; Sultana, F.; Kato, A.; Yoshida, M.; Kuwatani, Y.; Komatsu, M.; Nagase, S., *Chem. Lett.* **1997**, 63-64; e) Ohno, T.; Martin, N.; Knight, B.; Wudl, F.; Suzuki, T.; Yu, H., *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1306-1309; f) Illescas, B.; Martin, N.; Seoane, C., *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2015-2018; g) Illescas, B.; Martin, N.; Seoane, C.; Orti, E.; Viruela, P. M.; Viruela, R.; de la Hoz, A., *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7585-7591.
- [12] Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Zelewsky, A., *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.
- [13] Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S., *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759-833.

- [14] a) Armspach, D.; Constable, E. C.; Diederich, F.; Housecroft, C. E.; Nierengarten, J.-F., *Chem. Commun.* **1996**, 2009-2010; b) Armspach, D.; Constable, E. C.; Diederich, F.; Housecroft, C. E.; Nierengarten, J.-F., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 723-733.
- [15] a) Maggini, M.; Dono, A.; Scorrano, G.; Prato, M., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 845-846; b) Maggini, M.; Guldi, D. M.; Mondini, S.; Scorrano, G.; Paolucci, F.; Ceroni, P.; Roffia, S., *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 1992-2000; c) Polese, A.; Mondini, S.; Bianco, A.; Toniolo, C.; Scorrano, G.; Guldi, D. M.; Maggini, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3446-3452.
- [16] Fernandez-Paniagua, U. M.; Illescas, B.; Martin, N.; Seoane, C.; de la Cruz, P.; de la Hoz, A.; Langa, F., *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3705-3710.
- [17] Torres-Garcia, G.; Luftmann, H.; Wolff, C.; Mattay, J., *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2752-2756.
- [18] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- [19] Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R., *Nature*, **1990**, *347*, 354-358.
- [20] Xie, Q.; Perez-Cordero, E.; Echegoyen, L., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978-3979.
- [21] Guldi, D. M., *Chem. Commun.* **2000**, 321-327.
- [22] Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Keizer, P. N.; Morton, J. M.; Preston, K. F., *Science* **1991**, *254*, 1183-1185.
- [23] Shinohara, H., *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 843-892.
- [24] Hebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Haddon, R. C.; Murphy, D. W.; Glarum, S. H.; Palstra, T. T. M.; Ramirez, A. P.; Kortan, A. R., *Nature* **1991**, *350*, 600-602.
- [25] a) Friedman, S. H.; DeCamp, D. L.; Sijbesma, R. P.; Srdanov, G.; Wudl, F.; Kenyon, G. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6506-6509; b) Sijbesma, R. P.; Srdanov, G.; Wudl, F.; Castroro, J. A.; Wilkins, C.; Friedman, S. H.; DeCamp, D. L.; Kenyon, G. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6510-6512
- [26] Dugan, L. L.; Turetsky, D. M.; Du, C.; Lobner, D.; Wheeler, M.; Almlı, C. R.; Shen, C. K.-F.; Luh, T.-Y.; Choi, D. W.; Lin, T. S., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 9434-9439.
- [27] a) Taylor, R.; Walton, D. R. M., *Nature* **1993**, *363*, 685-693; b) Hirsch, A., *The Chemistry of the Fullerenes*, Georg Thieme, Stuttgart, **1994**; c) Diederich, F.; Isaacs, L.; Philp, D., *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 243-255; d) Hirsch, A., *Synthesis* **1995**, 895-

- 912; e) Hirsch, A., (Ed.) Fullerenes and Related Structures *Top. Curr. Chem.* **1999**, 199; f) Birkett, P. R., *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **1999**, 95, 431-451; g) Taylor, R., *Synlett* **2000**, 776-793; h) Reed, C. A.; Bolskar, R. D., *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1075-1120.
- [28] David, W. I. F.; Ibberson, R. M.; Matthewman, J. C.; Prassides, K.; Dennis, T. J. S.; Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M., *Nature* **1991**, 353, 147-149.
- [29] Ajie, H.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Beck, R. D.; Diederich, F.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R.; Krätschmer, W.; Rubin, Y.; Schriver, K. E.; Sensharma, D.; Whetten, R. L., *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8630-8633.
- [30] Bürgi, H. B.; Venugopalan, P.; Schwarzenbach, D.; Diederich, F.; Thilgen, C., *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 2155-2159.
- [31] Johnson, R. D.; Meijer, G.; Salem, J. R.; Bethune, D. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3619-3621.
- [32] Schmalz, T. G.; Seitz, W. A.; Klein, D. J.; Hite, G. E., *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 130, 203-207.
- [33] Kroto, H. W., *Nature* **1987**, 329, 529-531.
- [34] Taylor, R., *Tetrahedron Lett.* **1991**, 31, 3731-3734.
- [35] Matsuzawa, N.; Dixon, D. A.; Fukunaga, T., *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7594-7604.
- [36] Manolopoulos, D. E.; Fowler, P. W., *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 187, 1-7.
- [37] Goodson, A. L.; Gladys, C. L.; Worst, E. E., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1995**, 35, 969-978.
- [38] Kroto, H. W.; Allaf, A. W.; Balm, S. P., *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1213-1235.
- [39] a) Taylor, R., *Pure Appl. Chem.* **1997**, 67, 1411-1434; b) Taylor, R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 813-824.
- [40] Haddon, R. C., *Science* **1993**, 261, 1545-1550
- [41] Murata, Y.; Komatsu, K.; Wan, T. S. M., *Tetrahedron Lett.* **1996**, 35, 7061-7064.
- [42] Karfunkel, H. R.; Hirsch, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1468-1470.
- [43] Hirsch, A.; Lamparth, I.; Karfunkel, H. R., *Angew. Chem.* **1994**, 106, 453-455.
- [44] Djojo, F.; Herzog, A.; Lamparth, I.; Hampel, F.; Hirsch, A., *Chem. Weur. J.* **1996**, 2, 1537-1547.
- [45] Schick, G.; Hirsch, A.; Mauser, H.; Clark, T., *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 935-943.
- [46] Kordatos, K.; Bosi, S.; Da Ros, T.; Zambon, A.; Lucchini, V.; Prato, M., *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 2802-2808.

- [47] a) Paulus, E. F.; Bingel, C., *Acta Chryst. C* **1995**, *51*, 143-146; b) Anderson, H. L.; Boudon, C.; Diederich, F.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M.; Seiler, P., *Angew. Chem.* **1994**, *33*, 1691-1694; c) Tezuka, Y.; Kawasaki, N.; Yajima, H.; Ishi, T.; Oyama, T.; Takeuchi, K.; Nakao, A.; Katayama, C., *Acta Chryst. C* **1996**, *52*, 1008-1010.
- [48] a) Jensen, A. W.; Wilson, S. R.; Schuster, D. I., *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, *4*, 767-779; b) Da Ros, T.; Prato, M., *Chem. Commun.* **1999**, 663-669.
- [49] a) Anderson, H. L.; Boudon, C.; Diederich, F.; Gisselbrecht, J. P.; Gross, M.; Seiler, P., *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1691-1694; b) Fedurco, M.; Costa, D. A.; Balch A. L.; Fawcett, W. R., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 220-223. c) Benincori, T.; Brenna, E.; Sannicolo, F.; Trimarco, L.; Zotti, G.; Sozzani, P., *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 718-720.
- [50] Hummelen, J. C.; Bellavia-Lund, C.; Wudl, F., *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 93-134.
- [51] Rubin, Y., *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 67-92.
- [52] Bingel, C., *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957-1959
- [53] Ganapathi, P. S.; Friedmann, S. H.; Kenyon, G. L.; Rubin, Y., *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2954-2955.
- [54] Schick, G.; Kampe, K.-D.; Hirsch, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2023-2024.
- [55] Woodward, R. B.; Hoffmann, R., *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, New York, **1970**.
- [56] Sauer, J.; Sustmann, R., *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773-801.
- [57] Padwa, A. (Ed.), *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Vol. 1 u. 2*, Wiley-Interscience, New York, **1984**.
- [58] Müller, F.; Mattay, J., *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 99-117.
- [59] a) Foote, C. S., *Top. Curr. Chem.* **1994**, *169*, 347-363; b) Taylor, R.; Parsons, J. P.; Avent, A. G.; Rannard, S. P.; Dennis, T. J.; Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M., *Nature*, **1991**, *351*, 277-279.
- [60] a) Vasella, A.; Uhlmann, P.; Waldraff, C.A. C.; Diederich, F.; Thilgen, C., *Angew. Chem., Int. Engl. Ed.* **1992**, *31*, 1388-1390; b) Komatsu, K.; Kagayama, A.; Murata, Y.; Sugita, N.; Kobayashi, K.; Nagase, S.; Wan, T. S. M., *Chem. Lett.* **1993**, 2163-2166; c) Tsuda, M.; Ishida, T.; Nogami, T.; Kurono, S.; Ohashi, M., *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6911-6912; d) Tokuyama, H.; Nakamura, M.; Nakamura, E., *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7429-7432; e) An, Y.-Z.; Rubin, Y.; Schaller, C.; McElvany, S. W., *J.*

- Org. Chem.* **1994**, *59*, 2927-2929; f) Anderson, H. L.; Faust, R.; Rubin, Y.; Diederich, F., *Angew. Chem., Int. Engl. Ed.* **1994**, *33*, 1366-1368.
- [61] Suzuki, T.; Li, Q.; Khemani, K. C.; Wudl, F.; Almarsson, Ö., *Science* **1991**, *254*, 1186-1188.
- [62] Akasaka, T.; Liu, M. T. H.; Niino, Y.; Maeda, Y.; Wakahara, T.; Okamura, M.; Kobayashi, K.; Nagase, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7134-7135.
- [63] a) Akasaka, T.; Ando, W.; Kobayashi, K.; Nagase, S., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1605-1606; b) Akasaka, T.; Mitsuhide, E.; Ando, W.; Kobayashi, K.; Nagase, S., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2627-2628.
- [64] a) Averdung, J.; Mattay, J.; Jacobi, D.; Abraham, W., *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2543-2552; b) Averdung, J.; Luftmann, H.; Mattay, J.; Claus, K.-U.; Abraham, W., *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2957-2958; c) Banks, M. R.; Gosney, I.; Hodgson, P. K. G.; Langridge-Smith, P. R. R.; Millar, J. R. A.; Taylor, A. T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 885-886.
- [65] a) Zhang, X.; Foote, C. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4271-4275; b) Zhang, X.; Fan, A.; Foote, C. S., *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5456-5460.
- [66] a) Vassiliogiannakis, G.; Orfanopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7394-7395; b) Vassiliogiannakis, G.; Orfanopoulos, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4323-4326.
- [67] Vassiliogiannakis, G.; Chroankis, N.; Orfanopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9911-9920.
- [68] Jensen, A. W.; Khong, A.; Saunders, M.; Wilson, S. R.; Schuster, D. I., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7303-7307.
- [69] a) Wilson, S. R.; Kaprinidis, N.; Wu, Y.; Schuster, D. I., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8495-8496; b.) Wilson, S. R.; Wu, Y.; Kaprinidis, N.; Schuster, D. I., *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6548-6549; c) Schuster, D. I.; Cao, J.; Kaprinidis, N.; Wu, Y.; Jensen, A.; Lu, Q.; Wang, H.; Wilson, S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5639-5647; d) Vassiliogiannakis, G.; Orfanoploulos, M., *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3392-3393.
- [70] Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798-9799.
- [71] Prato, M.; Maggini, M., *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 519-526.
- [72] Averdung, J.; Mattay, J., *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5407-5420.
- [73] Zhang, X.; Willems, M.; Foote, C. S., *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8187-8188.
- [74] Iyoda, M.; Sultana, F.; Komatsu, M., *Chem. Lett.* **1995**, 1134-1135.
- [75] Lawson, G.; Kitaygorogskiy, A.; Sun, Y.-P., *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5913-5920.

- [76] Bernstein, R.; Foote, C. S., *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7244-7247.
- [77] a) Guo, L.-W.; Gao, X.; Zhang, D.-W.; Wu, S.-H.; Wu, H.-M.; Li, Y.-J., *Chem. Lett.* **1999**, 411-412; b) Guo, L.-W.; Gao, X.; Zhang, D.-W.; Wu, S.-H.; Wu, H.-M.; Li, Y.-J., *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3804-3810.
- [78] a) Zhou, D.; Tan, H.; Luo, C.; Gan, L.; Huang, C.; Pan, J.; Lu, M.; Wu, Y., *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9169-9172; b) Gan, L.; Zhou, D.; Luo, c.; Tan, H.; Huang, C.; Lu, M.; Pan, J.; Wu, Y., *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1954-1961.
- [79] a) Banks, M. R.; Cadogan, J. I. G.; Gosney, I.; Hodgson, P. K. G.; Langridge-Smith, P. R. R.; Millar, J. R. A.; Taylor, A. T.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 877-878; b) Schick, G.; Grösser, T.; Hirsch, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2289-2290; c) Grösser, T.; Prato, M.; Lucchini, V.; Hirsch, A.; Wudl, F., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1462-1464; d) Schick, G.; Hirsch, A., *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4283-4296; e) Haldiman, R. F.; Klärner, F.-G.; Diederich, F., *Chem. Commun.* **1997**, 237-238; f) Shen, C. F.-F.; Yu, H.-H.; Juo, C. G.; Chien, K. M.; Her, G.-R.; Luh, T.-Y., *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 744-747.
- [80] a) Wudl, F., *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157-161; b) Diederich, F.; Isaacs, L.; Philp, D., *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 243-255; c) Jannssen, R. A. J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 544-545. d) Issacs, L.; Wehrsigg, A.; Diederich, F., *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1231-1250.
- [81] Wudl, F.; Hirsch, K. C.; Khemani, T.; Suzuki, T.; Allemand, P.-M.; Koch, H.; Eckert, H.; Srdanov, G.; Webb, H. M., *ACS Symp. Ser.* **1992**, *481*, 161.
- [82] a) Tsuda, M.; Ishida, T.; Nogami, T.; Kurono, S.; Ohashi, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1296-1297; b) Schlueter, J. A.; Seaman, J. M.; Taha, S.; Cohen, H.; Lykke, K. R.; Wang, H. H.; Williams, J. M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 972-973; c) Komatsu, K.; Murata, Y.; Sugita, N.; Takeuchi, K.; Wan, T. S. M., *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8473-8476; d) Lamparth, I.; Maichle-Mössmer, C.; Hirsch, A., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1755-1757; e) Kräutler, B.; Müller, T.; Maynollo, J.; Gruber, K.; Kratky, C.; Ochsenbein, P.; Schwarzenbach, D.; Bürgi, H.-B., *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1294-1296; f) Rotello, V. M.; Howard, J. B.; Yadev, T.; Conn, M. M.; Viani, E.; Giovane, L. M.; Lafleur, A. L., *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1561-1562.
- [83] a) An, Y.Z.; Anderson, J. L.; Rubin, Y., *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4799-4801; b) An, Y.-Z.; Ellis, G. A.; Viado, A. L.; Rubin, Y., *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6353-6361; c)

- Wilson, S. R.; Lu, Q., *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8043-8046; d) Ohno, M.; Azuma, T.; Kojima, S.; Shirakawa, Y.; Eguchi, S., *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4983-4994; e) Mikami, K.; Matsumoto, S.; Okubo, Y.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2236-2243.
- [84] a) Arce, M.-J.; Viado, A. L.; An, Y.-Z.; Khan, S. L.; Rubin, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3775-3776; b) Arce, M.-J.; Viado, A. L.; Khan, S. L.; Rubin, Y., *Organometallics* **1996**, *15*, 4340-4342; c) Wilson, S. R.; Lu, Q. Y.; Cao, J. R.; Wu, Y.-H.; Welch, C. J.; Schuster, D. I., *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5131-5142; d) Ohno, M.; Koide, N.; Sato, H.; Eguchi, S., *Tetrahedron* **1997**, *53*, 9075-9086.
- [85] Übersichtsartikel über die Diels-Alder-Reaktion im allgemeinen: a) Horn, B. A.; Herek, J. L.; Zewail, A. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8755-8756. b) Sustmann, R.; Tappanchai, S.; Bandmann, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12555-12561.
- [86] Torres-Garcia, G.; Mattay, J., *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5421-5426.
- [87] a) Tago, T. Minowa, T.; Okada, Y.; Nishimura, J., *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8461; b) Gügel, A.; Kraus, A.; Spickermann, J.; Belik, P.; Müllen, K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 559-561; c) Zhang, X.; Foote, C. S., *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 5235-5238; d) Nakamura, Y.; Minowa, T.; Tobita, S.; Shizuka, H.; Nishimura, J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 2351-2357.
- [88] Segura, J. L.; Martin, N., *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3199-3246.
- [89] Arnold, B. J.; Mellows, S. M.; Sammes, P. G.; Wallace, T. W., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 401-409.
- [90] Tomioka, H.; Ichihashi, M.; Yamamoto, K., *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5371-5374.
- [91] O-kawa, K.; Nakamura, Y.; Nishimura, J., *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3103-3106.
- [92] Übersichtsartikel zur Synthese von heterocyclus-funktionalisierten Fullerenen: Eguchi, S.; Ohno, M.; Kojima, S.; Koide, N.; Yashiro, A.; Shirakawa, Y.; Ishida, H., *Fullerene Sci. Technol.* **1996**, *4*, 303-327.
- [93] a) Fernandez-Paniagua, U. M.; Illescas, B. M.; Martin, N.; Seoane, C., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 1077-1079; b) Ohno, M.; Koide, N.; Eguchi, S., *Heterocycl. Commun.* **1995**, 125-128; c) Ohno, M.; Koide, N.; Sato, H.; Eguchi, S., *Tetrahedron* **1997**, *53*, 9075-9086; d) Liu, C.-H.; Wu, A.-T.; Huang, M.-H.; Wu, C.-W.; Chung, W.-S., *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3395-3403; e) Tomé, A. C.; Enes, R. F.; Cavaleiro, J. A. S.; Elguero, J., *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2557-2560; f) Gonzalez, B.; Herrera,



- A.; Illescas, B.; Martin, N.; Martinez, R.; Moreno, F.; Sanchez, L.; Sanchez, A., *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6807-6813.
- [94] Balch, A. L.; Olmstead, M. M., *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2123-2165.
- [95] Meijer, M. D.; Gerard, P. M.; van Koten, G., *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 141-163.
- [96] a) Imahori, H.; Sakata, Y., *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 537-546; b) Martin, N., Sanchez, L.; Illescas, B.; Perez, I., *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2528-2547; c) Guldi, D. M., *Chem. Commun.* **2000**, 321-327; d) Guldi, D. M.; Maggini, M.; Martin, N.; Prato, M., *Carbon* **2000**, *38*, 1615-1623.
- [97] Liddell, P.A.; Sumida, J. P.; MacPherson, A. N.; Noss, L.; Seely, G. R.; Clark, K. N.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D., *Photochem. Photobiol.* **1994**, *60*, 537-541.
- [98] Balzani, V.; Juris, A., *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 97-115.
- [99] Armaroli, N., *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 113-124.
- [100] Yam, V. W. W., *Chem. Commun.* **2001**, 789-796.
- [101] De Cola, L.; Belser, P., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 301-346.
- [102] Sariciftci, N.; Wudl, F.; Heeger, A. F.; Maggini, M.; Scorrano, G.; Paolucci, F.; Prato, M.; Bourassa, J.; Ford, P. C., *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 510-514.
- [103] Guldi, D. M.; Maggini, M.; Menna, E.; Scorrano, G.; Ceroni, P.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Roffia, S., *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1597-1605.
- [104] Luo, C.; Guldi, D. M.; Maggini, M.; Menna, E.; Mondini, S.; Kotov, N. A.; Prato, M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3905-3909.
- [105] a) Armspach, D.; Constable, E. C.; Diederich, F.; Housecroft, C.; Nierengarten, J.-F., *Chem. Commun.* **1996**, 2009-2010; b) Armspach, D.; Constable, E. C.; Diederich, F.; Housecroft, C.; Nierengarten, J.-F., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 723-733.
- [106] Armaroli, N.; Accorsi, G.; Felder, D.; Nierengarten, J.-F., *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2314-2323.
- [107] Diederich, F.; Dietrich-Buchecker, C.; Nierengarten, J.-F.; Sauvage, J.-P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 781-782.
- [108] Armaroli, N.; Diederich, F.; Dietrich-Buchecker, C.; Flamigni, L.; Marconi, G.; Nicoud, J.-N.; Nierengarten, J.-F.; Vicinelli, V., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 406-416.
- [109] a) Bolger, J.; Gourdon, A.; Ishow, E.; Launay, J.-P., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2937-2944; b) Camren, H.; Chang, M.-Y.; Zeng, L.; McGuire, M. E., *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 1247-1252. c) Dodige, S.; McDonnell, F. M., *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8159-8160.

## 6. Literaturverzeichnis

- 
- [110] Yamada, M.; Tanaka, Y.; Yoshimoto, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1006-1011.
- [111] Calderazzo, F.; Marchetti, F.; Pampaloni, G.; Passarelli, V., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4389-4396.
- [112] Hiort, C.; Lincoln, P.; Norden, B., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3448-3454.
- [113] Das Diketon erhielten Smith et al. erstmals als Nebenprodukt bei der Synthese des 5-Nitro-1,10-phenanthrolins, vgl. Smith, G. F.; Cagle, J. F., Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 781-783.
- [114] Inglett, G. E.; Smith, G. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 842-844.
- [115] Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, E. Müller (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1968, Vol. 10/4, S. 247ff.
- [116] Schmidt, J.; Söll, J., *Chem. Ber.*, **1907**, *40*, 2454-2460.
- [117] Van der Tol, E. B.; van Ramesdonk, H. J.; Verhoeven, J. M.; Steemers, F. J.; Kerver, E. G.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2315-2323.
- [118] a) Garas, A. M. S.; Vagg, R. S., *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 151-158; b) Aldrich-Wright, J. R.; Greguric, I.; Vagg, R. S.; Vickery, K.; Williams, P. A., *J. Chromatogr. A* **1995**, *718*, 436-443.
- [119] Cooley, W. E.; Liu, C. F.; Bailar, J. C., Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *59*, 4189-4195.
- [120] Ruggli, P.; Herzog, M.; Wegmann, J.; Dahn, H., *Helv. Chim. Acta* **1946**, *29*, 95-101.
- [121] Baudy, R. B.; Greenblatt, L. P.; Jirkowsky, I. L.; Conklin, M.; Russo, R. J.; Bramlett, D. R.; Emrey, T. A.; Simmonds, J. T.; Kowal, D. M.; Stein, R. P.; Tasse, R. P. *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 331-342.
- [122] Roland, M. M.; Anderson, R. C., *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, *14*, 541-543.
- [123] Dickeson, J.; Summers, L. A. *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 1023-1027.
- [124] Fees, J.; Kaim, W.; Moscherosch, M.; Matheis, W.; Klima, J.; Krejcik, M.; Zalis, S., *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 166-174.
- [125] Arancibia, A.; Concepcion, J.; Daire, N.; Leiva, G.; Leiva, A. M.; Loeb, B.; Del Rio, R.; Diaz, R.; Francois, A.; Saldivia, M., *J. Coord. Chem.* **2001**, *54*, 323-336.
- [126] Wärnmark, K.; Thomas, J. A.; Heyke, O.; Lehn, J.-M., *Chem. Commun.* **1996**, 701-702.
- [127] Persönliche Mitteilung von Jean-Marie Lehn, unveröffentlichte Ergebnisse, Post-Doc-Report von Kenneth Wärnmark
- [128] Persönliche Mitteilung von Gregorio Torres-Gracia, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [129] Pellegrin, Y.; Berg, K. E.; Blondin, G.; Anxolabehere-Mallart, E.; Leibl, W.; Aukauloo, A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1900-1910.
- [130] Cheeseman, G. W. H., *J. Chem. Soc.* **1962**, 1170-1176.
- [131] Arnold, F. E., *J. Polymer Sci. Part A* **1970**, 8, 2079-2089.
- [132] Fletcher, N. C.; Robinson, T. C.; Behrendt, A.; Jeffery, J. C.; Reeves, Z. R.; Ward, M. D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2999-3006.
- [133] a) Masui, H.; Lever, A. B. P., Auburn, P., *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2402-2410; b) Masui, H.; Lever, A. B. P.; Dodsworth, E. S., *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 258-267.
- [134] Heilporn, S.; Kaisin, M.; Flammang, R., *Eur. Mass. Spectrom.* **1999**, 5, 59-67
- [135] Gil, V. M. S.; Murrell, J. N., *Transac. Farad. Soc.* **1964**, 60, 248-255.
- [136] Choi, C.-S.; Mutai, T.; Arita, S.; Araki, K., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 243-247.
- [137] Bonhote, P.; Wrighton, M., *Synlett* **1997**, 897-898.
- [138] Belcher, R.; Khuhawar, M. Y.; Stephen, W. I., *J. Chem. Soc. Pak.* **1989**, 11, 185-193.
- [139] Inoue, H.; Sakurai, T.; Hoshi, T.; Okubo, J., *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, 72, 142-147.
- [140] Rhee, Y. W.; Guin, J. A.; Curtis, C. W. *Fuel Processing Technology*, **1988**, 19, 1-5.
- [141] Goodwin, H. A.; Lions, F., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 6415-6422.
- [142] Colton, D. F.; Geary, W. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, 36, 1499-1504.
- [143] Kanbara, T.; Takakusagi, H.; Kagaya, S.; Hasegawa, K., *Chem. Lett.* **1999**, 969-970.
- [144] Waterland, M. R.; Simpson, T. J.; Gordon, K. C.; Burrell, A. K., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 185-192.
- [145] a) Dupureur, C. M.; Barton, J. K., *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 33-43; b) Schoch, T. K.; Hubbarb, J. L.; Zoch, C. R.; Yi, G. B.; Soerlie, M., *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4383-4390; c) Holmlin, R. E.; Barton, J. K. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 7-8; d) Jenkins, Y.; Friedman, A. E.; Turro, N. J.; Barton, J. K., *Biochemistry*, **1992**, 31, 10809-10816. e) Yam, V. W.-W.; Lo, K. K.-W.; Cheung, K.-K.; Kong, R. Y.-C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2067-2072.
- [146] Chambron, J. C.; Sauvage, J. P., *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 182, 603-607.
- [147] a) Friedman, A. E.; Chambron, J. C.; Sauvage, J. P.; Turro, N. J.; Barton, J. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4960-4962; b) Hartshorn, R. M.; Barton, J. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5919-5925.

- 
- [148] Amouyal, E.; Homsy, A.; Chambron, J.-C.; Sauvage, J.-P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1841-1845.
- [149] Kaim, W., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3833-3837.
- [150] Kaim, W., *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 201-221.
- [151] Kaim, W., *Res. Chem. Intermed.* **1987**, *8*, 247-286.
- [152] Yam, V. W. W.; Lo, K. K.-W.; Cheung, K.-K.; Kong, R. Y.-C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2067-2072.
- [153] Fees, J.; Kaim, W.; Moscherosch, M.; Matheis, W.; Klima, J.; Krejcik, M.; Zalis, S., *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 166-174.
- [154] Chambron, J.C.; Sauvage, J.-P., *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *182*, 603-607.
- [155] Graetzel, M., *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 167-174.
- [156] Chambron, J.-C.; Sauvage, J.-P.; Amouyal, E.; Koffi, P., *Nouv. J. Chim.* **1985**, *9*, 527-529.
- [157] Goss, C. A.; Abruna, H. D., *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4263-4267.
- [158] Stoeffler, H. D.; Thornton, N. B.; Temkin, S. L.; Schanze, J. Am. Chem. Soc. 1995, *117*, 7119-7128.
- [159] Belser, P.; Bernhard, S.; Blum, C.; Beyerler, U.; De Cola, L.; Balzani, V., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *192*, 155-169.
- [160] a) Choi, C.-S.; Mishra, L.; Mutai, T.; Araki, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 2051-2058; b) Akasaka, T.; Inoue, H.; Kuwabara, M.; Mutai, T.; Otsuki, J.; Araki, K., *Dalton Trans.* **2003**, 815-821.
- [161] Lincoln, P.; Broo, A.; Norden, B., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2644-2653.
- [162] Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J., *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3334-3341.
- [163] Schoonover, J. R.; Strouse, G. F.; Dyer, R. B.; Bates, W. D.; Chen, P.; Meyer, T.J., *Inorg. Chem.* 1996, *35*, 273-274.
- [164] MacQueen, D. B.; Schanze, K. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7470-7479.
- [165] Waterland, M. R.; Gordon, K. C.; McGarvey, J. J.; Jayaweera, P. M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 609-616.
- [166] Balk, R. W.; Stufkens, D. J.; Oskam, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1124-1133.
- [167] Ruthkowsky, M., Kelly, C. A.; Castellano, F. N.; Meyer, G. J., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 309-322.

- [168] Barron, P. F.; Dyason, J. C.; Engelhardt, L. M.; Healy, P. C.; White, A. H., *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 261-271.
- [169] Diez, J.; Falagan, S.; Gamasa, P.; Gimeno, J., *Polyhedron* **1988**, *7*, 37-42.
- [170] a) Waterland, M. R.; Gordon, K. C.; McGarvey, J. J.; Jayaweere, P. M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 609-616; b) Waterland, M. R.; Gordon, K. C., *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31*, 243-253.
- [171] a) Keene, F. R., *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 185-193; b) Rutherford, T. J.; Pellegrini, P. A.; Aldrich-Wright, J.; Junk, P. C.; Keene, F. R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1677-1688.
- [172] Yeomans, B. D.; Kelso, L. S.; Tregloan, P. A.; Keene, F. R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 239-246.
- [173] Molnar, S. M.; Neville, K. R.; Jensen, G. E.; Brewer, K. J., *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *206*, 69-76.
- [174] persönliche Mitteilung Nicholas Fletcher: auf Grund der starken Wechselwirkung der DPQ-Substituenten mit dem Austauschharz können die Komplexe nicht von der Säule eluiert werden, so dass eine Trennung mit Hilfe dieses Verfahrens nicht in Betracht gezogen werden kann.
- [175] a) Hua, X.; von Zelewsky, A., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3796-3798; b) Hua, X.; von Zelewsky, A., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5791-5797.
- [176] Rutherford, T. F.; Pellegrini, P. A.; Aldrich-Wright, J.; Junk, P. C.; Keene, F. R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1677-1688.
- [177] Baiano, J. A.; Carlson, D. L.; Wolosh, G. M.; DeJesus, D. E.; Knowles, C. F.; Szabo, E. G.; Murphy, W. R., Jr., *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2327-2332.
- [178] Van Wallendael, S.; Shaver, R. J.; Rillema, D. P.; Yoblinski, B. J.; Stathis, M.; Guarr, T. F., *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1761-1767.
- [179] Wrighton, M.; Morse, D. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 998-1003.
- [180] Van Wallendael, S.; Shaver, R. J.; Rillema, D. P.; Yoblinski, B. J.; Stathis, M.; Guarr, T. F., *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1761-1767.
- [181] Yam, V. W.-W.; Lo, K. K.-W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 499-500.
- [182] Waterland, M. R.; Flood, A.; Gordon, K. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 121-127.
- [183] Torres-Garcia, G.; Guldi, D. M.; Mattay, J., *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9679-9685.
- [184] persönliche Mitteilung Gregorio Torres-Garcia, unveröffentlichte Ergebnisse

## 6. Literaturverzeichnis

- [185] a) Arias, F.; Boulas, P.; Zuo, Y.; Dominguez, O.; Gomez-Kaifer, M.; Echegoyen, L., in *Fullerenes: Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Kadish, K. M.; Ruoff, R. S. (Eds.), The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, Vol. III, **1996**, 165-176; b) Shu, L.; Soomi, P.; Ribera, J.; Echegoyen, L., *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 292, 34-40.
- [186] Dominguez, O.; Echegoyen, L.; Cunha, F.; Tao, N., *Langmuir* **1998**, 14, 821-824.
- [187] Lawson, J. M.; Oliver, A. M.; Rothenfluh, D. F.; An, Y.-Z.; Ellis, G. A.; Ranasinghe, M. G.; Khan, S. I.; Franz, A. G.; Ganapathi, P. S.; Shephard, M. J.; Raddon-Row, M. N.; Rubin, Y., *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5032-5054.
- [188] Bloomfield, J. J.; Nelke, J. M., *Org. Synth.*, Vol. 57, 1-7.
- [189] de la Cruz, P.; de la Hoz, A.; Langa, F.; Illescas, B.; Martin, N., *Tetrahedron* **1997**, 53, 2599-2608.
- [190] Strating, J.; Reiffers, S.; Wynberg, H., *Synthesis*, **1971**, 211-212.
- [191] Juaristi, E.; Cruz-Sanchez, J. S., *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3334-3338.
- [192] Inaba, S.-I.; Ojima, I., *Tetrahedron Lett.* **1977**, 23, 2009-2012.
- [193] Gates, D. P.; Svejda, S. A.; Onate, E.; Killian, C. M.; Johnson, L. K.; White, P. S.; Brookhart, M., *Macromolecules* **2000**, 33, 2320-2334.
- [194] a) Speiser, B., *Chem. Unserer Zeit* **1981**, 15, 21-26 und 62-67; b) Heinze, J., *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823-840.
- [195] a) Osteryoung, J. G., *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 296-298; b) Krulic, D.; Fatouros, N.; Belamacchi, M. M., *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 385, 33-38; c) Osteryoung, J. G.; Osteryoung, R. A., *Anal. Chem.* **1985**, 57, 101A-110A; d) Ramaley, L.; Krause, Jr., M. S., *Anal. Chem.* **1969**, 41, 1362-1365.
- [196] Die angelegte Zellspannung  $E_Z$  ist im Falle schlecht leitender Elektrolyte und hoher Messströme nicht mit der Sollspannung  $E$  zwischen Arbeits- und Referenzelektrode identisch. Sie unterscheiden sich um den Betrag  $IR$ :  $E = E_Z - IR$ .
- [197] Als Leitsalze werden in der Regel Alkalimetallsalze (z.B. LiCl) für protische Lösungsmittel oder Tetra-n-alkylammoniumsalze (z.B. TBAPF) für aprotische Lösungsmittel in Konzentrationen von  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  eingesetzt. Durch deren Verwendung wird unter anderem die Migration der redoxaktiven Spezies vermieden.
- [198] Heinze, J., *Angew. Chem.* **1983**, 105, 1327-1349. b) Wrigtman, R. M., *Anal. Chem.* **1981**, 53, 1125A-1134A. c) Ching, S.; Dudek, R.; Tabet, E. *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 602-605.

- 
- [199] a) Gagne, R. R.; Koval, C. A.; Lisensky, G. C., *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2855-2857; b) Baranski, A. S.; Faecett, W. R.; Gilbert, C. M., *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 166-170.
- [200] Oxidationsströme besitzen gemäß Konvention ein negatives Vorzeichen, Reduktionsströme ein positives. Die Beträge beider Ströme sind im reversiblen Fall ausgeglichen.
- [201] Die Standardgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  für den heterogenen Durchtritt (Elektronentransfer vom Molekül zur Elektrode und umgekehrt) ist im reversiblen Fall  $> 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ , im quasireversiblen Fall ist  $10^{-1} \text{ cm s}^{-1} > k_0 > 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$  und im irreversiblen Fall ist  $k_0 < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ .
- [202] Der gemessene Strom setzt sich aus einem Faraday'schen Anteil, welcher sich proportional zu  $t^{1/2}$  verhält, und einem kapazitiven Teil, welcher sich proportional zu  $e^{-t/RC}$  verhält, zusammen. Der Hintergrundstrom entspricht dem kapazitiven Anteil und fließt dadurch, dass sich die Arbeitselektrode beim Anlegen eines Potentials wie ein Kondensator auf- und wieder entlädt.
- [203] Richardson, D. E.; Taube, H., *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1278-1285.
- [204] Lange, A.; Tavan, P.; Schröder, D.; Baumgärtel, H., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 78-85.
- [205] Schoonover, J. R.; Strouse, G. F.; Dyer, R. B.; Bates, W. D.; Chen, P.; Meyer, T. J., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 273-274.
- [206] Worl, L. A.; Duesing, R.; Chen P.; Della Ciana, L.; Meyer, T. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 849-858.