

Ferrocenylfunktionalisierte Terpyridine und ihre Übergangsmetallkomplexe:

Synthese, Strukturen, spektroskopische und
elektrochemische Eigenschaften

Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Jens Vor der Brüggen

aus Bramsche

Bielefeld 2001

1. Berichtstatter: Prof. Dr. U. Siemeling
2. Berichtstatter: Prof. Dr. L. Weber

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1997 bis März 2000 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld und von April 2000 bis Dezember 2001 an der Universität Gesamthochschule Kassel im Fachbereich Physik angefertigt.

Zunächst möchte ich mich bei meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. U. Siemeling, herzlich für die Bereitstellung des reizvollen Themas und die sehr gute Betreuung bedanken. Besondere Unterstützung habe ich durch die zahlreichen Diskussionen erhalten. Des weiteren möchte ich mich für die vorbehaltlos gewährte ideelle und finanzielle Unterstützung und das mir entgegengebrachte Vertrauen recht herzlich bedanken.

Herrn Prof. F. Scandola, Herrn Prof. S. Steenken, Herrn Prof. P. Zanello und deren Arbeitskreisen danke ich für die Gastfreundschaft und die exzellente Zusammenarbeit. Dabei ist die Hilfe von Herrn Dr. M. Fontani, Herrn Dr. G. Gurzadyan, Herrn Dr. A. Kettner, Herrn Dr. C. J. Kleverlaan, Frau G. Opromolla und Frau M. Stapper besonders hervorzuheben.

Herrn Prof. P. Farmer und seinem Mitarbeiter C. E. Immoos danke ich für die Durchführung der Tieftemperaturfluoreszenzmessungen.

Herrn Prof. J. Salbeck und seinem Mitarbeiter Herrn Dipl.-Chem. T. Ebert danke ich für die gute Zusammenarbeit und die Diskussionsbereitschaft.

Des weiteren bin ich Frau Dipl.-Chem. K. Bausch, Herrn Dr. M. Maurer und Herrn Dipl.-Ing. K.-P. Mester für die Aufnahme der NMR-Spektren; Frau B. Neumann, Frau A. Stammer und Herrn Dr. H.-G. Stammer für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen; den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Prof. H.-F. Grützmacher und des Arbeitskreises Prof. J. Mattay für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. A. Salmon für die Durchführung cyclovoltammetrischer Messungen; Herrn Dipl.-Chem. J. Nistal und Frau U. Stuphorn für die Aufnahme von UV-Vis-Spektren und Frau S. Funke, Frau G. Fischer und Frau B. Michel für die Durchführung der CHN-Analysen zu Dank verpflichtet.

Ferner danke ich Herrn Dipl.-Chem. H. Sielemann für die präparativen Arbeiten im Rahmen seines Blockpraktikums und Herrn J. Sandrock für die Darstellung von Ausgangsverbindungen.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für das gute Arbeitsklima und die hervorragende Zusammenarbeit. Besonders hervorzuheben sind dabei die zahlreichen Diskussionen mit Frau Dipl.-Chem. K. Bausch und Frau Dipl.-Chem. I. Scheppelmann.

Herrn Dr. R. Bausch bin ich für die Diskussion physikalischer Fragestellungen sehr zu Dank verpflichtet.

Die vorliegende Arbeit wurde freundlicherweise durch Sach- und Personalmittel der Volkswagen-Stiftung unterstützt.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich während der gesamten Studienzzeit vorbehaltlos unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 1

Einleitung und Aufgabenstellung

Literatur 11

Kapitel 2 14

Ferrocenylfunktionalisierte Terpyridine als Liganden für oligonukleare Metallkomplexe - Synthese, Vorstufen und Strukturen

Einleitung 14

Ergebnisse und Diskussion 17

Liganden mit $C\equiv C-p-C_6H_4$ als Spacer 17

Liganden mit $C\equiv C$ als Spacer 24

Liganden mit $C\equiv C-p-C_6H_4-C\equiv C$ und $C\equiv C-C\equiv C$ als Spacer 29

Resümee der Syntheseergebnisse und Strukturdiskussion 35

Experimenteller Teil 39

Literatur 53

Kapitel 3 55

Komplexchemie ferrocenylfunktionalisierter Terpyridine

Einleitung 55

Ergebnisse und Diskussion 61

Neue homoleptische und heteroleptische Ru(II)-bisterpyridin Komplexe mit ferrocenylfunktionalisierten Liganden 61

Neue heteroleptische Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe – Bausteine für größere oligonukleare Ensembles	69
Komplexe mit oxidierter Fc- bzw. Fc [#] -Einheit	71
Komplexe von ferrocenylfunktionalisierten Terpyridinen mit anderen Übergangsmetallen	73
Resümee	76
Experimenteller Teil	76
Literatur	89
<hr/>	
Kapitel 4	91
Elektrochemische, photochemische und photophysikalische Eigenschaften von Metallkomplexen ferrocenylfunktionalisierter Teryridine	
Einleitung	91
Photophysikalische Grundlagen	93
Ergebnisse und Diskussion	100
Elektrochemie	101
UV-Vis-Spektroskopie und UV-Vis-Spektroelektrochemie	106
Emissionsspektren	123
Transientenabsorptionsspektroskopie	128
Resümee	147
Methodenteil	152
Literatur	156
<hr/>	
Kapitel 5	158
<i>Zusammenfassung</i>	
<hr/>	
Anhang	167

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

A	Akzeptor
Abb.	Abbildung
Aufl.	Auflage
Ar	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -Br
Ber.	Berechnet
bpy	2,2'-Bipyridin
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
¹³ C{ ¹ H}	Protonenbreitband-entkoppeltes ¹³ C-NMR-Spektrum
C ₅ H ₅	Cyclopentadienyl
C ₅ Me ₅	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Dublett
"d"	scheinbares Dublett
D	Donor
δ	chemische Verschiebung
d.h.	das heißt
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Energie
e ⁻	Elektron(en)
E ^{0'}	Standardelektrodenpotential
E _a	Aktivierungsenergie
E _p	Peakpotential
<i>et al.</i>	et altera
eV	Elektronenvolt

FAB	Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrometrie
fac	facial
Fc	Ferrocenyl
Fc'	beliebiges Ferrocenyl
Fc [#]	Octamethylferrocenyl
ff.	und folgende
Gef.	Gefunden
ggf.	gegebenenfalls
h	Stunde
Hrsg.	Herausgeber
hν	Photon
ⁱ Pr	iso-Propyl
J	Betrag der Kopplungskonstante
"J"	Betrag der scheinbaren Kopplungskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
LC	ligandzentrierter Elektronenübergang
LMCT	Ligand-Metall-Ladungstransfer
LSIMS	Liquid-Secondary-Ion-Massenspektrometrie
Lsg.	Lösung
m	Multipllett
MC	metallzentrierter Elektronenübergang
Me	Methyl
mer	meridional
MLCT	Metall-Ligand-Ladungstransfer
min	Minute
MS	Massenspektrometrie
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung

NBA	Nitrobenzylalkohol
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NHE	Normal-Wasserstoff-Elektrode
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
ppm	Parts Per Million
PS	Photosensibilisator
Py	2-Pyridyl
R	Redoxmediator
RT	Raumtemperatur
S	Singulett
S	Sensibilisator
S*	photoangeregter Sensibilisator
SCE	gesättigte Kalomel-Elektrode
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
Tf	Trifluormethansulfonyl
THF	Tetrahydrofuran
tpy	2,2':6',2''-Terpyridin
tpy'	2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl
τ	mittlere Lebensdauer
u.a.	unter anderem
V	Volt
vs.	gegen
z.B.	zum Beispiel

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Knappheit fossiler Brennstoffe und der immer weiter steigende Energiebedarf der Weltbevölkerung erzwingen die Weiterentwicklung neuer Energiequellen. Unter den erneuerbaren Energiequellen¹ ist die Nutzung der Lichtenergie von entscheidender Bedeutung, da sie umweltfreundlich und in vielen Regionen der Welt einsetzbar ist. Lichtenergieumwandlung berührt die Gebiete der Photobiologie, Photochemie und Photophysik sowie das mehr im technischen Bereich anzusiedelnde Gebiet der Photovoltaik. Aus diesem Grund arbeiten viele interdisziplinäre Forschergruppen an künstlichen Systemen, die Lichtenergieumwandlung ermöglichen.

In der Literatur ist eine Reihe von Systemen beschrieben, in denen vektorielle Ladungstrennung auf der Basis photosensibilisierter Redoxsysteme (siehe Abb. 1.1) beobachtet werden kann.²

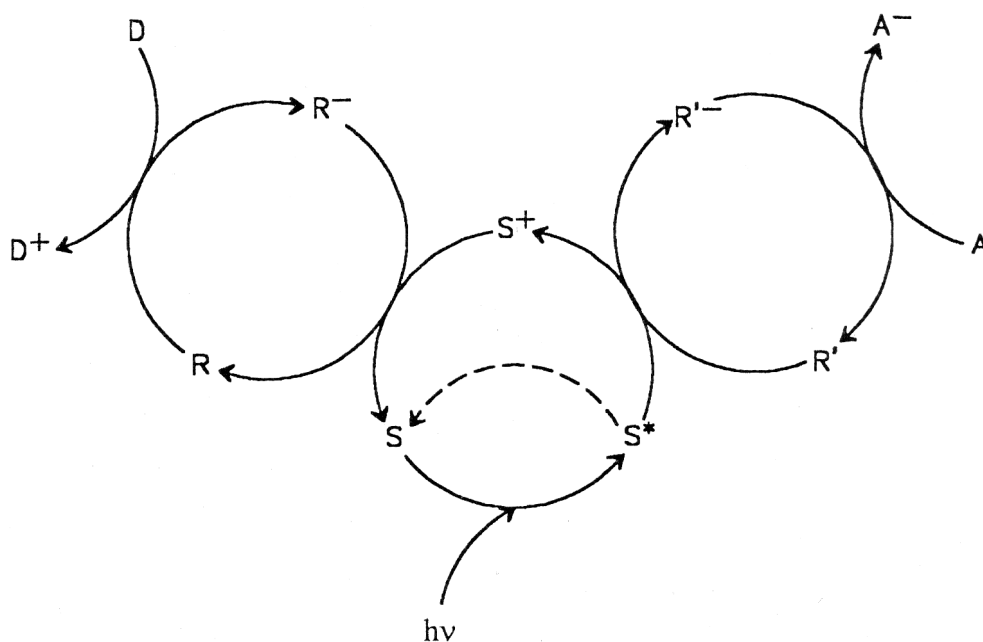
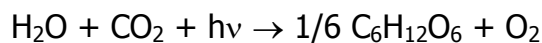


Abb. 1.1 *Prinzipieller Aufbau einer photosensibilisierten Redoxreaktion zwischen einem Donor D und einem Akzeptor A; R und R' sind Redoxmediatoren, S ist der Sensibilisator*

Die Redoxmediatoren R und R' in Abb. 1.1 fungieren als kinetisch schnelle Elektronenrelais, die eine Bevorzugung von Elektronentransferprozessen gegenüber unerwünschten thermischen Reaktionen bewirken. Eine solche unerwünschte thermische Reaktion ist z. B. die in Abb. 1.1 durch einen gestrichelten Pfeil angedeutete Rückreaktion des elektronisch angeregten „thexi-state“-Isomers S^* zu S. Eine große räumliche

Separation der Ladungen, die durch Photoanregung nebst Elektronentransfer in einem derartigen Redoxsystem entsteht, unterdrückt zusätzlich derartige unproduktive thermische Rückreaktionen, die auf simpler Ladungsrekombination beruhen. Eine sehr effiziente aktive Ladungsseparation wird in photosynthetischen Reaktionszentren, wie beispielsweise dem von *Rhodospseudomonas Viridis*, bewerkstelligt.³ Die natürliche Photosynthese hat gegenüber der Synthesechemie einen Vorsprung von drei Milliarden Jahren evolutionärer Entwicklung von eleganten, funktionsoptimierten Molekülen, die in speziell dafür angepasste, makromolekulare Ensembles eingebettet sind.

J. Priestley war wohl der erste, der 1790 einige Ergebnisse über die Photosynthese erarbeitete.⁴ Er erklärte die Gasentwicklung durch die Photoreaktion des Wassers und bemerkte als aktiven Bestandteil eine grüne Substanz. N. T. de Saussure fand 1804 heraus, dass Pflanzen unter Lichteinfluss Wasser und Kohlendioxid verbrauchen und dabei Sauerstoff erzeugen.⁵ Die Grundgleichung der Photosynthese ist vergleichsweise einfach:



Unter Verwendung von Lichtenergie wird nämlich bei der Photosynthese Kohlendioxid reduziert und Wasser oxidiert (Quelle für Elektronen und Protonen), während auf der anderen Seite eine Kohlenhydratkette und Sauerstoff freigesetzt werden.

Um die bei der Photosynthese ablaufenden Prozesse nachzuzahlen, müssen die einzelnen Elementarschritte dieser Reaktionskette verstanden werden. Im Photosyntheseapparat laufen im wesentlichen drei Prozesse ab: Singulett-Singulett-Energietransfer zur Sammlung von Energie im Reaktionszentrum, Triplett-Triplett-Energietransfer zur Vermeidung von Nebenreaktionen (Abbau von Chlorophyll a) und Elektronentransfer zur Ladungstrennung in den Photosystemen I und II. Auf weitere Einzelheiten dieser Reaktionsschritte soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Es sind bislang viele Versuche unternommen worden, künstliche Systeme zur Lichtenergiewandlung darzustellen. Ein Beispiel, bei dem versucht worden ist, einzelne Bestandteile des Photosyntheseapparates nachzuzahlen, ist das von D. Gust und T. A. Moore *et al.*⁶ dargestellte Molekül, das in Abb. 1.2 zu sehen ist. Es besteht aus einzelnen, aktiven Komponenten, die kovalent miteinander verknüpft sind.

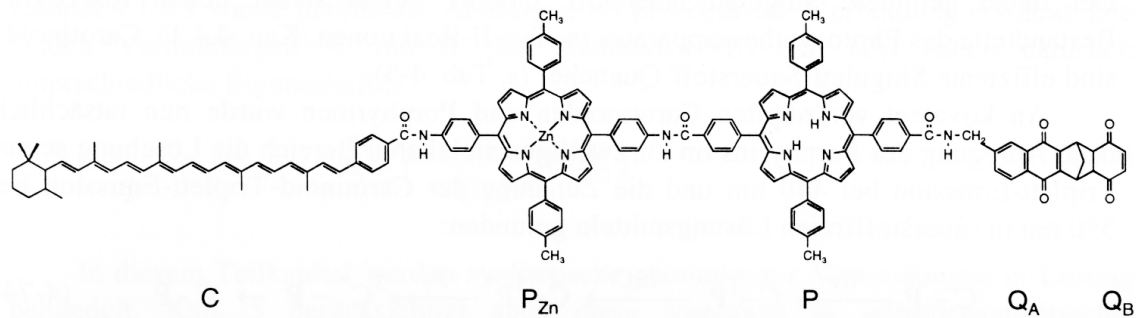


Abb. 1.2 Photosynthesemodell nach Gust und Moore^{6a}

Als künstliche Einheiten, die denen des Photosyntheseapparates entsprechen sollen, enthält dieses Molekül als Donor ein Carotinoid **C**, als Sensibilisator das Zn-Porphyrin **P_{Zn}**, als Redoxmediator das metallfreie Porphyrin **P** und als Akzeptoren das Naphthochinon **Q_A** und das Chinon **Q_B**.

Ein weiteres prominentes Beispiel für die Lichtenergiewandlung ist die Gewinnung elektrischer Energie in Photovoltaizellen, photoelektrochemischen Zellen und Photosensibilisierungszellen.⁷

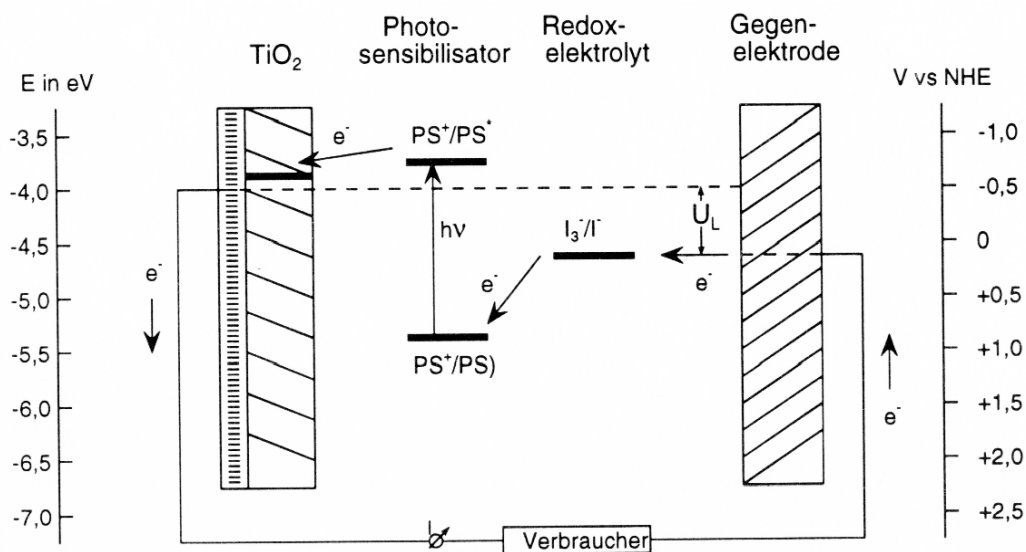


Abb. 1.3 Funktionsweise einer Photosensibilisierungszelle nach Grätzel (PS = [RuL₂(NCS)₂])

In Abb. 1.3 ist das Schema einer Photosensibilisierungszelle dargestellt. In diesen Zellen werden die Erfahrungen über die Anregung des photoinduzierten Elektronentransfers von niedermolekularen, monomolekular verteilten Photosensibilisatoren und anorganischen Halbleitern zusammengeführt. Es konnten stabile Zellen mit etwa 10 % Wirkungsgrad entwickelt werden. Sie bestehen aus nanokristallinem Titandioxid, auf dem aus einer

Lösung der mit Carboxylgruppen funktionalisierte Photosensibilisator bindet. Unter Belichtung läuft folgender Elektronentransfer bei Anschluss eines Lastwiderstandes (Verbraucher) ab (Abb. 1.4):

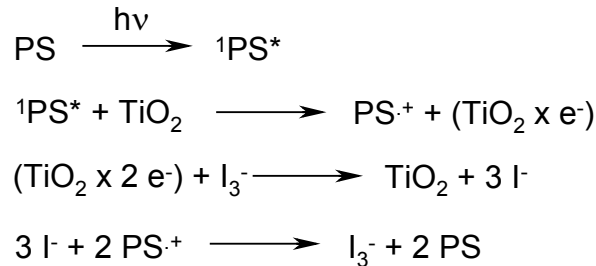


Abb. 1.4 Elektronentransferprozesse in einer Photosensibilisierungszelle nach Belichtung und unter Anschluss eines Lastwiderstandes

Der Photosensibilisator, ein Ruthenium(II)-oligopyridinkomplex ($[\text{RuL}_2(\text{NCS})_2]$), wird in den porösen Filmen nur monomolekular gebunden. Durch die resultierende große effektive Oberfläche wird eine hohe Absorption der Photonen, etwa vergleichbar mit Chlorophyll in den Chloroplasten der Photosynthese, erreicht. Die Bedeutung des Photosensibilisators ist also mit der des Chlorophylls bei der Photosynthese vergleichbar. Der Photosensibilisator bewirkt Absorption von Lichtenergie und schnellen Elektronentransfer unter Ladungsübertragung zum TiO_2 .

Im Gegensatz zu dem in Abb. 1.2 dargestellten Molekül verwendet man in Photosensibilisierungszellen keine Verbindungen, die der Photosynthese nachempfunden worden sind. Inzwischen gibt es eine Vielzahl von Untersuchungen an komplexen Molekülen, die photoinduzierte Energie- und Elektronentransferprozesse aufweisen. In größeren Ensembles ist die Untersuchung von Elementarprozessen, wie z.B. Elektronen- und Energietransfer, aufgrund der Konkurrenz verschiedener Desaktivierungsprozesse sehr schwierig.

Aus diesem Grund wurde eine Vielzahl einfacher Systeme entwickelt, in denen diese grundlegenden Prozesse nach Lichtenergieanregung untersucht werden können.⁸ Insbesondere die Weiterentwicklungen im Bereich der Ultrakurzzeitspektroskopie⁹ machen Untersuchungen an solchen Systemen zu einem intensiv bearbeiteten Forschungsgebiet. Bislang fehlen noch systematische Untersuchungen, die es erlauben, die elementaren Prozesse, die nach Photoanregung in supramolekularen Systemen - bis hin zum Photosyntheseapparat - ablaufen, in allen Einzelheiten zu verstehen.

Das einfachste System, in dem intramolekulare Prozesse, wie z. B. die vektorielle Ladungstrennung nach Photoanregung, untersucht werden können, ist eine Diade, die aus einem Sensibilisator und einem Donor oder einem Akzeptor besteht. In Abb. 1.5 ist als ein Beispiel für Prozesse, die nach Photoanregung in einer Donor/Sensibilisator-Diade ablaufen können, die photoinduzierte vektorielle Ladungstrennung, dargestellt.

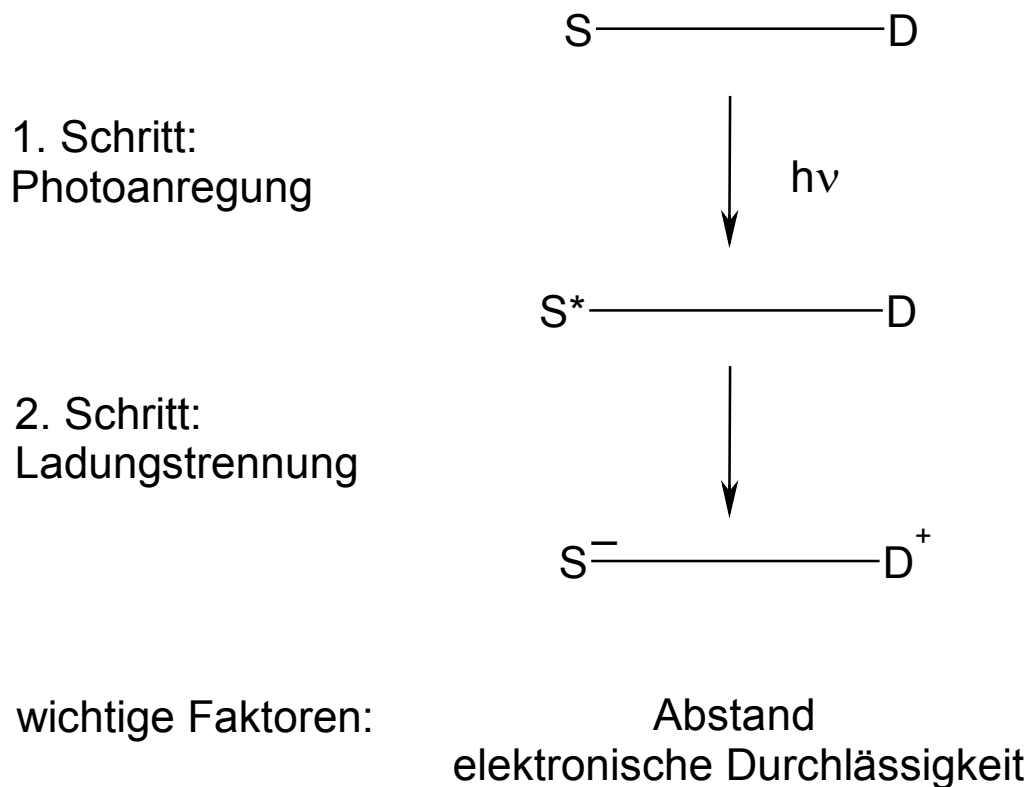


Abb. 1.5 Vektorielle Ladungstrennung am Beispiel einer Donor/Sensibilisator-Diade

Essentiell ist dabei die räumlich definierte Anordnung der einzelnen Komponenten. Die Spacereinheit spielt dabei in zweierlei Hinsicht eine wichtige Rolle. Zum einen kontrolliert sie die Struktur (Abstände zwischen den einzelnen Komponenten und Bindungswinkel), und zum anderen wird der Grad der elektronischen Kommunikation der einzelnen Komponenten bestimmt. Für die Konstruktion geometrisch wohldefinierter Ensembles sind besonders starre Spacereinheiten, wie z. B. aromatische Ringe, bicycloaliphatische Brücken und Ethinylgruppen, besonders gut geeignet. Im Gegensatz dazu sind flexible Alkylketten aus struktureller Sicht eher ungünstig.¹⁰

Der nächste Schritt zu einer effizienten vektoriellen Ladungstrennung ist die Konstruktion von Donor/Sensibilisator/Akzeptor-Triaden (Abb. 1.6).

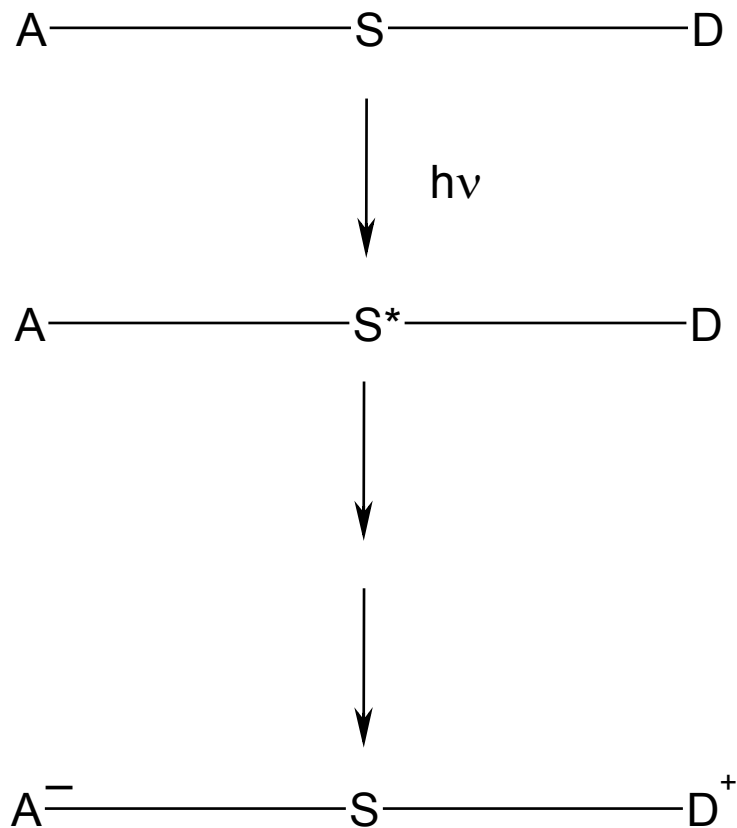


Abb. 1.6 Vektorielle Ladungstrennung am Beispiel einer Donor/Sensibilisator/Akzeptor-Triade

Für eine möglichst effiziente vektorielle Ladungstrennung ist es in Donor/Sensibilisator/Akzeptor-Triaden oder größeren Ensembles vorteilhaft, dass die einzelnen aktiven Komponenten möglichst weit voneinander entfernt liegen.

Viele (Oligopyridin)Ru(II)-Verbindungen weisen gute Photosensibilisatoreigenschaften auf. Der am häufigsten verwendete Vertreter dieser Verbindungsklasse ist $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Monosubstituierte Bipyridinliganden haben allerdings bei der Konstruktion von Donor/Sensibilisator/Akzeptor-Triaden einen erheblichen Nachteil. Die zweizähligen Bipyridinliganden lassen sich nämlich nicht symmetrisch monofunktionalisieren, was zum Auftreten von *fac/mer*-Isomeren führt, die nur äußerst mühsam (wenn überhaupt) zu trennen sind.¹⁰

Dreizählige 2,2':6',2''-Terpyridine, die auf ihrer C_2 -Achse in 4'-Position donor- oder akzeptorsubstituiert sind, erscheinen aufgrund dieser Überlegungen für den Aufbau von geometrisch starren und wohldefinierten Ensembles (Triaden, Tetraden, etc.) gut geeignet (Abb. 1.7).

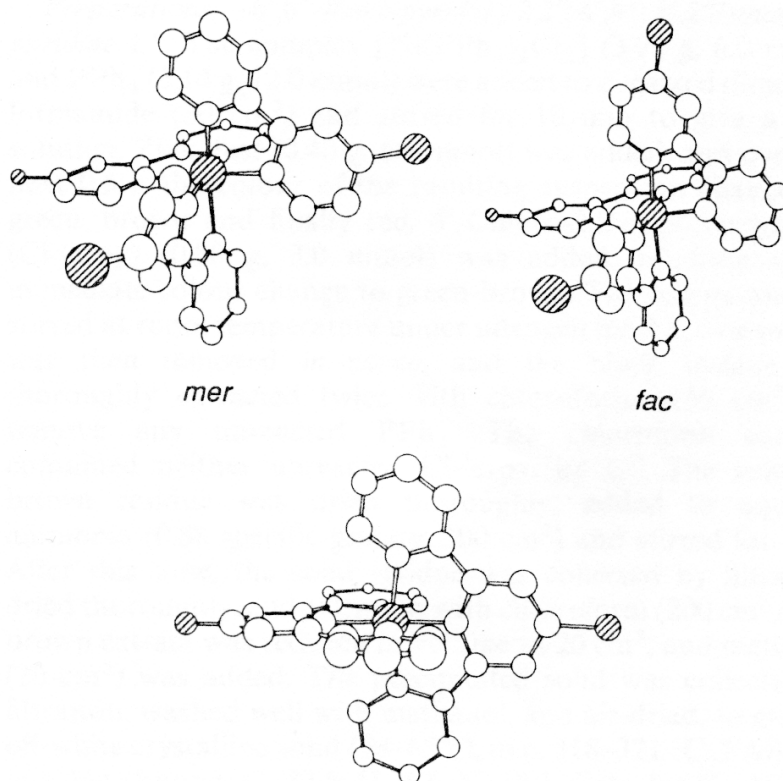


Abb. 1.7 Funktionalisierung und Isomerie bei Bipyridin- (oben) und Terpyridinkomplexen (unten) (nach Literatur¹¹)

Terpyridinliganden haben in diesem Zusammenhang neben ihrem essentiellen geometrischen Vorteil allerdings auch einen entscheidenden Nachteil gegenüber Bipyridinliganden. Im Gegensatz zu $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ist $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ bei Raumtemperatur ein äußerst schlechter Sensibilisator. Seine Triplettlebensdauer ($\tau = 0.25 \text{ ns}$) ist um mehr als drei Größenordnungen kürzer als die von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\tau = 600 \text{ ns}$).¹⁰

Die kurze Lebenszeit des $^3\text{MLCT}$ -Zustandes von $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ ist wahrscheinlich auf eine Vermischung von $^3\text{MLCT}$ -Zuständen und metallzentrierten high-spin $d \rightarrow d$ -Übergängen (MC) zurückzuführen. Aufgrund der niedrigen Energie der metallzentrierten Übergänge können diese MC-Zustände thermisch aus dem lumineszierenden $^3\text{MLCT}$ -Zustand besetzt werden. Daher luminesziert $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ bei Raumtemperatur nur extrem schwach (Abb. 1.8).¹²

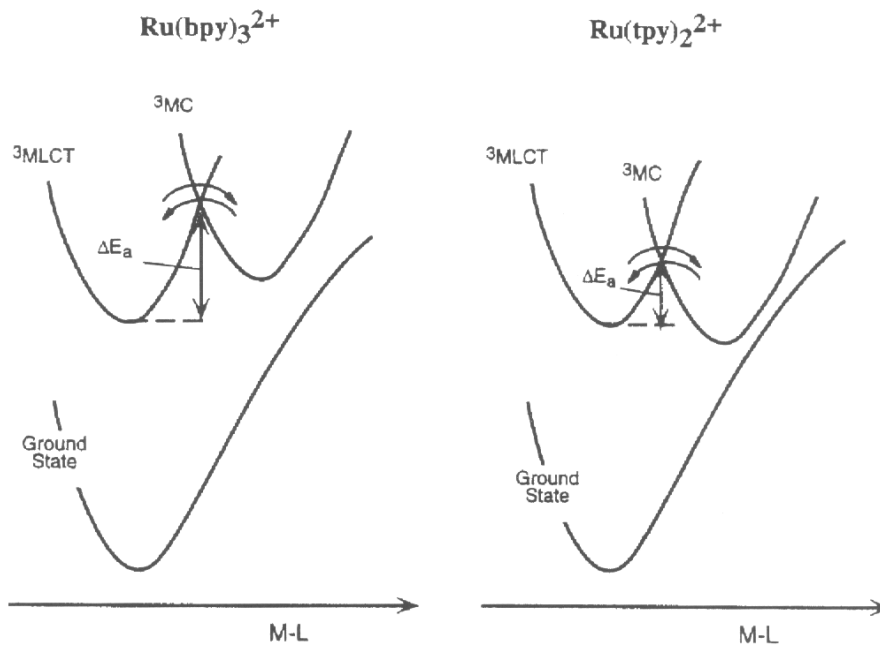


Abb. 1.8 3MC und 3MLCT Zustand der zwei Metallkomplexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ und $[Ru(tpy)_2]^{2+}$. Der kleinere ΔE_a -Wert für $[Ru(tpy)_2]^{2+}$ ist der Grund für effiziente Löschung des strahlenden MLCT-Zustandes (nach Literatur¹²)

In den letzten Jahren ist eine große Anzahl an unterschiedlich substituierten Terpyridinliganden für die Darstellung von Ru(II)-Komplexen benutzt worden.^{13, 14, 15} Fast alle bislang synthetisierten Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe weisen schlechtere Sensibilisatoreigenschaften als die entsprechenden Ru(II)-trisbipyridin-Verbindungen auf. Für eine Untersuchung von photoinduzierten Elektronen- oder Energietransferreaktionen ist es allerdings essentiell, dass die photoangeregten Zustände des Sensibilisators möglichst langlebig sind. Es konnte allerdings von Balzani *et al.*¹⁶ gezeigt werden, dass durch das Einführen von Elektronendonator- und/oder -akzeptor-Substituenten die elektrochemischen sowie die photophysikalischen Eigenschaften der entsprechenden Komplexe stark beeinflusst werden. Es gelang sogar die Synthese substituierter Ruthenium(II)-bisterpyridin-Komplexe, die ähnliche photophysikalische Eigenschaften wie die Komplexe der Ru(II)-trisbipyridin-Familie haben. In diesem Zusammenhang besonders interessant ist die für Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe unerwartet lange Lebensdauer des photoangeregten Triplettzustandes der von Zissel *et al.*¹⁷ dargestellten Verbindung A (Abb. 1.9). Diese weist mit 170 ns eine der längsten für die Substanzklasse der Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe jemals beobachteten mittleren Lebensdauern auf.

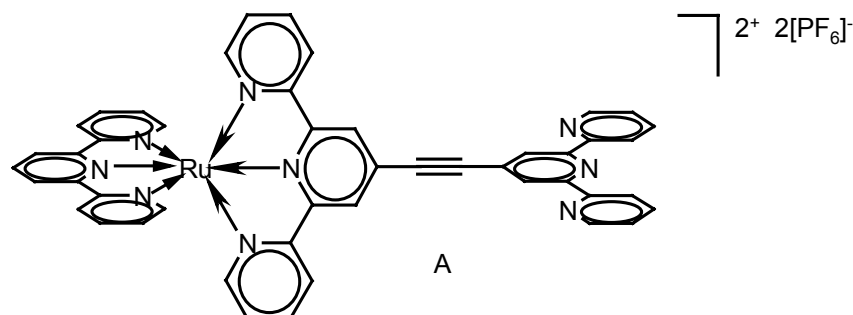


Abb. 1.9 Lebenszeitenverlängernder Effekt der Acetylen­gruppe: Der ³MLCT-Zustand von Komplex A besitzt eine Lebensdauer von 170 ns¹⁷

Als Begründung für den drastischen Anstieg der Lebenszeiten in diesen Systemen kann die Delokalisierung photoangeregter Elektronen über ein ausgedehnteres π -System herangezogen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Bibliothek von Donor/Sensibilisator-Systemen dargestellt werden, in denen einzelne molekulare Parameter, wie z. B. das Redoxpotential des Donors und die Art und Länge der Spacereinheit, gezielt variiert werden können. Dadurch sollte eine systematische Untersuchung von Elementarprozessen, die nach Photoanregung in solchen Ensembles ablaufen können, möglich sein. In Abb. 1.10 ist eine entsprechende Triade schematisch dargestellt.

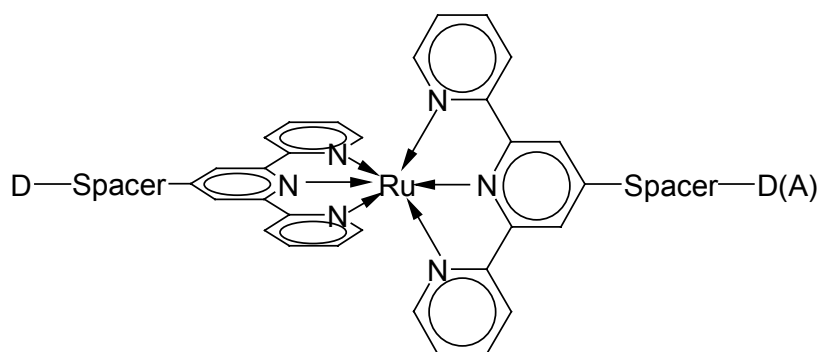


Abb. 1.10 Mögliche Donor/Sensibilisator/Donor-Diade oder Donor/Sensibilisator/Akzeptor-Triade

Aus geometrischen Gründen soll als Sensibilisator trotz der schlechteren photophysikalischen Eigenschaften die Ru(II)-bisterpyridin-Einheit verwendet werden, da es durch das Anbringen von Acetylen­gruppen an den Sensibilisator möglich sein sollte, die Lebenszeiten des photoangeregten MLCT-Zustandes zu verlängern.

Ferrocen sollte aufgrund seiner hervorragenden redoxchemischen Eigenschaften¹⁸ einen guten Elektronendonator für multifunktionale Systeme, in denen Elektronentransfer

untersucht werden kann, darstellen. In der Tat ist Ferrocen bereits erfolgreich zu diesem Zweck eingesetzt worden.¹⁹ Diese Untersuchungen zeigen allerdings, dass die Löschung (Quenching) durch Elektronenübertragung in Konkurrenz steht zur Löschung durch Energieübertragung.

Durch Anfügen von Methylgruppen an die Ferrocenyleinheit kann das Redoxpotential des Donors beeinflusst werden. Das Redoxpotential von $[(C_5Me_5)_2Fe]$ liegt um ca. 0.54 V niedriger als das von $[(C_5H_5)_2Fe]$. Jede Methylgruppe verursacht eine kathodische Verschiebung von ca. 54 mV. Dieser Effekt erlaubt es, das Redoxpotential von Ferrocenen gezielt einzustellen.¹⁸

Wrighton und seine Mitarbeiter haben bimolekulare Quenchingreaktionen in $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ -Systemen mit Ferrocen und methylierten Derivaten des Ferrocens untersucht. In diesem System kann unter Verwendung von Decamethylferrocen als Löscher die Konkurrenz zwischen Energie- und Elektronentransfer zugunsten des reduktiven Quenchings verschoben werden.²⁰

Die vorliegende Arbeit gliedert sich im Wesentlichen in zwei Teile. In dem ersten Teil soll die Synthese donorfunktionalisierter Ru(II)-bisterpyrin-Komplexe dargestellt werden. Der erste wichtige Schritt zu solchen Verbindungen stellt die Ligandensynthese dar. Erstes Ziel dieser Arbeit soll deshalb die Synthese ferrocenyl- und octamethylferrocenyl-funktionalisierter Terpyridine sein (Abb. 1.11).

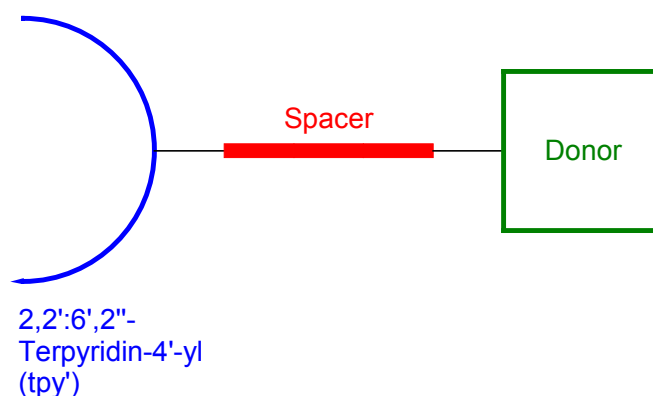


Abb. 1.11 Donorfunktionalisierte Terpyridine mit oligomethylierten Ferrocenen als Donorgruppen

Ausgehend von diesen Liganden sollen homoleptische und heteroleptische Übergangsmetall(II)-Komplexe synthetisiert werden (Abb. 1.12).

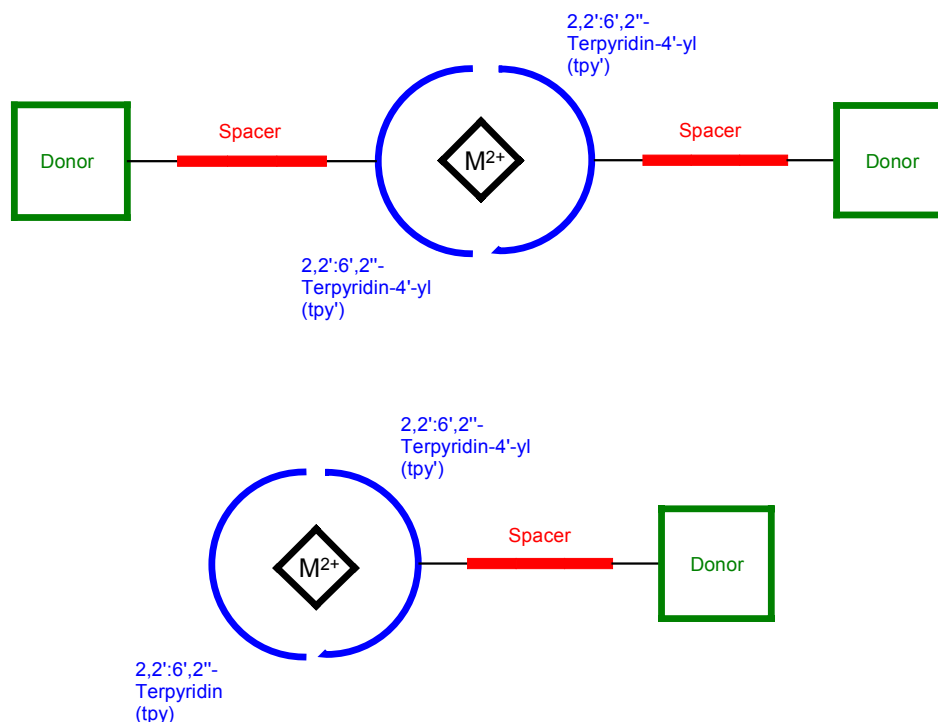


Abb. 1.12 Übergangsmetall(II)-bisterpyridin-Komplexe mit ferrocenylfunktionalisierten Terpyridinen als Liganden

Sowohl die Spacereinheit als auch das Redoxpotential des Donors können in einem solchen System gezielt und unabhängig voneinander variiert werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollen dann die photochemischen, photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften ausgewählter Verbindungen beschrieben und mit Modellverbindungen verglichen werden.

Literatur

- ¹ M. Kleemann, M. Meliß, *Regenerative Energiequellen*, Springer-Verlag, Berlin, **1993**.
- ² Übersichten: a) A. J. Bard, M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, 141.
 b) E. Amouyal, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1995**, *28*, 141.
 c) P. Suppan, *Chemistry and Light*, The Royal Chemical Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
 d) H. Parlar, W. Schuhman, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1988**, *36*, 1101.
 e) G. Calzaferri, L. Forss, W. Spahni, *Chem. Unserer Zeit*, **1987**, *21*, 161.

- f) M. Grätzel (Hrsg.), *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, Academic Press, New York, **1989**, 28, 829.
- 3 J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 872.
- 4 J. Priestley, *Experiments and Observations of Different Kinds of Air*, T. Pearson, Birmingham, **1790**, Vol. III, Band XI, Teil I, S. 293.
- 5 A. J. Ihde, *The Development of Modern Chemistry*, Harper & Row, New York, **1964**, S. 419.
- 6 a) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 198.
b) G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, S.-C. Hung, A. L. Moore, T. A. Moore, *Nature (London)*, **1997**, 385, 239.
c) G. Steinberg-Yfrach, J.-L. Rigaud, E. N. Durantini, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature (London)*, **1998**, 92, 479.
- 7 K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 77, 347 und darin zitierte Literatur.
- 8 V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 759.
- 9 A. H. Zewail, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 2688 und darin zitierte Literatur.
- 10 J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigoletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 993.
- 11 E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1992**, 3467.
- 12 L. De Cola, P. Belser, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 177, 301.
- 13 V. Balzani, F. Boletta, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 2152.
- 14 J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 1138.
- 15 C. R. Hacker, A. K. I. Gushurst, D. R. Mc Millin, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 538.
- 16 M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thomson, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 2759.
- 17 A. C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harrimann, R. Ziessel, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 1956.
- 18 P. Zanello in *Ferrocenes* (Hrsg. A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, 317.
- 19 Neuere Arbeiten a) F. R. Lemke, R. M. Granger, D. A. Morgenstern, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4052.

- b) R. Giasson, E. J. Lee, X. Zhao, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 2596.
- c) K. L. Cunningham, C. R. Hecker, D. R. McMillin, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *242*, 143.
- d) S. Choua, A. Kirsch-De Mesmaeker, L. Jacquet, C. Marzin, N. Chabert, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1996**, *99*, 127.
- e) D. M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 974.
- f) S. Fery-Forgues, B. Delavaux-Nicot, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2000**, *132*, 137.

²⁰ E. J. Lee, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8562.

2 Ferrocenylfunktionalisierte Terpyridine als Liganden für oligonukleare Metallkomplexe – Synthese, Vorstufen und Strukturen

Einleitung

Die Ligandensynthese stellt den entscheidenden Schritt bei der Konstruktion von größeren molekularen Ensembles auf der Basis von Bis(terpyridin)metall-Komplexen dar. In diesem Kapitel soll die Synthese in 4'-Position ferrocenyl- und octamethylferrocenyl-funktionalisierter Terpyridine mit unterschiedlichen Spacer reinheiten beschrieben werden (Abb. 2.1).

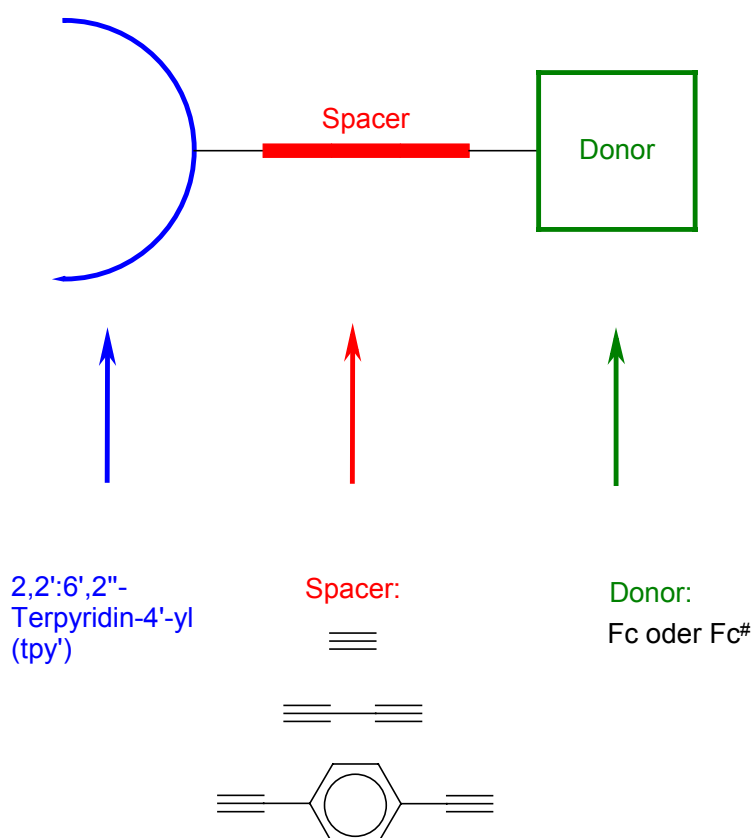
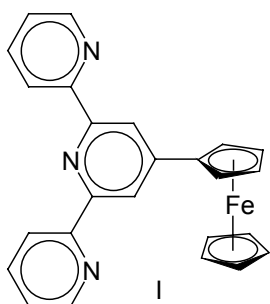


Abb. 2.1 Bauprinzip von donorfunktionalisierten 2,2':6',2''-Terpyridinen

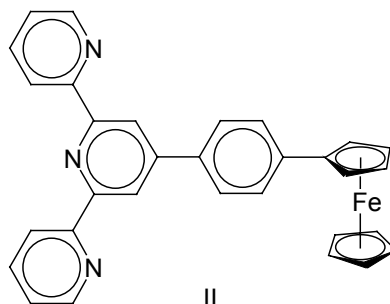
Wie schon in der Aufgabenstellung beschrieben, stellt die Ferrocenylgruppe aufgrund der gut untersuchten und überschaubaren Redoxchemie eine attraktive Donoreinheit dar. Durch Einführen von Substituenten an den Ferrocenkörper kann das Redoxpotential dieser

Einheit präzise eingestellt werden. So führt z. B. das Einführen von 10 Methylgruppen zu einer kathodischen Verschiebung von 0.54 V (54 mV pro Methylgruppe).¹

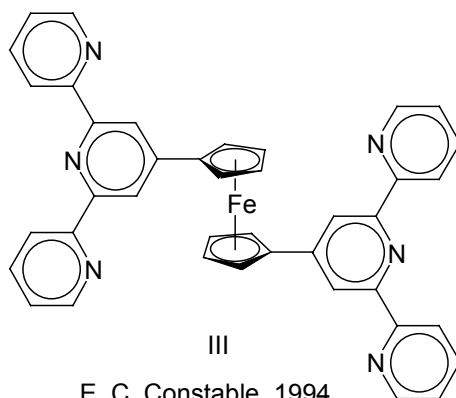
Bislang sind nur wenige in 4'-Position ferrocenylfunktionalisierte Terpyridinliganden literaturbekannt (siehe Abb. 2.1). Es handelt sich um 4'-Ferrocenylterpyridin (I), das etwa zeitgleich in den Arbeitskreisen von Nile², Constable³ und Butler⁴ synthetisiert wurde, um 4'-(4-Ferrocenylphenyl)terpyridin (II), das 1992 von Sauvage und Mitarbeitern⁵ veröffentlicht wurde und um zwei weitere Liganden, die im Arbeitskreis von Constable⁶ (III) und unserem⁷ (IV) dargestellt worden sind.



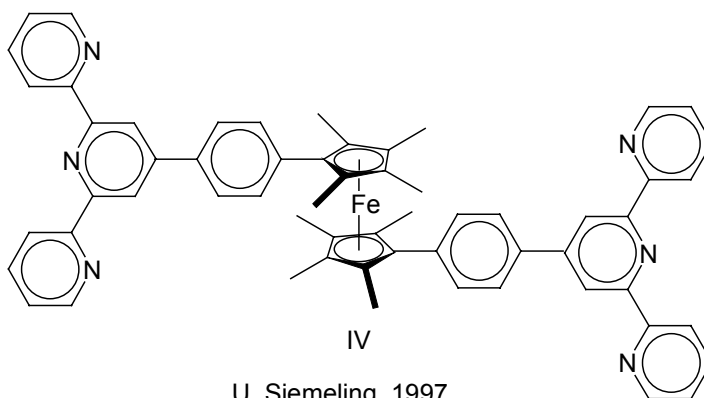
T. A. Nile, 1993
E. C. Constable, 1994
I. R. Butler, 1995



J.-P. Sauvage 1992



E. C. Constable, 1994



U. Siemeling, 1997

Abb. 2.2 Literaturbekannte ferrocenylfunktionalisierte Terpyridine

Bei den in Abb. 2.2 dargestellten in 4'-Position ferrocenylfunktionalisierten Terpyridinen ist der Donor entweder direkt mit der Sensibilisatoreinheit verknüpft oder durch eine Phenylengruppe verbunden. Durch Einführen von Acetylengruppen sollte es möglich sein, neue ferrocenylsubstituierte Terpyridine zu synthetisieren, deren Ru(II)-Komplexe bessere photophysikalische Eigenschaften (z. B. längere Lebenszeiten photoangeregter Zustände) als die bislang untersuchten Komplexe aufweisen.⁸

In unserem Arbeitskreis wurde die Synthese von 1-[4-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)phenyl]ethynylferrocen **3a** und 1-[4-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)phenyl]ethynyl-octa-methylferrocen **3b** entwickelt. Diese ferrocenylfunktionalisierten Liganden, die neben der Phenyleneinheit noch eine Acetyleneinheit als Spacergruppe aufweisen, können durch Sonogashira-artige Kreuzkupplungsreaktion von 4'-(4-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin **1** mit Ethynylferrocen bzw. Ethynyl-octa-methylferrocen dargestellt werden (Abb. 2.3).⁹

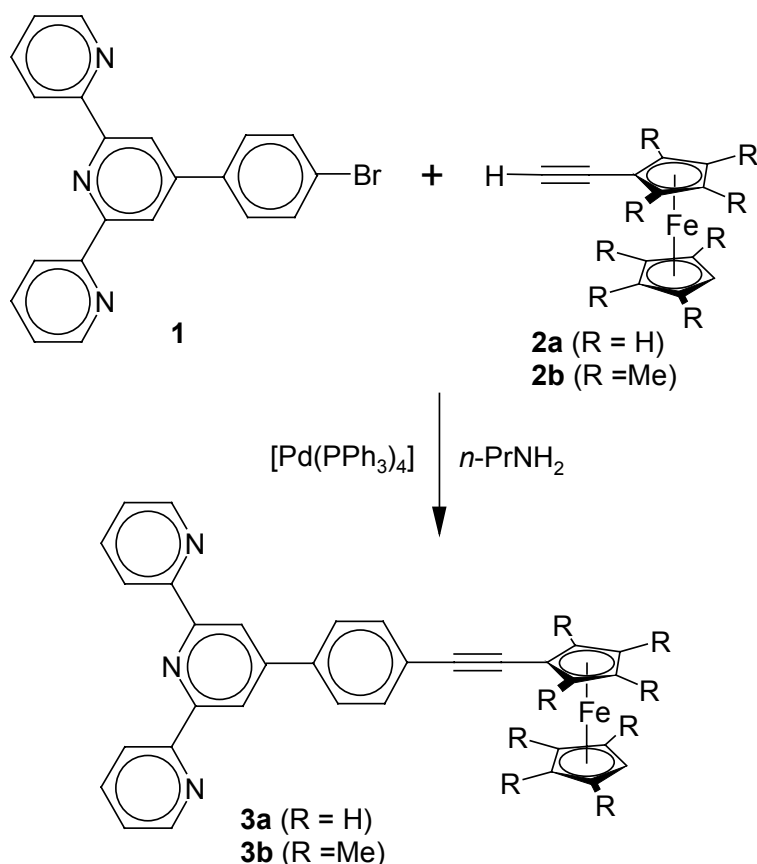


Abb. 2.3 Synthese von **3a** und **3b** durch Sonogashira-artige Kreuzkupplung

Ergebnisse und Diskussion

Ziel ist Darstellung neuer Fc- oder Fc[#]-funktionalisierter Liganden, die eine Acetylengruppe in der Verbindungseinheit aufweisen. Zunächst wird auf die Synthese der literaturbekannten Liganden **3a** und **3b** (Spacer: C≡C-*p*-C₆H₄) eingegangen. Daran anschließend wird die Synthese von neuen Fc- und Fc[#]-substituierten Terpyridinen beschrieben.

Liganden mit C≡C-*p*-C₆H₄ als Spacer

Die Synthese der Liganden **3a** und **3b** wird im Rahmen dieser Arbeit nachvollzogen, da diese, wie im folgenden Kapitel beschrieben werden wird, zur Komplexsynthese verwendet werden. Synthesebausteine für diese Reaktion sind Ethinylferrocen **2a** und Ethinyloctamethylferrocen **2b**. Beide Verbindungen sind im 10-g-Maßstab bequem darstellbar. Ethinylferrocen wird nach der Methode von H. Schottenberger *et al.*¹⁰ ausgehend von Acetylferrocen dargestellt, während Ethinyloctamethylferrocen nach Jutzi und Kleinebeker¹¹ synthetisiert wird.

Charakterisierung des Nebenproduktes 6⁺ bei der Synthese von 4'-(4-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin

Für die Darstellung des Ausgangsstoffes **1** für die Synthese von **3a** und **3b**, 4'-(4-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin, ist in unserem Arbeitskreis eine verbesserte Methode entwickelt worden.¹² Über die Eintopf-Reaktion von Spahni und Calzaferri konnte **1** bislang nur mit einer Ausbeute von 20 % dargestellt werden.¹³ Unsere zweistufige Synthese, die in Anlehnung an eine von Kröhnke¹⁴ beschriebene Methode durchgeführt wird, liefert **1** in 55 % Ausbeute bezogen auf 4-Brombenzaldehyd (Abb. 2.4).

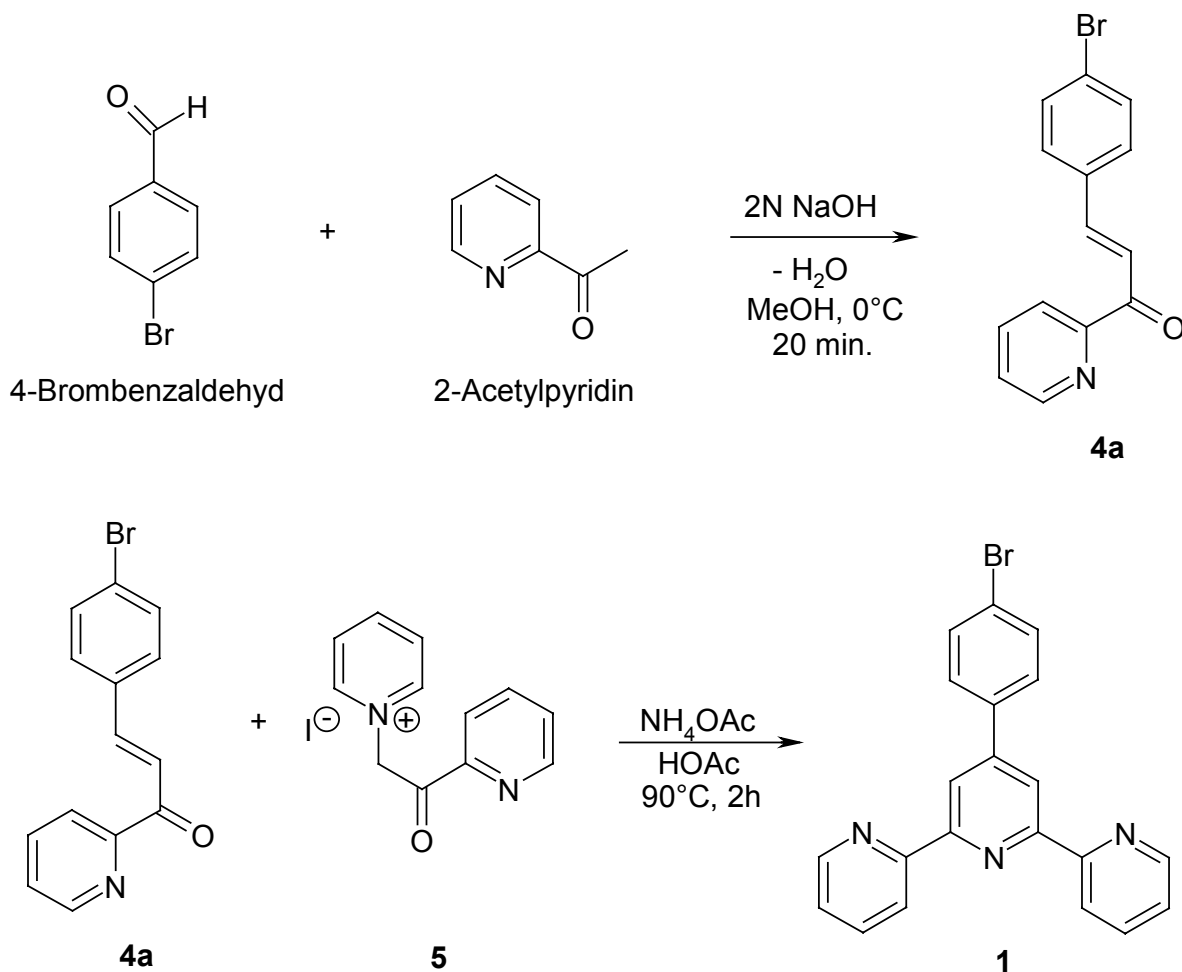


Abb. 2.4 Synthese von **1** in Anlehnung an Kröhnke

Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit den Beobachtungen von Åkermark *et al.*¹⁵, die auf demselben Weg das Produkt in 64 % Ausbeute erhalten, aber die Verbindung nur in kleinem Maßstab darstellen können, weil der letzte Arbeitsschritt aus einer chromatographischen Auftrennung des Rohproduktes besteht. Mit der von uns entwickelten Methode kann Verbindung **1** durch Umkristallisation in großen Mengen (30 - 40 g) in analysenreiner Form dargestellt werden.

Erfolgt die Umsetzung mit substöchiometrischen Mengen an *N*-[2-Oxo-1-(2-pyridyl)ethyl]pyridiniumiodid **5**, bildet sich ein intensiv blaues Nebenprodukt, das sich aber aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in organischen Lösemitteln leicht abtrennen lässt.

Diese Verbindung löst sich am besten in DMSO, aus welchem sie auch in Form eines dunkelgrünen, mikrokristallinen Feststoffes, der metallischen Glanz aufweist, gewonnen werden kann. Die Bildung dieses bis dahin noch nicht identifizierten Nebenproduktes ist schon von Spahni und Calzaferri beobachtet worden, ohne es näher zu charakterisieren.¹⁶

Dieses farbige Nebenprodukt wurde aufgrund spektroskopischer Daten bislang fälschlich als 1*H*-Azepin-Derivat gedeutet (Abb. 2.5).¹²

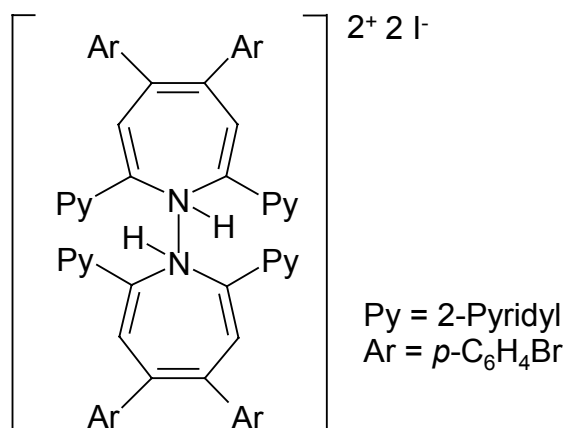


Abb. 2.5 Vermutete Struktur des Nebenproduktes

Nicht nur aufgrund der interessanten Erscheinungsform, sondern auch um Rückschlüsse auf den Entstehungsmechanismus dieser Verbindung ziehen zu können, wurde dieses Nebenprodukt näher untersucht. Es stellt sich heraus, dass es sich hier nicht um ein 1*H*-Azepinderivat handelt, sondern um das ionische Indolizinderivat **6aI** (vergleiche Festkörperstruktur für **6bPF₆**, Abb. 2.7, S. 21). Durch unabhängige Synthese kann gezeigt werden, dass dieses Nebenprodukt durch die Reaktion von 2-[3-(4-Bromphenyl)-1-oxoprop-2-enyl]pyridin **4a** mit Ammoniumacetat in der Gegenwart von Pyridiniumiodid entstanden ist. Die Bildung von zwei eng verwandten Spezies durch Reaktion von 2-[3-(4-X-phenyl)-1-oxoprop-2-enyl]pyridin (X = Cl, OMe) mit Ammoniumacetat ist schon von Kröck und Kröhnke¹⁷ beschrieben worden. Diese beiden Verbindungen konnten als Iodide oder als Perchlorate isoliert werden, wenn Pyridinium-iodid bzw. -perchlorat dem Reaktionsgemisch zugesetzt wurde. In Abwesenheit von Pyridiniumsalzen wurden die Acetate dieser Verbindungen erhalten.

Die Verbindungen des Typs **6⁺** können in einer vereinfachten Betrachtungsweise als Indolizine, die einen Substituenten (NR⁺) in 1-Position aufweisen, angesehen werden. Quantenmechanische Untersuchungen haben ergeben, dass in dieser Weise substituierte Indolizine am stabilsten sind, wenn genau in dieser Position ein elektronenziehender Substituent angebracht ist.¹⁸

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Synthese von **6a⁺** und **6b⁺** mit X = Br, Me durchgeführt worden. Die Verbindungen wurden zunächst als Acetate der Stöchiometrie **6OAc•HOAc** isoliert (Abb. 2.6).

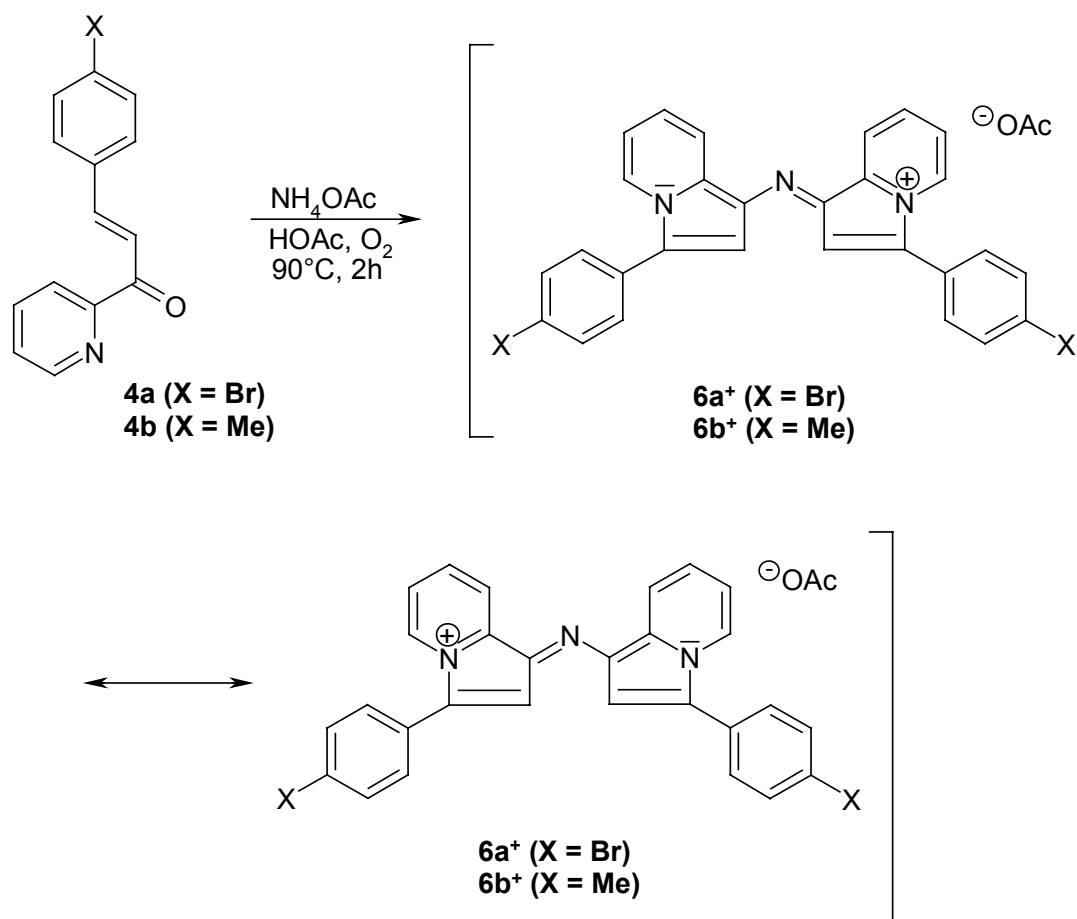


Abb. 2.6 Synthese von $\mathbf{6a}^+$ und $\mathbf{6b}^+$

Aufgrund günstiger Löslichkeitseigenschaften wurde Verbindung $\mathbf{6b}^+$ genauer untersucht. Lösungen dieser Verbindung sind intensiv blau ($\lambda_{\text{max}} = 635 \text{ nm}$, $\epsilon = 153\,000 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$), als Feststoff ist die Substanz dunkelgrün oder goldgrün und weist metallischen Glanz auf. $\mathbf{6bOAc} \cdot \text{HOAc}$ ist sehr gut löslich in DMSO und etwas löslich in Dichlormethan und heißem Ethanol. $\mathbf{6b}^+$ lässt sich am einfachsten als Chlorid-Salz isolieren, welches durch Einleiten von gasförmigem HCl in die Lösung des Acetat-Rohproduktes in Ethanol oder Dichlormethan gebildet wird. Da es nicht gelang, aus den Lösungen der Acetat- oder Chlorid-Salze für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten, wurde das Hexafluorophosphat-Salz synthetisiert. Hierzu wird eine Lösung von $\mathbf{6bCl}$ mit einer gesättigten wässrigen Lösung von KPF_6 gerührt. Einkristalle konnten durch Kühlen der über Natriumsulfat getrockneten Dichlormethanlösung erhalten werden. Von diesen Kristallen konnte die Festkörperstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Eine Ansicht des Kations $\mathbf{6b}^+$ dieser Verbindung ist in Abb. 2.7 gezeigt.

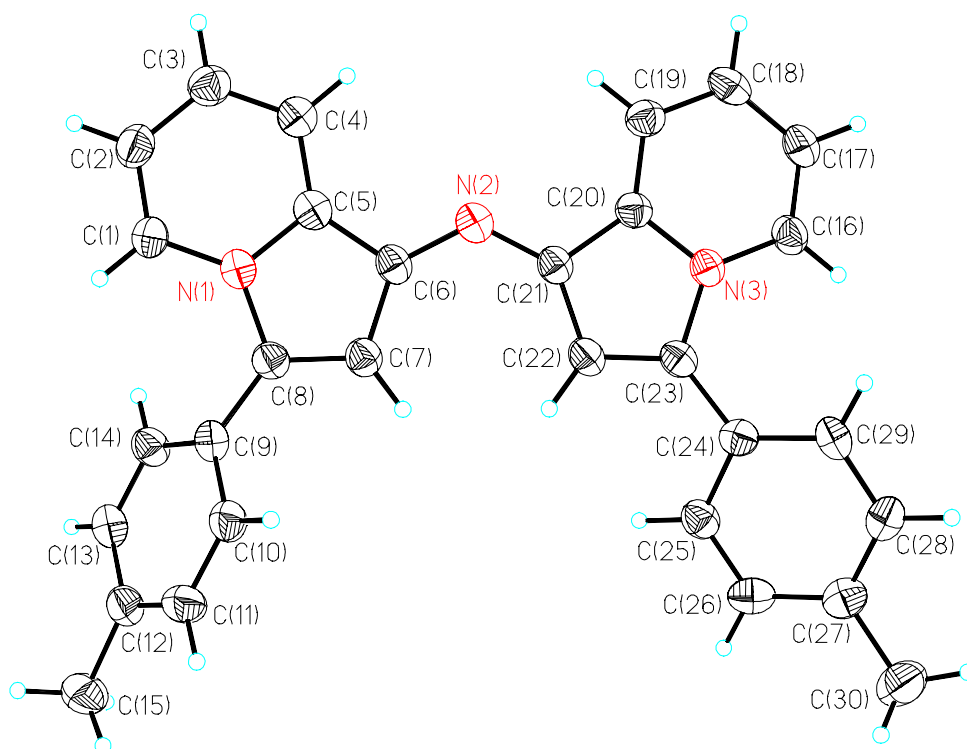


Abb. 2.7 Struktur des Kations von **6b**⁺ im Kristall

Die Bindungslängen in den sechsgliedrigen Heterocyclen liegen zwischen 135.5(6) und 140.0(6) pm und sind damit im Rahmen der experimentellen Fehlergrenze fast identisch. Die Bindungslängen in den fünfgliedrigen Ringen variieren von 135.8(6) pm für C(7)-C(8) und 137.1(6) für C(22)-C(23) bis 143.5(6) pm für C(5)-C(6) und C(20)-C(21) und weisen damit signifikante Unterschiede auf. Im Vergleich zu anderen strukturell charakterisierten Indolizinen sind die C(5)-C(6) und C(20)-C(21) Bindungslängen außergewöhnlich lang. Überlicherweise liegen diese Bindungslängen im Bereich um 137 pm.¹⁹

Die verlängerten Atomabstände belegen eine niedrigere Bindungsordnung als üblich. Sie können durch die Resonanzstrukturen, die in Abb. 2.6 dargestellt sind, erklärt werden. Die Abstände zwischen N(2) und den beiden daran gebundenen C-Atomen sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenze (Mittelwert 133.6 pm) identisch und entsprechen einer C-N-Bindungsordnung von 1.5. Der Winkel an N(2) ist 125.1(4)°, dies entspricht einer sp²-Hybridisierung an diesem Atom.

Bei der Umsetzung von **6b**⁺ mit Natriumborhydrid entsteht das Amin **6bH** als blassgelbes Öl, welches sich bei Luftkontakt sofort blau färbt.

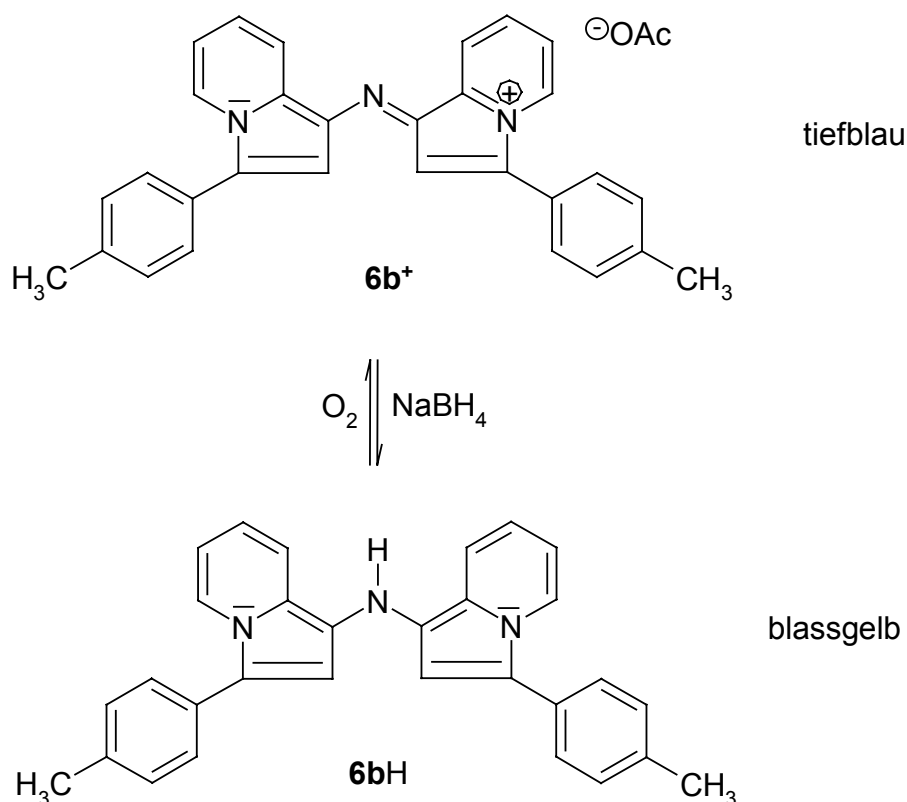


Abb. 2.8 Darstellung von **6bH** und Reaktion mit Luftsauerstoff

Das in Abb. 2.8 dargestellte Verhalten bei der Reduktion von **6b⁺** zu **6bH** steht in Analogie zu der Reduktion des Küpenfarbstoffes Indigo. Reduktion von Indigo mit Natriumdithionit ergibt die farblose und lösliche Leukoform. Diese wird auf die Faser aufgetragen und durch Zusatz eines Oxidationsmittels, wie z.B. Luftsauerstoff oder Natriumperborat, oxidiert. Das auf diese Weise dargestellte unlösliche, blaue Pigment ist mit der Faser verankert (Abb. 2.9).²⁰

Mit der Verbindung **6bH** sind Färbeversuche auf Baumwolle und Seide durchgeführt worden. Dazu wurde ein Stück der entsprechenden Faser mit einer Lösung der reduzierten Verbindung **6bH** in Ethanol getränkt und anschließend der Luft ausgesetzt. Der Stoff färbte sich sofort dunkelblau. Bei der Prüfung der Lichtechtheit der gefärbten Textilien stellte sich allerdings heraus, dass schon nach kurzer Lagerung an Licht die tiefblaue Farbe verblasst.

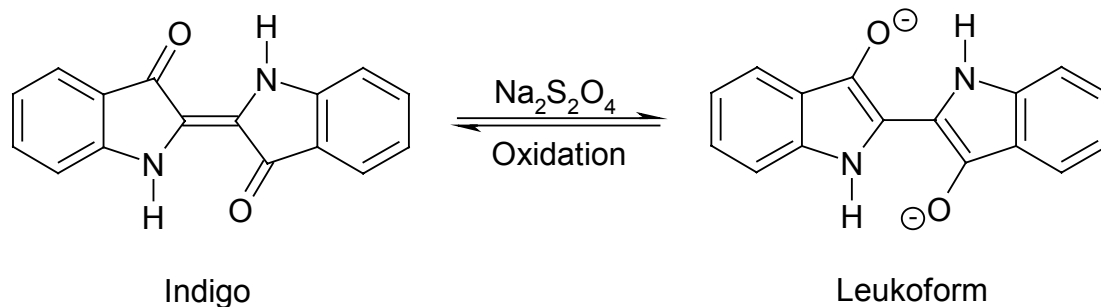


Abb. 2.9 Der Küpenfarbstoff Indigo

Deprotonierung von **6bH** mit LDA in THF und anschließende Reaktion mit Chlortrimethylsilan ergibt das blassgelbe silylierte Amin **6bSiMe₃**, welches wesentlich weniger luftempfindlich ist als **6bH** (Abb. 2.10).

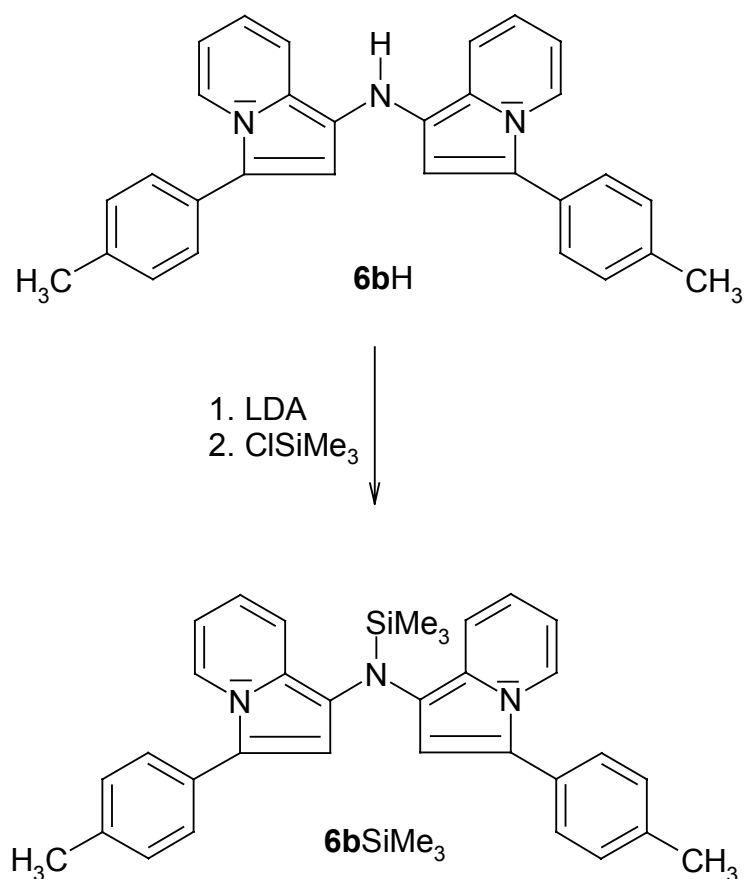


Abb. 2.10 Darstellung von **6bSiMe₃**

Fazit: Als Nebenresultat der Ligandensynthese konnte das Nebenprodukt, das bei der Synthese von *p*-X-Phenylterpyridinen häufig beobachtet wird, am Beispiel von **6bPF₆** eindeutig durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Ausgehend von

6b⁺ ist die Verbindung **6bH** dargestellt worden, die interessantes Redoxverhalten in Analogie zu dem Küpenfarbstoff Indigo aufweist

Liganden mit C≡C als Spacer

Eine entscheidende Rolle beim Ligandendesign spielt die richtige Wahl der Verknüpfung zwischen Donorfunktionalität und Terpyridingerüst. Es ist literaturbekannt, dass Acetylen-substituenten positive Auswirkung auf die photophysikalischen Eigenschaften von Ru(II)-bisterpyridin-Komplexen haben. Besonders groß ist der Einfluss der Acetyleneinheit, wenn diese direkt an das Terpyridin gebunden ist.²¹ Allen bislang literaturbekannten ferrocenylfunktionalisierten Terpyridinen fehlt dieses Strukturmerkmal. Die Sonogashira-artige Kreuzkupplung hat sich als hervorragend geeignet zur Verknüpfung von Arylhalogeniden mit Ethinylgruppen herausgestellt. Die Reaktion ist Palladium-katalysiert.²² Anstelle von Arylhalogeniden können auch Aryltriflate eingesetzt werden. Die Verwendung von Triflaten bei Kreuzkupplungsreaktionen ist in einem Übersichtsartikel von K. Ritter beschrieben.²³

Die meisten Kreuzkupplungsreaktionen laufen über denselben Mechanismus ab. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hierbei oft die oxidative Addition eines Arylhalogenids oder -triflates an die aktive Pd(0)-Spezies. Dabei beobachtet man eine starke Abhängigkeit der Reaktivität von der Wahl des (Pseudo-)Halogens (-I > -OTf > -Br >>> Cl).

Bei der Verwendung von Pd(II)-Verbindungen (wie z. B. [PdCl₂(PPh₃)₂]) wird dem Reaktionsgemisch CuI zur *in situ* Erzeugung der aktiven Spezies zugesetzt.

Die Liganden **8a** und **8b** können, ähnlich wie **3a** und **3b**, ausgehend von Ethinylferrocen¹⁰ bzw. Ethinyloctamethylferrocen¹¹ dargestellt werden (Abb. 2.11).

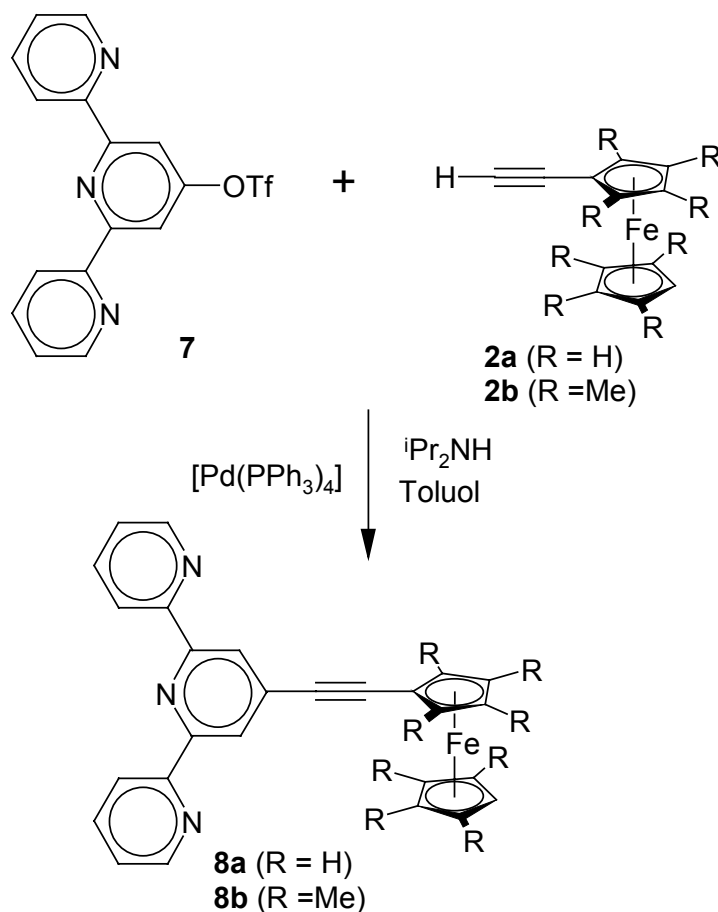


Abb. 2.11 Synthese von **8a** und **8b**

Die Darstellung von 1-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)ethynylferrocen **8a** und 1-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)ethynylferrocen **8b** gelingt nicht, wie die Synthese der Liganden **3a** und **3b**, in reinem *n*-Propylamin. Wahrscheinlich ist die schlechte Löslichkeit von **7** in *n*-Propylamin dafür verantwortlich, dass eine Mischung aus Toluol und Diisopropylamin als Lösemittel verwendet werden muss. Die Ausbeuten der Kupplungsreaktion liegen unter diese Bedingungen bei 70 bzw. 60 % der Theorie. Für die Kupplungsreaktion wurde 4'-(Trifluormethylsulfonyl)oxy-2,2':6',2''-terpyridin **7** verwendet, weil es zum einen wesentlich einfacher zugänglich ist als 4'-Brom-2,2':6',2''-Terpyridin und außerdem die Trifluormethansulfonsäuregruppe bei der Kreuzkupplungsreaktion eine höhere Reaktivität aufweisen sollte.

4'-(Trifluormethylsulfonyl)oxy-2,2':6',2''-terpyridin **7** kann im 5-g-Maßstab aus 2,6-Di(2'-pyridyl)-4-(1H)-pyridon **9** und Trifluormethansulfonsäureanhydrid **10** dargestellt werden (Abb. 2.12).²⁴

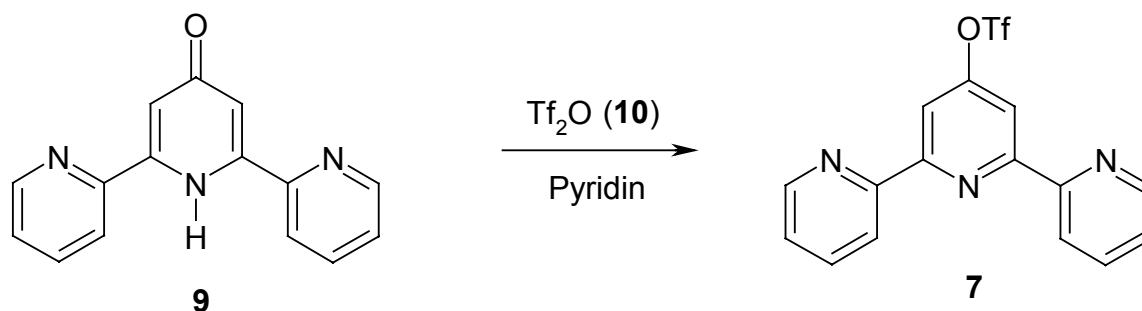


Abb. 2.12 Synthese von 4'-(Trifluormethylsulfonyl)oxy-2,2':6',2''-terpyridin **7** nach K. T. Potts und Konwar²⁴

Die Synthese von 2,6-Di(2'-pyridyl)-4(1H)-pyridon **9** ist in der Literatur beschrieben.^{24, 25} Bei der Darstellungsvariante von Constable und Ward²⁵ spielt 1,5-Di(2'-pyridyl)pentan-1,3,5-trion **13**, welches durch Reaktion des Picolinsäureethylesters **11** mit deprotoniertem Aceton **12** dargestellt werden kann, eine wichtige Rolle (Abb. 2.13).

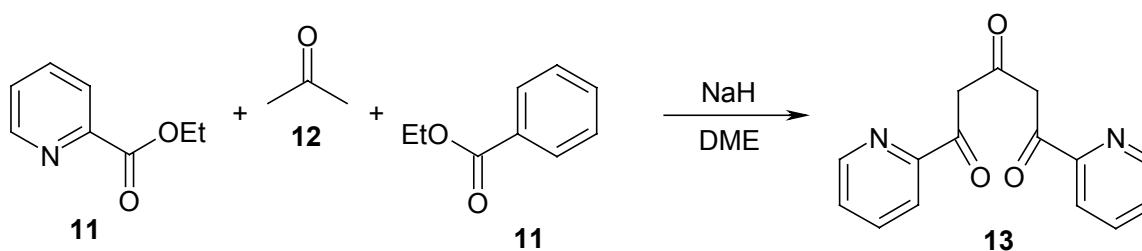


Abb. 2.13 Darstellung von 1,5-Di(2'-pyridyl)pentan-1,3,5-trion **13**²⁵

Die Umsetzung des Trions **13** mit Ammoniumacetat in Ethanol sollte die Verbindung zum Ringschluss und damit zur Bildung der mittleren Pyridineinheit führen. Allerdings fehlen an dieser Stelle in allen bislang bekannten Vorschriften wichtige experimentelle Details und analytische Daten.^{24, 25}

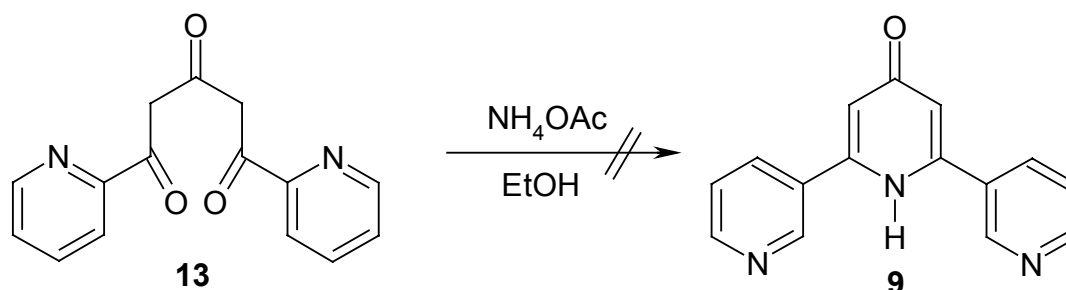


Abb. 2.14 Versuchte Darstellung von **9** nach einer Vorschrift von Constable und Ward²⁵

Die von Constable und Ward²⁵ publizierte Vorschrift zur Synthese von **9** konnte nicht nachvollzogen werden (Abb. 2.14). Bei dem Versuch, **9** nach dieser Methode darzustellen, wurde reproduzierbar ein Solvat erhalten, das ein Molekül Essigsäure pro Molekül Pyridon enthält (Abb. 2.16, oben). Die Struktur dieser Verbindung konnte mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abb. 2.15).

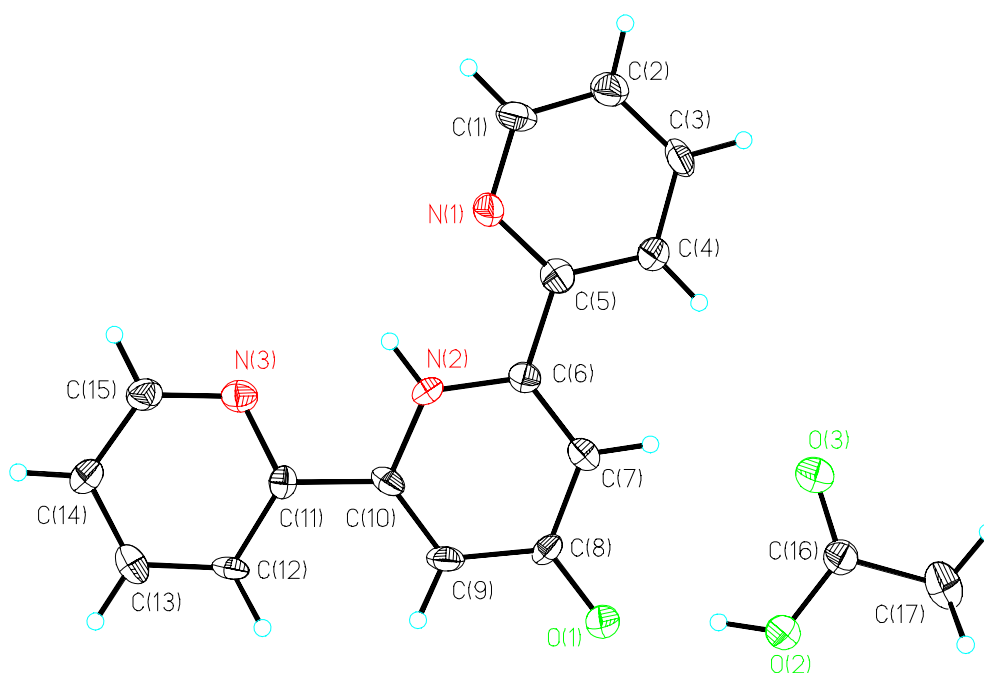


Abb. 2.15 Festkörperstruktur von **9**•HOAc

Die drei C₅N-Ringe sind nahezu coplanar (Torsionswinkel 3.4 und 5.3°) und zeigen cisoide Anordnung in Bezug zu den interannularen C-C-Bindungen. Das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe bildet eine fast lineare, asymmetrische Wasserstoffbrückenbindung zu dem Pyridon-O-Atom [O(2)-H(2) 90(6) pm, O(1)⋯O(2) 253.3(7) pm, O(1)-H(2)-O(2) 171.0°]. Der Abstand des Pyridon-O-Atoms beträgt 128.9(7) pm zu dem benachbarten Kohlenstoffatom C(8) und ist damit 9 pm länger als der Abstand, der im allgemeinen für Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen beobachtet werden kann. Zum Vergleich: die C-O-Bindungslänge von protoniertem Aceton ist nach Berechnungen von V. Aviyente und T. Vernali 129.2 pm;²⁶ die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungslänge in der dimeren Form der Essigsäure weist einen Wert von 123.1(3) pm auf;²⁷ die C-O-Bindungslänge von Phenol ist 137 pm.²⁸ Die formalen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen der Pyridonringe [C(6)-C(7) 137.2(9), C(9)-C(10) 136.0(9) pm] sind geringfügig, aber signifikant, kürzer als die formalen C-C-Einfachbindungen in diesem Ring [(C(7)-C(8)

143.5(8), C(8)-C(9) 143.8(9) pm]. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit den Beobachtungen von Katritzky und Jones, die bewiesen haben, dass die Protonierung von γ -Pyridon am Sauerstoff stattfindet.²⁹

Das unsolvatisierte Pyridon kann aus dem Solvat **9**•HOAc durch Umsetzung mit NaOH erhalten werden (Abb. 2.16).

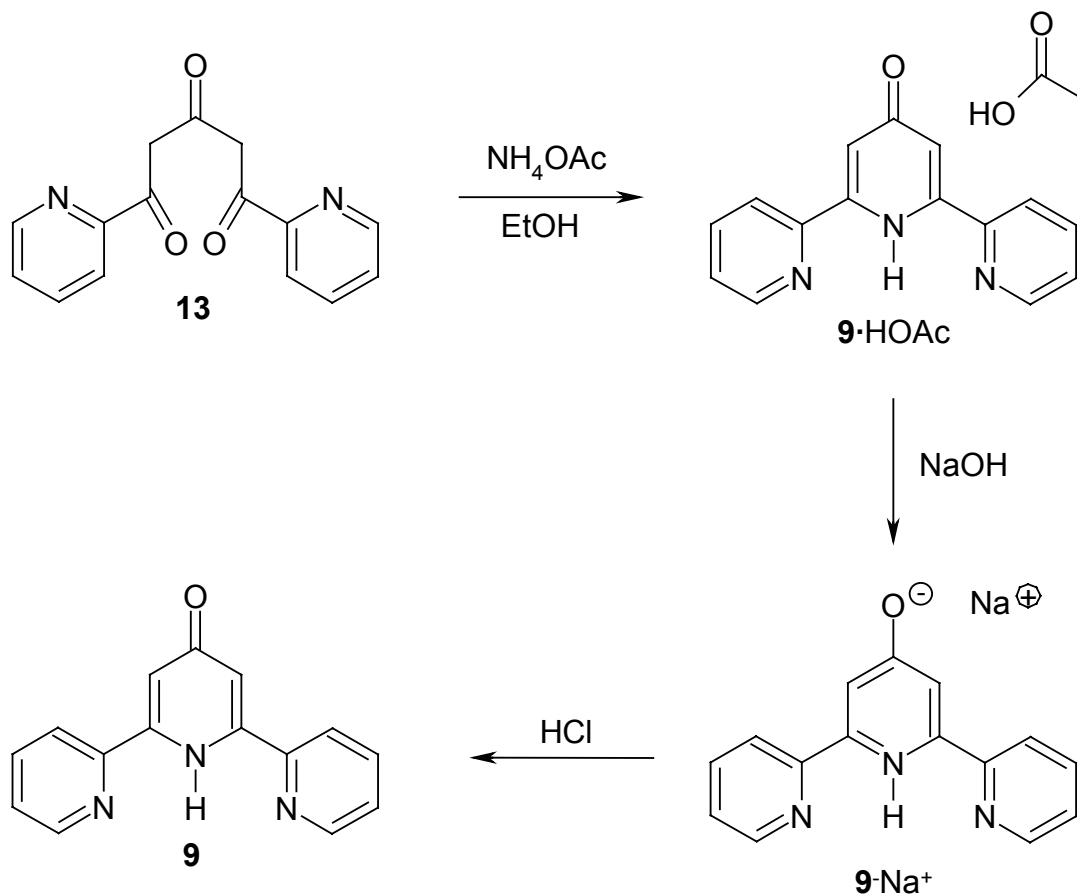


Abb. 2.16 Darstellung des freien Pyridons **9**

Es zeigt sich, dass beide Verbindungen, **9**•HOAc und **9**, gleichermaßen für die Synthese des (Trifluormethylsulfonyl)oxy-Derivates **7** eingesetzt werden können.

Liganden mit $\text{C}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C}$ und $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ als Spacer

Bei der Synthese von ferrocenylfunktionalisierten Terpyridinen mit längeren Verbindungseinheiten kann nicht mehr von so einfachen Synthesebausteinen, wie sie für die Darstellung der Liganden **3a**, **3b** und **8a**, **8b** verwendet worden sind, ausgegangen werden. Eine Synthesestrategie für die Darstellung der Liganden **14a** und **14b** ist in Abb. 2.17 gezeigt.

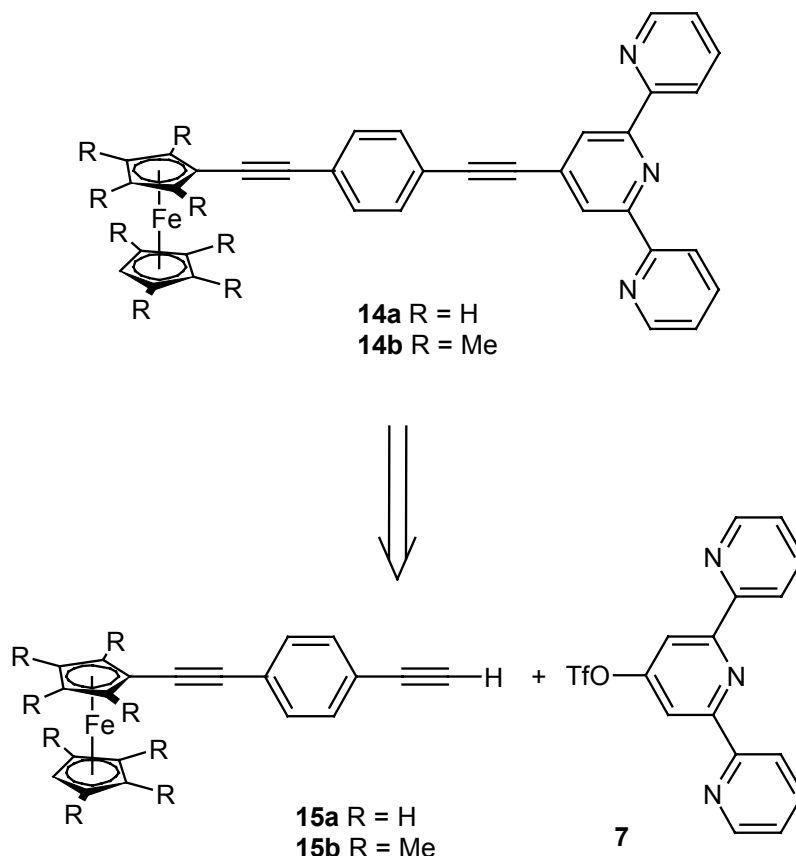
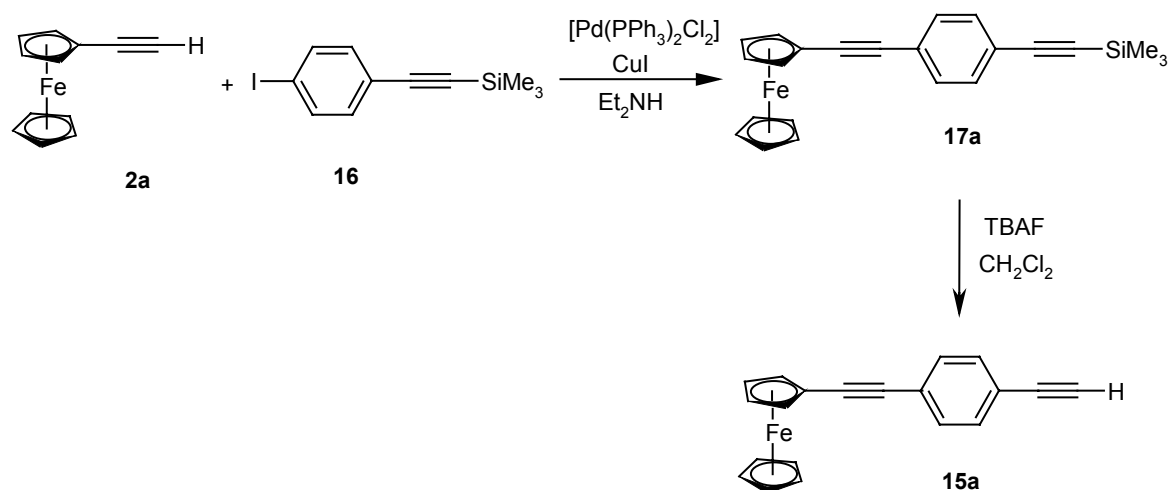


Abb. 2.17 Retrosyntheschema für die Liganden **14a** und **14b**

Ein Ausgangsprodukt, nämlich 4'-(Trifluormethylsulfonyl)oxy-2,2':6',2''-terpyridin **7**, ist schon als Baustein für die Synthese der Liganden **8a** und **8b** verwendet worden. Die Synthese des Ferrocens **15a** ist von Sita *et al.*³⁰ beschrieben worden (Abb. 2.18). Ausgehend von Ethinylferrocen¹⁰ **2a** und [(4-Iodphenyl)ethinyl]trimethylsilan **16** kann unter Sonogashira-artigen Kreuzkupplungsbedingungen die Zwischenstufe **17a** dargestellt werden. Anschließende Desilylierung mit Tetrabutylammoniumfluorid führt zu dem Ferrocen **15a**, das als Synthesebaustein für die Darstellung von **14a** eingesetzt werden kann.

Abb. 2.18 Darstellung von **15a** nach Sita *et al.*³⁰

Im Rahmen dieser Arbeit zeigte sich, dass für die Synthese von **15a** auch [(4-Bromphenyl)ethynyl]trimethylsilan³¹ **20** verwendet werden kann, welches eine Vorstufe bei der Synthese von **16** ist (Abb. 2.19 und 2.20).

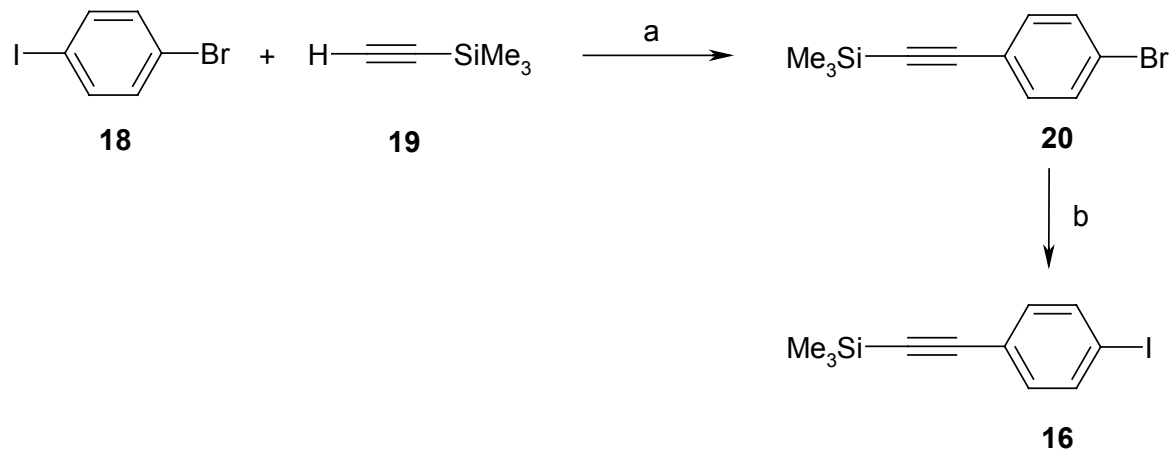


Abb. 2.19 Darstellung von **20** und **16**; **a**: $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (1.8 mol %), CuI (5.5 mol %), Et_2NH , 50 °C, 16 h; **b**: (i) *t*-BuLi (2 Äquivalente), Et_2O , -78 °C; (ii) I_2 , -78 °C bis 0 °C, 20 min³⁰

Über die in Abb. 2.20 gezeigte Syntheseroute kann **15a** ausgehend von Ethynylferrocen¹⁰ **2a** und **20** dargestellt werden.

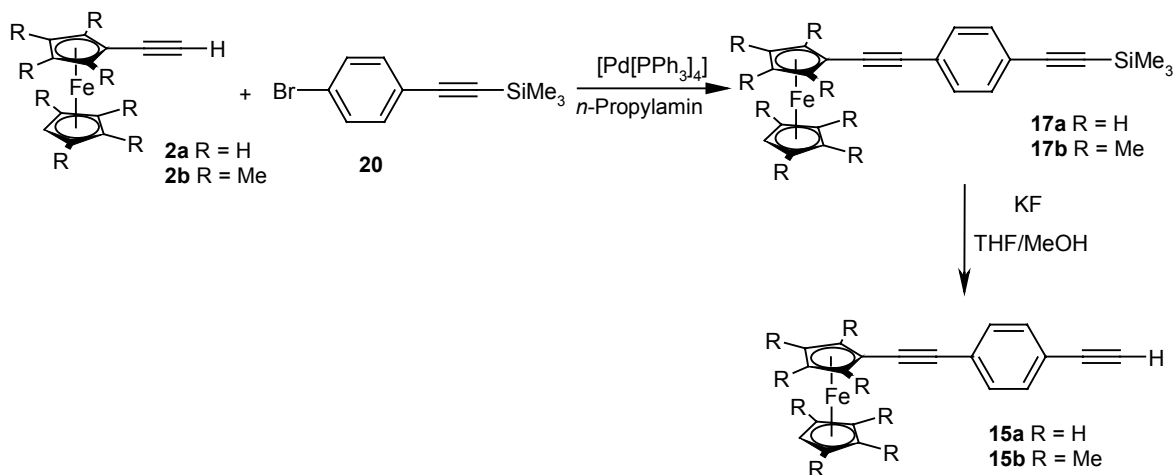


Abb. 2.20 Alternative Synthese von **15a** und **15b**

Über diesen Weg gelingt, ausgehend von Ethinyloctamethylferrocen¹¹ **2b**, auch die Darstellung des bislang noch nicht literaturbekannten Octamethylferrocenylderivates **15b**, und zwar über die Vorstufe **17b** (Abb. 2.20).

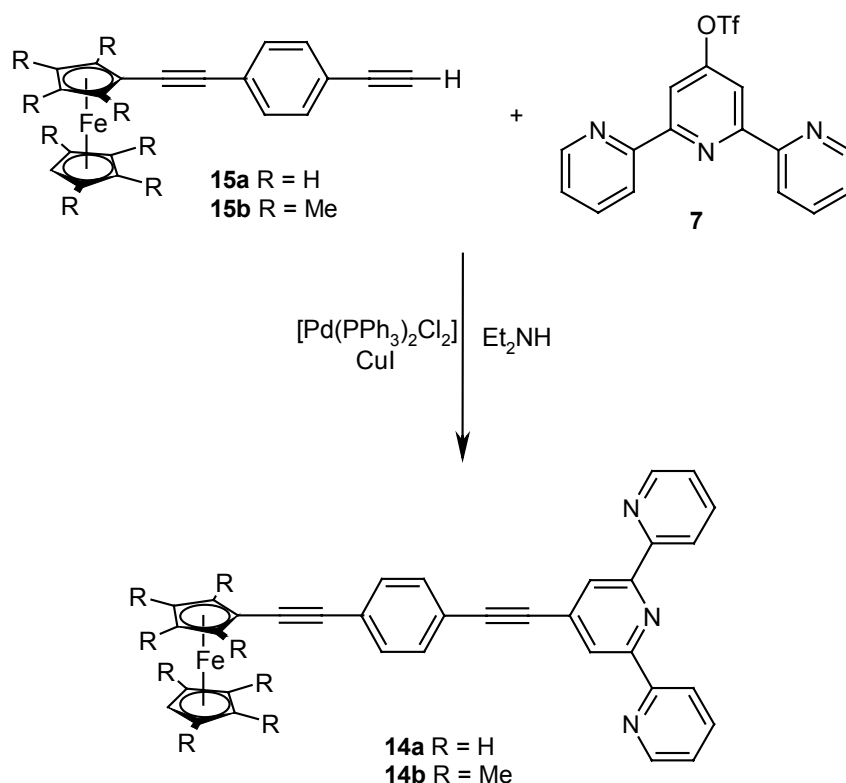


Abb. 2.21 Darstellung von **14a** und **14b** über Sonogashira-artige Kreuzkupplung

Ausgehend von den alkynylsubstituierten Ferrocenen **15a** und **15b** können durch Sonogashira-artige Kreuzkupplungsreaktionen das ferrocenylsubstituierte Terpyridin **14a**

bzw. das octamethylferrocenylsubstituierte Terpyridin **14b** in 68 bzw. 48 % Ausbeute dargestellt werden (Abb. 2.21).

Eine weitere interessante Spacereinheit stellt die ButadiindiyI-Gruppe dar. In Abb. 2.22 sind zwei Synthesemöglichkeiten für Verbindungen mit ButadiindiyI-Einheit als Spacer dargestellt.

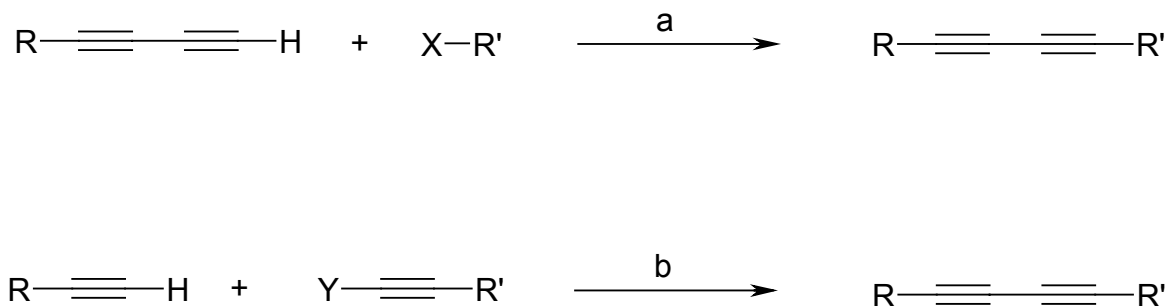


Abb. 2.22 Mögliche Synthesewege zu butadiindiyIverbrückten Systemen

Im Fall von Weg a geht man von einem Butadiin aus, das mit einem Arylhalogenid unter Sonogashira-artigen Bedingungen²² gekuppelt wird. Eine andere Darstellungsmethode von unsymmetrisch substituierten Butadiinen ist die Umsetzung eines Alkins mit einem Halogenalkin unter Cadiot-Chodkiewicz-Bedingungen.³²

Weg a: Sonogashira-artige Kreuzkupplungsreaktion

Butadiinylferrocen **21** kann in einer zweistufigen Synthese nach T. Marder *et al.*³³ aus Ethinylferrocen¹⁰ und 1,2-Dichlorethen dargestellt werden. Die Kupplung von **21** mit 4'-(Trifluormethylsulfonyl)oxy-2,2':6',2''-terpyridin **7** unter Verwendung von [Pd(PPh₃)₄] lieferte nicht das gewünschte Produkt (Abb. 2.23). Auch durch Variation der Reaktionsbedingungen, wie z. B. Verwendung von [PdCl₂(PPh₃)₂] als Katalysator, konnte **22** nicht isoliert werden.

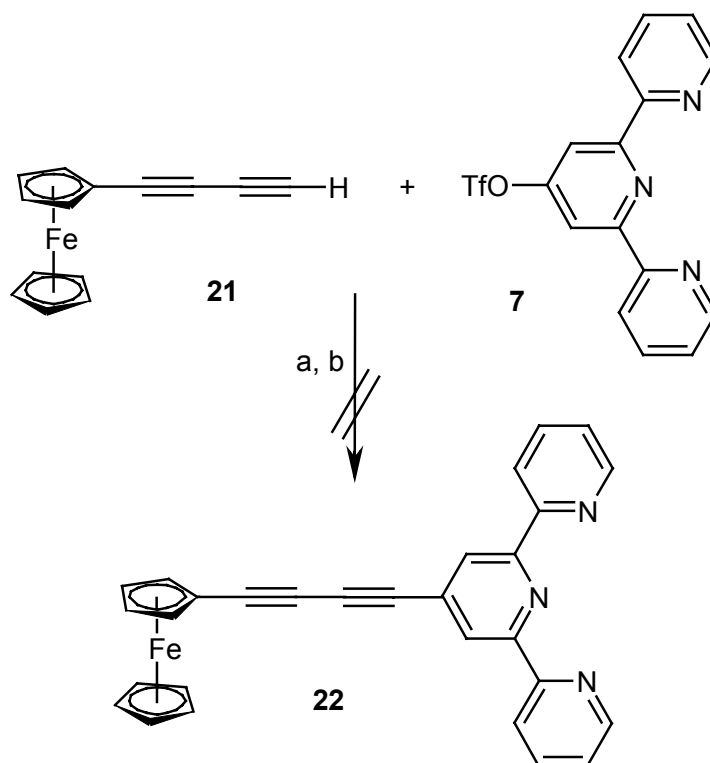


Abb. 2.23 Versuch zur Darstellung von **22** über Sonogashira-artige Kreuzkupplung

Weg b: Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Butadieneinheiten stellt die Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion³⁴ dar. Hierbei wird ein Gemisch aus einem Acetylen mit terminalem Wasserstoffatom und einem mit terminalem Halogenatom unter Kupfer(I)-Katalyse zu einem unsymmetrischen Produkt umgesetzt.

Das Ausgangsprodukt Bromethynylferrocen **23** kann nach einer Vorschrift von T. J. J. Müller *et al.*³⁵ dargestellt werden. Ethynylferrocen wird dabei zuerst lithiiert und anschließend bei tiefen Temperaturen mit NBS bromiert (Abb. 2.24).

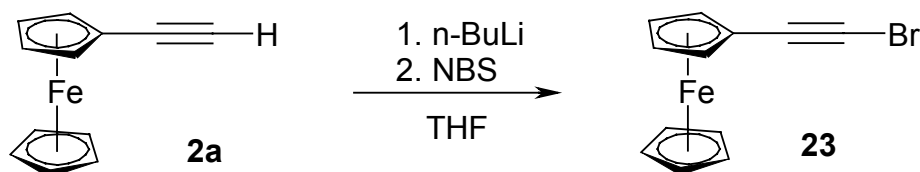


Abb. 2.24 Darstellung von Bromethynylferrocen nach T. J. J. Müller *et al.*³⁵

Das zweite Edukt, 4'-Ethinyl-2,2':6',2''-terpyridin **25**, ist ebenfalls literaturbekannt. In der Literaturvorschrift von Ziessel *et al.*³⁶ fehlt allerdings die Angabe detaillierter Reaktionsbedingungen. Nach Variation verschiedener Reaktionsparameter und Aufarbeitungsmethoden konnte das gewünschte Produkt über den folgenden Syntheseweg dargestellt werden (Abb. 2.25).

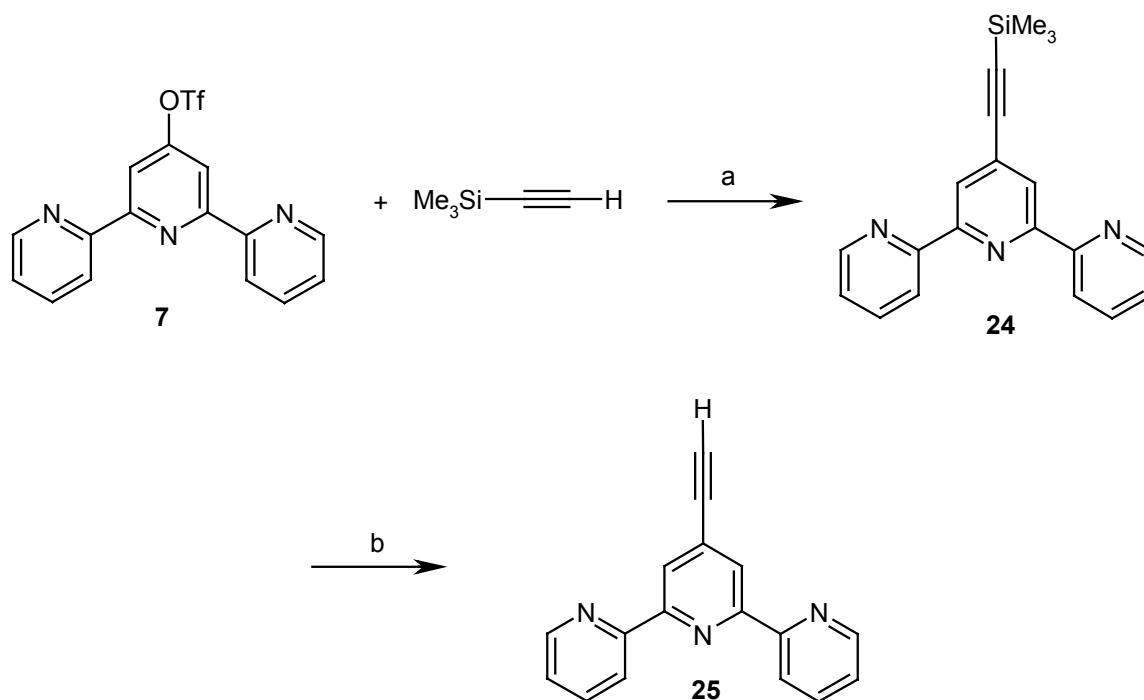


Abb. 2.25 Darstellung von 4'-Ethinyl-2,2':6',2''-terpyridin; a) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, CuI , Et_2NH ; b) KF in THF/MeOH

Nach der Kupplung von Bromethinylferrocen **23** mit 4'-Ethinyl-2,2':6',2''-terpyridin **25** unter Cadiot-Chodkiewicz-Bedingungen^{34, 35a} wurde nur ein Gemisch von mehreren Reaktionsprodukten und/oder Edukten isoliert. Aus diesem Reaktionsgemisch konnte der Ligand **22** nur in weniger als 5% Ausbeute isoliert werden (Abb. 2.26).

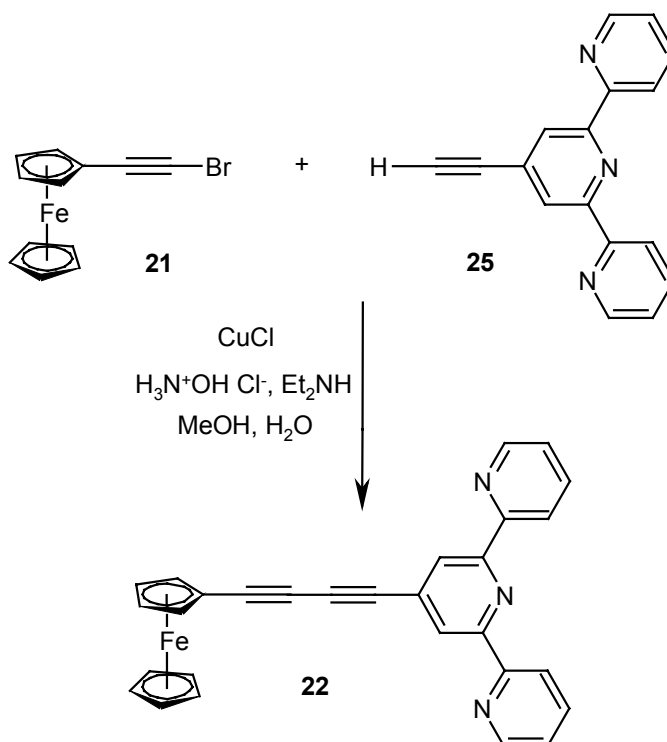


Abb. 2.26 Darstellung von **22** über Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung

Durch Variation der Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen sollte es möglich sein, die bislang geringen Ausbeuten an reiner Substanz zu verbessern.

Resümee der Synthesergebnisse und Strukturdiskussion

Die Synthese der literaturbekannten Liganden **3a** und **3b** konnte nachvollzogen werden. Bei der Synthese der Ausgangsverbindungen gelang es im Rahmen dieser Arbeit die Struktur eines Nebenproduktes bei der Darstellung von 4'-(4-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin **1** aufzuklären. Es konnten vier neue Liganden (**8a**, **8b**, **14a** und **14b**) dargestellt werden, bei denen sich die Acetyleneinheit direkt an der Terpyridyleinheit befindet (Abb. 2.27).

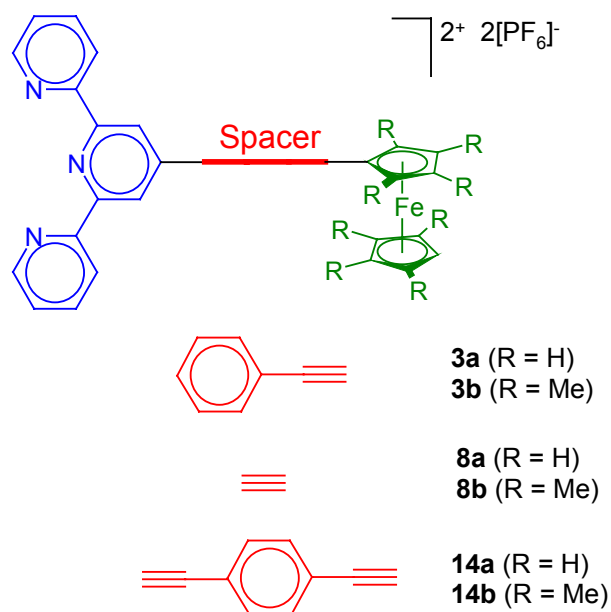


Abb. 2.27 Überblick über die durch Sonogashira-artige-Kreuzkupplung dargestellten Liganden

Von den Liganden **8a** und **8b** konnten Einkristalle erhalten werden, die der Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Zum Vergleich werden auch noch die Strukturen von **3a** und **3b** diskutiert.^{9, 37}

Bindungslängen und -winkel in diesen Strukturen weisen im allgemeinen keine Besonderheiten auf. Die Acetyleneinheiten sind nahezu linear mit C-C-Abständen von ca. 119 pm. In allen Strukturen sind die drei C₅N Ringe in transoider Konfiguration in Bezug auf die interannularen C-C-Bindungen angeordnet, wie das für vergleichbare Verbindungen im allgemeinen zu beobachten ist. Diese Ringe sind nahezu coplanar (Diederwinkel $\leq 10^\circ$), mit Ausnahme von **3a**, wo Winkel zwischen 3.6 und 25.6° beobachtet werden. Die Cyclopentadienylringe befinden sich bei allen Verbindungen in nahezu ekliptischer Anordnung und weisen alle ähnliche durchschnittliche Fe-C-Bindungslängen von ca. 205 pm auf. Diese Bindungslängen sind fast identisch mit denen, die für Ferrocen³⁸ und Decamethylferrocen³⁹ beobachtet wurden. Aus sterischen Gründen bilden die Phenylenringe in den Verbindungen **3a** (zwei unterschiedliche Moleküle) und **3b** einen Winkel von 36.1/35.3° bzw. 26.9° mit dem zentralen C₅N-Ring der Terpyridyleinheit. Dies führt zu einer Abnahme der π -Delokalisation in diesen Verbindungen.

In Abb. 2.28 - 2.31 sind die Strukturen von **8a**, **8b**, **3a** und **3b** gezeigt. Man erkennt, dass die Ligandarchitektur wesentlich durch die starren Spacereinheiten unterschiedlicher Länge bestimmt wird.

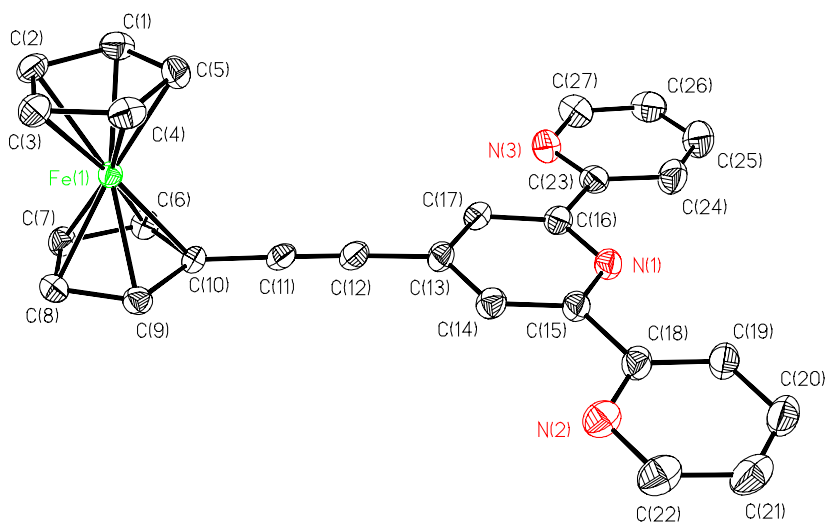


Abb. 2.28 Molekülstruktur von **8a** im Kristall

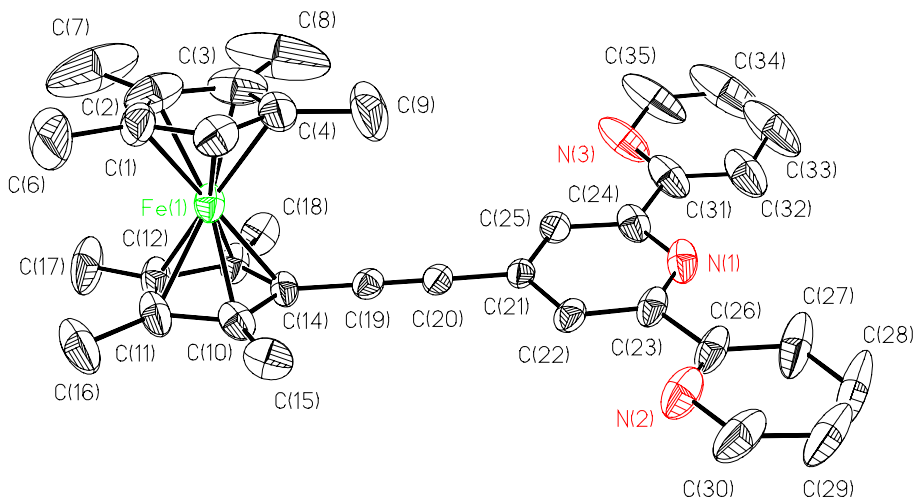


Abb. 2.29 Molekülstruktur von **8b** im Kristall

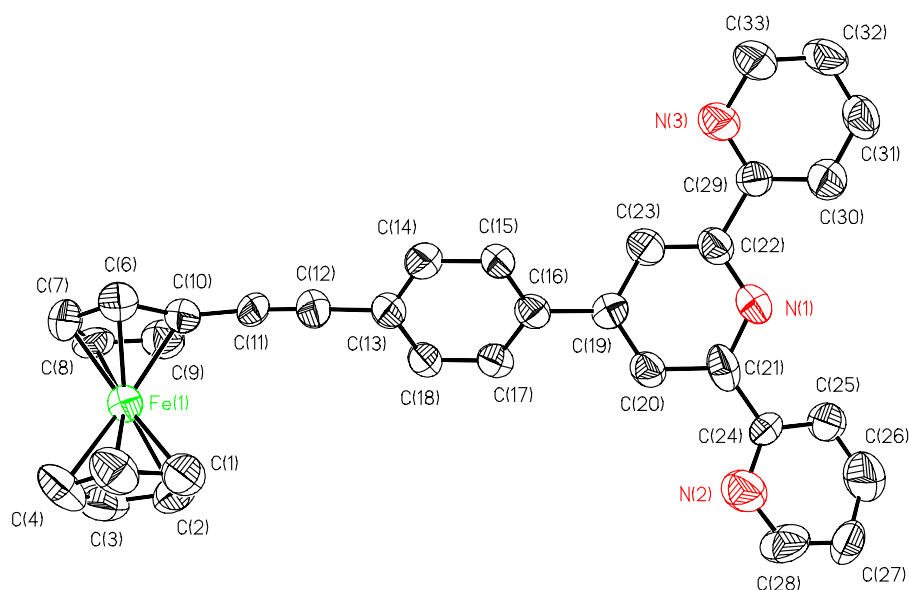


Abb. 2.30 Molekülstruktur von **3a** im Kristall⁸⁷

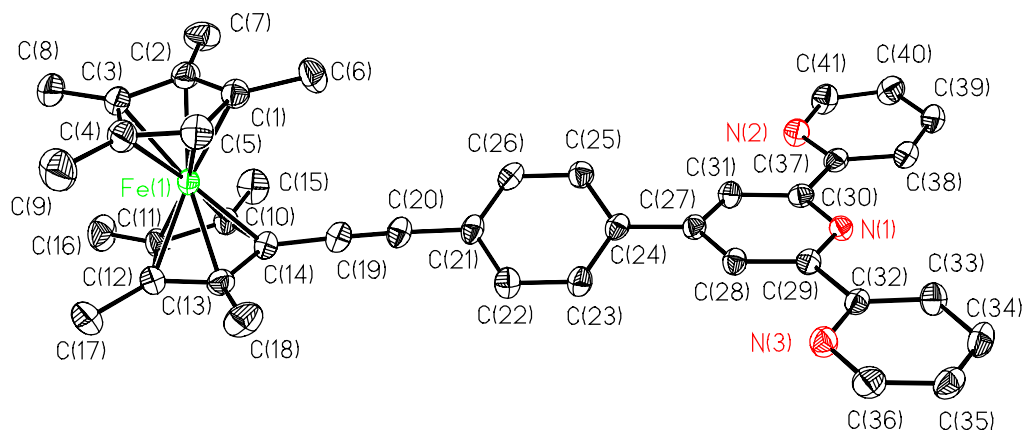


Abb. 2.31 Struktur von **3b** im Kristall⁸

Die synthetisierten Liganden dienen als Synthesebausteine für die Konstruktion von oligonuklearen Übergangsmetallkomplexe. Die vielfältige Komplexchemie dieser Liganden wird im nächsten Kapitel vorgestellt.

Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten wurden, wenn nicht anders erwähnt, unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff) durchgeführt. Die verwendeten Solventien und ggf. auch Edukte wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter Inertgas aufbewahrt. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$,⁴⁰ $[\text{PdCl}_2(\text{PPh})_2]$,⁴¹ Ethinylferrocen,¹⁰ Octamethylethinylferrocen,¹¹ 2-[3-(4-Bromphenyl)-1-oxoprop-2-enyl]pyridin,¹² 2-[3-(4-Methylphenyl)-1-oxoprop-2-enyl]pyridin,¹² *N*-[2-oxo-2-(2-pyridyl)ethyl]pyridiniumiodid,¹² 4'-(4-Bromphenyl)-2,2'-6',6''-terpyridin,¹² Ferrocenylbutadiin,³³ Bromethinylferrocen³⁵ und 4'-Ethinyl-2,2':6',6''-terpyridin³⁶ wurden nach literaturbekannten Methoden synthetisiert. Die übrigen Ausgangsverbindungen waren im Arbeitskreis vorhanden oder kommerziell erhältlich.

NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance DRX 500 Spektrometer oder einem Varian Unity INOVA 500 Spektrometer aufgenommen. Die Referenzierung erfolgt über partiell undeuterte Solvensanteile.

Massenspektren wurden entweder mit einem VG Autospec (70 eV, 200 μA Emission) oder mit einem Esquire 3000 (ESI) aufgenommen.

Die Elementaranalysen führten das Analytische Labor der Universität Bielefeld (Perkin-Elmer-240-Elementaranalysator), das Mikroanalytische Laboratorium Beller (Göttingen) und das Mikroanalytische Labor H. Kolbe (Mülheim a. d. Ruhr) durch.

Darstellung von 1-[3-(4-Bromphenyl)indolizinyll-(1-imino)]-3-[4-bromphenyl]-1*H*-indoliziniumacetat (**6aOAc**)

14.0 g (46.6 mmol) 2-[3-(4-Bromphenyl)-1-oxoprop-2-enyl]pyridin **4a** und 23.0 g (298 mmol) Ammoniumacetat werden in 100 ml Essigsäure gelöst und unter Rühren langsam auf 100 °C erhitzt. Während des Erwärmens ändert sich die Farbe von grün über braun und violett zu dunkelblau. Die dunkelblaue Lösung wird noch weitere 10 min bei 100 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine Filternutsche abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 13.5 g (19.1 mmol, 82 %) **6aOAc**•HOAc als dunkelgrünen mikrokristallinen Feststoff, der metallischen Glanz zeigt.

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ(ppm) = 1.75 (s, 6H); 7.54 (m, 2 H); 7.79 ("d", "J" = 8.5 Hz, 4H); 7.86 ("d", "J" = 8.5, 4H); 8.00 (s, 2H); 8.05 (m, 2H); 8.55 ("d", "J" = 8.4 Hz, 2H); 8.79 ("d", "J" = 6.6 Hz, 2H); 13.69 (br., s, 1H)

¹³C{¹H}-NMR (DMSO-d₆) δ(ppm) = 21.6, 113.5, 122.0, 123.6, 126.7, 130.0, 133.1, 134.2, 135.3, 137.5, 138.3, 142.8, 146.1, 176.6

MS (FAB) (m/z) = 556 [**6a**]⁺

C ₃₂ H ₂₅ N ₃ Br ₂ O ₄ (675.4)	Ber.:	C 56.91	H 3.73	N 6.22
	Gef.:	C 57.13	H 3.92	N 6.01

Darstellung von 1-[3-(4-Bromphenyl)indolizinyli-(1)-imino]-3-[4-bromphenyl]-1*H*-indoliziniumiodid (**6aI**)

1.00 g (1.48 mmol) **6aOAc**•HOAc und 310 mg (1.50 mmol) Pyridiniumiodid werden in 10 ml Ethanol gelöst und 2 h unter Rückfluss gerührt. Man lässt die Reaktionslösung auf RT abkühlen. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Umkristallisation aus DMSO liefert 935 mg (1.23 mmol, 83%) des Solvats **6aI**•DMSO in Form dünner grüner Blätter mit metallischem Glanz.

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ(ppm) = 7.54 (m, 2 H); 7.79 ("d", "J" = 8.5 Hz, 4H); 7.86 ("d", "J" = 8.5, 4H); 8.00 (s, 2H); 8.05 (m, 2H); 8.55 ("d", "J" = 8.4 Hz, 2H); 8.79 ("d", "J" = 6.6 Hz, 2H)

¹³C{¹H}-NMR (DMSO-d₆) δ(ppm) = 113.5, 122.0, 123.6, 126.7, 130.0, 133.1, 134.2, 135.3, 137.5, 138.3, 142.8, 146.1

MS (FAB) (m/z) = 556 [**6a**]⁺

C₃₀H₂₄N₃Br₂IOS (761.3)

Ber.:	C 47.32	H 3.18	N 5.74	Br 20.99	I 16.67	O 2.10	S 4.21
Gef.:	C 46.91	H 3.31	N 5.74	Br 21.13	I 16.90	O 2.32	S 4.28

Darstellung von 1-[3-(4-Methylphenyl)indolizinyll-(1)-imino]-3-[4-methylphenyl]-1*H*-indoliziniumacetat (**6bOAc**)

Das grüne Solvat **6bOAc**•HOAc (13.7 g, 83 %) kann in Analogie zu **6bOAc**•HOAc durch die Reaktion von 13.5 g (60.5 mmol) 2-[3-[4-Methylphenyl]-1-oxoprop-2-enyl]pyridin **4b** und 20.0 g (259 mmol) Ammoniumacetat in 90 ml Essigsäure dargestellt werden.

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm) = 1.99 (s, 6 H); 2.42 (s, 6H); 7.22 (m, 2 H); 7.35 ("d", "J" = 7.7 Hz, 4 H); 7.45 (m, 2 H); 7.48 ("d", "J" = 7.9, 4H); 7.91 (m, 2 H); 8.37 (d, "J" = 8.3 Hz, 2 H); 8.50 (d, J = 6.5 Hz, 2 H)

¹³C{¹H}-NMR (DMSO-d₆) δ(ppm) = 21.6, 22.9, 109.2, 119.6, 120.2, 124.0, 128.2, 128.4, 130.2, 134.6, 140.9, 141.1, 143.1, 176.4

MS (FAB) (m/z) = 426 [**6b**]⁺

C ₃₄ H ₃₁ N ₃ O ₄ (545.6)	Ber.:	C 74.84	H 5.73	N 7.70
	Gef.:	C 75.00	H 6.03	N 7.71

Darstellung von 1-[3-(4-Methylphenyl)indolizinyll-(1)-imino]-3-[4-methylphenyl]-1*H*-indoliziniumchlorid (**6bCl**)

13.5 g (60.5 mmol) 2-[3-(4-Methylphenyl)-1-oxoprop-2-enyl]pyridin **4b** und 20 g (259 mmol) Ammoniumacetat werden in 90 ml Eisessig suspendiert und langsam auf 100 °C erwärmt. Beim Erwärmen ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb über braun und violett bis zu tiefblau. Die dunkelblaue Lösung wird noch weitere 10 min bei 100 °C gerührt und danach auf RT abgekühlt. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren 200 ml Dichlormethan. Nach ca. 15 min werden 200 ml Wasser tropfenweise zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird HCl-Gas durch die Lösung geleitet. Der dabei ausfallende Feststoff wird abfiltriert, mit Ethanol und Wasser gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 8.42 g (23.0 mmol, 76 %) des Solvats **6bCl**•2H₂O.

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ(ppm) = 2.43 (s, 6 H); 3.61 (s, 4H); 7.44 ("d", "J" = 7.7 Hz, 4 H); 7.49 (m, 2 H); 7.69 ("d", "J" = 7.7, 4H); 7.89 (s, 2 H); 8.00 (m, 2H); 8.47 (d, J = 8.3 Hz, 2 H); 8.73 (d, J = 6.4 Hz, 2 H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6) δ (ppm) = 21.0, 109.7, 118.9, 120.3, 124.8, 128.9, 129.7, 134.4, 134.8, 140.0, 142.9

MS (FAB) (m/z) = 426 [**6b**] $^+$

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{ClO}_2$ (498.0)

Ber.: C 72.35 H 5.67 N 8.44

Gef.: C 71.95 H 5.92 N 8.82

Alternativ kann man diese Verbindung (830 mg, 91%) durch Einleiten von HCl in eine Lösung von **6b**OAc•HOAc (1.00 g, 1.83 mmol) in 10 ml Ethanol erhalten.

Darstellung von 1-[3-(4-Methylphenyl)indolizinyll-(1)-imino]-3-[4-methylphenyl]-1*H*-indoliziniumhexafluorophosphat (6b**PF₆)**

Zu einer gesättigten Lösung von **6b**Cl•2H₂O in Dichlormethan gibt man eine gesättigte wässrige Lösung von Kaliumhexafluorophosphat. Anschließend wird kräftig gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Lagerung dieser dunkelblauen Lösung bei 5°C erhält man eine geringe Menge **6b**PF₆ in Form großer grüner Nadeln mit metallischem Glanz.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse siehe Anhang

Darstellung von Di{1-[3-(4-methylphenyl)indolizinyll}amin (6b**H)**

0.74 g (1.49 mmol) **6b**Cl•2H₂O und 92 mg (2.43 mmol) Natriumborhydrid werden in 50 ml Ethanol gelöst. Die Reaktionsmischung wird 18 h gerührt und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 150 ml *n*-Hexan aufgenommen. Unlösliche Bestandteile werden durch Filtration durch eine Schicht aus neutralem Aluminiumoxid entfernt. Anschließend wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt. Man erhält 60 mg (0.14 mmol, 9.4 %) eines blassgelben, extrem luftempfindlichen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) $\delta(\text{ppm}) = 2.31$ (s, 6 H); 6.42 (m, 4 H); 6.68 (s, 2 H); 7.10 (s, 1 H); 7.24 ("d", "J" = 8.0 Hz, 4 H); 7.44 ("d", "J" = 8.0, 4 H); 7.53 (d, J = 8.8 Hz, 2 H); 8.16 (d, J = 7.1 Hz, 2 H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6) $\delta(\text{ppm}) = 20.8, 104.9, 110.8, 112.9, 118.2, 121.3, 121.6, 122.3, 123.1, 127.1, 129.0, 129.6, 135.9$

MS (FAB) (m/z) = 428 [**6bH** + H]⁺

$\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_3$ (427.5)

Darstellung von Di{1-[3-(4-methylphenyl)indoliziny]}trimethylsilylamin (6bSiMe₃**)**

0.3 ml einer 1.0 M Lösung von LDA in THF (0.3 mmol) werden zu einer Lösung von **6bH** (60 mg, 0.14 mmol) in 10 ml THF gegeben. Nach 4 h wird Chlortrimethylsilan (2 ml, 15.8 mmol) zugesetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung 14 h bei RT gerührt. Die flüchtigen Komponenten werden im Vakuum entfernt, und 20 ml *n*-Hexan werden zu dem Rückstand gegeben. Unlösliche Bestandteile werden durch Filtration entfernt. Das hellgelbe Filtrat wird bis zur Gewichtskonstanz eingengt und liefert 66 mg (0.13 mmol, 95 %) **6bSiMe₃** in Form eines blassgelben Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) $\delta(\text{ppm}) = 0.13$ (s, 9 H); 2.33 (s, 6 H); 6.44 (m, 2 H); 6.59 (m, 2 H); 6.92 (s, 2 H); 7.26 ("d", "J" = 8.0 Hz, 4 H); 7.44 ("d", "J" = 8.0, 4 H); 7.56 (d, J = 9 Hz, 2 H); 8.19 (d, J = 7.0 Hz, 2 H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6) $\delta(\text{ppm}) = 0.5, 20.8, 110.8, 113.7, 115.7, 117.6, 121.7, 123.9, 127.3, 128.7, 128.9, 129.6, 136.1$

MS (FAB) (m/z) = 500 [**6bSiMe₃** + H]⁺

$\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Si}$ (499.7)

Darstellung von 4'-(Trifluormethylsulfonyl)oxy-2,2':6',2''-terpyridin (**7**) aus **9**•HOAc

Zu einer Lösung von 618 mg (1.97 mmol) 2,6-Di(2'-pyridyl)-4(1H)-pyridon•HOAc in 5 ml Pyridin werden bei 0 °C langsam 594 mg (2.00 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid gegeben. Die Reaktionslösung wird 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend lässt man auf RT erwärmen und weitere 15 h bei RT rühren. Das Reaktionsgemisch wird auf 50 g Eis gegeben, und die entstandene Suspension wird eine halbe Stunde gerührt. Der bräunliche Niederschlag wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wird der Feststoff in heißem Hexan (15 ml) gelöst und der unlösliche braune Rückstand abfiltriert (Umkehrfritte, D3). Konzentration des Filtrats auf 5 ml und Kühlen ergibt 500 mg (1.30 mmol, 66 %) **7** in Form von farblosen Nadeln. Die Reinheit der Probe ist lt. NMR > 95 %.

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm) = 7.37-7.40 (m, 2H, 5,5''-H); 7.86-7.87 (m, 2H, 4,4''-H); 8.40 (s, 2H, 3',5'-H); 8.60 (d, 2H, J = 7.88 Hz, 3,3''-H); 8.70 (d, J = 4.32 Hz, 2H, 4,4''-H)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) δ(ppm) = 113.1, 121.4, 124.7, 137.0, 149.4, 154.2 (Arylringe); 158.5 (-CF₃); 158.8 (Arylringe)

C₁₆H₁₀F₃N₃O₂S (365.3)

Darstellung von 1-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)ethinylferrocen (**8a**)

680 mg (3.24 mmol) Ethinylferrocen **2a** und 1.24 g (3.24 mmol) 4'-(Trifluormethylsulfonyl)oxy-2,2':6',2''-terpyridin **7** werden in 20 ml Toluol und 10 ml Diisopropylamin zusammen mit 230 mg (0.20 mmol) [Pd(PPh₃)₄] in einem geschlossenen Gefäß 14 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf RT wird Flüchtiges im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Dichlormethan aufgenommen und mit ca. 5 ml Methanol versetzt. Die Lösung wird durch Florisil filtriert und anschließend im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der resultierende Feststoff wird in Methanol suspendiert und abfiltriert. Man erhält 1.00 g (2.27 mmol, 70 %) **8a** als orangefarbenen Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm) = 4.25 (s, 5 H, C₅H₅); 4.28 (s, 2 H, C₅H₄); 4.53 (s, 2 H, C₅H₄); 7.32-7.34 (m, 2 H, 5,5''-H); 7.83-7.87 (m, 2 H, 4,4''-H); 8.50 (s, 2 H, 3',5'-H); 8.60 ("d", 2 H, "J" = 7.9 Hz, 3,3''-H); 8.70 ("d", 2 H, "J" = 4.4 Hz, 6,6''-H)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) δ(ppm) = 63.9, 69.4, 70.1, 71.8 (Fc); 84.2, 94.0 (C≡C); 121.2, 122.5, 123.9, 134.1, 136.9, 149.1, 155.4, 155.8 (Arylringe)

MS (ESI) (m/z) = 464 [**8a** + Na]⁺

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse siehe Anhang

C ₂₇ H ₁₉ N ₃ Fe (441.3)	Ber.:	C 73.48	H 4.33	N 9.52
	Gef.:	C 72.27	H 4.75	N 9.27

Darstellung von 1-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)ethinyloctamethylferrocen (**8b**)

1.07 g (3.23 mmol) Ethinyloctamethylferrocen **2b** und 1.23 g (3.23 mmol) 4'-(Trifluormethylsulfonyl)oxy-2,2':6',2''-terpyridin **7** werden in 20 ml Toluol und 10 ml Diisopropylamin zusammen mit 230 mg (0.20 mmol) [Pd(PPh₃)₄] in einem geschlossenen Gefäß 14 h auf 60°C erwärmt. Nach Abkühlen auf RT wird Flüchtiges im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Dichlormethan aufgenommen und mit ca. 5 ml Methanol versetzt. Die Lösung wird über Florisil filtriert und anschließend im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt. Der resultierende Feststoff wird in Methanol suspendiert und abfiltriert. Man erhält 1.11 g (2.01 mmol, 62 %) **8b** als roten Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm) = 1.69, 1.74, 1.80, 1.96 (s, 4 × 6 H, Me); 3.34 (s, 1 H, C₅Me₄H); 7.33-7.35 (m, 2 H, 5,5''-H); 7.84-7.87 (m, 2 H, 4,4''-H); 8.47 (s, 2 H, 3',5'-H); 8.61 ("d", 2 H, "J" = 8.0 Hz, 3,3''-H); 8.72 ("d", 2 H, "J" = 4.1 Hz, 6,6''-H)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) δ(ppm) = 9.0, 10.0, 10.7, 10.8 (Me); 63.9, 71.7, 81.0, 81.3, 81.8, 82.8 (Fc[#]); 88.3, 94.9 (C≡C); 121.4, 122.1, 123.9, 135.0, 136.9, 149.1, 155.4, 156.1 (Arylringe)

MS (ESI) (m/z) = 553 [**8b**]⁺

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse siehe Anhang

C ₃₅ H ₃₅ N ₃ Fe (553.5)	Ber.:	C 75.94	H 6.37	N 7.59
	Gef.:	C 74.60	H 6.68	N 7.01

Darstellung von 2,6-Di(2'-pyridyl)-4-(1H)-pyridon (9)

2.00 g (7.46 mmol) 1,5-Di(2'-pyridyl)pentan-1,3,5-dion **13** und 4.00 g (52.0 mmol) Ammoniumacetat werden in 50 ml Ethanol gelöst und 6 h unter Rückfluss gerührt. Danach wird die braune Reaktionslösung auf das halbe Volumen eingengt. Nach Abkühlen auf 4 °C wird der gebildete Niederschlag abfiltriert und mit kaltem Diethylether gewaschen. Nach Umkristallisation wird nicht 2,6-Di(2'-pyridyl)-4-pyridon **9**, sondern das HOAc-Addukt **9•HOAc** in 60 % Ausbeute erhalten. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Angaben in der Literatur.²⁵

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm) = 2.11 (s, 3H, -CH₃); 7.27 (s, 2H, 4'-H); 7.48-7.50 (m, 2H, 5,5''-H); 7.92-7.95 (m, 2H, 4,4''-H); 8.00 (d, J = 7.9 Hz, 2H, 3,3''-H); 8.84 ("d", "J" = 4.6 Hz, 2H, 6,6''-H)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) δ(ppm) = 21.4 (Me); 113.5, 120.5, 125.1, 137.6, 144.4, 148.5, 149.4 (Arylringe); 174.4 (C=O); 181 (CO₂H)

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse siehe Anhang

C₁₇H₁₅N₃O₃ (309.3)

Darstellung von 2,6-Di(2'-pyridyl)-4-natriumpyridylchinolat (9Na)

500 mg (1.61 mmol) **9•HOAc** werden in 5 ml Dichlormethan gelöst und mit 10-%iger wässriger NaOH 1h gerührt. Nach Phasentrennung fällt aus der wässrigen Phase ein farbloser Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknen des Feststoffes im Vakuum erhält man 40 mg **9Na** (0.15 mmol, 9 %) als farblose Nadeln. Die Reinheit der Verbindung wird lt. NMR auf > 95 % bestimmt werden.

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ(ppm) = 7.15 (s, 2H, 4'-H); 7.26-7.29 (m, 2H, 5, 5''-H); 7.80-7.83 (m, 2H, 4,4''-H); 8.45 (d, J = 8.0 Hz, 2H, 3,3''-H); 8.56 ("d", "J" = 4.2 Hz, 2H, 6,6''-H)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) δ(ppm) = 100.8, 113.5, 120.3, 136.3, 148.5, 154.3, 158.4 (Arylringe)

C₁₅H₁₀N₃NaO (271.3)

Darstellung von 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(1H)-pyridon (9) aus 9Na

200 mg (0.73 mmol) **9Na** werden in 5 ml Dichlormethan gelöst und vorsichtig mit verdünnter HCl versetzt. Der dabei ausfallende farblose Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 115 mg (0.46 mmol, 63 %) **9** als farblose Nadeln. Die Reinheit der Verbindung ist lt. NMR > 95 %.

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm) = 7.05 (s, 2H, 4'-H); 7.41 (d, J = 5.01 Hz, 2H, 3,3''-H); 7.81-7.90 (m, 4H, 4,4''-H und 5, 5''-H); 8.76 ("d", "J" = 3.29 Hz, 2H, 6,6''-H), 11.91 (s, 1H, NH)

C₁₅H₁₁N₃O (249.3)

Darstellung von 1-{4-[2-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)ethin-1-yl]-phenyl}ethinylferrocen (14a)

120 mg (0.387 mmol) **15a** und 148 mg (0.387 mmol) 4'-(Trifluormethylsulfonyl)oxy-2,2':6',2''-terpyridin **7** werden in 5 ml Diethylamin gelöst und nacheinander mit 5.1 mg (0.007 mmol) [PdCl₂(PPh₃)₂] und 0.50 mg CuI (0.003 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird 16 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit kaltem Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 144 mg (0.265 mmol, 68 %) **14a** als orangefarbenen Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm) = 4.24 (s, 7 H, C₅H₅, C₅H₄); 4.50 (s, 2H, C₅H₄); 7.33-7.35 (m, 2 H, 5,5''-H); 7.46-7.51 (m, 4 H, C₆H₄); 7.84-7.88 (m, 2 H, 4, 4''-H); 8,56 (s, 2 H, 3',5'-H); 8.60 ("d", "J" = 7.8 Hz, 3,3''-H); 8.70 ("d", "J" = 4.4 Hz, 6,6'')

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) δ(ppm) = 64.8, 69.0, 70.0, 71.5 (Fc); 85.5, 89.0, 91.1, 93.6 (C≡C); 121.2, 121.4, 122.8, 124.0, 124.7, 131.4, 131.8, 133.3, 136.9, 149.2, 155.6, 155.6 (Arylringe)

MS (ESI) (m/z) = 564 [**14** + Na]⁺

C₃₅H₂₃N₃Fe (541.4)

Ber.:	C 77.64	H 4.28	N 7.76
Gef.:	C 75.90	H 4.73	N 6.77

Darstellung von 1-{4-[2-(2,2':6'.2''-Terpyridin-4'-yl)ethin-1-yl]-phenyl]}octamethylethynylferrocen (14b**)**

320 mg (0.758 mmol) 4-(Octamethylferrocenyl)ethinyl-1-ethinylbenzol **15b** und 290 mg (0.760 mmol) 4'-(Trifluormethylsulfonyl)oxy-2,2':6',2''-terpyridin **7** werden in 10 ml Diethylamin gelöst und nacheinander mit 10 mg (0.014 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ und 1.0 mg (0.005 mmol) CuI versetzt. Die Reaktionslösung wird 16 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit kaltem Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 136 mg eines braunroten Feststoffes, der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht wird. Bei dem aus der Reaktionslösung ausgefallenem Feststoff handelt es sich nicht um das erwartete Produkt **14b**. Das Filtrat wird anschließend bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit Methanol suspendiert. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert. Man erhält 240 mg (367 μmol , 48 %) **14b** als orangefarbenen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 1.68, 1.72, 1.78, 1.89$ ($4 \times \text{s}, 4 \times 6 \text{ H, Me}$); 3.35 ($\text{s}, 1 \text{ H, C}_5\text{Me}_4\text{H}$); $7.33-7.35$ ($\text{m}, 2 \text{ H, 5,5''-H}$); $7.46-7.51$ ($\text{m}, 4 \text{ H, C}_6\text{H}_4$); $7.84-7.88$ ($\text{m}, 2 \text{ H, 4,4''-H}$); 8.56 ($\text{s}, 2 \text{ H, 3',5'-H}$); 8.60 (" d ", " J " = 7.9 Hz, $3,3''\text{-H}$); 8.71 (" d ", " J " = 4.4 Hz, $6,6''\text{-H}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 8.7, 9.8, 10.3, 10.9$ (Me); $64.4, 72.1, 78.2, 81.1, 81.7, 81.9$ ($\text{C}_5\text{-Fc}^\#$); $84.2, 85.6, 88.9, 93.8$ ($\text{C}\equiv\text{C}$); $120.7, 121.2, 122.7, 124.0, 130.8, 131.9, 133.92, 136.9, 149.2, 155.5, 155.7$ (Arylringe)

MS (ESI) (m/z) = 653 [**14b**] $^+$

$\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Fe}$ (653.7)

Ber.:	C 79.01	H 6.01	N 6.43
Gef.:	C 78.88	H 6.18	N 6.31

Darstellung von 1-[4-(Ethinyl)phenyl]ethinylferrocen (15a**)**

Abgewandelte Literaturvorschrift³⁰

240 mg (0.628 mmol) **17a** werden zusammen mit 40.0 mg (0.688 mmol) Kaliumfluorid in 10 ml Tetrahydrofuran und 5 ml Methanol gelöst. Die Reaktionslösung wird 16 h bei RT gerührt. Danach wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan

aufgenommen. Man filtriert und engt das Filtrat bis zur Trockne ein. Man erhält 140 mg (0.451 mmol, 72 %) **15a** als orangefarbenen Feststoff. Die Reinheit ist lt. NMR > 95 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 3.14$ (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{C-H}$); 4.24 (s, 7H, C_5H_5 , C_5H_4); 4.48 (s, 2H, C_5H_4); 7.41 (4H, C_6H_4)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 64.8, 69.0, 70.0, 71.5, 78.6$ (Fc); 83.4, 85.3, 90.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 122.0, 124.5 (quart.- C_6H_4); 131.2, 132.0 (C_6H_4)

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{Fe}$ (310.2)

Darstellung von 1-[4-(Ethinyl)phenyl]ethinyloctamethylferrocen (**15b**)

550 mg (1.11 mmol) **17b** werden zusammen mit 71.0 mg (1.22 mmol) Kaliumfluorid in 20 ml Tetrahydrofuran und 10 ml Methanol gelöst. Die Reaktionslösung wird 16 h bei RT gerührt. Danach wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Man filtriert durch Florisil und engt das Filtrat anschließend bis zur Trockne ein. Der ölige Rückstand wird mit Methanol versetzt und der resultierende Feststoff abfiltriert. Man erhält 320 mg (0.451 mmol, 68 %) **15b** als orangefarbenen Feststoff. Die Reinheit der Probe ist lt. NMR > 95 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 1.72, 1.78, 1.82, 1.94$ ($4 \times$ s, 4×6 H, Me); 3.17 (s, 1 H, $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$); 3.35 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{C-H}$); 7.45 (4H, C_6H_4)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 8.9, 10.0, 10.6, 10.8$ (Me); 64.3, 71.6, 78.3, 80.7, 81.1, 81.3 ($\text{Fc}^\#$); 82.2, 83.6, 88.9, 91.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 120.4, 125.4 (quart.- C_6H_4); 130.9, 132.1 (C_6H_4)

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Fe}$ (422.4)

Darstellung von 1-{4-[2-(Trimethylsilyl)ethin-1-yl]phenyl}ethinylferrocen (**17a**)

Abgewandelte Literaturvorschrift³⁰

200 mg (0.952 mmol) Ethinylferrocen **2a** werden zusammen mit 241 mg (0.95 mmol) [4-Bromphenyl]ethinyl]trimethylsilan **20** in 15 ml *n*-Propylamin gelöst und mit 69.0 mg

(0.067 mmol) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ versetzt. Anschließend wird 15 h im geschlossenen Gefäß auf 60 °C erwärmt. Der Reaktionsansatz wird bis zur Trockne eingeeengt und in Methanol suspendiert. Der Feststoff wird abfiltriert und anschließend in Hexan aufgenommen. Unlösliche Bestandteile werden abfiltriert. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 240 mg (0.627 mmol, 66 %) **17a** als orangefarbenen Feststoff. Der Reinheit ist lt. NMR > 95 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 0.23$ (s, 9 H, SiMe_3); 4.23 (s, 7 H, C_5H_5 , C_5H_4); 4.48 (s, 2 H, C_5H_4); 7.39 (4 H, C_6H_4)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = -0.8$ (SiMe_3); 64.9, 69.0, 70.0, 71.4 (Fc); 85.4, 90.6, 95.9, 104.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 122.1, 124.0 (quart.- C_6H_4); 128.5, 131.1 (C_6H_4)

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{FeSi}$ (382.3)

Darstellung von 1-{4-[2-(Trimethylsilyl)ethin-1-yl]phenyl}octamethyl-ethinylferrocen (**17b**)

451 mg (1.40 mmol) Ethinyloctamethylferrocen **2b** werden zusammen mit 354 mg [4-(Bromphenyl)ethinyl]trimethylsilan **20** in 20 ml *n*-Propylamin gelöst und mit 100 mg (0.060 mmol) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ versetzt. Anschließend wird 15 h im geschlossenen Gefäß auf 60 °C erwärmt. Der Reaktionsansatz wird bis zur Trockne eingeeengt und anschließend in Hexan aufgenommen. Unlösliche Bestandteile werden abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne eingeeengt. Der resultierende Feststoff wird in Methanol suspendiert und abfiltriert. Man erhält 550 mg (1.11 mmol, 80 %) **17b** als orangefarbenen Feststoff. Die Reinheit der Probe ist lt. NMR > 95 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 0.23$ (s, 9 H, SiMe_3); 1.68, 1.74, 1.78, 1.89 (4 s, 4×6 H, Me); 3.32 (s, 1 H, $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$); 7.38 (s, 4 H, C_6H_4)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 0.0$ (SiMe_3); 8.9, 10.0, 10.6, 10.8 (Me); 64.4, 71.6, 80.9, 81.1, 81.2, 82.2 ($\text{Fc}^\#$); 89.0, 91.0, 95.5, 105.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 121.5, 125.1 (quart.- C_6H_4); 130.8, 131.9 (C_6H_4)

MS (ESI) (m/z) = 494 [**17b**] $^+$

$\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{FeSi}$ (494.6)

Versuch zur Darstellung von 1-[2-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)ethinyl]ethinylferrocen (22)

100 mg (0.425 mmol) Ferrocenylbutadiin **21** und 162 mg (0.425 mmol) 4'-(Trifluoromethylsulfonyl)oxy-2,2':6',2''-terpyridin **7** werden in 10 ml Diethylamin gelöst und nacheinander mit 5.60 mg (0.008 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ und 0.5 mg (0.002 mmol) CuI versetzt. Die Reaktionslösung wird bei RT 16 h gerührt und anschließend mit Benzol versetzt. Nach Zugabe von H₂O werden die Phasen getrennt. Die organische Phase wird zweimal mit H₂O gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Das Rohproduktspektrum zeigt, dass es sich um ein Produktgemisch handelt. Im Rahmen dieser Arbeit lässt sich die gewünschte Verbindung nicht isolieren.

Versuch zur Darstellung von 1-[2-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)ethinyl]ethinylferrocen (22)

100 mg (425 mmol) Ferrocenylbutadiin **21** und 162 mg (425 mmol) 4'-(Trifluoromethylsulfonyl)oxy-2,2':6',2''-terpyridin **7** werden in 10 ml *n*-Propylamin gelöst und mit 30 mg (26.0 mmol) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ versetzt. Die Reaktionslösung wird im geschlossenen Gefäß 16 h bei 55 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT werden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der feste Rückstand wird in einem Lösemittelgemisch Dichlormethan/Methanol (20/1) gelöst und durch Florisil filtriert. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingeeengt.

¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rückstandes zeigen, dass es sich um ein Produktgemisch handelt. Im Rahmen dieser Arbeit lässt sich die Verbindung **22** nicht isolieren.

Darstellung von 1-[2-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)ethinyl]ethinylferrocen (22) (Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung)

163 mg (0.634 mmol) **25** und 5.00 mg (0.070 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid werden in 20 ml entgastem Methanol suspendiert. Zu dieser Mischung gibt man 4 mg

(0.040 mmol) CuCl in 3 ml Ethylamin. Dann werden 183 mg (0.634 mmol) Bromethinylferrocen in 2 ml *N,N*-Dimethylformamid bei RT innerhalb von 2 min zugetropft. Anschließend lässt man über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Zu der Suspension werden 20 ml Diethylether und 15 ml H₂O gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit 20 ml Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden noch zweimal mit NaCl-Lsg. gewaschen und die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohproduktspektrum zeigt, dass nur wenig des gewünschten Produktes entstanden ist. Es gelang allerdings, eine kleine Menge (weniger als 5 %) von **22** zu isolieren und ¹H-NMR-spektroskopisch zu charakterisieren.

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm) = 4.34 (m, 7 H, C₅H₅); 4.62 (m, 2 H, C₅H₄); 7.39-7.41 (m, 2 H, 5,5''-H); 7.89-7.93 (m, 2 H, 4,4''-H); 8.60 (s, 2 H, 3',5'-H); 8.64 ("d", 2 H, "J" = 8.1 Hz, 3,3''-H); 8.75 ("d", 2 H, "J" = 4.8 Hz, 6,6''-H)

C₂₉H₁₉N₃Fe (234.1)

Darstellung von 4'-[2-(Trimethylsilyl)-1-ethinyl]-2,2':6',2''-terpyridin (24)

(Abwandlung der Literaturvorschrift³⁶, da diese nicht nachvollzogen werden konnte.)

400 mg (1.05 mmol) 4'-(Trifluormethylsulfonyl)oxy-2,2':6',2''-terpyridin und 0.2 ml (1.42 mmol) Trimethylsilylacetylen werden in 5 ml Diethylamin gelöst. Anschließend werden 14 mg (0.020 mmol) [PdCl₂(PPh₃)₂] und 1.2 mg (0.006 mmol) CuI zugegeben und 16 h bei RT gerührt. Zu der Reaktionslösung werden 10 ml Benzol gegeben und die organische Phase wird dreimal mit jeweils 5 ml H₂O gewaschen. Anschließend wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel im Hochvakuum abgezogen. Man erhält 228 mg (0.692 mmol, 66 %) **24** in Form eines farblosen Feststoffes, der ohne weitere Aufreinigung für die nächste Reaktion eingesetzt wird. Die Reinheit ist lt. NMR > 95 %.

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm) = 0.25 (s, 9H, SiMe₃); 7.31-7.34 (m, 2H, 5,5''-H); 7.82-7.86 (m, 2H, 4,4''-H); 8.52 (s, 2H, 3',5'-H); 8.57 ("d", "J" = 8.0 Hz, 2H, 3,3''-H); 8.68 ("d", "J" = 4.2 Hz, 2H, 6,6''-H)

C₂₀H₁₉N₃Si (329.5)

Literatur

- 1 P. Zanello in *Ferrocenes*, (Hrsg. A. Togni, H. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, S. 317.
- 2 B. Farlow, T. A. Nile, J. L. Walsh, A. T. McPhail, *Polyhedron*, **1993**, *12*, 2891.
- 3 E. C. Constable, A. J. Edwards, R. Martinez-Máñez, P. R. Raithby, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 645.
- 4 I. R. Butler, S. J. McDonald, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 529.
- 5 C. Chambron, J.-C. Coudret, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.*, **1992**, *11*, 3117.
- 6 E. C. Constable, A. J. Edwards, M. D. Marcos, P. R. Raithby, R. Martinez-Máñez, M. J. L. Tendero, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *224*, 11.
- 7 U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammler, M. Fontani, P. Zanello, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *637-639*, 733.
- 8 A. C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 1956.
- 9 U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Zanello, F. Fabrizi di Biani, *Eur. J. Inorg. Chem*, **1999**, 1.
- 10 H. Schottenberger, B. Anderson, S. F. Martin, *Org. Synth.*, **1996**, *73*, 262.
- 11 P. Jutzi, B. Kleinebekel, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *545-546*, 573-576.
- 12 U. Vorfeld, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1998**.
- 13 W. Spahni, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta*, **1984**, *67*, 450.
- 14 F. Kröhnke, *Synthesis*, **1976**, 1.
- 15 P. Korall, A. Börje, P.-O. Norrby, B. Åkermark, *Acta Chem. Scan.*, **1997**, *51*, 760.
- 16 W. Spahni, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta*, **1984**, *67*, 450.
- 17 F. W. Kröck, F. Kröhnke, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1645.
- 18 D. A. Maiboroda, E. V. Babaev, K. Jug, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 7100.
- 19 T. L. Gilchrist, *Heterocyclenchemie* ; VCH, Weinheim, **1995**, S. 16.
- 20 A. Streitwieser C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1980**, S. 1341 ff.
- 21 M. Hissler, A. El-ghayoury, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 1804 und darin zitierte Literatur.
- 22 K. Sonogashira in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg. F. Diederich, P. J. Stang), VCH, Weinheim, **1998**, S. 203 ff.
- 23 K. Ritter, *Synthesis*, **1993**, 735.
- 24 K. T. Potts, D. Konwar, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 4815.

- 25 E. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 1405.
- 26 V. Aviyente, T. Vernali, *J. Mol. Struct.*, **1992**, 277, 285.
- 27 J. L. Derissen, *J. Mol. Struct.*, **1971**, 7, 67.
- 28 V. E. Zavodnik, V. K. Bel'skii, P. M. Zorkii, *Zh. Strukt. Khim.*, **1987**, 28, 175.
- 29 A. R. Katritzky, R. A. Y. Jones, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 313.
- 30 R. P. Hsung, C. E. D. Chidsey, L. R. Sita, *Organometallics*, **1995**, 14, 4808.
- 31 M. G. Steinmetz, C. Yu, L. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 932.
- 32 a) P. Cadiot, W. Chodkiewicz in *Chemistry of Acetylenes* (Hrsg. Viehe, H. G.) Marcel Dekker, New York, **1969**, S. 597.
b) L. T. Scott, M. J. Cooney, in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg. P. J. Stang, F. Diederich) VCH, Weinheim, **1995**, 321.
c) L. Brandsma, *Preparative Acetylene Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokio, **1988**, S. 143.
- 33 Z. Yuan, G. Stringer, I. R. Jobe, D. Kreller, K. Scott, L. Koch, N. Taylor, T. Marder, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 452, 115.
- 34 a) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim. (Paris)*, **1957**, 13/2, 819.
b) N. Ghose, D. R. M. Walton, *Synthesis*, **1974**, 890.
- 35 a) T. J. J. Müller, A. Netz, M. Ansorge, *Organometallics*, **1999**, 18, 5066.
b) detaillierte Vorschrift: persönliche Mitteilung von T. J. J. Müller
- 36 a) R. Ziessel, J. Suffert, M.-T. Yoinou, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 6535.
b) V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 1491.
- 37 U. Siemeling, U. Vorfeld, persönliche Mitteilungen.
- 38 P. Seiler, J. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1979**, 35, 1068.
- 39 D. P. Freyberg, J. L. Robbins, K. N. Raymond, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 892.
- 40 D. R. Clouson, *Inorg. Synth.*, **1972**, 13, 121.
- 41 L. Brandsma, S. F. Vasilevsky, H. D. Verkruisje, *Application of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1999**, S. 5.

3 Komplexchemie ferrocenylfunktionalisierter Terpyridine

Einleitung

2,2':6',2''-Terpyridine eignen sich hervorragend als Liganden für die Darstellung von Komplexen. Seit der Entdeckung des 2,2':6',2''-Terpyridins sind viele Metalle des Periodensystems mit diesem Liganden komplexiert worden.¹

Diese Arbeit konzentriert sich aufgrund deren außergewöhnlicher photophysikalischer Eigenschaften auf die Synthese von Ru(II)-Komplexen des Terpyridins. Es werden aber auch zu Vergleichszwecken Fe(II)- und Zn(II)-bisterpyridinkomplexe dargestellt. Die im vorherigen Kapitel beschriebenen donorfunktionalisierten Terpyridine sollen dabei als Liganden für die Darstellung von homoleptischen und heteroleptischen Komplexen, wie sie in Abb. 3.1 dargestellt sind, verwendet werden.

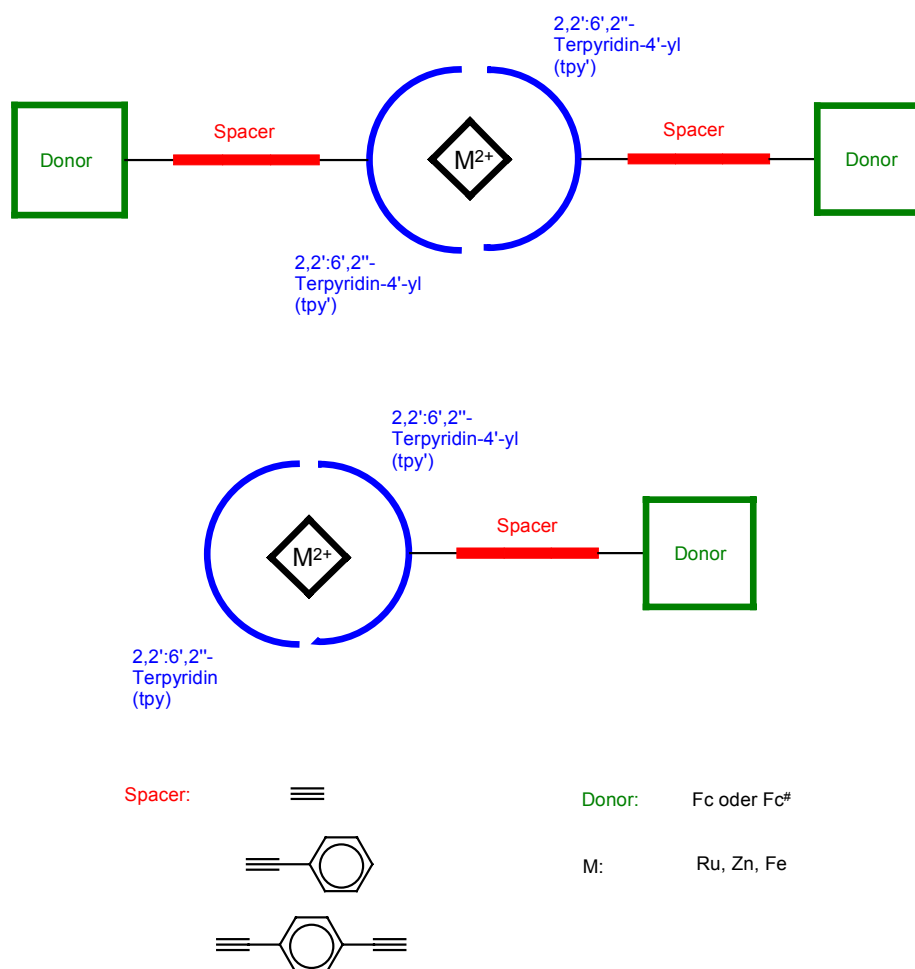


Abb. 3.1 Homoleptische und heteroleptische M^{2+} -Komplexe donorfunktionalisierter 2,2':6',2''-Terpyridine

Zuerst wurde der Ru(II)-bis(2,2':6',2''-terpyridin)-Komplex von Morgan und Burstall^{1a} im Jahr 1937 beschrieben. Erst seit Beginn der siebziger Jahre wurden die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften von derartigen Komplexen genauer untersucht.² Für ihre Darstellung ist seit dieser Zeit eine Vielzahl von Synthesemethoden entwickelt worden.

Die meisten der beschriebenen Synthesen verwenden das kommerziell erhältliche, wasserhaltige Ruthenium(III)-chlorid ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) als Edukt. Es stellt trotz des annähernd stöchiometrischen Atomverhältnisses $\text{Ru}:\text{Cl} = 1:3$ keine definierte Rutheniumverbindung dar. Diese Verbindung lässt sich oft nur unvollständig in Wasser oder verdünnter Salzsäure lösen und enthält zum Teil einen beträchtlichen Anteil an vierwertigem Ruthenium.³

Von Spahni und Calzaferri⁴ wird von der Umsetzung von in 4'-Position substituierten 2,2':6',2''-Terpyridinen (Xtpy') mit $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in wasserhaltigem Ethanol berichtet (Abb. 3.2).

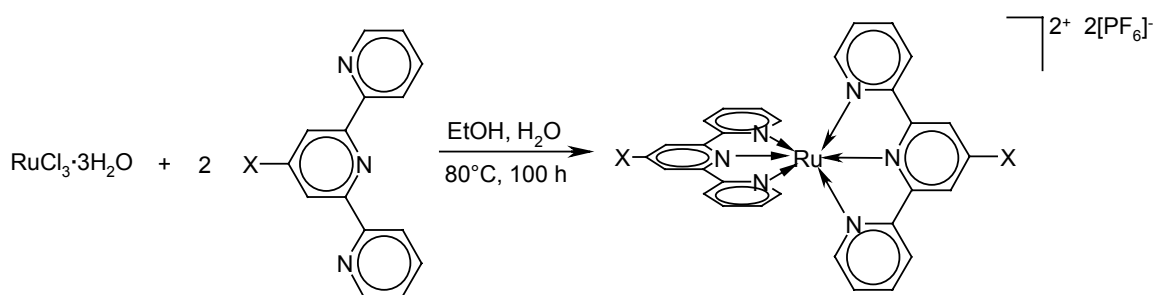


Abb. 3.2 Darstellung von Ru(II)-bisterpyridin-Komplexen nach Spahni und Calzaferri⁹

Das als Lösemittel verwendete Ethanol soll bei dieser Reaktion gleichzeitig als Reduktionsmittel fungieren. Das so entstandene Ru(II)-chlorid soll dann mit zwei Terpyridinliganden zu dem homoleptischen Komplex reagieren.

An der Richtigkeit dieses postulierten Reaktionsverlaufes bestehen begründete Zweifel. Constable *et al.*⁵ beobachteten, dass bei der Reaktion von einem Äquivalent eines in 4'-Position substituierten 2,2':6',2''-Terpyridins mit einem Äquivalent $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in siedendem Ethanol innerhalb von einer Stunde der in allen gebräuchlichen Lösemitteln unlösliche Ruthenium(III)-Komplex $[\text{Ru}(\text{Xtpy}')\text{Cl}_3]$ in sehr hohen Ausbeuten gebildet wird (Abb. 3.3).

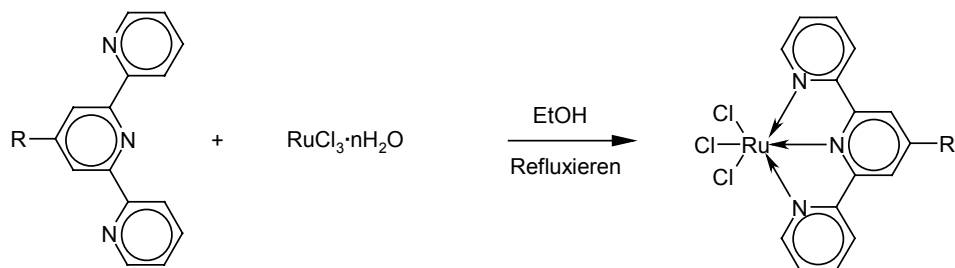


Abb. 3.3 Darstellung von Ru(III)-Komplexen des Typs $[Ru(Xtpy)Cl_3]$

Dieser paramagnetische Komplex weist pseudooktaedrische Struktur auf. Dabei umgibt das 2,2':6',2''-Terpyridin als dreizähliger Ligand das Metallzentrum in meridionaler Koordination. Diese Ru(III)-Komplexe werden häufig als Ausgangsprodukte für die Synthese homoleptischer und vor allem heteroleptischer Bisterpyridin-Komplexe genutzt. Eine Übersicht über häufig verwendete Synthesemöglichkeiten für homoleptische Ru(II)-bisterpyridinkomplexe ist in Abb. 3.4 dargestellt.

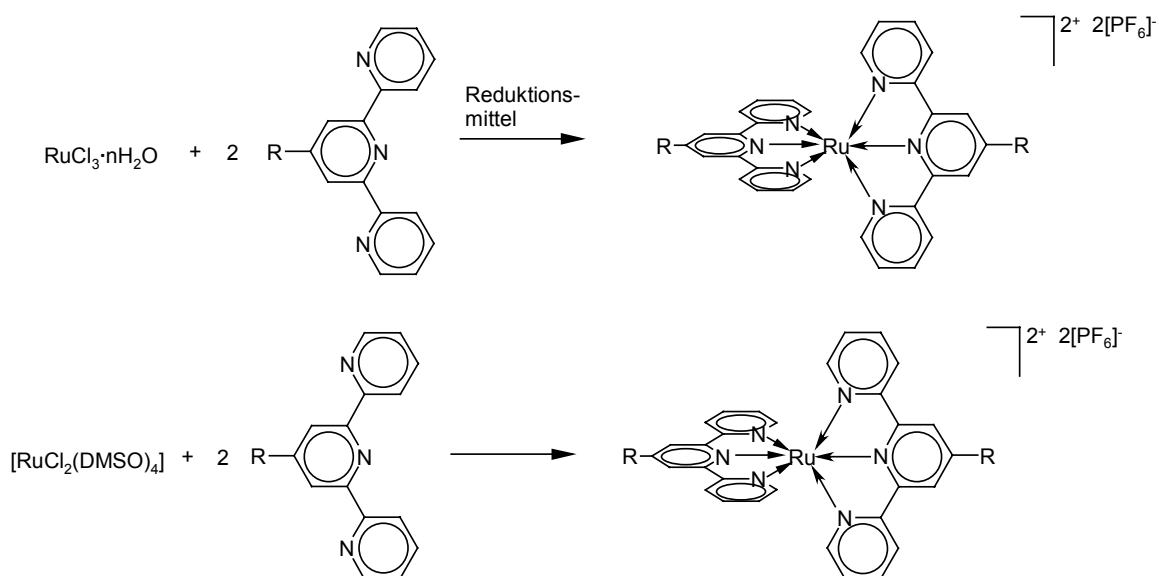


Abb. 3.4 Synthesewege zu homoleptischen Ru(II)-bisterpyridin-Komplexen

Grundlegend unterscheiden sich die beiden dargestellten Methoden darin, dass im ersten Fall (Abb. 3.4, oben) eine Ru(III)-Spezies, das kommerziell erhältliche $RuCl_3 \cdot nH_2O$, verwendet wird. Durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten des Liganden und Zugabe eines Reduktionsmittels kann der entsprechende homoleptische Komplex erhalten werden. Als Reduktionsmittel wird häufig *N*-Ethylmorpholin oder Triethylamin verwendet. Im zweiten Fall (Abb. 3.4, unten) geht man von $[RuCl_2(DMSO)_4]$, einer Ru(II)-Verbindung, aus. Dieser Syntheseweg hat den Vorteil, dass man der Reaktionslösung kein

Reduktionsmittel zusetzen muss. Allerdings wird als Ausgangsverbindung $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ verwendet, welches erst aus $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und Dimethylsulfoxid dargestellt werden muss.⁶ Wesentlich schwieriger gestaltet sich die Synthese von Ru(II)-bisterpyridinkomplexen mit zwei unterschiedlich substituierten Terpyridinliganden. Als Ausgangsverbindung kann entweder das RuCl_3 -Addukt $[(\text{X-tpy}')\text{RuCl}_3]$ oder ein Ru(II)-Komplex $[(\text{X-tpy}')\text{-RuCl}_2(\text{DMSO})]$ verwendet werden. Diese werden dann mit einem zweiten Liganden umgesetzt, um zu den entsprechenden heteroleptischen Verbindungen zu gelangen (Abb. 3.5). Bei der Darstellung heteroleptischer Komplexe werden häufig Ligandenaustauschreaktion beobachtet, die die Aufreinigung des Komplexes erschweren.

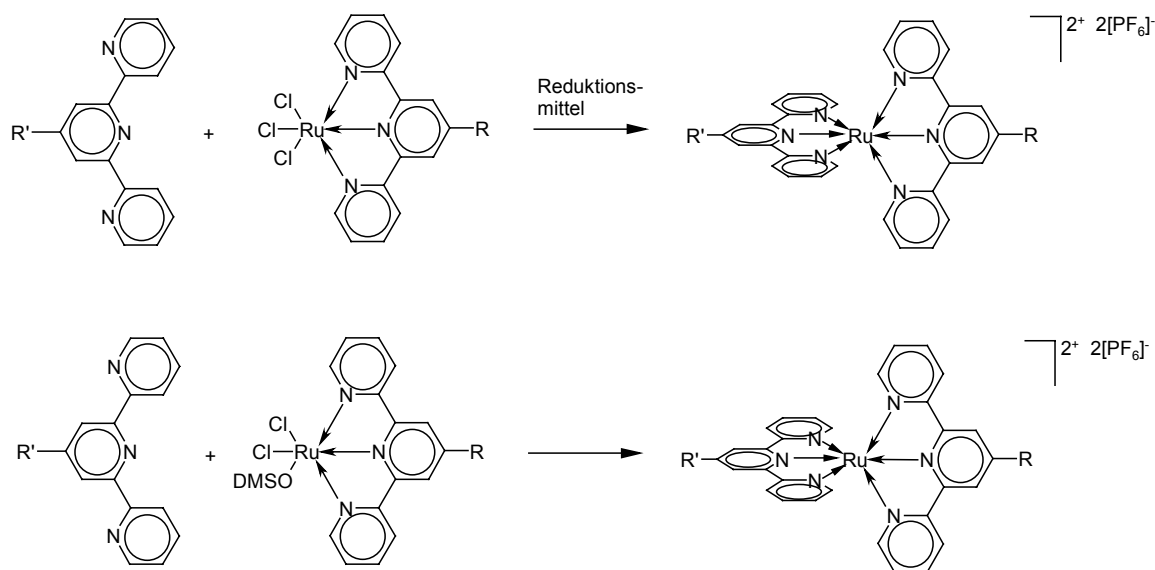


Abb. 3.5 Synthesewege zu heteroleptischen Ru(II)-bisterpyridin-Komplexen

In Abb. 3.4 und 3.5 sind allgemeine Syntheseschemata dargestellt; die Wahl des Lösemittels, die Reaktionszeit etc. ist im Einzelfall von großer Bedeutung.

Im Folgenden werden bislang literaturbekannte Ru(II)-Komplexe mit in 4'-Position ferrocenylfunktionalisierten Terpyridinen als Liganden vorgestellt. In Abb. 3.6 sind die homoleptischen Komplexe gezeigt.

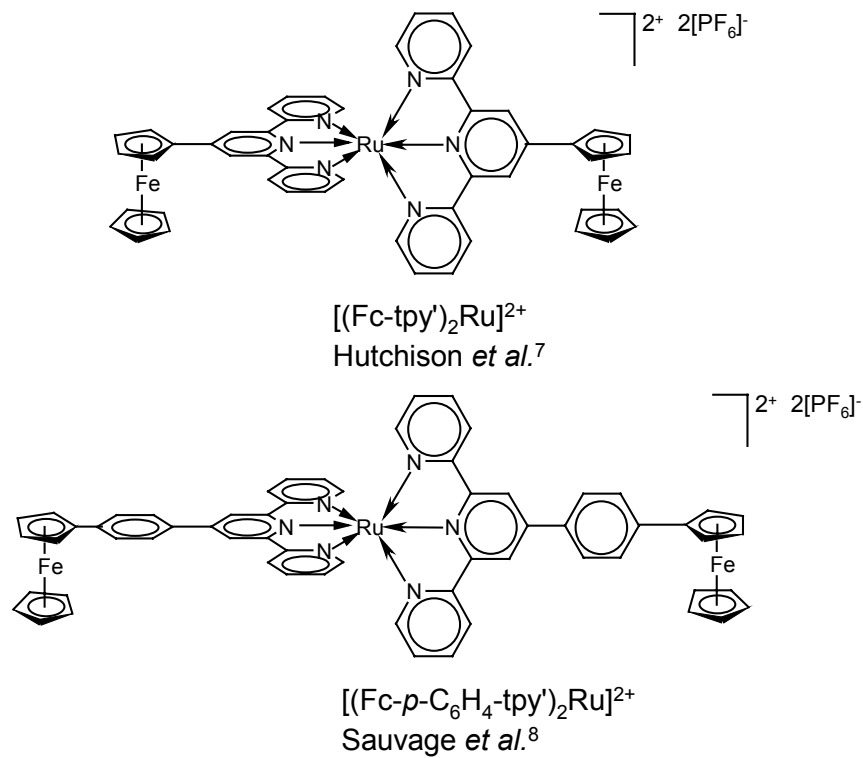


Abb. 3.6 Literaturbekannte homoleptische Ru(II)-Komplexe mit Ferrocenylgruppe

In Abb. 3.7 sind die literaturbekannten heteroleptischen Komplexe der entsprechenden ferrocenylfunktionalisierten Liganden dargestellt.

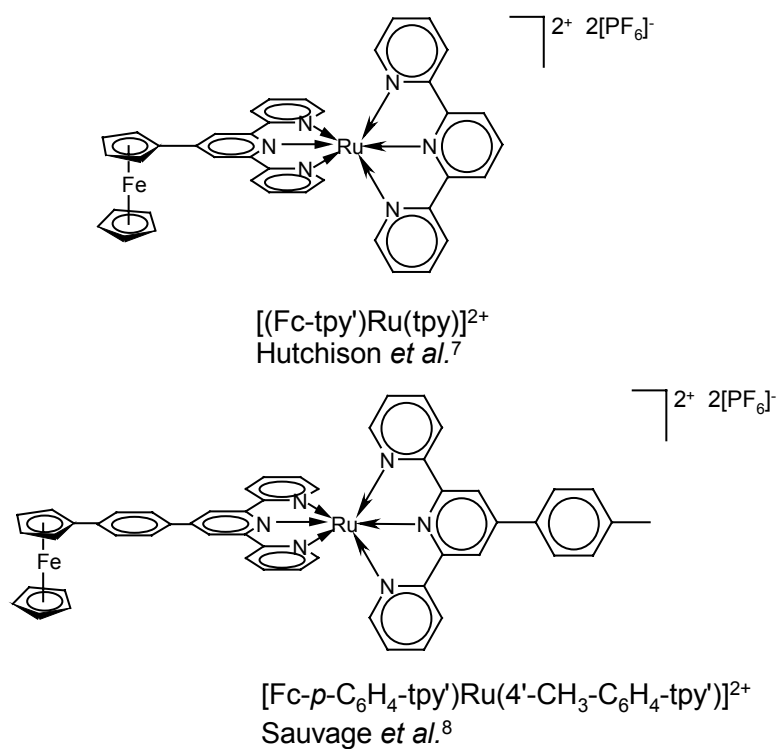


Abb. 3.7 Literaturbekannte heteroleptische Ru(II)-Komplexe mit Ferrocenylgruppe

Die in Abb. 3.6 und Abb. 3.7 dargestellten Ru(II)-Komplexe von Hutchison *et al.*⁷ und von J.-P. Sauvage *et al.*⁸ sind mit den oben beschriebenen Synthesemethoden dargestellt worden.

Alle in Abb. 3.6 und 3.7 gezeigten Ru(II)-Komplexe ferrocenylfunktionalisierter Terpyridine weisen in Bezug auf die photophysikalischen Eigenschaften einen entscheidenden Nachteil auf. Aufgrund der extrem kurzen Lebenszeiten der photoangeregten Zustände bei RT und auch bei 77 K lassen sich in diesen Ensembles Prozesse, die nach Photoanregung ablaufen, nur schwer beobachten.^{7, 8}

In unserer Arbeitsgruppe sind drei weitere Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe, die Ferrocenyleinheiten enthalten, dargestellt worden.⁹ Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen vier Komplexen mit ferrocenylfunktionalisierten Terpyridinen als Liganden weisen die im Folgenden beschriebenen Komplexe die Acetyleneinheit als Verbindungseinheit auf.

Die homoleptischen Komplexe $[(\mathbf{3a})_2\text{Ru}]^{2+}$ und $[(\mathbf{3b})_2\text{Ru}]^{2+}$ können durch die Reaktion von zwei Äquivalenten des entsprechenden ferrocenylfunktionalisierten Liganden mit $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ in siedendem Ethanol erhalten werden (Abb. 3.8).

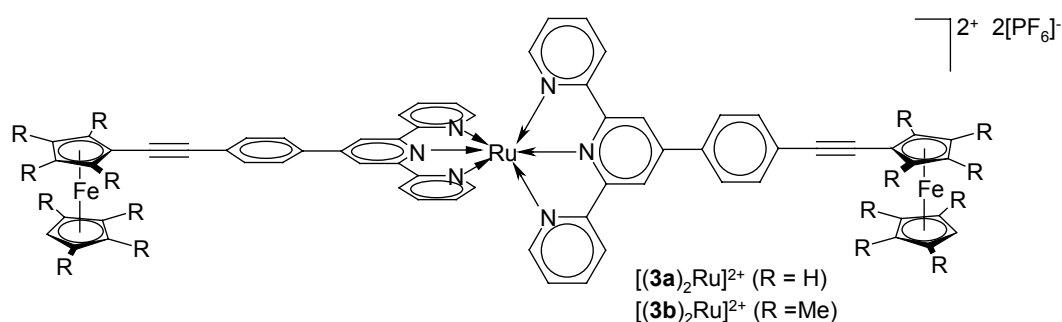


Abb. 3.8 Strukturformel von $[(\mathbf{3a})_2\text{Ru}]^{2+}$ und $[(\mathbf{3b})_2\text{Ru}]^{2+}$

Bei Komplex $[(\mathbf{3b})_2\text{Ru}]^{2+}$ handelt es sich um den ersten literaturbekannten Ru(II)-bisterpyridin-Komplex, der eine Octamethylferrocenyleinheit ($\text{Fc}^\#$) enthält. Wie in der Aufgabenstellung beschrieben, sollte die Octamethylferrocenyleinheit einen deutlichen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften der entsprechenden Komplexe ausüben. $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ (Abb. 3.9) kann ausgehend von $[(\mathbf{3a})\text{RuCl}_2(\text{DMSO})]^{2+}$ dargestellt werden.

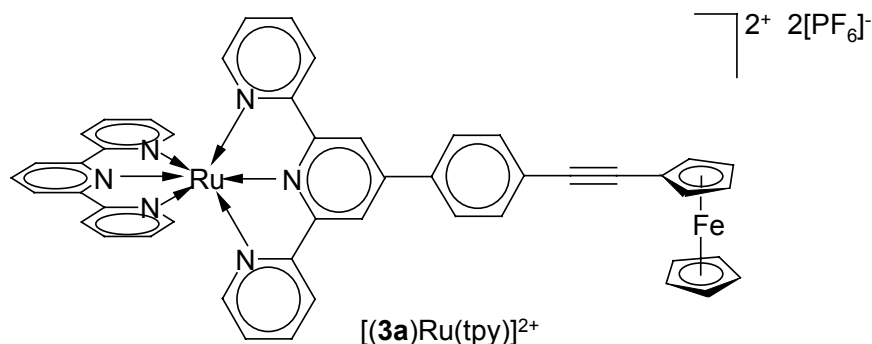


Abb. 3.9 $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$, Siemeling et al.⁹

Ergebnisse und Diskussion

Ziel ist die Darstellung einer Bibliothek von Übergangsmetall-bisterpyridin-Komplexen, ausgehend von den Fc- und Fc[#]-funktionalisierten Liganden, die in Kapitel 2 vorgestellt worden sind. Zunächst wird die Synthese neuer homoleptischer und heteroleptischer Ru(II)-Komplexe beschrieben. Anschließend wird auf die Darstellung von Komplexen mit oxidierter Fc- bzw. Fc[#]-Einheit eingegangen. Abschließend wird die Synthese von Zn(II)- und Fe(II)-bisterpyridin-Komplexen der entsprechenden donorsubstituierten Liganden beschrieben.

Neue homoleptische und heteroleptische Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe mit ferrocenylfunktionalisierten Liganden

Ein Ergebnis dieser Arbeit ist, dass die homoleptischen Komplexe $[(\mathbf{3a})_2\text{Ru}]^{2+}$ und $[(\mathbf{3b})_2\text{Ru}]^{2+}$ auch aus dem kommerziell erhältlichen $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dargestellt werden können (Abb. 3.10).

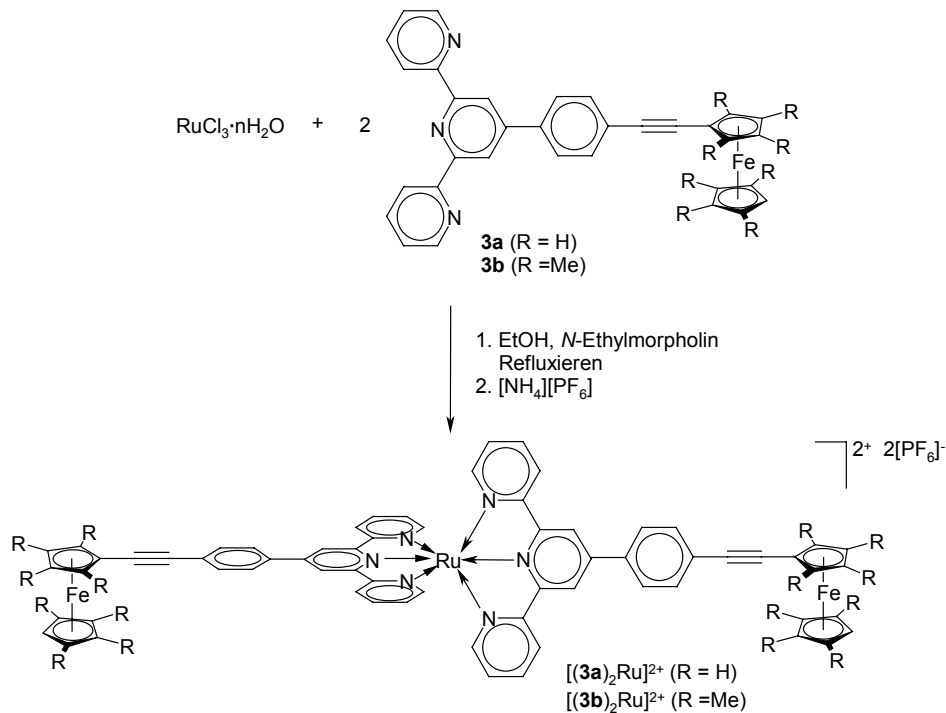


Abb. 3.10 Darstellung von $[(\mathbf{3a})_2\text{Ru}]^{2+}$ und $[(\mathbf{3b})_2\text{Ru}]^{2+}$, ausgehend von $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Die heteroleptischen Komplexe $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ und $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ lassen sich ausgehend von $[(\text{tpy})\text{RuCl}_3]$, das leichter zugänglich ist als $[(\mathbf{3})\text{RuCl}_2(\text{DMSO})]$, und einem Äquivalent des entsprechenden Liganden **3a** oder **3b** darstellen (Abb. 3.11).

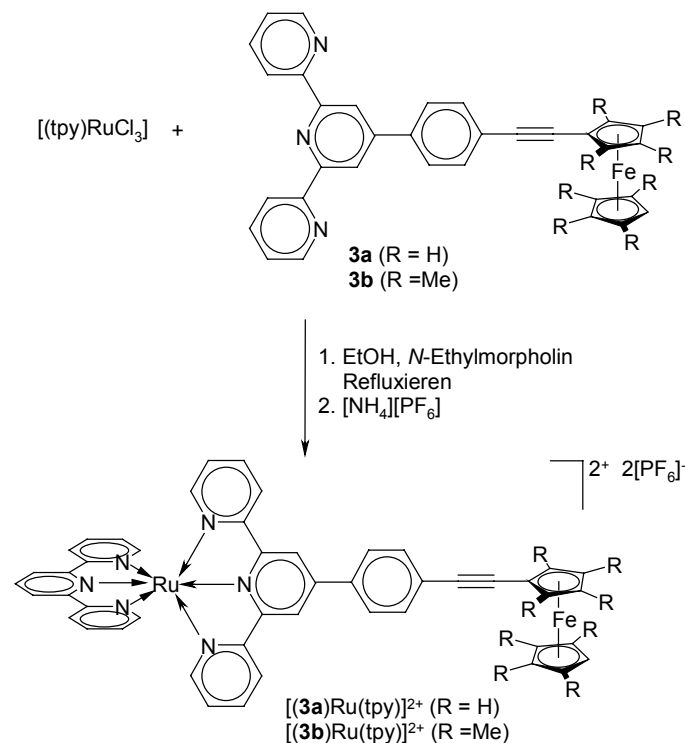


Abb. 3.11 Darstellung von $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ und $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$, ausgehend von $[(\text{tpy})\text{RuCl}_3]$

Über diesen Reaktionsweg gelingt es, die zuvor bereits von U. Vorfeld in seiner Dissertation beschriebenen Verbindung $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ erstmals in analysenreiner Form darzustellen. Die in Abb. 3.12 gezeigten Komplexe $[(\mathbf{14a})_2\text{Ru}]^{2+}$ und $[(\mathbf{14a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ lassen sich ebenfalls aus $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bzw. $[(\text{tpy})\text{RuCl}_3]$ und zwei bzw. einem Äquivalente(n) des Liganden **14a** in 14 bzw. 51 % Ausbeute darstellen.

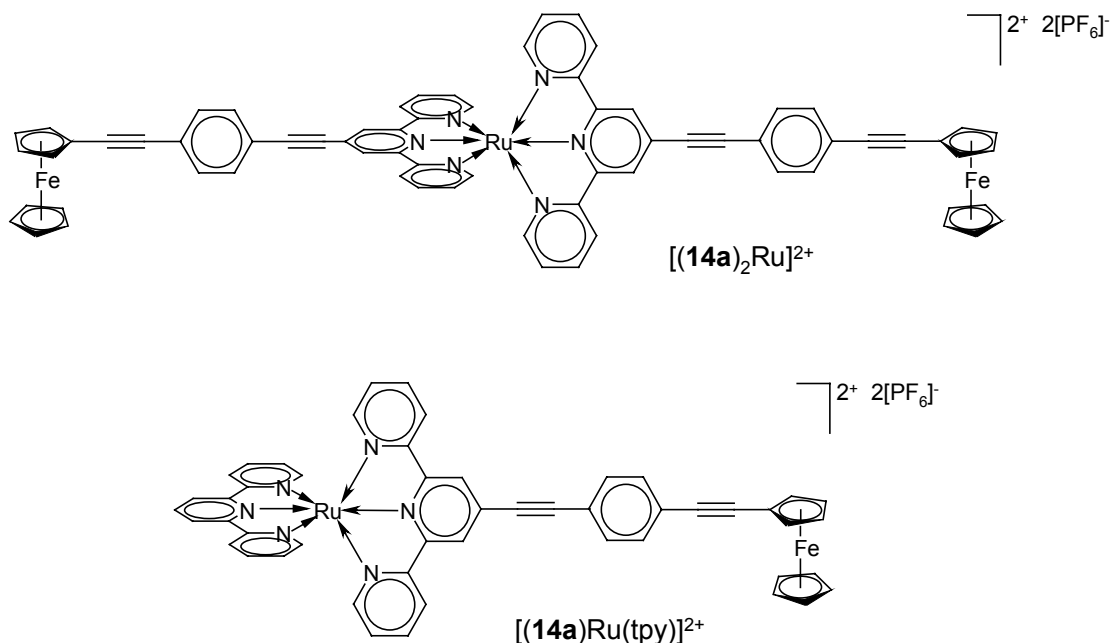


Abb. 3.12 Strukturformel der Komplexe $[(\mathbf{14a})_2\text{Ru}]^{2+}$ und $[(\mathbf{14a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$

Bei Reaktion von 2 Äquivalenten des Liganden **8a** mit $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gelingt es hingegen nicht, den entsprechenden homoleptischen Komplex $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$ zu isolieren. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen der mit Ammoniumhexafluorophosphat ausgefällten Substanz ergeben, dass das Reaktionsprodukt paramagnetische Anteile enthält. Erst bei Verwendung von $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ kann der Komplex $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$ nach chromatographischer Aufreinigung in 15 % Ausbeute erhalten werden (Abb. 3.13); entscheidend ist das Einhalten der kurzen Reaktionszeit (30 min).

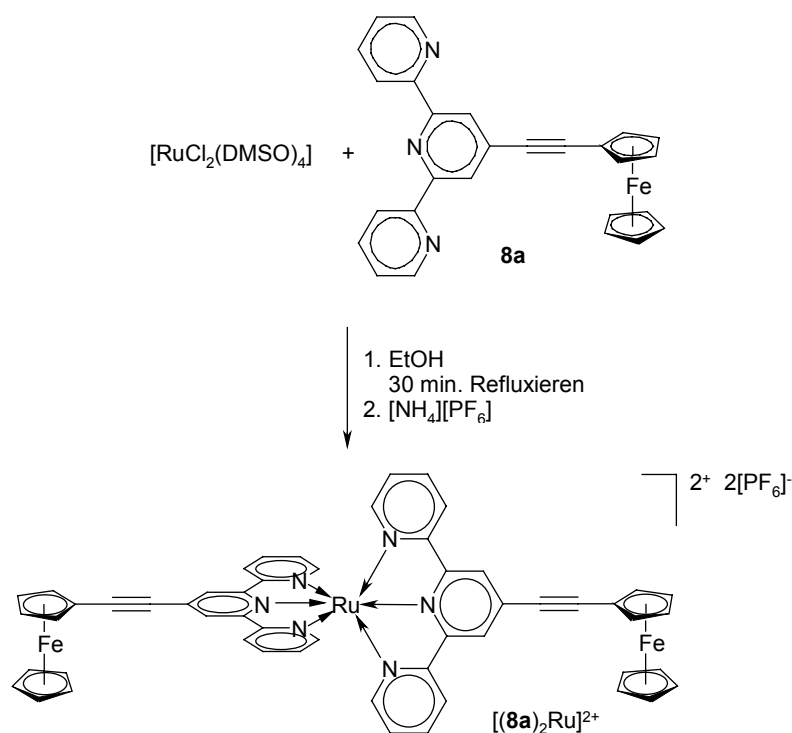


Abb. 3.13 Darstellung von $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$

Die heteroleptischen Komplexe $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ und $[(\mathbf{8b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ können aus $(\text{tpy})\text{RuCl}_3$ und einem Äquivalent des entsprechenden Liganden **8a** bzw. **8b** dargestellt werden. Als Lösemittel wird ein Gemisch aus Ethanol und Wasser (v/v: 2/1) und als Reduktionsmittel Triethylamin verwendet. Bei der Darstellung von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ ist darauf zu achten, dass die Reaktionszeit von 45 min nicht überschritten wird. Bei längeren Reaktionszeiten erhält man nach der Aufarbeitung wieder ein Produktgemisch, das paramagnetische Anteile enthält. $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ kann unter diesen Bedingungen in 42 % Ausbeute und $[(\mathbf{8b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ in 34 % Ausbeute erhalten werden (Abb. 3.14).

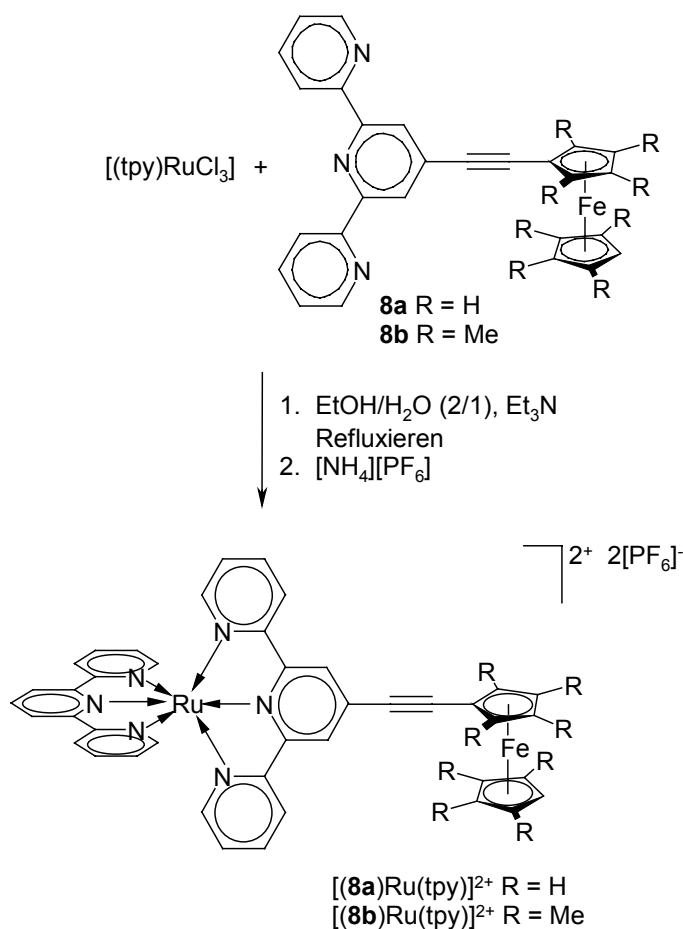


Abb. 3.14 Darstellung von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ und $[(\mathbf{8b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$

Die bislang beschriebenen Ruthenium(II)-komplexe der neuen Terpyridine können nach etablierten Methoden^{7, 8, 10} dargestellt werden. Schwierigkeiten bei der Komplexchemie treten auf, wenn der Ligand eine Fc[#]-Einheit und einen Spacer, der effektive π -Delokalisierung ermöglicht, aufweist. In fast allen Fällen können durch Variation der Reaktionsbedingungen die entsprechenden Komplexe trotz dieser Schwierigkeiten erhalten werden. Lediglich Verbindung $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$ kann trotz vielfältiger Variation der Reaktionsbedingungen (Rutheniumquelle, Lösemittel, Schutzgas, etc.) nicht in analysenreiner Form dargestellt werden.

Bei allen bislang beschriebenen Reaktionen ist der entsprechende Ligand mit einer Rutheniumquelle umgesetzt worden, um zu den entsprechenden homoleptischen Komplexen zu gelangen. Eine andere Synthesemöglichkeit, die von Ziessel *et al.*¹¹ für ähnliche Verbindungen beschrieben ist, geht bereits von Ruthenium(II)-bisterpyridin-Komplexen, die funktionelle Gruppen aufweisen, aus. Diese werden dann durch Reaktionen am Komplex (z. B. Kupplungsreaktionen) modifiziert.

In Abb. 3.15 ist die versuchte Kupplung von $[(\text{Br-tpy}')_2\text{Ru}]^{2+}$ mit 2 Äquivalenten Ethinyloctamethylferrocen unter Sonogashira-artigen Reaktionsbedingungen dargestellt.

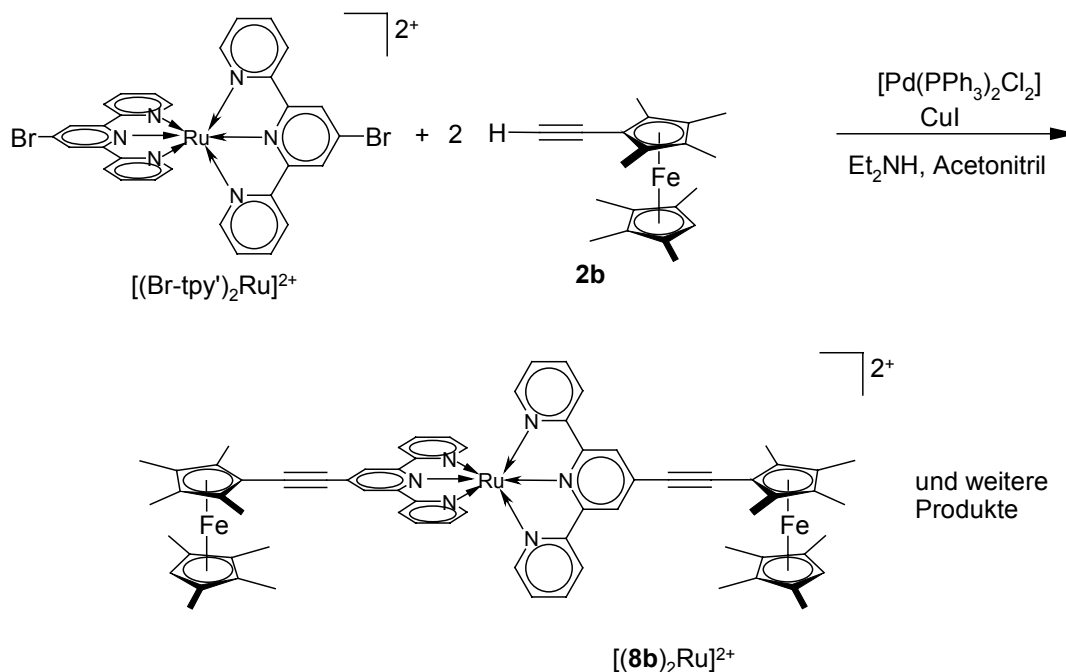


Abb. 3.15 Versuch zur Darstellung von $[(\text{8b})_2\text{Ru}]^{2+}$ durch Kupplungsreaktion am Komplex

Sowohl $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische als auch massenspektrometrische Untersuchungen des Rohproduktes zeigen, dass neben dem gewünschten Produkt $[(\text{8b})_2\text{Ru}]^{2+}$ auch das einfach substituierte Kupplungsprodukt $[(\text{8b})\text{Ru}(\text{Br-tpy}')_2]^{2+}$ und das Edukt $[(\text{Br-tpy}')_2\text{Ru}]^{2+}$ vorliegen. Versuche, dieses Gemisch säulenchromatographisch aufzureinigen, führen nicht zum Erfolg. Auch die Verwendung von Ethinyloctamethylferrocen im Überschuss lieferte ein Produktgemisch, das im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgetrennt werden konnte.

Die Komplexchemie des Liganden **14b** stellt sich ebenfalls als schwierig heraus. Bislang konnte nur der Komplex $[(\text{14b})_2\text{Ru}]^{2+}$, ausgehend von $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und zwei Äquivalenten **14b**, dargestellt werden (Abb. 3.16).

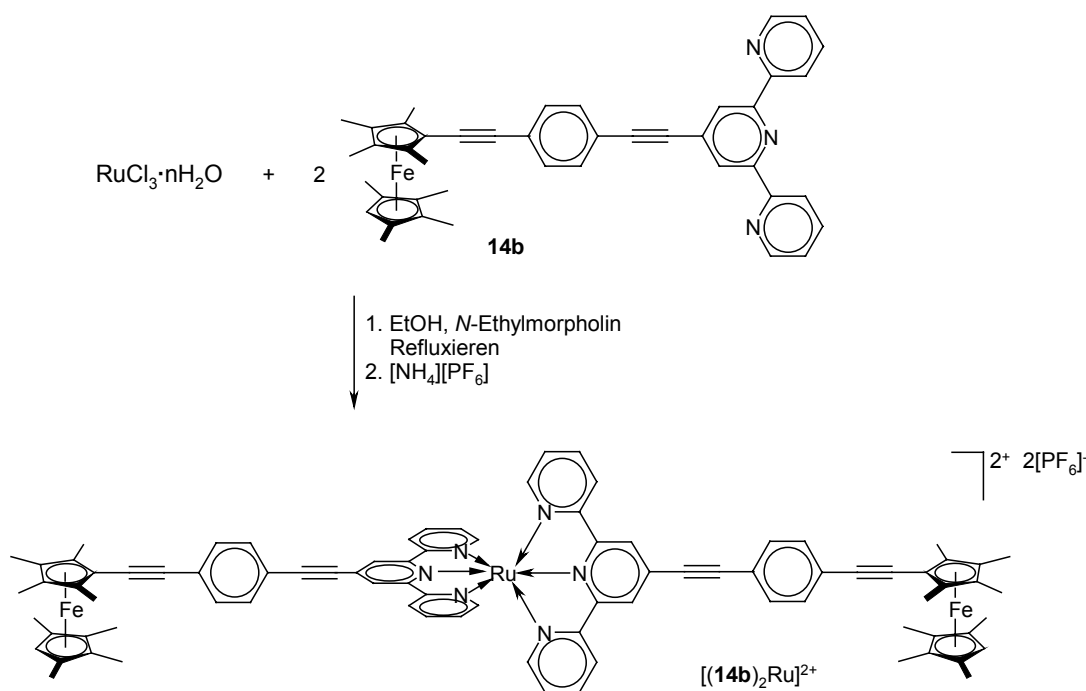


Abb. 3.16 Darstellung von $[(\mathbf{14b})_2\text{Ru}]^{2+}$

Das gewünschte Produkt entsteht unter diesen Reaktionsbedingungen in so geringer Ausbeute, dass die Charakterisierung nur mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie vorgenommen werden konnte. Verschiedene Versuche, einen heteroleptischen Komplex zu erhalten, scheiterten.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es auch, heteroleptische Komplexe mit zwei unterschiedlichen ferrocenylfunktionalisierten Liganden darzustellen. Die Synthese dieser Komplexe kann über zwei unterschiedliche Wege erfolgen.

In Abb. 3.17 ist die Darstellung von $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\mathbf{8b})]^{2+}$, ausgehend von **3a** und dem Ru(III)-chlorid-Addukt $[(\mathbf{8b})\text{RuCl}_3]$, gezeigt. Nach 3 h Refluxieren in Ethanol lässt sich aus dem Rohprodukt durch Ausfällen mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\mathbf{8b})][\text{PF}_6]_2$ in 28% Ausbeute darstellen.

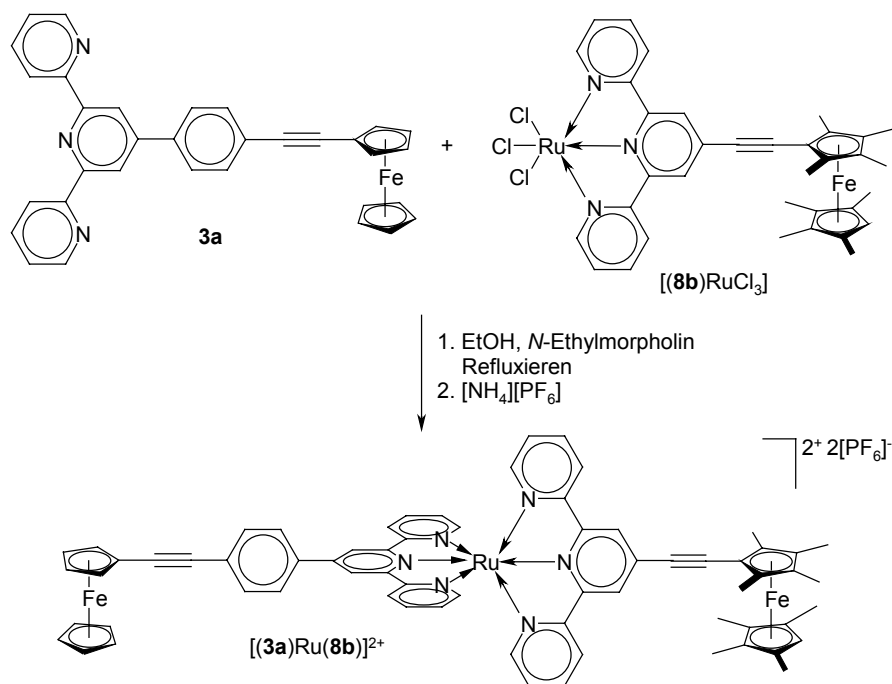


Abb. 3.17 Darstellung von $[(3a)Ru(8b)]^{2+}$

Aufgrund der geringen Produktmenge (10 mg, kleiner Reaktionsansatz) konnte das Produkt nur 1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

In Abb. 3.18 ist am Beispiel von $[(3a)Ru(3b)]^{2+}$ die zweite Möglichkeit zur Synthese von heteroleptischen Komplexen mit zwei unterschiedlichen Ferrocenyleinheiten gezeigt. Ausgehend von **3a** und $[(3b)RuCl_2(DMSO)]^9$ konnte der heteroleptische Komplex $[(3a)Ru(3b)]^{2+}$ dargestellt und vollständig charakterisiert werden.

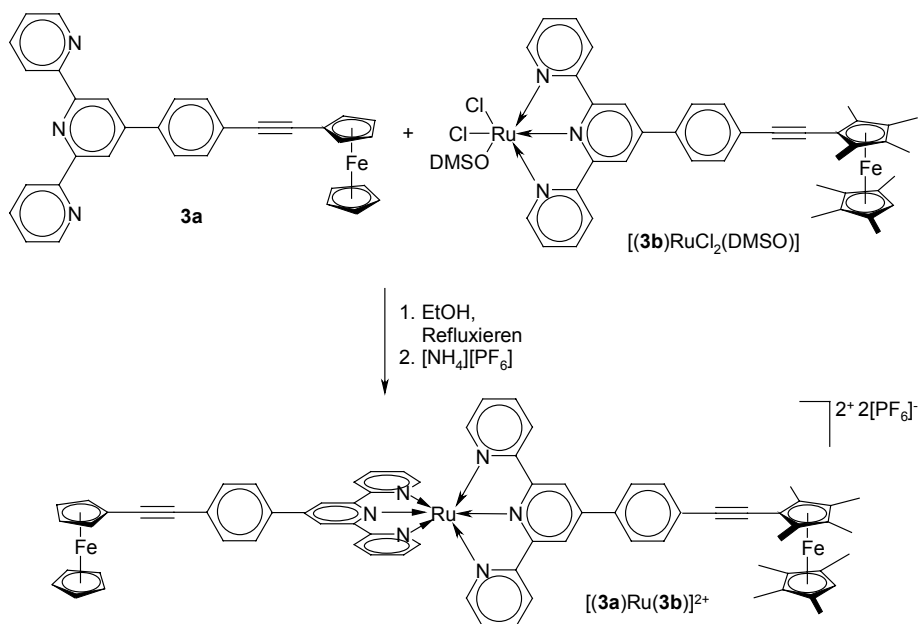


Abb. 3.18 Darstellung von $[(3a)Ru(3b)]^{2+}$

Die Synthese der Verbindung $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\mathbf{3b})]^{2+}$ gelingt nicht, wenn als Ausgangsprodukte der Ligand $\mathbf{3b}$ und der Ruthenium(II)-Komplex $[(\mathbf{3a})\text{RuCl}_2(\text{DMSO})]$ verwendet werden. Die Verbindungen $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\mathbf{3b})]^{2+}$ und $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\mathbf{8b})]^{2+}$ sind Donor/Sensibilisator/Donor-Triaden, in denen zwei Donoreinheiten mit unterschiedlichen Donorstärken an das Ru(II)-bisterpyridin-Grundgerüst gebunden sind.

Neue heteroleptische Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe - Bausteine für größere oligonukleare Ensembles

In einer Veröffentlichung von Ziessel *et al.*¹¹ ist beschrieben, dass es möglich ist, zwei entsprechend funktionalisierte Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe zu größeren oligonuklearen Ensembles zusammenzufügen. In Abb. 3.19 ist ein Syntheschema für die Darstellung solcher großen Einheiten dargestellt. Zur Verknüpfung kann in diesem Fall die Sonogashira-artige Kreuzkupplung,¹² die schon in Kapitel 2 beschrieben wurde, verwendet werden.

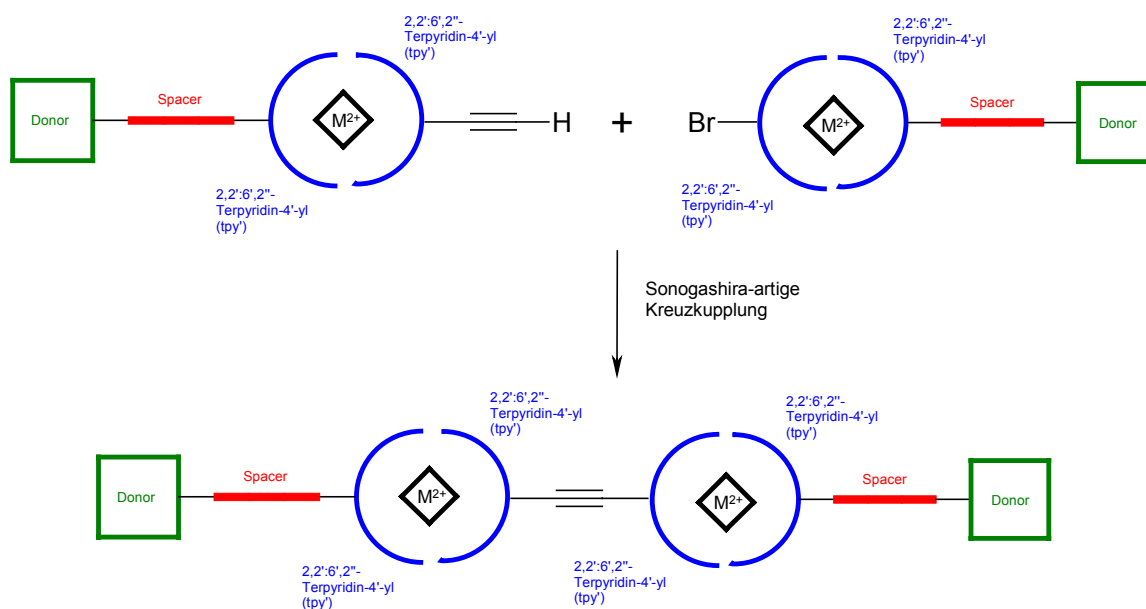


Abb. 3.19 Syntheschema zur Darstellung größerer oligonuklearer Ensembles

Im Folgenden wird die Synthese von zwei Vorstufen für derartige größere Ensembles beschrieben. Ausgehend von $[(\text{Br-tpy}')\text{RuCl}_3]$ und dem Ligand **3a** kann der heteroleptische Komplex $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{Br-tpy}')]^{2+}$ in 68 % Ausbeute erhalten werden (Abb. 3.20).

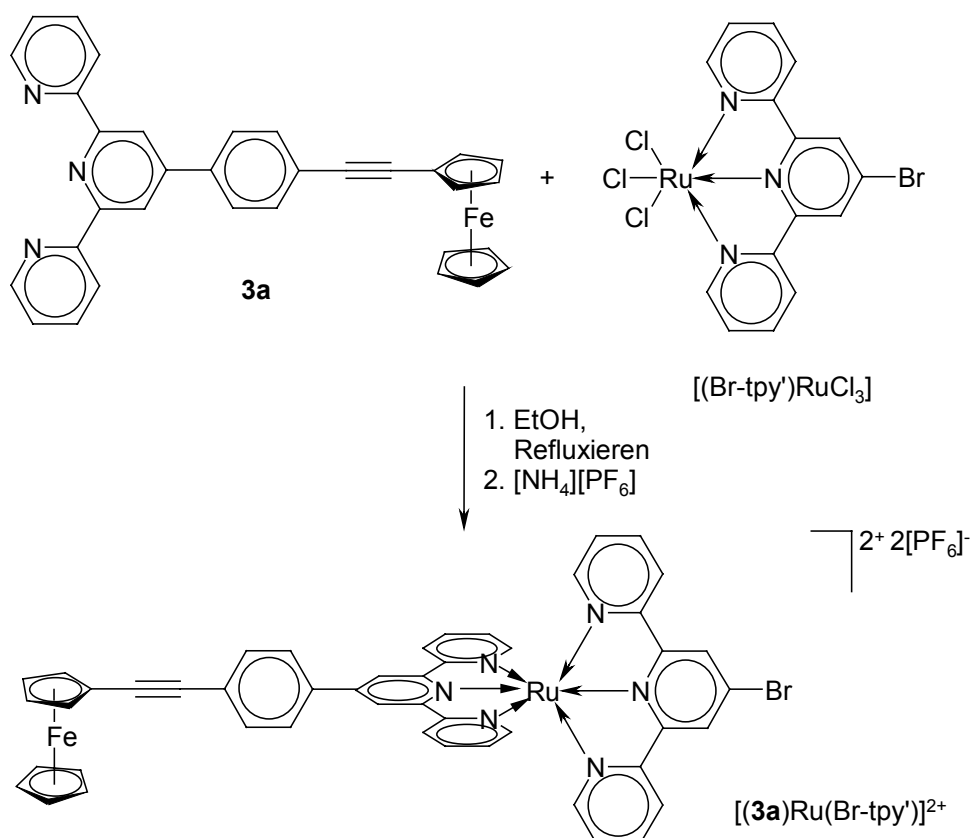


Abb. 3.20 Darstellung von $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{Br-tpy}')]^{2+}$

Durch die Reaktion von $[(\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-tpy}')\text{RuCl}_3]$ mit **3a** und Desilylierung durch Zugabe von KF vor der Ausfällung mit Ammoniumhexafluorophosphat erhält man den heteroleptischen Komplex $[(\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-tpy}')\text{Ru}(\mathbf{3a})]$ (Abb. 3.21). Der Umweg über die durch die Trimethylsilylgruppe geschützte Acetylenverbindungen ist notwendig, da die freie Acetylengruppe in Konkurrenz zu dem Terpyridinliganden mit dem Rutheniumzentrum reagieren kann.

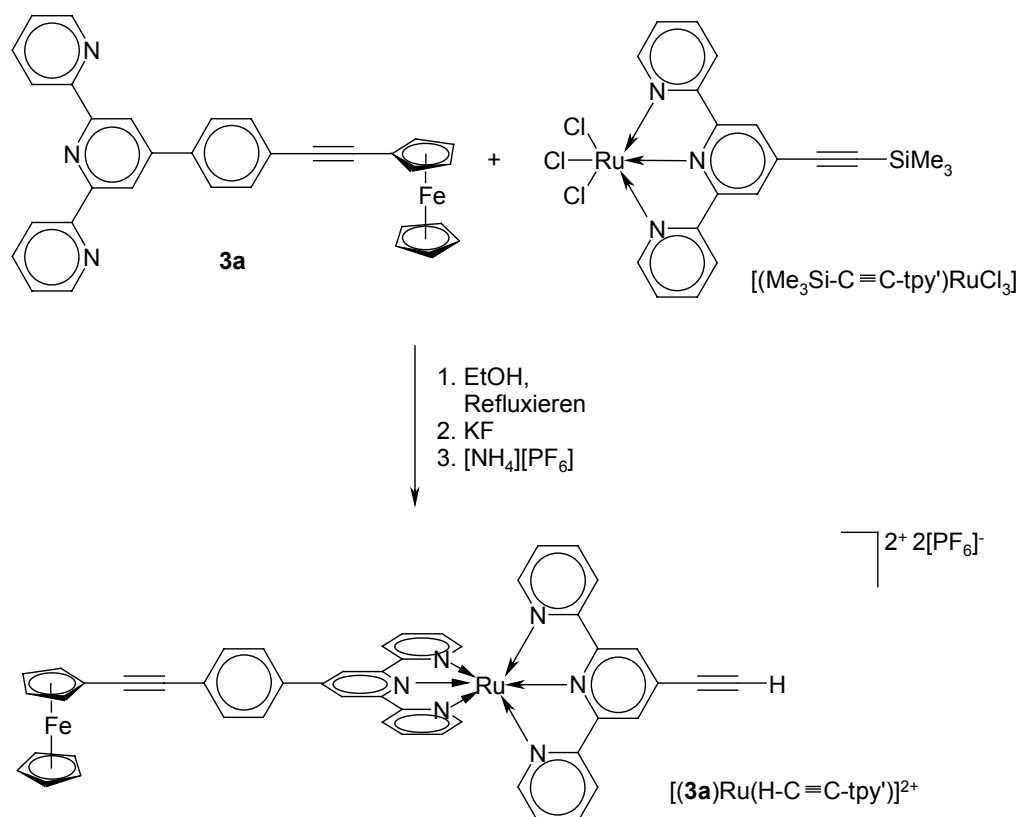


Abb. 3.21 Darstellung von $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{H-C}\equiv\text{C-tpy}')]\text{PF}_6^+$

Sowohl der heteroleptische Komplex $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-tpy}')]$ als auch $[(\text{Br-tpy}')\text{Ru}(\mathbf{3a})]$ stellen Ausgangsverbindungen für die Darstellung größerer, oligonuklearer Ensembles dar, die Ferrocenyleinheiten als Donorkomponenten enthalten. Sie werden im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht weiter für diesen Zweck verwendet.

Komplexe mit oxidierter Fc- bzw. Fc[#]-Einheit

Alle bislang im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Ruthenium(II)-bisterpyridinkomplexe weisen die Fc- oder die Fc[#]-Einheit als Donorfunktionalität auf. Im Folgenden wird die Synthese von zwei Komplexen mit oxidierter Ferrocenyleinheit beschrieben. In diesen Komplexen sollte die "ausgeschaltete" Donoreinheit zu einem anderen Verhalten nach Photoanregung führen.

Zur Oxidation der Ferrocenyleinheiten, die kovalent an Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe gebunden sind, benötigt man maßgeschneiderte Oxidationsmittel, da zu starke Oxidationsmittel nicht nur die Ferrocenylgruppe(n), sondern auch das Ruthenium(II) zum

Ruthenium(III) ($E^0 = \text{ca. } 1.33 \text{ V}$ in CH_2Cl_2 vs. SCE) oxidieren würden (vergleiche Kapitel 4). Für die Oxidation der Octamethylferrocenyleinheit in $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ ($E^0 = 0.13 \text{ V}$ in CH_2Cl_2 vs. SCE) reicht das Potential des Ferroceniumhexafluorophosphates¹³ ($E^0 = 0.45 \text{ V}$ in CH_2Cl_2 vs. SCE) aus. Die Verbindung $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$ kann durch die Reaktion äquimolarer Mengen des Komplexes $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ und Ferroceniumhexafluorophosphat in Acetonitril in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden (Abb. 3.22). Das bei der Reaktion gebildete Ferrocen wird durch Waschen mit Diethylether abgetrennt.

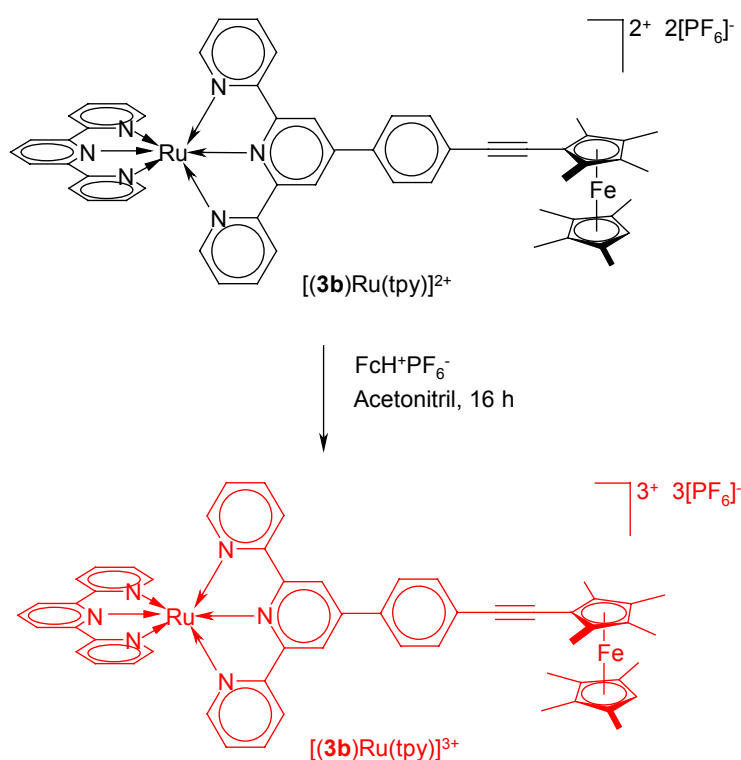


Abb. 3.22 Darstellung von $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$

Für die Oxidation der Fc-Gruppe in $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ ($E^0 = 0.54 \text{ V}$ vs. SCE) wird ein stärkeres Oxidationsmittel, nämlich Acetylferroceniumtetrafluorborat¹⁴ ($E^0 = + 0.27 \text{ V}$ in CH_2Cl_2 vs. FcH.), verwendet (Abb. 3.23).

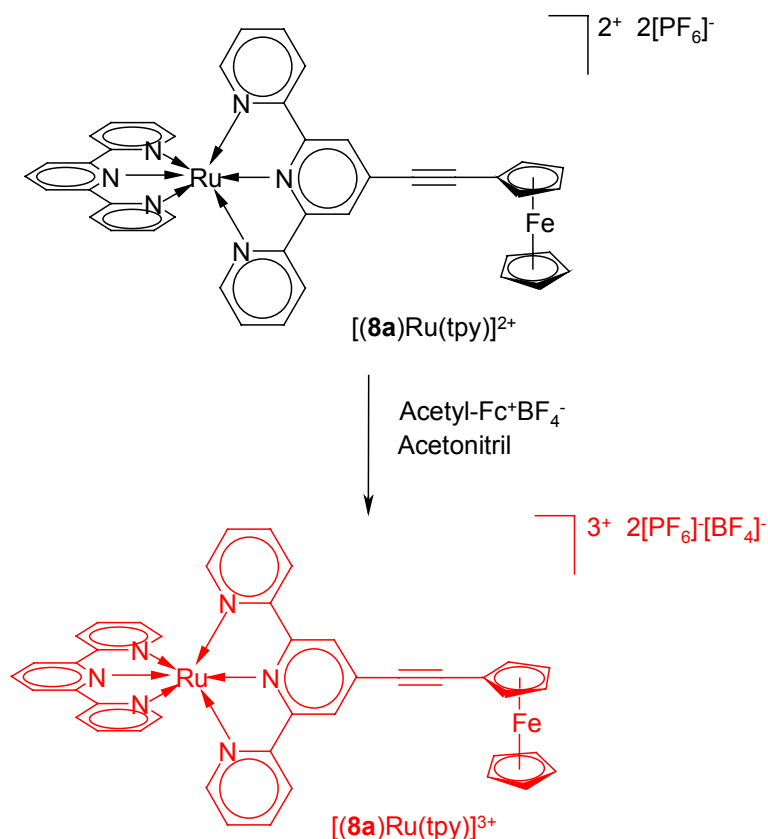


Abb. 3.23 Darstellung von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$

Das während der Reaktion gebildete Acetylferrocen lässt sich durch Waschen mit Diethylether leicht von dem gewünschten Produkt $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$ abtrennen.

Komplexe von ferrocenylfunktionalisierten Terpyridinen mit anderen Übergangsmetallen

Wie schon in der Einleitung zu diesem Kapitel beschrieben, ist eine Reihe von Übergangsmetall(II)-bisterpyridin-Komplexen literaturbekannt. Im Folgenden wird die Synthese von Zn-Komplexen mit ferrocenylfunktionalisierten Terpyridinen beschrieben. Anschliessend wird die Synthese eines Fe(II)-bisterpyridin-Komplexes vorgestellt.

Der Komplex $[(\mathbf{3b})_2\text{Zn}]^{2+}$ kann durch die Reaktion von $\text{Zn}[\text{BF}_4]_2$ und zwei Äquivalenten des Liganden **3b** in einer Ausbeute von 75 % dargestellt werden (Abb. 3.24).

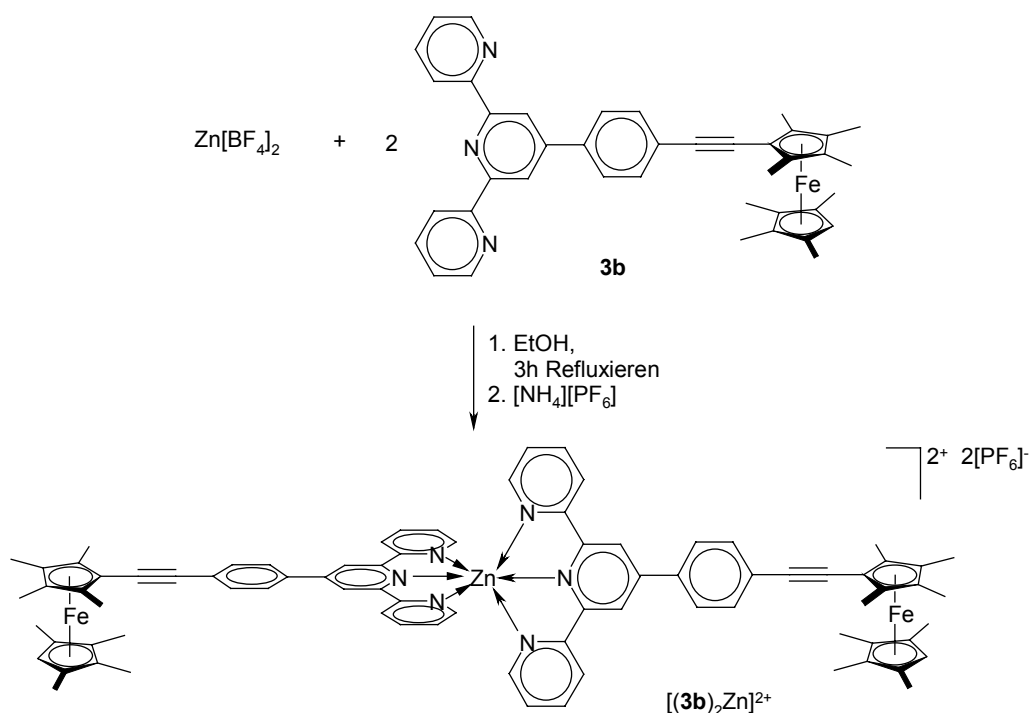


Abb. 3.24 Darstellung von $[(\mathbf{3b})_2\text{Zn}]^{2+}$

Die Synthese des homoleptischen Zink(II)-Komplexes mit **8a** als Liganden gelingt unter denselben Reaktionsbedingungen in 67 % Ausbeute (Abb. 3.25).

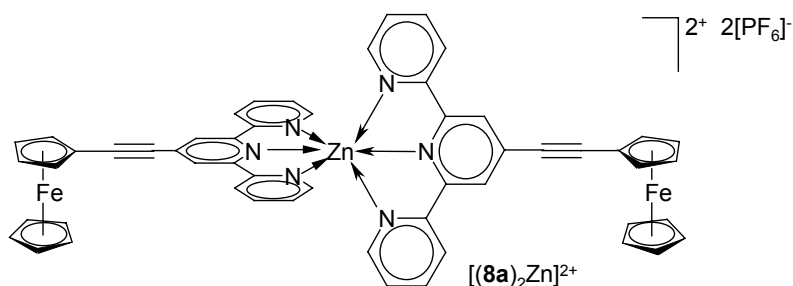


Abb. 3.25 Strukturformel von $[(\mathbf{8a})_2\text{Zn}]^{2+}$

Insgesamt gibt es bei der Darstellung der Zink(II)-Komplexe weniger Komplikationen als bei der Synthese der entsprechenden Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe. Das Zn^{2+} geht aufgrund seiner Elektronenkonfiguration (d^{10}) im Vergleich zu den eingesetzten Rutheniumverbindungen keine Redoxreaktionen mit der Ferrocenyleinheit ein. Die Synthese von homoleptischen Fe(II)-Komplexen mit ferrocenylfunktionalisierten Terpyridinen verläuft ebenfalls unkomplizierter als die Synthese der entsprechenden Ru(II)-Komplexe. Die Synthese des homoleptischen Komplexes $[(\mathbf{8a})_2\text{Fe}]^{2+}$ gelingt in

59 % Ausbeute, ausgehend von zwei Äquivalenten des Liganden **8a** und FeCl_2 .
(Abb. 3.26)

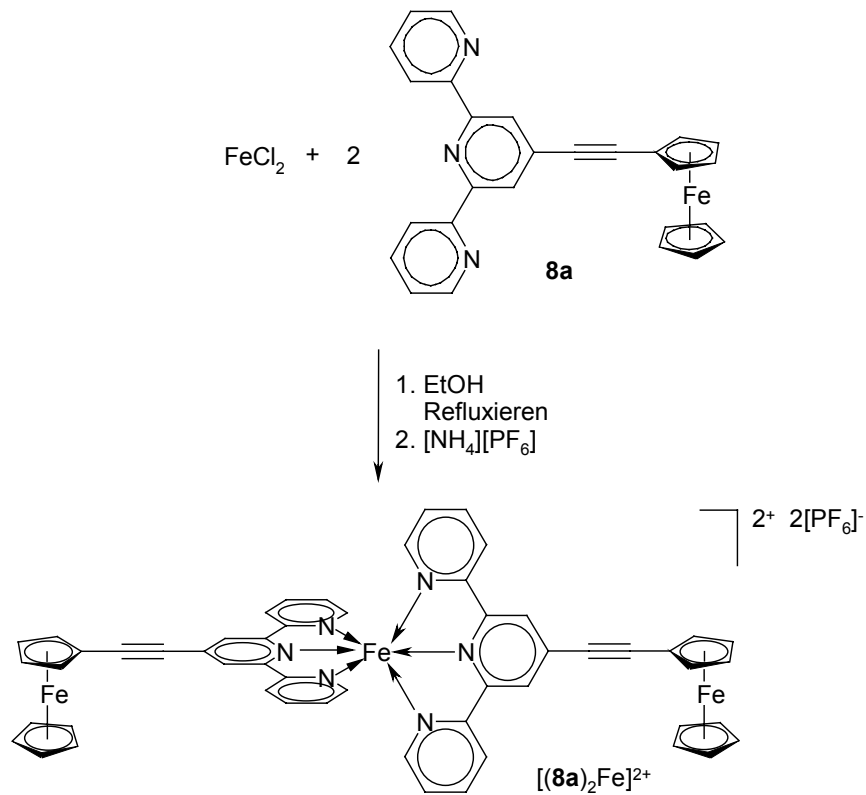


Abb. 3.26 Darstellung von $[(\mathbf{8a})_2\text{Fe}]^{2+}$

Die Struktur von $[(\mathbf{8a})_2\text{Fe}]^{2+}$ wurde röntgenographisch untersucht (Abb. 3.27). Die unbefriedigende Qualität der Röntgenstrukturanalyse lässt jedoch keine detaillierte Diskussion der Bindungsparameter zu.

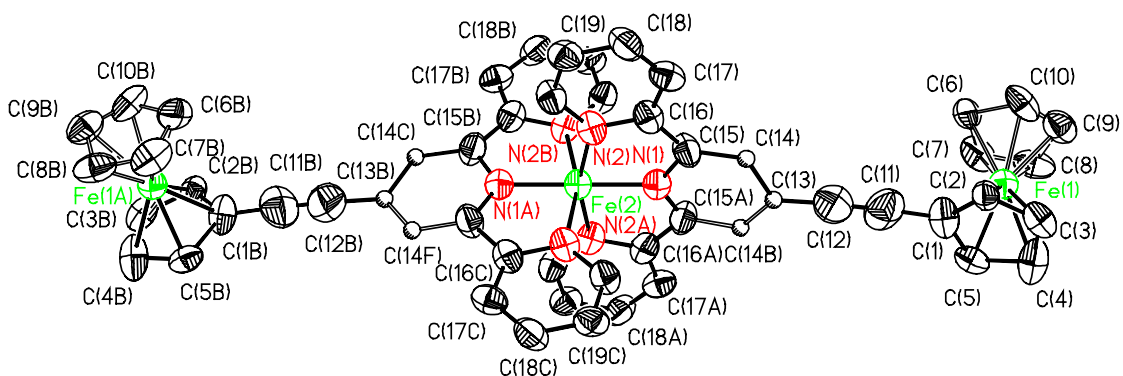


Abb. 3.27 Struktur von $[(\mathbf{8a})_2\text{Fe}]^{2+}$ im Kristall

Resümee

Im Rahmen dieser Arbeit ist eine Reihe von unterschiedlichen Metall-Komplexen ferrocenylfunktionalisierter Terpyridine dargestellt worden. Folgende molekulare Parameter sind in diesen Komplexen variiert worden: Spacerlänge, Redoxpotential und zentrales Metallatom. Im nächsten Kapitel werden die photochemischen und photo-physikalischen Eigenschaften ausgewählter Metall-Komplexe vorgestellt.

Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten, die unter Inertgasatmosphäre durchgeführt wurden, sind gesondert gekennzeichnet. Die verwendeten Solventien und ggf. auch Edukte wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter Inertgas aufbewahrt. $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$,⁶ Ethinyloctamethylferrocen,¹⁵ $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$,¹⁶ Acetylferrociniumtetrafluoroborat,¹⁴ $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$,¹⁷ 4'-Brom-2,2':6',2''-terpyridin,¹⁸ **3a**,⁹ **3b**⁹ und $[(\mathbf{3a})\text{RuCl}_2(\text{DMSO})]$ ⁹ wurden nach literaturbekannten Methoden synthetisiert. Die übrigen Ausgangsverbindungen waren im Arbeitskreis vorhanden oder kommerziell erhältlich. Das verwendete $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ der Firma Merck enthält 35 bis 40 % Ruthenium.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance DRX 500 Spektrometer oder einem Varian Unity INOVA 500 Spektrometer aufgenommen. Die Referenzierung erfolgt über partiell undeuterte Solvensanteile.

FAB-Massenspektren wurden mit einem VG Autospec (70 eV, 200 μA Emission) mit der LSIMS-Ionisationsmethode (Matrix: 3-Nitrobenzylalkohol) aufgenommen; ESI-Massenspektren sind mit einem Esquire 3000 mit der Elektrospray-Ionisationsmethode erhalten worden.

Die Elementaranalysen führten das Analytische Labor der Universität Bielefeld (Perkin-Elmer-240-Elementaranalysator), das Mikroanalytische Laboratorium Beller (Göttingen) und das Mikroanalytische Labor H. Kolbe (Mülheim a. d. Ruhr) durch.

Allgemeine Methoden zur Komplexsynthese:

Homoleptische Komplexe

Darstellung von $[\text{Ru}(\text{X-tpy}')_2]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2$

98.0 mg (0.370 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und 0.740 mmol X-tpy' werden in 50 ml Ethanol gelöst, mit 0.5 ml *N*-Ethylmorpholin versetzt und 3 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionsmischung lässt man auf RT abkühlen. Die entstandene tiefrote Lösung wird durch Celite filtriert und das Filtrat mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt kann, falls es noch Verunreinigungen aufweist, chromatographisch aufgereinigt werden.

1. $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2$
2. $[\text{Ru}(\text{Br-tpy}')_2]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2$
3. $[(\mathbf{3a})_2\text{Ru}]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2$
4. $[(\mathbf{3b})_2\text{Ru}]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2$

Die beschriebenen literaturbekannten Produkte werden durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten mit den in der Literatur angegebenen charakterisiert.

Heteroleptische Komplexe

Darstellung von $[\text{Ru}(\text{Y-tpy}')\text{Cl}_3]$

98.0 mg (0.370 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und (0.370 mmol) Ytpy' werden in 20 ml Ethanol gelöst und 3 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung lässt man auf RT abkühlen. Anschließend wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und zweimal mit jeweils 5 ml Diethylether gewaschen.

Man erhält einen braunen, paramagnetischen Feststoff, der ohne nähere Charakterisierung eingesetzt wird. Ausbeuten: $[(\text{tpy})\text{RuCl}_3]$ (70 %); $[(\text{Br-tpy}')\text{RuCl}_3]$ (89 %); $[(\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-tpy}')\text{RuCl}_3]$ (61 %); $[(\mathbf{8b})\text{RuCl}_3]$ (29 %).

Darstellung von $[\text{Ru}(\text{X-tpy}')(\text{Y-tpy}')]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2$

Xtpy' (0.12 mmol) und 0.2 ml *N*-Ethylmorpholin werden zu einer Suspension aus $[\text{Ru}(\text{Ytpy}')\text{Cl}_3]$ (0.12 mmol) in 20 ml Alkohol (MeOH, EtOH) oder EtOH/H₂O-Gemische gegeben. Die Reaktionsmischung wird 0.5 - 4 h unter Rückfluss gerührt. Die entstandene tiefrote Lösung wird durch Celite filtriert und das Filtrat mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt kann, falls es noch Verunreinigungen aufweist, chromatografisch aufgereinigt werden.

1. $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{Br-tpy}')]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2$
2. $[\text{Ru}(\text{tpy})(\mathbf{3a})]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2$

Die beschriebenen literaturbekannten Produkte werden durch Vergleich der ¹H-NMR-spektroskopischen Daten mit den in der Literatur angegebenen charakterisiert.

Darstellung von $[\text{Ru}(\text{Fc}^\#-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{tpy}')(\text{tpy})]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2$ ($[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$)

64.7 mg (0.147 mmol) $[(\text{tpy})\text{RuCl}_3]$ und 92.4 mg (0.147 mmol) **3b** werden in 10 ml Ethanol suspendiert und mit 0.2 ml *N*-Ethylmorpholin versetzt. Anschließend wird 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung durch Celite filtriert und das Filtrat mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert (D4-Fritte) und mit Diethylether gewaschen. Man erhält 91.0 mg (0.075 mmol, 51 %) $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als braunen Feststoff.

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ(ppm) = 0-2.3 ppm (s (br), 24 H, Me); 7.23-7.27 (m, 4 H, **3b**-5,5''-H und tpy-5,5''-H); 7.41 ("d", 2 H, "J" = 5.4, **3b**-6, 6''-H); 7.52 ("d", 2 H, "J" = 5.3 Hz, tpy-6,6''-H); 8.00-8.06 (m, 4 H, **3b**-4,4''-H und tpy-4,4''-H); 8.53 (m, 1 H, tpy-6'-H); 8.82-8.84 (m, 4 H, **3b**-3,3''-H und tpy-3,3''-H); 9.07-9.10 (m, 2 H, tpy-3',5'-H); 9.43 (s, 2 H, **3b**-3',5'-H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN) $\delta(\text{ppm}) = 7.7, 9.3$ (Me); 100.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 124.7, 120.7, 124.0, 124.5, 124.8, 126.7, 127.7, 128.1, 130.1, 134.3, 135.9, 138.0, 138.1, 146.2, 152.1, 152.2, 154.7, 155.1, 157.7, 157.9 (Arylringe)

$\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{FeO}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (1289.9)	Ber.:	C 52.14	H 4.22	N 6.52
	Gef.:	C 52.74	H 4.09	N 6.53

Darstellung von $[\text{Ru}(\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{tpy}')(\text{tpy})]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2$ ($[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$)

123 mg (0.279 mmol) $[(\text{tpy})\text{RuCl}_3]$ und 123 mg (0.279 mmol) 1-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)ethinylferrocen **8a** werden in einem Lösemittelgemisch (30 ml) aus Ethanol und Wasser (v/v 2:1) suspendiert. Zu der Reaktionsmischung gibt man 0.5 ml Triethylamin. Anschließend wird 3 h auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung durch Celite filtriert und das Filtrat mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert (D4-Fritte) und mit Diethylether gewaschen. Man erhält 173.9 mg Rohprodukt. Säulenchromatographie (Alox, basisch, Aceton/Methanol: v/v 19:1) liefert 129.7 mg (0.118 mmol, 42 %) $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als dunkelroten Feststoff.

^1H -NMR (CD_3CN) $\delta(\text{ppm}) = 4.40$ (s, 5 H, C_5H_5); 4.50 (s, 2 H, C_5H_4); 4.74 (s, 2 H, C_5H_4); 7.15-7.17 (m, 4 H, **8a**-5,5''-H und tpy-5,5''-H); 7.33 ("d", 2 H, "J" = 5.5 Hz, **8a**-6, 6''-H); 7.39 ("d", 2 H, "J" = 5.4 Hz, tpy-6,6''-H); 7.89-7.94 (m, 4 H, **8a**-4,4''-H und tpy-4,4''-H); 8.39-8.43 (m, 1 H, tpy-6'-H); 8.47-8.50 (m, 4 H, **8a**-3,3''-H und tpy-3,3''-H); 8.77-8.79 (m, 2 H, tpy-3',5'-H); 8.76 (s, 2 H, **8a**-3',5'-H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN) $\delta(\text{ppm}) = 70.6, 71.2, 71.3, 73.1$ (Fc); 83.9, 99.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 124.7, 125.4, 125.5, 125.8, 128.4, 128.6, 131.9, 137.0, 139.1, 153.5, 156.2, 158.6, 158.9 (Arylringe)

MS (FAB) $m/z = 776$ $[\text{M} - 2 \text{PF}_6]^+$

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{FeO}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (1101.6)	Ber.:	C 45.79	H 3.11	N 7.63
	Gef.:	C 45.34	H 3.46	N 7.55

Darstellung von $[\text{Ru}(\text{Fc}^\#-\text{C}\equiv\text{C}-\text{tpy}')(\text{tpy})]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2$ ($[(\mathbf{8b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$)

45.5 mg (0.103 mmol) $[(\text{tpy})\text{RuCl}_3]$ und 60.1 mg (0.108 mmol) 1-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)octamethylethynylferrocen **8b** werden in einem Lösemittelgemisch (15 ml) aus Ethanol und Wasser (v/v 2:1) suspendiert. Zu der Reaktionsmischung tropft man 0.2 ml Triethylamin. Anschließend wird 1 h auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung durch Celite filtriert und das Filtrat mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert (D4-Fritte) und mit Diethylether gewaschen. Man erhält 42 mg (34.6 mmol, 34 %) $[(\mathbf{8b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als braunen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) $\delta(\text{ppm}) = 0-1.8$ ppm (s (br), 24 H, Me); 7.15-7.16 (m, 4 H, **8b**-5,5''-H und tpy-5,5''-H); 7.32 ("d", 2 H, "J" = 4.7, **8b**-6, 6''-H); 7.40 ("d", 2 H, "J" = 4.7 Hz, tpy-6,6''-H); 7.89-7.92 (m, 4 H, **8b**-4,4''-H und tpy-4,4''-H); 8.41 (m, 1 H, tpy-6'-H); 8.51-8.54 (m, 4 H, **8b**-3,3''-H und tpy-3,3''-H); 8.71 (s, 2 H, **8b**-3',5'-H); 8.77-8.78 (m, 2 H, tpy-3',5'-H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN) $\delta(\text{ppm}) = 124.6, 125.2, 125.3, 128.3, 128.4, 136.8, 138.8, 139.0, 153.3, 156.1, 156.8, 158.1, 158.8$ (Arylringe)

MS(FAB) $m/z = 888$ $[\text{M} - 2 \text{PF}_6]^+$

$\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{FeO}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (1213.8)

Ber.: C 49.48 H 4.15 N 6.92

Gef.: C 49.24 H 4.29 N 6.82

Darstellung von $[\text{Ru}(\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{tpy}')_2]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2$ ($[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$)

106 mg (0.24 mmol) 1-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)ethynylferrocen **8a** und 58.1 mg (0.12 mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ werden in 20 ml Ethanol suspendiert. Nachdem die Reaktionsmischung 30 min refluxiert wurde, wird auf RT abgekühlt und durch Celite filtriert. Das Filtrat wird mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert (D4-Fritte) und mit Diethylether gewaschen. Man erhält 52 mg Rohprodukt. Säulenchromatographie (Florisil, Acetonitril/ H_2O /ges. KNO_3 -Lsg.: v/v/v 7/0.5/1) liefert 23.6 mg (0.018 mmol, 15 %) $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als dunkelroten Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) $\delta(\text{ppm}) = 4.40$ (s, 10 H, C_5H_5); 4.50 (s, 4 H, C_5H_4); 4.75 (s, 4 H, C_5H_4); 7.17-7.19 (m, 4 H, 5,5''-H); 7.40 ("d", 4 H, "J" = 5.3 Hz, 6,6''-H); 7.92-7.95 (m, 4 H, 4,4''-H); 8.54 ("d", "J" = 8.0 Hz, 4 H, 3,3''-H); 8.81 (s, 4 H, 3',5'-H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN) $\delta(\text{ppm}) = 71.3, 73.1$ (Fc); 125.6, 125.9, 128.6, 139.2, 153.6, 156.2, 158.6 (Arylringe)

MS (FAB) $m/z = 984$ $[\text{M} - 2 \text{PF}_6]^+$

$\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (1309.7)

Ber.: C 49.52 H 3.23 N 6.42

Gef.: C 48.60 H 3.16 N 6.00

Versuche zur Darstellung von $[\text{Ru}(\text{Fc}^\#-\text{C}\equiv\text{C}-\text{tpy}')_2]^{2+}$ ($[(\mathbf{8b})_2\text{Ru}]^{2+}$)

1. Variante: Ligand + Rutheniumquelle

66.5 mg (0.12 mmol) 1-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)ethinylferrocen **8b** und 29 mg (0.06 mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ werden in 15 ml eines Lösemittelgemisches aus Ethanol und H_2O (v/v = 2/1) suspendiert. Nachdem die Reaktionsmischung 4 h refluxiert wurde, wird auf RT abgekühlt und durch Celite filtriert. Das Filtrat wird mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert (D4-Fritte) und mit Diethylether gewaschen. Man erhält 52 mg Rohprodukt, das nicht vollständig aufgereinigt werden konnte. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen deuten daraufhin, dass $[(\mathbf{8b})_2\text{Ru}]^{2+}$ bei der Reaktion entstanden ist.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) $\delta(\text{ppm}) = 7.2$ (m, 4 H, 5,5''-H); 7.41 (m, 4 H, J = 5.3 Hz, 6,6''-H); 7.92 (m, 4 H, 4,4''-H); 8.53 (m, 4 H, 3,3''-H); 8.73 (s, 4 H, 3',5'-H)

Auch durch Variation der Reaktionsbedingungen gelang es nicht, $[(\mathbf{8b})_2\text{Ru}]^{2+}$ über diesen Weg rein zu erhalten.

2. Variante: Kupplung am Komplex

180 mg (0.171 mmol) $[\text{Ru}(\text{Br-tpy}')_2][\text{PF}_6]$, 110 mg (0.342 mmol) Ethinyloctamethylferrocen **2b** und 23 mg (0.020 mmol) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ werden in 10 ml Acetonitril gelöst. Anschließend wird die Reaktionslösung mit 5 ml *n*-Propylamin versetzt und 16 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird der Reaktionsansatz bis zur Trockne eingeeengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (basisches Alox, Aceton) aufgereinigt. Man erhält 100 mg eines braunroten Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung zeigt, dass neben dem gewünschten Produkt noch Edukt und einfach substituierter Komplex zu finden sind. Dass das Produkt entstanden ist, kann ebenfalls durch massenspektrometrische Untersuchungen (ESI) gezeigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es nicht, $[(\mathbf{8b})_2\text{Ru}]^{2+}$ analysenrein zu erhalten.

MS (ESI) (m/z) = 604 $[\text{M} - 2 \text{PF}_6]^{2+}$, berechnet 604

$\text{C}_{70}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{Fe}_2\text{Ru}$

Darstellung von $[\text{Ru}(\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-tpy}')_2]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2$ ($[(\mathbf{14a})_2\text{Ru}]^{2+}$)

100 mg (0.185 mmol) **14a** und 26.7 mg (0.093 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ werden in 20 ml Ethanol suspendiert und mit 0.2 ml *N*-Ethylmorpholin versetzt. Nachdem die Reaktionsmischung 3 h refluxiert wurde, wird auf RT abgekühlt und die Reaktionslösung durch Celite filtriert. Das Filtrat wird mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert (D4-Fritte) und mit Diethylether gewaschen. Man erhält 40 mg (26.5 mmol, 14 %) $[(\mathbf{14a})_2\text{Ru}]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als dunkelroten Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) $\delta(\text{ppm})$ = 4.31 (s, 10 H, C_5H_5); 4.40 (s, 4 H, C_5H_4); 4.62 (s, 4 H, C_5H_4); 7.27-7.20 (m, 4 H, 5,5''-H); 7.57 ("d", 4 H, "J" = 5.6 Hz, 6,6''-H); 7.68 ("d", 4 H, "J" = 8.1 Hz, C_6H_4); 7.75 ("d", 4 H, "J" = 8.1 Hz, C_6H_4); 8.04-8.07 (m, 4 H, 4,4''-H); 8.91 ("d", "J" = 8.1 Hz, 4 H, 3,3''-H); 9.34 (s, 4 H, 3',5'-H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6) $\delta(\text{ppm})$ = 69.4, 69.9, 71.3 (Fc); 85.0, 88.8, 92.3, 94.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 120.1, 124.8, 125.6, 127.9, 129.1, 131.7, 132.1, 138.3, 152.4, 154.8, 157.3 (Arylringe)

MS (ESI) (m/z) = 592 [M – 2 PF₆]²⁺

C₇₀H₅₀N₆F₁₂Fe₂O₂P₂Ru (1509.90)

Ber.: C 55.68 H 3.33 N 5.56

Gef.: C 56.19 H 3.63 N 5.39

**Darstellung von [Ru(Fc-C≡C-C₆H₄-C≡C-tpy')(tpy)]²⁺[PF₆]⁻]₂
 ([**14a**)Ru(tpy)]²⁺)**

66.0 mg (0.150 mmol) [(tpy)RuCl₃] und 81.2 mg (0.150 mmol) **14a** werden in 20 ml Ethanol gelöst und mit 0.3 ml *N*-Ethylmorpholin versetzt. Anschließend wird 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung durch Celite filtriert und das Filtrat mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert (D4-Fritte) und mit Diethylether gewaschen. Man erhält 110 mg (96.5 μmol, 64 %) [(**14a**)Ru(tpy)]²⁺[PF₆]⁻]₂•2H₂O als braunen Feststoff.

¹H-NMR (CD₃CN) δ(ppm) = 4.28 (s, 5 H, C₅H₅); 4.36 (s, 2 H, C₅H₄); 4.56 (s, 2 H, C₅H₄); 7.14-7.19 (m, 4 H, **14a**-5,5''-H und tpy-5,5''-H); 7.34 ("d", 2 H, "J" = 5.4 Hz, **14a**-6, 6''-H); 7.37 ("d", 2 H, "J" = 5.3 Hz, tpy-6,6''-H); 7.62 ("d", 2 H, "J" = 8.2 Hz, C₆H₄); 7.75 ("d", 2 H, "J" = 8.2 Hz, C₆H₄); 7.89-7.95 (m, 4 H, **14a**-4,4''-H und tpy-4,4''-H); 8.42-8.44 (m, 1 H, tpy-6'-H); 8.47-8.50 (m, 4 H, **14a**-3,3''-H und tpy-3,3''-H); 8.73-8.75 (m, 2 H, tpy-3',5'-H); 8.86 (s, 2 H, **14a**-3',5'-H)

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN) δ(ppm) = 70.4, 70.9, 72.5 (Fc); 85.8, 88.7, 93.1, 97.3 (C≡C); 121.4, 124.7, 124.8, 125.4, 125.5, 126.1, 126.2, 128.4, 130.7, 132.6, 133.2, 139.3, 153.4, 156.1, 158.3, 158.5, 158.9 (Arylringe)

MS (ESI) (m/z) = 438 [M – 2 PF₆]²⁺

C₅₀H₄₂N₆F₁₂FeO₂P₂Ru (1201.7)

Ber.: C 49.97 H 3.19 N 6.99

Gef.: C 49.23 H 3.56 N 6.72

Darstellung von $[\text{Ru}(\text{Fc}^\#-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{tpy}')_2]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2$ ($[(14\text{b})_2\text{Ru}]^{2+}$)

70 mg (0.107 mmol) **14b** und 15.4 mg (0.054 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ werden in 20 ml Ethanol suspendiert und mit 0.2 ml *N*-Ethylmorpholin versetzt. Nachdem die Reaktionsmischung 3 h refluxiert wurde, wird auf RT abgekühlt und die Reaktionslösung durch Celite filtriert. Das Filtrat wird mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert (D4-Fritte) und mit Diethylether gewaschen. Man erhält 20 mg (0.012 mmol, 11 %) $[(14\text{b})_2\text{Ru}]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ als dunkelroten Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen deuten auf zwei Moleküle H_2O pro Formeleinheit hin.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) $\delta(\text{ppm}) = 0-1.8$ ppm (s (br), 24 H, Me); 7.13-7.17 (m, 4 H, 5,5''-H); 7.32 (m, 4 H, 6,6''-H); 7.36 ("d", 4 H, "J" = 5.4 Hz, C_6H_4); 7.55 (m, 4 H, C_6H_4); 7.89-7.93 (m, 4 H, 4,4''-H); 8.46 ("d", "J" = 8.1 Hz, 4 H, 3,3''-H); 8.81 (s, 4 H, 3',5'-H)
 $\text{C}_{86}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (1633.3)

Darstellung von $[\text{Ru}(\text{Fc}^\#-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{tpy}')(\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{tpy}')_2]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2$ ($[(3\text{a})\text{Ru}(3\text{b})]^{2+}$)

80 mg (0.104 mmol) $[(3\text{a})\text{RuCl}_2(\text{DMSO})]_9$ und 54 mg (0.104 mmol) **3b** werden in 30 ml Ethanol suspendiert und 2.5 h bei 80 °C Badtemperatur in einem geschlossenen Gefäß gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung durch Celite filtriert und das Filtrat mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert (D4-Fritte) und mit Diethylether gewaschen. Man erhält 51.0 mg (0.032 mmol, 38 %) $[(3\text{a})\text{Ru}(3\text{b})]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als braunen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) $\delta(\text{ppm}) = 0-2.3$ ppm (s (br), 24 H, Me); 4.34 (s, 5 H, C_5H_5); 4.42 (s, 2 H, C_5H_4); 4.65 (s, 2 H, C_5H_4); 7.26 (m, 4 H); 7.53 (m, 6H); 7.86 (m, 2 H); 8.05 (m, 4H); 8.28 (m, 2H); 8.5 (m, 2 H); 9.06 (m, 2H); 9.13 (m, 2 H); 9.42 (m, 2 H); 9.52 (s, 2 H)
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN) $\delta(\text{ppm}) = 7.7, 9.3$ (Me); 100.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 124.7, 120.7, 124.0, 124.5, 124.8, 126.7, 127.7, 128.1, 130.1, 134.3, 135.9, 138.0, 138.1, 146.2, 152.1, 152.2, 154.7, 155.1, 157.7, 157.9 (Arylringe)

MS (FAB) m/z (%) = 1248 [M - 2PF₆]⁺

C ₇₄ H ₆₆ N ₆ F ₁₂ Fe ₂ O ₂ P ₂ Ru (1574.1)	Ber.:	C 56.47	H 4.23	N 5.34
	Gef.:	C 56.47	H 4.27	N 5.49

Darstellung von [Ru(Fc[#]-C≡C-tpy')(Fc-C≡C-C₆H₄-tpy)]²⁺[PF₆]⁻]₂ [(3a)Ru(8b)]²⁺)

18.7 mg (0.025 mmol) [(8b)RuCl₃] und 12.7 mg (0.025 mmol) **3a** werden in einem Lösemittelgemisch (15 ml) aus Ethanol und Wasser (v/v 2:1) suspendiert und mit 0.2 ml Et₃N versetzt. Anschließend wird 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung durch Celite filtriert und das Filtrat mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert (D4-Fritte) und mit Diethylether gewaschen. Man erhält 10 mg (0.007 mmol, 28 %) [(3a)Ru(8b)]²⁺[PF₆]⁻]₂•nH₂O als braunen Feststoff. ¹H-NMR-Spektren deuten auf zwei Moleküle H₂O pro Formeleinheit hin.

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ(ppm) = 1.77, 1.82, 1.86, 2.07 ppm (4 × s, 4 × 6 H, Me); 4.34 (s, 5 H, C₅H₅); 4.42 (s, 2 H, C₅H₄); 4.65 (s, 2 H, C₅H₄); 7.26 (m, 4 H); 7.54-7.58 (m, 4H); 7.86 (m, 2 H); 8.02-8.07 (m, 4 H); 8.50 (m, 2 H); 9.02 (m, 2 H); 9.12 (m, 4H); 9.52 (m, 2 H)
C₆₈H₆₂N₆F₁₂Fe₂O₂P₂ Ru (1396.9)

Darstellung von [Ru(Fc-C≡C-tpy')(tpy)]³⁺[PF₆]⁻]₂[BF₄]⁻ [(8a)Ru(tpy)]³⁺)

100 mg (0.091 mmol) [Ru(8a)(tpy)]²⁺ und 30.0 mg (0.095 mmol) Acetylferroceniumtetrafluoroborat werden in 10 ml Acetonitril gelöst und 15 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wird abgezogen und der Rückstand in Aceton gelöst und durch Celite filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 3 ml eingengt und solange mit Diethylether versetzt, bis ein Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert (D4-Fritte) und zweimal mit jeweils 5 ml Diethylether gewaschen. Man erhält 90 mg (0.076 mmol, 83 %) [(8a)Ru(tpy)]³⁺[PF₆]⁻]₂[BF₄]⁻•2H₂O als rotbraunen Feststoff.

C ₄₂ H ₃₄ N ₆ BF ₁₆ FeO ₂ P ₂ Ru (1188.4)	Ber.:	C 42.45	H 2.88	N 7.07
	Gef.:	C 42.37	H 2.97	N 7.25

Darstellung von [Ru(Fc[#]-C≡C-C₆H₄-tpy')(tpy)]³⁺[PF₆⁻]₃ ([**(3b)**Ru(tpy)]³⁺)

100 mg (0.082 mmol) [Ru(**3b**)(tpy)]²⁺ und 27.2 mg (0.082 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat werden in 10 ml Acetonitril gelöst und 15 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wird abgezogen, der Rückstand in Aceton gelöst und durch Celite filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 3 ml eingeeengt und solange mit Diethylether versetzt, bis ein Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert (D4-Fritte) und zweimal mit jeweils 5 ml Diethylether gewaschen. Man erhält 98 mg (0.068 mmol, 83 %) [(**3b**)Ru(tpy)]³⁺[PF₆⁻]₃•2H₂O als rotbraunen Feststoff.

C ₅₆ H ₅₃ N ₆ F ₁₈ FeO ₂ P ₃ Ru (1436.9)	Ber.:	C 47.02	H 3.72	N 5.85
	Gef.:	C 46.43	H 3.80	N 5.34

Darstellung von [Zn(Fc-C≡C-tpy')₂]²⁺[PF₆⁻]₂ ([**(8a)**₂Zn]²⁺)

406 mg (0.92 mmol) 1-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)ethinylferrocen **8a** und 110 mg (0.46 mmol) ZnBF₄ werden in 50 ml Ethanol suspendiert. Nachdem die Reaktionsmischung 3 h refluxiert wurde, wird auf RT abgekühlt und die Reaktionslösung über Celite filtriert. Das Filtrat wird mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert (D4-Fritte) und mit Diethylether gewaschen. Man erhält 390 mg (0.31 mmol, 67 %) [(**8a**)₂Zn]²⁺[PF₆⁻]₂•2H₂O als violetten Feststoff.

¹H-NMR (CD₃CN) δ(ppm) = 4.41 (s, 10 H, C₅H₅); 4.56 (s, 4 H, C₅H₄); 4.78 (s, 4 H, C₅H₄); 7.40-7.43 (m, 4 H, 5,5''-H); 7.83 ("d", 4 H, "J" = 5.0 Hz, 6,6''-H); 8.15-8.19 (m, 4 H, 4,4''-H); 8.57 ("d", "J" = 8.0 Hz, 4 H, 3,3''-H); 8.75 (s, 4 H, 3',5'-H)

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN) δ(ppm) = 71.4, 71.8, 73.4 (Fc); 125.6, 124.1, 125.8, 128.6, 142.3 148.4, 149.1, 150.5 (Arylringe)

MS (ESI) (m/z) = 469 [M – 2 PF₆]²⁺

C₅₄H₄₂N₆F₁₂Fe₂O₂P₂Zn (1273.98)

Ber.: C 50.91 H 3.32 N 6.60

Gef.: C 51.16 H 3.34 N 6.53

Darstellung von [Zn(Fc[#]-C≡C-C₆H₄-tpy')₂]²⁺[PF₆⁻]₂ [(**3b**)₂Zn]²⁺

337 mg (0.54 mmol) 1-[4-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)-phenyl]ethinyloctamethylferrocen **3b** und 64 mg (0.27 mmol) ZnBF₄ werden in 50 ml Ethanol suspendiert. Nachdem die Reaktionsmischung 3 h refluxiert wurde, wird auf RT abgekühlt und durch Celite filtriert. Das Filtrat wird mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert (D4-Fritte) und mit Diethylether gewaschen. Man erhält 330 mg (0.20 mmol, 75 %) [(**3b**)₂Zn]²⁺[PF₆⁻]₂•4H₂O als violetten Feststoff.

¹H-NMR (CD₃CN) δ(ppm) = 1.63, 1.76, 1.83 (s, br, -Me, 24H); 7.42-7.44 (m, 4 H, 5,5''-H); 7.84-7.86 (m, 8 H, 6,6''-H und C₆H₄); 8.18-8.21 (m, 8H, 4,4''-H und C₆H₄) 8.75 ("d", "J" = 8.2 Hz, 4 H, 3,3''-H); 9.00 (s, 4 H, 3',5'-H)

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN) δ(ppm) = 9.0, 9.9, 10.6, 10.8 (Me); 122.2, 124.2, 128.5, 128.9, 129.4, 132.4, 135.3, 142.2, 148.9, 149.0, 150.8, 156.5 (Arylringe)

MS (ESI) (m/z) = 662 [M – 2 PF₆]²⁺

C₈₂H₉₀N₆F₁₂Fe₂O₄P₂Zn (1650.6)

Ber.: C 58.39 H 5.14 N 4.98

Gef.: C 57.94 H 5.25 N 5.47

Darstellung von [Fe(Fc-C≡C-tpy)₂]²⁺[PF₆⁻]₂ [(**8a**)₂Fe]²⁺

221 mg (0.50 mmol) 1-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)ethinylferrocen **8a** und 31.8 mg (0.25 mmol) FeCl₂ werden in 50 ml Ethanol suspendiert. Nachdem die Reaktionsmischung 3 h refluxiert wurde, wird auf RT abgekühlt und die durch Celite filtriert. Das Filtrat wird mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert (D4-Fritte) und mit Diethylether gewaschen. Man erhält 210 mg Rohprodukt. Dieses wird in wenig Aceton gelöst und anschließend

solange mit Diethylether versetzt, bis ein Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert (D4-Fritte), zweimal mit jeweils 5 ml Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 190 mg (0.16 mmol, 62 %) $[(\mathbf{8a})_2\text{Fe}]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2$ als blauen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) $\delta(\text{ppm}) = 4.44$ (s, 10 H, C_5H_5); 4.56 (s, 4 H, C_5H_4); 4.81 (s, 4 H, C_5H_4); 7.09-7.12 (m, 4 H, 5,5''-H); 7.16 ("d", 4 H, "J" = 4.9 Hz, 6,6''-H); 7.89-7.92 (m, 4 H, 4,4''-H); 8.48 ("d", "J" = 7.9 Hz, 4 H, 3,3''-H); 8.93 (s, 4 H, 3',5'-H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN) $\delta(\text{ppm}) = 63.3, 71.3, 71.5, 73.2$ (Fc); 84.2, 100.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 124.9, 125.8, 128.5, 134.3, 139.8, 154.1, 158.4, 161.0 (Arylringe)

MS (ESI) (m/z) = 469 $[\text{M}^{2+} - 2\text{PF}_6^-]$

$\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{Fe}_3\text{P}_2$ (1228.4)

Ber.: C 52.79 H 3.18 N 6.84

Gef.: C 53.55 H 3.86 N 6.78

Darstellung von $[\text{Ru}(\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-tpy}')(\text{Br-tpy}')]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2$ ($[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{Br-tpy}')]^{2+}$)

100 mg (0.19 mmol) $[(\text{Br-tpy}')\text{RuCl}_3]$ und 12.7 mg (0.19 mmol) **3a** werden in 20 ml Ethanol suspendiert und mit 0.2 ml *N*-Ethylmorpholin versetzt. Anschließend wird 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung durch Celite filtriert und das Filtrat mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert (D4-Fritte) und mit Diethylether gewaschen. Man erhält 158 mg (0.13 mmol, 68 %) $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{Br-tpy}')]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ als rotbraunen Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deuten auf 2 Moleküle H_2O pro Formeleinheit hin.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) $\delta(\text{ppm}) = 4.34$ (s, 5 H, C_5H_5); 4.42 (s, 2 H, C_5H_4); 4.65 (s, 2 H, C_5H_4); 7.17-7.22 (m, 4 H); 7.39 (m, 2H); 7.44 (m, 2 H); 7.85 (m, 2 H); 7.92-7.98 (m, 4 H); 8.49 (m, 2 H); 8.66 (m, 2H); 8.99-9.03 (m, 4 H)

MS (ESI) (m/z) = 466 $[\text{M} - 2\text{PF}_6^-]^{2+}$

$\text{C}_{48}\text{H}_{37}\text{N}_6\text{BrF}_{12}\text{FeO}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (1256.6)

**Darstellung von $[\text{Ru}(\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-tpy}')(\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-tpy}')]\text{PF}_6\text{]}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 $([(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-tpy}')]\text{PF}_6\text{]}_2\text{)}^{2+}$**

131.4 mg (0.27 mmol) $[(\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-tpy}')\text{RuCl}_3]$ und 137.4 mg (0.27 mmol) **3a** werden in 20 ml Ethanol suspendiert und mit 0.2 ml *N*-Ethylmorpholin versetzt. Anschließend wird 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung durch Celite filtriert. Zu dem Filtrat werden 40 mg (0.7 mmol) KF gegeben. Danach lässt man über Nacht bei RT rühren. Anschliessend wird mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Der mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert (D4-Fritte) und mit H₂O und Diethylether gewaschen. Man erhält 15 mg (0.012 mmol, 5 %) $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-tpy}')]\text{PF}_6\text{]}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ als braunen Feststoff. ¹H-NMR-Spektren deuten auf zwei Moleküle H₂O pro Formeleinheit hin.

¹H-NMR (CD₃CN) δ(ppm) = 4.14 (s, 1H, C≡C-H); 4.31 (s, 5 H, C₅H₅); 4.37 (s, 2 H, C₅H₄); 4.59 (s, 2 H, C₅H₄); 7.17 (m, 4 H); 7.34 (m, 2H); 4.42 (m, 2 H); 7.82 (m, 2 H); 8.93 (m, 4 H); 8.02 (m, 2 H); 8.42 (m, 2H); 8.63 (m, 2 H); 8.84 (m, 2H); 9.01 (m, 2H)

MS (ESI) (m/z) = 438 [M – 2 PF₆]²⁺

C₅₀H₃₉N₆F₁₂FeO₂P₂Ru (1202.7)

Literatur

- ¹ a) G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1649.
 b) R. Hogg, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 341.
- ² a) D. W. Fink, W. E. Ohnesorge, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 4995.
 b) F. E. Laytle, L. M. Petrosky, L. R. Carlson, *Anal. Chim. Acta*, **1971**, *57*, 239.
 c) C.-I. Lin, W. Bottcher, M. Chou, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 6536.
 d) R. C. Young, J. K. Nagle, T. J. Meyer, D. W. Witten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 4773.
 e) C. Creutz, M. Chou, T. L. Netzel, M. Okumara, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 1309.
 f) M. L. Stone, G. A. Crosby, *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, *79*, 169.
 g) J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 1138.

- i) C. R. Hacker, A. K. I. Gushurst, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 538.
- ³ *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Ergänzungsband, System Nr. 63, VCH, Weinheim, **1970**, S. 291.
- ⁴ W. Spahni, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta*, **1984**, *67*, 450.
- ⁵ E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, D. A. Tochter, M. A. N. Daniels, *New J. Chem.*, **1992**, *16*, 855.
- ⁶ I. P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 204.
- ⁷ K. Hutchison, J. C. Morris, T. A. Nile, J. L. Walsh, D. W. Thompson, J. D. Petersen, J. R. Schoonover, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 2516.
- ⁸ J.-C. Chambron, C. Coudret, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.*, **1992**, *16*, 361.
- ⁹ U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Zanello, F. Fabrizi de Biani, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1.
- ¹⁰ E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 3467.
- ¹¹ M. Hissler, A. El-ghayoury, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 1804.
- ¹² K. Sonogashira in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg. F. Diederich, P. J. Stang), VCH, Weinheim, **1998**, S. 203 ff.
- ¹³ P. Zanello, in *Ferrocenes* (Hrsg. A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, S. 317 ff.
- ¹⁴ N. G. Conelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 877.
- ¹⁵ P. Jutzi, B. Kleinebeckel, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *545–546*, 573-576.
- ¹⁶ D. R. Clouson, *Inorg. Synth.*, **1972**, *13*, 121.
- ¹⁷ L. Brandsma, S. F. Vasilevsky, H. D. Verkruisje, *Application of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1999**, S. 5.
- ¹⁸ P. Pechy, F. P. Rotzinger, M. K. Nazeeruddin, O. Kohle, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *Chem. Comm.*, **1995**, 65.

4 Elektrochemische, photochemische und photophysikalische Eigenschaften von Metallkomplexen ferrocenylfunktionalisierter Terpyridine

Einleitung

In diesem Kapitel sollen die elektrochemischen, photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften von ausgewählten Metallkomplexen ferrocenylfunktionalisierter Terpyridine beschrieben werden. In Abb. 4.1 sind die untersuchten heteroleptischen Komplexe gezeigt.

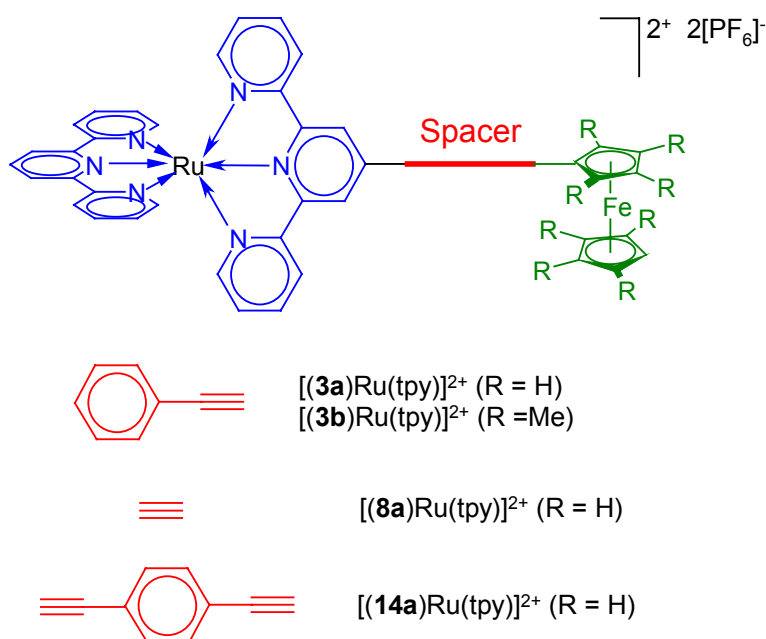


Abb. 4.1 Heteroleptische redoxfunktionalisierte Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe

Bei diesen Komplexen handelt es sich um Donor-Sensibilisator-Diaden, die als Sensibilisator alle die Ru(II)-bisterpyridin-Einheit aufweisen. Die einzelnen Verbindungen unterscheiden sich aber in der Wahl der Donoreinheit (Fc oder Fc[#]) und in der Art und Länge der Spacereinheit. Alle Verbindungen weisen im Gegensatz zu den bislang literaturbekannten ferrocenylfunktionalisierten Ru(II)-bisterpyridin-Komplexen als Strukturmotiv die Acetyleneinheit auf. In Abb. 4.2 sind die entsprechenden homoleptischen Komplexe dargestellt. Sie unterscheiden sich von den zuvor beschriebenen Komplexen nur dadurch, dass sie zwei identische Liganden aufweisen.

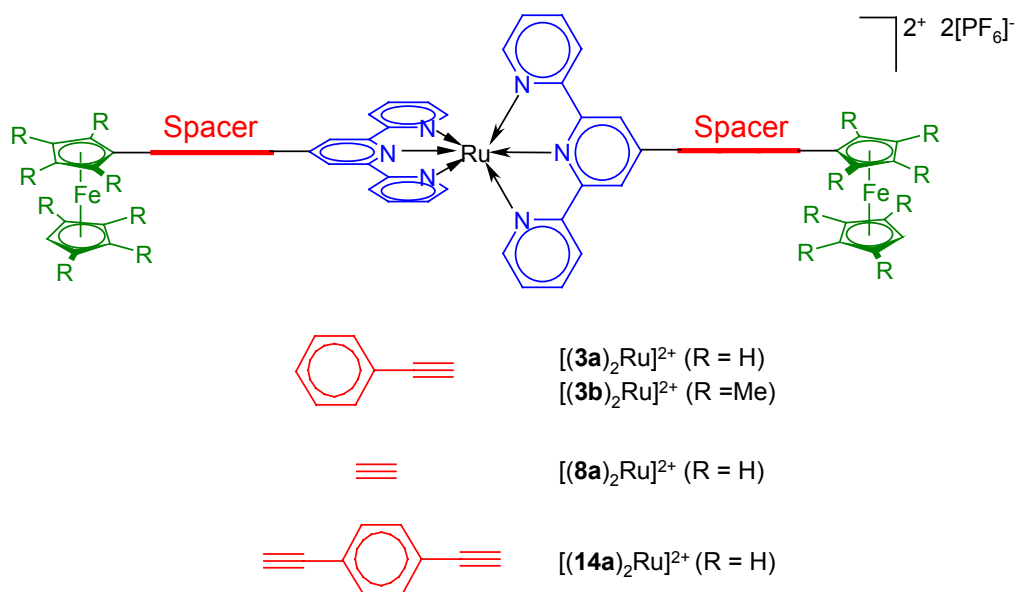


Abb. 4.2 Homoleptische redoxfunktionalisierte Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe

Diese homoleptischen Komplexe können als Donor/Sensibilisator/Donor-Triaden angesehen werden. Durch Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften dieser Komplexe mit den in Abb. 4.1 dargestellten Donor/Sensibilisator-Diaden kann der Einfluss einer zusätzlichen Donorgruppe untersucht werden.

Als Modellsubstanz für den Photosensibilisator wird $[Ru(tpy)_2]^{2+}$ verwendet (Abb. 4.3). Durch den Vergleich der Eigenschaften des unsubstituierten Komplexes und den in Abb. 4.1 und 4.2 aufgeführten Komplexen mit donorfunktionalisierten Liganden können Einflüsse des Donors und des Spacers auf die Sensibilisatoreigenschaften untersucht werden.

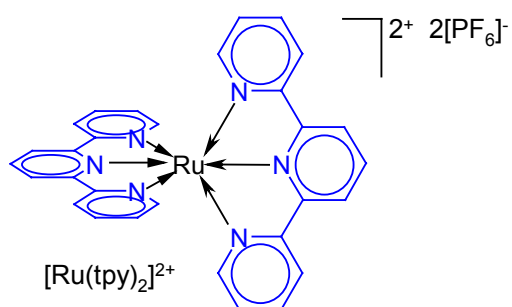


Abb. 4.3 $[Ru(tpy)_2]^{2+}$ als Modellverbindung für den Sensibilisator

Der Vergleich spektroskopischer und elektrochemischer Eigenschaften der Liganden (Abb. 4.4) und der entsprechenden Komplexe sollte Informationen über die elektronische Kommunikation in den heterobimetallischen Komplexen liefern.

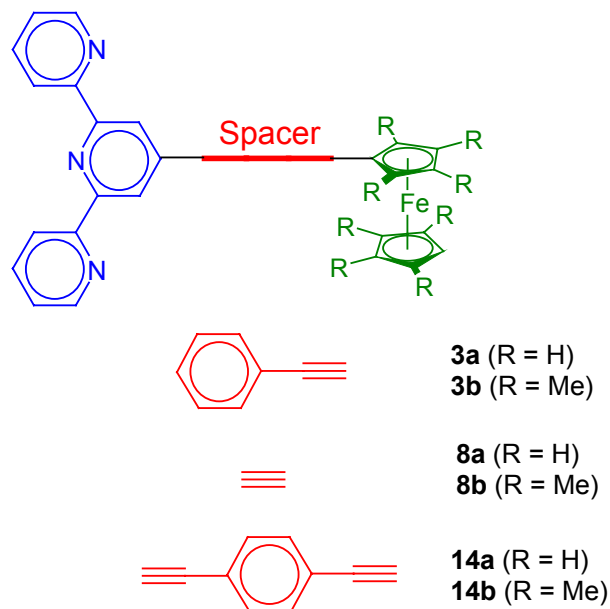


Abb. 4.4 Fc'-funktionalisierte 2,2':6',2''-Terpyridine

Nachdem im vorigen Kapitel die Synthese der Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit wurden, dargestellt wurde, wird im Folgenden ein Überblick über mögliche Prozesse nach photoinduzierter Anregung in einer Donor/Akzeptor-Diade gegeben. Zum besseren Verständnis werden davor einige Grundlagen der Photophysik zusammengefasst dargestellt.

Photophysikalische Grundlagen

Primärprozesse nach Photoanregung

In dem in Abb. 4.5 dargestellten Jablonski-Diagramm sind die primären Prozesse zusammengefasst, die nach Photoanregung ablaufen können.

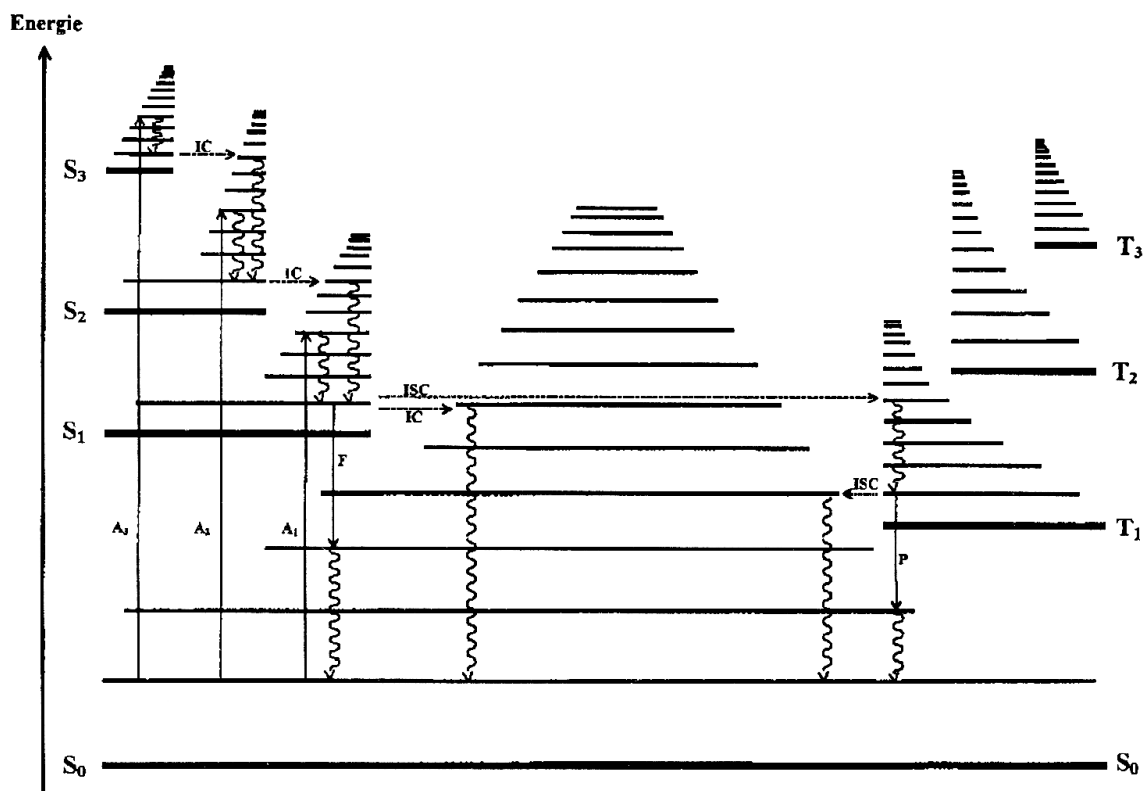


Abb. 4.5 Jablonski-Diagramm; nach Literatur^{1a}

Die vertikal durchgezogenen Linien beschreiben strahlungsgekoppelte Übergänge zwischen verschiedenen Elektronenzuständen (Absorption A, Fluoreszenz F, Phosphoreszenz P). Die vertikal geschlängelten Linien geben Schwingungsrelaxationen innerhalb desselben Elektronenzustandes wieder. Durch horizontale, unterbrochene Linien sind isoenergetische strahlungslose Übergänge zwischen verschiedenen Elektronenzuständen (mit Multiplizitätserhalt IC („internal conversion“), unter Multiplizitätswechsel ISC („intersystem crossing“)) dargestellt. Die Moleküle im Triplettzustand weisen andere Eigenschaften als die Moleküle im Singulettzustand auf. So ist der Triplettzustand deutlich langlebiger als der Singulettzustand, da die Desaktivierung in den Grundzustand spinverboten ist.

Das Jablonski-Diagramm, das in Abb. 4.5 gezeigt ist, beschreibt die elektronischen Übergänge für rein organische Verbindungen. Da Metallkomplexe oft mehrere entartete nichtbindende Orbitale besitzen, die nach der Hund'schen Regel jeweils mit einem Elektron bei insgesamt maximaler Anzahl paralleler Spins besetzt werden (bei high-spin Komplexen), sind die Grundzustände derartiger Verbindungen häufig Multipletts.

Zur Beschreibung des elektronischen Zustandes von Metallkomplexen wird im Folgenden ein Metallatom mit seinen 3d-Orbitalen als Beispiel ausgewählt, welches mit gleichen Liganden koordiniert. Dabei sollten die vorher entarteten 3d-Orbitale im oktaedrischen

Ligandenfeld in zwei Orbitalsätze auf: π^*_M : (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) und σ^*_M ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}). Das Ausmaß der Aufspaltung (Kristallfeldaufspaltungsenergie) wird durch die Stellung des Übergangsmetalls im Periodensystem und die Art der Liganden bestimmt. In Abb. 4.6 sind die aus den Metall- und Ligandorbitalen in oktaedrischen Komplexen resultierenden Molekülorbitale schematisch dargestellt.

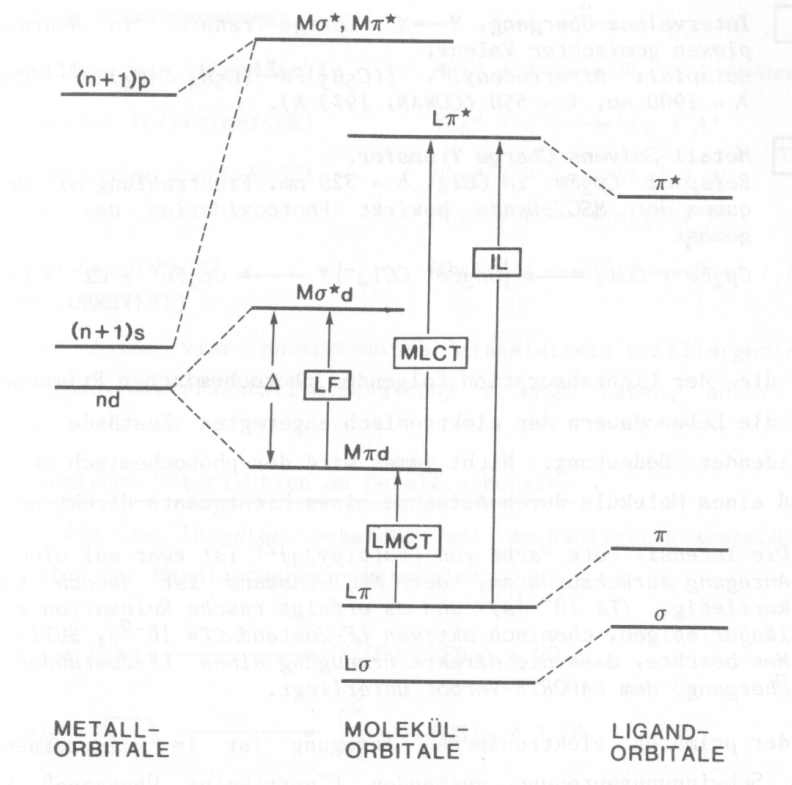


Abb. 4.6 Vereinfachtes Orbitaldiagramm eines oktaedrischen Übergangsmetall-Komplexes mit verschiedenen elektronischen Übergängen; nach Literatur^{1b}

Damit ergeben sich für dieses einfache Beispiel folgende Übergänge:

- LF (MC)** $d \rightarrow d$ -Übergänge (solange die d-Orbitale nicht mit 10 Elektronen gefüllt sind)
- MLCT** $d \rightarrow \pi^*$ -Übergänge vom Metall zu unbesetzten Ligandorbitalen unter Ladungsübertragung
- LMCT** $\pi \rightarrow d$ -Übergänge von den Liganden zu unbesetzten metallzentrierten Orbitalen
- IL (LC)** $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im Liganden

Im Anschluss an die im Jablonski-Diagramm (Abb. 4.5) dargestellten Desaktivierungswege des niedrigsten angeregten Zustandes werden im Folgenden noch zwei weitere Desaktivierungsmöglichkeiten diskutiert, die zwar eindeutig chemischer Natur sind, aber

im Allgemeinen den primären Desaktivierungsprozessen zugeschrieben werden. Es handelt sich dabei um Energie- und Elektronentransfer. Diese sollen am Beispiel einer D/A-Diade dargestellt werden.

Übertragungsprozesse in einer Diade

Die Übertragungsprozesse, die in einem Donor-Akzeptor-System ablaufen können, sind in Abb. 4.7 dargestellt.²

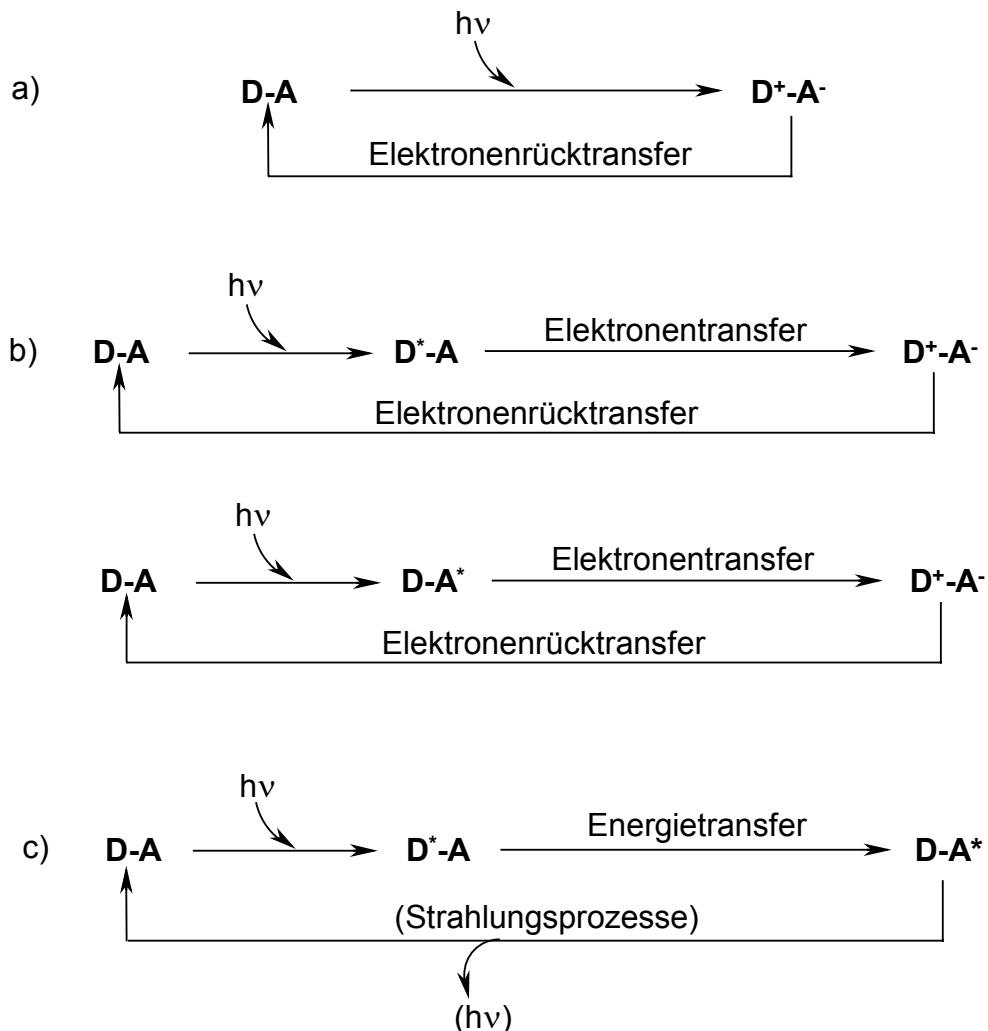


Abb. 4.7 Mögliche Transferprozesse in einem Donor-Akzeptor-System; a) direkter Elektronentransfer, b) photoinduzierter Elektronentransfer, c) Energietransfer

Will man in einer Diade untersuchen, ob Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten Desaktivierungsprozesse beeinflussen, ist es hilfreich, wenn diese Wechselwirkungen im Grundzustand nicht auftreten. Der direkte Elektronentransfer (a) von einem Donor zu einem Akzeptor kann durch Lichtanregung oder thermisch hervorgerufen werden. Der photoinduzierte Elektronentransfer (b) hingegen verläuft über einen elektronisch angeregten Zustand, bei dem entweder der Donor oder der Akzeptor im photoangeregten Zustand vorliegen kann. Auch der Energietransfer (c) von einem Donor zu einem Akzeptor verläuft über einen elektronisch angeregten Zustand. Der ladungsseparierte Zustand kann im Fall des Elektronentransfers durch Elektronenrücktransfer desaktiviert werden, während im Fall des Energietransfers sowohl strahlende als auch strahlungslose Desaktivierung möglich ist. Elektronenrücktransfer kann in Diaden, anders als bei diffusionskontrollierten bimolekularen Reaktionen, sehr schnell ablaufen. Bimolekulare Reaktionen können neben Elektronen- und Energietransfer in den oben beschriebenen Diaden als weitere mögliche Desaktivierungsprozesse auftreten. Im Folgenden sollen der photoinduzierte Elektronentransfer und Energietransferprozesse genauer beschrieben werden.

Photoinduzierter Elektronentransfer

Der photoinduzierte Elektronentransfer (PET) ist eine Folge des stark unterschiedlichen Redoxpotentials von elektronischem Grund- und angeregtem Zustand. Im Grundzustand ist zwischen D und A kein Elektronentransfer möglich (Abb. 4.8, linke Seite). Nach Anregung von A zu A^* kann ein Elektron aus dem HOMO von D in das durch Photoanregung gebildete Elektronenloch in A^* wechseln.

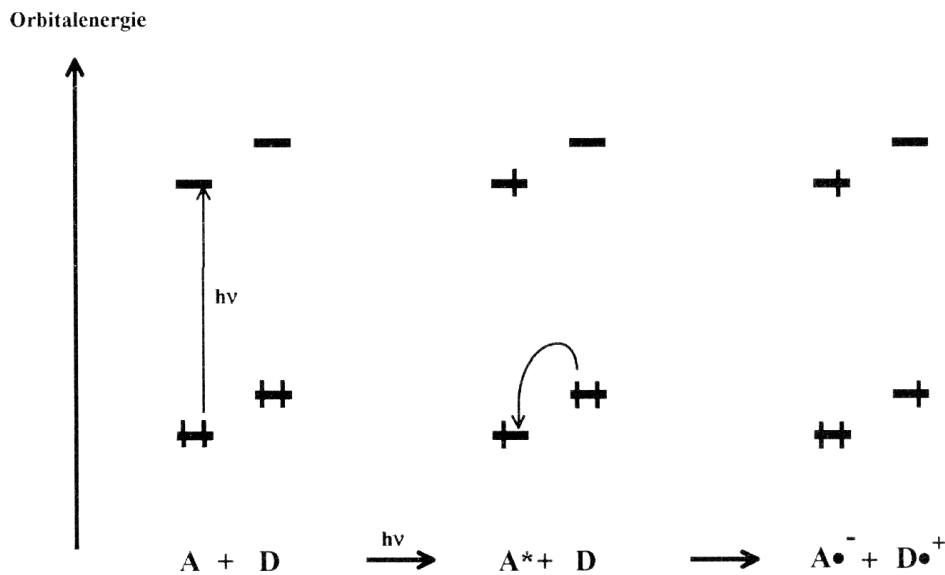


Abb. 4.8 Lichtinduzierte Elektronenübertragung ($A^* + D \rightarrow A^{\bullet-} + D^{\bullet+}$); nach Literatur¹

Bei photoinduzierten Elektronentransferreaktionen wird elektromagnetische Energie in Coulombenergie (Anziehung zwischen den beiden Ladungen) umgewandelt. Diese Coulombenergie stellt im Prinzip speicherbare, gezielt abrufbare Energie dar. Das Problem bei der – experimentell intensiv bearbeiteten – praktischen Realisierung solcher lichtgespeicherter Energiespeicher liegt darin, dass der nicht gewollte thermische Elektronenrücktransfer in der Regel ähnlich leicht abläuft wie der gewollte lichtinduzierte Elektronentransfer. Vordringliches Ziel bei der Realisierung solcher Lichtenergie-gespeicherter Energiespeicher („künstliche Photosynthese“) ist deshalb, die Ausbeute des lichtinduzierten Elektronentransfers zu maximieren und die Geschwindigkeit des thermischen Elektronenrücktransfers zu minimieren.¹

Die Marcus-Theorie³ beschreibt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers von den Redoxpotentialen des Elektronendonors und des Elektronenakzeptors. Ebenfalls wird die elektronische Wechselwirkung zwischen den redoxaktiven Zentren berücksichtigt. Eine Erhöhung der Potentialdifferenz zwischen Donor und Akzeptor sollte die Triebkraft für Elektronentransferreaktionen erhöhen. Dieses trifft auch für den „normalen“ Marcus-Bereich zu. Es gibt aber auch Prozesse, bei denen die Erhöhung der Triebkraft nicht mehr zu einer Beschleunigung des Elektronentransfers führt („inverser“ Marcus-Bereich).

Energieübertragungsprozesse⁴

Die Energieübertragung kann zwischen einem elektronisch angeregten Donor und einem Akzeptor nach zwei grundlegenden Mechanismen ablaufen,⁵ nämlich zum einen nach dem Austauschmechanismus⁶ (D. C. Dexter) und zum anderen nach dem Coulomb-Mechanismus⁷ (T. H. Förster). Der Austauschmechanismus (Abb. 4.9) erfordert den unmittelbaren Kontakt zwischen dem Donor und dem Akzeptor, da er eine Überlappung der entsprechenden Orbitale der Reaktionspartner voraussetzt.

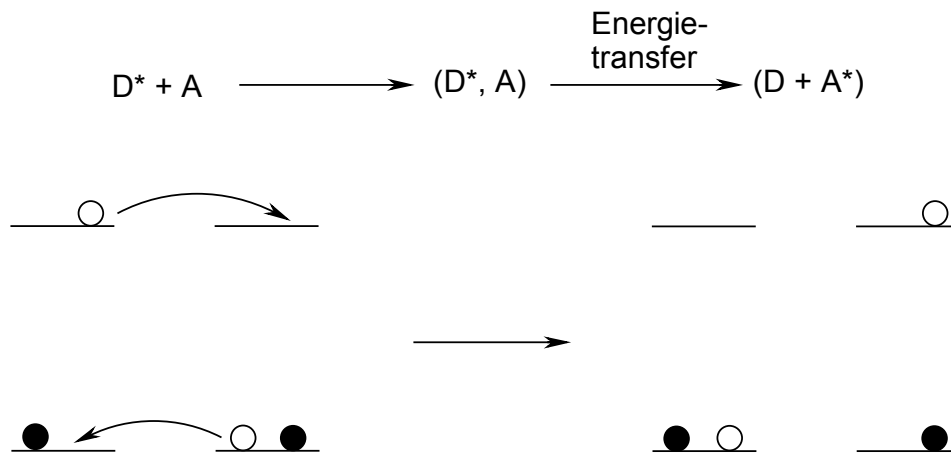


Abb. 4.9 Austauschmechanismus nach Dexter⁶

Die zweite Art der Energieübertragung ist der sogenannte Coulomb-Mechanismus, der auch als Förster- oder Resonanzmechanismus bezeichnet wird.⁷ Man kann sich diesen Mechanismus als Wechselwirkung zwischen einem Sender (Energiedonor) und einem Empfänger (Energieakzeptor) vorstellen (Abb. 4.10).

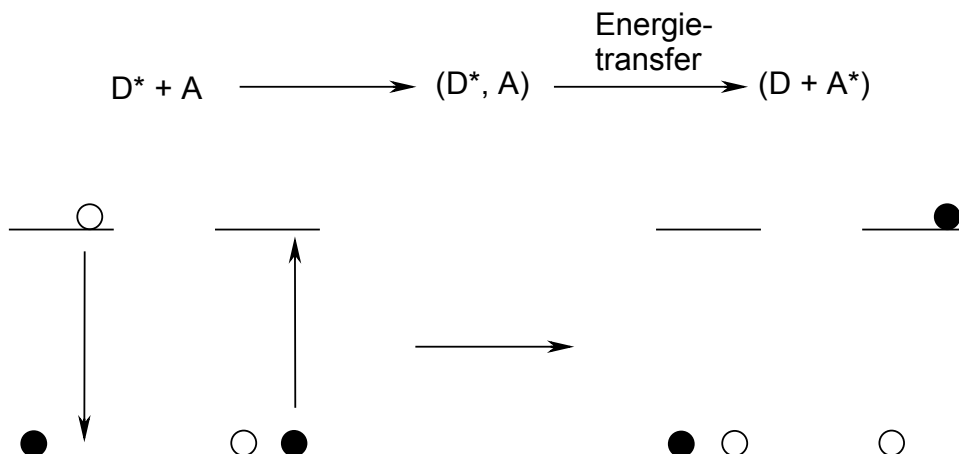


Abb. 4.10 Coulomb Mechanismus nach Förster⁷

Die Wechselwirkung zwischen dem Donor und dem Akzeptor erfolgt hier über das elektromagnetische Feld. Es ist deshalb auch kein unmittelbarer Kontakt zwischen den Partnern erforderlich, und Energieübertragung über diesen Mechanismus ist über Entfernungen bis 10 nm möglich.

Voraussetzung für eine möglichst effiziente Coulomb-Wechselwirkung ist neben einer möglichst großen Überlappung des Emissionsspektrums des Energiedonors und des Absorptionsspektrums des Energieakzeptors (Überlappungsintegral) eine hohe Oszillatorstärke für den Übergang zwischen dem Grundzustand des Donors bzw. Akzeptors.

Ergebnisse und Diskussion

Alle zuvor beschriebenen strahlenden und strahlungslosen Desaktivierungsprozesse können in Konkurrenz zueinander ablaufen. Von dieser Konkurrenz hängen sehr stark die mittleren Lebenszeiten von photoangeregten Zuständen ab. Die mittlere Lebenszeit τ einer photoangeregten Spezies ist gegeben durch $\tau = 1/k$, wobei k die Geschwindigkeitskonstante für die Desaktivierung der photoangeregten Spezies ist. Allein in einer Donor/Akzeptor-Diade gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Zustände, die nach Photoanregung besetzt werden können.² Um Konkurrenz zwischen den einzelnen Prozessen in Abhängigkeit einzelner molekularer Parameter (wie z. B. Redoxpotential des Donors und Art und Länge der Spacereinheit) genauer zu untersuchen, sind aufgrund der Komplexität solcher Systeme unterschiedlichste elektrochemische und physikalische Methoden erforderlich.

Durch cyclovoltammetrische Untersuchungen⁸ ist es möglich, elektronische Wechselwirkungen in gemischtvalenten Verbindungen im Grundzustand zu beobachten. UV-Vis-Spektren geben Aufschluss über das Absorptionsverhalten von Verbindungen; durch Absorption werden angeregte Zustände generiert. Durch Kombination von elektrochemischen und spektroskopischen Methoden (z. B. UV-Vis-Spektroelektrochemie⁹) lassen sich spektroskopische Daten von elektrochemisch erzeugten, möglicherweise kurzlebigen Spezies gewinnen.

Elektronisch angeregte Zustände, die strahlend desaktiviert werden können, werden mit Hilfe der Emissionsspektroskopie untersucht. Wenn die Intensität der Emission und die mittlere Lebenszeit des photoangeregten Zustandes ausreichend sind, können durch

zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie auch Aussagen über die mittlere Lebenszeit gemacht werden.¹⁰ Mit Hilfe der Transientenabsorptionsspektroskopie,¹⁰ die im Methodenteil genauer beschrieben ist, lassen sich Absorptionsspektren photoangeregter Zustände bestimmen. Durch die Verwendung von extrem kurzen Lichtpulsen (möglich durch die Entwicklung der modernen Lasertechnik) können mittels zeitaufgelöster Spektren auch die mittleren Lebenszeiten photoangeregter Zustände bis in den Femtosekundenbereich bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden die folgenden elektrochemischen und photophysikalischen Methoden verwendet, um Prozesse nach Photoanregung (Elektronentransfer etc.) in donorfunktionalisierten Ru(II)-bisterpyridin-Komplexen zu untersuchen:

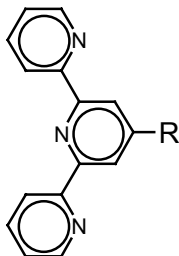
- Cyclovoltammetrie
- UV-Vis-Spektroskopie
- UV-Vis-Spektroelektrochemie
- Emissionsspektroskopie
- Transientenabsorptionsspektroskopie (zeitaufgelöst)

Im Anschluss an die Beschreibung der Ergebnisse der einzelnen Untersuchungsmethoden werden diese zusammengefasst diskutiert.

Elektrochemie

Die elektrochemischen Eigenschaften von Oligopyridinruthenium(II)-Komplexen sind vielfach in der Literatur beschrieben.² Es ist bekannt, dass elektrochemische Oxidation am Ruthenium ($\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$) stattfindet, während bei elektrochemischer Reduktion der Ligand reduziert wird. Zusätzlich zu der Oxidation des Rutheniums kann in den hier behandelten Systemen die Ferrocenyleinheit oxidiert werden. Elektrochemische Untersuchungen an redoxfunktionalisierten Ru(II)-bisterpyridin-Komplexen und den entsprechenden Liganden können Aufschluss über den Grad der elektronischen Wechselwirkungen zwischen den redoxaktiven Komponenten, nämlich der Ferrocenylgruppe und der Ru(II)-bisterpyridin-Einheit, geben.

Die elektrochemischen Daten der untersuchten redoxfunktionalisierten Terpyridine sind in Tabelle 1 dargestellt. Zu Vergleichszwecken sind auch noch die Redoxpotentiale für Ferrocen und Octamethylferrocen aufgeführt.



	R	$E^{0'}$ $Fc^{+/0}$
FcH^{11}	-	+0.45
$Fc^{\#}H^{12}$	-	+0.05
8a	$Fc-C\equiv C$	+0.57
8b	$Fc^{\#}-C\equiv C$	+0.18
3a	$Fc-C\equiv C-p-C_6H_4$	+0.48
3b	$Fc^{\#}-C\equiv C-p-C_6H_4$	+0.07
14a	$Fc-C\equiv C-p-C_6H_4-C\equiv C$	+0.50
14b	$Fc^{\#}-C\equiv C-p-C_6H_4-C\equiv C$	+0.14

Tabelle 1 Standardelektrodenpotentiale $E^{0'}$ (V, vs. SCE); Dichlormethan, 298 K; Leitsalz: $[NBu_4][PF_6]$ (0.2 M); Vorschubgeschwindigkeit 0.10 V; Fehlergrenze 0.01 V

Beispielhaft für die Untersuchungen ferrocenylfunktionalisierter Terpyridine ist in Abb. 4.11 das Cyclovoltammogramm von **8a** dargestellt.

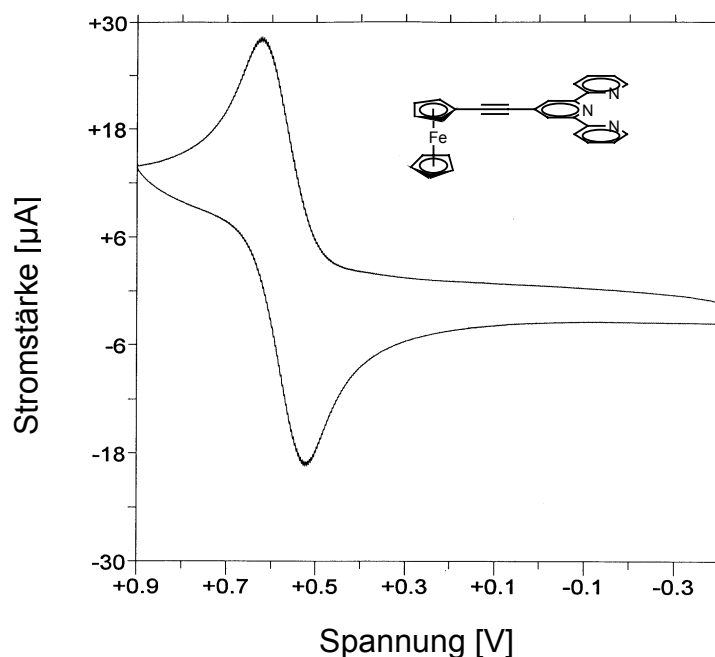


Abb. 4.11 Cyclovoltammogramm von **8a**; CH_2Cl_2 ; Vorschubgeschwindigkeit 0.2 V/s; $E^{0'} = + 0.57 \text{ V (Fc}^{+/0})$ vs. SCE

Das Redoxpotential für die Oxidation der Ferrocenyleinheit beträgt $E^{0'}_{+/0} = + 0.57 \text{ V}$. Die Reduktion der Terpyridyleinheit des Liganden, erfolgt bei ca. 2 V und ist stark durch die Zersetzung des Lösemittels in diesem Potentialbereich beeinflusst und aus diesem Grund nicht dargestellt.

Die Fc'-funktionalisierten Terpyridine **3a**, **8a** und **14a** lassen sich um 0.03, 0.12 bzw. 0.05 V schwerer oxidieren als Ferrocen. Das Redoxpotential von **3b**, **8b** und **14b** ist im Vergleich zu Octamethylferrocen um 0.02, 0.13 bzw. 0.09 V anodisch verschoben. Diese Tatsache kann mit dem elektronenziehenden Einfluss der Acetyleneinheit, die an dem Ferrocengerüst angeknüpft ist, erklärt werden. Dieser Effekt wird durch die Terpyridyleinheit noch verstärkt. Der Einfluss der Terpyridyleinheit ist am schwächsten im Fall der Verbindungen **3a** und **3b**, in denen die π -Konjugation durch die *para*-Phenyleneinheit, die direkt an die Terpyridyleinheit und verdrillt zu dieser gebunden ist, geschwächt wird. Im Gegensatz dazu ist in den Verbindungen mit $\text{C}\equiv\text{C}$ und $\text{C}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C}$ als Spacer effiziente π -Delokalisierung möglich. Deshalb können für die Verbindungen **8a**, **8b**, **14a** und **14b** auch größere $\Delta E^{0'}$ -Werte im Vergleich zu Ferrocen bzw. Octamethylferrocen beobachtet werden. Die größte Verschiebung beobachtet man erwartungsgemäß bei den Verbindungen mit der kürzesten Spacereinheit, der Acetylengruppe (**8a** und **8b**).

Beispielhaft für Ru(II)-bisterpyridinkomplexe ferrocenylfunktionalisierter Terpyridine ist in Abb. 4.12 das Cyclovoltammogramm des heteroleptischen Komplexes $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ zu sehen.

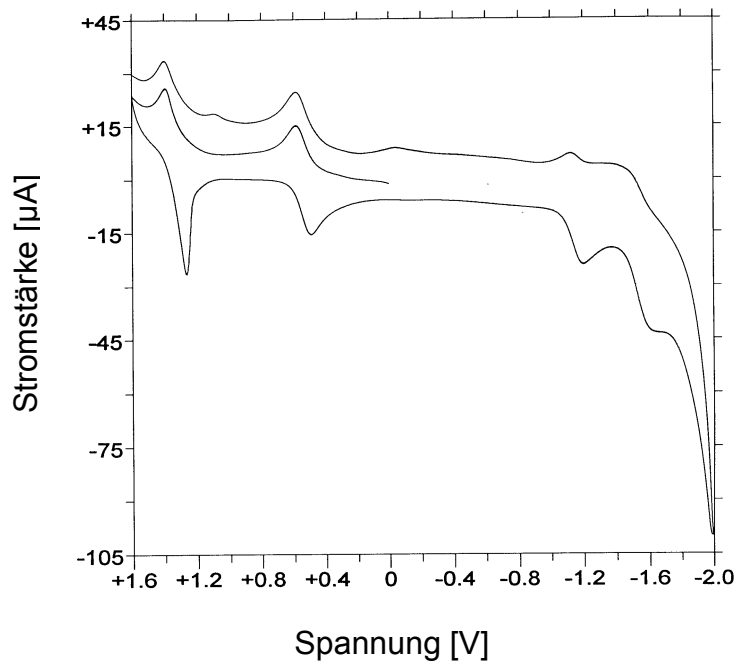
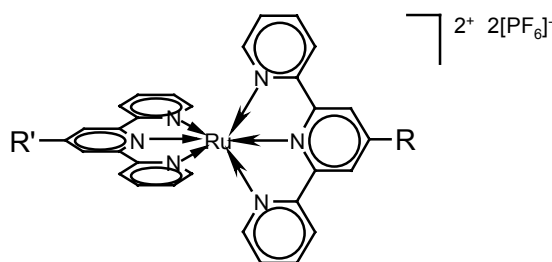


Abb. 4.12 Cyclovoltammogramm von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; CH_2Cl_2 ; Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s , $E^{0'} = +0.54 \text{ V}$ ($\text{Fc}^{+/0}$), -1.16 V ($[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+/+}$) vs. SCE

Das Redoxpotential der Ferrocenyeinheit liegt für diesen Komplex bei $E^{0'}_{+/0} = +0.54 \text{ V}$. Es ist im Vergleich zu dem Liganden **8a** nur um 30 mV verschoben. Das Redoxpotential für die Reduktion an der Terpyridyleinheit wird durch die Komplexbildung kathodisch verschoben ($E^{0'} = -1.16 \text{ V}$ ($[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+/+}$)). In Tabelle 2 sind die elektrochemischen Daten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe dargestellt.



	R, R'	E^{0r} Ru ^{+3/+2}	E^{0r} Fc ⁺⁰	E^{0r} [] ^{2+/+}	E^{0r} [] ^{+/0}
$[(\text{tpy})_2\text{Ru}]^{2+}$	H, H	+1.27	-	-1.27	-1.51
$[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$	Fc-C≡C, Fc-C≡C	+1.39	+0.53	-1.13	-
$[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	Fc-C≡C, H	+1.33	+0.54	-1.16	-
$[(\mathbf{3a})_2\text{Ru}]^{2+}$	Fc-C≡C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ , Fc-C≡C- <i>p</i> -C ₆ H ₄	+1.23	+0.49	-1.20	-1.50
$[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	Fc-C≡C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ , H	+1.31	+0.55	-1.18	-1.58
$[(\mathbf{3b})_2\text{Ru}]^{2+}$	Fc [#] -C≡C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ , Fc [#] -C≡C- <i>p</i> -C ₆ H ₄	+1.27	+0.06	-1.21	-1.52
$[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	Fc [#] -C≡C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ , H	+1.39	+0.13	-1.18	-
$[(\mathbf{14a})_2\text{Ru}]^{2+}$	Fc-C≡C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ -C≡C, Fc-C≡C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ -C≡C	+1.24	+0.49	-1.22	-1.52
$[(\mathbf{14a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	Fc-C≡C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ -C≡C, H	+1.36	+0.52	-1.19	-1.60

Tabelle 2 Standardelektrodenpotentiale E^{0r} (V, vs. SCE); Dichlormethan, 298 K; Leitsalz: [NBu₄][PF₆] (0.2 M); Vorschubgeschwindigkeit 0.10 V; Fehlergrenze 0.01 V

Die Redoxprozesse der zentralen Ruthenium(II)-bisterpyridin-Einheit werden nur schwach durch die Substituenten in 4'-Position der Terpyridinliganden beeinflusst. Vergleicht man die Ruthenium(II)-Komplexe der Liganden **3a**, **3b**, **8a**, **8b**, **14a** und **14b** mit $[(\text{tpy})_2\text{Ru}]^{2+}$, lässt sich für den Redoxprozess Ru^{+3/+2} (E^{0r} -Werte zwischen 1.24 und 1.39 V im Vergleich zu 1.27 V für $[(\text{tpy})_2\text{Ru}]^{2+}$) kein genereller Trend feststellen. Die erste Reduktion hingegen ist bei allen Komplexen mit Fc- bzw. Fc[#]-substituierten Terpyridinen als Liganden im Vergleich zu $[(\text{tpy})_2\text{Ru}]^{2+}$ anodisch verschoben (E^{0r} -Werte zwischen -1.13 und -1.22 V im Vergleich zu -1.27 V für $[(\text{tpy})_2\text{Ru}]^{2+}$). Dieser Effekt ist auf etwas niedrigere LUMO-Energien im Fall der substituierten Verbindungen zurückzuführen. Bei

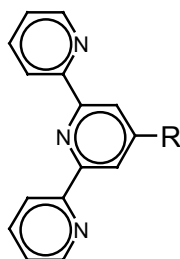
dem Vergleich einzelner Paare des Typs $[(X\text{-tpy}')\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}/[(X\text{-tpy}')_2\text{Ru}]^{2+}$ würde man, aufgrund des elektronenziehenden Charakters der Fc^+ -Einheit, erwarten, dass die rutheniumzentrierte Oxidation für Verbindungen mit einer einzigen oxidierten Ferrocenyl-einheit (heteroleptische Komplexe) leichter ablaufen sollte als in Komplexen mit zwei oxidierten Ferrocenyleinheiten (homoleptische Komplexe). Dieses Verhalten wird in der Tat für das Paar $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}/[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$ beobachtet, wohingegen Komplexe von **3a**, **3b**, **14a** und **14b** entgegengesetztes Verhalten aufweisen. Ein ähnlich unerwartetes Verhalten wurde für die verwandten Verbindungen $[(\text{Fc-tpy}')\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}/[(\text{Fc-tpy}')_2\text{Ru}]^{2+}$, die einen 4'-Ferrocenylterpyridinliganden (Fc-tpy') besitzen, festgestellt.¹³ Hingegen zeigen analoge Komplexe des Liganden Fc-*p*-C₆H₄-tpy' das erwartete Verhalten.¹⁴

Das Redoxpotential der Ferrocenyleinheiten in den Terpyridinen **3a**, **3b**, **8a**, **8b**, **14a** und **14b** verändert sich durch Komplexierung kaum. Komplexierung führt zu vergleichsweise kleinen $|\Delta E^0|$ -Werten, die zwischen 0.01 und 0.07 V liegen. Für die homoleptischen Komplexe ($[(\mathbf{3a})_2\text{Ru}]^{2+}$, $[(\mathbf{3b})_2\text{Ru}]^{2+}$, $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$ und $[(\mathbf{14a})_2\text{Ru}]^{2+}$) beobachtet man für beide Ferrocenyleinheiten einen einzigen Redoxpeak. Diese Beobachtungen zeigen, dass die einzelnen Redoxzentren der heterobimetallischen Komplexe im Grundzustand im wesentlichen unabhängig voneinander sind. Bei einem Vergleich der $\text{Fc}^\#$ -funktionalisierten Verbindungen mit den entsprechenden Fc-Analoga stellt man durch die Einführung von acht Methylgruppen generell eine kathodische Verschiebung der E^0 -Werte um ca. 0.4 V für die ferrocenzentrierten Redoxprozesse fest. Dieses entspricht dem erwarteten Wert für den Einfluss von acht Methylgruppen (ca. 8×0.05 V).¹¹

Durch die elektrochemischen Untersuchungen kann gezeigt werden, dass in dem vorliegenden System Oligomethylferrocenyl-Einheiten Donoren mit vorhersagbaren und exakt einstellbaren Redoxpotentialen darstellen.

UV-Vis-Spektroskopie und UV-Vis-Spektroelektrochemie

In Tabelle 3 sind neben den wichtigsten UV-Vis-Daten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Liganden auch noch die Absorptionseigenschaften von Ferrocen und Octamethylferrocen aufgelistet.



	R	λ_{\max} [nm] ($\epsilon \times 10^{-3}$ [$M^{-1} \times cm^{-1}$])	λ_{\max} [nm] ($\epsilon \times 10^{-3}$ [$M^{-1} \times cm^{-1}$])
FcH	-	324 (0.059)	440 (0.095)
Fc [#] H	-		428 (0.123)
8a	Fc-C≡C- <i>p</i> -C ₆ H ₄	253 (30.4), 280 (34.0), 321 (21.3), 375 (sh)	450 (1.6)
8b	Fc [#] -C≡C- <i>p</i> -C ₆ H ₄	281 (50.4), 331 (24.5), 390 (sh),	495 (2.9)
3a	Fc-C≡C- <i>p</i> -C ₆ H ₄	255 (30.9), 290 (48.2), 322 (36.7), 360 (sh)	450 (2.0)
3b	Fc [#] -C≡C- <i>p</i> -C ₆ H ₄	253 (39.2), 288 (44.9), 325 (34.8), 400(sh)	482 (3.2)
14a	Fc-C≡C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ -C≡C	255 (19.7), 291 (27.4), 321 (21.3), 375(sh)	450 (2.0)
14b	Fc [#] -C≡C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ -C≡C	253 (23.5), 287 (29.5), 336 (28.3), 410(sh)	490 (3.0)

Tabelle 3 UV-Vis-Daten ferrocenylfunktionalisierter Terpyridine; CH₂Cl₂, RT; (sh = Schulter)

Die schwachen Absorptionsbanden von Ferrocen bei 324 nm ($\epsilon = 59 M^{-1} \times cm^{-1}$) und 440 nm ($\epsilon = 95 M^{-1} cm^{-1}$) können ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1g}$ bzw. ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{2g}$ Ligandenfeld-Übergängen (D_{5d} -Symmetrie) zugeordnet werden. Die längstwelligen Bande von **3a**, **8a** und **14a** ist im Vergleich zu Ferrocen um 10 nm rotverschoben (Abb. 4.13).

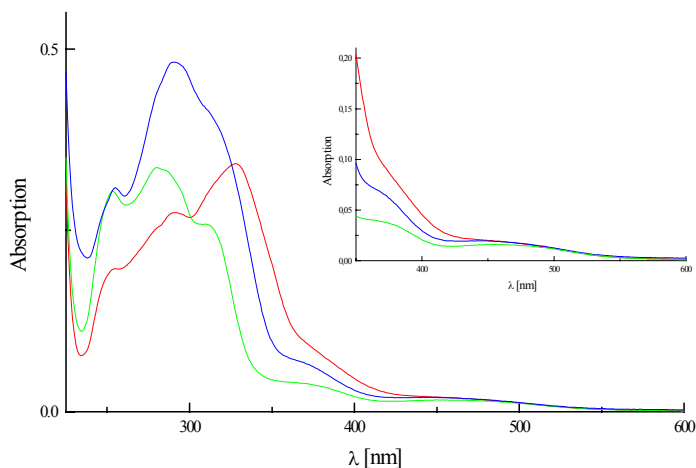


Abb. 4.13 UV-Vis-Spektren von **8a** (grün), **3a** (blau), **14a** (rot); CH_2Cl_2 , $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, RT

Die längstwellige Absorptionsbande des elektronenreicheren Octamethylferrocens liegt bei 428 nm ($\epsilon = 123 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$). Auch für die Liganden **8b**, **3b** und **14b** kann man eine Rotverschiebung der längstwelligsten Bande, diesmal jedoch um 67, 54 bzw. 62 nm, beobachten (Abb. 4.14).

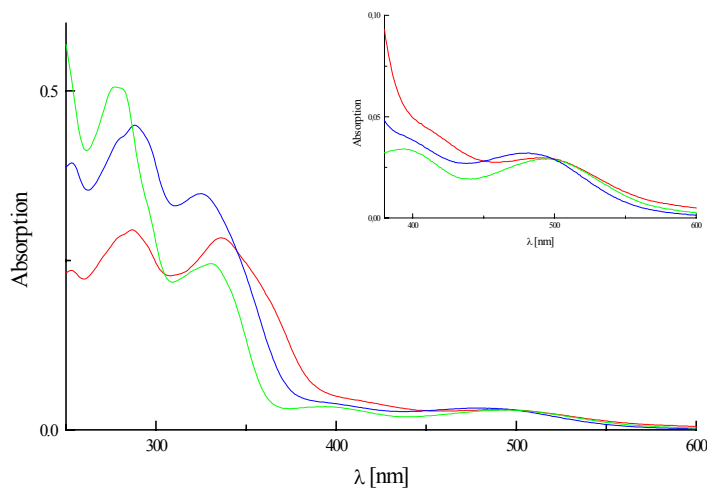
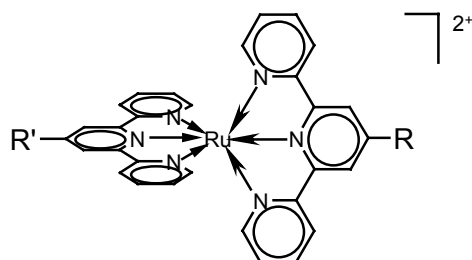


Abb. 4.14 UV-Vis-Spektren von **8b** (grün), **3b** (blau), **14b** (rot); CH_2Cl_2 , $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, RT

Für alle Verbindungen kann die Rotverschiebung auf den elektronenziehenden Effekt der Acetylengruppe zurückzuführen sein. Es ist ebenfalls für alle ferrocenylfunktionalisierten Liganden ist eine hyperchrome Verschiebung dieser Banden festzustellen.

Die UV-Vis-spektroskopischen Daten homoleptischer und heteroleptischer Ru(II)-Komplexe der zuvor beschriebenen Liganden sind in Tabelle 4 dargestellt. Mit Ausnahme der längstwelligen Bande können die UV-Vis-Spektren der Komplexe der Liganden **3a**, **3b**, **8a** und **14a** in erster Näherung als Summe der Absorptionen der Einzelkomponenten, nämlich der zentralen Ru(II)-bisterpyridineinheit und des unkoordinierten Liganden, angesehen werden.



	R, R'	λ_{max} [nm] ($\epsilon \times 10^{-3}$ [$\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$])	λ_{max} [nm] ($\epsilon \times 10^{-3}$ [$\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$])
$[(\text{tpy})_2\text{Ru}]^{2+}$	H, H	270 (40.9), 307 (66.7)	475 (15.3)
$[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$	Fc-C \equiv C, Fc-C \equiv C	277 (63.1), 314 (69.8)	505 (28.0)
$[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	Fc-C \equiv C, H	273 (63.6), 309 (81.4)	489 (28.7)
$[(\mathbf{3a})_2\text{Ru}]^{2+}$	Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ , Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄	275 (58.6), 313 (84.7)	497 (42.4)
$[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ , H	272 (50.0), 308 (80.5)	487 (28.1)
$[(\mathbf{3b})_2\text{Ru}]^{2+}$	Fc [#] -C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ , Fc [#] -C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄	284 (72.7), 311 (85.5)	495 (40.4)
$[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	Fc [#] -C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ , H	272 (48.9), 309 (69.7)	485 (28.1)
$[(\mathbf{14a})_2\text{Ru}]^{2+}$	Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ -C \equiv C, Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ -C \equiv C	279 (71.7), 333 (93.1)	503 (49.0)
$[(\mathbf{14a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ -C \equiv C, H	272 (47.9), 308 (64.6)	494 (26.8)

Tabelle 4 UV-Vis-Daten von Ru(II)-Komplexen mit ferrocenylfunktionalisierten Terpyridinen als Liganden; CH₃CN, RT

Die Absorptionen im Bereich von 270 bis 284 nm und im Bereich von 307 bis 333 nm können $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen am Liganden (^1LC -Zuständen) zugeschrieben werden. Alle untersuchten Komplexe weisen zusätzlich zu den ligandzentrierten Übergängen noch ein Absorptionsmaximum im Bereich von 475 nm (unsubstituiertes $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$) bis 505 nm ($[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$) auf.

In Abb. 4.15 (schwarz) ist das UV-Vis-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, das als Modellsubstanz für alle substituierten Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe angesehen werden kann, gezeigt.

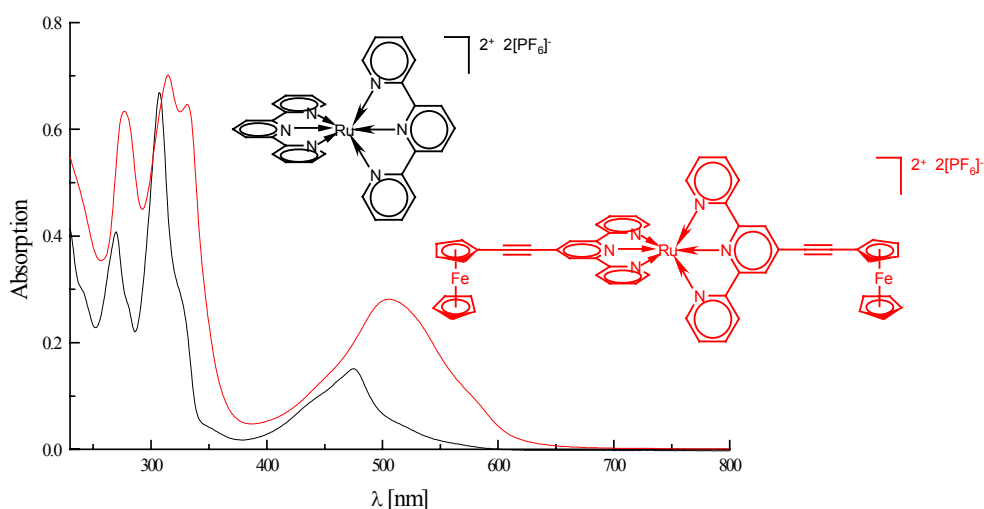


Abb. 4.15 UV-Vis-Spektrum von $[(\text{tpy})_2\text{Ru}]^{2+}$ (schwarz) und $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$ (rot); CH_3CN , $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, RT

Die sehr intensive Bande im UV-Bereich ($\lambda = 307 \text{ nm}$) kann einem ligandzentrierten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet werden. Die recht intensive und breite Bande im sichtbaren Bereich ($\lambda = 475 \text{ nm}$), die für die dunkelrote Farbe des Komplexes in Lösung verantwortlich ist, ist einem spinerlaubten $d \rightarrow \pi$ Metall-Ligand-Ladungstransfer zuzuordnen. Im Fall von $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ wird diese Bande im UV-Vis-Spektrum durch einen rutheniumzentrierten Übergang ($^1[\text{d}(\pi_{\text{Ru}})^6] \rightarrow ^1[\text{d}(\pi_{\text{Ru}})^5(\pi_{\text{tpy}}^*)^1]$) und dessen Schwingungszustände erzeugt.^{1,2}

In den redoxfunktionalisierten Komplexen der Liganden **3a**, **3b**, **8a** und **14a** weist diese Bande sowohl eine bathochrome als auch einen hyperchrome Verschiebung auf. Dies ist beispielhaft für die Verbindung $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$ in Abb. 4.15 dargestellt.

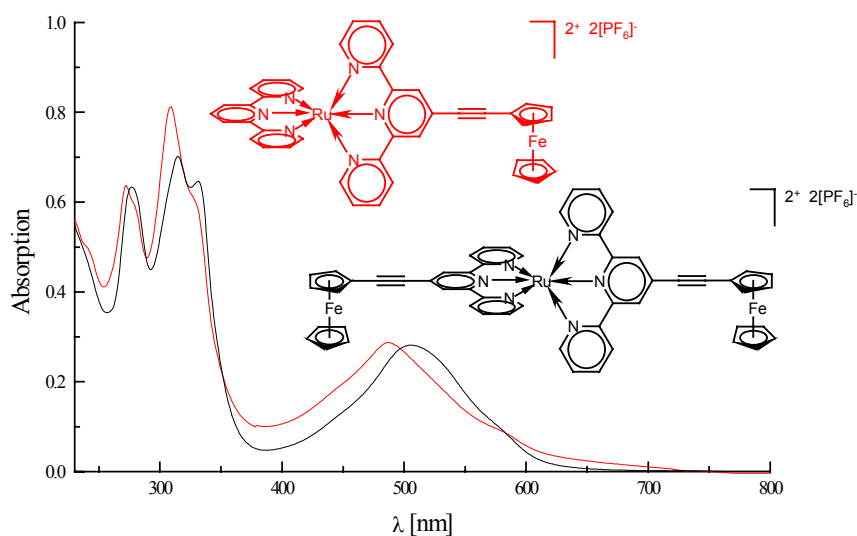


Abb. 4.16 UV-Vis-Spektren von $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$ (schwarz) und $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ (rot);
 $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, CH_3CN , RT

Diese Rotverschiebung ist für die Verbindungen $[(\mathbf{3a}, \mathbf{3b}, \mathbf{8a} \text{ und } \mathbf{14a})_2\text{Ru}]^{2+}$, die zwei Ferrocenyleinheiten enthalten, ca. 10 nm größer als für den entsprechenden heteroleptischen Komplexe $[(\mathbf{3a}, \mathbf{3b}, \mathbf{8a} \text{ und } \mathbf{14a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$. Stellvertretend für diese allgemeine Tendenz sind die UV-Vis-Spektren der entsprechenden homoleptischen und heteroleptischen Komplexe der Liganden **8a** bzw. **3b** in Abb. 4.16 bzw. 4.17 zu sehen.

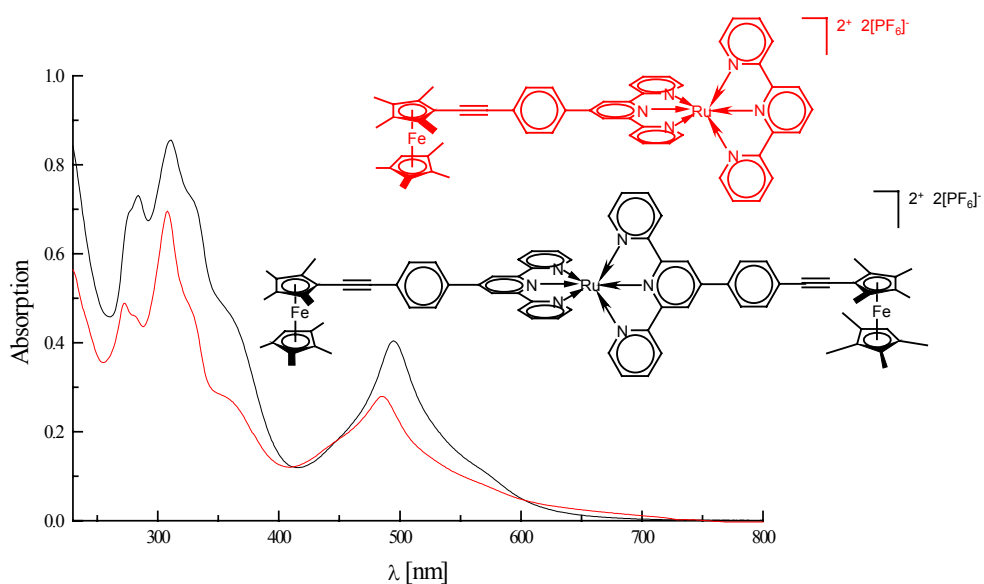


Abb. 4.17 UV-Vis-Spektren $[(\mathbf{3b})_2\text{Ru}]^{2+}$ (schwarz), $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ (rot);
 CH_3CN , $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, RT

Bei dem Vergleich von Komplexen, die sich nur in der Anzahl der Ferrocenyleinheiten unterscheiden (Tabelle 4), stellt man fest, dass bei fast allen Verbindungen, die zwei Ferrocenyleinheiten aufweisen die Extinktionskoeffizienten deutlich größer sind (Faktor: 1.4 bis 1.8) als bei Verbindungen, die nur eine Ferrocenyleinheit haben (Abb. 4.17). Nur für das Paar $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}/[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ (Abb. 4.16) lässt sich kein Unterschied in den Extinktionskoeffizienten beobachten. Im Vergleich werden identische ε -Werte von Hutchison *et al.*¹³ für das Paar $[(\text{Fc-tpy}')_2\text{Ru}]^{2+}/[(\text{Fc-tpy}')\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ beschrieben, wohingegen für das Paar $[(\text{Fc-}i{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-tpy}')_2\text{Ru}]^{2+}/[(\text{Fc-}i{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-tpy}')\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ von Sauvage *et al.*¹⁴ ein Verhältnis der Extinktionskoeffizienten von 1.2 für die längstwellige Bande beobachtet wird.

An dieser Stelle sei daran erinnert, dass das Paar $[(\text{Fc-tpy}')_2\text{Ru}]^{2+}/[(\text{Fc-tpy}')\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ unerwartetes elektrochemisches Verhalten zeigt, wohingegen $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}/[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ erwartetes Verhalten aufweist, nämlich einen größeren Wert für $E^0(\text{Ru}^{3+/2+})$ für den homoleptischen Komplex. Zusammenfassend kann man sagen, dass $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}/[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ und $[(\text{Fc-tpy}')_2\text{Ru}]^{2+}/[(\text{Fc-tpy}')\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ auf der einen Seite konträres elektrochemisches Verhalten zeigen und sich auf der anderen Seite bei UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen ähneln.

Eine genauere Betrachtung der Absorptionsspektren zeigt, dass alle Spektren eine niederenergetische Schulter der längstwelligen Bande aufweisen. Die Lage dieser Schulter ist stark lösemittelabhängig. Für die Verbindung $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$ ist diese Schulter deutlich zu erkennen, wenn man das Absorptionsspektrum in Dichlormethan aufnimmt (Abb. 4.18).

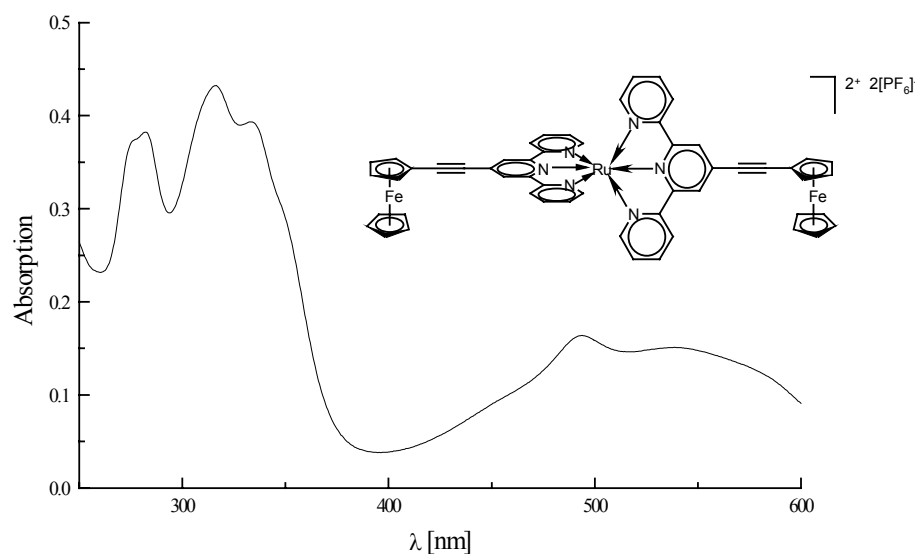
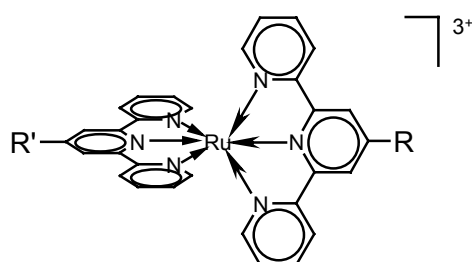


Abb. 4.18 UV-Vis-Spektrum von $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$; CH_2Cl_2 , $c = 1 \times 10^{-5}\text{M}$, RT

Vergleichbare Beobachtungen sind auch für die Verbindungen $[(\text{Fc-tpy}')_2\text{Ru}]^{2+}$ und $[(\text{Fc-tpy}')\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ gemacht worden. Hutchison *et al.*¹³ ordnen diese Schulter auf der Grundlage von Resonanz-Raman-Daten dem ferrocenylzentrierten MLCT-Übergang $^1[d(\pi_{\text{Fc}}^6)] \rightarrow ^1[d(\pi_{\text{Fc}}^5)(\pi_{\text{tpy}}^* \text{Ru})^1]$ zu.

Wir haben den Ursprung dieser Schulter für die heteroleptischen Komplexe $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ und $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ genauer untersucht. Oxidation der Octamethylferrocenyl- bzw. Ferrocenyleinheit führt zum Verschwinden dieser Schulter. In Tabelle 5 sind die UV-Vis-Daten der Verbindungen $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ und $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ denjenigen der oxidierten Analoga $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$ und $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$ gegenübergestellt.



	R, R'	λ_{max} [nm] ($\epsilon \times 10^{-3}$ [$\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$])	λ_{max} [nm] ($\epsilon \times 10^{-3}$ [$\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$])
$[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$	$\text{Fc}^+-\text{C}\equiv\text{C}, \text{H}$	272 (59.8), 308 (73.4)	487 (26.0)
$[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	$\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}, \text{H}$	273 (63.6), 309 (81.4)	489 (28.7)
$[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$	$\text{Fc}^{\#+}-\text{C}\equiv\text{C}-p-\text{C}_6\text{H}_4, \text{H}$	281 (51.3), 308 (73.9)	487 (28.4)
$[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	$\text{Fc}^{\#}-\text{C}\equiv\text{C}-p-\text{C}_6\text{H}_4, \text{H}$	272 (48.9) 309 (69.7)	485 (28.1)

Tabelle 5 UV-Vis-Daten von Ru(II)-Komplexen ferrocenylfunktionalisierter Terpyridine mit oxidierten Ferroceneneinheit; CH_3CN , RT

Neben dem UV-Vis-Spektrum von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ in Abb. 4.19 ist noch das Spektrum von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$ dargestellt. Die Oxidation führt zu auf den ersten Blick kaum erkennbaren Änderungen im Absorptionsverhalten.

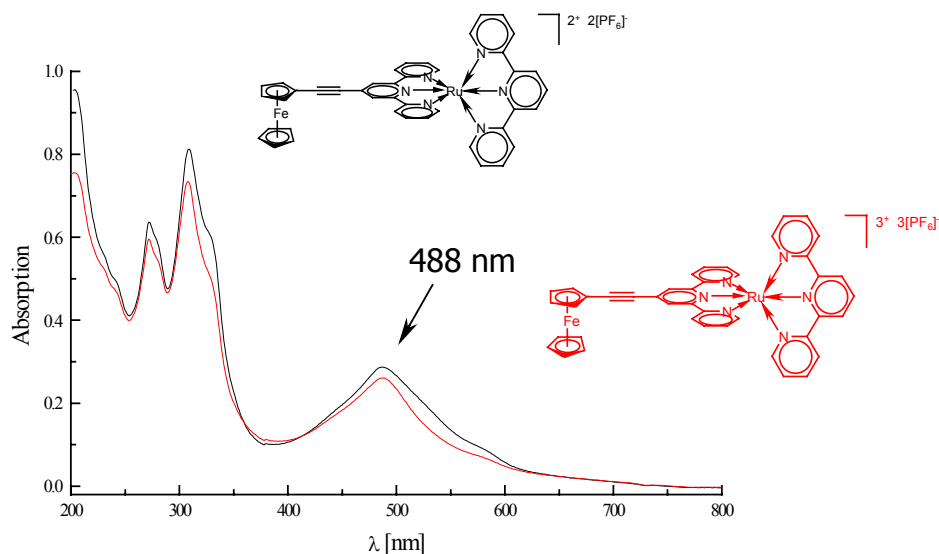


Abb. 4.19 UV-Vis-Spektren von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ und $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$; CH_3CN , $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, RT

Deutlich sichtbar werden diese Änderungen in dem Differenzspektrum $\Delta\text{OD} = \text{OD}[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+} - \text{OD}[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$, das rechnerisch durch Differenzbildung der Absorptionsspektren bei gleicher Konzentration erhalten wird (Abb. 4.20).

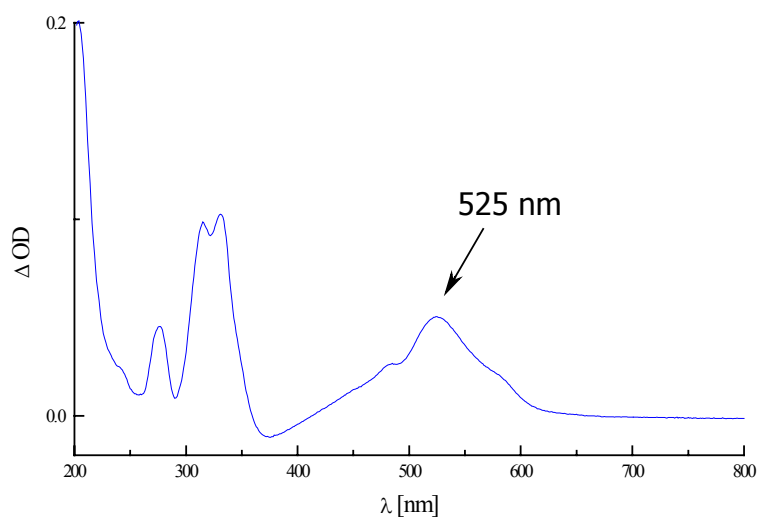


Abb. 4.20 Differenzspektrum $\Delta\text{OD} = \text{OD}[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+} - \text{OD}[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$; CH_3CN , RT

Das Differenzspektrum weist einen maximalen ΔOD -Wert bei 525 nm auf. Diese im Spektrum von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ verdeckte Absorption muss folglich durch die Ferrocenyleinheit hervorgerufen werden. Die Absorptionsspektren von $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ und $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$ sind in Abb. 4.21 dargestellt.

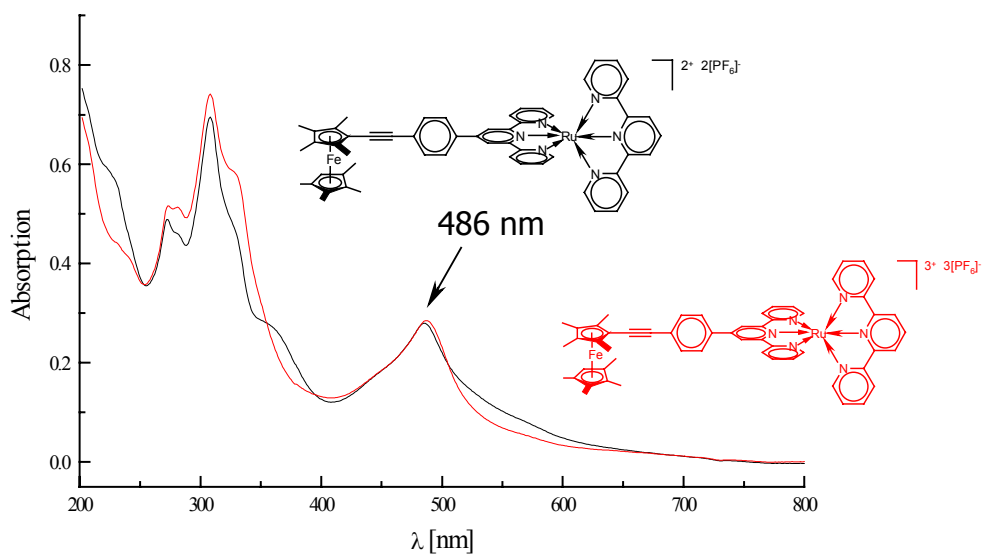


Abb. 4.21 UV-Vis-Spektren von $[Ru(3b)(tpy)]^{2+}$ und $[Ru(3b)(tpy)]^{3+}$; CH_3CN , $c = 1 \times 10^{-5} M$, RT

Deutlicher lässt sich auch hier der Unterschied in dem Differenzspektrum $\Delta OD = OD[Ru(3b)(tpy)]^{2+} - OD[Ru(3b)(tpy)]^{3+}$ erkennen (Abb. 4.22).

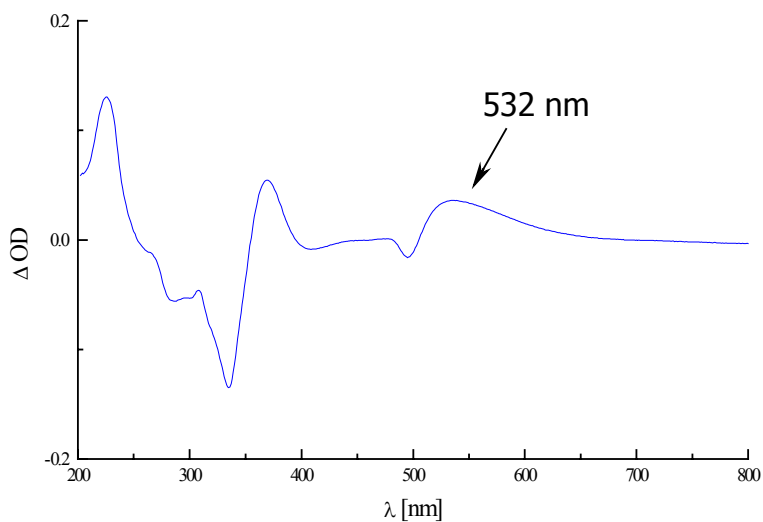


Abb. 4.22 Differenzspektrum $\Delta OD = OD[Ru(3b)(tpy)]^{2+} - OD[Ru(3b)(tpy)]^{3+}$; CH_3CN , RT

Das den ferrocenylzentrierten MLCT-Übergang kennzeichnende ΔOD -Maximum liegt bei 532 nm. Für beide Verbindungen lassen sich dieselben Ergebnisse über UV-Vis-spektroelektrochemische Untersuchungen erhalten.⁹ Hierbei handelt es sich um eine kombinierte Methode aus Cyclovoltammetrie und UV-Vis-Spektroskopie. Die Messungen werden in einer optisch transparenten Dünnschichtzelle durchgeführt, die es erlaubt, durch Anlegen einer Spannung *in situ* reduzierte oder oxidierte Verbindungen zu generieren und UV-Vis-spektroskopisch zu untersuchen. Der Vorteil dieser *in-situ*-Methode besteht darin, dass auch empfindliche Redoxprodukte untersucht werden können. Die spektroelektrochemischen Untersuchungen sind im Arbeitskreis Salbeck (Universität Kassel) durchgeführt worden. Am Beispiel der Oxidation der Ferrocenyleinheit der Verbindung $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ soll dieses Verfahren erklärt werden.

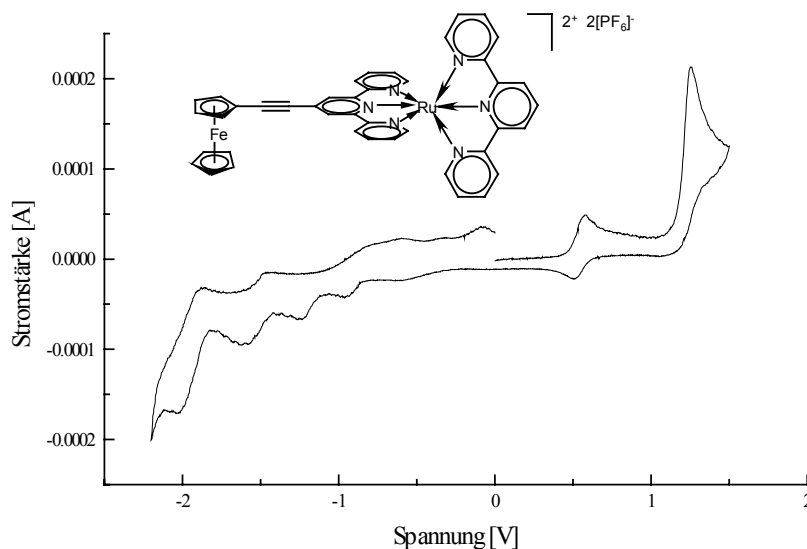


Abb. 4.23 Cyclovoltammogramm von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; CH_3CN ; $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (0.1 M) als Elektrolyt; Pt-Scheibenelektrode als Arbeitselektrode; Ag/Ag^+ als Pseudo-referenzelektrode; Pt-Gegenelektrode; Vorschubgeschwindigkeit 0.1 V

In Abb. 4.23 ist das Cyclovoltammogramm von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ gezeigt. Deutlich zu erkennen ist die Oxidation der Ferrocenyleinheit (+0.58 V). Durch Filmbildung auf der Elektrode sind die weiteren Redoxprozesse in Abb. 4.23 schlecht zu erkennen. Die elektrochemische Oxidation der Ferrocenyleinheit ist sowohl chemisch als auch elektrochemisch reversibel, d. h. dass durch elektrochemische Oxidation mit $U = +0.58 \text{ V}$ die Verbindung $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$ entstehen sollte.

Nachdem die Lösung in die Dünnschichtzelle überführt worden ist, wird zuerst ein UV-Vis-Spektrum vor Anlegen einer Spannung aufgenommen. Anschließend wird eine Spannung, die für oxidative Prozesse ca. 200 mV vor bzw. für reduktive Prozesse hinter dem Potential des zu untersuchenden Redoxvorgangs liegt, angelegt und ein UV-Vis-Spektrum

aufgenommen. Die Spannung wird jetzt in 20-mV-Schritten in Richtung des Redox-potentials verschoben, dabei wird für jede angelegte Spannung ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen. In Abb. 4.24 sind Differenzspektren, die mathematisch durch Differenzbildung ($\Delta OD = OD(X \text{ V}) - OD(0 \text{ V})$; mit X = angelegte Spannung) erzeugt werden, von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ bei zunehmender elektrochemischer Oxidation der Ferrocenyleinheit dargestellt.

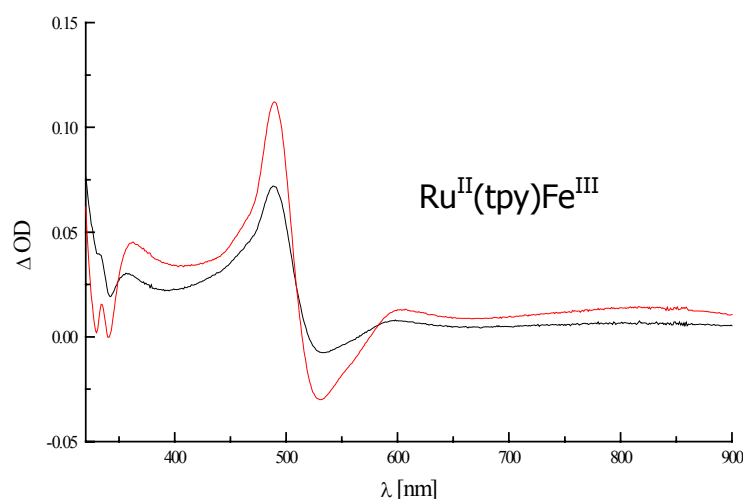


Abb. 4.24 UV-Vis-Differenzspektren von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; $U = +0.58 \text{ V}$ (schwarz), $+0.66 \text{ V}$ (rot); CH_3CN , RT

Durch elektrochemische Oxidation lässt sich eine Abnahme der Absorption bei ca. 520 nm beobachten. Dies steht im Einklang mit der erwarteten Abnahme der Besetzung des ferrocenylzentrierten MLCT-Zustandes. Im Gegenzug wird die Absorptionzunahme bei ca. 480 nm durch die vermehrte Population des rutheniumzentrierten MLCT-Zustandes bewirkt. Die vergleichsweise sehr schwache Absorptionzunahme im Bereich um 600 nm kann man der Oxidation der Ferrocens zum Ferrocenium-Ion zuschreiben.

Das Cyclovoltammogramm von $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ weist zwei Oxidations- und drei Reduktionswellen auf. Die Spitzenströme für die zwei Signale im oxidativen Teil des Cyclovoltammogramms liegen bei $+0.17 \text{ V}$ ($\text{Fc}^{\#+}/\text{Fc}^{\#}$) bzw. $+1.32 \text{ V}$ ($\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$). Die Spitzenströme der ersten zwei Signale auf der reduktiven Seite liegen bei -1.26 V bzw. -1.51 V (Abb. 4.25). Es ist literaturbekannt, dass Reduktionen bei Ru(II)-bisterpyridin-Komplexen am Terpyridinliganden stattfinden.²

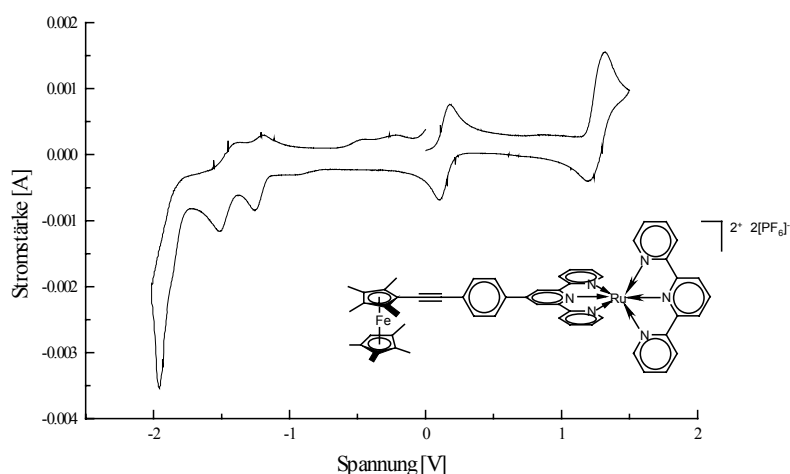


Abb. 4.25 Cyclovoltammogramm von $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; CH_3CN ; $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (0.1 M) als Elektrolyt; Pt-Scheibenelektrode als Arbeitselektrode; Ag/Ag⁺ als Pseudo-referenzelektrode; Pt-Gegenelektrode; Vorschubgeschwindigkeit 0.1 V

In Abb. 4.26 sind Differenzspektren von $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ nach elektrochemischer Oxidation dargestellt. Es lässt sich eine Abnahme der Absorption bei 530 nm beobachten, diese ist auf die Abnahme der Besetzung des ferrocenylzentrierten MLCT-Zustandes, bewirkt durch die Oxidation der Fc[#]-Einheit, zurückzuführen. Ähnlich wie bei $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ stellt man auch hier im Gegenzug eine Absorptionzunahme bei ca. 490 nm fest.

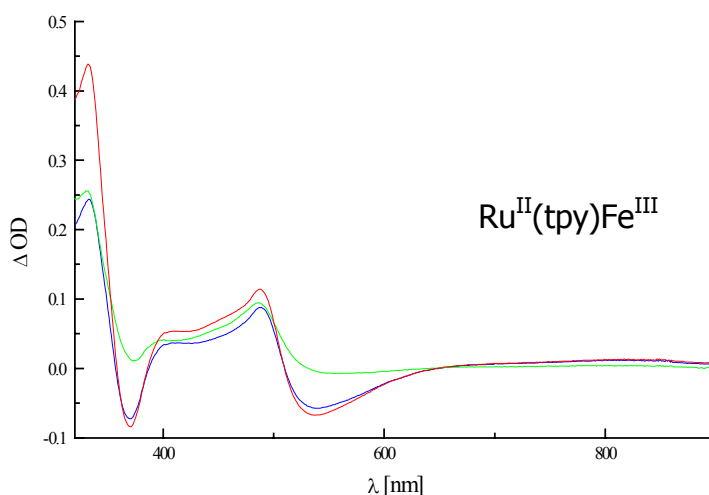
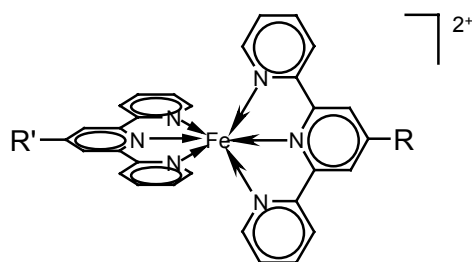


Abb. 4.26 UV-Vis-Differenzspektren von $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; $U = +0.07$ V (grün), $+0.17$ V (blau), $+0.23$ V (rot); CH_3CN , RT

Sowohl UV-Vis-spektroskopische als auch spektroelektrochemische Untersuchungen stehen im Einklang mit der Zuordnung der niederenergetischen Schulter zu dem

ferrocenylzentrierten MLCT-Übergang. Um auszuschließen, dass es sich bei den zuvor beschriebenen Absorptionsänderungen um Effekte von Verunreinigungen handelt, die sich auf die Zersetzung der Ferrocenyleinheit und anschließende Fe(II)-Komplexbildung zurückführen ließen, wird im Folgenden das UV-Vis-Spektren von $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$ mit dem des entsprechenden Fe(II)-Komplexes $[(\mathbf{8a})_2\text{Fe}]^{2+}$ verglichen (Tabelle 6).



	R, R'	λ_{max} [nm] ($\epsilon \times 10^{-3}$ [$\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$])	λ_{max} [nm] ($\epsilon \times 10^{-3}$ [$\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$])
$[(\mathbf{8a})_2\text{Fe}]^{2+}$	Fc-C \equiv C, Fc-C \equiv C	283 (82.1), 325, 335 (82.5)	585 (52.2)
$[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$	Fc-C \equiv C, Fc-C \equiv C	277 (63.1), 314 (69.8)	505 (28.0)

Tabelle 6 UV-Vis-spektroskopische Daten für $[(\mathbf{8a})_2\text{Fe}]^{2+}$ und $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$, CH_3CN , RT

Die Verbindung $[(\mathbf{8a})_2\text{Fe}]^{2+}$ weist ein Absorptionsmaximum bei 585 nm ($\epsilon = 52.200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf, das im Vergleich zu $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+15}$ ($\lambda_{\text{max}} = 562 \text{ nm}$, $\epsilon = 12\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) rotverschoben ist (Abb. 4.27). Die im Fall von $[(\mathbf{8a})_2\text{Fe}]^{2+}$ beobachtete Absorption kann man sich zusammengesetzt aus $^1[d(\pi_{\text{Fe}})^6] \rightarrow ^1[d(\pi_{\text{Fe}})^5(\pi_{\text{tpy}}^*)^1]$ - und $^1[d(\pi_{\text{Fc}})^6] \rightarrow ^1[d(\pi_{\text{Fc}})^5(\pi_{\text{tpy}}^* \text{Fc})^1]$ -MLCT-Übergängen vorstellen.¹³ Es kann ausgeschlossen werden, dass die niederenergetische Schulter im Spektrum von $[(\mathbf{8a})_2\text{Fe}]^{2+}$ auf eine Verunreinigung durch den Eisen(II)-Komplex zurückgeht, da das Absorptionsmaximum des Fc-zentrierten MLCT-Zustandes bei 525 nm liegt.

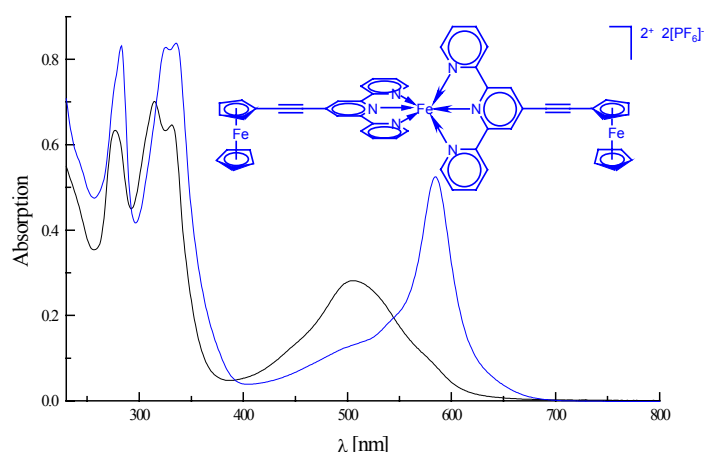
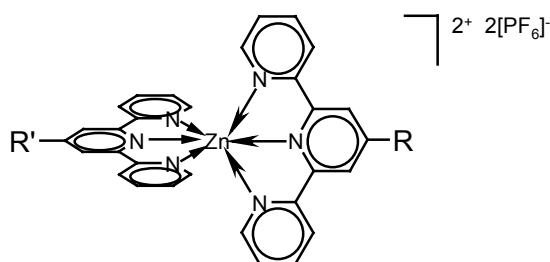


Abb. 4.27 UV-Vis-Spektren von $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$ (schwarz) und $[(\mathbf{8a})_2\text{Fe}]^{2+}$ (blau);
 $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, CH_3CN , RT

Ein weiteres Indiz für die Bildung des ferrocenylzentrierten MLCT-Zustandes in den untersuchten ferrocenylfunktionalisierten Ru(II)-bisterpyridin-Komplexen liefern die entsprechenden Zinkkomplexe $[(\mathbf{8a})_2\text{Zn}]^{2+}$ und $[(\mathbf{3b})_2\text{Zn}]^{2+}$. In diesen Komplexen liegen die $^3\text{MLCT}$ -Zustände aufgrund der elektronischen Struktur am Zn (d^{10} -Konfiguration) energetisch so hoch, dass sie innerhalb des UV-Vis-Energiefensters nicht besetzt werden.² Die Tatsache, dass die längstwellige Absorption der Zink-Komplexe $[(\mathbf{8a})_2\text{Zn}]^{2+}$ und $[(\mathbf{3b})_2\text{Zn}]^{2+}$ bei 508 bzw. bei 533 nm beobachtet werden kann, unterstützt die Zuordnung dieser Bande zu einem ferrocenylzentrierten MLCT-Übergang.



	R, R'	λ_{max} [nm] ($\epsilon \times 10^{-3}$ [$\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$])	λ_{max} [nm] ($\epsilon \times 10^{-3}$ [$\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$])
$[(\mathbf{8a})_2\text{Zn}]^{2+}$	Fc-C≡C, Fc-C≡C	282 (73.5) 332 (74.6)	508 (12.9)
$[(\mathbf{3b})_2\text{Zn}]^{2+}$	Fc [#] -C≡C-C ₆ H ₄ , Fc [#] -C≡C-C ₆ H ₄	284 (77.2) 341, 368 (49.4)	533 (7.5)

Tabelle 7 UV-Vis-Daten von Zn(II)-Komplexen ferrocenylfunktionalisierter Terpyridine;
 CH_3CN , RT

Im Vergleich zu der Fc-Einheit bewirkt die wesentlich elektronenreichere Fc[#]-Einheit eine Absorption bei niedrigerer Energie, dabei beträgt die Unterscheid der beiden Banden 0.12 eV (Tabelle 7).

Neben der Oxidation der Ferrocenyleinheit sind durch Spektroelektrochemie noch weitere, weniger stabile Redoxzustände von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ und $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ untersucht worden. Wenn diese Verbindungen einem Potential in der Nähe von -1.16 bzw. -1.21 V ausgesetzt werden, können charakteristische Absorptionsänderungen beobachtet werden. Die Differenzspektren sind in Abb. 4.28 bzw. Abb. 4.29 dargestellt.

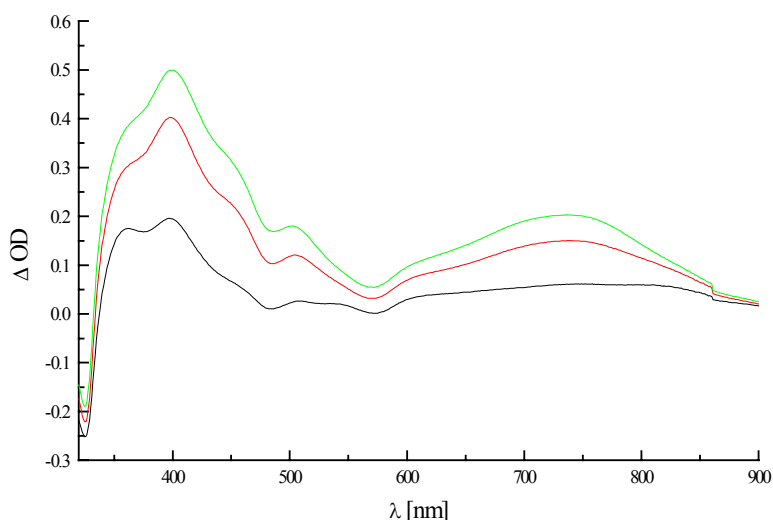


Abb. 4.28 UV-Vis-Differenzspektren von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; $U = -1.24$ V (schwarz), -1.29 V (rot), -1.34 V (grün); CH_3CN , RT

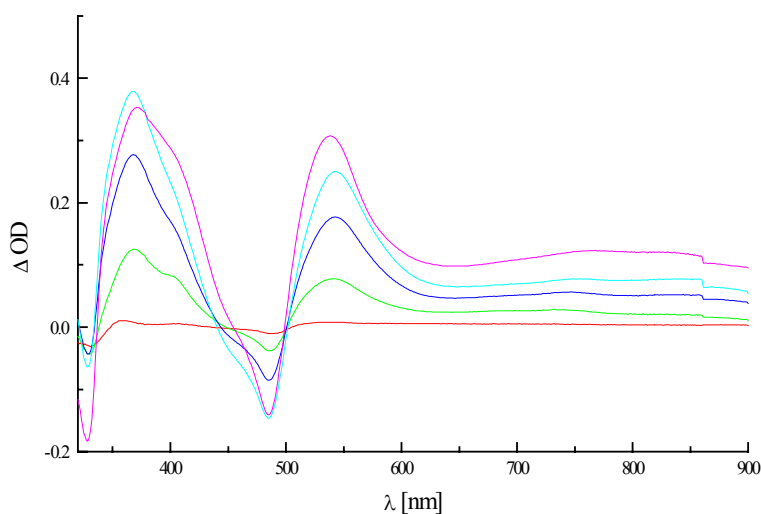


Abb. 4.29 UV-Vis-Differenzspektren von $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; $U = -1.06$ V (rot), -1.26 V (grün), -1.31 V (blau), -1.36 V (cyan), -1.36 V (magenta); CH_3CN , RT

Der Vergleich dieser Differenzspektren mit denen, die für die Reduktion von $[(\text{Ru}(\text{tpy})_2)]^{2+}$ ($E^{0r} = -1.27 \text{ V}$) erhalten werden können (Abb. 4.30), ergibt, dass für alle drei Komplexe Absorptionzunahmen im Bereich um 360 und 410 nm und zwischen 510 und 540 nm zu beobachten sind.

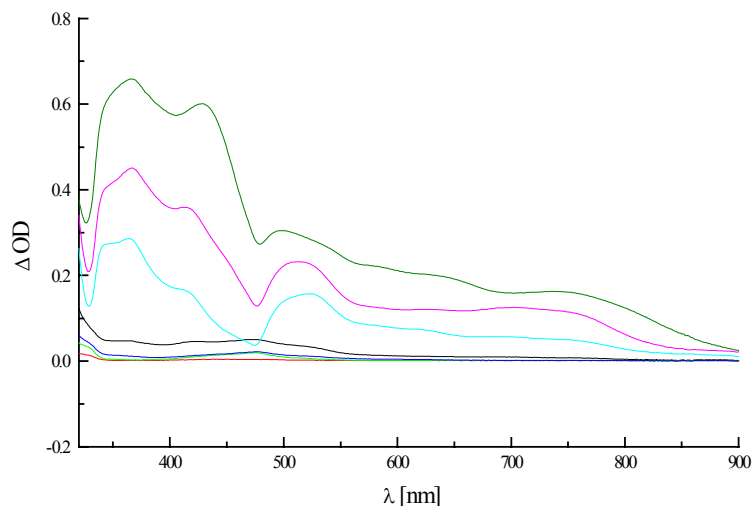


Abb. 4.30 UV-Vis-Differenzspektren von $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$; $U = -1.15 \text{ V}$ (rot), -1.20 V (grün), -1.25 V (blau), -1.31 V (schwarz), -1.45 V (cyan), -1.56 V (magenta), -1.68 V (oliv); CH_3CN , RT

Diese Absorptionsänderungen können der Reduktion der Terpyridineinheit zugeschrieben werden. Absorptionsänderungen bei ähnlichen Wellenlängen wurden von McCusker *et al.* für die Reduktion von Ru(II)-trisbipyridin-Komplexen beobachtet und hier den reduzierten Bipyridinliganden zugeordnet.¹⁶ Aufgrund der chemischen Irreversibilität der Redoxprozesse im reduktiven Bereich (vergleiche Cyclovoltammogramme von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ und $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; Abb. 4.23 und 4.25) kann hier allerdings nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden, dass die Absorptionsänderungen nicht von der reduzierten Terpyridineinheit, sondern von einem anderen Reduktionsfolgeprodukt verursacht werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch UV-Vis-spektroskopische und spektroelektrochemische Untersuchungen gezeigt werden kann, dass neben dem für Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe üblicherweise im UV-Vis-Spektrum beobachteten ruthenium-zentrierten MLCT-Übergang noch ein weiterer bei niedrigerer Energie liegender Übergang beobachtet werden kann. UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen von Verbindungen mit oxidierten Ferrocenyleinheiten und von entsprechenden Zn-Komplexen stehen, ebenso wie die spektroelektrochemischen Messungen, im Einklang mit der Zuordnung dieses Überganges zu einem ferrocenylbasierten MLCT-Zustand.

Emissionsspektren

Viele Ruthenium(II)-bisterpyridin-Verbindungen weisen im Vergleich zu den entsprechenden Ruthenium(II)-trisbipyridin-Komplexen bei RT geringe Lumineszenz auf. Bei 77 K hingegen kehrt sich dieses Verhalten um. In Tabelle 8 sind Lumineszenzdaten für ausgewählte, literaturbekannte Ruthenium(II)-bisterpyridin-Komplexe bei 77 K gesammelt.^{2, 13} Im Vergleich zu $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ weisen die Verbindungen mit ferrocenylsubstituierten Terpyridinen als Liganden wesentlich schwächere Lumineszenz auf. Die Ferrocenyleinheit quencht in diesen Verbindungen den lumineszierenden $^3\text{MLCT}$ -Zustand sehr effektiv.^{13, 14, 17}

Komplex	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ [nm] ^a	Φ_{em}	τ [μs]
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ¹⁸	584, 630	0.38	5.2
$[\text{Ru}(\text{tpy})_3]^{2+}$ ¹⁹	599, 648	0.48	11.0
$[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{Fctpy}')]^{2+}$ ¹³	601, 649	≈ 0.003	< 0.025
$[\text{Ru}(\text{Fctyp}')_2]^{2+}$ ^{13, b}	599, 648	< 0.003	< 0.025
$[\text{Ru}(\text{Fc-C}_6\text{H}_4\text{-tpy}')_2]^{2+}$ ¹³	n. b.	n. b.	n. b.

Tabelle 8 Lumineszenzdaten in 4:1 EtOH/MeOH (v/v) bei 77K; ^a λ_{max} für die ersten Vibrationsanteile; ^b Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese schwache Emission auf Verunreinigungen von $[\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ zurückzuführen ist; n. b. = nicht beobachtet

Im Folgenden wird der Einfluss der Ferrocenyleinheit auf die Lumineszenzeigenschaften in den hier synthetisierten Donor/Sensibilisator-Ensembles genauer untersucht.

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen weisen in Acetonitril-Lösungen bei RT und einer Anregungswellenlänge von 487 nm keine oder nur sehr schwache Emission auf. Für die Lumineszenzlöschung bei RT können zwei Erklärungsmöglichkeiten herangezogen werden. Wie schon in der Einleitung beschrieben, kann der rutheniumzentrierte $^3\text{MLCT}$ -Zustand in Ru(II)-bisterpyridin-Komplexen durch die Wechselwirkung mit ^3MC -Zuständen gequencht werden.²⁰ In Systemen mit ferrocenylfunktionalisierten Terpyridinen als Liganden kann die Ferrocenylgruppe ebenfalls

sehr effektiv als Lumineszenzlöcher wirken. Ferrocen ist dafür bekannt, dass es photoangeregte MLCT-Zustände nicht nur durch Elektronentransfer, sondern auch durch Energietransfer quenchen kann.²¹ Aus den Emissionsspektren allein kann nicht gezeigt werden, über welchen Mechanismus die Ferrocenylgruppen die Lumineszenz in dem vorliegenden Fall löschen. Vergleichbare Verbindungen ohne Ferrocenyleinheit emittieren sehr wohl bei Raumtemperatur in reinem Acetonitril als Lösemittel.²²

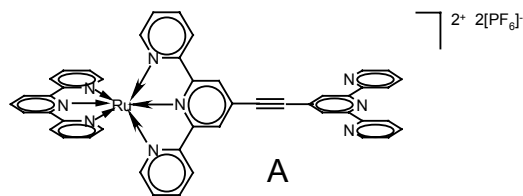


Abb. 4.31 Strukturformel von A²²

Ein konkretes Beispiel hierfür ist die in Abb. 4.31 gezeigte Verbindung A (CH_3CN , $\lambda = 690$ nm, $\phi = 0.0003$ und $\tau = 170$ ns).²² Interessanterweise beeinflusst das Lösemittel die Lumineszenz. Wird das photophysikalische Experiment nämlich unter Verwendung eines Lösemittelgemisches Wasser/Acetonitril (4:1) durchgeführt, kann auch für die ferrocenylfunktionalisierte Verbindung $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ schwache Lumineszenz bei RT beobachtet werden (Abb. 4.31).

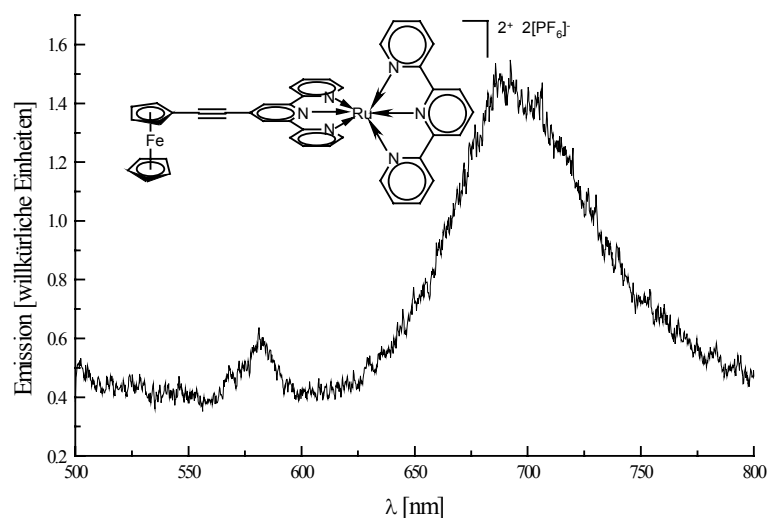


Abb. 4.32 Emissionsspektrum von $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$; $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1), $c = 1 \times 10^{-5} \text{M}$, RT

Der rutheniumzentrierte $^3\text{MLCT}$ -Zustand ist für diese Lumineszenz verantwortlich. Aus dem Maximum der Lumineszenzbande, das bei 690 nm liegt, lässt sich die Triplettenergie für diesen Zustand auf ca. 1.8 eV abschätzen.

Da alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Komplexe bei RT nur schwach oder gar nicht emittieren, wurden im Arbeitskreis Farmer (University of California, Irvine) von ausgewählten Verbindungen Emissionsspektren bei 77 K aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 4.33 und Tabelle 9 (S. 126) dargestellt.

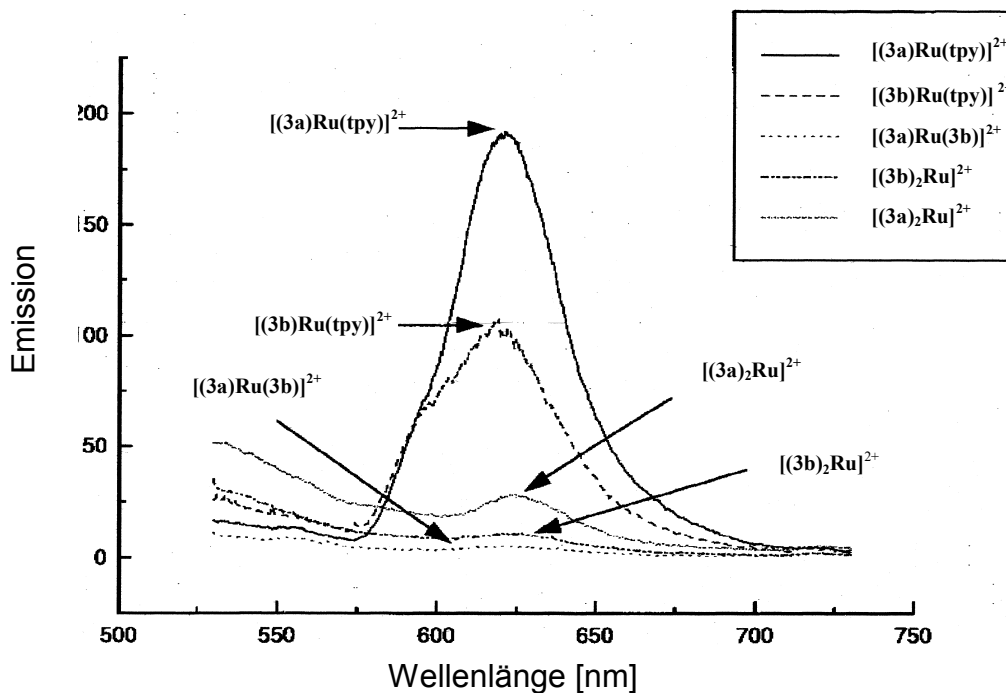


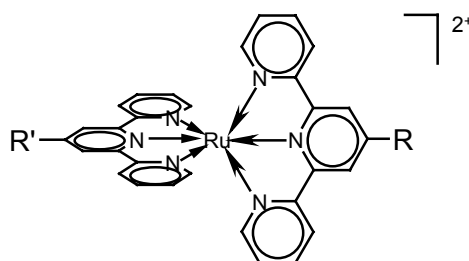
Abb. 4.33 Emissionsspektren ausgewählter Verbindungen, 77 K; EtOH/MeOH 4:1

Aus den Emissionsmaxima, die für alle in Abb. 4.33 aufgeführten Verbindungen im Bereich von 620 - 630 nm liegen, lassen sich die Energien der photoangeregten Triplettzustände abschätzen (ca. 2.0 eV). Unter ähnlichen Bedingungen liegt das Emissionsmaximum von $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ bei 598 nm.²³ Die Triplettenergie des MLCT-Zustandes liegt für diese Verbindung bei 2.1 eV und damit nur unwesentlich höher als für unser System.

Es ist außerdem zu erkennen, dass Verbindungen, die eine Ferrocenyleinheit aufweisen, deutlich stärker emittieren als Verbindungen, die zwei Ferrocenyleinheiten enthalten. Die Ferrocenyleinheit muss in diesen Molekülen strahlungslose Desaktivierung ermöglichen. Aus den Emissionsspektren lässt sich jedoch nicht erkennen, ob die Ferrocenyleinheit als Elektronendonator oder Triplettenergieakzeptor fungiert. Es ist ebenfalls zu beobachten, dass $\text{Fc}^\#$ -substituierte Verbindungen deutlich geringere Emission aufweisen als die entsprechenden ferrocenylsubstituierten Analoga. Der bessere Donor könnte in diesem

Fall dafür verantwortlich sein, dass Elektronentransferprozesse, die für das Quenching der Lumineszenz verantwortlich sind, begünstigt sind. Die Verbindung, die zwei $\text{Fc}^\#$ -Einheiten aufweist, emittiert selbst bei 77 K fast gar nicht mehr. $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ weist hingegen bei 77 K eine sehr starke, langlebige Lumineszenz auf ($\lambda_{\text{max}} = 598 \text{ nm}$, $\tau = 11 \mu\text{s}$).¹⁴

In Tabelle 9 sind die Emissionsintensitäten ausgewählter Verbindungen aufgelistet. In der letzten Spalte sind die relativen Intensitäten im Vergleich zu der unsubstituierten Verbindung $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ dargestellt. Diese Messungen erfolgten unter den denselben Bedingungen wie die zuvor in Abb. 4.33 beschriebenen. Die Resultate beider Messungen weisen allerdings signifikante Unterschiede auf.



Verbindung	R, R'	Emissionsintensität	% von $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$
$[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$	H, H	9088	100
$[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	$\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4$, H	169	1.86
$[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	$\text{Fc}^\#-\text{C}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4$, H	182	2.00
$[(\mathbf{3a})_2\text{Ru}]^{2+}$	$\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4$	11	0.12
$[(\mathbf{3b})_2\text{Ru}]^{2+}$	$\text{Fc}^\#-\text{C}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Fc}^\#-\text{C}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4$	7	0.07
$[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\mathbf{3b})]^{2+}$	$\text{Fc}^\#-\text{C}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4$	8	0.08
$[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	$\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}$, H	756	8.32
$[(\mathbf{14a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	$\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}$, H	967	10.6
$[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$	$\text{Fc}^{\#\dagger}-\text{C}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4$, H	1572	17.3

Tabelle 9 Emissionsdaten für ausgewählte Daten; EtOH/MeOH (4/1), 77 K

Bei den in Tabelle 9 dargestellten Messungen luminesziert $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ stärker als $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$, im Gegensatz zu dem in Abb. 4.33 dargestellten Verhalten. Unsere Kooperationspartner führen diese Unterschiede auf eine beim Aufbewahren der Probenlösung erfolgte partielle Oxidation der $\text{Fc}^\#$ -Einheit zurück. Schon geringe Spuren von $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$ können für die stärkere Lumineszenz verantwortlich sein. Die Messung von $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ wird zur Zeit aus diesem Grund mit einer frischen Probe wiederholt.

Anhand der anderen in Tabelle 9 dargestellten Daten lässt sich erkennen, dass Verbindungen, die zwei Ferrocenylgruppe enthalten, wesentlich schwächere Lumineszenz aufweisen als die Verbindungen mit nur einer Ferrocenyleinheit. Ausserdem lässt sich eine Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Spacereinheit feststellen. Dabei zeigt die Verbindung $[(\mathbf{14a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ die stärkste Lumineszenz, gefolgt von der Verbindung $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$. Die schwächste Fluoreszenz in dieser Reihe weist die Verbindung $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ auf.

Diese Ergebnisse führen zu folgenden Schlussfolgerungen. Aus dem Emissionsspektrum der Verbindung $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ bei RT kann die Triplettenergie des rutheniumzentrierten MLCT-Zustandes mit 1.8 eV bestimmt werden. Bei 77 K ist die Triplettenergie dieser Verbindung ca. 0.2 eV grösser.

Der Vergleich der Emissionsintensitäten ausgewählter ferrocenylsubstituierter Verbindungen bei 77 K zeigt, dass die Ferrocenyleinheit ein guter Lumineszenzlöcher ist. Sind zwei Ferrocenyleinheiten an der Sensibilisatoreinheit angebracht, ist die Löschung noch effizienter. Am effizientesten ist die Löschung bei der Verbindung $[(\mathbf{3b})_2\text{Ru}]^{2+}$, die zwei Octamethylferrocenyleinheiten enthält. Es ist ebenfalls eine Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Spacereinheit zu beobachten. Die stärkste Lumineszenz zeigen Verbindungen mit der längsten Spacereinheit ($\text{C}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C}$) gefolgt von den Verbindungen mit der kürzesten Spacereinheit ($\text{C}\equiv\text{C}$). Die mit Abstand schwächste Lumineszenz zeigen die Verbindungen mit der $\text{C}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4$ -Einheit. Es ist naheliegend, dass nicht die Länge der Spacereinheit, sondern vielmehr deren elektronische Struktur den entscheidenden Einfluss auf die Löscheffizienz der Fc-Einheit in den vorliegenden Ensembles hat.

Transientenabsorptionsspektroskopie

Die Laserblitzlichtphotolyse (Laser Flash Photolysis), auch als zeitaufgelöste optische Spektroskopie bezeichnet, ist eine Methode, um zeitaufgelöst kurzlebige Zustände (Transienten) von Molekülen und Molekülbestandteilen zu erfassen. Aus diesem Grund wird die Methode auch Transientenabsorptionsspektroskopie genannt.¹⁰ Der zu untersuchende Zeitbereich ist kleiner als eine Sekunde und kann bis in den Femtosekundenbereich gehen. Je kürzer das zu beobachtende Zeitfenster sein soll, desto größer wird der technische Aufwand. Die Zeitauflösung der Meßmethode muss mindestens der Lebensdauer des zu verfolgenden Transienten entsprechen.

Die optische Detektion ist die gebräuchlichste Detektionsmethode bei der Laserblitzlichtphotolyse. Sie beruht darauf, dass das Absorptionsspektrum einer angeregten, transienten Spezies nicht mit dem Spektrum der Verbindung im Grundzustand übereinstimmt. Die Grundlage für die Auswertung der optischen Signale stellt das Lambert-Beersche Gesetz dar. Die optische Dichte OD entspricht dem Logarithmus des Verhältnisses der Intensitäten des eintretenden Lichtes I_0 zum austretenden Licht I .

$$\log I_0/I = OD = \varepsilon \times c \times d$$

Gemessen wird die Differenz der optischen Dichte vor dem Laserpuls und der optischen Dichte nach dem Laserpuls. Die bei der Laserblitzlichtphotolyse gemessene Änderung der optischen Dichte ΔOD ist bei verdünnten Lösungen proportional zur Konzentration des gebildeten Transienten. Bei zu konzentrierten Lösungen können störende Wechselwirkungen zwischen den Substratmolekülen und den Transienten zu nichtlinearen Effekten führen. Die Bildung von UV-Vis-aktiven Produkten führt zu positiven Signalen, während für negative Signale ein Abbau von UV-Vis-aktiven Edukten verantwortlich ist. Beide Effekte können sich natürlich auch überlagern. Zur Aufnahme eines kompletten Transientenabsorptionsspektrums werden verschiedene Wellenlängen nacheinander angefahren. Die Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden sind, erfolgten für Verbindungen mit mittleren Lebenszeiten > 100 ns im Arbeitskreis Steenken (MPI für Strahlenchemie, Mülheim) mit der dort vorhandenen Nanosekundenapparatur²⁴ (Anregungswellenlänge 480 oder 308 nm) und für Komplexe mit mittleren Lebenszeiten zwischen 100 ps und 5 ns mit der dort vorhandenen Pikosekundenapparatur²⁵ (Anregungswellenlänge 532 nm).

Bislang konnten nur von wenigen donor- oder akzeptorfunktionalisierten Ru(II)-bisterpyridinkomplexen Prozesse, die nach Photoanregung ablaufen, untersucht werden, da die Lebenszeiten der photoangeregten Zustände zu kurz waren, um sie experimentell zu bestimmen.²⁶ Weiterentwicklungen im Bereich der zeitaufgelösten Spektroskopie (Lebenszeiten können derzeit bis in den Subpikosekundenbereich bestimmt werden) ermöglichen mittlerweile auch die Untersuchung extrem schneller Prozesse. Zur genauen Charakterisierung von photoangeregten Zuständen, z. B. durch chemische Quenchexperimente, ist es allerdings trotz neuer Techniken immer noch von Vorteil, möglichst lange Lebenszeiten photoangeregter Zustände zu haben. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, wie durch die Variation einzelner molekularer Parameter die Lebenszeit photoangeregter Zustände in molekularen Ensembles beeinflusst werden kann.

Im Folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten transientenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen beschrieben werden. Dabei wird zunächst auf die Untersuchung der Modellverbindung $[(\text{tpy})_2\text{Ru}]^{2+}$ eingegangen.

Modellverbindung $[(\text{tpy})_2\text{Ru}]^{2+}$

Die photophysikalischen Eigenschaften von $[(\text{tpy})_2\text{Ru}]^{2+}$ sind schon von Sutin *et al.* beschrieben worden.²³ In reinem Wasser beträgt die mittlere Lebensdauer des photoangeregten ³MLCT-Zustandes 250 ps. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Komplexe mit ferrocenylfunktionalisierten Terpyridinen als Liganden können in reinem Wasser nicht in ausreichender Konzentration für die Messungen gelöst werden. Da es bekannt ist, dass die Lebenszeiten photoangeregter ³MLCT-Zustandes stark lösemittelabhängig sind,²⁷ haben wir das für alle weiteren Messungen mit der Pikosekundenapparatur (Anregungswellenlänge 532 nm) verwendete Lösemittelgemisch Acetonitril/Wasser (3/2) gewählt. Unter diesen Bedingungen beträgt die mittlere Lebenszeit von $[(\text{tpy})_2\text{Ru}]^{2+}$ 120 ps. Sie ist damit etwa nur halb so lang wie die von Sutin *et al.*²³ bestimmte mittlere Lebenszeit in reinem Wasser.

In dem Transientenabsorptionsspektrum von $[(\text{tpy})_2\text{Ru}]^{2+}$, das in Abb. 4.34 gezeigt ist, sind zwei ΔOD -Kurven dargestellt. Das erste Differenzspektrum ist 10 ps nach dem Laserpuls aufgezeichnet (schwarze Kurve) und das zweite 500 ps nach dem Laserpuls (rote Kurve). Das ΔOD -Spektrum 10 ps nach dem Laserpuls (schwarze Kurve) zeigt bei

Wellenlängen um 500 nm eine deutlich Abnahme der Absorption im Vergleich zu der Messung vor dem Laserpuls.

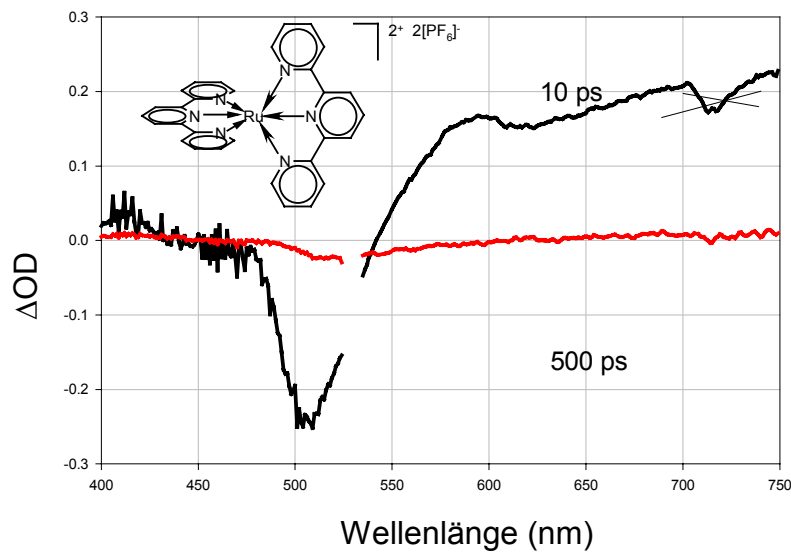


Abb. 4.34 Transientenabsorptionsspektrum von $[(\text{tpy})_2\text{Ru}]^{2+}$; $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (3/2), Argon; 10 und 500 ps nach dem Laserpuls

In Abb. 4.35 (linke Seite) ist das zeitaufgelöste ΔOD -Spektrum bei 500 nm zu sehen. Bei einer konstanten Wellenlänge wird die Zeitabhängigkeit der Absorptionsänderung dargestellt. Nach dem Laserpuls lässt sich eine sprunghafte Änderung der Absorption (negative ΔOD -Werte) beobachten. Dieser schnelle Abfall ist dadurch zu erklären, dass die Abnahme der Grundzustandsabsorption so rasch erfolgt, dass sie mit den zur Verfügung stehenden Techniken nicht mehr aufgelöst werden kann. Es lässt sich aber die Wiederherstellung des Grundzustandes erfassen. Im vorliegenden Fall folgt diese Reaktion einer Kinetik erster Ordnung. Durch mathematische Anpassung lässt sich aus den kinetischen Daten für die Wiederherstellung des Grundzustandes eine Geschwindigkeitskonstante von $8.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ bestimmen (Abb. 4.35, linke Hälfte).

Gleichzeitig lässt sich in dem Spektrum 10 ps nach dem Laserpuls (Abb. 4.34 schwarze Linie) bei Wellenlängen ab 550 nm eine Zunahme der Absorption beobachten, die durch die Bildung einer oder mehrerer photoangeregter Spezies hervorgerufen werden muss. Diese verläuft ebenfalls so schnell, dass es selbst im Pikosekundenbereich nur möglich ist, den Abbau der photoangeregten Spezies, nicht aber deren Bildung, zeitaufgelöst zu untersuchen.

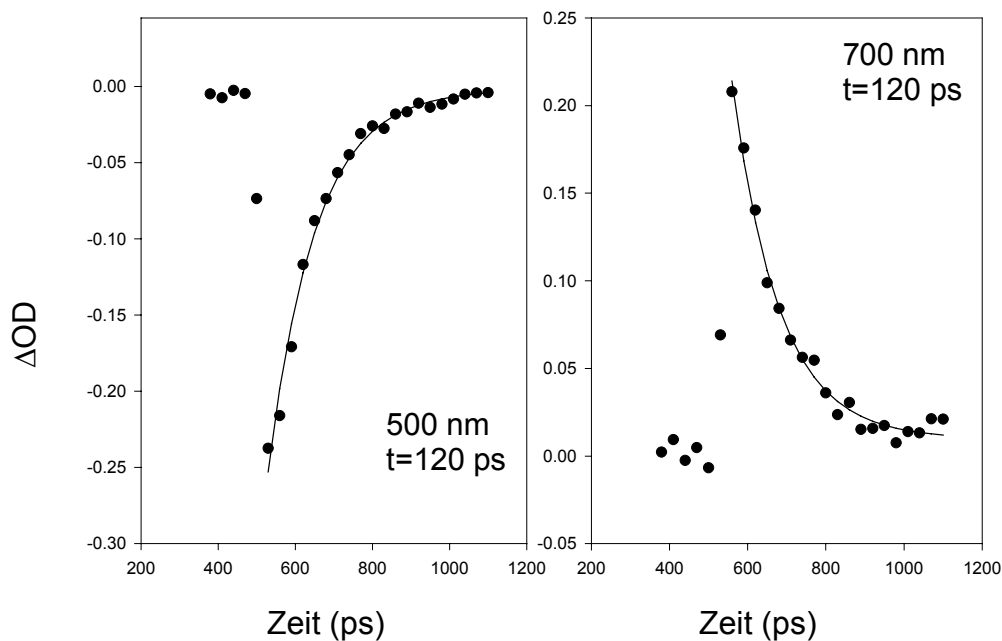


Abb. 4.35 Zeitaufgelöste Transientenabsorptionsspektren von $[(\text{tpy})_2\text{Ru}]^{2+}$; 500 nm (links) und 700 nm (rechts); $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (3/2), Argon

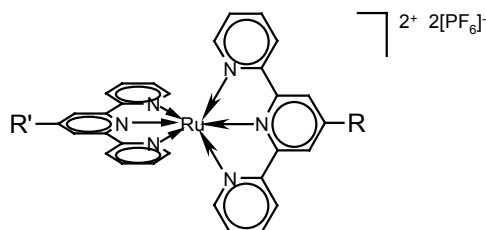
Sowohl für die Wiederherstellung des Grundzustandes als auch für den Zerfall der photoangeregten Spezies wird ein und dieselbe Geschwindigkeitskonstante $k = 8.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ bestimmt (Abb. 4.35). Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass nach Photoanregung ein Zustand entsteht, der über Desaktivierungsprozesse (vergleiche Kapitel: Photophysikalische Grundlagen) wieder glatt in den Grundzustand übergeht. Der photoangeregte Zustand weist eine mittlere Lebensdauer ($\tau = 1/k$) von 120 ps auf. Die positiven Absorptionsänderungen können für $[(\text{tpy})_2\text{Ru}]^{2+}$ durch Vergleich mit Literaturdaten² der Bildung des $^3\text{MLCT}$ -Zustandes zugeordnet werden.

Ru(II)-Komplexe ferrocenylfunktionalisierter Terpyridine

Rutheniumzentrierter MLCT-Zustand

In Tabelle 10 sind die Lebenszeiten, die nach Photoanregung mit Hilfe der Laserblitzlicht-photolyseapparatur (Pulsweite: 20 ns) bestimmt werden können, dargestellt. Aus Konzentrationsgründen kann hier als Lösemittel ein Gemisch aus Wasser und Acetonitril (4:1) verwendet werden. Zu beobachten ist, dass nur Verbindungen, bei denen die

Acetyleneinheit direkt an das Terpyridingerüst des Sensibilisators gebunden ist, Lebenszeiten im Nanosekundenbereich aufweisen.



	R, R'	τ (ns), $\lambda_{\text{obs}} = 450$ nm	τ (ns), $\lambda_{\text{obs}} = 650$ nm
$[(\text{tpy})_2\text{Ru}]^{2+}$	H, H	-	-
$[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$	Fc-C \equiv C, Fc-C \equiv C	180	260
$[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	Fc-C \equiv C, H	240	260
$[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$	Fc ⁺ -C \equiv C, H	180	250
$[(\mathbf{3a})_2\text{Ru}]^{2+}$	Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ , Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄	-	-
$[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ , H	-	-
$[(\mathbf{3b})_2\text{Ru}]^{2+}$	Fc [#] -C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ , Fc [#] -C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄	-	-
$[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	Fc [#] -C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ , H	-	-
$[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$	Fc ^{#+} -C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ , H	-	-
$[(\mathbf{14a})_2\text{Ru}]^{2+}$	Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ -C \equiv C, Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ -C \equiv C	-	110
$[(\mathbf{14a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ -C \equiv C, H	-	120

Table 10 Lebenszeiten von Ru(II)-bisterpyridin-Komplexen, bestimmt durch Laserblitzlichtphotolyse; a: $\lambda_{\text{exc}} = 480$ nm, H₂O/CH₃CN (4/1), RT, Ar; gerundete Werte; Fehlergrenze +/- 10 %

Es ist zunächst erstaunlich, dass bei den Verbindungen $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$, $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$, $[(\mathbf{14a})_2\text{Ru}]^{2+}$ und $[(\mathbf{14a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ Lebenszeiten photoangeregter Zustände bei RT im Nanosekundenbereich gemessen werden können. Wie zuvor beschrieben, beträgt für $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ unter ähnlichen Bedingungen die mittlere Lebenszeit des photoangeregten MLCT-Zustandes 250 ps in reinem Wasser²³ und 120 ps in ein Lösemittelgemisch aus

Acetonitril/Wasser (3/2). Selbst wenn die Lebenszeit durch Substituenteneffekte so stark beeinflusst werden kann, dass man für Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe Lebenszeiten photoangeregter Zustände im Nanosekundenbereich beobachten kann (S. 125), steht in diesen Verbindungen noch ein intramolekularer Quencher (Fc') zur Verfügung, der wiederum zu einer deutlichen Verkürzung der Lebenszeiten führen sollte. Zur Veranschaulichung ist das Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ in Abb. 4.36 dargestellt. Bei dieser Verbindung handelt es sich um eine Diade, die als Verbindungseinheit zwischen Donor und Sensibilisator lediglich eine Acetyleneinheit aufweist.

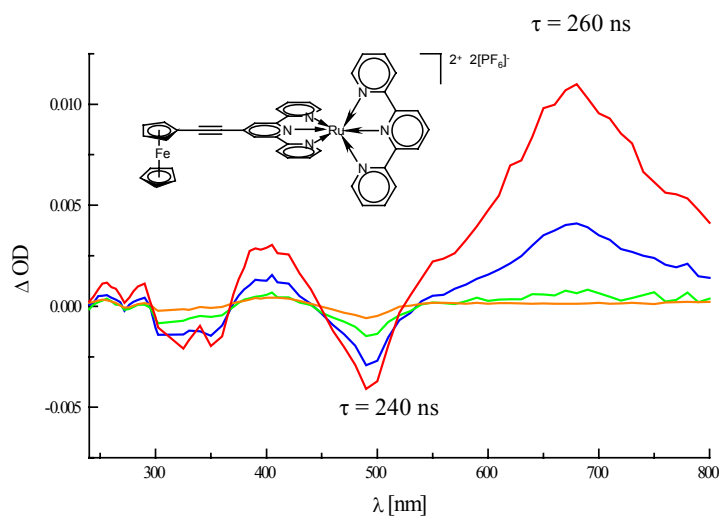


Abb. 4.36 Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1), $c = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, Ar; 80 ns (rot) 300 ns (blau) 700 ns (grün) und 15 μs (orange) nach dem Laserpuls

Die Absorptionsänderungen lassen sich auf den rutheniumzentrierten $^3\text{MLCT}$ -Zustand zurückführen. Dieser Zustand ist gekennzeichnet durch einen Elektronentransfer vom Ruthenium auf einen Terpyridinliganden.²³ Diese Zuordnung wird auch noch dadurch unterstützt, dass dieser Zustand durch Einleiten von Sauerstoff in die Lösung gequencht wird; Sauerstoff ist ein Löscher für Tripletzustände. Die Absorptionsabnahme im Wellenlängenbereich um 480 nm lässt sich auf die Abnahme des Grundzustandes zurückführen (vergleiche Abb. 4.36 mit dem Absorptionsspektrum von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ Abb. 4.16). Die Absorptionzunahme im Wellenlängenbereich um 400 nm und oberhalb von 500 nm kann auf eine reduzierte Terpyridyleinheit zurückzuführen sein. Diese Zuordnung kann durch spektroelektrochemische Untersuchungen (siehe Kapitel Spektroelektrochemie) und Vergleich mit Literaturwerten entsprechender Verbindungen des Typs $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ untermauert werden.^{2, 16}

Aus dem zeitaufgelösten Spektrum bei 670 nm (Abb. 4.37) ergibt sich für die Lebenszeit des rutheniumzentrierten MLCT-Zustandes ein Wert von 263 ns.

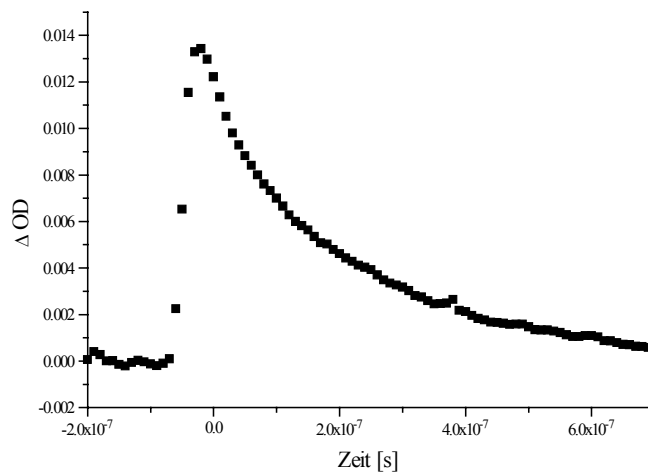


Abb. 4.37 Zeitaufgelöstes Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1), RT, Ar, $\lambda_{\text{obs}} = 670 \text{ nm}$

Die Bestimmung der mittleren Lebensdauer dieses Zustandes bei Wellenlängen unterhalb von 600 nm ist schwierig, da in diesem Wellenlängenbereich der Zerfall des rutheniumzentrierten Zustandes durch einen wesentlich schnelleren Prozess überlagert wird.

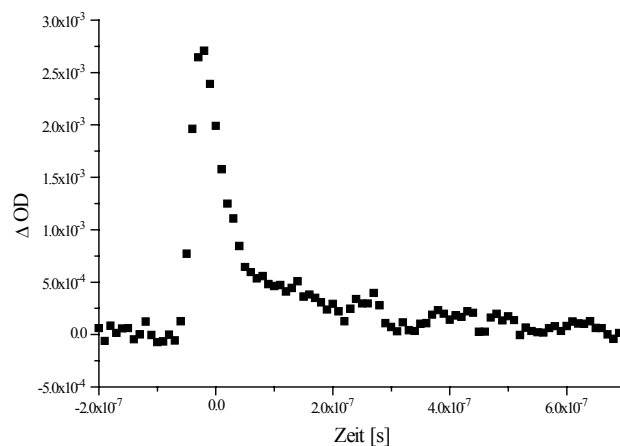


Abb. 4.38 Zeitaufgelöstes Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1), RT, Ar; $\lambda_{\text{obs}} = 540 \text{ nm}$

Zur Verdeutlichung ist in Abb. 4.38 das zeitaufgelöste ΔOD -Spektrum von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$, das bei $\lambda = 540 \text{ nm}$ aufgenommen worden ist, dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich diese Daten nicht mit Hilfe einer Kinetik 1. Ordnung anpassen lassen. Der steile Abfall der ΔOD -Werte kurz nach dem Laserpuls deutet auf das Vorliegen einer zweiten, schnelleren kinetischen Komponente hin, auf die später näher eingegangen

wird. Einen Beweis dafür, dass die für $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ in Abb. 4.36 zu beobachtenden Absorptionsänderungen nicht auf die Donoreigenschaften der Ferrocenyleinheit zurückzuführen sind, kann die transientenabsorptionsspektroskopische Untersuchung von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$ liefern.

In dem Transientenabsorptionsspektrum (Abb. 4.39) der Verbindung $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$, in der die Ferrocenyleinheit oxidiert ist und damit nicht mehr als Donor zur Verfügung steht, lassen sich dieselben Absorptionsänderungen beobachten wie bei $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$.

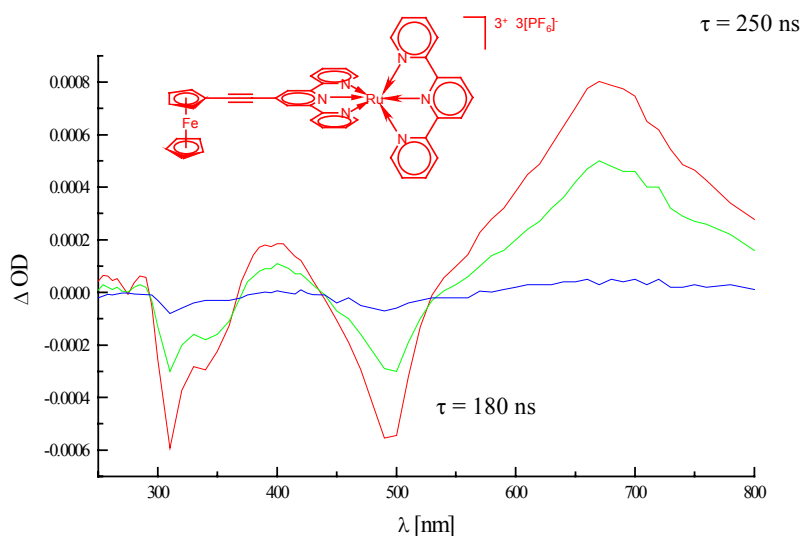


Abb. 4.39 Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1), Ar, 80 ns (rot) 300 ns (grün) und 700 ns (blau) nach dem Laserpuls; $\lambda_{\text{exc}} = 480$ nm, $c = 2 \times 10^{-5}$ M

Die längsten Lebenszeiten (τ ca. 260 ns) weisen die Verbindung $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$ und $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ auf. Beide Verbindungen bestehen aus dem Ru(II)-bisterpyridin-Grundgerüst und einer über eine Acetyleneinheit kovalent gebundenen Ferrocenyleinheit. Hutchison *et al.*¹³ konnten für Komplexe, bei denen die Ferrocenyleinheit direkt an das Terpyridin gebunden ist, keine Lebenszeiten photoangeregter Zustände im Zeitfenster $\tau > 20$ ns bestimmen. Für die Verlängerung der Lebenszeiten ist die direkt an den Terpyridylrest gebundene Acetyleneinheit – und nicht die Ferrocenyleinheit – verantwortlich. Eine derartige Beeinflussung der Lebenszeit durch Anknüpfung einer oder mehrerer Acetylengruppen an Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe wurde bereits von Ziesel *et al.* beobachtet.²²

Als Begründung für den drastischen Anstieg der Lebenszeiten in diesen Systemen kann eine starke elektronische Kopplung zwischen der Terpyridineinheit und der direkt angeknüpften Ethinylgruppe herangezogen werden. Die Einführung einer Phenylengruppe

führt zu einer deutlichen Abnahme dieser elektronischen Kopplung. In unserem System ist das deutlich an den Verbindungen $[(\mathbf{14a})_2\text{Ru}]^{2+}$ und $[(\mathbf{14a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ zu sehen, die als zusätzliche Verbindungseinheit eine Phenylengruppe zwischen zwei Acetyleneinheiten enthalten. Die Lebenszeiten dieser Verbindungen sind mit 108 ns bzw. 117 ns nur ungefähr halb so lang wie die Lebenszeiten von $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$ und $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$.

Ist eine Phenylengruppe direkt an das Terpyridingerüst gebunden, wird die π -Konjugation erschwert (Verdrillung der aneinander gebundenen Sechsringe), und die Lebenszeiten der photoangeregten Zustände liegen unterhalb von 25 ns (Abb. 4.40).

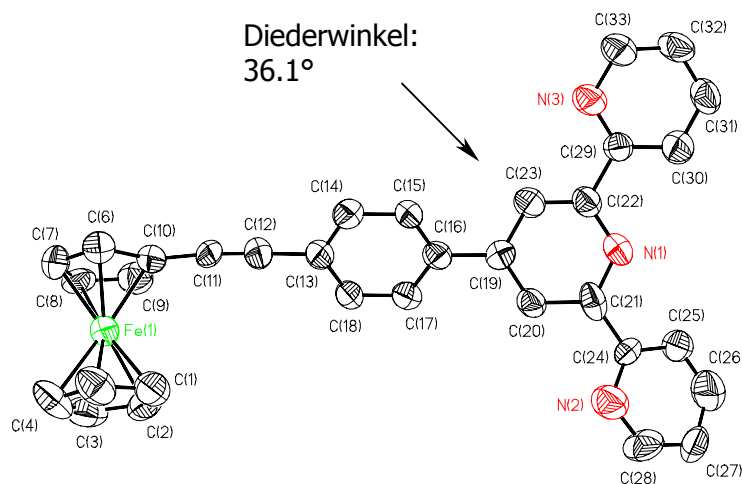


Abb. 4.40 Festkörperstruktur des Liganden **3a**

Aus sterischen Gründen bilden die Phenylenringe in den Verbindungen **3a** (zwei unterschiedliche Moleküle) und **3b** einen Winkel von 36.1/35.3° bzw. 26.9° mit dem zentralen C₅N-Ring der Terpyridyleinheit. Dies führt zu einer Abnahme der π -Delokalisation in diesen Verbindungen.

Mit Hilfe von fs/ps-Transientenabsorptions-Experimenten konnte im Arbeitskreis Scandola (Universität Ferrara) für $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ das in Abb. 4.41 dargestellte Spektrum aufgenommen werden.

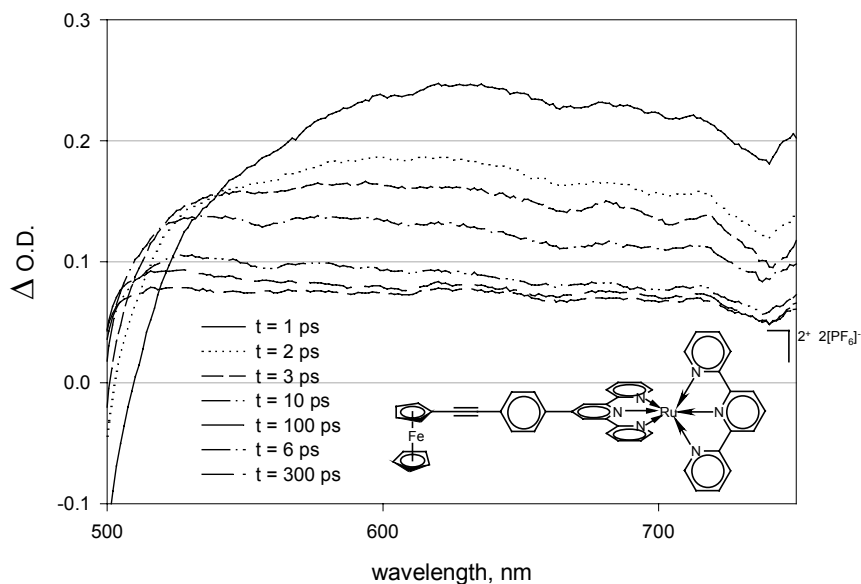


Abb. 4.41 Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$; CH_3CN , RT

Man kann einen kurzlebigen Transienten, der dem $\text{Ru} \rightarrow \text{tpy}$ MLCT-Zustand (Abnahme der Grundzustandspopulation bei 500 nm, Absorption des tpy-Radikalanions bei 600 nm) beobachten, der innerhalb weniger Pikosekunden zerfällt. Es lässt sich ein weiterer Transient beobachten, der bei 500 nm höchstens ein sehr schwaches Bleaching des Grundzustandes aufweist und sich im gesamten Wellenlängenbereich von 500 bis 750 nm durch schwache Absorptionzunahme äußert. Dieser Zustand ist über einige 100 ps zu beobachten. Eine Zuordnung dieses zweiten Zustandes ist aufgrund fehlender Quenchreaktionen an dieser Stelle noch nicht möglich. In Abb. 4.42 ist das Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ dreidimensional dargestellt. Es ist in dieser Darstellung möglich, die Absorptionsänderungen in Abhängigkeit von der Zeit und der Wellenlänge zu sehen.

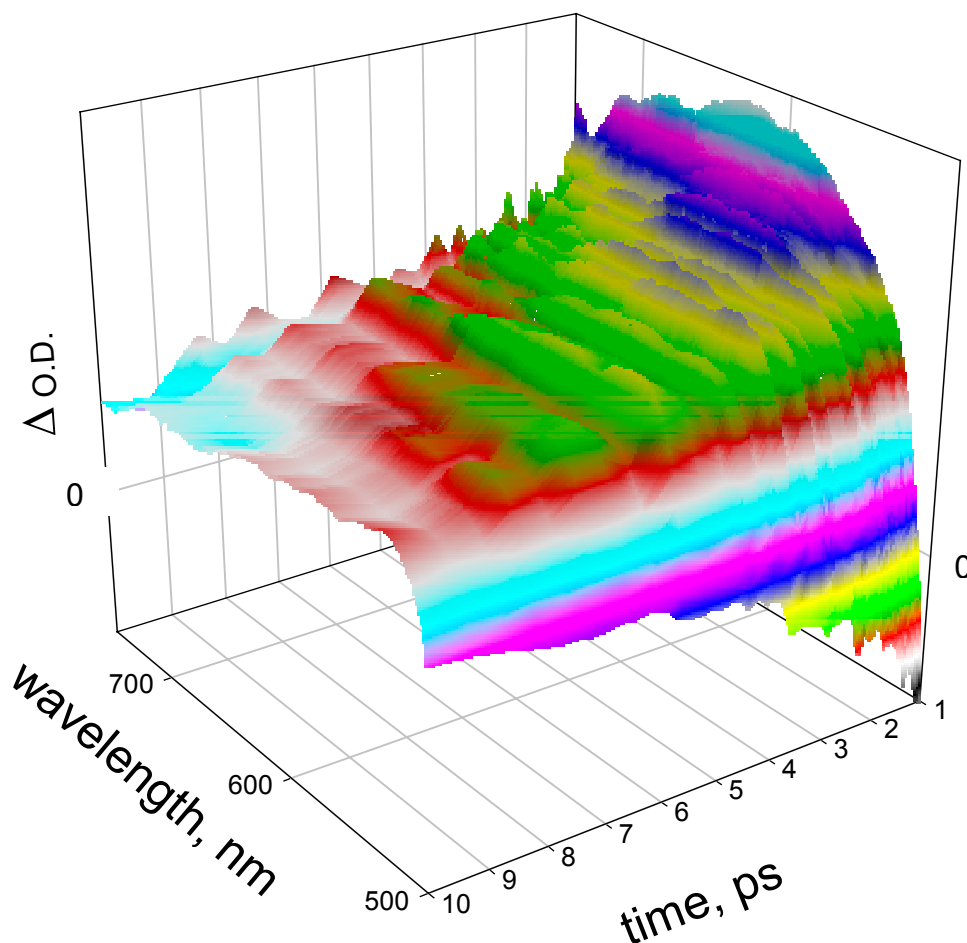


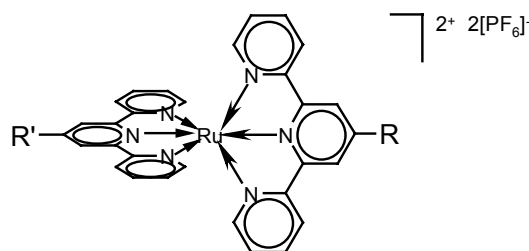
Abb. 4.42 Dreidimensionales Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$; CH_3CN , RT

Zu erkennen sind die zwei Prozesse mit unterschiedlichen Lebenszeiten.

Ferrocenylzentrierter MLCT-Zustand

Bei kinetischen Betrachtungen für die Verbindung $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ stellt man fest, dass sich die kinetischen Daten bei zeitaufgelösten Messungen zwischen 500 und 650 nm nicht durch ein Zeitgesetz erster Ordnung anpassen lassen (Abb. 37 und 38, S. 134). Das bedeutet, dass es neben dem im vorigen Kapitel beschriebenen noch einen oder mehrere schnellere Desaktivierungsprozesse geben muss. Um diese(n) schnelleren Prozess(e) genauer zu untersuchen, werden Transientenabsorptionsspektren für alle Verbindungen mit der Pikosekundenapparatur aufgenommen. Die mittleren Lebenszeiten photoan-

geregter Zustände von Verbindungen, die eine unsubstituierte Fc-Einheit als Donor aufweisen, sind für diese Zeitdomäne in Tabelle 11 gesammelt.



	R, R'	τ (ns), $\lambda_{\text{obs}} = 540$ nm
$[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$	Fc-C \equiv C, Fc-C \equiv C	2 ^a
$[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	Fc-C \equiv C, H	4 ^a
$[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$	Fc ⁺ -C \equiv C, H	-
$[(\mathbf{3a})_2\text{Ru}]^{2+}$	Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ , Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄	1.8 ^b
$[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ , H	1.6 ^a
$[(\mathbf{14a})_2\text{Ru}]^{2+}$	Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ -C \equiv C, Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ -C \equiv C	1.6 ^a
$[(\mathbf{14a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$	Fc-C \equiv C- <i>p</i> -C ₆ H ₄ -C \equiv C, H	1.7 ^a

Tabelle 11 Lebenszeiten bestimmt durch Laserblitzlichtphotolyse; $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm; CH₃CN/H₂O (3/2), ^aAr, ^bLuft; gerundete Werte, Fehlergrenze +/-10 %

Die Maxima der Absorptionsänderungen in den Transientenabsorptionsspektren liegen für alle untersuchten Verbindungen zwischen 520 und 580 nm. Exemplarisch ist in Abb. 4.43 das Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ dargestellt.

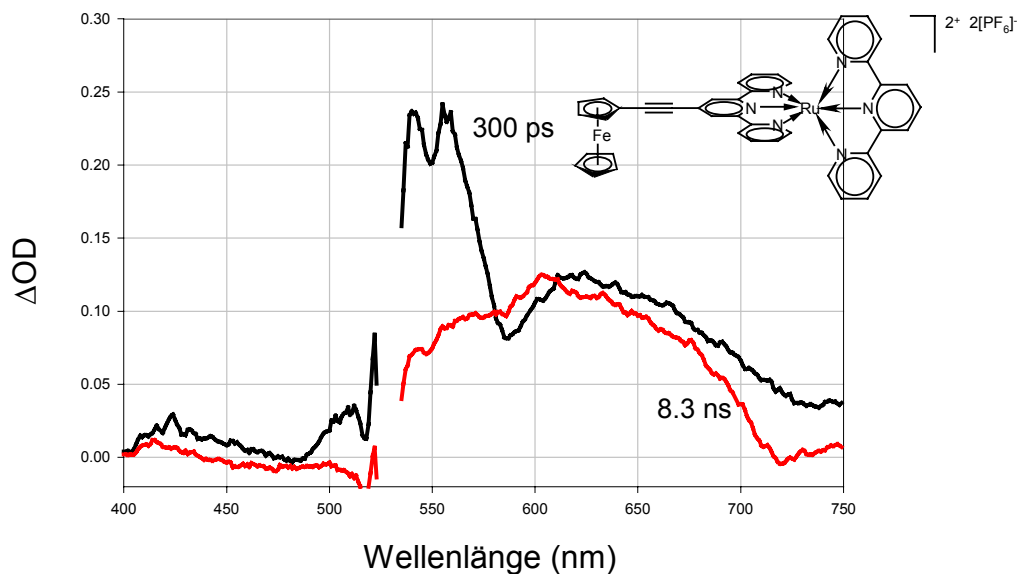


Abb. 4.43 Transientenabsorptionsspektrum von $[(8a)Ru(tpy)]^{2+}$; CH_3CN/H_2O (3/2), Ar, RT; 300 ps und 8.3 ns nach dem Laserpuls

Auffällig ist, dass keine Abnahme der Grundzustandsabsorption bei 483 nm zu beobachten ist. Bei genauer Betrachtung des Transientenabsorptionsspektrums lässt sich allerdings eine geringfügige Abnahme der Absorption bei ungefähr 520 nm feststellen. Diese Absorptionsänderung kann auf Photoanregung in den ferrocenylzentrierten MLCT-Zustand zurückgeführt werden. Diese Absorptionsänderung könnte deshalb so schwach sein, weil zusätzlich zu der Absorptionsabnahme durch Anregung in den ferrocenylzentrierten MLCT-Zustand im selben Wellenlängenbereich auch Absorptionzunahme durch die Bildung einer reduzierten Terpyridyleinheit auftritt.

Aus dem zeitaufgelösten Transientenabsorptionsspektrum bei 540 nm ergibt sich für die Spezies, die für die Absorptionzunahme an dieser Stelle verantwortlich ist, eine mittlere Lebenszeit von 4.3 ns (Abb. 4.44).

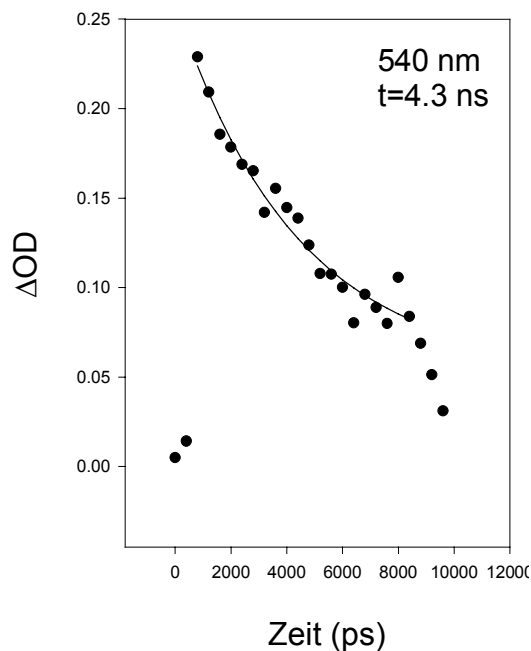


Abb. 4.44 Zeitaufgelöstes Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (3/2), Ar, RT

Um herauszufinden, ob die in Abb. 4.43 zu beobachtende Absorptionsänderung auf die Anwesenheit der Ferrocenyleinheit zurückzuführen ist, sind Quenchreaktionen mit reduktiven Quenchern durchgeführt worden. Man weiß, dass organische Amine wie z. B. Et_3N als Reduktionsmittel fungieren können. Ein bekanntes Beispiel für die Aminoxidation liefert N,N,N',N'-Tetramethylphenylendiamin (TMPD), das unter dem Namen „Wursters-Reagens“ bekannt ist. Oxidation führt zu einem stabilen, blauen Radikalkation.²⁸ Bimolekulare Löschung nach Photoanregung zeichnet sich durch eine Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Löschreaktion aus (Stern-Vollmer-Auftragung).²⁹ Bei Quenchreaktionen im Pikosekundenbereich stellt die Diffusionskontrolle dieser bimolekularen Reaktion, für die im Allgemeinen eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 10^9 \text{ s}^{-1}$ angenommen wird, eine erhebliche Einschränkung dar. Möchte man Prozesse mit einer Geschwindigkeitskonstanten zwischen 10^8 und 10^9 s^{-1} löschen, ist eine hohe Konzentration des Lösers (0.1 bis 1 M) notwendig. Aus diesem Grund ist es auch nicht möglich, im vorliegenden Fall TMPD als Quencher zu verwenden, da so hohe Konzentrationen dieser Verbindung in dem hier verwendeten Lösemittelgemisch nicht erreicht werden können. Wir haben uns aus diesem Grund dafür entschieden, Triethylamin als reduktiven Quencher einzusetzen. In Abb. 4.45 ist nochmals das Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ ohne Quencherzusatz dargestellt.

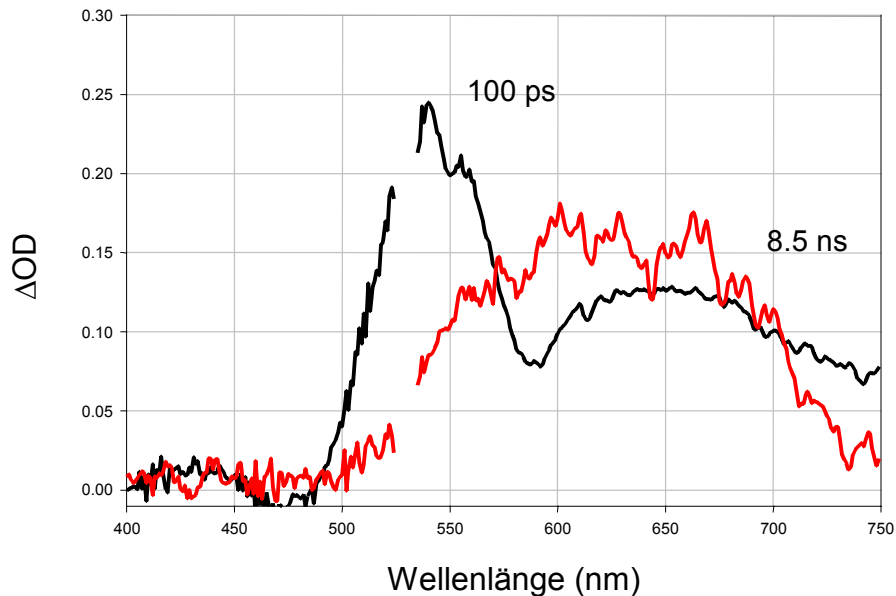


Abb. 4.45 Transientenabsorptionsspektrum von $[(8a)Ru(tpy)]^{2+}$ in CH_3CN/H_2O (3/2), Ar, RT; 100 ps und 8.5 ns nach dem Laserpuls

In Abb. 4.46 ist das Spektrum nach Zugabe von Et_3N zu sehen.

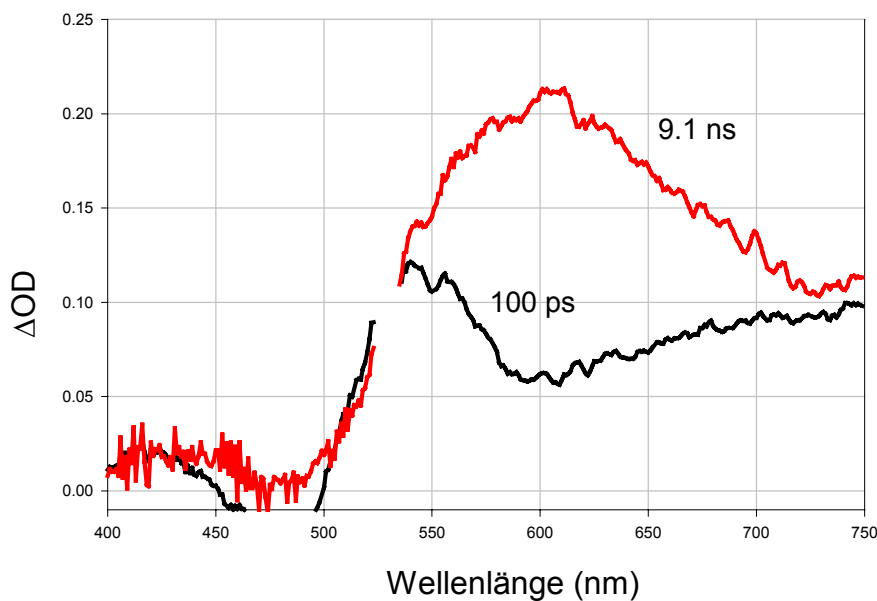


Abb. 4.46 Transientenabsorptionsspektrum von $[(8a)Ru(tpy)]^{2+}$; Zugabe von 0.4 M Et_3N ; CH_3CN/H_2O (3/2), Argon, RT, 100 ps und 9.1 ns nach dem Laserpuls

Man erkennt deutlich, dass der photoangeregte Zustand mit einem Maximum bei $\lambda = 540$ nm durch Et_3N gequencht wird. Die Geschwindigkeitskonstante kann aus der Konzentrationsabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit des photoangeregten Zustandes bei 540 nm nicht bestimmt werden, da aus Konzentrationsgründen zu wenige Datenpunkte aufgenommen werden konnten. Die Quenchreaktion muß wesentlich schneller als der

Zerfall der photoangeregten Spezies bei 540 nm ($\tau = 6.7$ ns) ablaufen. Es wird ein Zustand mit einer längeren Lebenszeit (siehe Abb. 4.45, rote Kurve) gebildet.

Um zu bestätigen, dass die positiven ΔOD -Werte in Abb. 4.43 auf die Ferrocenyleinheit zurückzuführen sind, werden transientenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen an der Verbindung $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$, in der die Ferrocenyleinheit oxidiert ist, mit der Pikosekundenapparatur durchgeführt (Abb. 4.47).

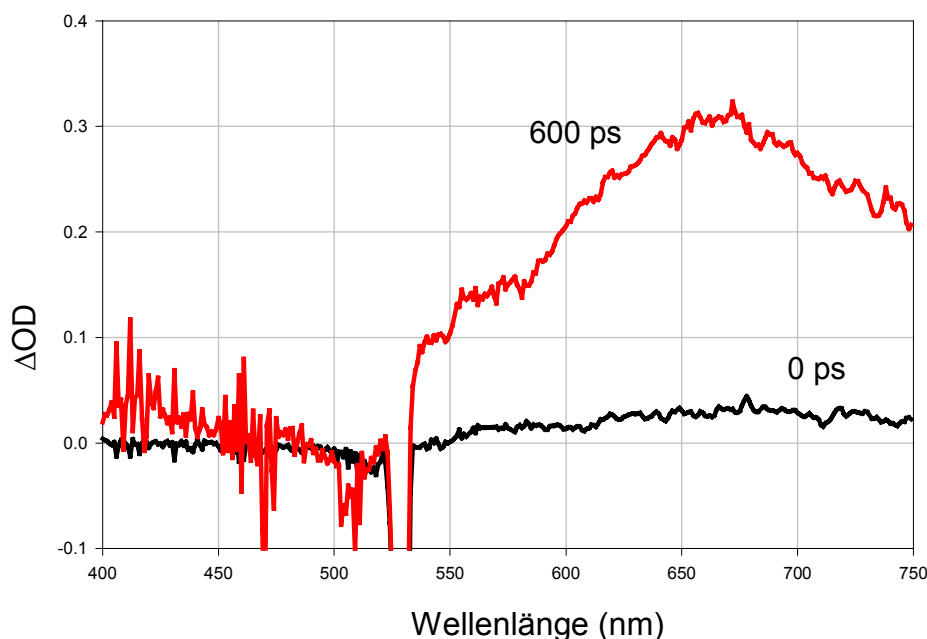


Abb. 4.47 Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$; $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (3/2), Ar, RT, 300 ps und 8.3 ns nach dem Laserpuls

Man stellt fest, dass die Absorptionsänderungen mit einem Maximum um $\lambda = 550$ nm hier nicht mehr zu beobachten sind. Aus dem zeitaufgelösten Spektrum, das in Abb. 4.48 dargestellt ist, lässt sich erkennen, dass die beobachtete Absorptionsänderung auf eine Verbindung zurückzuführen sein muss, deren mittlere Lebenszeit oberhalb von etwa 10 ns liegt (Messgrenze der Pikosekundenapparatur). Es ist naheliegend, diese Absorptionsänderung dem $\text{Ru} \rightarrow \text{tpy}$ MLCT-Zustand zuzuschreiben (vergleiche Nanosekundenexperiment $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$, Abb. 4.39, S.135).

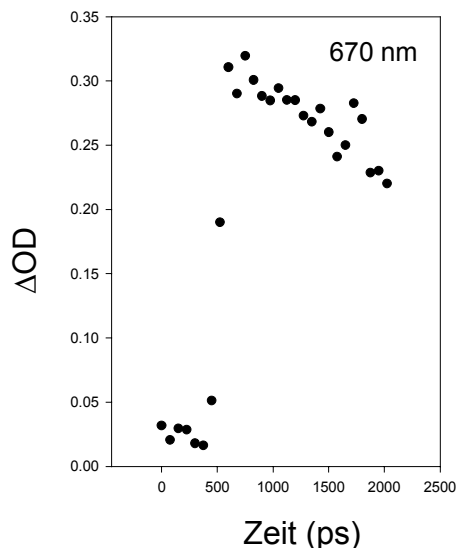


Abb. 4.48 Zeitaufgelöstes Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$; $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (3/2), Ar, RT

Ein anderes Absorptionsverhalten nach Photoanregung weisen die Verbindungen mit einer zusätzlichen Phyleneinheit als Spacergruppe auf. Bei diesen Verbindungen lassen sich, wie schon zuvor beschrieben, keine mittleren Lebenszeiten > 20 ns messen. Im Folgenden werden die Untersuchungen dieser Verbindungen mit der Pikosekundenapparatur beschrieben. Exemplarisch ist in Abb. 4.49 das Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ dargestellt. In dem Spektrum kann man 250 ps nach dem Laserpuls Absorptionsänderungen mit dem Maximum des ΔOD -Wertes bei ca. 540 nm beobachten.

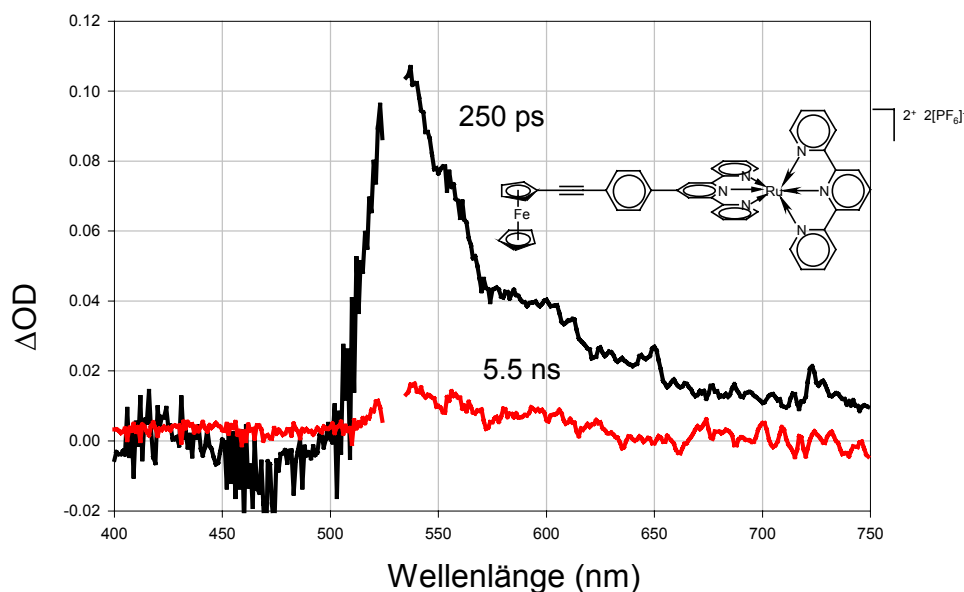


Abb. 4.49 Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (3/2), Ar, RT; 250 ps und 5,5 ns nach dem Laserpuls

In Übereinstimmung mit den Untersuchungen im Nanosekundenbereich steht, dass 5.5 ns nach dem Laserpuls (Abb. 4.49) keine signifikante Absorptionsänderung mehr beobachtet werden kann. Die mittlere Lebenszeit dieses photoangeregten Zustandes ergibt sich aus zeitabhängigen Messungen bei 540 nm und beträgt 1.6 ns (Abb. 4.50). Dieselbe mittlere Lebenszeit konnte auch für $[(\mathbf{3a})_2\text{Ru}]^{2+}$ bestimmt werden.

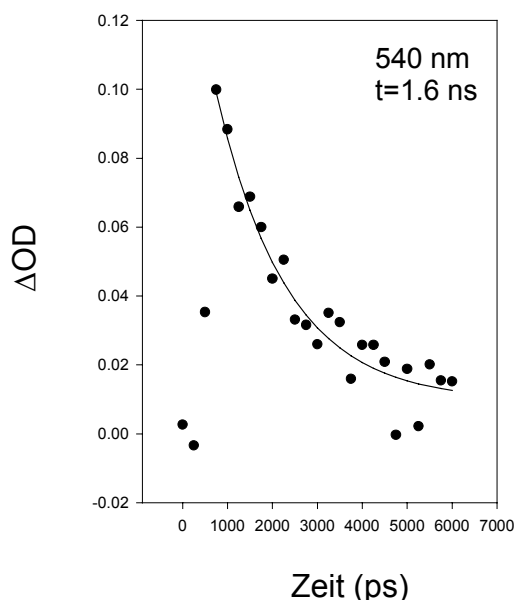


Abb. 4.50 Zeitaufgelöstes Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (3/2), Ar, RT

Die Verbindungen $[(\mathbf{3a})_2\text{Ru}]^{2+}$ und $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ weisen wie erwartet ähnliche photophysikalische Eigenschaften auf. Ihre Eigenschaften unterscheiden sich allerdings sehr stark (z. B. vollständiges Fehlen langlebiger Zustände) von $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$ und $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$. Dieser Unterschied muss in der Spacereinheit begründet sein. Durch die Phenylengruppe, die bei $[(\mathbf{3a})_2\text{Ru}]^{2+}$ und $[(\mathbf{3a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ direkt an das Terpyridingerüst gebunden ist, ist die Elektronendelokalisierung im System eingeschränkt. Der Lebenszeitverlängernde Effekt, den die Ethinylgruppe, die in $[(\mathbf{8a})_2\text{Ru}]^{2+}$ und $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ direkt an das Sensibilisatorsystem gebunden ist, bewirkt hat, tritt hier nicht mehr auf.²²

Ru(II)-Komplexe mit Fc[#]-funktionalisierten Terpyridinen als Liganden

Ein ganz anderes Absorptionsverhalten nach Photoanregung zeigen die Verbindungen, die eine Fc[#]-Einheit als Donorkomponente besitzen ($[(\mathbf{3b})_2\text{Ru}]^{2+}$, $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$). Sie weisen keine Lebenszeiten im ns-Bereich auf. Für $[(\mathbf{3b})_2\text{Ru}]^{2+}$ lässt sich bei 630 nm (Maximum der Absorptionsänderung) eine Lebenszeit von 90 ps bestimmen (ohne Abb.).

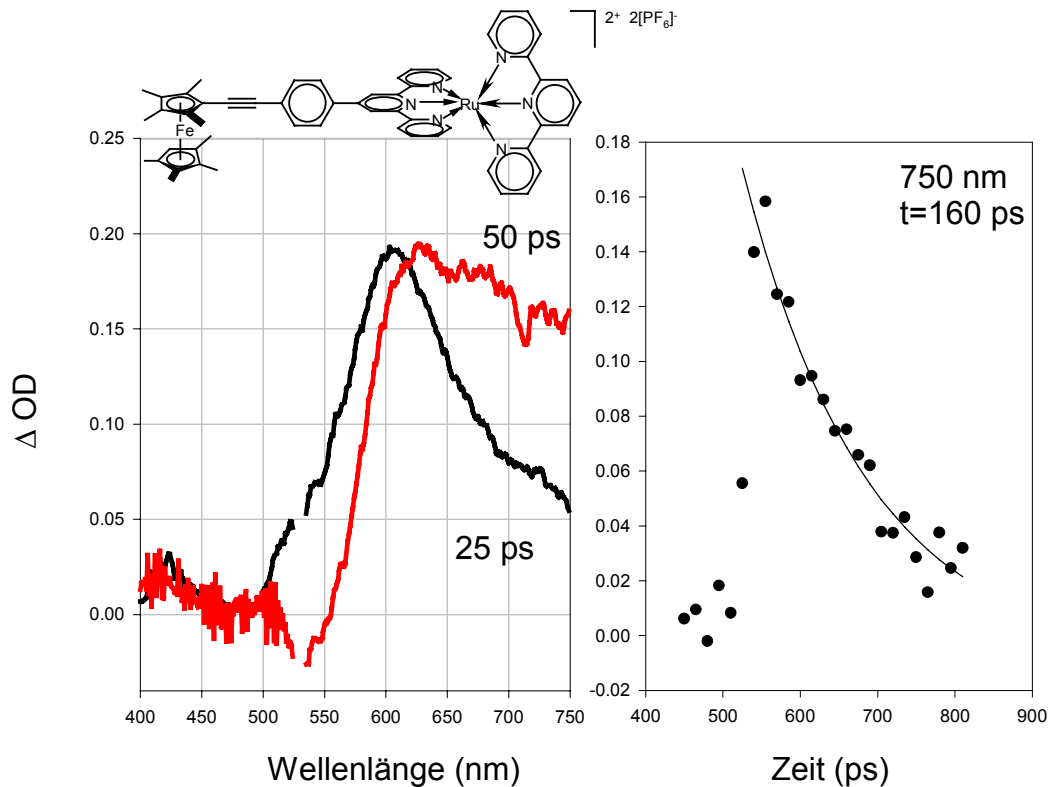


Abb. 4.51 linke Seite: Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (3/2), Ar, RT; 25 ps und 50 ps nach dem Laserpuls
Rechte Seite: Zeitaufgelöstes Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (3/2), Ar, RT

Für $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ beträgt die mittlere Lebenszeit der photoangeregten Spezies, die durch zeitabhängige Transientenabsorptionsspektroskopie bei 750 nm detektiert wird, 160 ps (Abb. 4.51; rechts). Bei 620 nm hingegen ist die mittlere Lebenszeit 180 ps. Dieses Verhalten deutet auf eine Überlagerung von zwei oder mehreren Prozessen hin. Für die Verbindung $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ lässt sich noch eine kurzlebige Spezies mit einer geschätzten Lebenszeit von ca. 10 ps mit einem Maximum der ΔOD -Werte bei 540 nm beobachten (Abb. 4.52, links).

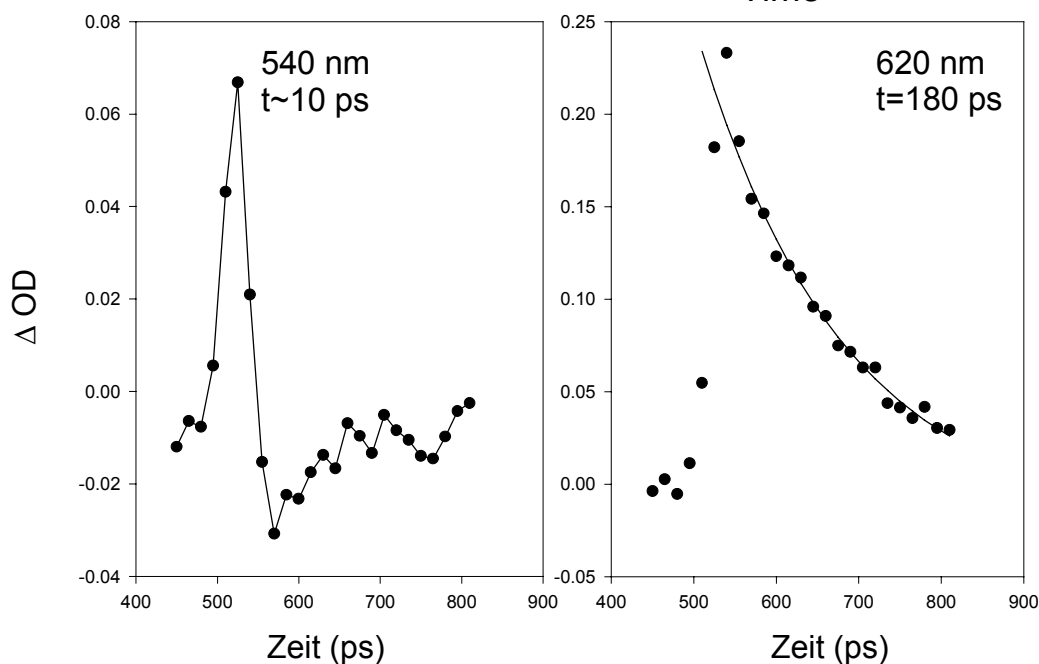


Abb. 4.52 Zeitaufgelöste Transientenabsorptionsspektren von $[(\mathbf{3b})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$; $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (3/2), Ar, RT

Diese Absorptionsänderung könnte durch Vergleich mit den Transientenabsorptionsspektren, die für die Verbindungen mit unmethylierten Fc-Einheiten aufgenommen worden sind, dem ferrocenylzentrierten MLCT-Übergang zugordnet werden. Die sehr kurzen Lebenszeiten können in diesem Fall darauf zurückzuführen sein, dass durch die Verwendung der Octamethylferrocenyleinheit als Donorfunktionalität (besserer Donor) die Triebkraft und damit auch die Geschwindigkeit für den Elektronentransfer stark erhöht wird. Der Elektronentransfer wäre im vorliegenden Beispiel so schnell, dass selbst der Rückelektronentransfer innerhalb von ca. 10 ps abgeschlossen ist.

Die Zusammenfassung der transientenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen wird im Folgenden beschrieben. Dabei wird zuvor noch ein Überblick über die Ergebnisse der Elektrochemie, der UV-Vis-Spektroskopie und der Emissionsspektroskopie gegeben.

Resümee

In diesem Kapitel sind elektrochemische und photophysikalische Messungen an Ru(II)-bisterpyridin-Komplexen mit Fc- und Fc[#]-funktionalisierten Terpyridinen beschrieben worden. Elektrochemische Untersuchungen zeigen, dass die elektronische Kommunikation zwischen den Redoxzentren im Grundzustand nur sehr schwach ist. Dies ist eine

essentielle Voraussetzung, um Prozesse nach Photoanregung, wie z. B. Elektronentransfer, in kovalent verknüpften Donor/Sensibilisator-Diaden beobachten zu können. Die photophysikalischen Eigenschaften von Ru(II)-bisterpyridin-Komplexen mit ferrocenylfunktionalisierten Terpyridinen als Liganden sollen am Beispiel der Verbindung $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$, für die Schritt für Schritt ein Energieniveauschema anhand der in diesem Kapitel beschriebenen Daten entwickelt werden soll, beschrieben werden.

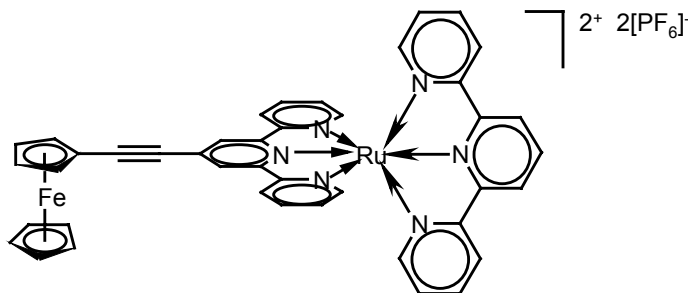


Abb. 4.53 $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$, die einfachste ferrocenylfunktionalisierte Donor/Sensibilisator-Diade mit Acetyleneinheit als Spacer

Daran anschließend werden die Eigenschaften der anderen untersuchten Verbindungen vergleichend zusammengefasst.

Durch UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen kann gezeigt werden, dass die Verbindung $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ in zwei Zustände, die in Konkurrenz zueinander stehen, angeregt werden. Es handelt sich dabei um den rutheniumzentrierten MLCT-Zustand ($\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{tpy}$) und den ferrocenylzentrierten MLCT-Zustand ($\text{Fc}^{\text{II}} \rightarrow \text{tpy}$) (Abb. 4.54). Die Zuordnung des ferrocenylbasierten Überganges kann durch UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen mit oxidiertem Fc-Einheit sowie Vergleich der UV-Vis-Daten mit denen des entsprechenden Zn-Komplexes gestützt werden.

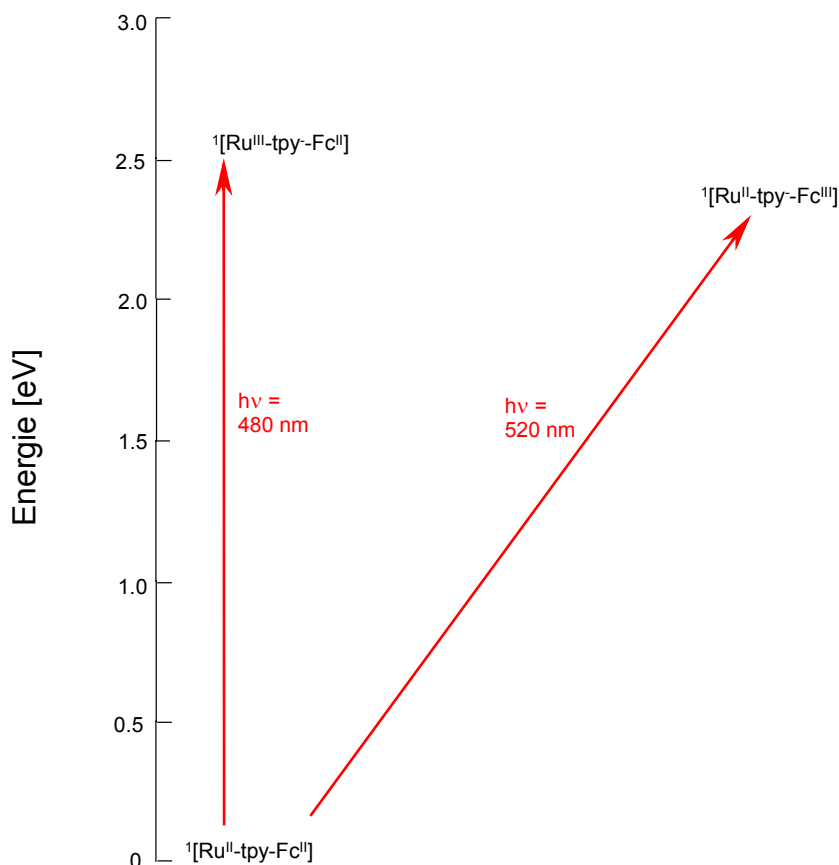


Abb. 4.54 Energieniveau-Diagramm für $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ (I)

Dabei ist der ferrocenylzentrierte-MLCT-Zustand der energetisch niedrigere Zustand. Es gelang, von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ ein Emissionsspektrum bei RT aufzunehmen. Aus dem Emissionsmaximum kann die Energie des rutheniumzentrierten Triplett-MLCT-Zustandes $^3[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-tpy}^-\text{Fc}^{\text{II}}]$, der durch ISC aus $^1[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-tpy}^-\text{Fc}^{\text{II}}]$ entstanden ist, bestimmt werden. Sie hat bei RT einen Wert von 1.8 eV. Die bislang literaturbekannten ferrocenylfunktionalisierten Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe zeigen keine Emission bei RT (Abb. 4.55).^{13, 14}

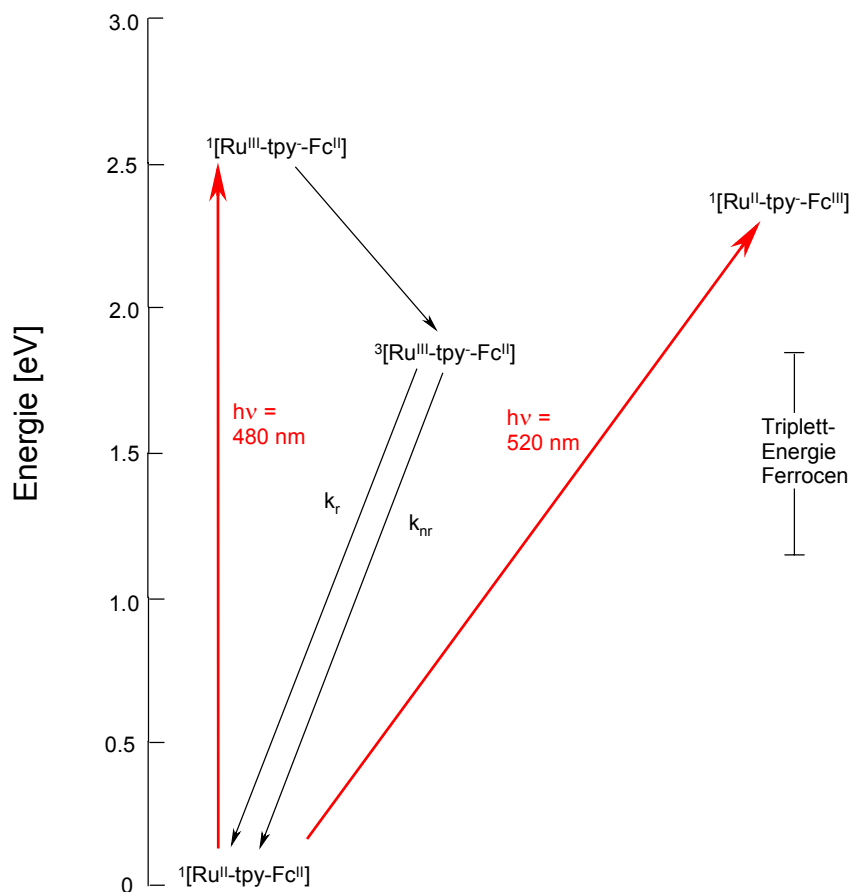


Abb. 4.55 Energieniveau-Diagramm für $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ (II)

Für die geringe Intensität der Lumineszenz gibt es verschiedene Möglichkeiten der Interpretation. Zum einen kann bei RT die Lumineszenz durch niedrigliegende ^3MC -Zustände gelöscht werden,²² zum anderen bietet die Ferrocenyleinheit gleich zwei Möglichkeiten, den photoangeregten Zustand zu quenchen. Die eine besteht in der Löschung durch Triplettenergietransfer (die Triplettenergie von Ferrocen wird auf Werte zwischen 1.0 und 1.8 eV geschätzt), die andere im Quenching durch Elektronentransfer. Photoinduzierter Elektronentransfer sollte zum ladungsseparierten Zustand $^3[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-tpy}^-\text{Fc}^{\text{III}}]$ führen, der ebenfalls durch ISC aus dem ferrocenylzentrierten MLCT-Zustand $^1[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-tpy}^-\text{Fc}^{\text{III}}]$ gebildet werden könnte (Ab. 4.56).

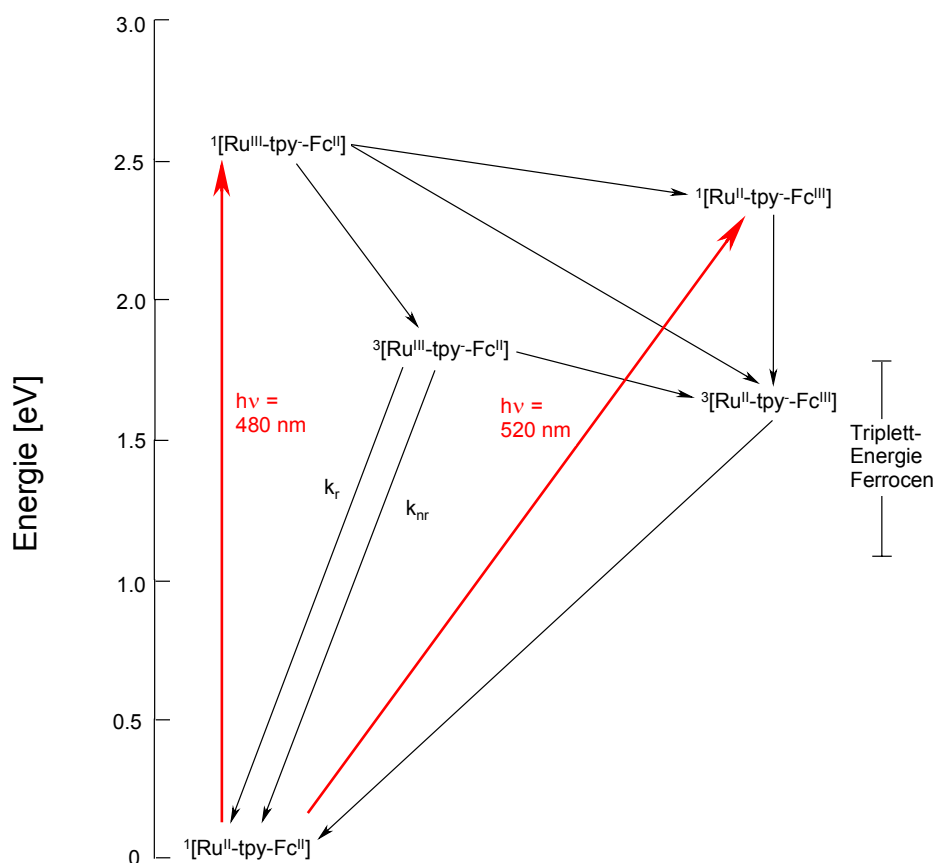


Abb. 4.56 Energieniveauschema für $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ (III)

Wegen der Vielzahl an Desaktivierungsmöglichkeiten ist es erstaunlich, dass es gerade für diese Verbindungsklasse durch das Einführen von Acetylengruppen als Spacereinheit erstmals gelungen ist, Triplett-Lebensdauern für ferrocenylfunktionalisierte Ru(II)-bisterpyridin-Komplexen durch Laserblitzlichtphotolyse zu bestimmen. Die längste Triplettlebensdauer erhält man für $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ nach Photoanregung bei 480 nm ($\tau = 263$ ns). Diese für Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe extrem lange Lebensdauer ist auf die starke elektronische Kopplung zwischen Terpyridineinheit und der Acetylengruppe zurückzuführen.²² Das Einführen eines Phenylringes in das konjugierte System führt zu einer deutlichen Abnahme dieser elektronischen Kopplung. Für die Verbindung $[(\mathbf{14a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$, die eine $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheit als Spacer aufweist, beträgt die mittlere Lebenszeit nämlich nur 120 ns. Komplexe, bei denen die Phenylengruppe als Spacereinheit direkt an das Terpyridylgerüst gebunden ist, weisen nach Photoanregung keine langlebigen Spezies auf. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den von Sauvage *et al.*¹⁴ beschriebenen Untersuchungen für $[(\text{Fc}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-tpy}')_2\text{Ru}]^{2+}$ und $[(\text{Fc}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-tpy}')\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$, für die ebenfalls keine Lebenszeiten > 25 ns beobachtet werden können.

Die Lebenszeiten photoangeregter Spezies nach Anregung bei 532 nm (Pikosekunden-Laser) liegen für alle untersuchten ferrocenylfunktionalisierten Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe zwischen 1.4 und 4 Nanosekunden und sind nahezu unabhängig von der Länge der Spacereinheit. Quenchexperimente und das Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$ unterstützen die Zuordnung dieser Absorptionsänderungen zu dem ferrocenylbasierten MLCT-Zustand. Durch Einführung der elektronenreicheren Octamethylferrocenyleinheit ($\text{Fc}^\#$) können Donor-Sensibilisator-Ensembles mit sehr kurzen Lebenszeiten (90-180 ps) erhalten werden. Eine mögliche Erklärung für die kurzen Lebenszeiten ist die bessere Elektronendonorfähigkeit der methylierten Ferroceneinheit (jede Methylgruppe verursacht eine kathodische Verschiebung des Potentials von 54 mV). Diese sollte die Triebkraft und somit auch die Geschwindigkeitskonstante für Elektronentransferreaktionen erhöhen.

Methodenteil

Elektrochemie

Die elektrochemischen Untersuchungen sind im Arbeitskreis von Prof. P. Zanello (Universität Siena) durchgeführt worden. In dieser Arbeit sind ausschließlich Ergebnisse aus cyclovoltammetrischen Messungen beschrieben. Der Versuchsaufbau, die verwendeten Chemikalien sowie Materialien und die Probenvorbereitung sind an anderer Stelle beschrieben.³⁰ Die Darstellung der CV-Daten entspricht gerätebedingt nicht der Konvention.

UV-Vis-Spektroskopische Untersuchungen

Die UV-Vis-Spektren sind im Arbeitskreis von Prof. J. Salbeck (Universität Kassel) mit einem Perkin Elmer UV/Vis/NIR-Spektrometer Lambda 9 aufgezeichnet.

Spektroelektrochemie

Die UV-Vis-spektroelektrochemischen Untersuchungen wurden im Arbeitskreis von Prof. J. Salbeck (Universität Kassel) durchgeführt. Der genaue Aufbau des Experimentes und Probenvorbereitung sind an anderer Stelle beschrieben.^{9b}

Emissionsspektren

Die Emissionsspektren bei RT sind in den Arbeitskreisen von Prof. F. Scandola (Universität Ferrara) und Prof. J. Salbeck (Universität Kassel) aufgenommen worden. Die Messungen bei 77 K wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. P Farmer (University of California, Irvine) durchgeführt.

Transientenabsorptionsspektren

Die transientenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen sind im Arbeitskreis Prof. S. Steenken (MPI für Strahlenchemie, Mülheim) an zwei unterschiedlichen Apparaturen durchgeführt worden. Der Aufbau und Angaben zu den Messungen sollen im Folgenden beschrieben werden. In Abb. 4.57 ist der schematische Aufbau eines Suprananosekunden-Kinetik-Spektrometers dargestellt.

Als Anregungslichtquelle dient ein Laser. Der Laserstrahl wird mit Hilfe eines Linsensystems auf die Probe fokussiert. Senkrecht dazu ist die Analysenlichtquelle (Xenon-Dampflampe) angebracht, die ebenfalls auf die Probe fokussiert wird. Nachdem das Analysenlicht die Probe verlassen hat, wird es durch einen Monochromator und anschliessend auf einen Detektor (Photomultiplier) geleitet. Die Datenauswertung erfolgt computergesteuert.

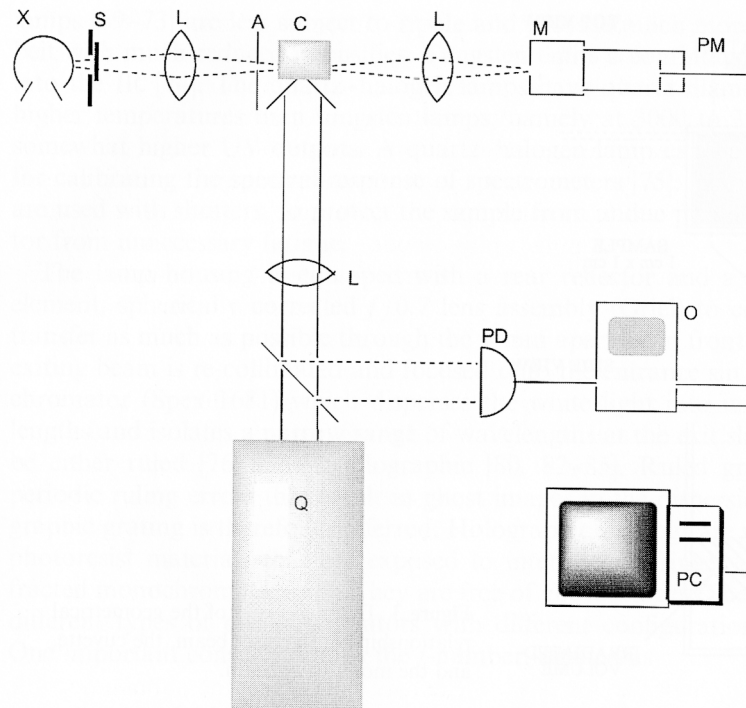


Abb. 4.57 Schematische Darstellung eines typischen Suprananosekunden-Kinetik-Spektrometers. Q: Q-switched-Laser; L: Linse; X: Analysenlampe ("continuous wave"); S: Shutter; A: Schlitz; C: Probenküvette; M: Monochromator; PM, PD: Photodetektoren; O: Oszilloskop; PC: Personal Computer

Für Messungen im Subnanosekundenbereich ist die sogenannte „pump-probe“-Technik erforderlich, auf die an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden soll.

Nanosekundenapparatur

Mit dieser Apparatur lassen sich Zustände vom Nano- bis in den Millisekundenbereich detektieren. Der apparative Aufbau beruht im wesentlichen auf einem 308-nm-Laser mit einer Pulsbreite von 20 ns der Firma Lambda Physik (Modell: FL105M). Dieser Laser kann dazu benutzt werden, einen Farbstofflaser zu „pumpen“, der Laserlicht mit 480 nm generieren kann. Beide Anregungswellenlängen (308 und 480 nm) sind im Rahmen dieser Arbeit verwendet worden. Eine genaue Beschreibung des experimentellen Aufbaus findet sich an anderer Stelle.²⁴

Die Vermessung der Grundlinie zur Messung der optischen Dichte vor dem Laserpuls erfolgt in den ersten 20 % der Aufnahmezeit. Danach erfolgt ein Laserpuls mit einer Länge von 20 ns (Analysenlichtpuls ist viel länger als der Laserpuls), und in den restlichen

80 % der Aufnahmezeit wird die Änderung der optischen Dichte in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet.

Zur Aufnahme eines kompletten Transientenabsorptionsspektrums werden verschiedene Wellenlängen nacheinander angefahren. Zur Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses werden mehrere Bilder (ca. 5 – 10) pro Wellenlänge aufgenommen und gemittelt.

Das Zeitfenster, in dem gemessen werden kann, beginnt bei 100 ns und wird begrenzt durch die Länge des Lampenpulses des Analysenlichtes (max. 10 ms).

Die Komplexe (Hexafluorophosphat-Salze) werden in einem Lösemittelgemisch aus Wasser und CH₃CN 4:1 (v/v) gelöst. Die Konzentration wird so gewählt, dass die Absorption in einer 1-cm-Küvette ungefähr 1 ist.

Pikosekundenapparatur

Das Transientenabsorptionspikosekundenspektrometer („pump-probe“-Technik) beruht auf einem „mode-locked“ Nd:YAG-Laser (PY61C-10, Kontinuum): $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$, Pulsweite von 30 ps, Pulswiederholungsrate von 10 Hz, Einzelpulsenergie $E = 40 \text{ mJ}$. Die Anregungswellenlänge ist 532 nm und wird durch Frequenzverdopplung des Primärstrahles erhalten. Eine detaillierte Beschreibung des apparativen Aufbaus und der Probenvorbereitung ist an anderer Stelle beschrieben.²⁵

Das Transientenabsorptionsspektrum, z.B. die laserinduzierte Änderung in der Absorption ΔOD , kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$\Delta\text{OD} = -\log [(E_1/E_2) \times (E_2^0/E_1^0)]$$

Hierbei sind E_1 (E_2) und E_1^0 (E_2^0) die Energien des ersten (zweiten) Probenstrahls, einmal mit und einmal ohne den „pump“-Puls. Die gesamte Datenauswertung wird mittels PC unter Verwendung des LabVIEW-Programms (National Instruments) durchgeführt. Für alle gemessenen Transientenkinetiken werden mit Hilfe von Fittingprogrammen die Lebenszeiten der photoangeregten Zustände bestimmt. Mit Hilfe dieses apparativen Aufbaus lassen sich Prozesse nach Photoanregung im Zeitfenster zwischen 50 ps und ca. 5 ns bestimmen. Dabei wird das untere Limit durch die Laserpulsbreite bestimmt, das obere Limit durch den Aufbau der „delay-line“.

Die Komplexe (Hexafluorophosphat-Salze) werden in einem Lösemittelgemisch aus CH₃CN/Wasser 3:2 (v/v) gelöst. Die Konzentration wird dabei so gewählt, dass die Absorption ungefähr 0.5 in einer 1-mm-Küvette beträgt.

Literatur

- ¹ a) D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie*, Wiley, VCH, Weinheim, **1998**.
b) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **1993**, S. 292 ff.
- ² V. Balzani, A. Juris, M. Ventura, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 759.
- ³ a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **1956**, *24*, 966.
b) R. A. Marcus, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 1161.
c) F. Scandola, V. Balzani, *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 814.
- ⁴ N. Sutin, C. Creutz, *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 809.
- ⁵ V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Wiley, Chichester, U. K., 1991.
- ⁶ D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 836.
- ⁷ T. H. Förster, *Discussion Faraday Soc.*, **1959**, *27*, 7.
- ⁸ a) B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit*, **1981**, *15*, 21.
b) C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
c) J. Heinze, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 823.
d) C. M. A. Brett, M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford, University Press, **1993**.
e) J. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Techniques*, Wiley, New York, **1982**.
- ⁹ a) B. Speiser, *Curr. Org. Chem.*, **1999**, *3*, 171.
b) J. Salbeck, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2169.
- ¹⁰ H. Henbest, M. A. J. Rodgers in *Electron Transfer in Chemistry Vol. 1* (Hrsg. V. Balzani), Wiley, New York, **2001**.
- ¹¹ P. Zanello in *Ferrocenes* (Hrsg. A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, S. 317 ff.

- 12 M. Fontani, P. Zanello, persönliche Mitteilungen.
- 13 K. Hutchison, J. C. Morris, T. A. Nile, J. L. Walsh, D. W. T. Thompson,
J. D. Petersen, J. R. Schoonover, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2516.
- 14 J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani,
F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 993 und darin
zitierte Literatur.
- 15 F. Kröhnke, *Synthesis*, **1976**, 1 und dort zitierte Literatur.
- 16 a) A. E. Curtright, J. K. McCusker, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 7032.
b) N. H. Damrauer, J. K. McCusker, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 8440.
- 17 S. Fery-Forgues, B. Delavaux-Nicot, *J. Photochem. and Photobiol. A*, **2000**, *132*,
137.
- 18 J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 2841.
- 19 M. L. Stone, G. A. Crosby, *Chem. Phys. Letts.* **1981**, *79*, 5479.
- 20 D. W. Fink, W. E. Ansorge, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 4995.
- 21 E. J. Lee, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8562.
- 22 a) A. C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.*, **1994**,
106, 1956.
b) M. Hissler, A. El-ghayoury, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*,
1804.
- 23 J. R. Winkler, T. L. Netzel, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*,
2381.
- 24 a) J. Hockhertz, S. Steenken, K. Wieghardt, P. Hildebrandt, *J. Am. Chem. Soc.*,
1993, *115*, 11222.
b) S. Steenken, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 9648.
- 25 G. Gurzadyan, H. Görner, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *319*, 164.
- 26 J.-P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, F. Barigelletti, L. de Cola, L. Flamigni,
V. Balzani, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 4230.
- 27 M. Indelli, C. A. Bignozzi, F. Scandola, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 6084.
- 28 K. S. Schanze, K. A. Walters, *Organic and Inorganic Photochemistry (Hrsg.*
V. Ramamurthy, K. S. Schanze), Marcel Dekker, **1998**, S. 75 ff.
- 29 B. Röder, *Einführung in die molekulare Photophysik*, Teubner-Verlag,
Stuttgart, **1999**.
- 30 A. Togni, M. Hobi, G. Rihs, G. Rist, A. Albinati, P. Zanello, D. Zech, H. Keller,
Organometallics, **1994**, *13*, 1224.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, einfache Donor/Sensibilisator-Systeme zu entwickeln, in denen man die Konkurrenz von Prozessen nach Photoanregung, wie z. B. Elektronentransfer und Energietransfer, durch Variation einzelner molekularer Parameter möglichst gezielt beeinflussen kann. Systematische Untersuchungen der elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften an solchen Modellsystemen könnten es z. B. ermöglichen Primärprozesse bei der Photosynthese besser zu verstehen.

Der Weg zu solchen Donor/Sensibilisator-Systemen sieht wie folgt aus:

- ◆ Wahl des Sensibilisators: Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe
Grund: gute Sensibilisatoreigenschaften; Möglichkeit zum Aufbau geometrisch wohldefinierter Ensembles
- ◆ Wahl der Donors: Ferrocenyl- und Octamethylferrocenylgruppe
Grund: Gutmütiges Redoxverhalten
- ◆ Wahl der Verbindungseinheit: $C\equiv C$ und $p-C_6H_4$
Grund: Starre Verbindungseinheit, Möglichkeit zur π -Delokalisation

In Abb. 5.1 ist der schematische Bau der im Rahmen dieser Arbeit interessierenden Spezies gezeigt.

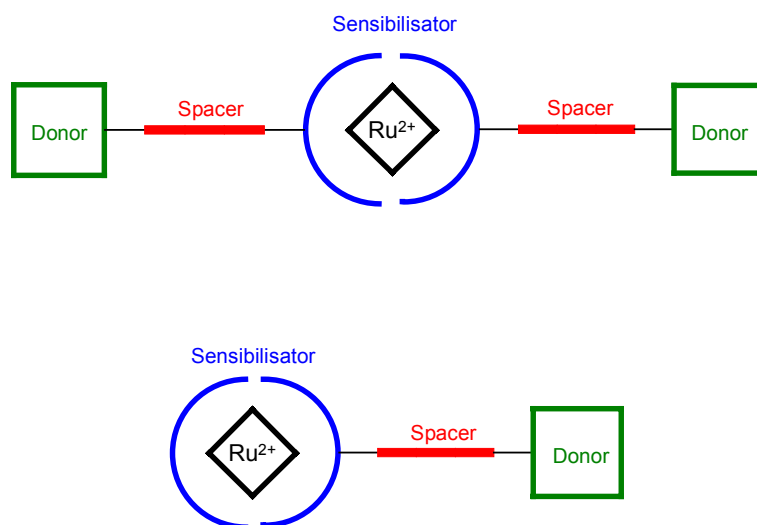


Abb. 5.1 Schematischer Aufbau der synthetisierten Donor/Sensibilisator-Ensembles

Grundlegender Schritt ist die Synthese ferrocenylfunktionalisierter Terpyridinliganden. Diese bilden die Ausgangsverbindungen für die angestrebten Komplexe. Durch das Ligandendesign werden schon alle wichtigen molekularen Parameter der späteren Donor/Sensibilisator-Diaden oder Donor/Sensibilisator/Donor-Triaden bestimmt. Die Parameter, die verändert werden, sind im Folgenden aufgelistet:

- ◆ Art und Länge der Spacereinheit
- ◆ Redoxpotential des Donors

In Abb. 5.2 sind die Bausteine für die Synthese von ferrocenylfunktionalisierten Terpyridinen gezeigt. Als Spacereinheiten werden die Acetylen- und die Phenyleneinheit, die eine lineare Geometrie induzieren, verwendet. Zur Beeinflussung des Redoxpotentials des Donors werden Methylgruppen am Ferrocenylgrundgerüst angebracht.

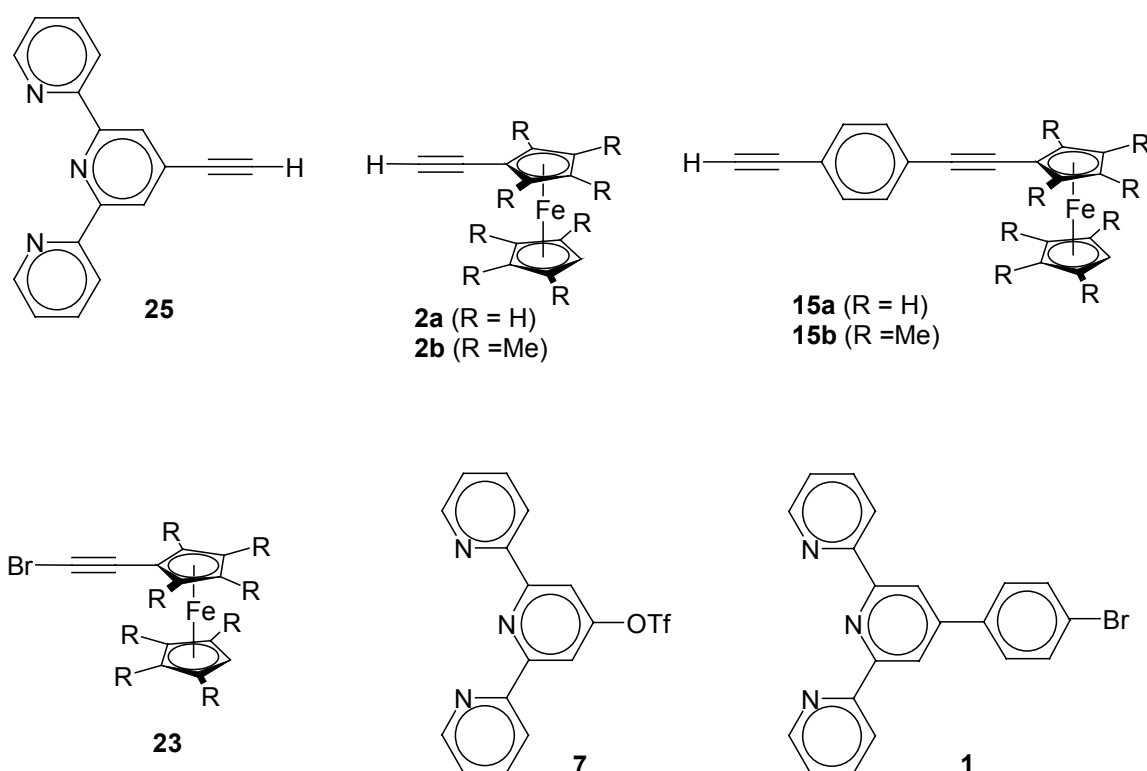


Abb. 5.2 Synthesebausteine für die Synthese von in 4'-Position Fc- und Fc[#]-funktionalisierten 2,2':6'',2''-Terpyridinen

Ausgehend von diesen Bausteinen können sechs Liganden über Sonogashira-artige Kreuzkupplungen in guten Ausbeuten (60 – 80 %) dargestellt werden (Abb. 5.3).

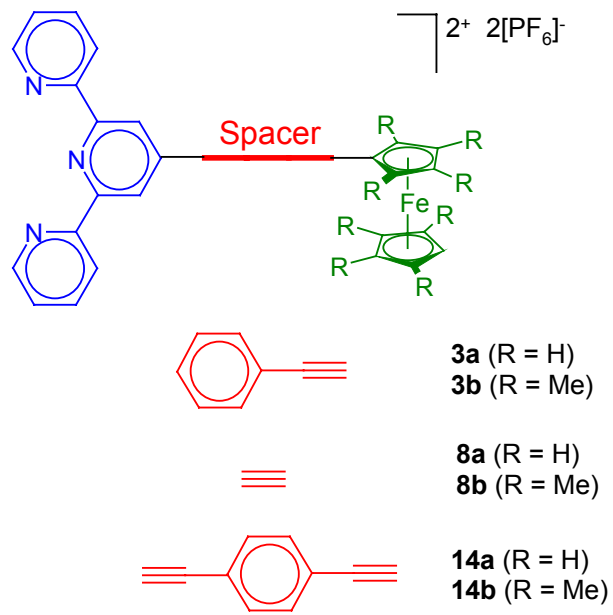


Abb. 5.3 Überblick über die durch Sonogashira-artige-Kreuzkupplung dargestellten Liganden

Beispielhaft soll diese Reaktion hier anhand der Synthese von **8a** und **8b**, ausgehend von den Synthesebausteinen **2a** bzw. **2b** und **7**, vorgestellt werden.

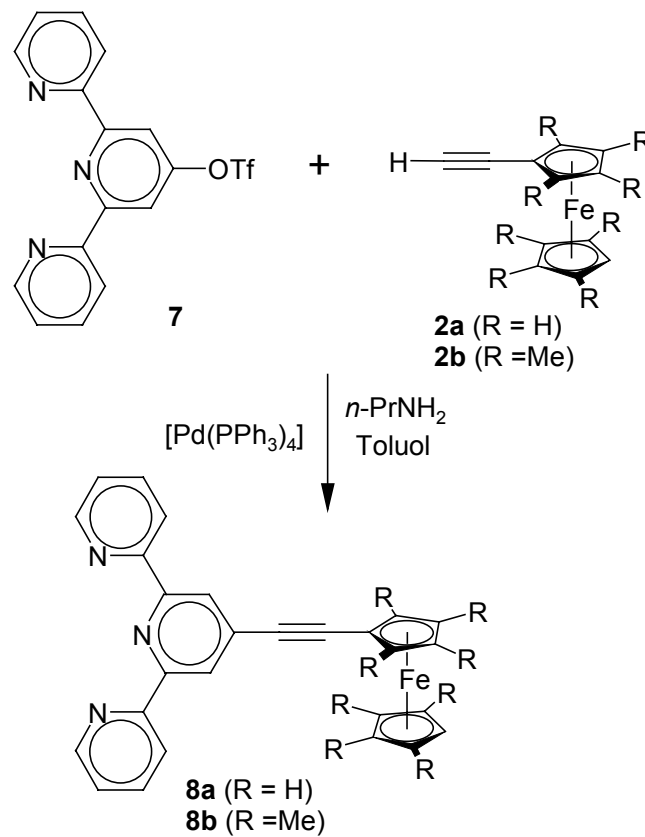


Abb. 5.4 Darstellung von **8a** und **8b**

In Abb. 5.5 ist die Struktur von **8a** gezeigt, das eine Acetyleneinheit als Spacer und als Donor die unsubstituierte Ferrocenyleinheit aufweist.

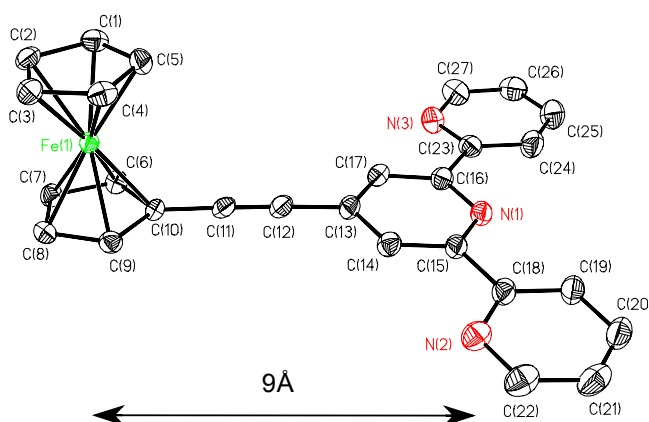


Abb. 5.5 Struktur von **8a** im Kristall

In Abb. 5.6 ist die Struktur von **3b** dargestellt, das eine längere Spacereinheit und die Octamethylferrocenyleinheit als Donor besitzt.

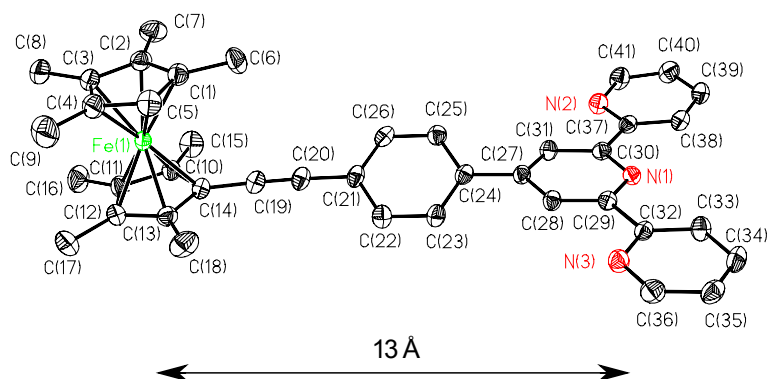


Abb. 5.6 Struktur von **3b** im Kristall

Der Vergleich der beiden Strukturen verdeutlicht, dass sich bereits durch das Ligandendesign molekulare Parameter, nämlich die Art und Länge der Spacereinheit, gezielt einstellen lassen.

Als zusätzliches Ergebnis der präparativen Arbeiten konnte bei der Synthese von 4'-(4-Bromphenyl)-2,2':6,2''-terpyridin **1**, das eine Ausgangsverbindung für die Synthese des Liganden **3b** darstellt, als Nebenprodukt das Indolizinderivat **6aI** identifiziert werden. Für die verwandte Verbindung **6bPF₆** konnte die Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abb. 5.5).

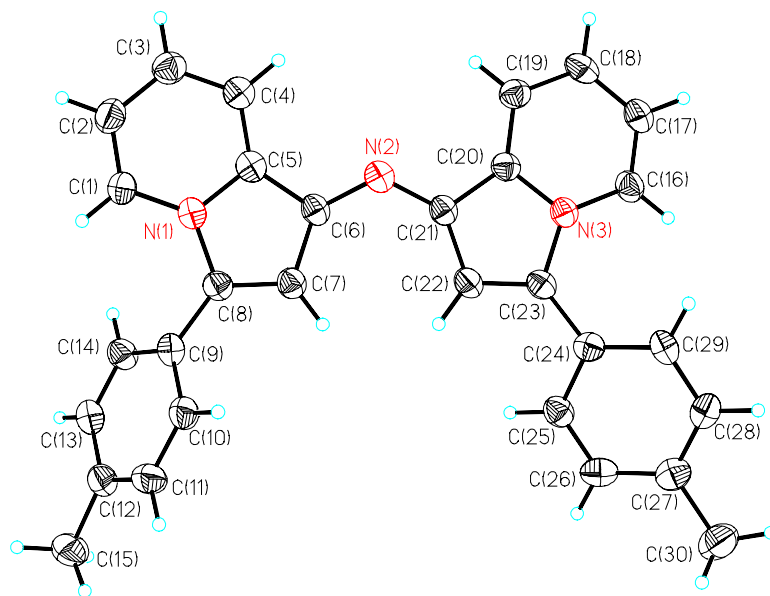


Abb. 5.7 Struktur von **6b⁺** im Kristall

Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass bei der Synthese des Pyridons **9**, aus dem der Synthesebaustein **7** dargestellt wird, nicht, wie in der Literatur beschrieben, das freie Pyridon **9**, sondern das Essigsäureaddukt **9**•HOAc entsteht. Die Struktur von **9**•HOAc ist in Abb. 5.8 zu sehen.

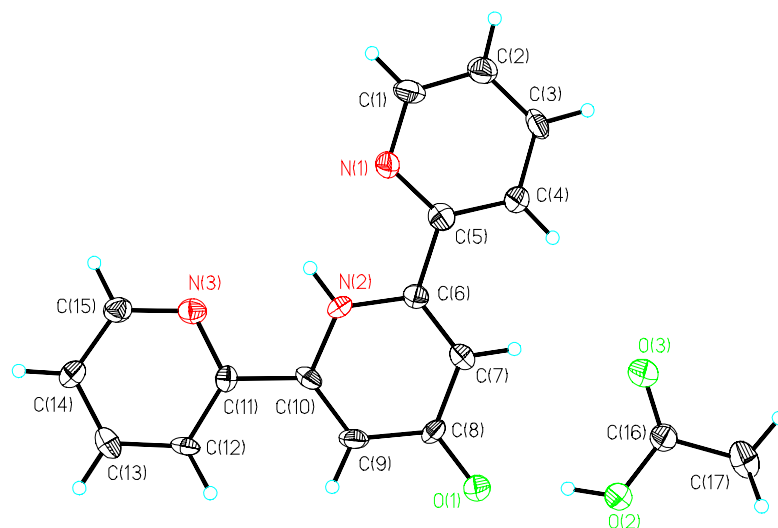


Abb. 5.8 Festkörperstruktur von **9**•HOAc

9•HOAc kann, ebenso wie das freie Pyridon **9**, für die Darstellung von **7** eingesetzt werden.

Im zweiten Kapitel wird die Komplexchemie dieser ferrocenylfunktionalisierter Liganden beschrieben. Die Komplexbildung stellt den letzten Schritt bei der Darstellung der Donor/Sensibilisator-Systeme dar. Die in Abb. 5.9 gezeigten homoleptischen Ruthenium(II)-bisterpyridin-Komplexe können ausgehend von $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ oder von $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ und zwei Äquivalenten des entsprechenden Liganden in Anlehnung an etablierte Synthesemethoden dargestellt werden.

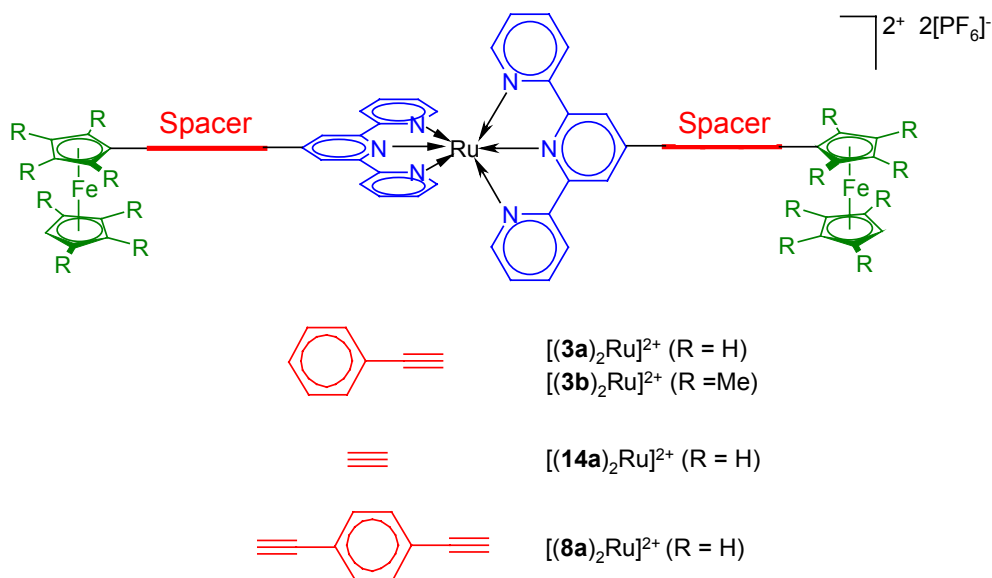


Abb. 5.9 Synthetisierte homoleptische Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe mit ferrocenylfunktionalisierten Terpyridinen als Liganden

Bei diesen Verbindungen handelt es sich um D/S/D-Triaden, die zwei gleiche Donoreinheiten besitzen.

Die entsprechenden heteroleptischen Komplexe, die nur eine Donoreinheit aufweisen und damit als Donor/Sensibilisator-Diaden angesehen werden können, werden ausgehend von $[(\text{tpy})\text{RuCl}_3]$ und einem Äquivalent des entsprechenden ferrocenyl- oder octamethylferrocenylfunktionalisierten Liganden dargestellt (Abb. 5.10).

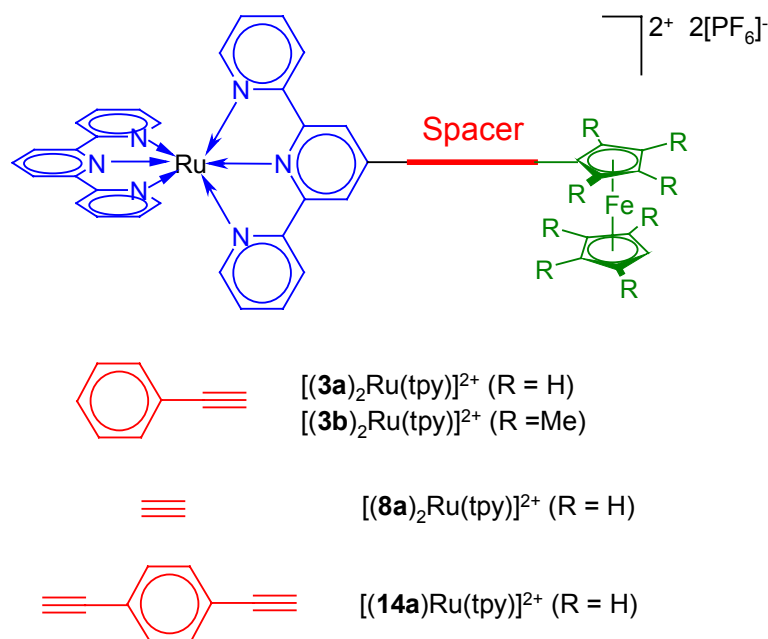


Abb. 5.10 Synthetisierte heteroleptische Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe mit ferrocenylfunktionalisierten Terpyridinen als Liganden

Im dritten Kapitel werden verschiedene elektrochemische und photophysikalische Untersuchungen beschrieben, um Prozesse nach Photoanregung in den in Abb. 5.9 und 5.10 gezeigten homoleptischen und heteroleptischen Ru(II)-bisterpyridinkomplexen zu untersuchen. Zum Vergleich werden auch Untersuchungen an den Liganden, die in Abb. 5.3 gezeigt sind, und an Modellverbindungen, wie z. B. $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, durchgeführt. Durch elektrochemische Untersuchungen kann gezeigt werden, dass zwischen den Redoxzentren der Donor/Sensibilisator-Systeme nur geringe Kommunikation besteht. Dies ist eine notwendige Bedingung, um z. B. photoinduzierten Elektronentransfer zu beobachten.

Für das einfachste System, das eine Acetyleneinheit als Spacereinheit aufweist, nämlich Verbindung $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$, kann aus den durchgeführten photophysikalischen Untersuchungen folgendes Energieniveau-Diagramm konstruiert werden (Abb. 5.11).

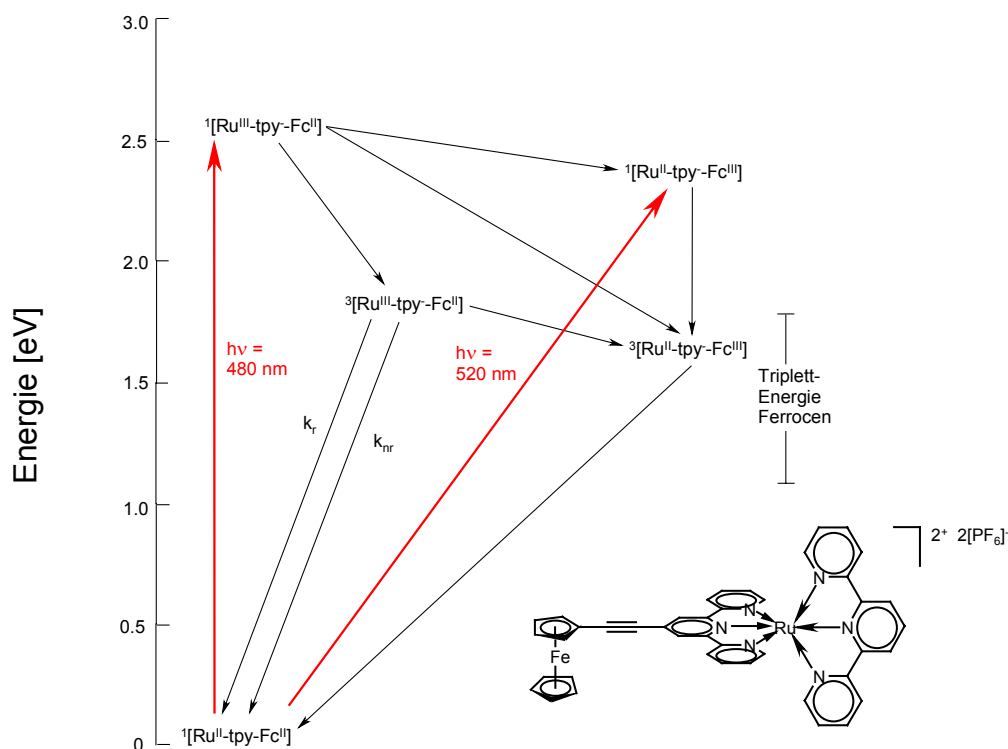


Abb. 5.11 Energieniveau-Diagramm für $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$

Es ist deutlich zu erkennen, dass neben der Photoanregung in den rutheniumzentrierten $^1\text{MLCT}$ -Zustand, die charakteristisch für $\text{Ru}(\text{II})$ -bisterpyridin-Komplexe ist, auch noch Photoanregung in einen weiteren Zustand, der energetisch niedriger liegt, erfolgt. Vergleich mit Literaturdaten und UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen an der oxidierten Verbindung $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$ bzw. an entsprechenden Zink(II)-Komplexen legt nahe, dass es sich hier um einen ferrocenylzentrierten MLCT-Zustand handelt.

Wegen der Vielzahl an Desaktivierungsmöglichkeiten ist es erstaunlich, dass es gerade für diese Verbindungsklasse durch das Einführen von Acetylengruppen als Spacereinheit erstmals gelungen ist, Triplett-Lebensdauern für ferrocenylfunktionalisierte Ru^{II} -bis(terpyridin)-Komplexe durch Laserblitzlichtphotolyse zu bestimmen. Die längste Triplettlebensdauer kann für $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ nach Photoanregung bei 480 nm bestimmt werden ($\tau = 260 \text{ ns}$). Diese für $\text{Ru}(\text{II})$ -bisterpyridin-Komplexe sehr lange Lebensdauer kann auf die starke elektronische Kopplung der Sensibilisatoreinheit mit der direkt an diese gebundenen Acetylengruppe zurückgeführt werden. Komplexe, bei denen eine Phenylengruppe als Spacereinheit direkt an das Terpyridylgerüst gebunden ist, weisen nach Photoanregung keine langlebigen Spezies auf. Die Lebenszeiten photoangeregter Zustände nach Anregung bei 532 nm (Pikosekunden-Laser) liegen für alle untersuchten ferrocenylfunktionalisierten $\text{Ru}(\text{II})$ -bisterpyridinkomplexe zwischen 1.4 und 4 Nanosekunden und sind nahezu unabhängig von der Länge der Spacereinheit.

Quenchexperimente und das Transientenabsorptionsspektrum von $[(\mathbf{8a})\text{Ru}(\text{tpy})]^{3+}$ unterstützen die Zuordnung dieser Absorptionsänderungen als ferrocenylzentrierten MLCT-Zustand. Durch Einführung der elektronenreicheren Octamethylferrocenyleinheit ($\text{Fc}^\#$) können Donor-Sensibilisator-Ensembles mit sehr kurzen Lebenszeiten (90-180 ps) erhalten werden. Eine mögliche Erklärung für die kurzen Lebenszeiten ist die bessere Elektronendonorfähigkeit der methylierten Ferroceneinheit (jede Methylgruppe verursacht eine kathodische Verschiebung des Potentials von 54 mV). Diese sollte die Triebkraft und somit auch die Geschwindigkeitskonstante für den Elektronentransfer erhöhen.

Abschliessend lässt sich sagen, dass es im Rahmen dieser Arbeit gelungen ist, an einem einfachen System konkurrierende Prozesse nach Photoanregung aufzuklären. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich durch Variation einzelner molekularer Parameter die photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Ru(II)-bisterpyridin-Komplexe teilweise gezielt beeinflussen lassen. Besonders hervorzuheben ist der positive Einfluss der Acetylen-Einheit auf die Lebenszeiten des photoangeregten $^3\text{MLCT}$ -Zustandes. Diese Arbeiten stellen die Grundlage für weitere Untersuchungen im fs/ps-Bereich dar, durch die nähere Informationen über Prozesse in octamethylferrocenylsubstituierten Ensembles erhalten werden können.

Um das Ziel einer möglichst effizienten Ladungstrennung zu erreichen, sollte ein Anliegen darin bestehen, diese Systeme weiter auszubauen, um die photophysikalischen Eigenschaften in größeren Ensembles systematisch untersuchen zu können. Ein erster Schritt dorthin ist die Konstruktion von Donor/Sensibilisator/Akzeptor-Triaden.

Anhang

A. Kristallstrukturdaten

Die kristallographischen Daten und Atomkoordinaten aller Strukturen können unter Angabe der Verbindungsnamen, der Summenformel und der Zellparameter bei Dr. H.-G. Stammler angefordert werden.

Dr. H.-G. Stammler
Universität Bielefeld
Fakultät für Chemie
Universitätsstr. 25
33615 Bielefeld

Tel.: 0521/106-6165
Fax.: 0521/106-6026

AI. Kristallstrukturdaten von 6bPF₆

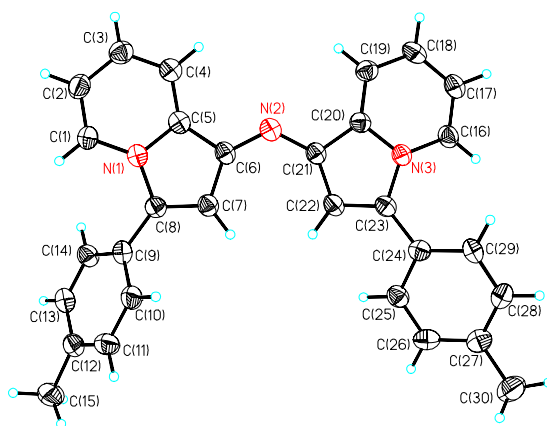


Table 1. Crystal data and structure refinement for 6bPF₆.

Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₃₁ H ₂₆ Cl ₂ F ₆ N ₃ P
Formula weight	656.42
Temperature	173(2) K

Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 8.365(2) Å alpha = 90 deg. b = 19.955(4) Å beta = 97.31(2) deg. c = 17.520(5) Å gamma = 90 deg.
Volume	2900.7(12) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.503 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.346 mm ⁻¹
F(000)	1344
Crystal size, colour and habit	0.7 x 0.2 x 0.2 mm ³ , metallic-green needles
Theta range for data collection	2.04 to 25.00 deg.
Index ranges	0 <= h <= 9, 0 <= k <= 23, -20 <= l <= 20
Reflections collected / unique	5463 / 5090 [R(int) = 0.0423]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5090 / 0 / 389
Goodness-of-fit on F ²	1.008
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0622, wR2 = 0.1278 [2956]
R indices (all data)	R1 = 0.1231, wR2 = 0.1560
Extinction coefficient	0.0077(7)
Largest diff. peak and hole	0.287 and -0.376 e.Å ⁻³
remarks	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $6b\text{PF}_6$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U (eq)
P (1)	908 (2)	8309 (1)	7600 (1)	41 (1)
F (1)	-287 (3)	8781 (1)	7991 (2)	54 (1)
F (2)	2352 (3)	8819 (2)	7870 (2)	62 (1)
F (3)	538 (4)	8713 (1)	6813 (1)	56 (1)
F (4)	2114 (4)	7840 (1)	7199 (2)	60 (1)
F (5)	-534 (4)	7808 (2)	7325 (2)	72 (1)
F (6)	1300 (4)	7903 (2)	8382 (2)	71 (1)
N (1)	4974 (4)	6322 (2)	6356 (2)	30 (1)
N (2)	3106 (4)	5269 (2)	4893 (2)	32 (1)
N (3)	539 (4)	4008 (2)	4036 (2)	29 (1)
C (1)	5945 (5)	6858 (2)	6567 (3)	34 (1)
C (2)	6540 (6)	7223 (2)	6014 (3)	40 (1)
C (3)	6176 (5)	7048 (2)	5238 (3)	39 (1)
C (4)	5227 (5)	6505 (2)	5026 (3)	34 (1)
C (5)	4618 (5)	6130 (2)	5591 (2)	31 (1)
C (6)	3664 (5)	5532 (2)	5576 (2)	31 (1)
C (7)	3501 (5)	5377 (2)	6361 (2)	32 (1)
C (8)	4254 (5)	5856 (2)	6826 (2)	31 (1)
C (9)	4265 (5)	5939 (2)	7657 (2)	33 (1)
C (10)	4387 (5)	5373 (2)	8127 (2)	37 (1)
C (11)	4108 (6)	5418 (2)	8890 (3)	44 (1)
C (12)	3725 (6)	6026 (2)	9209 (2)	39 (1)
C (13)	3660 (5)	6591 (2)	8747 (2)	38 (1)
C (14)	3927 (5)	6552 (2)	7985 (2)	36 (1)
C (15)	3339 (7)	6061 (3)	10029 (3)	53 (1)
C (16)	-239 (5)	3735 (2)	3371 (2)	34 (1)
C (17)	72 (5)	3971 (2)	2679 (2)	38 (1)
C (18)	1167 (6)	4497 (2)	2637 (2)	38 (1)
C (19)	1889 (5)	4794 (2)	3301 (2)	35 (1)
C (20)	1578 (5)	4546 (2)	4006 (2)	30 (1)
C (21)	2119 (5)	4741 (2)	4785 (2)	29 (1)
C (22)	1391 (5)	4287 (2)	5266 (2)	32 (1)
C (23)	432 (5)	3842 (2)	4821 (2)	29 (1)
C (24)	-517 (5)	3289 (2)	5070 (2)	32 (1)
C (25)	-1114 (5)	3352 (2)	5784 (2)	35 (1)
C (26)	-1981 (5)	2845 (2)	6067 (3)	40 (1)
C (27)	-2316 (5)	2252 (2)	5661 (3)	38 (1)
C (28)	-1727 (5)	2185 (2)	4962 (3)	39 (1)
C (29)	-830 (5)	2685 (2)	4669 (2)	36 (1)
C (30)	-3265 (6)	1695 (3)	5972 (3)	57 (1)
Cl (2)	-3691 (2)	8827 (1)	6973 (1)	79 (1)
Cl (1)	-5549 (2)	9563 (1)	5747 (1)	83 (1)
C (31)	-5601 (7)	9060 (4)	6547 (3)	82 (2)

A II. Kristallstrukturdaten von 8b

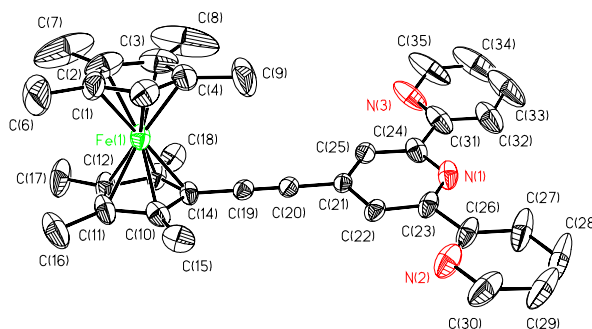


Table 3. Crystal data and structure refinement for 8b.

Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₃₅ H ₃₅ Fe N ₃
Formula weight	553.51
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 12.397(4) Å alpha = 90 deg. b = 12.718(4) Å beta = 92.59(3) deg. c = 18.708(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	2946.6(16) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.248 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.539 mm ⁻¹
F(000)	1168
Crystal size, colour and habit	0.9 x 0.7 x 0.15 mm ³ , red plates
Theta range for data collection	1.94 to 25.01 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected / unique	5436 / 5180 [R(int) = 0.0486]
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.491 and 0.382

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5180 / 0 / 360
Goodness-of-fit on F^2	1.027
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0610, wR2 = 0.1270 [3467]
R indices (all data)	R1 = 0.1045, wR2 = 0.1470
Largest diff. peak and hole	0.303 and -0.300 e. \AA^{-3}
Remarks	

Table 4. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 8b. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U (eq)
Fe (1)	1865 (1)	1539 (1)	1004 (1)	34 (1)
N (1)	-3275 (3)	1979 (3)	3557 (2)	42 (1)
N (2)	-4390 (3)	3477 (3)	2075 (2)	57 (1)
N (3)	-1426 (4)	473 (3)	4687 (2)	66 (1)
C (1)	3076 (4)	2597 (4)	840 (2)	51 (1)
C (2)	3431 (4)	1833 (4)	1352 (4)	69 (2)
C (3)	2738 (5)	1895 (4)	1931 (3)	64 (2)
C (4)	1964 (4)	2688 (4)	1773 (2)	50 (1)
C (5)	2181 (4)	3101 (3)	1107 (2)	45 (1)
C (6)	3601 (6)	2878 (6)	154 (3)	120 (3)
C (7)	4413 (5)	1147 (6)	1308 (6)	164 (5)
C (8)	2816 (9)	1266 (6)	2616 (4)	167 (5)
C (9)	1086 (5)	3053 (6)	2246 (4)	115 (3)
C (10)	461 (4)	1390 (3)	385 (2)	39 (1)
C (11)	1336 (4)	958 (3)	22 (2)	46 (1)
C (12)	1820 (4)	143 (3)	445 (2)	44 (1)
C (13)	1245 (3)	56 (3)	1091 (2)	37 (1)
C (14)	399 (3)	819 (3)	1045 (2)	31 (1)
C (15)	-279 (4)	2249 (3)	127 (2)	50 (1)
C (16)	1648 (5)	1280 (4)	-717 (2)	72 (2)
C (17)	2744 (4)	-554 (4)	241 (3)	73 (2)
C (18)	1422 (4)	-728 (3)	1678 (2)	49 (1)
C (19)	-368 (3)	1015 (3)	1576 (2)	30 (1)
C (20)	-1013 (3)	1188 (3)	2019 (2)	30 (1)
C (21)	-1780 (3)	1445 (3)	2544 (2)	27 (1)
C (22)	-2674 (3)	2073 (3)	2360 (2)	33 (1)
C (23)	-3395 (3)	2326 (3)	2884 (2)	37 (1)
C (24)	-2416 (4)	1373 (3)	3736 (2)	39 (1)
C (25)	-1653 (3)	1099 (3)	3248 (2)	33 (1)
C (26)	-4330 (3)	3035 (3)	2718 (3)	46 (1)
C (27)	-5090 (4)	3235 (4)	3226 (3)	72 (2)
C (28)	-5941 (4)	3907 (4)	3036 (4)	91 (2)
C (29)	-6000 (4)	4364 (4)	2386 (4)	79 (2)
C (30)	-5221 (4)	4126 (4)	1922 (3)	71 (2)

C (31)	-2306 (5)	1037 (3)	4492 (2)	53 (1)
C (32)	-3078 (5)	1319 (4)	4976 (3)	72 (2)
C (33)	-2905 (8)	1014 (6)	5683 (3)	110 (3)
C (34)	-2007 (9)	449 (6)	5890 (3)	122 (4)
C (35)	-1296 (7)	199 (4)	5377 (3)	96 (2)

A III. Kristallstrukturdaten von 9•HOAc.

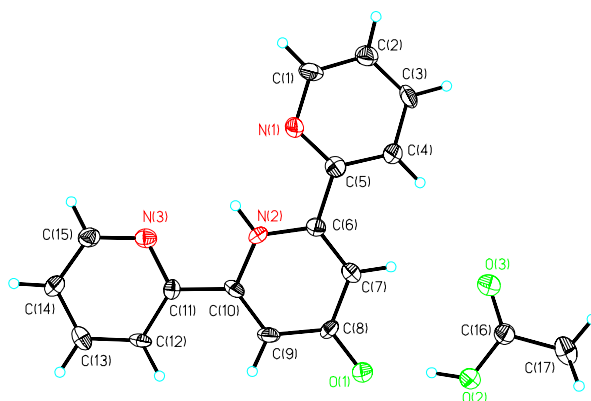


Table 5. Crystal data and structure refinement for 9•HOAc.

Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C15 H11 N3 O x CH3COOH
Formula weight	309.32
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 10.384(14) Å alpha = 90 deg. b = 5.351(5) Å beta = 91.18(11) deg. c = 27.03(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	1502(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.368 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.096 mm ⁻¹
F(000)	648
Crystal size, colour and habit	0.5 x 0.25 x 0.2 mm ³ , colourless needles

Theta range for data collection	1.96 to 25.06 deg.
Index ranges	-12<=h<=0, 0<=k<=6, -32<=l<=32
Reflections collected / unique	2833 / 2642 [R(int) = 0.0188]
Completeness to theta = 25.06	99.0%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2642 / 0 / 213
Goodness-of-fit on F ²	0.992
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0874, wR2 = 0.1808 [1166]
R indices (all data)	R1 = 0.2077, wR2 = 0.2403
Largest diff. peak and hole	0.332 and -0.337 e. Å ⁻³
remarks	H(2) an O(2) wurde isotrop verfeinert.

Table 6. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for 9•HOAc. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U (eq)
O (1)	4281 (4)	3499 (9)	4243 (2)	28 (1)
O (2)	4681 (5)	408 (10)	3558 (2)	42 (1)
O (3)	2947 (5)	1252 (11)	3076 (2)	45 (1)
N (1)	-300 (5)	9770 (10)	3635 (2)	27 (1)
N (2)	1572 (4)	9012 (10)	4319 (2)	21 (1)
N (3)	1391 (5)	12327 (10)	5044 (2)	23 (1)
C (1)	-1319 (6)	10106 (14)	3316 (2)	32 (2)
C (2)	-1606 (6)	8514 (13)	2932 (2)	29 (2)
C (3)	-849 (6)	6424 (13)	2856 (2)	28 (2)
C (4)	209 (6)	6016 (13)	3182 (2)	25 (2)
C (5)	427 (6)	7728 (12)	3565 (2)	23 (2)
C (6)	1513 (6)	7349 (12)	3931 (2)	19 (1)
C (7)	2401 (6)	5457 (12)	3908 (2)	22 (2)
C (8)	3430 (5)	5248 (11)	4268 (2)	19 (1)
C (9)	3436 (6)	7040 (12)	4665 (2)	24 (2)
C (10)	2521 (6)	8853 (12)	4687 (2)	21 (1)
C (11)	2414 (5)	10751 (11)	5081 (2)	17 (1)
C (12)	3342 (5)	10955 (12)	5467 (2)	21 (2)
C (13)	3212 (6)	12834 (13)	5811 (2)	28 (2)
C (14)	2180 (6)	14480 (12)	5774 (2)	27 (2)

C (15)	1281 (6)	14102 (13)	5389 (2)	25 (2)
C (16)	3890 (6)	3 (13)	3175 (2)	27 (2)
C (17)	4289 (7)	-2218 (14)	2870 (2)	39 (2)

A IV. Kristallstrukturdaten von 8a

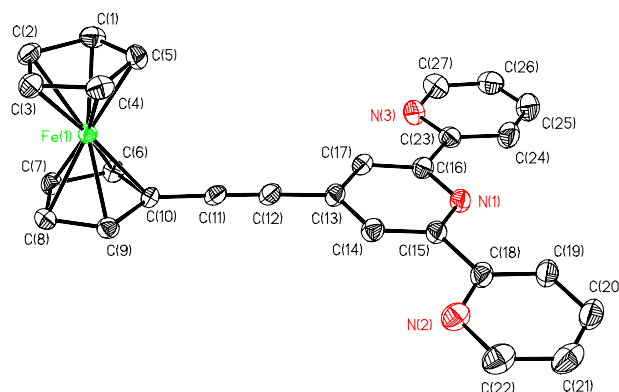


Table 7. Crystal data and structure refinement for 8a.

Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₂₇ H ₁₉ Fe N ₃
Formula weight	441.30
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic Pbc _a
Unit cell dimensions	a = 10.929(4) Å alpha = 90 deg. b = 12.128(4) Å beta = 90 deg. c = 30.734(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	4074(2) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.439 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.760 mm ⁻¹
F(000)	1824
Crystal size, colour and habit	0.6 x 0.6 x 0.2 mm ³ , orange plates

Theta range for data collection	2.29 to 30.01 deg.
Index ranges	0<=h<=15, 0<=k<=17, 0<=l<=43
Reflections collected / unique	5925 / 5925 [R(int) = 0.0000]
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.285 and 0.216
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5925 / 0 / 356
Goodness-of-fit on F ²	1.021
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0537, wR2 = 0.1022 [3809]
R indices (all data)	R1 = 0.1030, wR2 = 0.1207
Largest diff. peak and hole	0.477 and -0.385 e. Å ⁻³
remarks	

Table 8. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for 8a. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U (eq)
Fe (1)	965 (1)	7166 (1)	4775 (1)	17 (1)
N (1)	4555 (2)	3580 (2)	6693 (1)	26 (1)
N (2)	7052 (2)	5376 (2)	6416 (1)	33 (1)
N (3)	1477 (2)	2570 (2)	6826 (1)	33 (1)
C (1)	155 (3)	5846 (2)	4471 (1)	27 (1)
C (2)	55 (3)	6801 (2)	4209 (1)	26 (1)
C (3)	1260 (3)	7179 (3)	4115 (1)	26 (1)
C (4)	2095 (3)	6457 (2)	4323 (1)	26 (1)
C (5)	1420 (3)	5635 (2)	4541 (1)	26 (1)
C (6)	155 (3)	7380 (2)	5371 (1)	23 (1)
C (7)	-90 (3)	8297 (2)	5097 (1)	24 (1)
C (8)	1050 (3)	8777 (2)	4970 (1)	24 (1)
C (9)	2007 (3)	8158 (2)	5164 (1)	23 (1)
C (10)	1465 (2)	7287 (2)	5416 (1)	20 (1)
C (11)	2119 (2)	6477 (2)	5661 (1)	23 (1)
C (12)	2673 (3)	5812 (2)	5868 (1)	25 (1)
C (13)	3318 (3)	5040 (2)	6136 (1)	25 (1)
C (14)	4581 (3)	5116 (2)	6195 (1)	25 (1)
C (15)	5157 (3)	4385 (2)	6482 (1)	25 (1)
C (16)	3339 (3)	3493 (2)	6626 (1)	26 (1)
C (17)	2694 (3)	4208 (2)	6357 (1)	26 (1)
C (18)	6490 (3)	4489 (2)	6581 (1)	28 (1)

C (19)	7101 (3)	3714 (3)	6834 (1)	33 (1)
C (20)	8348 (3)	3830 (3)	6901 (1)	39 (1)
C (21)	8934 (3)	4720 (3)	6721 (1)	41 (1)
C (22)	8263 (3)	5471 (3)	6490 (1)	39 (1)
C (23)	2707 (3)	2587 (2)	6861 (1)	28 (1)
C (24)	3346 (4)	1796 (3)	7098 (1)	37 (1)
C (25)	2711 (4)	963 (3)	7303 (1)	43 (1)
C (26)	1459 (4)	936 (3)	7263 (1)	38 (1)
C (27)	884 (3)	1745 (3)	7024 (1)	37 (1)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Vor der Brüggen
Vorname: Jens
Geburtsdatum: 5. Mai 1972
Geburtsort: Osnabrück
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Ausbildung

1978-1991 Schulausbildung bis zum **Abitur**

1991-1997 Chemiestudium an der Universität Bielefeld
Abschluss: **Diplom-Chemiker**

Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. E. V. Dehmlow
(Organische Chemie); Thema: „Darstellung chiraler,
S-geschützter Oxazolinderivate ausgehend von L-Cystein und
L-Serin als Bausteine für enantioselektive Synthesen“

seit 1997 **Promotion** im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Siemeling
(Metallorganische Chemie); Thema: „Ferrocenylfunktionali-
sierte Terpyridine und ihre Übergangsmetallkomplexe:
Synthese, Strukturen, spektroskopische und elektrochemische
Eigenschaften.“

bis 03/2000 an der Universität Bielefeld

seit 04/2000 an der Universität Kassel

Förderung durch die Volkswagen-Stiftung (Interdisziplinäres
Projekt: Intra- und Intermolekulare Elektronentransfer-
Prozesse

Forschungsaufenthalte im In- und Ausland

03/1995-07/1995 *Queen Mary and Westfield College, London, Grossbritannien*
ERASMUS-Austauschprogramm

09/1999 *Università di Siena, Siena, Italien*
Erlernen und Anwenden elektrochemischer Messmethoden
Arbeitskreis: Prof. Dr. P. Zanello

10/1999 *Università di Ferrara, Ferrara, Italien*
Erlernen und Anwendung photophysikalischer
Arbeitstechniken
Arbeitskreis: Prof. Dr. F. Scandola

09/2000-10/2000 *Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr*
und 12/2000 Durchführung transientenabsorptionsspektroskopischer
Untersuchungen (Laserspektroskopie)
Arbeitskreis: Prof. Dr. S. Steenken

Studienübergreifende Kenntnisse

Grundvorlesungen in Betriebswirtschaftslehre,
Wirtschaftsprivatrecht und Marketing im Rahmen des
Projektes „Studierende und Wirtschaft“ der Universität
Bielefeld, sowie Grundkenntnisse in Patentrecht.

