

JENS EBERHARD

**Dissertation**

FUNKTIONALISIERTE 2-AMINOPYRIMIDINE UND  
2,2':6',2"-TERPYRIDINE UND IHRE  
KOORDINATIONSVERBINDUNGEN

SYNTHESE UND OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

Universität Bielefeld



FUNKTIONALISIERTE 2-AMINOPYRIMIDINE UND  
2,2':6',2"-TERPYRIDINE UND IHRE  
KOORDINATIONSVERBINDUNGEN

SYNTHESE UND OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

**Dissertation**

zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften

*(Dr. rer. nat.)*

an der Fakultät für Chemie  
der Universität Bielefeld

vorgelegt von Dipl.-Chem.

JENS EBERHARD

Bielefeld,  
Februar 2014

Jens Eberhard, *Funktionalisierte 2-Aminopyrimidine und 2,2':6',2''-Terpyridine und ihre Koordinationsverbindungen* — *Synthese und optische Eigenschaften*  
© Februar 2014

Diese Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Januar 2010 und Februar 2014 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld in der Arbeitsgruppe Organische Chemie I angefertigt. Die wissenschaftliche Anleitung der vorliegenden Dissertation oblag Prof. Dr. Jochen Mattay.

Als Dissertation genehmigt von der  
Fakultät für Chemie  
der Universität Bielefeld  
unter Begutachtung von:

REFERENT:

Prof. Dr. Jochen Mattay  
Organische Chemie I  
Universität Bielefeld

KORREFERENT:

Prof. Dr. Andreas Hütten  
Dünne Schichten & Physik der Nanostrukturen  
Universität Bielefeld

2. KORREFERENT:

Prof. Dr. Dirk M. Guldi  
Physikalische Chemie I  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

PROMOTIONSGESUCH EINGEREICHT AM:

26. Februar 2014

TERMIN DER DISPUTATION:

17. April 2014

ORT:

Bielefeld

*Für meine Eltern*



*»Ich gehöre zu denen, die die besondere Schönheit des wissenschaftlichen Forschens erfaßt haben. Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker; er steht auch vor den Naturvorgängen wie ein Kind vor der Märchenwelt. Wir dürfen niemanden glauben machen, daß der wissenschaftliche Fortschritt sich als ein Mechanismus, als eine Maschine, als ein Getriebe ineinandergreifender Zahnräder begreifen läßt – die übrigens auch ihre eigene Schönheit haben.«<sup>a</sup>*

— Marie Curie (1867-1934), polnisch-französische Chemiker- und Physikerin

---

<sup>a</sup> E. Curie, „Madame Curie. A Biography.“ übersetzt durch V. Sheean, William Heinemann Ltd., London und Toronto, 1947, S. 341. Englischer Volltext digital verfügbar über die *University of Michigan Digital General Collection* unter [name.umd.umich.edu/ACB3144.0001.001](http://name.umd.umich.edu/ACB3144.0001.001), zuletzt abgerufen 30.12.2013.



## ABSTRACT

The first chapter of this work describes the theoretical background, synthesis, and characterization of 2,2':6',2''-terpyridine ligands with an acridine or 10-methylacridinium chromophore in the 4'-position, respectively. Furthermore, synthesis and characterization of corresponding homoleptic bis(tridentate- $\kappa^3 N, N', N''$ ) complexes with ruthenium(II) and zinc(II) ions are presented.

Surprisingly, another topic emerged during synthesis of the above mentioned ligands and is discussed briefly but yet unpublished in a separate subchapter at the end (ch. 1.5): The oxidized acridinium form of a ligand precursor compound can assemble with its own reactant to form bright orange co-crystals. Their lattice structure is determined by single crystal X-ray diffraction and reveals a structure defined by an alternating stacking pattern. Co-crystals exhibit an orange-red luminescence in the solid state upon excitation with UV light. Details about the origin of this phenomenon are not known and remain left for future studies.

The main focus of this project, however, was to clarify if an interaction between the chromophoric acridine unit and the bis(terpyridine)ruthenium(II) fragment exists. In this context, literature data suggesting a favorable interaction is presented and discussed along with corresponding theories. Provided an interaction is present, a second goal was to characterize its nature. For this purpose, a family of differently inter-connected ligands were designed, whereby the influence of the linker group – phenyl, thiophenyl or none, respectively – shall be deduced.

As it turns out, synthesized ruthenium(II) complexes are not luminescent at room temperature in acetonitrile solution. However, the typical luminescence of polypyridyl ruthenium(II) complexes is observed in glassy solvent mixtures at low temperature (77 K). Interestingly, the biexponential decay of the excited state at 77 K was unexpectedly slow with an average lifetime span of 0,10 - 0,22 ns and 1 - 2 ns (up to  $9,5 \pm 1,5$  ns), respectively (see section 1.3.3.2). Long lifetimes at low temperature and absence of room temperature luminescence are rationalized by a non-emitting triplet state localized on the chromophore fragment. This is corroborated by oxygen quenching experiments in conjunction with corresponding density functional theory calculations. Analogously, the “innocent” reference zinc(II) complexes were only weakly fluorescent at room temperature. A typical application of such triplet dyes is the production of singlet oxygen ( $O_2\ ^1\Delta_g$ ) by photosensitization. Evaluation of the complexes' performance as singlet oxygen photosensitizers is summarized in subsection 1.4.

Chapter 2 discusses the efforts towards understanding the solid state assembly of 5-aryl- or 5-pentafluoroaryl-modified 2-aminopyrimidines and their coordination chemistry with silver(I) salts. Subsequent modifications of the parent pentafluorophenyl compound are presented and result in various novel coordination polymers with  $\text{Ag}^{\text{I}}$  ions. One of them, for example, represents the rare case of polymorphic crystals with differences in color and luminescence. Published results on this subject are briefly summarized (section 2.1). Next, first attempts to modify the design towards electron-accepting solid state materials are described. Based on research in inorganic chemistry at Bielefeld University, introduction of a perfluoroaryloxo building block was envisaged for extension of the overall 2-aminopyrimidine motif. If the introduction of the azo bridge is achieved in a symmetric manner, the established coordination chemistry of the aminopyrimidine compounds may be enriched in terms of coordination dimensionality. However, to this point only very reactive reagents such as perfluoropyridine and perfluorobenzonitrile could be used in synthesis and result in asymmetrical ligands. The solid state assembly of these azo-modified aminopyridine-based ligands are presented in subchapter 2.3.3.

# ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Kapitel dieser Arbeit wird die Konzeption, Synthese und Charakterisierung von 2,2':6',2''-Terpyridin-Liganden, die in 4'-Position mit einem Acridin- bzw. 10-Methylacridinium-Chromophor substituiert sind, sowie die Synthese und Charakterisierung der zugehörigen homoleptischen bis(tridentaten- $\kappa^3 N, N', N''$ ) Ruthenium(II) und Zink(II)-Komplexe beschrieben.

Ein überraschender, aber noch nicht publizierter Fund ergab sich im Laufe der Ligandensynthese, welchem ein kurzes, eigenes Unterkapitel am Schluss gewidmet ist (Kap. 1.5): Die durch Oxidation erhaltene Acridiniumverbindung bildet kräftig orangefarbene Co-Kristalle mit ihrem Edukt. Die Kristallstruktur dieser Mischkristalle konnte über Einkristallröntgenbeugung aufgeklärt werden und zeigt eine alternierende Packung der beiden Substanzen. Die Co-Kristalle weisen eine orangerote Festkörper-Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht auf, deren Ursprung ungeklärt bleibt und zu weiterer Forschung anregt.

Das Hauptaugenmerk des Projekts war, die postulierte Interaktion zwischen den Chromophoren und dem Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Fragment innerhalb des Komplexes nachzuweisen und gegebenenfalls zu charakterisieren. Für diesen Zweck wurde eine Ligandenfamilie mit verschiedenen Verknüpfungsbausteinen – Phenyl, Thiophenyl bzw. keinem – entworfen, um Unterschiede zu untersuchen. Die in diesem Zusammenhang relevante Literatur wird kurz vorgestellt und diskutiert.

Als Ergebnis sind die Ruthenium(II)-Komplexe bei Raumtemperatur in Acetonitrillösung nicht lumineszierend. Bei tiefer Temperatur (77 K) in glassartigen Lösungsmitteln tritt die typische Lumineszenz der Polypyridylruthenium(II)-Komplexe auf. Interessanterweise klang die Emission aus dem angeregten Zustand bei dieser Temperatur biexponentiell und überraschend langsam mit mittleren Lebenszeiten von 0,10 - 0,22 ms bzw. 1 - 2 ms (bis zu  $9,5 \pm 1,5$  ms) ab (siehe Unterkapitel 1.3.3.2). Die langsam abklingende Lumineszenz bei 77 K und das Ausbleiben einer Emission bei Raumtemperatur wird daher über einen nicht-emittierenden Triplett-Zustand, der am Chromophor-Fragment lokalisiert ist, erklärt. Diese These wird durch Sauerstoff-Quenching und Dichtefunktionaltheorieberechnungen gestützt. Aus analogen Gründen sind die Zink(II)-Referenzkomplexe bei Raumtemperatur nur schwach fluoreszierend. Unter dieser Prämisse wurde die Anwendbarkeit der Komplexe zur Generierung von Singulett-Sauerstoff ( $O_2\ ^1\Delta_g$ ) über Photosensibilisierung untersucht. Die Ergebnisse der Sensibilisatorexperimente sind in Unterkapitel 1.4 zusammengefasst.

In Kapitel 2 werden die Beiträge zum Verständnis der Festkörperstrukturen

von 2-Aminopyrimidinen, die in 5-Position mit Aryl- oder Pentafluoraryl-Resten funktionalisiert sind und ihre Koordinationschemie mit Silber(I)salzen vorgestellt. Die weitere Funktionalisierung des Pentafluorphenylgrundkörpers des Stammliganden ergab verschiedene neuartige Koordinationspolymere mit  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen. Unter diesen konnten beispielsweise polymorphe Kristalle mit unterschiedlicher Farbe und Lumineszenz identifiziert werden. Die bisher veröffentlichten Ergebnisse werden kurz zusammengefasst (Abschnitt 2.1). Darüber hinaus sind erste Anstrengungen beschrieben, das Themengebiet in Richtung Elektronenakzeptormaterialien weiterzuentwickeln. Ausgehend von Forschungsarbeiten der Anorganischen Chemie an der Universität Bielefeld wurde die Erweiterung mit einer Perfluorarylazo-Gruppe vorgenommen. Über den Einbau einer Azo-Gruppe als Brücke könnte die etablierte Koordinationschemie der 2-Aminopyrimidine unter Umständen über das symmetrische Derivat in der Dimensionalität erweitert werden. Die Synthese konnte bisher jedoch nur mit sehr reaktiven Substraten wie Perfluorpyridin und Perfluorbenzotrinitril bewerkstelligt werden, welches asymmetrische Liganden ergab. Die Festkörperstruktur dieser Azoderivate der Aminopyrimidin-Liganden wird in Abschnitt 2.3.3 beschrieben.

# VORWORT

Die Zusammenschrift der Forschungsergebnisse stellt naturgemäß den Abschluss eines mehrere Jahre umfassenden Lebensabschnitts dar, welcher der Wissenschaft mit der Promotion für den Nachweis der Befähigung zu wissenschaftlicher Arbeit als Ziel gewidmet war. Ein solches, selbst gestecktes Ziel im Leben zu erreichen, erfüllt einen mit gewissem Stolz. Dies war mir am Anfang meiner Entscheidung, die „Wissenschaft der Umwandlung von Stoffen“ zu studieren, welche ich irgendwann nach dem Abitur traf, noch nicht bewusst. Die darauffolgende Entscheidung nicht nur das Studium sondern auch die vertiefende wissenschaftliche Arbeit im Rahmen der Promotion anzugehen, habe ich zu keinem Zeitpunkt bereut. Im Gegenteil: Ich sehe es mittlerweile als Berufung, an mich dieser Wissenschaft widmen zu dürfen. Einige prägende Einflüsse kurz vor Ende des Diplomstudiums sowie die Integration in eine Arbeitsgruppe, in der ich mich schon während zweier Vertiefungspraktika sehr wohl gefühlt habe, haben mich zu dem Wissenschaftler werden lassen, der dem Leser nachfolgend eine Zusammenstellung seines Wirkens präsentieren möchte.

Es mag hier nun eingeworfen werden, warum es sich nur um einen Abriss handelt. Die Antwort ist einfach. Die Mühe, welche für die wissenschaftliche Veröffentlichungen aufgebracht wurde, kann und soll diese Arbeit in ihrer Art der Anfertigung nicht wiedergeben, auch um etwaige doppelte Darstellungen weitestgehend zu vermeiden; sie sind diesem Werk in der Druckausgabe angehangen.

Viele Probleme, die in dieser Arbeit tangiert werden, konnten nicht gänzlich geklärt werden; vieles hat neue Fragen aufgeworfen. Einige Aspekte waren weder für diese Arbeit dienlich, noch haben sie zu publizierbaren Ergebnissen geführt, dazu zählen zum Beispiel farbstoffsensibilisierte Solarzellen (engl. *DSSC*) und elektronenleitende Materialien. Aber die Freiheit, so etwas thematisch entwickeln zu dürfen, habe ich sehr genossen.

Diese Arbeit befasst sich also primär mit der geistigen und theoretischen Herleitung der verschiedenen Themen. Dies ist sicherlich als Hauptwerk der wissenschaftlichen Arbeit anzusehen, sollte aber nicht isoliert, das heißt, ohne die entsprechenden Publikationen mit ihren Ergebnissen betrachtet werden. Diese enthalten jeweils die Quintessenz, zumindest nach meiner Meinung, der hier besprochenen Themen. Komplettiert wird die vorliegende Arbeit durch die Beschreibung weiterer, möglicherweise publizierenswerter, aber unvollendeter Ergebnisse. Dazu gehören auch die Irrwege und ihren Auswege sowie mögliche Nebenrouten und Probleme, die es zukünftigen Lesern ermöglichen sollen, die Themengebiete aufzugreifen und abzuwandeln, Ideen weiterzuentwickeln oder

schlicht sich auf solche Vorarbeiten zu stützen, denen in diesem Rahmen nicht mehr nachgegangen werden konnte. Dementsprechend besitzen die Kapitel oft einen Ausblick als letzten Teilabschnitt. Denn nahezu unausweichlich ergeben sich aus der Retrospektive neue Betrachtungsweisen und Ideen, die dann zum Teil wieder aufgrund ihrer Inkonsistenz in der Ausarbeitung oder Flüchtigkeit des Gedankens, doch nicht Eingang in die Arbeit fanden und somit zukünftigen Forschern vorbehalten bleiben.

Es ist schade, dass ich zum Ende meiner Promotionszeit niemanden mehr anlernen konnte, der die hier gezeigten losen Fäden aufgreift und zu Ende bringt. Andererseits ist mir in diesen vier Jahren selten ein Forscher begegnet, dem es am Ende seiner Arbeit – zumindest in Teilen – nicht ähnlich erging, wenn es um das Verhältnis zu Ideen und Zeit ging

Die Freiheit in thematischen Aspekten ermöglicht zunächst einmal mannigfaltige Einblicke in verschiedene Subdisziplinen, jedoch besteht dadurch auch die Verantwortung der nötigen Fokussierung auf das Wesentliche. Im Nachhinein gestaltete sich die Verschriftlichung zweier verschiedener Themengebiete für mich schwierig, unter einen – akademisch wortwörtlichen – Hut zu bringen. Dies bezeugt ebenfalls der allgemein gehaltene Titel dieser Arbeit. Nichtsdestotrotz erachte ich Interdisziplinarität und eine projektbezogene Blickweise als Maxime, die ich für mich im Rahmen der Promotionszeit entdeckt habe.

Diese Arbeit ist, anders als man vielleicht bei dem Querlesen des Inhaltsverzeichnisses erahnen mag, nicht anorganisch ausgerichtet. Die Terpyridin-Komplexe sind ausnahmslos Feuchtigkeits- und luftstabil und die Aminopyrimidin-Koordinationspolymere kristallisieren hervorragend aus alkoholischen Lösungsmitteln durch offenes Verdunsten. Es ist das Interesse an ihren spektroskopischen Eigenschaften, was mich zu dieser facettenreichen Chemie brachte.

Obwohl sich diese Arbeit in Teilen an den spektroskopisch interessierten Leser wendet, würde ich mich ebenfalls nicht als Spektroskopiker beschreiben. Durch Beobachtung und Hinterfragen habe ich zwar nun die Kenntnisse, wie das ein oder andere Laser-Setup funktioniert, aber mich gleichzeitig noch nie um Aufbau, Justage oder Spezifikation gekümmert. Allerdings, und das zeigt auch die Danksagung, kann ich mich für solche eher technischen Aspekte der Chemie immer wieder begeistern.

Man könnte nun meinen, dass die Photochemie als typische Grenzwissenschaft zwischen Spektroskopie, Phototechnik und Organik hier die ideale Spielwiese darstellt. Dies ist sicherlich richtig, aber dennoch möchte ich mich auch nicht als Photochemiker bezeichnen. Denn obwohl so spannende Verbindungen wie Photoschalter in der Arbeitsgruppe MATTAY behandelt werden, so blieb ich doch bei den trivialen Prozessen von Absorption, Emission oder Löschung sowie bei einem kleinen Exkurs in die Welt des Spins, welcher in Kapitel 1.4 vorgestellt wird.

Diese Arbeit enthält Teile von dem, welches im Englischen so treffend als „*computational chemistry*“ bezeichnet wird und meine Begeisterung für che-

moinformatische Methoden (trotz zwei Semester Informatik) kam zu spät, um sie noch im Studium vertiefen zu können. Ich möchte mich daher nicht als Theoretiker verstanden wissen, da ich immer noch erstaunt und geradezu ehrfürchtig darüber bin, wie *in silico* aus einer Menge an Zahlen am Ende ein System nach physikalischen Gesetzen soweit modelliert wird, dass das Resultat trotz Approximationen gar nicht so fern von der Realität<sup>a</sup> ist. Überraschender finde ich, dass weniger die Methoden als die Computerleistung der limitierende Faktor ist und damit bleibt, in Anbetracht der rasanten Computerentwicklung, abzuwarten, wohin diese Forschung führt.

Zuletzt bin ich auch kein theoretisch oder kristallographisch arbeitender Strukturchemiker. Die Spannung, welche das letzte Ångström an Längenunterschied verursacht, bleibt mir fremd. Trotzdem wird man bei der Betrachtung von Molekülstrukturen und ihrer Packungsanordnung unweigerlich mit der Frage konfrontiert, was die Materie zusammenhält und warum sich die Dinge so anordnen, wie sie vorgefunden werden.

Nun ist, wie schon Aristoteles (384-322 v. Chr.) sinngemäß bemerkte, »*das Ganze mehr als die Summe seiner Teile.*«<sup>b</sup> Entsprechend vielschichtig fiel mein Wirken aus und tatsächlich kann, wie oben beschrieben, nur ein gewisser Teil in dieser Arbeit reflektiert werden, aber ich hoffe, dass dieses Werk – auch wenn nur differenziert – jemanden zum Forschen inspiriert.

Bielefeld, Februar 2014  
Jens Eberhard

---

<sup>a</sup> Sofern man eine Strukturaufklärung als *ultima ratio* ansieht. <sup>b</sup> In BEKKER-Zählung: Aristoteles, *Metaphysik*, Buch VII (Z) ‚Über die Substanz‘ Kapitel 17, S.1041 b. Originaltext in Übersetzung von Adolf Lasson, *Aristoteles: Metaphysik*, Jena, 1907, S.128. Volltext digital verfügbar unter <http://www.zeno.org/nid/20009149619>, zuletzt abgerufen am 17.01.2014: „Das was aus Bestandteilen so zusammengesetzt ist, daß es ein einheitliches Ganzes bildet, nicht nach Art eines Haufens, sondern wie eine Silbe, das ist offenbar mehr als bloß die Summe seiner Bestandteile.“



## VERÖFFENTLICHUNGEN

Teile dieser Arbeit fanden nach § 7 Absatz 3 der Promotionsordnung der Fakultät für Chemie in der Form vom 15. Dezember 2003<sup>a</sup> Eingang in wissenschaftliche Veröffentlichungen<sup>[1,2,3]</sup> mit *peer-review*-Verfahren oder sind auf Konferenzen vorgestellt worden. Die Nummerierung der Publikationen mit Erstautorenschaft entspricht den Angaben in der Bibliographie dieser Arbeit (vgl. Literaturverzeichnis auf Seite 219).

Publikationen im Rahmen der Promotionszeit als Erstautor (in invers-chronologischer Reihenfolge des Erscheinens):

- Nº 1 J. Eberhard, K. Peuntinger, R. Fröhlich, D. M. Guldi, J. Mattay, in Vorbereitung.
- Nº 2 J. Eberhard, K. Peuntinger, S. Rath, B. Neumann, H.-G. Stammer, D. M. Guldi, J. Mattay, „A study of acridine and acridinium-substituted bis(terpyridine)zinc(II) and ruthenium(II) complexes as photosensitizers for O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) generation“, *Photochemical & Photobiological Sciences*, **2014**, *13* (2), 380–396, DOI 10.1039/c3pp50349f.
- Nº 3 J. Eberhard, I. Stoll, R. Brockhinke, B. Neumann, H.-G. Stammer, A. Riefer, E. Rauls, W. G. Schmidt, J. Mattay, „Structural variety of 5-fluoroarene-2-aminopyrimidine in comparison to 2-aminopyrimidine silver(I) coordination polymers: progress report and overview“, *CrystEngComm*, **2013**, *15* (21), 4225–4248, DOI 10.1039/c2ce26388b.

Mitgewirkt an (*viz.* experimentelle Durchführungen, Grafiken, Textabsätze und Korrektur):

- Nº 4 E. U. Mughal, J. Eberhard, D. Kuck, „Tris(tetraceno)triquinacenes: Synthesis and Photophysical Properties of Threefold Linearly Extended Tribenzotriquinacenes“, *Chemistry - A European Journal*, **2013**, *19* (47), 16029–16035, DOI 10.1002/chem.201303031.
- Nº 5 A. Riefer, E. Rauls, W. G. Schmidt, J. Eberhard, I. Stoll, J. Mattay, „2-Aminopyrimidine-silver(I) based organic semiconductors: Electronic structure and optical response“, *Physical Review B*, **2012**, *85*, 165202–165213, DOI 10.1103/PhysRevB.85.165202.

---

<sup>a</sup> vgl. § 10 Abs. 4 der Rahmenpromotionsordnung der Universität Bielefeld vom 15. Juni 2010.

Posterbeiträge bei folgenden Konferenzen:

- *24<sup>th</sup> IUPAC Symposium on Photochemistry (PhotoIUPAC)*, 15.-20. Juli 2012, Coimbra, Portugal
- *Central European Conference on Photochemistry (CECP)*, 5.-9. Februar 2012, Bad Hofgastein, Österreich
- *SFB 613 – International Workshop 2012*, 27.-28. September 2012, Bielefeld
- *Münster Symposium on Cooperative Effects in Chemistry (MSCEC)*, 6. Mai 2011, Münster
- *2<sup>nd</sup> Retreat of the International Graduate School of Chemistry and Biochemistry*, 6.-8. April 2011, Beverungen
- *1<sup>st</sup> Retreat of the International Graduate School of Chemistry and Biochemistry*, 7.-9. April 2010, Extertal

Vorherige Publikationen:

- № 6 I. Murgu, J. M. Baumes, J. Eberhard, J. J. Gassensmith, E. Arunkumar, B. D. Smith, „Macrocyclic Breathing in [2]Rotaxanes with Tetralactam Macrocycles“, *The Journal of Organic Chemistry*, **2011**, 76, 688–691, DOI 10.1021/jo1020739.
- № 7 J. J. Gassensmith, J. M. Baumes, J. Eberhard, B. D. Smith, „Cycloaddition to an anthracene-derived macrocyclic receptor with supramolecular control of regioselectivity“, *Chemical Communications*, **2009**, 18, 2517–2519, DOI 10.1039/b901814j.
- № 8 I. Stoll, R. Brodbeck, S. Wiegmann, J. Eberhard, S. Kerruth, B. Neumann, H.-G. Stammler, J. Mattay, „New Fluorescent Calix Crown Ethers, Part II: Synthesis and Complex Formation in Solution and the Solid State“, *European Journal of Organic Chemistry*, **2008**, 5231–5238, DOI 10.1002/ejoc.200800569.
- № 9 I. Stoll, J. Eberhard, R. Brodbeck, W. Eisfeld, J. Mattay, „A New Fluorescent Calix Crown Ether: Synthesis and Complex Formation with Alkali Metal Ions“, *Chemistry – A European Journal*, **2008**, 14, 1155–1163, DOI 10.1002/chem.200701018.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>ACRIDINIUM-SUBSTITUIERTE TERPYRIDIN-KOMPLEXE</b>	<b>1</b>
1.1	Allgemeine Einleitung	3
1.1.1	Herleitung des Themas	3
1.1.2	Fragestellung und Zielsetzung	4
1.1.3	Theoretischer Hintergrund	5
1.1.4	Konzeption	24
1.2	Synthese der Liganden	30
1.2.1	Aufbau des Acridin-Fragments	30
1.2.2	Aufbau des Terpyridin-Fragments	40
1.3	Die homoleptischen Komplexe des Rutheniums und Zinks	46
1.3.1	Synthese und Charakterisierung der Komplexe	46
1.3.2	Struktur der Komplexe	57
1.3.3	Eigenschaften	62
1.3.4	Quantenchemische Betrachtung	85
1.4	Anwendung der Komplexe	114
1.4.1	Vorüberlegungen und DSSC-Versuche	114
1.4.2	Anwendung von Triplett-Sensitizern	118
1.5	Co-Kristallisation von Acridinon und Acridinium-Verbindungen	134
1.5.1	Ergebnisse und Diskussion	134
1.5.2	Zusammenfassung und Ausblick des Co-Kristall-Themas	145
1.6	Zusammenfassung und Ausblick des Terpyridin-Projekts	147
<b>2</b>	<b>AMINOPYRIMIDIN-BASIERTE MATERIALIEN</b>	<b>157</b>
2.1	Thematischer Hintergrund	157
2.2	Ergebnisse des FAP-Koordinationspolymer-Projektes	162
2.2.1	Ligandensynthese	162
2.2.2	Festkörperstruktur der Liganden	164
2.2.3	Die Lumineszenz der FAP-Koordinationspolymere	169
2.3	Das Azo-Projekt	174
2.3.1	Konzeption	174
2.3.2	Synthese und Charakterisierung	175
2.3.3	Festkörperstruktur der Azoverbindungen	181
2.3.4	Quantenchemische Betrachtung	187
2.4	Zusammenfassung und Ausblick des (Azo-)FAP-Themas	191
2.4.1	Zusammenfassung	191
2.4.2	Ausblick	193

<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	199
3.1	Material und Methoden	199
3.1.1	Instrumente und Analytik	199
3.1.2	Kommerziell erhältliche Verbindungen	202
3.1.3	Synthetisierte Verbindungen	203
3.2	Beschreibung der Experimente zu Kapitel 1	205
3.2.1	9-( <i>p</i> -Tolyl)acridin	205
3.2.2	Versuche zur Funktionalisierung von 9-( <i>p</i> -Tolyl)acridin	206
3.2.3	Co-Kristalle aus <i>N</i> -Methylacridinon und 9-(4-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl)-10-methyl- acridiniumhexafluorophosphat	207
3.2.4	Co-Kristalle aus <i>N</i> -Methylacridinon und 9-Phenyl-10-methylacridiniumhexafluorophosphat	208
3.2.5	Bis(9-([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)acridin)zink(II)bis- (hexafluorophosphat)	209
3.2.6	Bis(9-([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)acridin)osmium(II)- bis(hexafluorophosphat)	210
3.3	Beschreibung der Experimente zu Kapitel 2	211
3.3.1	1-(Dimethylamino)-3-(dimethyliminio)-2-pentafluor- phenylprop-1-enperchlorat	211
3.3.2	5-(2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl)-pyrimidin-2-amin	212
3.3.3	5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin- 2-amin	212
3.3.4	4-((4-(2-Aminopyrimidin-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluor- phenyl)diazenyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzonitril	213
3.3.5	5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-((perfluorpyridin-4-yl)diazenyl)- phenyl)pyrimidin-2-amin	214
3.3.6	Pentafluorazobenzol	216
<b>4</b>	<b>LITERATUR</b>	219
<b>A</b>	<b>APPENDIX</b>	243
A.1	Abbildungsverzeichnis	243
A.2	Schemenverzeichnis	254
A.3	Tabellenverzeichnis	258
A.4	Abkürzungsverzeichnis	260
A.5	Analytik	265
A.5.1	9-( <i>p</i> -Tolyl)acridin	265
A.5.2	Bis(9-([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)acridin)zink(II)bis- (hexafluorophosphat)	268
A.5.3	5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin- 2-amin	271
A.5.4	Perfluorazobenzol	273

A.5.5	5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-((perfluor- pyridin-4-yl)diazenyl)phenyl)pyrimidin-2-amin . . . . .	274
A.5.6	5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-(2-(perfluor- pyridin-4-yl)hydrazinyl)phenyl)pyrimidin-2-amin . . . . .	277
A.5.7	4-((4-(2-Aminopyrimidin-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluor- phenyl)diazenyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzotrill . . . . .	279
A.5.8	Mischkristalle . . . . .	281
A.5.9	Bestrahlungsexperimente . . . . .	283
A.6	Datensätze der Röntgenstrukturanalyse . . . . .	285
A.6.1	Daten für ( <i>E</i> )-5-(2,3,5,6-tetrafluor-4-((perfluorpyridin-4- yl)diazenyl)phenyl)pyrimidin-2-amin . . . . .	285
A.6.2	Daten für ( <i>E</i> )-4-((4-(2-aminopyrimidin-5-yl)-2,3,5,6- tetrafluorphenyl)diazenyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzotrill . . . . .	290
A.6.3	Daten für MK [44+43] . . . . .	294
A.6.4	Daten für MK [44+21] . . . . .	302
A.6.5	Daten für 9-(4-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl)- 10-methylacridinium . . . . .	308
A.6.6	Daten für 9-Phenyl-10-methylacridinium hexafluorophosphat . . . . .	312
A.7	Datensätze aus DFT-Rechnungen . . . . .	316
A.7.1	Daten für ( <i>E</i> )-5-(2,3,5,6-tetrafluor-4-((perfluoropyridin-4-yl)- diazenyl)phenyl)pyrimidin-2-amin . . . . .	316
A.7.2	Daten für ( <i>E</i> )-4-((4-(2-aminopyrimidin-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluor- phenyl)diazenyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzotrill . . . . .	318
A.7.3	Daten für ( <i>E</i> )-5,5'-(Diazen-1,2-diylbis(2,3,5,6-tetra- fluor-4,1-phenylen))bis(pyrimidin-2-amin) . . . . .	321
A.7.4	Daten für 2,3,5,6-Tetrafluor-4-(( <i>E</i> )-(2,3,5,6-tetrafluor- 4-(2-(( <i>E</i> )-phenyldiazenyl)pyrimidin-5-yl)phenyl)di- aZenyl)benzotrill . . . . .	323
A.7.5	Daten für das 9-Phenyl-10-methylacridinium-Ion . . . . .	325
A.7.6	Daten für das 9-Thienyl-10-methylacridinium-Ion . . . . .	327



# 1

## ACRIDINIUM-SUBSTITUIERTE 2,2':6',2''-TERPYRIDIN-KOMPLEXE

### Gliederung des Kapitels

Innerhalb des ersten Kapitels werden einige Aspekte umfassender diskutiert, die in den beiden Veröffentlichungen № 1 und № 2 zu der Familie an Acridin- und 10-Methylacridinium-substituierten 2,2':6',2''-Terpyridin-Liganden und ihren Komplexen mit Ruthenium(II)- und Zink(II)-Ionen nur kondensiert dargestellt werden konnten. <sup>[1,2]</sup>

Im Abschnitt 1.1 wird in Unterkapitel 1.1.1 kurz die gedankliche Herleitung der Thematik und danach in Unterkapitel 1.1.2 die Fragestellung allgemein besprochen. Der darauffolgende Abschnitt 1.1.3 widmet sich einer Zusammenfassung der Polypyridylmetallkomplexchemie und nähert sich dem Terpyridin-Liganden und einigen relevanten Systemen aus der Literatur aus dem photo-physikalischen Blickwinkel. Dieser Abschnitt dient als ergänzende Einführung zu Veröffentlichung № 1 in das Themengebiet. Nachfolgend wird im Unterabschnitt 1.1.4 die Konzeption der eigenen Systeme mit dem Acridin/-ium-Baustein und den dazu verwandten, literaturbekannten Systemen vorgestellt. Nach dieser thematischen Einleitung in Abschnitt 1.1 wird in Kapitel 1.2 die Ligandensynthese besprochen und um Aspekte zur Synthesesequenz, zu Irrwegen sowie zur Analytik ergänzt, deren Erklärungen in den Veröffentlichungen № 1 und № 2 keinen Raum fanden.

Es folgen in Abschnitt 1.3 die Vorstellung der Erkenntnisse, die im Rahmen dieser Arbeit zu den Ru<sup>II</sup>- und Zn<sup>II</sup>-Komplexen der Ligandenfamilie gewonnen wurden. Dazu gehören neben einer vollständigen Charakterisierung unter anderem mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz (NMR)-Spektroskopie auch photophysikalische Studien wie Tieftemperaturlumineszenzmessungen. Den größten Anteil des Unterkapitels nehmen allerdings ergänzende Angaben zu quantenmechanischen Rechnungen ein.

In Unterkapitel 1.4 wird auf die Anwendungsmöglichkeiten für die Ru<sup>II</sup>- und Zn<sup>II</sup>-Komplexe eingegangen. Inbegriffen sind erste Versuche zur Anwendung in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen (DSSCs). <sup>[4,5,6,7]</sup> Den Hauptteil dieses Abschnitts bildet die Evaluierung der Komplexe als Sensibilisatoren (Sensitizer) für Singulett-Sauerstoff (O<sub>2</sub> <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>).

Im darauffolgenden Unterkapitel 1.5 werden einige bisher nicht veröffentlichte Ergebnisse aus der Ligandensynthese – die Bildung von Mischkristallen –

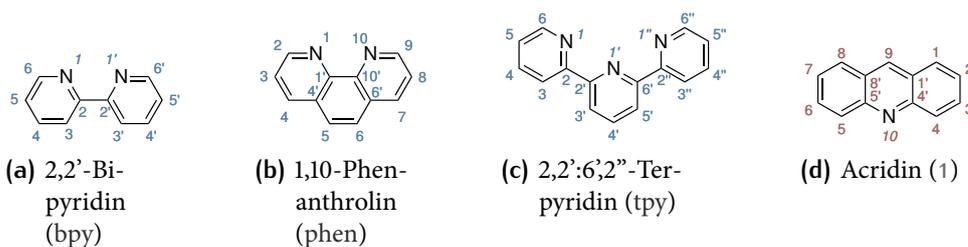
vorgelegt. Diese gehören dem Gebiet der Festkörperchemie an und werden deswegen als Exkurs in einem eigenen Abschnitt behandelt.

Das erste Hauptkapitel wird mit einer Zusammenfassung komplettiert, welche explizit offene Fragen nennt und einen Ausblick auf zukünftige Entwicklungsmöglichkeiten bietet.

## 1.1 ALLGEMEINE EINLEITUNG

### 1.1.1 Herleitung des Themas

Das Leitmotiv dieses Forschungsprojekts war die Inkorporation eines Acridin/-ium-Bausteins in einen Polypyridyl-Liganden wie dem 2,2':6',2''-Terpyridin (siehe Schema 1.1) sowie die Synthese von entsprechenden Übergangsmetallkomplexen; insbesondere der Ruthenium(II)-Komplexe.



**Schema 1.1.** Strukturformeln und Nummerierungsschemata der bekanntesten Polypyridyl-Liganden und des Acridins (1).

Acridin<sup>a</sup> (1) ist ein mit dem Anthracen verwandter *N*-Heterozyklus und die Chemie des Acridins bzw. der Acridinium-Verbindungen ist gut dokumentiert.<sup>[9]</sup> In der Monographie von ACHESON<sup>[9]</sup> ist auch kurz die Entwicklung des heute gebräuchlichen Nummerierungsschema von 1 erklärt (vgl. Schema 1.1).<sup>[9]</sup> Das Interesse für Acridin/-ium-Bausteine entwickelte sich aus der Recherche zu substituierten 10-Methylacridinium-Chromo- bzw. Fluorophoren<sup>b</sup> im Rahmen der Diplomarbeit im Jahr 2009.<sup>[10]</sup> Ein weiterer Aspekt der Themenwahl war, wie in Veröffentlichung № 1 genannt,<sup>[1]</sup> die Inspiration durch die im Arbeitskreis (AK) MATTAY bereits durchgeführten Arbeiten mit Terpyridin-Bausteinen,<sup>c</sup> die thematisch auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie<sup>[11,12]</sup> oder aber im Bereich der photoschaltbaren Moleküle einzuordnen sind.<sup>[13,14]</sup> Speziell im Bereich der photoschaltbaren Verbindungen wurde bereits an Anthracen-funktionalisierten 4'-(4-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Liganden geforscht,<sup>[14]</sup> jedoch ohne die Synthese von entsprechenden Ruthenium(II)-Komplexen voranzutreiben. Dementsprechend blieben die potentielle photo-physikalische Dynamik des Triplett-Zustands solcher Dyaden oder darauf aufbauende Anwendungen unergründet (vgl. Abschnitt 1.1.3.2, Seite 18). Die Wahl

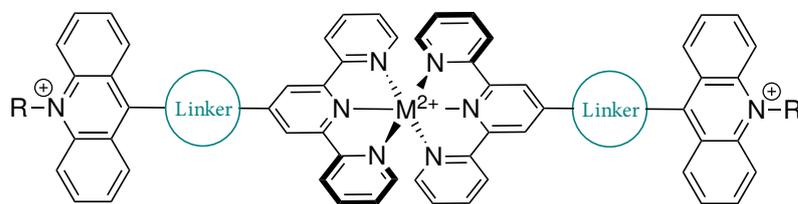
<sup>a</sup> Acridin wurde im Jahr 1870 in der Anthracen-Fraktion des Steinkohleteers erstmalig isoliert und von GRAEBE und CARO nach „der scharfen und beißenden Wirkung, die es auf der Haut ausübt“ Acridin benannt (nach ‚acris‘ lat. scharf).<sup>[8]</sup> Dieser Trivialname wird unverändert verwendet. <sup>b</sup> Die Unterscheidung hängt von Donoreigenschaften und der Rotationsbarriere des Substituenten in 9-Position ab und wird nachfolgend noch weiter ausgeführt. <sup>c</sup> So waren zum Beispiel typische Kupplungsvorstufen wie z.B. das 4'-(4-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin oder der 2,2':6',2''-Terpyridinyl-4'-trifluormethansulfonsäureester und Borsäureester-Derivate bereits erfolgreich im AK MATTAY synthetisiert worden.

fiel neben den oben genannten, offensichtlichen Vorzügen des im AK MATTAY etablierten Wissens auch aufgrund der vorteilhaften Geometrie ( $C_{2v}$ -symmetrisch) auf den 2,2':6',2''-Terpyridin-Baustein. Dieser Aspekt der Ligandenauswahl, welcher sowohl Vorteile aber auch einen gravierenden Nachteil in sich birgt, wird im Abschnitt 1.1.3 näher erläutert (vgl. Abschnitt 1.1.3.1, Seite 6 bzw. 1.1.3.2, Seite 10). Weniger trivial ist hingegen der Gedankengang, welcher zu der Auswahl und Art der Verknüpfung der Bausteine, z.B. elektronisch entkoppelt (,isoliert') oder konjugiert, geführt hat: Es liegt nahe, die Synthesestrategie so auszuarbeiten, dass auch die Inkorporation von sogenannten Linker-Bausteinen für die Vergrößerung des Abstandes zwischen dem Terpyridin- und dem Acridin-Fragment möglich ist. Wie ebenfalls in Abschnitt 1.1.3 dargelegt wird (vgl. Seite 12), besitzen an der 4'-Position  $\pi$ -erweiterte 2,2':6',2''-Terpyridine in Metallkomplexen im Allgemeinen vorteilhaftere Eigenschaften im Vergleich zu der nicht-erweiterten Stammverbindung. Als Konsequenz sollte der Baustein möglichst in elektronischer Konjugation zu dem  $\pi$ -Elektronensystem des Terpyridin-Bausteins stehen.

#### 1.1.2 Fragestellung und Zielsetzung

Nach erfolgreicher Synthese stehen die Untersuchungen und die Charakterisierung der photochemischen Prozesse sowie die Exploration möglicher Anwendungen im Vordergrund. Unter dem Gesichtspunkt der Triplett-Photochemie solcher Dyaden, welche im Abschnitt zum Forschungsstand (Unterkapitel 1.1.3.2) in Bezug auf Ruthenium(II)polypyridyl-Komplexe ausführlich beschrieben wird, ist die Zielsetzung unkompliziert zu formulieren.

- Kann Anthracen in den bereits bekannten Terpyridin-Systemen,<sup>a</sup> wie z.B. von MAESTRI *et al.* publiziert,<sup>[15]</sup> durch ein Acridin/-ium-Chromophor, welches einen energetisch höheren Triplett-Zustand besitzt, substituiert werden, um damit photophysikalisch interessante Bis(terpyridin)-Komplexe zu gewinnen (siehe Schema 1.2)?



Schema 1.2. Schematische Darstellung des Projektziels.

Ferner lassen sich Acridine durch Protonierung oder Alkylierung in Acridinium-Verbindungen überführen, welche ihrerseits eine interessante Charge-

<sup>a</sup> Vgl. mit dem aktuellen Forschungsstand in Unterabschnitt 1.1.3.2, Seite 19, speziell die Systeme aus den Arbeitsgruppen MAESTRI *et al.*<sup>[15]</sup> und HANAN *et al.*<sup>[16]</sup>

Transfer (CT)-Photophysik bzw. einen ladungstrennten (CS)-Zustand aufweisen (siehe Abschnitt 1.1.4). Dieses ermöglicht im Gegensatz zu Anthracen-Bausteinen<sup>a</sup> auch auf photophysikalische Parameter durch Änderungen des pH-Werts Einfluss zu nehmen – unter Umständen also eine ‚Schaltbarkeit‘ zu erreichen.

Zusammenfassend lassen sich die Forschungsfragen wie folgt präzisieren:

- Ist eine photophysikalische Dynamik von Komplex und Chromophor feststellbar?
- Welchen Einfluss haben Linker-Bausteine zwischen den beiden Fragmenten?
- Welche Unterschiede bestehen zwischen Acridin- und der korrespondierenden Acridinium-Verbindungen?

### 1.1.3 Theoretischer Hintergrund

#### 1.1.3.1 Einführung in die 2,2':6',2"-Terpyridin-Chemie

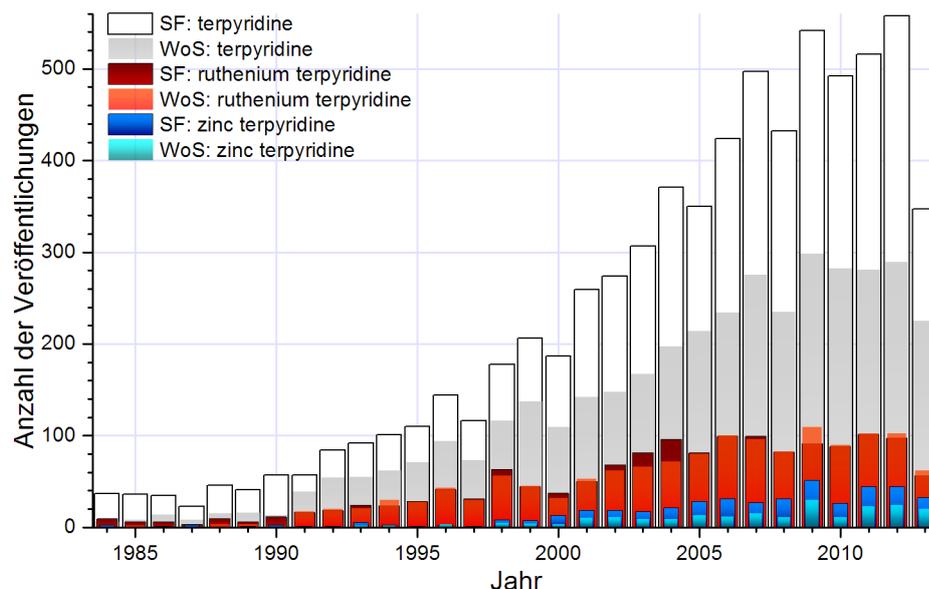
2,2':6',2"-Terpyridine (tpy) sind ohne Zweifel eine wichtige Klasse *N*-heterozyklischer Chelatliganden. Eine erste umfassende Darstellung der Koordinationschemie des Terpyridins und eine kurze Aufarbeitung der Entdeckung durch MORGAN und BURSTALL<sup>[17]</sup> (1932)<sup>a</sup> bietet eine Zusammenfassung<sup>b</sup> von CONSTABLE aus dem Jahr 1986.<sup>[18]</sup> Bereits zu dieser Zeit prognostizierte CONSTABLE, dass die Verbreitung des Terpyridin-Liganden aufgrund der „müheleisen, in guten Ausbeuten verlaufenden Synthese“ sowie der „signifikanten und interessanten Unterschiede zu [den Komplexen des] 2,2'-Bipyridin (bpy) weiter ansteigen wird.“<sup>[18]</sup>

Dass CONSTABLE – auch aufgrund seiner eigenen Forschung – damit recht behalten hat (siehe Abbildung 1),<sup>c</sup> zeigt eine von ihm aktualisierte Einführung in die Terpyridin-Chemie in Form eines Übersichtsartikel aus dem Jahr 2007.<sup>[19]</sup>

Die Chemie des Terpyridin-Liganden ist abgesehen von ersten Synthesen und Metallkomplexen in den frühen 1930er Jahren<sup>[17]</sup> also eher jung. Erst mit dem Aufschwung des Themengebiets der supramolekularen Chemie um die 1990er Jahre wurden die Vorteile des Terpyridin-Liganden zum Beispiel für den Aufbau von größeren, Metallionen-verbrückten Systemen deutlich.<sup>[20]</sup>

Innerhalb der letzten drei Jahrzehnte wurde der aktuelle Forschungsstand des Öfteren in Übersichtsartikel aus dem Fokus des jeweiligen Autors (z.B. über konjugierte Erweiterungen des Terpyridin- $\pi$ -Systems oder Verbrückungen,<sup>[21]</sup>

<sup>a</sup> MORGAN und BURSTALL beschrieben bereits den charakteristischen, violetten Bis(terpyridin)eisen(II)-Komplex und postulierten, dass „2,2',2"-Tripyridyl is likely to be a useful associating triamine in the formation of complex metallic salts“. <sup>b</sup> Als Teil der Reihe *Advances in Inorganic Chemistry*. <sup>c</sup> Der Zuwachs an Wissen (ohne Wertung der Qualität), wie in Abbildung 1 für das Gebiet der Terpyridine gezeigt, verläuft natürlich in vielen Fachgebieten (nicht-linear) ansteigend. In diesem Fall sind eher die absoluten Zahlen im Vergleich von Interesse.



**Abbildung 1.** Anzahl an Veröffentlichung pro Jahr im Zeitraum 1984-2013 für die (englischen) Suchworte “terpyridine” (Grautöne), “ruthenium terpyridine” (Rottöne) und “zinc terpyridine” (Blautöne) in den Datenbanken von *Chemical Abstract Service (CAS) SciFinder®* (SF) und Thomson Reuters *Web of Science®* (WoS) am 18.10.2013. Grafik in Anlehnung an Ref. [19].

supramolekulare Aspekte, [19,22] verbrückte Multikomponentensysteme, [23] Optimierung am Liganden [24,25,26] oder eine Retrospektive [27,28]) oder in Monographien [29,30] dargestellt.

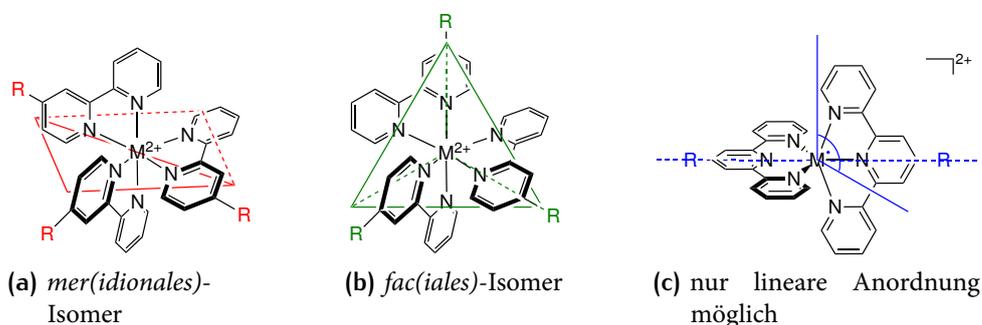
Sicherlich stellt sich zuerst die Frage, warum 2,2':6',2''-Terpyridin-Liganden gegenüber anderen Polypyridyl-Liganden (vgl. Schema 1.1) überhaupt als vorteilhaft betrachtet werden. Es werden in vielen der referenzierten Übersichtsartikel zwei Hauptgründe für die anhaltende Verbreitung dieses Liganden angeführt. Zum einen agieren Terpyridine als tridentate  $\kappa^3$ -N-Liganden, welche im Komplex im Vergleich zu  $\kappa^2$ -N-Liganden wie dem bpy oder 1,10-Phenanthrolin (phen) durch den Chelateffekt<sup>a</sup> zu einer erhöhten kinetischen Stabilität des Komplexes gegenüber der Ligandendissoziation führt. Zum anderen werden in vielen Publikationen die Vorzüge der Geometrie von Terpyridinen in Metallkomplexen vorangestellt: [19,20,28,32,33] Die stereochemischen Konsequenzen zwischen den tridentaten (tpy) und bidentanten (bpy, phen, etc.) Liganden werden deutlich, wenn die Metallkomplexe dieser Liganden betrachtet werden. [16] Tris(bipyridin)metallkomplexe ( $[M(\text{bpy})_3]^{z+}$ ) sind bedingt durch ihre  $D_3$ -Symmetrie [34,35] chiral und wurden für  $M = \text{Ru}^{\text{II}}$  bereits 1936 erfolgreich in die  $\Delta$  und  $\Lambda$ -Enantiomere getrennt.<sup>b</sup> [36] Dagegen bildet das 2,2':6',2''-Terpyridin als  $C_{2v}$ -symmetrischer tridentater Ligand achiralen

<sup>a</sup> Der Begriff wurde von MORGAN und DREW 1920 in Anlehnung an das Scherenpaar eines Hummers eingeführt, abgeleitet von der zoologischen Bezeichnung ‚chela‘ (lat. Klaue, altgr.  $\chi\eta\lambda\eta$  (chêlê)); siehe Ref. [31]. <sup>b</sup> Welche demnach kinetisch stabil sind; cf. Metallion in low-spin  $d^6$ -Konfiguration, cf. Ref. [34].

Komplexe mit  $D_{2d}$ -Symmetrie.<sup>[19]</sup> Diese Unterschiede und ihre Auswirkungen werden gravierend deutlich, wenn eine weitere Funktionalisierung betrachtet wird. Durch unsymmetrische Modifikationen von bidentaten Liganden wie dem Einbau *eines* funktionellen Restes (R) in 4-Position des bpy-Liganden ergeben sich für die Komplexe mit diesen drei Liganden *mer* und *fac*-Isomere (vgl. Schema 1.3).

Selbst bei einer zweistufigen Synthese von  $[M(R\text{-bpy})_3]^{2+}$ -Komplexen (z.B. für  $M = \text{Ru}$ ,  $\text{Os}$  möglich<sup>[37]</sup>), welche das gezielte Einführen eines weiteren bidentaten Liganden erlaubt, ergibt die relative Orientierung immer noch *cis* und *trans*-Isomere. Nur das *trans*-Isomer weist eine günstige lineare Orientierung auf, die gezielte Studien z.B. zur Ladungstrennung ermöglicht, während das *cis*-Isomer die Ladungsrekombination durch die räumliche Nähe fördert.<sup>[38]</sup>

Dieses erschwert ein gezieltes Design von (supramolekularen) Komplexen und die Untersuchung von Eigenschaften oder Effekten, die auf der Anordnung der Bausteine beruht.<sup>[16]</sup> Darunter fällt zum Beispiel die Erweiterung um *unterschiedliche* Donor-Akzeptor-Bausteine oder aber der Einbau von Funktionalitäten zur Erhöhung der Affinität gegenüber Oberflächen wie Halbleitermaterialien<sup>a</sup> an nur *einer*, definierten Stelle des Komplexes. Während letzteres für DSSCs relevant ist,<sup>[5]</sup> dient das erstgenannte Konzept der Donor-Akzeptor-Substituenten dem Verständnis der Interaktion zwischen den Bausteinen.



**Schema 1.3.** *mer/fac*-Isomerieerscheinung bei gleichartig funktionalisierten bpy-Liganden in ihren Metall(II)-Komplexen  $[M^{II}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (a, b) und bei gleichartig substituierten tpy-Liganden in  $[M^{II}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (c).

Hingegen stellt „ein einzelner Substituent in 4'-Position an beiden tpy-Liganden [...] kein weiteres Problem“ für solche Studien dar, wie die „Bologna-Gruppe“<sup>[27]</sup> in einem Übersichtsartikel zu polynuklearen Metallkomplexen anmerkte.<sup>[20]</sup> Im Gegenteil: Modifikationen an dieser Position des mittleren Pyridin-Rings im tpy-Liganden (vgl. Schema 1.3) stören die Gesamtsymmetrie der  $[M(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Komplexe nicht. „Der tridentate tpy-Ligand ist daher ansprechender für die Konstruktion von linearen, stäbchen-förmigen Komplexen“,<sup>[20]</sup> was auch die weite Verbreitung in der supramolekularen Chemie erklärt<sup>[19,22]</sup>

<sup>a</sup> Zum Beispiel durch Substitution mit Thiol-, Phosphan- oder Carboxyl-Gruppen, siehe Ref. [5].

wie z.B. die Koordinationskäfigverbindungen auf Basis von Resorcin[4]aren-Cavitanden, die in der Arbeitsgruppe MATTAY zuvor bearbeitet wurden. [11,12]

Ferner ist analog zu  $[M^{II}(\text{bpy})_3]^{2+}$  bei Elementen der fünften und sechsten Periode<sup>a</sup> eine vergleichbare, wenn nicht sogar einfachere, zweistufige Synthesestrategie (z.B. über  $[M^{III}(\text{tpy})\text{Cl}_3]$  mit  $M = \text{Ru}, \text{Os}$ ) etabliert worden und somit der Zugang zu gezielt geplanten, heteroleptischen Komplexen möglich. [29] Somit ist aufgrund der linearen Ausrichtung und Konjugation des Restes in 4'-Position mit Terpyridin-Komplexen nicht nur der Aufbau von polynuklearen oder supramolekularen Systemen sondern auch von Donor-Akzeptor-Systemen mit z.B. einem Donor  $R_1 =$  elektronendonierende Gruppe (EDG) und  $R_2 =$  elektronenziehende Gruppe (EWG) (vgl. Schema 1.3) besonders einfach. Definierte Donor-Akzeptor-Systeme ermöglichen, die Eigenschaften des Ensembles gezielt zu untersuchen. Der Nutzen des Terpyridins in Multikomponenten-Systemen wurde von COLLIN, FLAMIGNI und SAUVAGE *et al.* treffend zusammengefasst:

- „als Templat, um Donor -und Akzeptor-Baustein [definiert] zusammenzubringen,
- als Elektronenleiter,
- wann immer möglich, als Photosensibilisator.“ [28]

Im Allgemeinen dienen diese Punkte in diversen Übersichtsartikeln und Monographien [20,23,24,26,29,34] als primäre Begründung für die Verwendung des Terpyridin-Bausteins. Speziell der letzte Punkt soll im nächsten Abschnitt näher vorgestellt werden.

---

<sup>a</sup> Im Gegensatz zu den Ionen der leichteren Elemente wie z.B.  $\text{Zn}^{II}$ , die oft kinetisch labil sind und Ligandenaustausch zeigen.

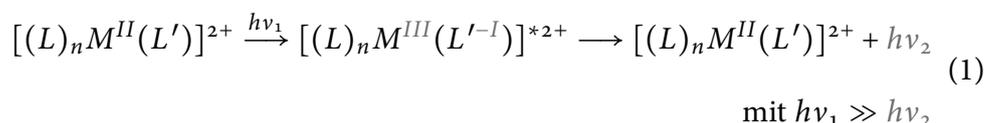
### 1.1.3.2 Forschungsstand zur Photophysik der Polypyridyl- und Multi-chromophor-Systemen

Worauf beruht nun das anhaltende Interesse an der Verbindungsklasse der Polypyridyl-Systeme?

Einige Eckpunkte der Entwicklung seien auch in dieser Arbeit zum besseren Verständnis außerhalb des veröffentlichungsrelevanten Fokus angebracht, um eine Antwort auf die oben genannte Frage ableiten zu können.

Das Forschungsgebiet entwickelte sich mit der Entdeckung der langlebigen Lumineszenz von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) bei tiefer Temperatur (77K).<sup>[39]</sup> Ein Meilenstein der Forschung an Polypyridylkomplexen waren ADAMSONS Publikationen über die Eignung von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) als Reagenz für einen photoinduzierten Elektronentransfer ( $p-e^-T$ ) Anfang der 1970er Jahre.<sup>[40,41]</sup> Ein langlebiger angeregter Zustand ist oft Voraussetzung für den Einsatz als  $p-e^-T$ -Reagenz. Mit diesem Anwendungsfeld erfolgte die Initialzündung (vgl. Abbildung 1),<sup>[42]</sup> die bis heute die Polypyridyl-Komplexe der Gruppe 8 – insbesondere  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) und  $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$  – zu den „meist untersuchten anorganischen Chromophoren für lichtinduzierte Ladungstrennung“<sup>[43]</sup> machte. Die Studien erstrecken sich von grundlegenden Arbeiten, die in den ersten ausführlichen Übersichtsartikeln in den 1980er Jahren genannt werden<sup>[34,42]</sup> und den aktualisierten Fassungen<sup>[23,27]</sup> bis in die heutige Zeit der Femtosekunden-Spektroskopie.<sup>[43,44]</sup> Die Natur des emittierenden Zustands wurde zuerst von CROSBY *et al.* im Jahr 1965 mit Studien zur Lebenszeit des angeregten Zustands ( $\approx 6-10 \mu\text{s}$  bei 77 K) umfassend untersucht und um Publikationen zu den beteiligten elektronischen Zuständen in den nächsten Jahren ergänzt: Es emittiert ein Metall-Ligand Charge-Transfer (MLCT) Triplett-Zustand (kurz:  $^3\text{MLCT}$ ).<sup>[45,46]</sup>

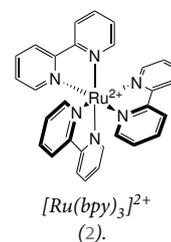
„Diese Zuweisung etablierte sich nachfolgend aufgrund der Korrelation von Emissionsenergie und dem Redoxverhalten“ des Komplexes, wie WANG, DEL GUERZO und SCHMEHL zusammenfassten.<sup>[47]</sup> Der zugrunde liegende Prozess für die Emission kann daher auf einen intramolekularen Elektronentransfer ( $e^-T$ ) (siehe Gleichung 1) zurückgeführt werden,<sup>[34,48]</sup> der – wie häufig bei Ladungsrekombination – mit der Emission von Licht begleitet ist.



„Dementsprechend kann dieser Prozess in gewissen Grenzen durch

- Modifikation des am einfachsten zu reduzierenden Liganden ( $L'$ ) und
- Variation des Einelektronenoxidationspotentials am Metall durch Wahl geeigneter (redox-inerter) Liganden ( $L$ )

beeinflusst werden.“<sup>[47]</sup> Dieser Umstand erklärt, weshalb die „Übergangsmetallkomplexchemie in diesem Zusammenhang so attraktiv ist, denn geometrische



und elektronische Diversität kann durch die Synthese eingeführt werden,“ wie McCUSKER *et al.* in einer Studie zu der intraliganden Elektronendelokalisierung nach Photoanregung festhielten. [48] Mit den immer kürzer zeitlich auflösenden Spektroskopie-Methoden werden zunehmend Grundsatzfragen geklärt, [43,47] z.B. über welchen Weg in Polypyridyl-Komplexen ein Elektron<sup>a</sup> nach der Anregung aus dem instantan gebildeten FRANK-CONDON-Zustand in den <sup>3</sup>MLCT-Zustand relaxiert. [48,49,50]

Die aktuellen Erkenntnisse zu  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) und vergleichbaren Polypyridyl-Komplexen werden in einem jüngst<sup>b</sup> erschienenen, ausführlichen Übersichtsartikel von THOMPSON, ITO und MEYER vorgestellt. [51]

In der Quintessenz, um eine Antwort zu geben, warum die Polypyridylübergangsmetallkomplexe so interessant sind, beschäftigt sich dieser Forschungszweig mit dem Verständnis bzw. mit der gezielten Manipulation des (photo-)angeregten Zustands. Ziel ist es die Ladungstrennung durch Licht bzw. die Redox-eigenschaften des angeregten Zustands zu nutzen.

Eine für diese Arbeit relevante photokatalytische Anwendung, die sich aus den ersten Studien zum p-e<sup>-</sup>T von Polypyridyl-Komplexen wie dem  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) zu einem eigenen Feld entwickelt hat, sei als Beispiel genannt: Im Zuge des technologischen Fortschritts ist durch das Verständnis von Halbleitermaterialien die Anwendung eben solcher Komplexe in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen (DSSCs) [4,5,6,7] – nach ihrem Erfinder auch GRÄTZEL-Zellen genannt – stark in den Vordergrund getreten. In der Öffentlichkeit sind DSSCs mittlerweile als kostengünstige Alternative zur Fertigung aus Silicium bekannt, [52] wobei ihre Effizienz mit ca. 11 % [7] allerdings noch verbesserungswürdig ist.<sup>c</sup>

Die Entwicklung und Erkenntnisse der  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Chemie wurden im Laufe der Zeit versucht auf  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (3) zu übertragen. So untersuchten CROSBY *et al.* [54] im Jahr 1981 die Ru<sup>II</sup>-Komplexe der tridentaten Polypyridyl-Liganden mit Fokus auf den <sup>3</sup>MLCT Zustand. [47] Die charakteristische rotorange, langlebige Lumineszenz des <sup>3</sup>MLCT-Zustands tritt allerdings erst bei tiefer Temperatur hervor. Dieser Bericht verdeutlicht bereits einen bedeutenden Nachteil der Komplexe des Terpyridins, denn der strukturelle Vorteil der Terpyridin-Liganden (siehe Schema 1.3) hat einen hohen Preis: *Gewöhnliche* Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexe sind – im Gegensatz zu allen Bipyridin-Komplexen des Ru<sup>II</sup> [34] – bei Raumtemperatur (RT) *nicht* lumineszent. Durch Studien von CREUTZ und SUTIN *et al.* [55] (1976) zu der Desaktivierung (*quenching*) des angeregten Zustands wurde ersichtlich, dass die Lebenszeit des angeregten Zustands<sup>d</sup> unter 5 ns liegt (damals Instrumentenlimit). Die ex-

<sup>a</sup> Bei Mehrkomponentensystemen (Dy- und Polyaden) ist auch der Verbleib des Defektelektrons – im Allgemeinen „Loch“ genannt – interessant, wodurch insgesamt eine Ladungstrennung beschrieben wäre. <sup>b</sup> Aus Anlass der PORTER Medal-Verleihung 2013 während des 24<sup>th</sup> IUPAC Symposium on Photochemistry in Coimbra, Portugal an MEYER. <sup>c</sup> Dennoch sind bereits erste Produkte für mobile Anwendungen erhältlich, siehe Ref. [53]. Einige größere Solarpaneele sind in Ref. [6] am Ende des Artikels abgebildet. <sup>d</sup> Unabhängig von der Kenntnis der Natur dieses Zustands.

trem kurze Verweildauer im angeregten Zustand stand der Verwendung als Photokatalysator oder ähnlichen Anwendungen entgegen, wodurch Terpyridin-Komplexe für diese Felder vorerst aus dem Fokus rückten. Der präzisierte Wert (0,25 ns) wurde über ein Jahrzehnt später von derselben Forschergruppe über die transiente Absorption (TA)-Technik gemessen. [56]

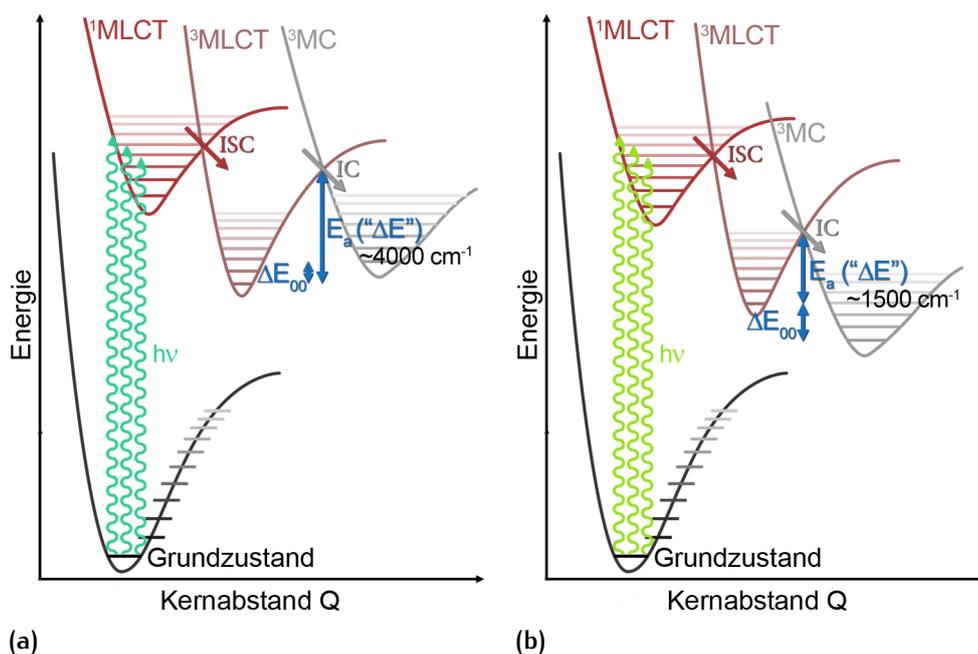
In der Retrospektive ließ dieser verbesserungswürdige Umstand die Wissenschaftsgemeinde nicht ruhen, da Photokatalysatoren auf Basis des tpy-Liganden aufgrund der vorteilhaften Geometrie viel Potential für Grundsatzfragen der Ladungsseparation versprachen (vgl. Abschnitt 1.1.3.1). Entsprechend ist es nicht verwunderlich, dass seit dem Aufschwung der bidentaten Verbindungen ein eigener Forschungszweig für die Photophysik der Terpyridinübergangsmetall-Komplexe entstanden ist.

Eine maßgebende Veröffentlichung von MAESTRI, BALZANI und CONSTABLE *et al.* zeigte wie Terpyridin-Liganden modifiziert werden können, um Lumineszenz aus dem  $^3\text{MLCT}$ -Zustand bei Raumtemperatur zu erhalten: [57] „Sie führten EDGs und EWG als Substituenten in der 4'-Position am tpy-Liganden ein, worüber  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe zugänglich sind, deren  $^3\text{MLCT}$ -Zustand energetisch tiefer liegt als bei  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (3).“ [26] Weitere Beispiele dieser Korrelation [57] bietet die Zusammenfassung von HANAN *et al.* [25] Durch diese – gleichsam eigene – Initialzündung für die Möglichkeiten der  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Komplexe entwickelte sich ein Interesse an der Charakterisierung und Modifikation der beteiligten angeregten Zustände. Somit konnte die bis *dato* extrem kurze Verweildauer auf bis zu 50,0 ns gesteigert werden. Dieses wurde über Änderungen der (relativen) Energie des *lowest unoccupied molecule orbital* (LUMO) mit  $\pi^*$  Charakter und des *highest occupied molecule orbital* (HOMO) ( $\text{Ru}^{\text{II}}$ - $d_{xy,xz,yz}$ -Charakter) durch den Einfluss der Substituenten erklärt [57] – in der Summe einer Modifikation des  $^3\text{MLCT}$ -Zustands (siehe Schema 1.5, Seite 13).

Aus Temperatur-abhängigen Messungen der Lebenszeit ( $\tau$ ) konnten über ARRHENIUS-Analyse Aktivierungsenergien ( $\Delta E$ ) von  $<600 \text{ cm}^{-1}$  für den Bis( $\text{Me}_2\text{Ntpy}$ )-Komplex (4a) und bis zu  $2600 \text{ cm}^{-1}$  für den Bis( $\text{MeSO}_2\text{-tpy}$ )ruthenium(II)-Komplex (4b) für den Zugang in den Desaktivierungspfad ermittelt werden (vgl.  $\Delta E([\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+})$   $3000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  [34,51] gegenüber  $\Delta E([\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+})$   $1500\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ , [58,59] siehe Schema 1.4).

Es kann als etabliert gelten, [23,26,34,47,51,60] dass metallzentrierte (MC) Triplett-Zustände ( $^3\text{MC}$ ), welche thermisch über innere Umwandlung (IC) aus dem  $^3\text{MLCT}$ -Zustand<sup>a</sup> populiert werden können (*via* BOLTZMANN-Verteilung, Gleichung 3), als Pfad für eine schnelle, nicht-radiative Relaxation dienen (vgl. Schema 1.4). Die Definition der Punkte für die Berechnung von  $\Delta E$  sind in der Literatur nicht immer präzise argumentiert (siehe Schema 1.4), da der angeregte  $^3\text{MC}$ -Zustand nicht direkt beobachtbar ist. Um einen genauere Definition be-

<sup>a</sup> Der  $^3\text{MLCT}$ -Zustand wird über die übliche Kaskade von IC aus dem FRANK-CONDON-Zustand zu  $^1\text{MLCT}$  und nachfolgend zügig verlaufenden Interkombination (ISC) gebildet, *cf.* Ref. [43].

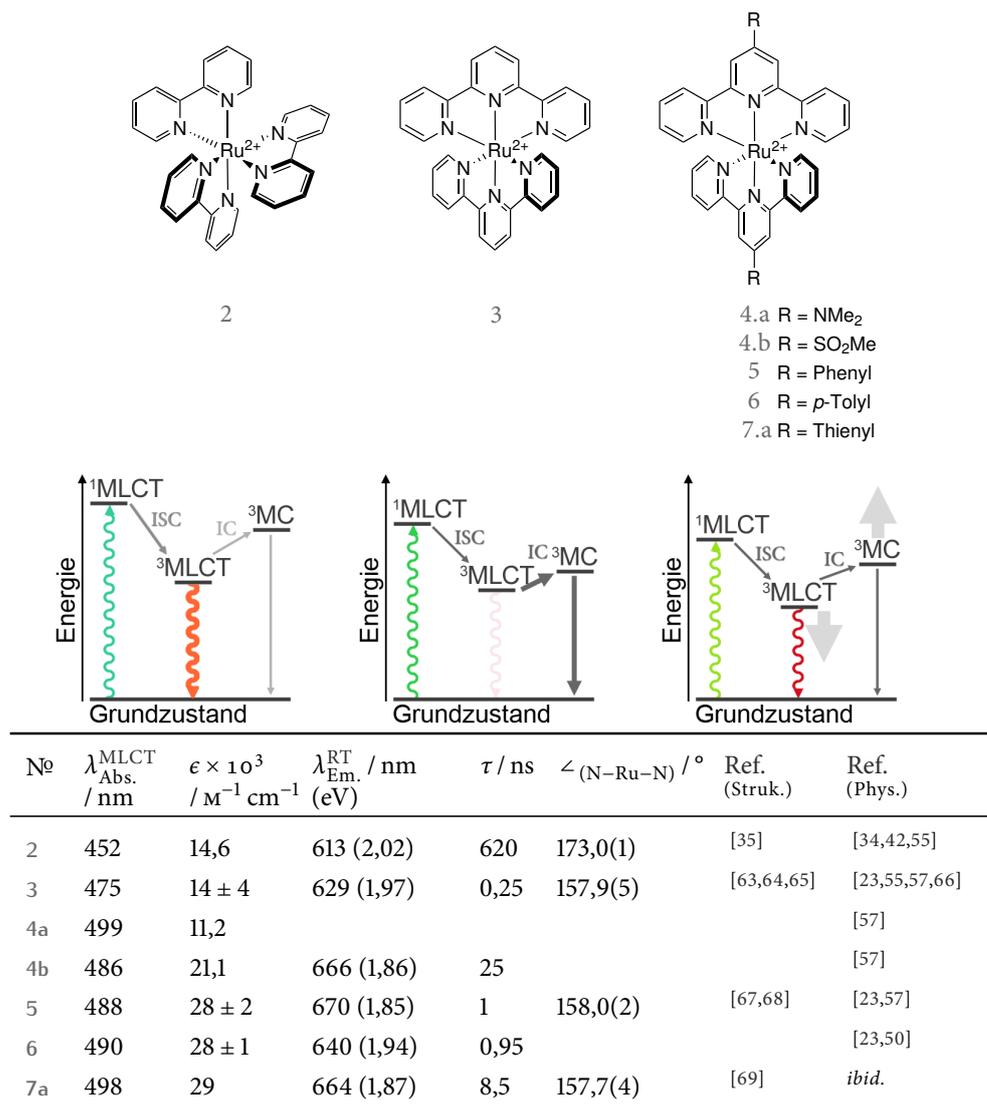


**Schema 1.4.** PERRIN-JABLONSKI-Diagramme zur schematischen Darstellung der energetischen Unterschiede zwischen dem Komplex  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) (a) und  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (3) (b) nach Photoanregung. Eigene Darstellung in Anlehnung an Ref. [26, 34, 43], Werte für  $\Delta E(2)$  aus Ref. [34, 51],  $\Delta E(3)$  aus Ref. [58, 59].

müht sich die schwedische Forschergruppe um JOHANSSON, GODINHO, PERSSON und HAMMARSTRÖM *et al.*: Es wurde angemerkt, dass „ $\Delta E$  sich für gewöhnlich [in der Literatur] auf die Aktivierungsenergie [ $E_a$ ] bezieht“ und damit den Energieunterschied zu dem irreversiblen Potentialhyperflächenschnittpunkt in den <sup>3</sup>MC-Zustand bezeichnen soll und nicht die Differenz der beiden Nullpunktsenergien [ $\Delta E_{00}$ ].“<sup>[26]</sup> Theoretische Studien der Gruppe zeigen, dass der <sup>3</sup>MC-Zustand in Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexen und Derivaten isoenergetisch oder auch energetisch niedriger liegen kann, wenn die relaxierte Geometrie der Zustände betrachtet wird.<sup>[33,61,62]</sup> Solche Betrachtungen werden in Kapitel 1.3.4 weiter ausgeführt.

Das vorgestellte Konzept von MAESTRI, BALZANI und CONSTABLE nimmt über EDG/EWG-Substitution direkt Einfluss auf die energetische Lage des <sup>3</sup>MLCT-Zustands. Es existieren aber noch weitere Parameter, um die Lebensdauer des angeregten <sup>3</sup>MLCT-Zustands zu beeinflussen, wodurch sich das Zusammenspiel der Einflussfaktoren verkompliziert, wie nachfolgend vorgestellt wird.

Ein Parameter, der positiv auf die Lebenszeit des angeregten Zustands wirkt, ergibt sich über eine erweiterte Delokalisierung der Elektronendichteverteilung des <sup>3</sup>MLCT-Zustands über das Ligandengerüst.<sup>[24,25,70]</sup> Spezifisch wird dabei oft die Studie von MCMILLIN *et al.* für den Effekt einer steigenden Anzahl an Phenyl-Substituenten in 4'-, 4- und 4"-Position am Beispiel von  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$



**Schema 1.5.** Photophysikalische Kenngrößen von verschiedenen Polypyridylruthenium(II)-Komplexen und qualitative PERRIN-JABLONSKY-Diagramme mit Verdeutlichung der Hauptpfade für Relaxation über Emission oder strahlungslose Desaktivierung in Anlehnung an Ref. [24, 26, 47].

(3) als Begründung angeführt. [58] Der Delokalisierungseffekt erklärt unter anderem auch, dass Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexe mit Phenyl- (5), [23] Toly- (6) [23] und – für diese Arbeit relevant – Thienyl-Substituenten (7a) [69,71] ebenfalls bei RT mit Quantenausbeuten ( $\Phi_{\text{Lum.}}$ ) zwischen  $2,0 \cdot 10^{-5}$ – $8,8 \cdot 10^{-5}$  und Lebenszeiten von  $\tau = 0,95 \text{ ns}$  (für 6) bis  $8,5 \text{ ns}$  (für 7a) sehr schwach lumineszieren (vgl. Schema 1.5). Durch den Effekt der vergrößerten Delokalisation steigt auch der molare Absorptionskoeffizient ( $\epsilon$ ) und das MLCT-Bandenmaximum verschiebt sich zu niedrigen Energien.<sup>a</sup>

Die Stabilisierung des <sup>3</sup>MLCT-Zustands kann jedoch nicht beliebig vorangetrieben werden. Jede Verringerung der energetischen Lage des <sup>3</sup>MLCT-

<sup>a</sup> Auf Substituenteneffekte bezüglich des Absorptionsverhaltens wird gezielter in Kapitel 1.3.3.1 eingegangen (Seite 62).

Zustands gegenüber dem Grundzustand ( $S_0$ ) vergrößert zwar die energetische Separation zu dem schnell deaktivierenden  $^3MC$ -Zustand, gleichzeitig nimmt aber die direkte strahlungslose Desaktivierungsgeschwindigkeit zu. Dieser Effekt beruht auf der Kopplung von Schwingungsquantenzuständen des Grundzustands und eines angeregten Zustands <sup>[72]</sup> (hier:  $^3MLCT$ ). Bildlich betrachtet vermittelt eine hohe Überlappung – der FRANCK-CONDON-Faktor<sup>a</sup> – zwischen zwei orthogonalen und in diesem Fall isoenergetischen Vibrationswellenfunktionen über eine „*promoting mode*“ <sup>[51,73]</sup> den Zustandswechsel bei gleichen Kernkoordinaten (siehe Schema 1.6). Für gewöhnlich interessiert dabei der Wechsel zur (energetisch günstigeren) Grundzustandspotentialhyperfläche, wodurch Desaktivierung über Stöße mit Lösungsmittelmolekülen (thermische Äquilibration) bis in den Schwingungsgrundzustand von  $S_0$  möglich wird. Wie üblich verläuft „[diese Art der] strahlungslosen Desaktivierung [...] also unter Energieerhaltung, die ursprüngliche Energie des angeregten Zustands findet sich in den angeregten Vibrationszuständen des Grundzustands und [nachfolgender] Stoßrelaxation mit dem Lösungsmittel wieder.“ <sup>[51]</sup>

Der lineare Zusammenhang zwischen der Energie des  $^3MLCT$ -Zustands und der Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung ( $k_{str.los}$ ) wurde erstmals im Jahr 1982 von MEYER *et al.* für eine Reihe von Osmium(II)-Komplexen mit Polypyridyl-Liganden wie  $[Os(bpy)_3]^{2+}$  gezeigt <sup>[74]</sup> und wenige Jahre später zusammengefasst präsentiert. <sup>[60,73]</sup>

$$k_{str.los} \propto \exp\left(\frac{-\gamma\Delta E_{00}}{\hbar\omega_{MW}}\right)$$

$$\gamma = \ln\left(\frac{\delta E_{00}}{S_{MW}\hbar\omega_{MW}}\right) - 1 \quad (2)$$

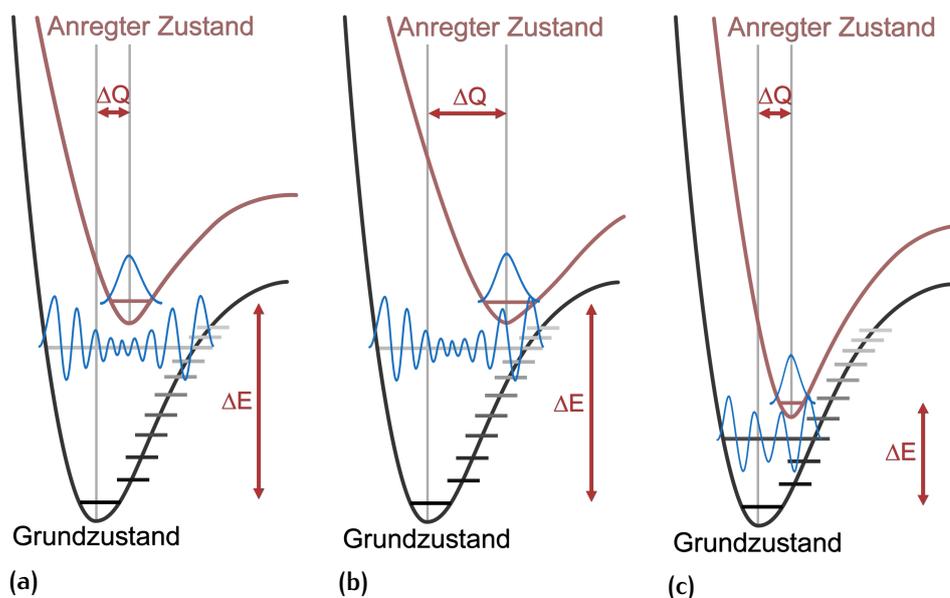
$$S_{MW} = \left(\frac{m_{red}\cdot\omega_{MW}}{2\hbar}\right)(\Delta Q)^2$$

Über die FRANCK-CONDON-Analyse ist neben der mittleren Energie der *promoting mode* ( $\hbar\omega_{MW}$ ) auch der sogenannte (mittlere) HUANG-RHYS-Faktor ( $S_{MW}$ ) zugänglich, <sup>[47,48,75]</sup> der die Differenz als *root-mean-square deviation* (RMSD) der Kernkoordinaten  $Q$  zwischen den jeweiligen Vibrationsgrundzuständen beschreibt und damit ein Maß für die Verzerrung der Molekülgeometrie des angeregten Zustands darstellt. Eine solche FRANCK-CONDON-Analyse für  $[Ru(tpy)_2]^{2+}$  ist von der Forschergruppe um HARRIMAN *et al.* publiziert worden. <sup>[76]</sup> Die *promoting mode* ist zu  $1380 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt worden und damit liegt die gekoppelte Schwingungsmode der Desaktivierung in der typischen IR-Region der C=C und C=N-Valenzschwingungen.

Wie im ersten Absatz bereits angedeutet, bieten Delokalisierungseffekte eine weitere Methode zur Beeinflussung der energetischen Lage des  $^3MLCT$ -Levels und können die qualitativen Aussagen des *energy gap law* für die Familie der

<sup>a</sup> Der quadrierte Wert des Überlappungsintegrals zwischen den Schwingungswellenfunktionen.

Polypyridylmetallkomplexe aufweichen.<sup>[70]</sup> Die experimentelle Überprüfung ist weiterhin maßgebend, zumal Daten aus Tieftemperaturlumineszenzspektroskopie für die theoretische Modellierung nötig sind. MEYER hielt fest, dass eine „FRANCK-CONDON-Analyse immer dann möglich ist, wenn Emission und Desaktivierung von demselben angeregten Zustand ausgehen.“<sup>[60]</sup>



**Schema 1.6.** Erklärung der Parameter, welche die Desaktivierung über das *energy gap law* beeinflussen: Es wird von dem Nominalfall (Schema a) mit einem gegebenen Energieabstand (*energy gap*)  $\Delta E_{00}$  und einem relativen Versatz der Kernkoordinaten zwischen Grund- und angeregten Zustand  $\Delta Q$  ausgegangen. Ist bei gleichem Energieunterschied die Verzerrung im angeregten Zustand größer (b), vergrößert sich die Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung durch vibronische Überlappung der Schwingungswellenfunktionen. Liegt bei gleichem Versatz der Kernkoordinaten der angeregte Zustand bei niedriger Energie (c), ist wiederum eine effiziente Interaktion mit tieferen Vibrationswellenfunktionen des Grundzustands möglich, da diese höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeiten um die mittleren Kernkoordinaten haben. Erstellt und modifiziert nach Ref. [48, 72].

Welche Möglichkeiten gibt es, um die Photophysik von Terpyridin-Komplexen darüber hinaus zu verbessern?

Da die metallzentrierte Zustände aus der klassischen Ligandenfeldtheorie von *d*-Orbitalen mit Annahme idealer Symmetrie des Oktaeders abgeleitet werden, ergibt sich automatisch die Ligandenfeldstärke als ein Einflussfaktor. Eine richtungsweisende Veröffentlichung von SCANDOLA und COLLIN *et al.*<sup>[77]</sup> zeigte den Effekt der Substitution eines Terpyridin-Liganden durch drei ‚spektrochemisch‘ stärkere Liganden – in diesem Fall Cyanid-Ionen.<sup>[77]</sup> Der resultierende

Komplex  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{CN})_3]^-$  (8) war bei RT lumineszent (siehe Schema 1.7, Seite 17,  $\lambda_{\text{Em.}} = 751 \text{ nm}$ ,  $\tau = 40 \text{ ns}$ ).

Eine vollständige Substitution *eines* Terpyridin-Liganden durch drei  $\eta^1$ -Liganden ist nicht hilfreich, wenn der Aufbau von funktionalisierten Bis(terpyridin)-Komplexen das Ziel ist, z.B. um deren geometrische Vorteile (vgl. Abschnitt 1.1.3.1) zu nutzen. Ebenso verbietet sich dann die Verwendung von Bipyridin und analogen bidentaten Liganden.

JOHANSSON und HAMMARSTRÖM *et al.* [78] optimierten deswegen im Jahr 2006 den N–Ru–N-Bisswinkel ( $\angle_{(\text{N-Ru-N})}$ ) des Terpyridin-Liganden als zweiten, wichtigen Parameter der Ligandenfeldaufspaltung durch Veränderung am Chelatmotiv selbst. Der neuartige Bis(8'-chinolyl)pyridin (bqp)-Ligand zeigte einen Bisswinkel  $\angle_{(\text{N-Ru-N})}$  von  $179,6^\circ$  in der Röntgenstrukturanalyse des entsprechenden  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexes 9 (vgl. Schema 1.7).<sup>a</sup> [78] Das HAMMARSTRÖM-System  $[\text{Ru}(\text{bqp})_2]^{2+}$  (9) ähnelt in diesem Fall zum einen der Stammverbindung  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (3) (vgl. Schema 1.5) am stärksten und zum anderen zeigt es gleichzeitig eine der längsten publizierten Lebenszeiten ( $\lambda_{\text{Em.}} = 700 \text{ nm}$ ,  $\tau = 3,0 \mu\text{s}$  bei RT). [78] Dieses Konzept des Bisswinkels als Parameter ist keineswegs neu. Es wurde schon lange angenommen, [24] dass primär die stärker oktaedrische Koordinationsgeometrie für das Metallzentrum in den Komplexen der bidentaten Serie wie z.B. dem  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) der Grund für die vorteilhafte Photophysik und höhere Aktivierungsenergie in die  $^3\text{MC}$ -Zustände (vgl. Schema 1.4) dieser Komplexe ist. [24]  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) zeigt – bedingt durch die  $D_3$ -Symmetrie [34,35] – einen Bisswinkel ( $\angle_{(\text{N-Ru-N})}$ ) von je  $173,0(1)^\circ$  [35]

Vos *et al.* nutzten bereits im Jahr 2003 das Konzept der Ligandenmodifikation durch Substitution der zwei äußeren Pyridyl-Ringe im Terpyridin-Liganden mit zwei deprotonierten 1,2,4-Triazol- oder 1,2,3,4-Tetrazol-Einheiten, um heteroleptische  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe wie 10 mit starken  $N$ - $\sigma$ -Donor-Eigenschaften zu erreichen ( $\lambda_{\text{Em. (Mw.)}} = 698 \pm 4 \text{ nm}$ ,  $\tau = 24 - 74 \text{ ns}$  bei RT). [79]

BERLINGUETTE und SCHUBERT *et al.* erweiterten dieses Konzept durch Substitution von zwei Pyridyl-Ringen durch 1,2,3-Triazol-Resten als Hilfsliganden. [80,81] Die modulare Synthese ermöglichte den Aufbau von reinen  $N$ -Donor-Liganden aber auch cyclometallierten Derivaten wie z.B. 11. Während die  $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$  und  $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ -Derivate mit ähnlichen Bisswinkeln ( $155,7(4)^\circ$ ) zwar eine Verbesserung der Lebenszeit ( $\tau = 0,5-12,3 \text{ ns}$  bei RT) gegenüber  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (3) ( $\tau = 0,25 \text{ ns}$  bei RT) zeigten, hob sich eine anderweitig publizierte  $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$ -Variante [81] deutlich ab ( $\lambda_{\text{Em.}} = 694 \text{ nm}$ ,  $\tau = 7,9 \mu\text{s}$ ), obwohl der Bisswinkel verkleinert war ( $\angle_{(\text{C-Ru-C})} = 154,3^\circ$ ). [81]

CHUNG *et al.* nutzten zwei  $N$ -Heterozyklische Carben (NHC)-Bausteine als Substituenten für die äußeren Pyridyl-Einheiten und konnten dadurch in Komplex 12 zum einen die Energie des  $^3\text{MLCT}$ -Zustands deutlich anheben und zum anderen Lumineszenz bei RT ( $\lambda_{\text{Em.}} = 532 \text{ nm}$ ,  $\tau = 0,49-0,82 \mu\text{s}$ ) erreichen. [82]

<sup>a</sup> Vgl. Mw. aus den Röntgenstrukturanalysen für  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (3)  $\angle_{(\text{N-Ru-N})} = 157,9(5)^\circ$ ; [63,64,65]  $[\text{Ru}(\text{phtpy})_2]^{2+}$  (5)  $\angle_{(\text{N-Ru-N})} = 158,0(2)^\circ$ . [67,68]

Anscheinend wurden die MC-Zustände durch die  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften der NHC-Koordination noch weiter destabilisiert. [25]

JOUVENOT und LOISEAU *et al.* [83] versuchten durch Verwendung der von FALLER und CRABTREE *et al.* [84] eingeführten, verwandten NHC-*pincer*-Liganden in Komplex 13, eine Verbesserung des Bisswinkels herbeizuführen. Die zwischen dem NHC-Baustein und dem zentralen Pyridinring insertierte  $\text{CH}_2$ -Gruppe wirkt zwar positiv auf die Koordinationsgeometrie ( $\angle_{\text{C-Ru-C}} 173,0(8)^\circ$ ), allerdings sind die resultierenden Komplexe bei RT nicht lumineszent. Es wurde von den Autoren vermutet, dass die Flexibilität des *pincer*-Liganden die schnelle vibronale Relaxation fördert. [83]

Schema 1.7 fasst einige Kenndaten für dieses und ähnliche Systeme zusammen. Die Entwicklung dieser und verwandter Ansätze ist in vielen der bereits genannten Übersichtsartikeln dargestellt. [24,25,26]

Nº	$\lambda_{\text{Abs.}}^{\text{MLCT}}$ / nm	$\epsilon \times 10^3$ / $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{Em.}}^{\text{RT}}$ / nm (eV)	$\tau$ / ns	$\angle_{(\text{N-Ru-N})} / ^\circ$	Ref. (Struk.)	Ref. (Phys.)
8	452	14,6	613 (2,02)	620	173,0(1)	[77]	<i>ibid.</i>
9	491	14	700 (1,77)	3000	177,6(7)	[78]	[78,85]
10	480	8,7	698 (1,78)	62			[79]
11	511	6,3	705 (1,76)	5,3	155,7(4)	[80]	<i>ibid.</i>
12	382	15,2	532 (2,33)	820	153,7(3)	[82]	<i>ibid.</i>
13	500	5,2	680 (1,82)	5	173,6(2)	[83]	<i>ibid.</i>

**Schema 1.7.** Photophysikalische Kenngrößen von verschiedenen Systeme mit Ligandenmodifikationen für die Veränderung des Bisswinkels N–Ru–N oder der  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Stärke.

Ein weiteres und letztes für diese Arbeit bedeutendes Konzept entwickelte sich ausgehend von den Ru<sup>II</sup>-Bipyridin-Komplexen durch einen richtungsweisenden Artikel von FORD und RODGERS aus dem Jahr 1992.<sup>[86]</sup> In diesem wird „eine neue Strategie basierend auf der Verknüpfung von einem Ru<sup>II</sup>-Komplex als Emitter und einem organischen Chromophor, dessen tiefst liegender und langlebiger Triplet-Zustand sich energetisch nahe zu dem emittierenden MLCT-Zustand befindet“,<sup>[87]</sup> beschrieben. Eine Grundvoraussetzung für die erfolgreiche Anwendung dieses Ansatzes ist, dass den beiden Bausteinen nach Verknüpfung z.B. durch einen elektronisch entkoppelten („isolierenden“) Linker (vgl. Zielsetzung, Abschnitt 1.1.2) ihre individuellen Eigenschaften erhalten bleiben – also nur schwach gekoppelt vorliegen.<sup>[24,47,87]</sup> Die elektronische Entkopplung kann – zumindest für den Singulett-Zustand – leicht anhand des Absorptionsspektrums im Ultraviolett (UV) bis in den sichtbaren Spektralbereich (Vis) überprüft werden, welches in der spektralen Charakteristik eine Summe der Komponenten ergeben sollte (vgl. Abschnitt 1.3.3.1). Eine starke elektronische Kopplung erzeugt hingegen einen gemeinsamen neuen Zustand niedriger Energie, so dass eine neue Absorptionsbande resultiert.

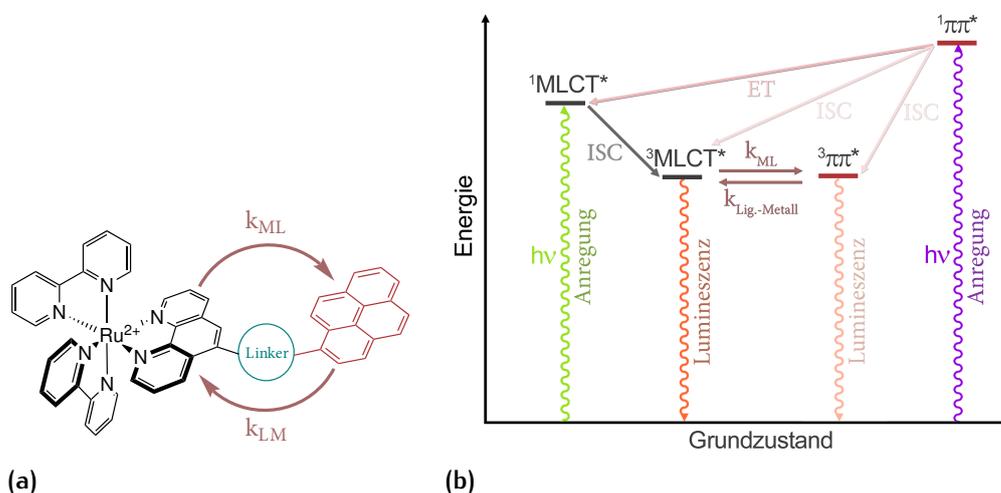
Dieses einfache Konzept ermöglicht in gewissen Grenzen, die Auswahl an passenden Bausteinen anhand der oftmals literaturbekannten Werte für die Triplet-Energie der Grundbausteine<sup>a</sup> einzuschränken. Für Ruthenium(II)-Komplexe mit bidentaten Liganden wird für gewöhnlich Pyren als ‚Triplet-Speicher‘ verwendet, da die Energie des Pyren-Triplets (Lit.<sub>(Mw.)</sub><sup>[75,87,88,89]</sup> = 16 770 ± 170 cm<sup>-1b</sup>) gut mit der aus der FRANK-CONDON-Analyse ermittelten Energie des <sup>3</sup>MLCT-Zustands für den Komplex [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (2) (Lit.<sub>(Mw.)</sub><sup>[51,87]</sup> = 16 430 ± 70 cm<sup>-1</sup>) und dessen Derivaten übereinstimmt. Da beide Systeme quasi isoenergetisch sind, wird die Population thermisch, also nach der Boltzmann-Statistik (Gleichung 3), bestimmt.

$$\frac{\text{MLCT}}{\text{LC}} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (3)$$

Vorteilhaft, aber nicht zwingend notwendig, ist eine leicht exergone Population des <sup>3</sup>LC-Zustands, so dass die Geschwindigkeit der Besetzung in Richtung des langsam desaktivierenden und damit langlebigen <sup>3</sup>LC-Zustands hoch ist ( $k_{ML}$ , siehe Schema 1.8). Hingegen bleibt der intrinsisch schnell deaktivierende <sup>3</sup>MLCT-Zustand (*vide supra*) in der ‚Rückbesetzung‘ (mit Rate  $k_{LM}$ , siehe Schema 1.8) stets wenig populiert und kann mit seiner intrinsischen Lumineszenzquantenausbeute ( $\Phi_{Lum.}$ ) emittieren.<sup>[87]</sup> „Das Ergebnis aber,“ wie WANG, DEL GUERZO und SCHMEHL schreiben, „ist stets dasselbe: Ein reversibler Energietransfer (ET) zwischen <sup>3</sup>LC- und <sup>3</sup>MLCT-Zustand führt zu einer verlängerten Lebenszeit für den <sup>3</sup>MLCT-Zustand; [...] solche Systeme widersetzen sich damit dem *energy gap law*.“<sup>[47]</sup> Aus diesem Umstand ergibt sich allerdings

<sup>a</sup> Siehe z.B. Ref. [47] für eine tabellarische Zusammenstellung von den Triplet-Energien der Bausteine oder Ref. [88] für die Daten verschiedener Chromophore. <sup>b</sup> D.h. ~ 2,07 ± 0,03 eV

automatisch, dass maximal die Lumineszenzquantenausbeute ( $\Phi_{\text{Lum.}}$ ) des ursprünglichen MLCT-Emitters erreicht werden kann und unter Umständen eine Reduktion von  $\Phi_{\text{Lum.}}$  eintritt, falls der LC-Triplett-Zustand ebenfalls *nicht vernachlässigbar* vibronal deaktiviert wird. [87]



**Schema 1.8.** Erklärung des Multichromophoransatz nach Ref. [87] für ein Verbund aus photoaktiven Metallkomplexen wie z.B.  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{phen}-\text{R})]^{2+}$ -Derivaten und einem organischen Chromophor wie dem Pyren (dunkelrot). Unbedeutende Desaktivierungspfade sind mattiert eingezeichnet. In der Veröffentlichung von FORD und ROGERS ist der Linker (dunkelcyan) ein Buttersäureamid. [86]

Überraschenderweise wurde dieses Konzept für lange Zeit nicht auf die Reihe der tridentanten Liganden übertragen. [24] Eine gute Zusammenfassung der Bemühungen dazu geben HANAN *et al.* in einem Übersichtartikel aus dem Jahr 2005. [24] Von dieser Gruppe stammt die Bezeichnung ‚Multichromophor-Ansatz‘. [16] Hierfür werden mehr als ein organisches Chromophor mit einem Triplett-Zustand ähnlicher Energie zum  $^3\text{MLCT}$ -Zustands angebunden. Wie zuvor auch, ist es dabei wichtig, dass die Chromophore ihren individuellen Charakter selbst bei  $\pi$ -Konjugation zu weiteren Bausteinen beibehalten. [24,47,87]

Ein erster Versuch *zwei* organische Substituenten mit niedriger Triplett-Energie und ein  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Baustein zu vereinen, ohne explizit den Multichromophoren-Effekt als Ziel zu nennen, wurde noch zuvor von CONSTABLE, BALZANI und MAESTRI *et al.* im Jahr 1998 publiziert. [15] Dazu wurde Anthracen an 4'-Position des Terpyridins direkt angebunden und die homoleptischen Komplexe dieses 4'-(9-Anthryl)-2,2':6,2"-terpyridin-Liganden  $[\text{M}(\text{ant-tpy})_2]^{2+}$  spektroskopisch untersucht (mit  $\text{M}=\text{Ru}$  (14),  $\text{Os}$  (15) und  $\text{Zn}^a$ ). Im Fall des  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Systems 14 (siehe Seite 23) löscht das energetisch tieferliegende Triplett des Anthracens (Lit. =  $14\,900\text{ cm}^{-1} \sim 1,84\text{ eV}$  [88]) als  $^3\text{LC}$ -Zustand den  $^3\text{MLCT}$ -Zustand gänzlich. In erster Näherung kann dieses bereits aus den Daten für

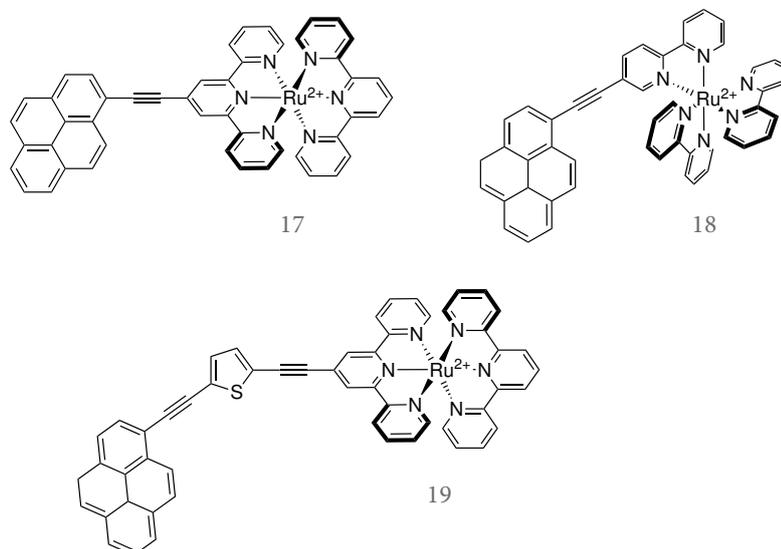
<sup>a</sup> Dieser Komplex diente – wie üblich – nur als spektroskopische Referenzverbindung.

den unsubstituierten Stammkomplex  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (3) abgeleitet werden, dessen  $^3\text{MLCT}$ -Zustand über die Approximation des Tieftemperaturemissionsmaximums ( $\lambda_{\text{Em.}} = 600 \pm 2 \text{ nm}$  [23,76]) für die Energie des  $^3\text{MLCT}$ -Zustands ( $E_{00}$ ) mit  $16\,670 \text{ cm}^{-1}$  angegeben werden kann. Anhand der Gleichung 3 für die Population der Energieniveaus ergibt sich eine Besetzung von unter 0,02 % für den  $^3\text{MLCT}$ -Zustand, so dass die beobachtete Löschung bei RT nicht verwundert. HARRIMAN *et al.* geben für den  $^3\text{MLCT}$ -Zustand von  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (3) aus der FRANK-CONDON-Analyse einen auf RT extrapolierten Wert von  $16\,950 \text{ cm}^{-1}$  an, [76] wodurch offensichtliche Konsequenzen für die Population des  $^3\text{MLCT}$ -Zustands resultieren. Selbst bei der vorteilhafteren Annahme des Phenyl-Systems 5 als Approximation des Anthracen-Ensembles 14 bleibt der Rücktransfer endergon ( $\lambda_{\text{Em.}} 629 \text{ nm} \sim 15\,900 \text{ cm}^{-1}$  [57]) und der  $^3\text{MLCT}$ -Zustand wenig besetzt (2,5 %).

Der Bericht von CONSTABLE, BALZANI und MAESTRI *et al.* über  $[\text{Ru}(\text{ant-tpy})_2]^{2+}$  (14) und  $[\text{Os}(\text{ant-tpy})_2]^{2+}$  (15) enthält außerdem einen für die vorliegende Arbeit wichtigen indirekten Beweis (vgl. Abschnitt 1.4) für einen  $^3\text{LC}$ -Zustand: Die Anthracen-Diade 14 generiert bei Bestrahlung mit Licht Singulett-Sauerstoff, welches für solche Komplexe selten berichtet wird, [2] da die Lebenszeit der weitgehend unmodifizierten Terpyridin-Komplexe wie 3 und 5 im angeregten Zustand für eine effektive Sensibilisierung von Singulett-Sauerstoff schlicht zu kurz ist (*vide supra*). Der gebildete Singulett-Sauerstoff greift nachfolgend das Anthracen-Chromophor in 14 über *endo*-Peroxidbildung an, so dass sich System 14 autophotokatalytisch abbaut. [15] Das korrespondierende  $\text{Os}^{\text{II}}$ -System 15 emittiert hingegen bei  $\lambda_{\text{Em.}} = 728 \text{ nm}$  ( $\sim 13\,740 \text{ cm}^{-1}$ ) unabhängig davon, ob in die (prominenten) Absorptionsbanden des Anthracens oder in die MLCT-Banden des Komplexes angeregt wird. Die Lebenszeit ist gegenüber dem  $\text{Os}^{\text{II}}$ -Stammkomplex des Terpyridins  $[\text{Os}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (16) allerdings verkürzt (15, [15]  $\tau = 86 \text{ ns}$  vs.  $\tau = 269 \text{ ns}$  für  $[\text{Os}(\text{tpy})_2]^{2+}$  [15,23] (16)). Singulett-Sauerstoff kann bei Nanosekunden-Lebenszeiten des Triplett-Zustands in sauerstoffhaltiger Lösung unabhängig von der Natur des Triplett *immer* erzeugt werden. Deswegen eignet sich dieser Sensibilisierungstest im Fall von Osmium(II)-Komplexen nicht für einen Rückschluss auf ein  $^3\text{LC}$ -Niveau. [15]

HARRIMAN und ZIESSEL *et al.* [89] berichteten im Jahr 1999 von dem reversiblen ET zwischen einem Pyren-Baustein und dem  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Fragment in dem heteroleptischen Komplex 17, in dem die beiden Einheiten über eine einfache Ethinyl-Einheit verbrückt sind (siehe Schema 1.9). Das bichromophore Ensemble 17 zeigt eine langlebige Lumineszenz bei RT ( $\lambda_{\text{Em.}} = 698 \text{ nm}$ ,  $\tau = 580 \text{ ns}$ ). Ein in gleicher Art abgeleiteter Komplex 18 des  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  mit einem Ethinylpyren-modifizierten bpy-Liganden wurde ebenfalls evaluiert und ergab mit  $\lambda_{\text{Em.}} = 670 \text{ nm}$  bei  $\tau = 42 \pm 4 \mu\text{s}$  eine beachtliche Steigerung gegenüber dem flexiblen System von FORD und RODGERS. [86] Der Energieunterschied zu dem  $^3\text{MLCT}$ -Zustand des  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Fragments wird mit  $930 \text{ cm}^{-1}$  angegeben, wodurch eine 98 %ige Population des Triplett am Pyren ( $=^3\text{LC}$ ) resultiert. Zusammenfassend konnte sowohl das Ursprungssystem als auch ein

Terpyridin-System (17) über den Einbau des starren Ethinyl-Bausteins verbessert werden. Für das Terpyridin-System befand sich jedoch ein Großteil der Triplett-Population (87 %) auf dem  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Fragment. Ein Energieunterschied ( $\Delta E$ ) von  $390 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Triplett Energie von  $15\,000 \text{ cm}^{-1}$  für 17 wurde postuliert.



**Schema 1.9.** Die von den Forschergruppen um BENNISTON, HARRIMAN und ZIESEL *et al.* publizierten, bichromophoren Bis(terpyridin)metall- 17<sup>[89]</sup> und 19<sup>[90]</sup> bzw. Tris(bipyridin)metall-Komplexe 18<sup>[89]</sup> mit Pyren-Bausteinen.

Ähnlich erfolgreich bei der Verlängerungen der Lebenszeit war die später von dieser Gruppe berichtete<sup>[90]</sup> Verknüpfung von *zwei*  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Fragmenten über einen 2,5-Di(ethinyl)thiophen-Baustein als Linker.<sup>a</sup> In dem Bericht wurde allerdings auch eine mononukleare Vorstufe mit einem unkoordinierten Terpyridin-Ligand evaluiert, der somit im Rahmen des Multichromophoren-Konzepts als organischer ‚Triplett-Speicher‘ aufgefasst werden kann. Das System zeigt allerdings nur leicht verbesserte Kenndaten ( $\lambda_{\text{Em.}} = 685 \text{ nm} \sim 14\,600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau = 70 \text{ ns}$ ), die typisch für eine erweiterte Delokalisierung sind. Die Triplett-Energie wurde über FRANK–CONDON-Analyse zu  $15\,550 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Die Koordination von (photophysikalisch „inerten“) Zink-Ionen am unkoordinierten Liganden hatte keine Auswirkungen.<sup>[90]</sup>

Für ein später (2004) – sozusagen als logische Kombination – synthetisiertes 2,5-Di(ethinyl)thiophen-System 19 (vgl. Schema 1.9) mit Pyren anstatt des zweiten  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Fragments wurde eine duale Emission bei tiefer Temperatur beobachtet, die mehrere Interpretationen zulässt.<sup>[75]</sup> Die Autoren weisen der Emission bei längerer Wellenlänge ( $\lambda_{\text{Em.}} \text{ ca. } 710 \text{ nm}$ ) ein energetisch tieferliegenden ( $\approx 605 \text{ cm}^{-1}$ ) „intra-liganden Charge-Transfer (ILCT)-Zustand zwischen Pyren und dem koordinierenden tpy-Baustein“ zu.<sup>[75]</sup> Hingegen ist

<sup>a</sup> Der Fokus dieser Arbeit liegt auf mononuklearen Komplexen, entsprechend wird auf solche dinuklearen Systeme nicht weiter eingegangen.

die Emission bei höherer Energie ( $\lambda_{\text{Em. ca. 680 nm}}$ ) auf den  $^3\text{MLCT}$ -Zustand zurückzuführen, der nach üblichem Schema bei höheren Temperaturen unabhängig von dem Pyren-Chromophor strahlungslos relaxiert. Dieses Beispiel ist also ein Grenzfall des Multichromophor-Ansatzes, in welchem beide Bausteine nicht mehr gemeinsam emittieren.

Am erfolgreichsten, sofern diese Beurteilung getroffen werden darf, waren HANAN *et al.* mit dem Einbau eines konjugierten 2-Pyrimidyl-Linkers als koplanaren Baustein zu dem Terpyridin-Fragment. <sup>[16,24,91]</sup> Durch die gute Konjugation im 4'-erweiterten Terpyridin-Liganden wirkt das etablierte Delokalisierungsprinzip und die  $^3\text{MLCT}$ -Energie wird der Triplett-Energie des Anthracens angeglichen. <sup>[24,91]</sup> Über den nahezu orthogonalen Diederwinkel für die Minimalenergiekonformation des Anthracen-9-yl-Bausteins bleibt die erforderliche elektronische Entkopplung weiterhin gewährleistet. Der 5-(Anthracen-9-yl)-2-pyrimidyl-substituierte Komplex 20 zeigt ein Emissionsmaximum um 675 nm ( $\sim 14\,815\text{ cm}^{-1}$ ) bei RT. Das Abklingverhalten ist dagegen von zwei Komponenten geprägt ( $\tau$  5,8 ns und 1,8  $\mu\text{s}$ ). Auch heteroleptische Komplexe mit nur einem dieser Anthracenylpyrimidyl-Fragmente zeigen positive Eigenschaften in der Photophysik. <sup>[91]</sup> Für eine später von HANAN *et al.* (2007) publizierte Reihe von heteroleptischen Komplexen mit je einem substituierten 4'-(Pyrimidin-2-yl)-2,2':6,2''-terpyridin-Ligand und einem 4'-(Anthracen-9-yl)-2,2':6,2''-terpyridin-Ligand (vgl. System 14 von MAESTRI *et al.* <sup>[15]</sup>) wurde ebenfalls eine duale Emission bei tiefer Temperatur beobachtet. <sup>[92]</sup> Es wird jedoch aufgrund der Tatsache, dass die beiden funktionalen Bausteine an entgegengesetzten Enden des Ensembles lokalisiert sind (Zentrum-zu-Zentrum-Distanz 11 Å <sup>[92]</sup>), kein ILCT-Zustand wie für 19 <sup>[75]</sup> postuliert, sondern ein langsam verlaufender ET für die Äquilibrierung der beiden Triplett-Zustände (LC, MLCT). Folglich emittieren auch beide Komponenten (anteilig) als Einzelkomponenten. Die Zuweisung erfolgte anhand der beiden Emissionsmaxima ( $\lambda_{\text{Em.}} = 650 \pm 4\text{ nm}$  und  $690 \pm 1\text{ nm}$ ) und der einzig über biexponentielle Anpassung möglichen Beschreibung des Abklingens der Emission bei 77 K mit  $\tau_{1(\text{Mw.})} = 13,6 \pm 0,6\ \mu\text{s}$  und  $\tau_{2(\text{Mw.})} = 3,9 \pm 0,4\text{ ms}$ . Die kürzere Lebenszeitkomponente stimmt sehr gut mit der typischen Lumineszenzlebensdauer der Polypyridyl-Komplexe allgemein überein (*vide supra*), während die langlebige Komponente eine typische Lebenszeit für organische Triplett-Zustände bei dieser Temperatur aufweist. Bei RT (und im flüssigen Medium) ist eine schnelle Äquilibrierung der Zustände möglich und das Lumineszenzband erscheint ohne Struktur, allerdings weiterhin mit einer kurz- und einer langlebigen Komponente ( $\tau_1 = 10\text{-}28\text{ ns}$ ,  $\tau_2 = 700\text{-}1050\text{ ns}$ ).

Die Idee für den 2-Pyrimidyl-Linker entwickelte sich unabhängig durch eine vorherige Publikation der Forschergruppe um HANAN und CAMPAGNA *et al.* über eine Reihe verschiedener 4'-(Pyrimidin-2-yl)terpyridin-Liganden und ihren heteroleptischen Terpyridinruthenium(II)-Komplexen. <sup>[93]</sup> Der EWG-Effekt des Substituenten in 5-Position des Pyrimidyls bewirkte über die Koplanarität des Pyrimidyl-Restes eine Verschiebung des Emissionsmaximums zu



#### 1.1.4 Konzeption

Der Grundgedanke, Terpyridin-Liganden mit einem Acridin- bzw. 10-Methylacridinium-Chromophor als Substituenten zu verknüpfen, ergibt sich aus dem vorgestellten Konzept der Multichromophor-Theorie und den verwandten Anthracen-Systemen von MAESTRI *et al.* [15] und HANAN *et al.* [16] 14 bzw. 20 (siehe Schema 1.10) nahezu automatisch:

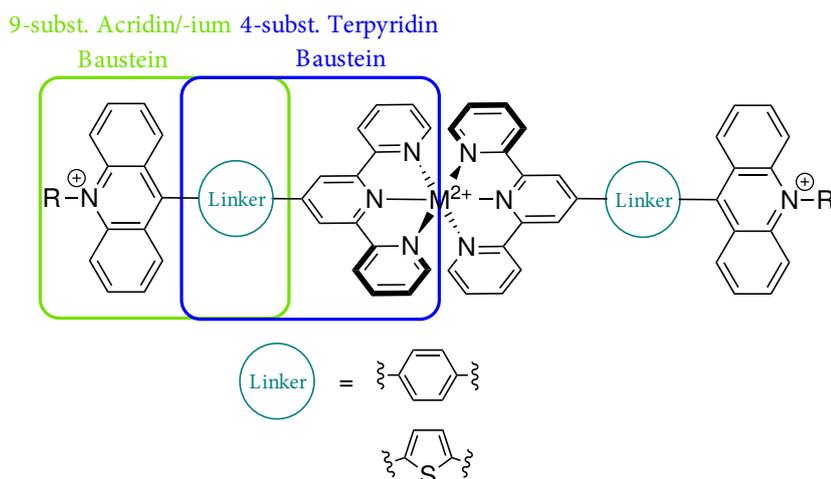
Da Acridin (1) gegenüber Anthracen ( $E_{T_1} = 14\,900\text{ cm}^{-1}$  [88]) ein leicht energetisch angehobenes Triplett-Level besitzt ( $E_{T_1} = 15\,740\text{--}15\,900\text{ cm}^{-1}$  <sup>a</sup> [88] vgl. Fragestellung, Abschnitt 1.1.2) und die Triplett-Energie eines  $\pi$ -konjugierten Terpyridin-Komplexes wie  $[\text{Ru}(\text{phtpy})_2]^{2+}$  (5)  $E_{\text{MLCT}} \approx 15\,900\text{ cm}^{-1}$  beträgt, sind die Energien in guter Übereinstimmung zueinander. Somit sollte als erstes die direkte Verknüpfung des Acridin-Bausteins mit einem Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplex evaluiert werden. Dieses würde nach BOLTZMANN-Gleichung (Gl. 3) in einen theoretischen Besetzungsanteil von 6-17 % für den  $^3\text{MLCT}$ -Zustand resultieren und der ET wäre wahrscheinlich reversibel (siehe Schema 1.8). In diesem Fall würde die Lumineszenz aus dem  $^3\text{MLCT}$ -Zustand im Gegensatz zu dem von MAESTRI *et al.* [15] publizierten Anthracen-Komplex 14 (siehe Schema 1.10) *nicht* gelöscht.

Für den Multichromophor-Ansatz wird eine elektronisch entkoppelte Anbindung gefordert. [24,47,87] Wie bereits geschildert und von HANAN *et al.* [16] anhand des Komplexes 20 gezeigt wurde, kann ein konjugiert an den Ruthenium(II)-Komplex angebundener Linker-Baustein für die Anpassung der Triplett-Energien von Chromophor- und Ruthenium(II)-Komplex-Baustein von Vorteil sein. Da die Triplett-Energie des Acridin-Grundkörpers isoliert betrachtet bereits isoenergetisch zu dem der  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe liegt, kann *a priori* auf den zweifelsohne vorteilhaften, aber synthetisch aufwändigen Einbau eines Pyrimidyl-Linkers (wie in 20) verzichtet werden. Die elektronische Entkopplung ist durch den sterischen Anspruch des Acridin-Grundkörpers, der dem Anthracen gleicht, gewährleistet und lässt eine nahezu orthogonale Ausrichtung der beiden Bausteine erwarten (Diederwinkel  $\phi \approx 90^\circ$ ). Um eine in sich logisch geschlossene Gruppe an Liganden bzw. Komplexen zu erhalten, ist es dennoch von Vorteil für deren Evaluierung Linker-Bausteine in die Betrachtung zu integrieren. Zusammen mit dem Acridin-Grundkörper können Linker-Bausteine wahlweise im Ensemble als großer, chromophorer Substituent gegenüber dem Terpyridin-Liganden oder das Terpyridin-Fragment als 4'-substituiertes System mit entkoppeltem Acridin-Grundkörper aufgefasst werden (siehe Schema 1.11, grüne bzw. blaue Markierung).

Die Differenzierung zwischen diesen Extremen richtet sich nach der Koplanarität bzw. Orthogonalität und wird schlussendlich von den Diederwinkeln  $\phi$  und  $\omega$  zwischen den Bausteinen bestimmt. Anhand dieser Betrachtungsweise

<sup>a</sup> D.h.  $\sim 1,96 \pm 0,01\text{ eV}$ . Leicht erniedrigte Werte sind für einfache Derivate mit 9-Methyl-, Propyl- oder Chlor-Substituenten berichtet ( $15\,330\text{--}15\,690\text{ cm}^{-1}$ ). [94]

wurde sich für die Integration eines Phenyl- und eines Thiophenyl-Bausteins entschieden. Dieses begründet sich zum einen in dem Umfang an photophysikalischen Daten für die zugehörigen (Stamm-)Systeme der Acridinium-Reihe, *viz.* des 9-Phenyl- bzw. 9-(2-Thienyl)-10-methylacridinium 21 bzw. 22, und zum anderen in der vorteilhaften Konjugation des Thienyl-Bausteins in Komplexen wie dem  $[\text{Ru}(\text{thtpy})_2]^{2+}$  (7a),<sup>[69,71]</sup> wodurch der Delokalisierungseffekt (vgl. Theorie, Abschnitt 1.1.3.2) wirken müsste. Eine perfekte Koplanarität zu dem Terpyridin-Baustein ( $\phi$ ) wird durch den sterischen Anspruch des Thienyl-Rings im Gegensatz zu dem HANAN-System 20 oft nicht erreicht, aber eine statistische Auswertung von einigen weiteren  $[\text{Ru}(\text{thtpy})_2]^{2+}$ -Derivaten (z.B. 4-Brom- und 5-Bromthienyl-Derivate 7b<sup>[95]</sup>) ergab einen Wert von  $8,6 \pm 9,3^\circ$ <sup>[1]</sup> (Std. Abw.  $1\sigma$ ) für den Diederwinkel  $\phi$ , wodurch ein hinreichend großer Unterschied zu dem Phenyl-Linker in  $[\text{Ru}(\text{phtpy})_2]^{2+}$ -Derivaten für die angedachte Verbindungsklasse gegeben sein dürfte. Für 9-Phenyl-10-methylacridinium (21) und dessen Methyl-Derivate sind beispielweise Winkelverteilungen von 57 bis  $78^\circ$  mit Ausnahmen bis  $\approx 84^\circ$  aus Röntgenstrukturaufklärungen bekannt (vgl. Abschnitt 1.5.1.3, Tabelle 13).<sup>[96,97,98]</sup>

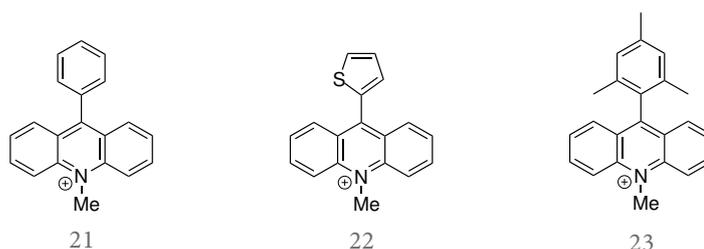


**Schema 1.11.** Schematische Darstellung zum Projektziel mit konjugierten Linker-Bausteinen.

Die Forschergruppe um JONES, II. *et al.*, die sich der Photophysik von Acridinium-Verbindungen verschrieben hat, untersuchte bereits in den 1990er Jahren einige 9-Aryl-10-methylacridinium-Verbindungen (siehe Schema 1.12) darunter auch das 9-Phenyl-System 21.<sup>[99,100]</sup> Jüngst (2009) ist die Reihe um Studien zu 9-Thienyl-Systemen (z.B. 22) ergänzt worden.<sup>[101]</sup> Die Triplett-Energien ( $E_T$ ) für 9-Arylsysteme wie 21 und 22 sind mit  $15\,390\text{ cm}^{-1}$  bis zu  $16\,130\text{ cm}^{-1}$ <sup>a</sup> <sup>[100,101]</sup> angeben und damit ähnlich zu der  $E_T$  der unsubstituierten Stammverbindung Acridin (1). Oftmals sind aber die Triplett-Energien in der Literatur<sup>[47,88]</sup> nicht genau bekannt bzw. die dokumentierten Werte streuen außerhalb des Fehlers.

<sup>a</sup> D.h.  $\sim 1,91\text{-}2,00\text{ eV}$ .

Das Interesse an Acridinium-Verbindungen entspringt der Debatte um das 9-Mesityl-10-methylacridinium-Ion (23), welches die Forschergruppe um FUKUZUMI *et al.* [98,102,103,104] eine extrem lange Lebenszeit im angeregten, hochenergetischen CS-Zustand ( $E_{CS} = 19\,115\text{ cm}^{-1}$ )<sup>a</sup> zusprach, während andere Wissenschaftler um BENNISTON, HARRIMAN und VERHOEVEN *et al.* [105,106,107,108] den langlebigen Zustand auf die Bildung des energetisch tieferliegenden Triplett-Zustands zurückführten ( $E_{T_1} = 15\,650 \pm 250\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>b</sup> Dieser Wert liegt damit innerhalb des üblichen Wertebereichs und unterstreicht die allgemeine Gültigkeit der Annahmen von  $\approx 1,90\text{ eV}$  für die Triplett-Zustände dieser *N*-Heterocyklen. Für die elektronische Entkopplung ist der Diederwinkel  $\omega$  zwischen Acridin-



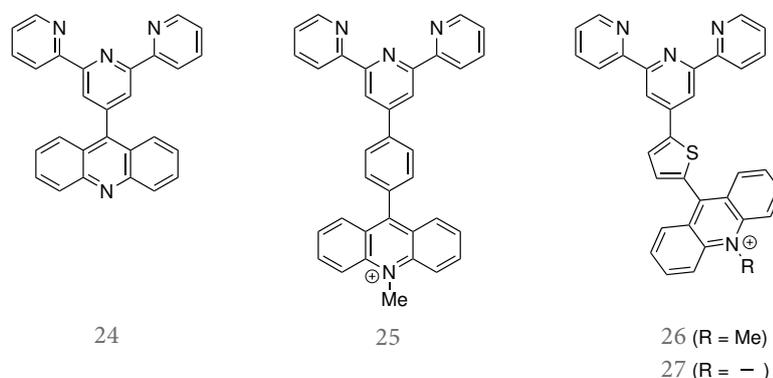
**Schema 1.12.** 9-Aryl-10-methylacridinium-Ionen mit Phenyl- (21), Thienyl- (22) oder Mesityl-Substituenten (23) an 9-Position. Gegenionen sind nicht eingezeichnet.

Grundkörper und dem 9-Aryl-Substituenten – dem späteren Linker – wichtig, wie bereits im oberen Absatz festgehalten wurde. Semiempirische [99,109] bzw. quantenmechanische Berechnungen [102] und Röntgenstrukturanalysen für die besser untersuchten Acridinium-Verbindungen 21 [98,110] und 23 [98,102] zeigen, dass auch in dieser Verbindungsklasse von elektronisch entkoppelten Bausteinen ausgegangen werden kann. Eine eigene Röntgenstrukturanalyse des Chromophor-Systems 21 (vgl. Abschnitt 1.5) belegt dies ebenfalls. Unabhängig von der Verlässlichkeit der Methode liegt der Wertebereich stets zwischen  $55^\circ$  und  $84^\circ$ . Eigene Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen, die als Vorevaluierung an den isolierten Chromophor-Systemen 21 und 22 durchgeführt wurden,<sup>c</sup> ergeben optimierte Strukturen mit Diederwinkeln von  $69^\circ$  für 21 und  $63^\circ$  für 22. Die ebenfalls berechneten Triplett-Energien (*via*  $\Delta E$ -Selbstkonsistentes Feld (SCF)) wurden je nach DFT-Methode zu 1,87-1,90 eV für 21 und 1,77-1,83 eV für 22 bestimmt und liegen leicht unterhalb der exp. ermittelten Werte für homologe Verbindungen (*vide supra*).

Es ist bereits aus den Beispielen für multichromophore Komplexe im theoretischen Teil ersichtlich, wie empfindlich das Ensemble auf die relative Lage der beiden Energieniveaus reagiert. Entscheidend ist die Ausarbeitung einer selbstkonsistenten Verbindungsklasse, so dass sowohl der Einfluss des Verknüpfungsbausteins (Phenyl *vs.* Thiophenyl *vs.* ohne) als auch des kationischen Charakters (Acridin *vs.* Acridinium) geklärt werden kann. Natürlich beeinflusst der

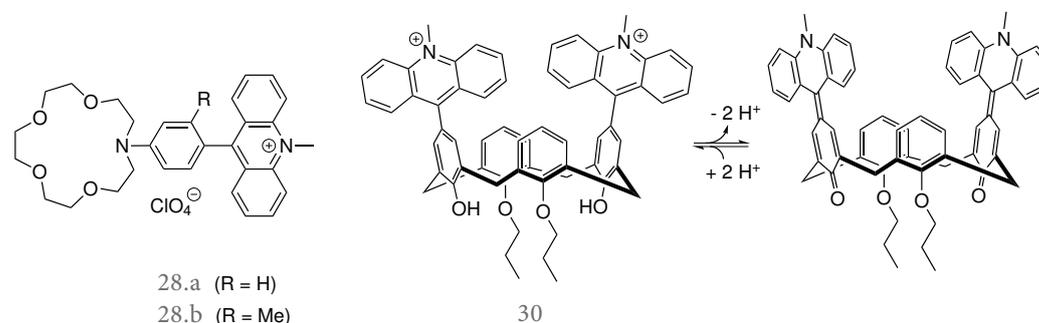
<sup>a</sup> D.h.  $\sim 2,37\text{ eV}$ . <sup>b</sup> D.h.  $\sim 1,94 \pm 0,03\text{ eV}$ . <sup>c</sup> Die Strukturen sind im Anhang, Abschnitt A.7, gelistet, werden aber nicht weiter im Ergebnisteil diskutiert.

Linker-Baustein beide Fragmente im Konzept der Acridin/-ium-substituierten Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe und diese können nur in Näherung als isoliert betrachtet werden. Dieses erschwert *a priori* die (perfekte) Auswahl der Bausteine und im Zweifel kann daher nur eine experimentelle Überprüfung Klarheit bringen.



**Schema 1.13.** Synthetisierte Terpyridin-Liganden mit Acridin- oder 10-Methylacridinium-Substituenten 24 – 27.

Umgekehrt kann das Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Fragment auch als Substituent für die Veränderungen der photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften des Acridin/-ium-Systems betrachtet werden. Wird von zwei Veröffentlichungen von VERHOEVEN *et al.* [97,111] zu Kronenether-substituierten Systemen 28a abgesehen (siehe Schema 1.14), sind nach derzeitigem Kenntnisstand nur zwei weitere Publikationen von ABRAHAM *et al.* [112,113] zu dem Einfluss von Metallionen-koordinierenden Substituenten bekannt. Ein substituiertes 9-(*p*-Hydroxyphenyl)-10-methylacridinium-Ion (29) dient in dem System 30 von ABRAHAM *et al.* in Kooperation mit den Hydroxygruppen eines Calix[4]aren-Systems als supramolekularer (Alkali-)Metallionensensor. Das Acridinium-Chromophor zeigt die Koordination von Ionen an der Hydroxygruppe *via* Absorptionsänderungen an.



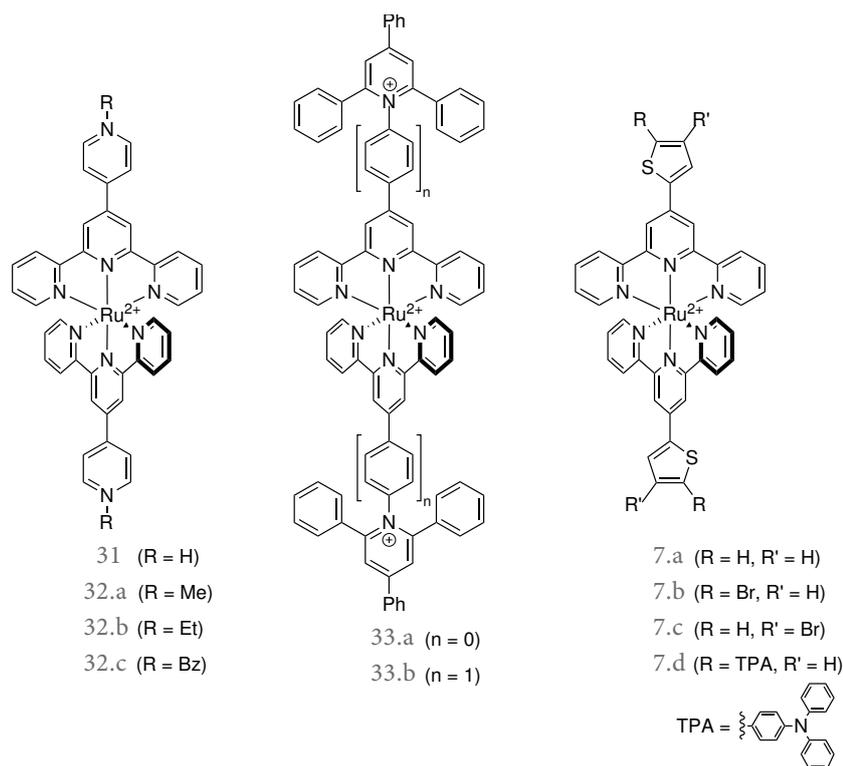
**Schema 1.14.** Metallionenkoordinierende Acridinium-Systeme 28 (R=H) und 28 (R=Me) von VERHOEVEN *et al.* [97,111] sowie das Calix[4]aren-Acridinium-System 30 von ABRAHAM *et al.* [112,113]

Somit ergibt sich als weiterer Gesichtspunkt des Konzepts, den Einfluss von Metallionen auf die Elektronendichteverteilung am 9-Arylbaustein, *viz.* dem Linker respektive dem Terpyridin, des Acridinium-Ions aufzuklären. Acridinium-Systeme reagieren mit starken Änderungen in ihrer Photophysik auf die Donor-Eigenschaften des 9-Arylbausteins. [99,100,101,114] Stark donierende Reste wie z.B. Hydroxyphenyl- oder *N,N*-Dialkylaminophenyl-Substituenten bzw. das verwandte VERHOEVEN-System 28 bewirken beispielsweise eine ausgeprägte CT-Bande als Indikation für ein neues Energieniveau (vgl. Anforderungen des Multichromophor-Ansatzes) und bewirken ein Löschen der Fluoreszenz. Über Protonierung oder aber durch Metallionenkoordination kann dieser CT-Zustand aufgehoben werden und die photophysikalischen Eigenschaften gleichen sodann dem ‚normalen‘ Fall, wie z.B. dem oft als Referenz verwendeten 9-Phenylacridinium-Ion (21). [97,111,112]

Neben den photophysikalisch interessanten Anthracen-Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexen aus den Forschergruppen MAESTRI [15] und HANAN [16] 14 bzw. 20 sind ebenfalls Systeme mit einem Pyridin/Pyridinium-Baustein (31 bzw. 32a–c) bekannt (siehe Schema 1.15), welche somit die gleiche *N*-Heterocyclen-Kategorie teilen. Diese – sozusagen – kleineren Homologen des hier vorgestellten Acridin/-ium-Liganden ohne Linker sind von CONSTABLE *et al.* publiziert worden, [66,115,116,117,118,119,120,121] wobei Fe<sup>II</sup>-, Ru<sup>II</sup>- und teilweise Os<sup>II</sup>-Komplexe untersucht wurden. Studien am Ru<sup>II</sup>-Komplex des Pyridin-Liganden 31 zeigten außerdem, dass durch Protonierung des Pyridin-Restes zum Pyridinium-Rest die Lumineszenzintensität und Lebenszeit ansteigt (für pH 11.5  $\tau = 8$  ns,  $\lambda_{Em.} = 652$  nm *vs.*  $\tau = 118$  ns,  $\lambda_{Em.} = 696$  nm bei pH 2). [118] Pyridinium-Substituenten sind demnach für das Konzept der Lumineszenz bei RT über den EWG-Effekt vorteilhaft.

Von der Forschergruppe um LAINÉ *et al.* wurden im Jahr 2002 zwei Arbeiten über Triarylpyridinium-substituierte Terpyridin-Komplexe 33a und 33b veröffentlicht. [122,123] LAINÉ betont dabei, dass der große sterische Anspruch der Arylreste am Pyridinium-Baustein *keine* elektronische Konjugation mit dem Terpyridin- (in 33a) bzw. Phenylterpyridin-Fragment (in 33b) über Rotationskonformere zulässt. Der elektronisch entkoppelte Ru<sup>II</sup>-Komplex 33a zeichnet sich durch eine Lumineszenzlebenszeit von  $\tau = 27$  ns ( $\lambda_{Em.} = 644$  nm) bei RT aus, während der angeregte Zustand in dem erweiterten Komplex 33b kurzlebig ist ( $\tau = 0,82$  ns). [122,123] Die positiven Auswirkungen auf die Eigenschaften von 33a stellen in diesem Fall EWG-Substituenteneffekte dar, die daher Anlass geben, dass auch für die Acridinium-Systeme ein Effekt auf die Elektronendichteverteilung postuliert werden darf.

Zusammenfassend sind folgende Prämissen für die Konzeption entscheidend: Die energetische Lage des Chromophor-Triplett-Zustands gegenüber dem Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Fragment, welcher für Acridin und Acridinium-Verbindungen in erster Näherung identisch hoch liegt ( $\approx 1,9$  eV *vide supra*), ist korrekt beurteilt. 10-Methylacridin/-ium-Verbindungen sind den 4-Alkylpy-



Schema 1.15. Bisher veröffentlichte, verwandte Systeme zu dem hier vorgestellten Ansatz.

ridinium-Verbindungen von CONSTABLE *et al.* [66,115,116,117,118,119,120,121] ähnlich. Entsprechend sind letztere bedingt durch ihren Elektronenzug vorteilhafte Substituenten für Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexe. Ungeklärt bleibt dabei die Stärke des EWG-Charakters von Acridinium-Verbindungen als auch die Reichweite, also ob dieser Effekt über den Linker-Baustein hinaus vermittelt wird (vgl. LAINÉ-Systeme 33c). Entsprechend begründet ist es, eine variable Bibliothek an Linker-Bausteinen (im Rahmen der synthetischen Durchführbarkeit) zu einwickeln. Einzig das niedrige Reduktionspotential der Acridinium-Verbindungen ( $-0,87$  bis  $-1,07$  V vs. Ferrocenium/Ferrocen ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ )-Potential) und damit die Möglichkeit für einen photoinduzierten  $e^-T$  ( $p-e^-T$ ) als Desaktivierungsmechanismus gefährden den zugrundeliegenden Ansatz. Diese Überlegungen sind in Abschnitt 1.3.3.3 über elektrochemische Methoden näher ausgeführt. Es ergeben sich also folgende Anforderungen:

- Die energetische Lage des Triplett-Levels von 9-substituierten Acridin/-ium-Chromophoren bleibt größtenteils unverändert.
- Bei Acridinium-Verbindungen wirkt der EWG-Charakter des quaternisierten *N*-Heterozyklus positiv auf das Oxidationspotential des Metallions.
- Das Reduktionspotential des Liganden wird im Gegenzug kaum beeinflusst.

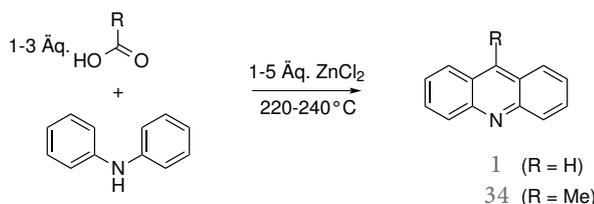
## 1.2 SYNTHESE DER LIGANDEN

### 1.2.1 Aufbau des Acridin-Fragments

#### 1.2.1.1 Ohne Linker

Einen nicht unbedeutenden Teil der Arbeit stellte die Planung und Durchführung der Synthese der verschiedenen Liganden dar. Der erste Schritt im Projekt war die Synthese des direkt verknüpften 9-([2,2':6',2''-Terpyridin]-4'-yl)acridin-Liganden – kurz AT-Ligand (24). Diese wurde in der Veröffentlichung nur stark verkürzt dargestellt, da die notwendigen Edukte, 9-Methylacridin (34) und der daraus hergestellte Acridin-9-carbaldehyd (35), literaturbekannt sind. Die Synthese wird nachfolgend kurz beschrieben.

Zum Aufbau von 9-Methylacridin (34) eignet sich die BERNTHSEN-Acridin-Synthese,<sup>a</sup> [124] welche interessanterweise seit Veröffentlichung der Variante mit Carbonsäuren als Reaktand<sup>b</sup> durch BERNTHSEN [125] im Jahr 1884 nahezu unverändert überliefert wird. [126,127]



**Schema 1.16.** Acridin-Synthese nach BERNTHSEN (z.B. R = Ph, Me = 34, H = 1). [125]

Lediglich die Verhältnisse an Carbonsäure und Zinkchlorid wurden im Laufe der Zeit angepasst.<sup>c</sup> In der Retrospektive ist der Einfluss dieser Parameter dem Anschein nach untergeordnet zu beurteilen: In der gebräuchlichen Variante [126] wird die Synthese mit fünf Äquivalente (Äq.) Zink(II)chlorid als vorteilhaft beschrieben. Eine neuere, ökologischer Variante [128] setzt hingegen auf Mikrowellen ( $\mu\text{w}$ ) zum schnellen, gleichmäßigen Erhitzen wodurch ein bis zwei Äq. Zink(II)chlorid ausreichen, welches in dieser Arbeit jedoch nicht probiert werden konnte.<sup>d</sup>

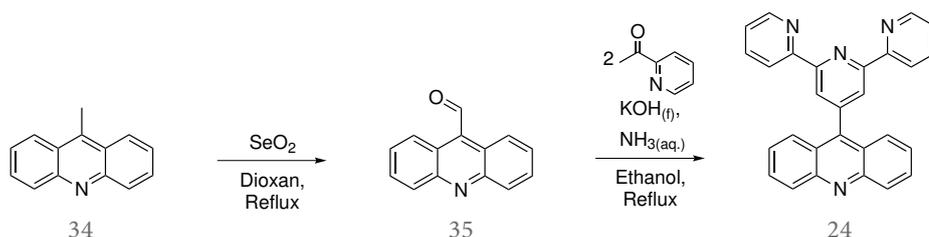
Aufgrund der kommerziell erhältlichen, günstigen Edukte wurde keinen Wert auf die Optimierung der Reaktionsbedingungen gelegt und 9-Methyl-

<sup>a</sup> Benannt nach ihrem Entdecker August Bernthsen (1885 – 1931). Hintergrundinformationen und Mechanismus können Ref. [124] entnommen werden. <sup>b</sup> Muss bei gegebener Temperatur (210-270 °C) in der  $\text{ZnCl}_2$ -Schmelze flüssig vorliegen. <sup>c</sup> Die Verhältnisse von Diphenylamin zu Carbonsäure und zu  $\text{ZnCl}_2$  variieren zwischen den Veröffentlichungen, vgl. BERNTHSEN: 1 : 1 : 0,7 bzw. 2, 8, [125] TSUGE und TASHIRO *et al.*: 1 : 1, 7 : 5, [126] RAMAIAH *et al.*: 1 : 3 : 5, [127] SEIJAS und VÁZQUEZ-TATO *et al.*: 1 : 1 : 1 bzw. 2, [128] SCHMID und DECKER *et al.*: 1 : 1, 1 : 3, [129] diese Arbeit (d. A.): 1 : 3 (Me) o. 1, 5 (Ph) : 3, 5 (Me) o. 5 (Ph). [1] <sup>d</sup> Die neuerworbene Ausstattung anderer Arbeitskreise war zu Anfang dieser Arbeiten nicht bekannt.

acridin (34) in einer Ausbeute von 18 % der Theorie (d. Th.)<sup>a</sup> erhalten. BERNTHSEN berichtet hingegen von 56 % d. Th. [125]

Die Oxidation zum benötigten Aldehyd 35 wurde *via* RILEY-Oxidation [124,130] mit Selendioxid in guter Ausbeute von 77 % d. Th. durchgeführt (Lit.: 50 %). [131] Diese selektive Oxidation ist speziell dafür bekannt, ohne die zu erwartenden Probleme wie einer Überoxidation zur Carbonsäure zu verlaufen.

Aldehyde sind wiederum die notwendigen Ausgangsprodukte für die KRÖHNKE-Kondensation [132,133] zum Aufbau von entsprechenden 4-substituierten 2,2':6,2''-Terpyridinen (vgl. Schema Schema 1.17), [21,29,134,135,136] welche in Abschnitt 1.2.2 umfassend vorgestellt wird.



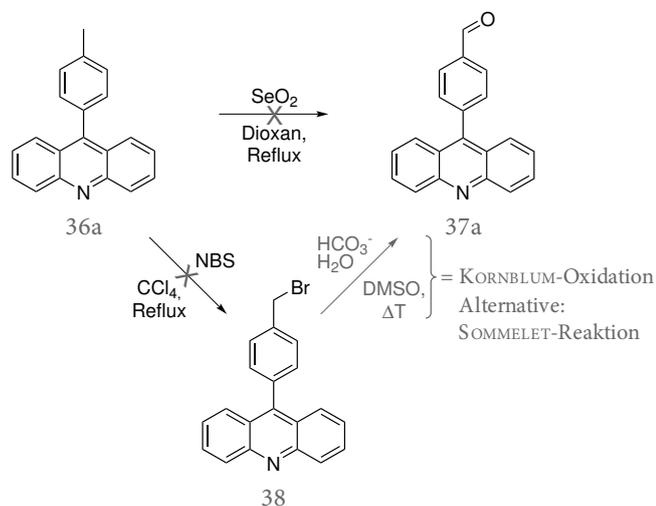
**Schema 1.17.** Verkürzte Darstellung der Syntheseroute zur Stammverbindung der Ligandenfamilie, dem 9-([2,2':6,2''-Terpyridin]-4'-yl)acridin (24 = AT-Ligand), ausgehend von 9-Methylacridin (34).

### 1.2.1.2 Erste Versuche zu dem Phenyl-Baustein

Es war nun naheliegend über diesen Weg auch Liganden mit einem Linker wie z.B. einer Phenyl-Einheit aufzubauen. In Anlehnung an die bekannte Route (vgl. Schema 1.17) erfolgte die Synthese ausgehend von 9-(*p*-Tolyl)acridin (36a). Die isomeren Tolylacridine (36a–c) wurden erstmalig von SCHMID und DECKER 1906 mit Ausbeuten von 40–63 % synthetisiert,<sup>b</sup> [129] während mit der  $\mu$ w-unterstützten Synthese (*vide supra*) Ausbeuten von 60–73 % möglich waren. [128] Die gewünschte *para*-Verbindung ist zwar mehrfach in der Literatur beschrieben, [137,138] zuletzt 2007 von GRYKO *et al.*, [131] jedoch liegt keine vollständige Analytik vor.<sup>c</sup> 9-(*p*-Tolyl)acridin (36a) wurde in dieser Arbeit nach der klassischen, thermischen BERNTHSEN-Reaktion in einer Ausbeute von 55 % hergestellt und vollständig charakterisiert. Das Reaktandenverhältnis von Diphenylamin zu Carbonsäure und zu ZnCl<sub>2</sub> wurde – nach der geringen Ausbeute für 34 – aus dem Bericht von TSUGE *et al.* [126] adaptiert (1 : ~1, 5 : 5, *vide supra*),<sup>c</sup> die Reaktionszeit jedoch auf 1,5 h verkürzt, wodurch die Synthese und Aufreinigung an einem Tag durchführbar war.

<sup>a</sup> In diesem Fall entspricht dieses immerhin 6,13 g. <sup>b</sup> Nach der Vorschrift von BERNTHSEN. In der Veröffentlichung (Ref. [129]) sind bereits die mit Methyljodid quaternisierten Acridinium-Verbindungen (als Iodid) und ihre entsprechenden Additionsverbindungen mit Hydroxid- und Ethanolat-Anionen beschrieben, die in dieser Arbeit später ebenfalls von allgemeinem Interesse sind. <sup>c</sup> Oft wird nur der Schmelzpunkt genannt, da 36a als Startpunkt weiterer Synthesen diente oder es sind nur Vergleiche der Ausbeute in tabellarischer Form genannt.

Entgegen veröffentlichten Daten in drei Berichten <sup>[131,137,138]</sup> blieben alle Versuche die *para*-Methylgruppe zu funktionalisieren erfolglos (vgl. Schema 1.18).<sup>a</sup>



**Schema 1.18.** Versuchte Umsetzungen von 9-(*p*-Tolyl)acridin (36a) zur direkten Synthese von 4-(Acridin-9-yl)benzaldehyd (37) oder *via* 9-(4-(Brommethyl)phenyl)acridin (38).

So beschrieben GRYKO *et al.* <sup>[131]</sup> – neben der RILEY-Oxidation von 9-Methylacridin (34) zu 35 – auch den gewünschten 4-(Acridin-9-yl)benzaldehyd (37). Dazu wurde das Tolylacridine 36a nach der Vorschrift von RAMAIAH *et al.* <sup>[138]</sup> *via* *N*-Bromsuccinimid (NBS)-Bromierung in 9-(4-(Brommethyl)phenyl)acridin (38) überführt und ohne Aufreinigung *via* KORNBLUM-Oxidation <sup>[130]</sup> zum Aldehyd 37 umgesetzt. Dieser wurde ebenfalls nicht aufgereinigt und somit ist keine Analytik angegeben. <sup>[131]</sup> RAMAIAH *et al.* <sup>[138]</sup> gibt eine Ausbeute von 60 % und analytische Daten für das 4-Methylbromid-Derivat 38 an. Der Bericht enthält für 38 und die Reaktionsvorschrift entspricht exakt den üblichen Reaktionsbedingungen <sup>[139]</sup> für radikalische Bromierungen mit NBS<sup>b</sup>

Diese naheliegenden Bedingungen für eine Funktionalisierung wurden ohne Kenntnis der Literaturstelle <sup>[138]</sup> analog zur Funktionalisierung von Tolylanthracen-Derivaten im AK MATTAY <sup>[140]</sup> bereits für Tolylacridine 36a getestet und führten mehrfach zu *keinem* Ergebnis. Den vielversprechenden Werten von RAMAIAH *et al.* zuwider, erreichten MIYATA *et al.* <sup>[137]</sup> z.B. nur 14 % Ausbeute.<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Verfolgt *via* Gaschromatographie (GC)/Massenspektrometrie (MS) und Dünnschichtchromatographie (DC). <sup>b</sup> Vgl. Übersichtsartikel von HORNER und WINKELMANN, <sup>[139]</sup> z.B. Bedingungen für die NBS-Bromierung von 2- oder 4-Methylchinolin: Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ) als Lösungsmittel unter Verwendung von Dibenzoylperoxid (DBPO) als Radikalstarter und Erhitzen zum Rückfluss. <sup>c</sup> Die Synthese ist nur schematisch in den elektronische Zusatzinformationen (EZI) dargestellt und analytische Daten für 38 sind erneut nicht publiziert. Eine direkte Vergleichbarkeit ist ferner nicht gegeben, da  $\text{CCl}_4$  gegen Benzol substituiert wurde, welches ‚nur‘ das zweitbeste Lösungsmittel für solche Reaktionen darstellt (vgl. Ref. <sup>[139]</sup>).

Weitere Varianten in Bezug auf die oxidative Funktionalisierung mit dem Ziel das Diacetat<sup>[141,142]</sup> als nachfolgend leicht spaltbares Intermediat zu gewinnen, waren nicht erfolgreich (vgl. Tabelle 1). Ein offensichtliches Problem vieler Reaktionsbedingungen bei der Oxidation ist die Verwendung von Säure(n), wodurch der Acridin-Baustein protoniert vorliegt und das elektronenarme Acridinium-System als deaktivierender Substituent wirkt.

**Tabelle 1:** Zusammenfassung der Versuche zur Funktionalisierung der Methylgruppe des 9-(*p*-Tolyl)acridins (36a)

Ansatzgröße	Reaktionsbedingungen	Erwartetes Produkt	Produkt	Ref.
3,7 mmol	1,1 Äq. NBS 0,11 Äq. DBPO 50 mL CCl <sub>4</sub> <i>t</i> = 16 h T = Reflux	9-(4-(Brommethyl)-phenyl)acridin (38)	36a <sup>a</sup>	[138]
1 mmol	2,4 Äq. NaOAc 0,5 Äq. Cu(OAc) <sub>2</sub> 1 Äq. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 5 mL Essigsäure <i>t</i> = 16 h T = Reflux	4-(Acridin-9-yl)-benzylacetat	36a <sup>a</sup>	[141]
1 mmol	3 Äq. CrO <sub>3</sub> 4,7 Äq. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98 %) 6 mL Essigsäureanhydrid <i>t</i> = 15 h T = 0 °C	(4-(Acridin-9-yl)-phenyl)methylendiacetat	36a <sup>a</sup>	[142]

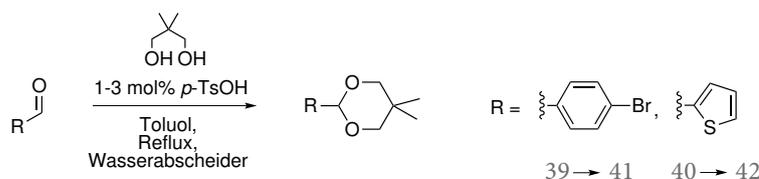
<sup>a</sup> Nachgewiesen *via* GC/MS und DC.

Entsprechend mussten weitere Überlegungen, das Bromid 38 in den Aldehyd 37 umzuwandeln (vgl. Schema 1.18), verworfen werden.

Nachdem der direkte Zugang zu dem Benzaldehyd-Derivat 37 verwährt blieb, erfolgte aufgrund der umfassenden Literatur dazu ein Wechsel der Synthesestrategie auf eine verlässlich bewertete Syntheseroute, deren zentrales Element die Reaktivität der elektrophilen 9-Position des AcridinGrundgerüsts für Additionsreaktionen bildet, wie im nächsten Abschnitt 1.2.1.3 für den Thiophenyl- und Phenyl-Linker beschrieben ist.

## 1.2.1.3 Neue Route für Liganden mit einem Linker-Baustein

Die Synthese der 4'-erweiterten Terpyridin-Liganden 25, 26 und 27 wird in Anlehnung an die Literatur durch eine metallorganische Additionsstrategie an elektrophile Acridin-Grundkörper erreicht, mit dem Ziel Aldehyde für den Aufbau des Terpyridin-Fragments analog zu der Synthese des direkt verknüpften AT-Liganden (24) zu erhalten (siehe Schema 1.17). Für diese Strategie müssen die kommerziell erhältlichen Aldehyde 4-Bromphenylaldehyd (39) und Thiophen-2-carbaldehyd (40) zunächst geschützt werden, um nachfolgende metallorganische Reaktionen zu tolerieren. Als Schutzgruppe für die Carbonyl-Funktion wurde die Bildung des Neopentylacetals gewählt.<sup>a</sup> [143] Diese Auswahl fiel primär, weil diese Schutzgruppe bereits aus Arbeiten von IRIE *et al.* [144] im AK MATTAY für metallorganische Reaktionen an photoschaltbaren Molekülen adaptiert und etabliert war. [140] Ein antizipierter Sekundäreffekt war im vorliegenden Fall, dass aus flüssigen Aldehyden kristalline Verbindung gewonnen werden, welches die Aufreinigung erleichtert. Ferner reagiert Neopentylalkohol im Vergleich mit anderen Diolen sehr zügig mit Carbonylverbindungen zu Acetalen. [143]<sup>b</sup>



**Schema 1.19.** Synthese der geschützten Aldehydvorstufen 41 bzw. 42 ausgehend von kommerziell erhältlichen 4-Bromphenylaldehyd (39) bzw. Thiophen-2-carbaldehyd (40).

Die ursprüngliche Synthesesequenz für die Herstellung der 9-(4-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl)-10-methylacridinium-Verbindung (43) bestand aus der Zugabe von frisch hergestelltem GRIGNARD-Reagenz des Bromphenylneopentylacetals 41 zu einer Lösung aus 10-Methyl-9-acridinon (44) im selben Lösungsmittel. Es wurde beobachtet, dass die Bildung des GRIGNARD-Reagenz des 4-Bromphenylacetals 41 nur in Tetrahydrofuran (THF) vollständig verlief, während die Reaktion in Diethylether unter denselben Bedingungen stagnierte.<sup>c</sup> Nachfolgend wurden daher auch Versuche unternommen das Bromphenylneopentylacetals 41 mit *n*-Butyllithium in THF zu lithieren und nachfolgend direkt durch Zugabe von 10-Methyl-9-acridinon (44) als Feststoff umzusetzen.<sup>d</sup>

Das gebildete 10-Methylacridan-9-ol-Derivat ist äußerst instabil und dehydratisiert während der hydrolytischen Aufarbeitung<sup>e</sup> spontan zu der korre-

<sup>a</sup> Auch wenn diese aus atomökonomischen und damit ökologischen Gesichtspunkten nachteilig zu beurteilen ist. <sup>b</sup> Dieses wird dem *gem*-Dialkyleffekt (hier mit Alkyl = Me), auch THORPE-INGOLD Effekt genannt, zugeschrieben. [143] <sup>c</sup> Es wurden zwei Versuche mit GC-Kontrolle (Hydrolyse einer Probe des Reaktionsansatzes) durchgeführt. <sup>d</sup> Drei Versuche. <sup>e</sup> Dafür ist eine Absenkung des pH-Werts in den mittleren Bereich ausreichend.

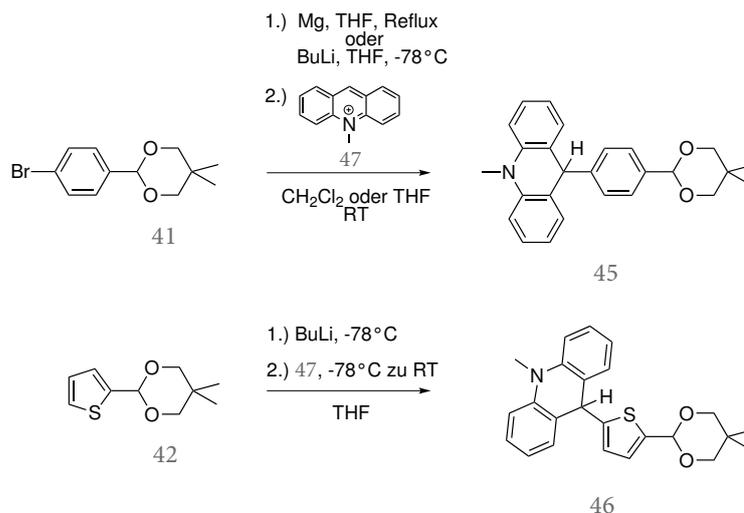
spondierenden Acridinium-Verbindung 43. Diese kann nach Aufreinigung<sup>a</sup> *via* Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  [145,146] in das gewünschte, gegenüber Nucleophilen stabile Dihydroacridin (= Acridan) der Acetalverbindung 45 überführt werden.<sup>b</sup>

Nach der hydrolytischen Aufarbeitung – mit der Annahme eines vollständigen Umsatzes – wurde jedoch nicht das gewünschte Acridiniumphenylacetal 43 sondern orangefarbene Kristalle erhalten, die sich als 1 : 1-Mischung von Acridinium-Verbindung 43 mit 10-Methyl-9-acridinon (44) herausstellten. Eine Trennung der Komponenten durch Umkristallisation (z.B. aus Methanol) war nicht möglich; es wurden erneut orangefarbene Kristalle mit demselben Verhältnis der Verbindungen 43 und 44 isoliert. Weitere Reaktionen in Annahme, dass hier ein Missgeschick vorlag, führten zum selben Ergebnis: Die Bildung der Mischkristalle war reproduzierbar (siehe Exkurs in Unterkapitel 1.5).

Einen Hinweis, dass im Fall von 44 die Addition eines Metallorganyls entgegen der chemischen Intuition nicht vollständig abläuft, lieferte auch eine Veröffentlichung von JONES, II. *et al.* aus dem Jahr 2009. [101] Im beschriebenen Fall verlief die Synthese des 5,5''-Bis(10-methylacridinium)2,2':5',2''-terthiophen-Dikations ausgehend von zweifach lithiierten 2,2':5',2''-Terthiophen und 10-Methylacridin-9-on (44) in THF-Lösung bei  $-78^\circ$  bis  $\text{RT}^c$  nicht vollständig und die Reaktionsmischung musste chromatographisch aufgereinigt werden, wobei explizit auf 44 als verbliebenes Edukt hingewiesen wird.<sup>d</sup>

Eine Aufreinigung bzw. Abtrennung des Acridiniumphenylacetals 43 von 10-Methyl-9-acridinon (44) ist über die nachgeschaltete  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion [145,146] zwar ohne Schwierigkeiten möglich, da das gebildete Acridan 45 z.B. in Ethanol nur schwer löslich ist und daher nach wenigen Sekunden präzipitiert, dennoch wäre die Ausbeute für diesen Reaktionschritt dauerhaft auf maximal 50 % der Menge an *isolierten* Co-Kristallen limitiert gewesen. Folglich stellt dieser Reaktionschritt einen unerwarteten Ausbeuteneinschnitt noch vor dem Erreichen der Terpyridin-Synthese in der Synthesesequenz dar.<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Durch den ionischen Charakter ist eine Aufreinigung sehr gut über Umkristallisation möglich. Dieses wurde als synthetisch-präparativer Vorteil der Syntheseroute erachtet. <sup>b</sup> Die formale Reduktion zu dem Acridan entspricht ebenfalls einer nucleophilen Addition an der 9-Position, in diesem Fall durch das Hydrid-Ion. Diese Verbindungen sind schwach empfindlich gegenüber Oxidation durch Luftsauerstoff. <sup>c</sup> Mit 2 h zusätzlichem Rühren bei dieser Temperatur. <sup>d</sup> Analog wie von JONES, II. *et al.* beschrieben, eignet sich dafür am besten ein Laufmittelgradient aus Dichlormethan/Methanol, da die ionische Acridinium-Verbindung zuerst stark an der stationären Kieselgelphase zurückgehalten wird, bis die Gegenion-vermittelte Löslichkeit (häufig Hexafluorophosphat o.ä. nicht-koordinierendes Anion) bei *ca.* 10 % Methanolanteil die Wechselwirkung mit der stationären Phase für die Elution ausreichend abschwächt. <sup>e</sup> Bei der Terpyridin-Synthese nach der KRÖHNKE-Methodologie sind mäßige Ausbeuten aufgrund der Datenlage in der Literatur zu vergleichbaren Anthracen-Systemen erwartet worden. Die Beschreibung folgt in Abschnitt 1.2.2.

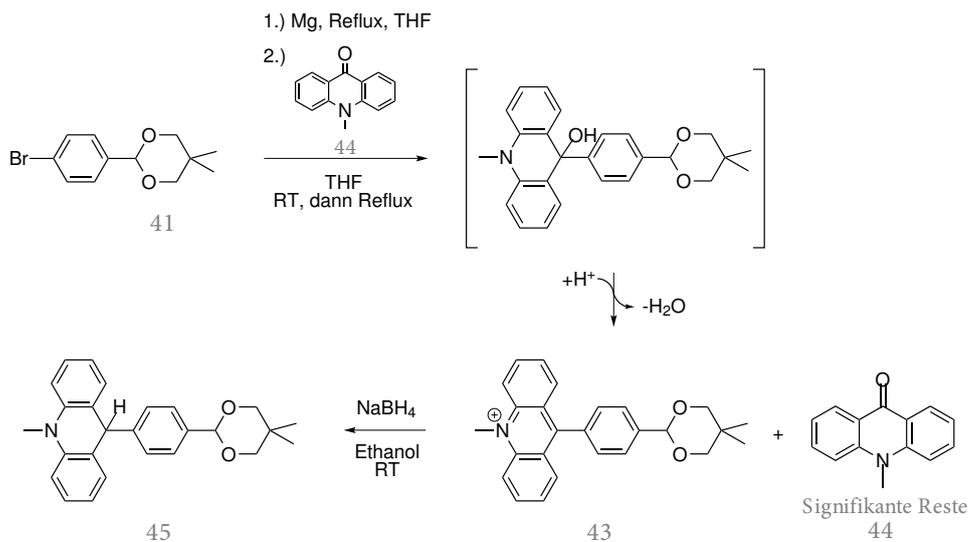


**Schema 1.20.** Synthese der Acridanacetale 45 bzw. 46 ausgehend von den Acetalen 41 bzw. 42 durch Metallierung und Umsetzung mit 10-Methylacridinium-Salzen (47).

Ein Versuch, ob das lithiierte Thiophenylneopentylacetal 42 mit 44 analog (unvollständig) reagiert, wurde bisher nicht unternommen, da die korrespondierende Acridan-Verbindung (45) stets über den neueren Syntheseweg (*vide infra*) hergestellt wurde. Die gezielte Synthese der Thienylneopentylacetalacridinium-Verbindung war zu dem damaligen Zeitpunkt ein Rückschritt für das Terpyridin-Projekt und wurde daher nicht realisiert.

Die im Verlauf der Arbeit verbesserte Synthesestrategie für die Gewinnung des Acridan-erweiterten Phenylacetals 45 bzw. Thienylacetal 46 bestand in der Additionsreaktion an den 10-Methylacridinium-Grundkörper 47 im Gegensatz zu der Additionsreaktion an die Carbonyl-Gruppe des Acridinons 44. Es hat sich außerdem als vorteilhaft erwiesen, die Additionsreaktion des GRIGNARD-Reagenz in Dichlormethan durchzuführen, in welchem Methylacridinium-Salze (47) – erfolgreich getestet wurden das Iodid- und Perchloratsalz<sup>a</sup> – zu geringen Anteilen löslich sind, während die Reaktion andernfalls (z.B. in THF) nur heterogen und damit langsamer verläuft. Es wurden Ausbeuten bis zu 84 % d. Th. erreicht. Die untypische Verwendung von chlorierten Lösungsmitteln für (zuvor gebildete) GRIGNARD-Reagenzien wurde zuerst von VIEHE *et al.* im Jahr 1962 beschrieben.<sup>[147]</sup> Diese Modifikation fand nur in einer kurzen Kommunikation (1977) Eingang in die englischsprachige Literatur.<sup>[148]</sup> Im Rahmen der Additionsreaktion an Acridinon,<sup>b</sup> welche erstmals von LEHMSTEDT *et al.* im Jahr 1939 berichtet wurde,<sup>[149]</sup> publizierte FUKUZUMI *et al.* die Kombination beider Verfahren fast 40 Jahre später.<sup>[150,151]</sup>

<sup>a</sup> 10-Methylacridiniumperchlorat (47 ClO<sub>4</sub>) kann über Anion-Metathese des Iodids mit AgClO<sub>4</sub> hergestellt werden. <sup>b</sup> Häufiger auch in der verkürzten Schreibweise ‚Acridon‘ vorzufinden, die jedoch nicht den IUPAC-Richtlinien folgt.

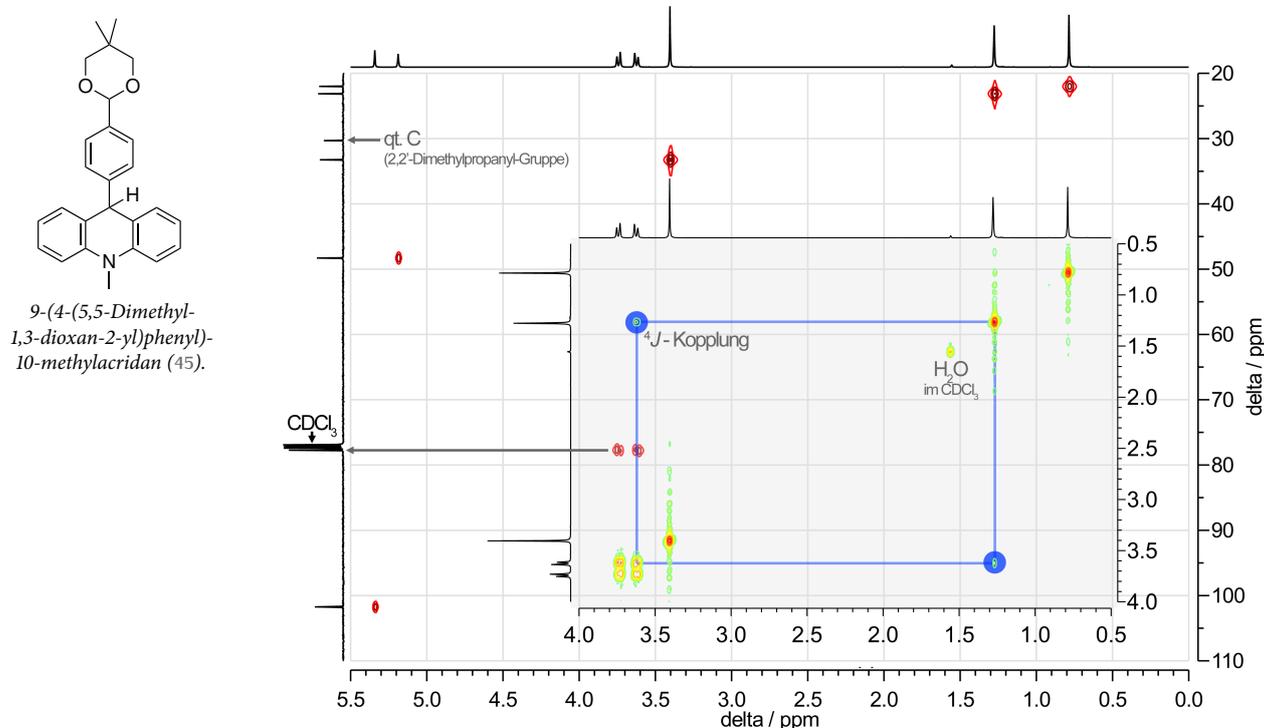


**Schema 1.21.** Ursprüngliche Syntheseroute zu Acridanphenylacetal 45 über Umsetzung der geschützten Aldehyds 41 mit Acridin-9(10H)-on (44) zu Acridiniumphenylacetal 43 und nachfolgender Reduktion.

Für die Synthese des Thienylacetals 46 ist hingegen der Metallierungsschritt einfach zu bewerkstelligen. Bedingt durch die  $\alpha$ -Acidität des Thiophenkörpers kann eine Umsetzung mit *n*-Butyllithium bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden, bevor nach Aufwärmen auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  zur Vervollständigung der Metallierung und erneutem Abkühlen die Zugabe des Methylacridinium-Salzes (47) im Eintopfverfahren erfolgt. Das heterogene Gemisch des tiefroten 10-Methylacridiniumiodids reagiert mit der Zeit zu einer fast farblosen bis gelblichen Lösung ab, welches den Endpunkt der Reaktion darstellt. Die Reaktion verläuft bei sorgfältiger Durchführung quantitativ und das Produkt ist häufig ausreichend rein für die Terpyridin-Synthese (vgl. Abschnitt 1.2.2). Mit einem Umkristallisationschritt beträgt die durchschnittliche Ausbeute 68 % d. Th.

Die Acridanacetale 45 bzw. 46 sind bisher in der Literatur nicht bekannt und wurden nach gängigen Standards vollständig charakterisiert. Die Struktur konnte über NMR-spektroskopische Methoden gesichert werden. Die Zuweisung der  $^1\text{H}$ -Kernresonanzen basiert auf 2D-Techniken wie z.B. *correlated spectroscopy* (COSY). Im  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY Spektrum von 45 sind  $^4J$ -*long-range*-Kreuzsignale mit niedrigen Intensitäten von dem Signal bei 1,28 ppm zu einem Signal des AB-Spinsystem bei 3,62 ppm sichtbar (siehe Abbildung 2). Der Resonanz bei  $\delta = 1,28\text{ ppm}$  konnte über HMQC-Messungen der axialen Methylgruppe zugeordnet werden. Die Unterscheidung der axialen und äquatorialen Methylgruppe basiert vornehmlich auf Unterschieden in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen, in denen sowohl für die Phenyl-Derivate 41 bzw. 45 als auch für die Thiophenyl-Verbindungen 42 bzw. 46 das Signal der axialen Methylgruppe immer bei  $\delta = 22,0\text{ ppm}$  detektiert werden kann, während  $\text{C}_{\text{äq}}$  bei einer Resonanz von 23,1 ppm liegt. Diese Zuweisung basiert auf Literaturdaten zu 1,3-Dioxanen, die von GROSU *et al.* berichtet wurden. [152]

Weiterhin eindeutig ist die leicht größere  $^2J$ -Kopplung der axialen Wasserstoffkerne ( $J_{AB} = 11,3 \pm 0,1$  Hz) gegenüber dem Signal der äquatorialen Kerne ( $J_{AB} = 10,8 \pm 0,1$  Hz). Die  $^4J$ -Kopplung ist in den 1D-NMR-Spektren des Routinebetriebs<sup>a</sup> selten aufgelöst ( $41: ^4J = 1,3$  Hz)



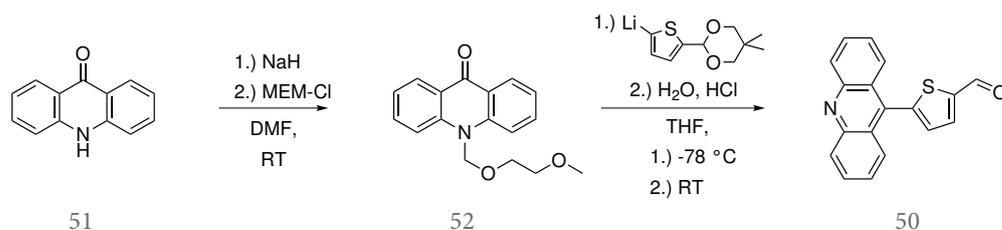
**Abbildung 2.**  $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMQC und  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY Spektrum (transparent grau hinterlegter Einsatz) von Acridanphenylacetal 45 mit Hervorhebung der schwachen  $^4J$ -Kopplung (blau) der axialen Wasserstoffatome des 1,3-Dioxans zu den H-Atomen der axialen 5-Methylgruppe.

Das Entfernen der Acetalschutzgruppe verläuft im Allgemeinen unter sauren Bedingungen. Im vorliegenden Fall wurden für die Acridanacetale 45 bzw. 46 die bekannten Vorschriften mit einem Gemisch aus THF, Wasser und Trifluoressigsäure (TFA) adaptiert.<sup>[140,144]</sup> Die Reaktionsansätze verfärbten sich bei Zugabe der TFA leuchtend gelb, was auf teilweise Oxidation des Acridans z.B. von 45 zu 43 zurückzuführen ist. Trotz der intensiven Färbung handelt es sich bei der Reaktionsführung unter Argon-Atmosphäre (jedoch nicht entgast) nur um eine Spurenverunreinigung, die im Rahmen der Aufarbeitung durch den kationischen Charakter der Acridinium-Verbindung in der wässrigen Phase verbleibt. Die Aufreinigung konnte im Gegensatz zu der Originalvorschrift für photoschaltbare Moleküle<sup>[144]</sup> aufgrund des in polaren Medien schwer löslichen Acridankörpers stark vereinfacht werden.<sup>[140]</sup> Die Acridinaldehyde 48 bzw. 49 präzipitierten bei Neutralisation des Reaktionsansatzes mit Carbonat/Hydrogencarbonat-Salzen und können über Filtration – häufig

<sup>a</sup> Nahezu alle  $^1\text{H}$  Spektren dieser Arbeit sind im Routinebetrieb mit der Summation des Signals über 16 Pulse für ein Spektrum aufgenommen worden.

ausreichend rein – isoliert werden. Die Ausbeute liegt zwischen 73 und 82 % d. Th. nach Umkristallisation.

Für die Synthese des 5-(Acridin-9-yl)thienyl-2-carbaldehyd (50), welcher für den späteren Aufbau des 9-(5-([2,2':6',2'']-Terpyridin)-4'-yl)thiophen-2-yl)-acridin-Liganden (kurz: ATT) (26) benötigt wurde, musste die Syntheseroute erneut angepasst werden. Der Acridin-Baustein 50 wurde über eine zu der ursprünglichen Route äquivalenten Synthese mit einem 2-Methoxyethoxymethylether (MEM)-geschützten 9-Acridinon-Derivat 52<sup>a</sup> synthetisiert. Die Verwendung von diesem Derivat in analogen metallorganischen Additionsreaktionen ist literaturbekannt.<sup>[153]</sup> Das Thienylacetal 42 kann konvergent in dieser Synthese eingesetzt werden und analog zu der Synthese des Acridanaldehyds 46 erneut direkt mit *n*-Butyllithium metalliert und umgesetzt werden (siehe Schema 1.22). Durch die Wahl der säurelabilen Schutzgruppen (Neopentylacetal, MEM) wird bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung mit längerem Rühren unter sauren Bedingungen direkt der Thiophenylacridinaldehyd in guten Ausbeute von bis zu 62 % d. Th. (nach Umkristallisation) erhalten.



**Schema 1.22.** Syntheseroute zu dem 5-(Acridin-9-yl)thienyl-2-carbaldehyd 50 als Vorstufe für den ATT-Liganden (26) ausgehend von 9(10H)-Acridinon (51) via 10-((2-Methoxyethoxy)methyl)acridin-9(10H)-on (52).

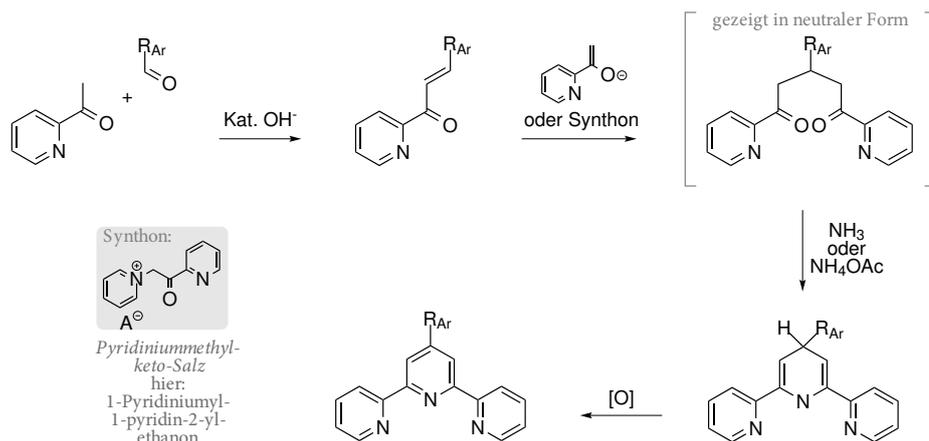
<sup>a</sup> IUPAC-Name: 10-((2-Methoxyethoxy)methyl)acridin-9(10H)-on

### 1.2.2 Aufbau des Terpyridin-Fragments

Eine erste, frühe Zusammenfassung der Synthesemöglichkeiten von Terpyridin-Liganden ist von CARGILL THOMPSON kommuniziert.<sup>[154]</sup> Aktuelle Verfahren sind größtenteils von SCHUBERT *et al.* in Übersichtsartikeln oder als Kapitel in Monographien zusammengefasst worden.<sup>[21,29,135]</sup> Allgemein wird zwischen dem sogenannten KRÖHNKE-Ansatz<sup>[132,133]</sup> – in all seinen Facetten<sup>[134,136,155]</sup> – und der Übergangmetall-katalysierten Kupplung für den Aufbau unterscheiden. Den Variationen des KRÖHNKE-Ansatzes ist der Aufbau des mittleren Pyridylfragments im Terpyridin über Enol/-at-Chemie gemein, während bei Kreuzkupplungen für diesen Ringfragment häufig passend funktionalisierte Moleküle wie 2,6-Dibrompyridin verwendet werden.<sup>[29,135,154]</sup> In dieser Arbeit (d. A.) wird bedingt durch den  $\pi$ -konjugierten 4'-Substituenten und der gut verlaufenden Synthese der aromatische Aldehyde ausschließlich der KRÖHNKE-Aufbau verwendet. Die Forschergruppe um HANAN *et al.* kommunizierte eine Eintopfvariante:<sup>[136]</sup> Hierbei wird ein aromatische Aldehyd ( $R_{Ar}-CHO$ ) wie z.B. Anthracen-9-carbaldehyd mit *zwei* Äq. 2-Acetylpyridin unter basischen Bedingungen in Ethanol oder Ethanol/Wasser-Mischungen mit Ammoniaklösung umgesetzt (siehe Schema 1.23).

Die ursprüngliche Synthese ist zweischrittig und geht von Salzen von  $\alpha$ -Pyridiniummethylketoverbindungen als MANNICH-Donor und Chalkonen aus (vgl. Schema 1.23),<sup>[133]</sup> die zuvor synthetisiert werden müssen. Diese kondensieren in Essigsäure mit Ammoniumacetat zu dem zentralen Pyridylfragment mit dem Substituenten des Pyridiniumsalzes in 2'- bzw. 6'-Position.<sup>[133]</sup> Die für Terpyridine notwendigen Pyridylchalkone werden über basenkatalysierte Kondensation von einem aromatischen Aldehyd mit *einem* Äq. 2-Acetylpyridin nahezu analog zu dem Eintopfverfahren von HANAN *et al.* synthetisiert.<sup>[135]</sup> Die KRÖHNKE-Chemie hat allgemein den Nachteil, für gewöhnlich nur moderate Ausbeuten zu liefern. Die Multikondensationsreaktion für den Aufbau des Terpyridinfragments ist durch das intermediär gebildete 1,5-Diketon (bzw. dessen Enolat-Form) stark gefärbt (tiefrot) und Nebenprodukte sind zu erwarten (siehe Schema 1.24).<sup>[155,156,157,158]</sup>

Aus der stark farbigen Mischung scheidet sich das Terpyridin bedingt durch die Unlöslichkeit des großen aromatischen Systems in moderaten Ausbeuten direkt ab und kann durch Umkristallisation von Verfärbungen befreit werden. Sollte der Terpyridin-Ligand nicht präzipitieren, kann der Ligand hingegen nur mühsam aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Einige Strategien für die Aufreinigung von Reaktionsansätzen sind in den frühen Veröffentlichungen (1990er Jahre) zu Terpyridinen erklärt.<sup>[134,159]</sup> Als typisches Nebenprodukt ist die Bildung von Cyclohexanol-Derivaten wie z.B. 53 und 54 unabhängig voneinander in mehreren Literaturstellen beschrieben.<sup>[154,155,156,157,158]</sup> In dieser Hinsicht ist die Bemerkung von CARGILL THOMPSON interessant, dass es „[nach seiner] Erfahrung nicht möglich ist vorherzusagen, welches



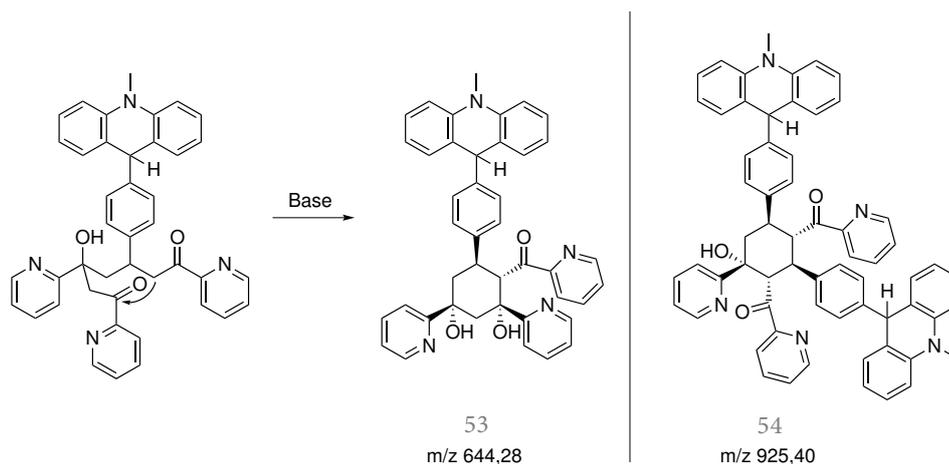
**Schema 1.23.** Allgemeiner Ablauf der Synthese von 4'-substituierten 2,2':6,2''-Terpyridinen nach dem KRÖHNKE-Ansatz.

Enon oder 1,5-Diketon von einem gegebenen aromatischen Aldehyd bevorzugt gebildet wird. Manchmal resultieren Cyclohexandiol- oder Cyclohexanol-Derivate aus der 3 : 1 bzw. 3 : 2 Kondensation des 2-Acetylpyridin und dem Arylaldehyd.<sup>[154]</sup> SMITH und RASTON *et al.* beschreiben u.a., dass es den Synthesen oft an Reproduzierbarkeit mangelt und Temperatureffekte auf die Bildung von Cyclohexanol-Derivaten feststellbar sind.<sup>[155]</sup> CARGILL THOMPSON gibt diesbezüglich z.B. an, dass „niedrigere Temperaturen die Isolation des Enons fördern.“<sup>[154]</sup> ÅKERMARK stellt über eine Reaktion bei 5 °C die Nebenprodukte als Vergleichsmaterial gezielt her.<sup>[158]</sup> In einigen Fällen wurde in dieser Arbeit das typische 3 : 2-Nebenprodukt aus der Synthese mit Aldehyd 48, *viz.* das Cyclohexanol-Derivate 54, ebenfalls (unrein) isoliert und per MS ( $m/z$  924,4<sup>a</sup>) nachgewiesen.

In anderen Fällen wurde eine starke blaue Färbung festgestellt, die nach einiger Zeit Refluxieren in die typische braunrote Färbung der Ansätze wechselte. Unter Umständen handelte es sich dabei, um eine andere, literaturbekannte färbende Verunreinigung.<sup>[160]</sup>

Durch die bis dahin gut verlaufende Synthese der Vorstufen war es für gewöhnlich ratsam, die Terpyridin-Synthese in kleinerem Maßstab und bei Fehlschlägen die Reaktion erneut unter leicht modifizierten Bedingungen durchzuführen, da die Aldehyde ohne Probleme im Multigramm-Maßstab über die gezeigten Synthesequenzen (vgl. Schema 1.20) erhalten werden können. Verschiedene Variationen der Reaktionsführung<sup>b</sup> wurden ausprobiert, wie z.B. Durchführung bei RT *vs.* Erhitzen unter Rückfluss, andere Zugabereihenfolge *etc.*, aber es konnte kein einheitliches Bild für Rückschlüsse auf die Ausbeute erhalten werden, so dass die KRÖHNKE-Kondensation der Engpass für die Ge-

<sup>a</sup> Das Signal entspricht  $[M - H]^+$  für die Acridinium-Form durch (Teil-)Oxidation an Luft. Dies erklärt auch die einfache Nachweisbarkeit, die für alle Acridan-Verbindungen aufgrund der milden Oxidationsempfindlichkeit gilt. <sup>b</sup> Es wurde darauf geachtet dasselbe Gebinde respektive dieselbe Charge an Lösungsmittel, Base (NaOH) und 2-Acetylpyridin (55) zu verwenden.



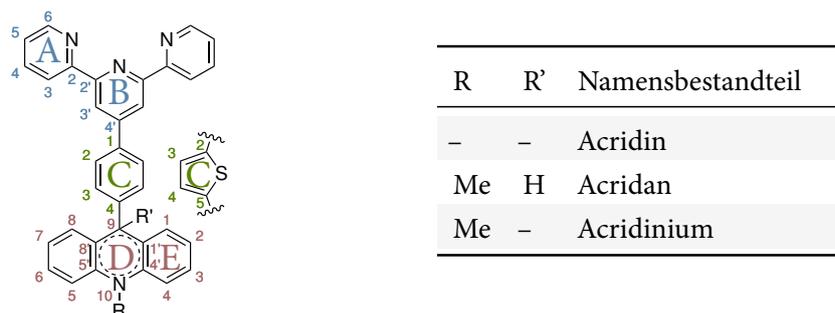
**Schema 1.24.** 3 : 1- bzw. 3 : 2-Nebenprodukte Cyclohexadiol 53 bzw. Cyclohexanol 54 der Terpyridin-Synthese <sup>[154,155,156,157,158]</sup> am Beispiel der Nebenreaktion von 2-Acetylpyridin (55) mit Acridanaldehyd 48.

samtausbeute der Syntheseroute bleibt. Genauere Beschreibungen und weitere Literaturstellen können der Veröffentlichung № 1 entnommen werden. <sup>[1]</sup>

Aus den Acridan-Terpyridinen 56 und 57 mussten im letzten Schritt – sozusagen als Entschützung – die Acridinium-Verbindungen generiert werden. ACHESON <sup>[9]</sup> nennt hierfür Eisen(III)chlorid als geeignetes Reagenz. FUKUZUMI *et al.* hat diese Oxidation von Acridanen zu Acridinium-Verbindungen durch  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  bzw.  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{PF}_6]_3$  in Acetonitril kinetisch untersucht. <sup>[161]</sup> Diese Methode ist für die vorgestellte Liganden-Familie in diesem Fall denkbar ungeeignet, da das Eisen(II)-Ion als Reduktionsprodukt mit Terpyridin-Liganden ein Komplex bildet. Ferner werden von ACHESON Chromsäure aber auch Salpetersäure genannt. Letzteres hat sich bereits bei der Synthese von Bisacridinium-Derivaten im Rahmen der Diplomarbeit bewährt. <sup>[10]</sup> Die finale Oxidation der Acridan-Verbindung 56 bzw. 57 zu den gewünschten Liganden 25 und 27 ist mit verdünnter Salpetersäure oder mit typischen organischen Dehydrierungsreagenzien, wie den Chlor- und Cyano-Chinonen einfach zu bewerkstelligen. Das Oxidationspotentials von Acridanen liegt zwischen 0,84-0,92 V (vs. Kalomelektrode (SCE)). <sup>[161]</sup> Die Idee Chinone als Oxidationsmittel einzusetzen, entstammt einer weiteren Publikationen von FUKUZUMI *et al.* zu dem Acridan/Acridinium- $2e^-$ -Redoxpaar als Hydridüberträger. <sup>[162]</sup> Ein CT-Komplex wird als Intermediat postuliert und entsprechend sind diese Reaktionsansätze stark gefärbt. Die Isolation der kationischen Verbindungen ist über (polare) Chromatographie und finale Anion-Metathese mit Hexafluorophosphatsalzen möglich. Eine Aufreinigung wird durch die gute Kristallisationstendenz der kationischen Verbindungen begünstigt. Die Anion-Metathese kann *via*  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie ( $\text{PF}_6^-$   $\delta = 71,7$  ppm,  $J_{\text{P,F}} = 709$  Hz) aber auch Infrarot (IR)-Spektroskopie überprüft werden (vgl. Charakterisierung der Komplexe, Abschnitt 1.3.1). Die Charakterisierung der Liganden war *via*  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie und MS-Techniken möglich. Details sind in der Veröffentlichung №

1 angegeben. Die Zuweisung der Liganden-Signale erfolgte über 2D-NMR-Verfahren und dem Vergleich zu Literaturdaten problemlos.

Die NMR-Nomenklatur der Positionen im Terpyridinfragment entspricht dem im Laufe der Zeit eingeführten Nomenklatorsystem nach *CONSTABLE et al.*:<sup>[116,121]</sup> Die cyclischen Fragmente des Komplexes werden mit Buchstaben und die Position nach den für die Fragmente gültigen IUPAC-Nomenklatorschemata bezeichnet (siehe Schema 1.25).



Schema 1.25. Nomenklatorsystem für NMR-spektroskopische Zuweisungen an den Terpyridin-Liganden dieser Arbeit.

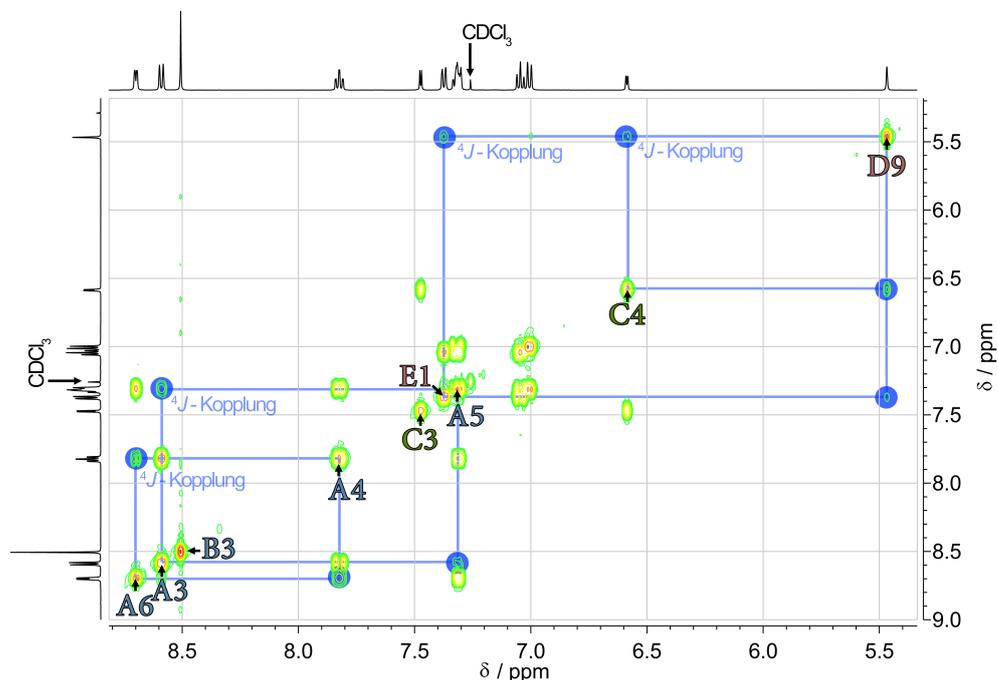


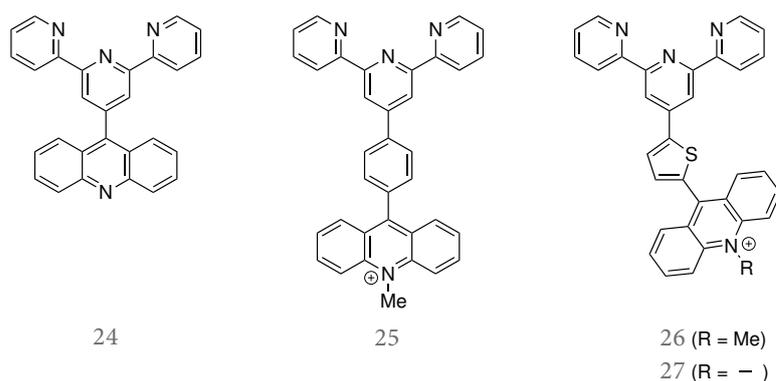
Abbildung 3.  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY Spektrum von 9-(5-([2,2':6',2'']-Terpyridin]-4'-yl)-thiophen-2-yl)-10-methyl-9,10-dihydroacridin (57) mit Hervorhebung der schwachen  $^4J$ -Kopplung (blau) und einigen Zuordnungen der Terpyridin- (,A', ,B'), Thieryl-Linker- (,C') und Acridan-Resonanzen (,D', ,E').

Bei der Zuweisung der  $^1\text{H}$ -Resonanzen für die Acridan-Terpyridine mit inkor-

porierten Linker-Baustein, kann die Kopplung des Wasserstoffkerns an Position ,D9' vorteilhaft verwendet werden, welcher eine schwache  $^4J$ -Kopplung (1,1 Hz) zu der Resonanz des an dieser Position angeknüpften Linker-Bausteins aufweist (siehe Abbildung 3). Nach Oxidation zur Acridinium-Verbindung kann dieses Signal – im Einklang mit der Struktur – nicht mehr detektiert werden. Der starke EWG-Effekt des quaternisierten Acridinium-Grundkörpers bewirkt eine generelle Entschirmung der Acridin-Resonanzen (,E1-E4'). Der EWG-Einfluss des Acridinium-Fragments lässt sich neben dieser allgemeinen Beobachtung auch am Linker feststellen. Dieses kann besonders gut am Thienyl-Baustein mit den charakteristischen zwei Dublett-Signalen mit kleiner Kopplungskonstante ( $^3J = 3,6 \pm 0,1$  Hz) bzw. Dublett-von-Dublett (bei  $^4J$ -Kopplung) für die Ring-Resonanzen<sup>a</sup>  $H^{C3}$  und  $H^{C4}$  verfolgt werden. Für das Acridanthienylterpyridin 57 kann die Resonanz von  $H^{C3}$  bei 7,47 ppm detektiert, während  $H^{C4}$  hochfeldverschoben bei  $\delta = 6,59$  ppm liegt. Diese Zuordnung konnte in gleicher Weise für die Vorstufe des Aldehyds 49 beobachtet werden (nicht gezeigt). Für die Acridinium-Form des Liganden liegt die Resonanz des Wasserstoffkerns  $H^{C4}$  bei 7,91 ppm, während sich das Signal für  $H^{C3}$  nahezu unverändert bei 7,48 ppm befindet.

Eine erste Sammlung von NMR-Daten für Acridin (1) und dessen Derivate ist von ACHESON zusammengefasst worden.<sup>b</sup> [9] Die Zuweisung der Stammverbindung – des Acridins (1) – wurde von RAMAPRASAD *et al.* mit modernen Methoden<sup>c</sup> und  $^{13}C$ -NMR-Untersuchungen ergänzt. [163] Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung der  $^1H$ -NMR-Daten für die verschiedenen Liganden und vergleichbaren (Literatur-)Verbindungen.

Für die Struktur der Liganden sei an dieser Stelle Schema 1.13 bewusst wiederholt (siehe vgl. Schema 1.26)

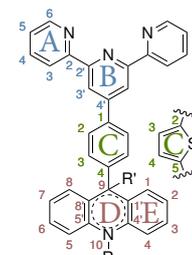


**Schema 1.26.** Synthetisierte Terpyridin-Liganden mit Acridin- oder 10-Methylacridinium-Substituenten 24 – 27.

<sup>a</sup> Beziehungsweise äquivalent für die Phenyl-Gruppe mit  $H^{C3}$  und  $H^{C2}$ . <sup>b</sup>  $^1H$ : 60 MHz; mit  $\tau$  statt  $\delta$  Skala. <sup>c</sup>  $^1H$ : 200 MHz und 400 MHz.

**Tabelle 2:**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\delta$  / ppm) und Zuordnung der Signale (siehe Abbildung am Seitenrand) für die synthetisierten Terpyridin-Liganden mit Acridan-, Acridin- oder Acridinium-Rest sowie 9-Phenyl-10-methylacridiniumhexafluorophosphat ( $21 \text{ PF}_6^-$ ) (eigene Verb.) und bereits publizierte NMR-Daten für die jeweiligen Stammverbindungen, *viz.* Acridin<sup>[9,163]</sup> (1), 2,2';6,2''-Terpyridin<sup>[66,134]</sup> (58) sowie die 4'-substituierten tpy-Derivate mit Phenyl-,<sup>[134]</sup> 4-Pyridyl-<sup>[66]</sup> und 2-Thienyl-Rest<sup>[69,164]</sup> 59, 60 bzw. 61.

№	H-Atom <sup>a</sup> →					C4 <sub>5R</sub> C3 <sub>5R</sub>		E4	E3	E2	E1	D10	D9
	A6	A5	A4	A3	B3	C3 <sub>6R</sub>	C2 <sub>6R</sub>						
Acridine													
1 <sup>[9]</sup>								8,25	7,80	7,54	8,03		8,80
1 <sup>[163]</sup>								8,22	7,77	7,51	7,98	–	8,74
24	8,79	7,44	7,36	7,93	8,62			8,64	7,80	7,75	8,31		
26	8,74	7,37	7,89	8,67	8,79	7,98	7,33	8,31	7,81	7,54	8,05		
Acridinium													
21 <sup>b</sup>						7,85– 7,81	7,69– 7,62	8,91	8,51	7,98	8,09	5,12	
25 <sup>c</sup>	8,75	7,54	8,08	8,76	8,90	8,26	7,75	8,61	8,38	7,87	8,12	4,84	
27 <sup>c</sup>	8,64	7,40	7,96	8,60	8,68	8,07	7,58	8,48	8,30	7,87	8,38	4,74	
27 <sup>d</sup>	8,43	7,25	7,85	8,31	8,29	7,91	7,48	8,33	8,09	7,70	8,14	4,57	
Acridane													
56 <sup>b</sup>	8,70	7,32	7,85	8,64	8,68	7,30– 7,25	7,77	7,01– 6,96	7,30– 7,25	7,01– 6,96	7,23	3,44	5,27
57 <sup>b</sup>	8,70	7,34– 7,29	7,82	8,59	8,51	6,59	7,47	7,01	7,34– 7,29	7,05	7,37	3,43	5,47
Terpyridin-Liganden													
58 <sup>c</sup>	8,69	7,42	7,95	8,66	8,54								
58 <sup>b</sup>	8,70	7,34	7,86	8,63	8,46								
59 <sup>b</sup>	8,71	7,35	7,89	8,68	8,75	n. v.	n. v.						
60 <sup>c</sup>	8,74	7,47	7,99	8,72	8,80	8,77	7,83						
61	8,73	7,35	7,87	8,64	8,70	7,16	7,78						



Acridan: R = Me, R' = H  
 Acridin: R = –, R' = –  
 Acridinium: R = Me<sup>+</sup>, R' = –

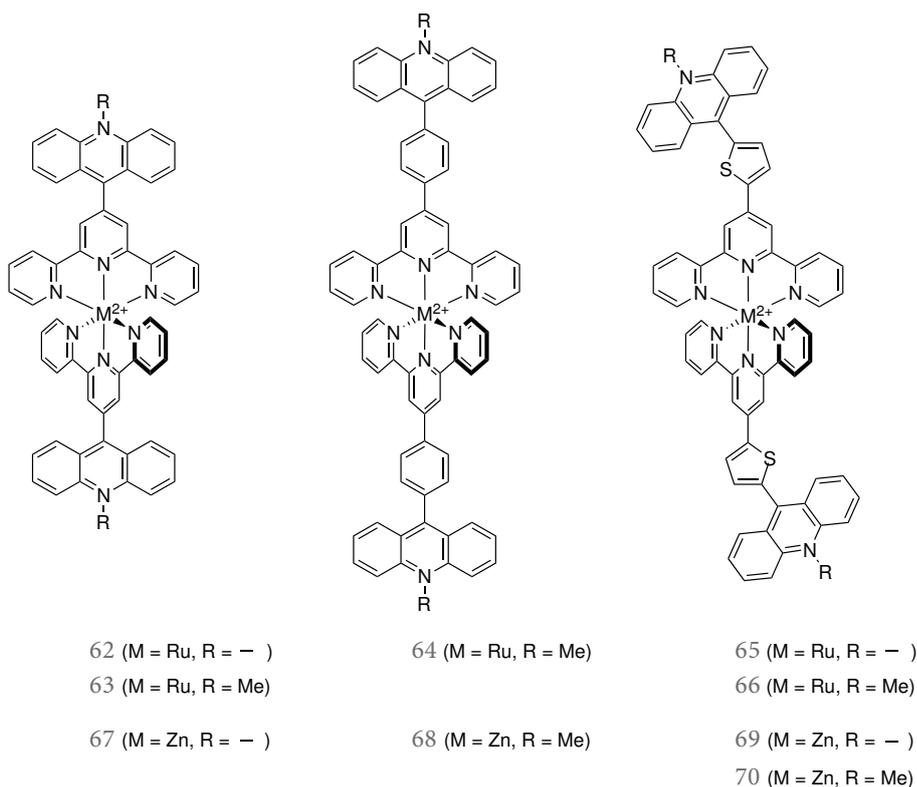
Generische  
 Atomnummerierung für  
 die Liganden in Tabelle 2.

<sup>a</sup> In Chloroform- $d_3$  gemessen, falls nicht anders angeben. 5R = Angabe für Linker mit Fünfring, 6R = Angabe für Linker mit Sechsring (für 61 siehe Ref. [69, 164]). <sup>b</sup> In Aceton- $d_4$  gemessen (für 58 und 59 siehe Ref. [134]). <sup>c</sup> In Acetonitril- $d_3$  gemessen (für 58 und 60 Ref. [66]). <sup>d</sup> In Acetonitril- $d_3$ /Dimethylsulfoxid (DMSO)- $d_6$  1 : 1 (Vol./Vol.) gemessen.

## 1.3 DIE HOMOLEPTISCHEN KOMPLEXE DES RUTHENIUMS UND ZINKS

### 1.3.1 Synthese und Charakterisierung der Komplexe

Erste Versuche, um die homoleptischen Komplexe 62-66 der Ligandenfamilie zu synthetisieren (siehe Schema 1.27), wurden über die allgemein bekannte zweistufige Synthesestrategie durchgeführt. [22,29,57,134] Dazu wird ein Äq. Ligand mit Ruthenium(III)chloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \times n \text{H}_2\text{O}$ ,  $n=1-3$ ) zu der sehr unlöslichen  $[(\text{R-tpy})\text{RuCl}_3]$ -Zwischenstufe umgesetzt, welche für gewöhnlich aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht weiter charakterisiert wird. [66] Das Zwischenprodukt kann nachfolgend unter reduktiven Bedingungen (tertiären Amine) und höheren Temperaturen (oft in Ethandiol als Lösungsmittel bei  $>140^\circ\text{C}$ ) mit einem weiteren Äq. Ligand zu homo- oder heteroleptischen Komplexen umgesetzt werden. [22,29,57,134]



**Schema 1.27.** Synthetisierte Bis(terpyridin)ruthenium(II) und Zink(II)-Komplexe mit Acridin- bzw. 10-Methylacridinium-Substituenten 62-66 ( $\text{Ru}^{\text{II}}$ ) sowie 67 -70 ( $\text{Zn}^{\text{II}}$ ).

Diese Reaktion verlief für die anfangs synthetisierten Komplexe dieser Arbeit selten vollkommen ohne Nebenprodukte, wie die Kontrollen *via* DC zeigten und daher eine säulenchromatographische Aufreinigung zwingend erforderlich

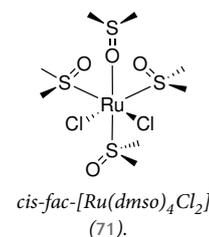
machte. CONSTABLE *et al.* berichteten über ähnliche Probleme für das kleinere Pyridin-Homolog, *viz.* Bis(4'-(4"-pyridyl)terpyridin)ruthenium(II)-Komplex  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2]^{2+}$  (31) und heteroleptische Derivate.<sup>[66]</sup> Die Menge an Nebenprodukten ist allerdings allgemein gering; sie täuschen durch ihre Intensität der Farbigkeit und gestatten keine Isolation oder Charakterisierung.<sup>[165]</sup>

Die zweistufige Syntheseroute wurde daher zugunsten der besser verlaufenden Umsetzung mit  $[\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2]$  (71) zu den homoleptischen Komplexen 62-66 verworfen. Dieser Vorstufenkomplex 71 (siehe Abbildung am Seitenrand) ist über etablierte Synthesemethoden zugänglich, kann über IR-Spektroskopie einfach charakterisiert werden und besitzt bereits die passende Oxidationsstufe, wodurch milde Reaktionsbedingungen möglich sind.<sup>[166]</sup>

Die homoleptischen Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexe können durch Erhitzen mit zwei Äq. des gewünschten Liganden somit direkt erhalten werden. Heteroleptische Komplexe sind prinzipiell über die Synthese von *cis*- $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dmsO})\text{Cl}_2]$  als Intermediat und nachfolgender Dehalogenierung mit Silbersalzen in Methanol unter Rückfluss, als mildere Reaktionsbedingungen zu der ursprüngliche Syntheseroute, ebenfalls zugänglich.<sup>[167]</sup> Es zeichnete sich zu dieser Zeit bereits ab, dass die homoleptischen  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe 62-66 (siehe Schema 1.27) umfassendere Studien zur Photophysik ermöglichten.

Bei der Derivatisierung von  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  (62) zu  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) über den „Chemie-am-Komplex“-Ansatz<sup>a</sup> konnte auch einmalig der reduzierte Acridan-Komplex (63H<sub>2</sub>) als Nebenprodukt nach Säulenchromatographie gewonnen und über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Wie die Bildung des Acridans unter diesen Bedingungen verläuft, ist unklar. Allerdings zeigte eine spätere Röntgenstrukturaufklärung von  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) die unerwartete Präsenz von  $\text{I}_3^-$  (in Viertelbesetzung) als Gegenion, so dass eine Redoxreaktion analog zu der Veröffentlichung von CHUPAKHIN über die Synthese von 9-(*p*-(*N,N*-Dialkylamino)phenyl)acridiniumiodiden stattgefunden haben muss, in der ebenfalls Triiodidsalze gebildet wurden.<sup>[172]</sup>

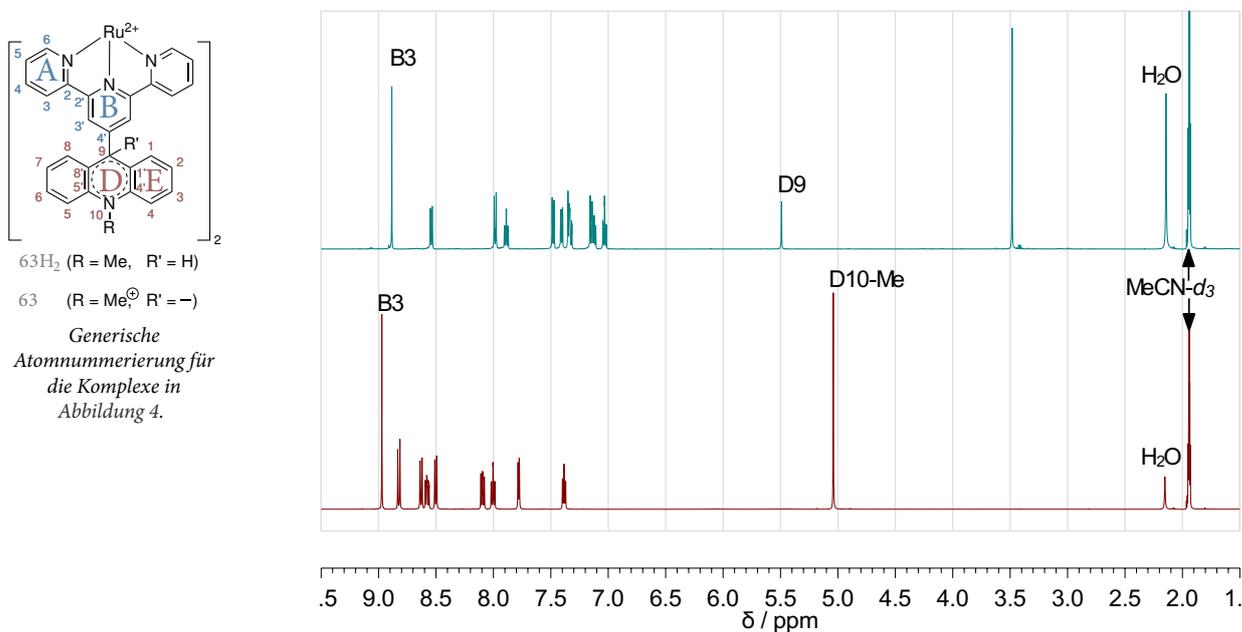
Der „Chemie-am-Komplex“-Ansatz für solche *N*-Hetero-Substituenten ist hingegen nicht neu: Die Methylierung (ebenfalls mit Methyljodid) des Bis-(4'-(4"-pyridyl)terpyridin)eisen(II)-Komplexes wurde bereits im Jahr 1992 von CONSTABLE und CARGILL THOMPSON beschrieben.<sup>[171]</sup> Der homologe Ruthenium(II)-Komplex  $[\text{Ru}(\text{Me-pytpy})_2]^{2+}$  (32a) (vgl. Schema 1.15, Seite 29) wurde kurze Zeit später vorgestellt.<sup>[66]</sup> Die Reihe der homologen, methylierten Komplexe für alle Pyridin-Isomere als 4'-Substituent wurde allerdings erst im Jahr 2008 vervollständigt.<sup>[116]</sup> Dabei wurde unter anderem näher auf die Synthesebedingungen für die Methylierung eingegangen, welche je nach Pyridin-Isomer oftmals nicht quantitativ verläuft und eine chromatographische Trennung der mono- und dimethylierten Verbindungen notwendig werden lässt. Die unvoll-



<sup>a</sup> Entdeckt ausgehend von Derivaten des  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  mit einem 4,4'-Dichlor-2,2'-bipyridin-Liganden.<sup>[168,169]</sup> Für Beispiele ausgehend von 4'-Chlorterpyridin (72) siehe Ref. [134, 165] und [170]. Für analoge Methylierungen (bzw. Alkylierungen im Allgemeinen) ausgehend von  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2]^{2+}$  (31) siehe Ref. [66, 116, 121, 171].

ständige Reaktion, die allerdings auch bei der Verwendung des Trimethyloxoniumsalzes ( $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ ) als Alkylierungsmittel auftritt, [66] wurde von CONSTABLE *et al.* [116] zumindest zum Teil auf die niedrigen Reaktionstemperaturen (*ca.* 40 °C; Sdp. MeI 40 °C) zurückgeführt. Dieses Problem konnte im Rahmen dieser Arbeit durch Verwendung eines Autoklaven unter autogenem Druck des Reaktand/Lösungsmittel-Gemisches (Methyliodid in Acetonitril) gelöst werden. [1]

Von einer weiteren Untersuchung des angefallenen Acridan-Komplexes  $63\text{H}_2$  bzw. den potentiell einfach zu synthetisierenden Acridan-Komplexen der Acridinium-Reihe, *viz.*  $64\text{H}_2$  und  $66\text{H}_2$ , welche sicherlich über die Addition von Hydridionen analog zu der ersten Ligandensyntheseroute zugänglich sind (Abschnitt 1.2.1.2), wurde abgesehen, da zuerst die Verbindungsreihe 62-66 untersucht werden sollte.



**Abbildung 4.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) (untere Spur) und des einmalig chromatographisch isolierten formal reduzierten Acridan-Komplexes  $63\text{H}_2$  (obere Spur).

Bedingt durch die diamagnetischen Ionen kann die erfolgreiche Komplexbildung (neben der UV-Vis-Spektroskopie, vgl. Abschnitt 1.3.3.1) auch über NMR-Spektroskopie anhand einiger allgemeiner Charakteristika einfach verifiziert werden. [134] Zum Teil können auch unterschiedliche Funktionalitäten allein anhand der typischen Verschiebungen der Kernresonanzen für den Terpyridin-Baustein im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Komplexe differenziert werden. Abbildung 4 zeigt den (bisher nicht veröffentlichten) Vergleich von Komplex  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) mit seiner Acridan-Form  $63\text{H}_2$ .

Das auffällige, nicht-koppelnde Signal im Tieffeld ( $\delta_{\text{Mw.}} 9,11 \pm 0,12$  ppm) ist

eindeutig dem Wasserstoffatom in 3'-Position (kurz: ,B3', siehe Abschnitt 1.2.2, Schema 1.25) zuzuordnen und erscheint aufgrund des 4'-Substituenten als Singulett, welches eine deutlich unterschiedliche Verschiebung im Vergleich von 63 vs. 63H<sub>2</sub> aufweist. Einfacher ist in diesem Fall natürlich der direkte Vergleich von den Acridin/-an-Kernresonanzen (E1-4 bzw. D9, 10). Die Acridan-Form des 4'-Substituenten in 63H<sub>2</sub> kann von 63 durch das Singulett für den Wasserstoffkern an 9-Position des Acridan-Grundkörpers (,D9' 5,49 ppm) und durch die starke Schirmung des N-Methyl-Substituenten (,D10'-Position) gegenüber der quaternisierten Acridinium-Form in Komplex [Ru(MeAT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (63) leicht identifiziert werden. Umgekehrt werden die Kernresonanzen des Acridinium-Grundkörpers, wie auch schon bei den Liganden beobachtet, deutlich entschirmt (vgl. Tabelle 2 für die NMR-Daten der Liganden).

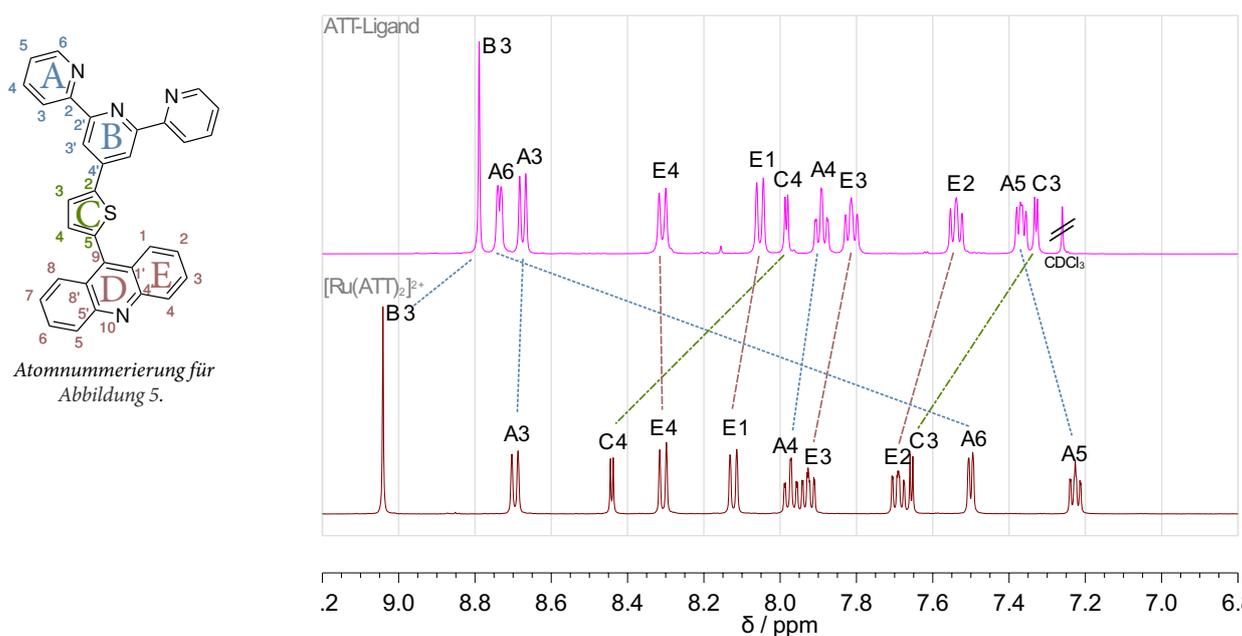
Für die Differenzierung zwischen Ligand und Komplex, d.h., zur Überprüfung der Komplexbildung, dient erneut das B3-Signal als erstes, gutes Indiz. Die Resonanz wird in den Bis(terpyridin)-Komplexen mit  $\Delta\delta +0,22$  bis  $+0,68$  ppm<sup>a</sup> deutlich entschirmt gegenüber den Liganden ( $\delta_{\text{Mw. Lig.}} 8,66 \pm 0,12$  ppm) detektiert (siehe Abbildung 5).

Eindeutiger ist jedoch die Verschiebung der Resonanz für die 6,6''-Wasserstoffkerne, viz. H<sup>A6</sup>, welche durch einen Konformationswechsel bedingt ist. Der Wechsel von der *transoiden* Minimalenergiekonformation des freien Liganden (dort:  $\delta_{\text{Mw.}} 8,71 \pm 0,04$  ppm, vgl. Tabelle 2) zu der *cisoiden* Form, welche für die Metallionenkoordination erforderlich ist,<sup>[134]</sup> bewirkt zusammen mit der Gesamtgeometrie insgesamt eine starke Abschirmung für die Kerne im Komplex ( $\delta_{\text{Mw.}} 7,60 \pm 0,10$  ppm, vgl. Tabelle 3). Die Verschiebungen liegen im Mittel bei ca. 1,11 ppm gegen Hochfeld (absolut  $\Delta\delta -0,97$  bis  $-1,25$  ppm).

Eine ähnliche Darstellung zu Abbildung 5, welche die Unterschiede zwischen den Zink(II)-Komplexen 69 und 70 gegenüber den zugehörigen ATT bzw. MeATT-Liganden 26 und 27 zeigt, ist z.B. in der Veröffentlichung N<sup>o</sup> 2 enthalten.<sup>[2]</sup>

Daher kann die Bildung der homoleptischen Komplexe und somit die Zuweisung entsprechend integrierter Signalverhältnisse auch über NMR-Spektroskopie ohne komplementäre, weitere Analytikmethoden gerechtfertigt werden.

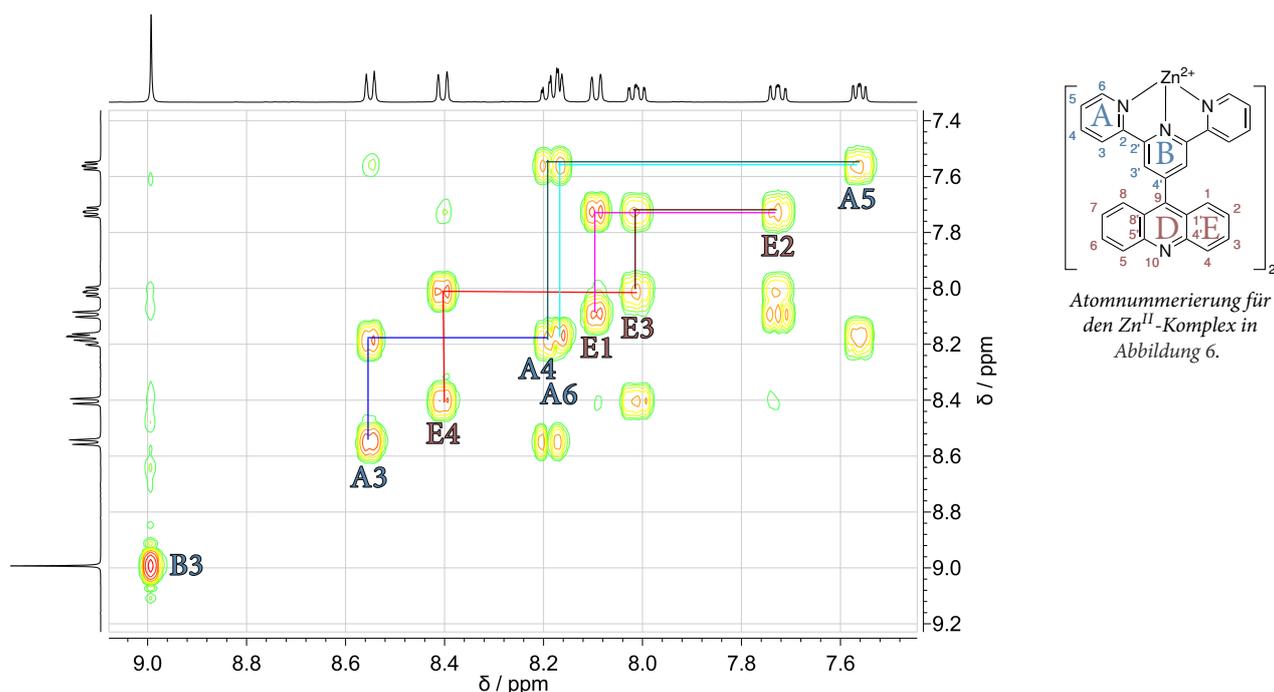
<sup>a</sup> Differenz =  $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Lig.}}$  aus Tabelle 3 und Tabelle 2.



**Abbildung 5.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (500 MHz) des ATT-Liganden (26) und des korrespondierenden  $[\text{Ru}(\text{ATT})_2]^{2+}$ -Komplexes (65) in  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

In frühen Veröffentlichungen über die Bis(terpyridin)-Komplexe ist die chemische Verschiebung für verschiedene Liganden in zahlreichen tabellarischen Zusammenfassungen zu diesem Sachverhalt dokumentiert. [57,66,115,134,157,165] Als Reihenfolge von tiefem zu hohem Feld der Pyridylringresonanzen des Terpyridins in Komplexen wird „Wasserstoffatom-A3, gefolgt von  $\text{H}^{\text{A4}}$ ,  $\text{H}^{\text{A6}}$  und  $\text{H}^{\text{A5}}$ “ genannt. [134] Dieselbe Reihenfolge für die Signale des Terpyridin-Fragments wird auch in dieser Arbeit (d. A.) beobachtet. Den Anfang im aromatischen Signalbereich bildet das Signal des A5-Protons (d. A.:  $7,37 \pm 0,10$  ppm) gefolgt von dem geschirmten A6-Proton (*vide supra*). Eine gute Übersicht, auch im Vergleich mit Daten für die Stammkomplexe wie z.B.  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (3) bietet Tabelle 3, in der die NMR-Daten für die synthetisierten  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe 62-66 bzw.  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexe 67-70 zusammengestellt sind.

Zusätzlich zu den bisher aus den Veröffentlichungen N<sup>o</sup> 1 und N<sup>o</sup> 2 bekannten Komplexen wurden noch  $[\text{Zn}(\text{AT})_2]^{2+}$  (67) und  $[\text{Zn}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$  (68) durch die einfache Reaktion von zwei Äq. AT-Ligand mit Zink(II)trifluormethansulfonat (triflat) synthetisiert. Die Verifizierung des Reaktionserfolges sowie die NMR-spektroskopische Zuweisung erfolgte hier analog zu der Untersuchung der Liganden bzw.  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe über 2D-NMR-Methoden (siehe Abbildung 6 für 67), um zwischen den Signalsätzen des Acridin/-ium-Bausteins ( $\text{E}'$  und  $\text{D}'$ -Signale) und des Terpyridin-Fragments ( $\text{A}'$  und B3) unterscheiden zu können. Hierfür wird von den Signalen für die B3-, A6- und A5-Wasserstoffkerne ausgegangen und *via* 2D-NMR-Techniken lassen sich die verbliebenen Resonanzen ohne Probleme zuweisen.



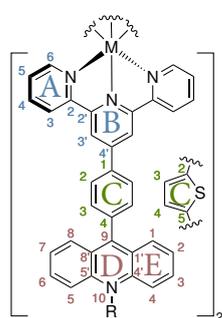
**Abbildung 6.**  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Zn}(\text{AT})_2]^{2+}$  (67) mit Indikation der zugehörigen Signalsätze für die verschiedenen Terpyridin- (B3, A3-A6) respektive Acridin-Signalsätze (E1-E4).

Somit ist zusätzlich zu den Veröffentlichungen № 1 und № 2, <sup>a</sup> [1,2] in dieser Arbeit auch eine Korrelation der verschiedenen Komplexe 62-66 bzw. 67-70 untereinander gezeigt. Als Ergebnis befinden sich die Resonanzen der jeweilig korrespondierenden Wasserstoffkerne (B3, A5 etc.) der verschiedenen  $\text{Ru}^{\text{II}}$ - und  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexe in erster Näherung – ungeachtet der Linker-Bausteine – bei ähnlichen Resonanzfrequenzen (vgl. Tabelle 3): Die Acridinium-Verbindungen  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63),  $[\text{Ru}(\text{MeAphT})_2]^{4+}$  (64),  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (66) sowie  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplex  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70) zeigen in der Reihe der Komplexe unabhängig von dem zentralen Metallion eine Tieffeldverschiebung gegenüber den zugehörigen Wasserstoffkernsignalen des Acridin-Grundkörpers in den korrespondierenden Verbindungen. So liegt die Resonanz des E4-Protonensignals beispielsweise bei  $8,73 \pm 0,06$  ppm für die Acridinium-Komplexe 63, 64, 66 sowie 70 bzw. bei  $8,36 \pm 0,06$  ppm für die Acridin-Reihe 62, 65, 67 und 69. Ähnliche Differenzen in Richtung Tieffeld ( $\Delta\delta$  0,3-0,5 ppm) sind für die verbleibenden Kernresonanzen E3-E1 sichtbar (vgl. Tabelle 3), welche durch die verminderte Elektronendichteverteilung der Acridinverbindungen zu erwarten ist und bereits bei den Liganden in gleicher Weise beobachtet wurde (vgl. Tabelle 2, Abschnitt 1.2.2). Ebenso kann eine gute Korrelation für die chemische Verschiebung des Thienyl-Bausteins zwischen der Acridin- und Acridinium-Ligandenklasse festgehalten werden. Die Resonanzen des Thienyl-Linkers ( $\text{H}^{\text{C}4}$  und  $\text{H}^{\text{C}3}$ ) können jeweils bei 8,51 und 7,83 ppm für  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70) und

<sup>a</sup> In den Veröffentlichungen № 1 und № 2 sind die Daten im Rahmen der Routinecharakterisierung nur im experimentellen Teil gelistet.

[Ru(MeATT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (66) bzw. bei 8,44 und 7,66 ppm für [Zn(ATT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (69) und [Ru(ATT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (65) detektiert werden. Die Verschiebung des Thienyl-Linkers ist besonders gut durch das charakteristische Dublett mit kleiner Kopplungskonstante ( $J = 3,7 \pm 0,1$  Hz) von den restlichen <sup>1</sup>H-Resonanzen zu unterscheiden, welches die Zuordnung erleichtert.

**Tabelle 3:** Auszug aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten ( $\delta$ /ppm) und Zuordnung der Signale (siehe Abbildung am Seitenrand) für die synthetisierten Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexe 62-66 und zugehörigen Zink(II)-Komplexe 67-70 sowie bereits literaturbekannte NMR-Daten für die Stammkomplexe der Ru<sup>II</sup>-Reihe [Ru(tpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (3), <sup>[66,134]</sup> [Ru(phtpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (5), <sup>[66,134]</sup> [Ru(pytpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (31) <sup>[66]</sup> und [Ru(thtpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (7a). <sup>[69,164]</sup>



Acridin: R = —  
Acridinium: R = Me<sup>⊕</sup>

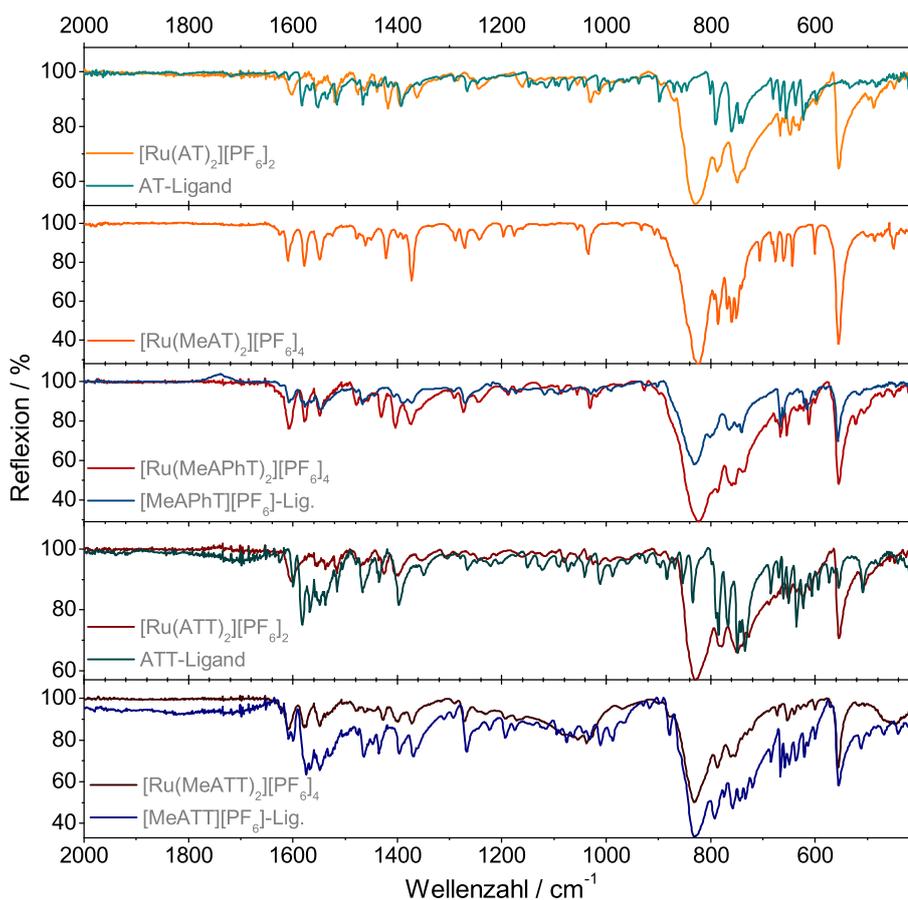
Generische  
Atomnummerierung für  
die Komplexe in Tabelle 3.

N <sup>o</sup> <sup>b</sup>	H-Atom <sup>a</sup> →					C4 <sub>5R</sub>	C3 <sub>5R</sub>	E4	E3	E2	E1
	A6	A5	A4	A3	B3	C3 <sub>6R</sub>	C2 <sub>6R</sub>				
Ru <sup>II</sup> -Komplexe <sup>b</sup>											
62	7,71	7,34	7,94	8,46	8,97			8,42	8,01	7,74	8,26
63	7,78	7,38	8,00	8,50	8,97			8,82	8,58	8,09	8,63
64	7,55	7,27	8,03	8,76	9,21	8,61 <sup>c</sup>	7,95 <sup>c</sup>	8,71	8,48	7,99	8,21
65	7,50	7,23	7,97	8,69	9,04	8,44	7,66	8,31	7,93	7,69	8,12
66	7,50	7,25	7,99	8,72	9,07	8,51	7,83	8,70	8,48	8,04	8,52
Zn <sup>II</sup> -Komplexe <sup>b</sup>											
67	8,17	7,56	8,19	8,55	8,99			8,40	8,01	7,73	8,09
69	7,50	7,23	7,97	8,70	9,04	8,44	7,66	8,31	7,93	7,69	8,12
70	7,91	7,46	8,21	8,77	9,01	8,56	7,83	8,70	8,48	8,03	8,47
Ru <sup>II</sup> -Komplexe (H, Ph, Py, Th aus Lit.) <sup>b</sup>											
3	7,72 <sup>d</sup>	7,34 <sup>d</sup>	8,08 <sup>d</sup>	8,82 <sup>d</sup>	9,09 <sup>d</sup>						
3	7,33	7,15	7,91	8,48	8,74						
5	7,84 <sup>d</sup>	7,39 <sup>d</sup>	8,12 <sup>d</sup>	9,07 <sup>d</sup>	9,43 <sup>d</sup>	7,79 <sup>d</sup>	8,35 <sup>d</sup>				
5	7,43	7,18	7,95	8,64	9,01	7,75	8,21				
31	7,43	7,18	7,97	8,66	9,07	8,97	8,14				
7a	7,43	7,18	7,94	8,66	8,94	7,43	8,19				

<sup>a</sup> Das charakteristische Signal der *N*-Methylgruppe (Position D10) für die 10-Methylacridinium-Verbindung wurde nicht gelistet – es ist unverwechselbar; die <sup>1</sup>H-Resonanz dieser Gruppe mit einem Integralverhältnis von 6 befindet sich für gewöhnlich im Bereich von 4,93–5,04 ppm in Acetonitril-*d*<sub>3</sub>. <sup>5R</sup> = Angabe für Linker mit Fünfring, <sup>6R</sup> = Angabe für Linker mit Sechsering. <sup>b</sup> Als PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salz in Acetonitril-*d*<sub>3</sub> gemessen, falls nicht anders angegeben. <sup>c</sup> Die Zuordnung kann mit dem korrelierenden Signal der gleichen Funktionalität vertauscht sein. <sup>d</sup> Bericht für Messungen in Aceton-*d*<sub>6</sub> (vgl. Ref. [134]).

Wie in den Publikationen N<sup>o</sup> 1 und N<sup>o</sup> 2 beschrieben, <sup>[1,2]</sup> wurde ebenfalls die NMR-Spektroskopie eingesetzt, um die Präsenz des Hexafluorophosphat-Anions zu validieren, welches sich leicht an dem charakteristischen Signalmuster im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (Dublett bei  $-72,9 \pm 0,1$  ppm mit  $J_{\text{PF}} = 706 \pm 1$  Hz; Mw. für 62-66) bzw. im <sup>31</sup>P-Spektrum (Heptett  $-144,7$  ppm,  $J_{\text{PF}} = 706$  Hz) erkennen lässt.

Ebenso eignet sich die IR-Spektroskopie vortrefflich zur Bestimmung des Anions, da sich das  $\text{PF}_6^-$ -Anion anhand der sehr starken Banden bei  $827 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  und  $555 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  nachweisen lässt. Die Spektren der Komplexe sowie der kationischen Liganden 25 und 27 werden im Allgemeinen von diesen Banden dominiert, zeigen aber im Vergleich zu den bandenreichen Vorstufen eine Vereinfachung der Bandenstruktur. Allerdings lassen sich die Spektren der Komplexe 62-66 nicht ohne weiteres von denen der Liganden unterscheiden.

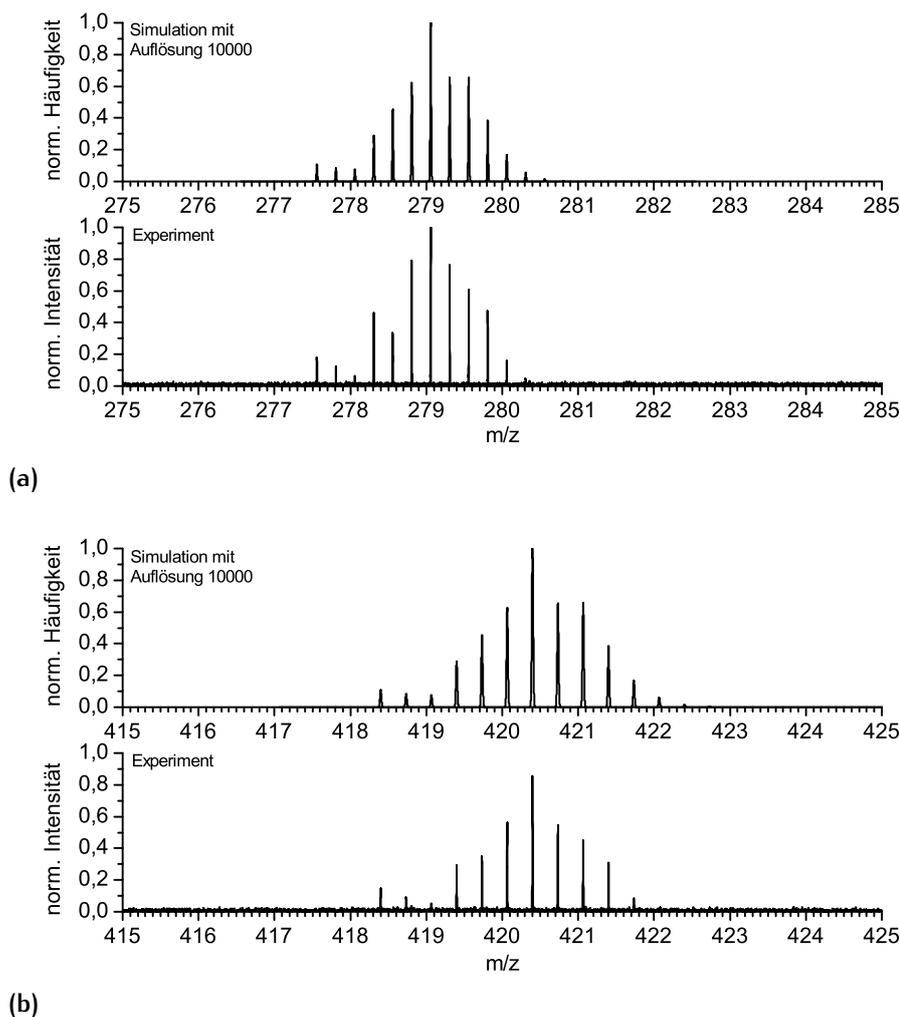


**Abbildung 7.** Vergleich der Feststoff-IR-Spektren (Ausschnitt; abgeschwächte Totalreflexion (ATR) durch Diamant) der Komplexe 62-66 (Gelb- bis Rottöne) und ihrer korrespondierenden Liganden (Grün- bis Blautöne). Bitte beachten: 63 wurde *via* „Chemie-am-Komplex“ synthetisiert, ein entsprechender Ligand existiert nicht.

Werden die sehr schwachen CH-Valenzschwingungen um  $3100\text{-}3010 \text{ cm}^{-1}$  nicht beachtet, beginnt das IR-Spektrum für die kationischen Komplexe mit einem Bandentrio ab  $1609 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  (mit  $1578 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  und  $1548 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ). Die AT und ATT-Komplexe 62 bzw. 65 zeigen in dieser Region nur eine deutliche Bande bei  $1603 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Schwingungsanregung könnte aus dem Acridin-Grundkörper resultieren (Lit. [173] für Acridin (1)  $1622 \text{ cm}^{-1}$ ). Einige weitere Banden können anhand der Literatur den Schwingungen des Terpyridin-Gerüsts [174] bzw. des Acridin/-ium-Systems [175] zugeordnet werden. Natur-

gemäß gibt es dabei auch Überlagerungen wie z.B. für die potentiellen Valenzschwingungen des C=C-Gerüsts mit Banden bei *ca.*  $1580\text{ cm}^{-1}$  (tpy bei  $1576\text{ cm}^{-1}$ ; <sup>[174]</sup> Acridin bei  $1578\text{ cm}^{-1}$ ; <sup>[173]</sup> Acridinium bei  $1584\text{ cm}^{-1}$  <sup>[175]</sup>) oder *ca.*  $1550\text{ cm}^{-1}$  (tpy bei  $1552\text{ cm}^{-1}$ ; <sup>[174]</sup> 1 bei  $1556\text{ cm}^{-1}$  <sup>[173]</sup>). Die IR-Banden bei  $1425 \pm 6\text{ cm}^{-1}$  und  $1397 \pm 6\text{ cm}^{-1}$  können ebenfalls nicht eindeutig zugewiesen werden (vgl. Ref. [175], [174]). Die Bande bei  $1370 \pm 3\text{ cm}^{-1}$  ist nur bei den kationischen, methylierten Komplexen 63, 64 sowie 66 sichtbar; und speziell im Fall des  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$ -Komplexes (63) auch besonders ausgeprägt. Dieser Absorptionsbande wird vorläufig die N-CH<sub>3</sub>-Gruppenschwingung zugewiesen. Der nachfolgende *fingerprint*-Bereich des IR-Spektrums zeigt nur schwache Banden. Nach der breiten PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Absorptionsbande ( $827 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ ) erlaubt hingegen auch die Anzahl an Banden im niedrig-energetischen *fingerprint*-Bereich keiner weiteren eindeutigen Zuordnungen mehr (außer PF<sub>6</sub><sup>-</sup> bei  $555 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ ).

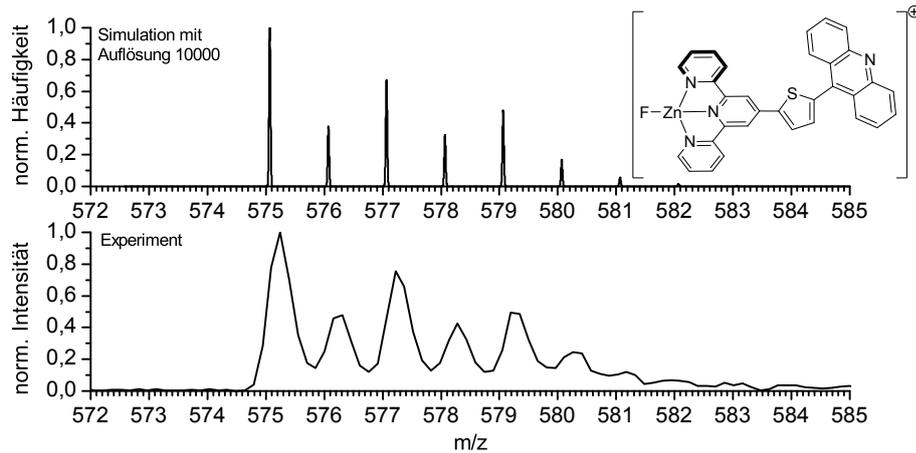
Zur weiteren Bestimmung der Identität lässt sich die Massenspektrometrie nutzen. Ein repräsentatives Beispiel für die gute Übereinstimmung von Simulation und Messung ist in Abbildung 8 für den vierfachgeladenen Komplex  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (66) gezeigt. Die Erfassung solcher hochgeladenen Kationen bei basisliniengetrennter Auflösung ist nur an einem hochauflösenden Massenspektrometer wie dem FT-ICR-Gerät der Universität Bielefeld möglich. Für solche Messungen tritt auch bei mehrfachgeladenen (Pseudo-)Molekularionen mit  $m/z$ -Verhältnissen  $< 1$  das charakteristische Isotopenmuster des Rutheniums deutlich hervor.



**Abbildung 8.** Vergrößerte Ausschnitte der Hauptsignale im HRMS-Spektrum für die Feinmassenbestimmung von  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (66) (als  $\text{PF}_6^-$ -Salz).  $m/z$ -Verhältnis und Isotopenmuster entspricht dem Molekularion ( $[\text{C}_{66}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{RuS}_2]^{4+}$ ) von 66 (a), während das untere Spektrum dem Pseudomolekularion  $[\text{C}_{66}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{RuS}_2+\text{PF}_6]^{3+}$  entspricht (b).

Während der Reaktion steht auch die Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (MALDI)-Technik an der Universität als *online*-Meßverfahren zu Verfügung, welche sich ebenfalls gut für solche luftstabilen Komplexverbindungen eignet.<sup>[29,176]</sup> Das Gerät, welches routinemäßig verwendet wird, erreicht allerdings nicht die nötige Auflösung zur Trennung der Signale bei hochgeladenen Ionen. Ein Nebeneffekt dieser Ionisationsmethode ist, dass vorwiegend reduzierte Clusterionen erhalten werden. Die Bis(terpyridin)zink(II)-Komplexe sind grundsätzlich substitutionslabil. So beträgt bei äquimolaren Ligandenverdrängungstests die Zeit zur Einstellung des Gleichgewichts 1-2 h in Acetonitril bei RT.<sup>[177]</sup> Es verwundert daher nicht, dass die massenspektrometrischen Untersuchungen dieser Komplexe nicht immer erfolgreich verliefen und Ligandenverlust beobachtet wurde. Für  $[\text{Zn}(\text{AT})_2]^{2+}$  (67) wurde beispielsweise mit *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]ma-

lononitril (DCTB) als aprotische, schonende Matrix <sup>[178]</sup> im MALDI-Spektrum sowohl das antizipierte Signal des reduzierten Molekularions ohne Anionen ( $[M - 2PF_6 + e]^+$ ) bei  $m/z$  883,9 als auch mit  $m/z$  492,8 das Signal für einen Ligand-Fluorid-Austausch ( $[M - L - 2PF_6 + F]^+$ ) detektiert. Letzteres stellte bei vielen Zink(II)-Komplexen das Hauptsignal in MALDI-Messungen oder das einzige detektierbare Signal dar wie z.B. für  $[Zn(ATT)_2]^{2+}$  (69) (siehe Abbildung 9). Hierbei kann einzig das bei allen Komplexen gemeinsame  $PF_6^-$ -Gegenion als Fluorid-Quelle fungieren.



**Abbildung 9.** Vergrößerter Ausschnitt des Hauptsignals im MALDI-Spektrum von  $[Zn(ATT)_2]^{2+}$  (69) (als  $PF_6^-$ -Salz).  $m/z$ -Verhältnis und Isotopenmuster (Simulation oben) entspricht dem  $[Zn(ATT)F]^+$ -Molekularion ( $[C_{32}H_{20}FN_4SZn]^+$ ).

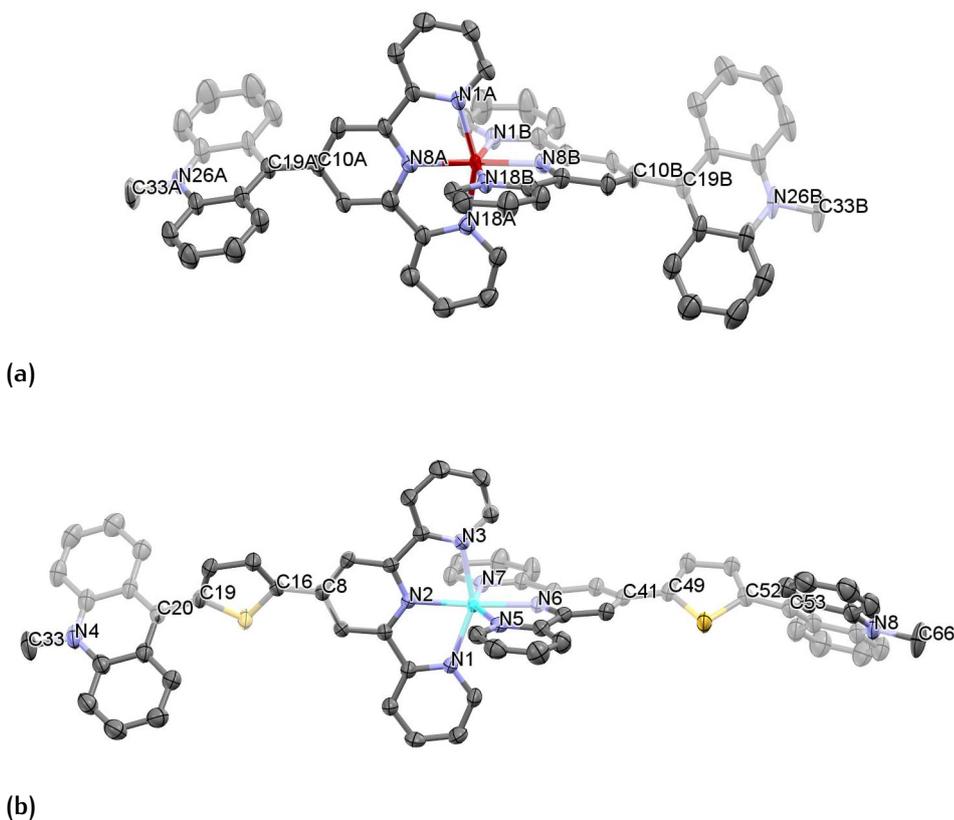
## 1.3.2 Struktur der Komplexe

Eine der besten Methoden zur Struktursicherung von Verbindungen ist die Röntgenbeugung an Einkristallen. Das Interesse war daher hoch, für Beugungsexperimente taugliche Kristalle zu gewinnen. Dieses gelang für den Komplex  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63)<sup>a</sup> sowie für den Zink-Komplex  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70)<sup>b</sup> (siehe Abbildung 10). Die Strukturen sind bereits ausführlich in Veröffentlichung № 1 (für 63)<sup>[1]</sup> bzw. Veröffentlichung № 2 (für 70)<sup>[2]</sup> im Vergleich mit einigen Literaturbeispielen diskutiert. Dieses umfasst eine genauere Beschreibungen der Strukturparameter wie Diederwinkel und Abstände zwischen den Molekülen in der Einheitszelle.

Kristalle von  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  62 wurden ebenfalls vermessen, zeigten jedoch eine nicht auflösbare Fehlordnung und damit einen zu hohen  $R_1$ -Wert, um publiziert zu werden. Die vorläufige Struktur entspricht aber den generellen Trends. Für viele Kristalle der Komplexe 62-66 war die Streuqualität generell nicht gut genug und starke Fehlordnungen dürfen als Grund angenommen werden.

Die Bindungslängen und -winkel für  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) (siehe Abbildung 10) sind im üblichen Rahmen der Werte für Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexe (*vide infra*). Der Bisswinkel  $\angle_{(\text{N}-\text{Ru}-\text{N})}$  der äußeren Pyridinringe der beiden Liganden in 63 beträgt beispielsweise  $158,0 \pm 0,3^\circ$  (vgl. Abschnitt 1.1.3.2 für  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (3) mit  $\angle_{(\text{N}-\text{Ru}-\text{N})} = 157,9 \pm 0,4^\circ$ <sup>c</sup> [64,65] und für  $[\text{Ru}(\text{phtpy})_2]^{2+}$  (5) mit  $\angle_{(\text{N}-\text{Ru}-\text{N})} = 158,0 \pm 0,2^\circ$ <sup>c</sup> [67,68]). Die Datenlage in der Literatur ist hier ausgesprochen gut, wodurch statistische Vergleiche möglich sind: Eine solche Auswertung für die Distanz der N–Ru-Bindung entlang der N–Ru–N-Hauptkoordinationsachse (vgl. Abbildung 11) ergibt eine mittlere Länge von  $1,977 \pm 0,013 \text{ \AA}$  ( $1\sigma$ ).<sup>d</sup> Für 63 wurde mit  $1,973(5)$  bzw.  $1,981(5) \text{ \AA}$  im Rahmen der Standardabweichung eine leicht asymmetrische Aufteilung der Bindungslängen für die Hauptkoordinationsachse (N(8A)–Ru–N(8B) in Abbildung 10) gefunden. Letztere kann leicht anhand der verkürzten Distanz gegenüber den vier N–Ru-Bindungslängen für die äußeren Pyridylringe des Terpyridin-Fragments identifiziert werden ( $2,053(5)$ - $2,076(5) \text{ \AA}$ ). Auch der direkte strukturelle Vergleich mit den kleineren Homologen, den Pyridin- bzw. Pyridinium-Derivaten  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2]^{2+}$  [117,179] (31) und  $[\text{Ru}(\text{R-pytpy})_2]^{4+}$  [121] (mit R = Et = 32b), ist möglich, da Röntgenbeugungsdatensätze von CONSTABLE *et al.* veröffentlicht wurden. Für 31 ist auch die Molekülstruktur in einem Koordinationspolymer mit

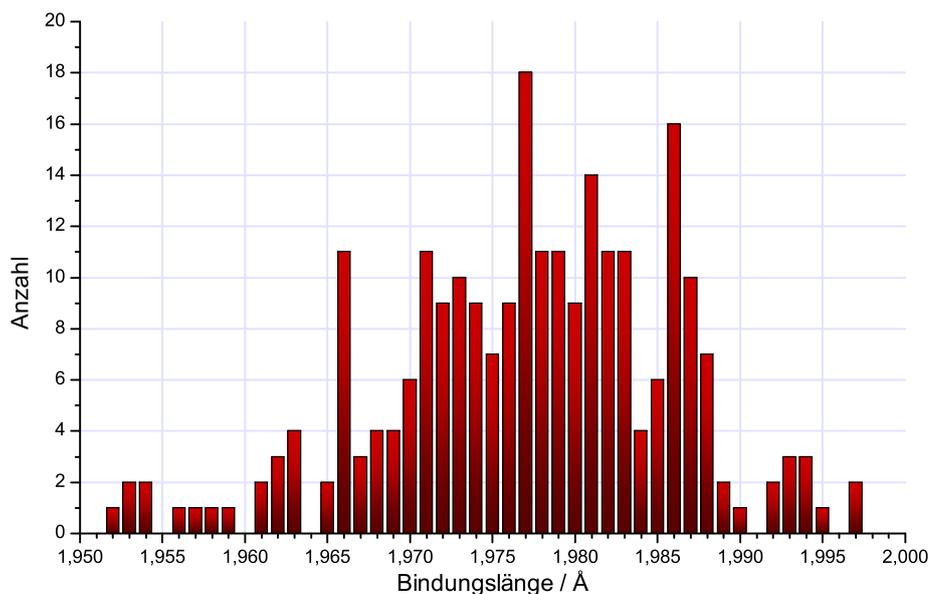
<sup>a</sup> Aus einem Kristall mit Dimensionen  $0,70 \times 0,60 \times 0,10 \text{ mm}$ . Strukturparameter (Mo  $K_\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ),  $T = 223 \text{ K}$ ): Monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 25,6512(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 17,2910(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 38,8108(11) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96,538(1)^\circ$ ,  $V = 17102,00(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $F^2$  konvergiert zu  $wR_2$  (alle Daten) =  $0,2520$  und  $R_1$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) =  $0,0885$ . <sup>b</sup> Aus einem Kristall mit Dimensionen  $0,2968 \times 0,051 \times 0,0264 \text{ mm}$ . Strukturparameter (Cu  $K_\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ),  $T = 200,00(10) \text{ K}$ ): Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 38,6752(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,61835(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 24,8997(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104,5408(18)^\circ$ ,  $V = 8033,7(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $F^2$  konvergiert zu  $wR_2$  (alle Daten) =  $0,2206$  und  $R_1$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) =  $0,0743$ . <sup>c</sup> Mittelwert (Mw.) aus Röntgenstrukturanalysen. <sup>d</sup> Aus den EZI der Veröffentlichung № 1. [1] Die CCDC-Kennnummern der evaluierten Komplexe sind dort tabellarisch gelistet.



**Abbildung 10.** Struktur des komplexen Kations  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) (Formel:  $[\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{Ru}]^{4+}$ ) (a) und des komplexen Kations  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70) (Formel:  $[\text{C}_{66}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{S}_2\text{Zn}]^{4+}$ ) (b). Lösungsmittelmoleküle, Anionen und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Zur Verdeutlichung der Perspektive wurde ein halbdurchsichtige *least-squares*-Fläche in den vertikal ausgerichteten Terpyridin-Ligand eingezeichnet, so dass Fragmente hinter dieser Ebene abgetönt erscheinen.

Silber(I)nitrat publiziert. [179] Des Weiteren sind Strukturparameter für einige Thienylterpyridin-Komplexe des Rutheniums(II) ( $[\text{Ru}(\text{R-thtpy})_2]^{2+}$ ) bekannt, darunter die der Stammverbindung (mit  $\text{R} = \text{H} = 7\text{a}$  [69,71]) sowie einfacher, isomerer Bromderivate ( $\text{R} = 4\text{-Br} = 7\text{c}$  [95]  $\text{R} = 5\text{-Br} = 7\text{d}$  [95]).

Auffällig ist, dass der hier vorgestellte Komplex  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) noch stärker von der idealen linearen Geometrie entlang der Hauptkoordinationsachse ( $\text{N}(8\text{A})\text{-Ru-N}(8\text{B})$ ) abweicht. Diese Biegung wird bis zu den 4'-Substituenten am Terpyridinfragment weitergegeben, welches in eine bogenartige Gesamtgeometrie resultiert (Ende-zu-Ende =  $\text{N}(26\text{A})\text{-Ru-N}(26\text{B})$  163,9°). Verzerrte Gesamtgeometrien werden für viele substituierte Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexe im Festkörper beobachtet. Ein in dieser Hinsicht verwandtes Beispiel ist das 1D-Koordinationspolymer von  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2]^{2+}$  (31) mit Silber(I)nitrat (siehe Abbildung 12, a, Seite 60), in welchem 31 als verlängerter (18,3 Å), linearer 4,4'-Bipyridin-Ligand betrachtet werden kann (4,4'-bpy: 7,1 Å). [179] Allerdings



**Abbildung 11.** Histogramm der Ru–N Bindungslänge für die Hauptkoordinationsachse in 119 Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexen aus der CCDC-Datenbank.

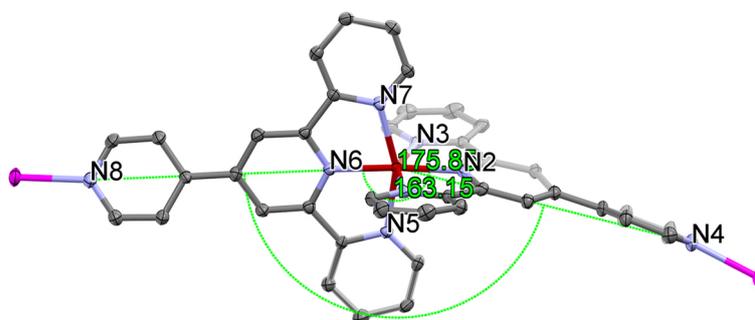
**Tabelle 4:** Ausgewählte, experimentell bestimmte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $\angle / ^\circ$ ) für  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) und  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70) sowie für Referenzsysteme aus der Literatur.

Atom (#) <sup>a</sup>	Verbindung (Verb.-N <sup>o</sup> ) und Literaturreferenz ([Ref.])						
	63 d. A.	31 [117]	32b [121]	7a [69]	Atom (#) <sup>a</sup>	70 d. A.	73 [180]
Ru–N(8A)	1,973(5)	1,979(3)	1,981(3)	1,973(5)	Zn–N(2)	2,088(3)	2,069(4)
Ru–N(8B)	1,981(5)	1,968(3)	1,976(3)	1,977(5)	Zn–N(6)	2,078(3)	2,091(4)
Ru–N(1A)	2,068(6)	2,073(3)	2,076(4)	2,053(5)	Zn–N(1)	2,180(4)	2,192(4)
Ru–N(18A)	2,053(5)	2,066(4)	2,088(4)	2,043(6)	Zn–N(3)	2,196(4)	2,193(4)
Ru–N(1B)	2,076(5)	2,073(4)	2,082(3)	2,082(5)	Zn–N(5)	2,197(4)	2,178(4)
Ru–N(18B)	2,059(5)	2,069(4)	2,075(3)	2,066(4)	Zn–N(7)	2,189(4)	2,217(4)
$\angle$ N(8A)- Ru–N(8B)	177,0(2)	177,3(1)	177,8(1)	178,1(2)	$\angle$ N(2)- Zn–N(6)	176,0(2)	173,2(2)
$\angle$ N(1A)- Ru–N(18A)	158,3(2)	157,7(1)	157,8(1)	158,1(2)	$\angle$ N(1)- Zn–N(3)	150,2(1)	150,5(1)
$\angle$ N(1B)- Ru–N(18B)	157,7(2)	157,5(1)	157,6(1)	157,3(2)	$\angle$ N(5)- Zn–N(7)	151,1(1)	150,2(1)

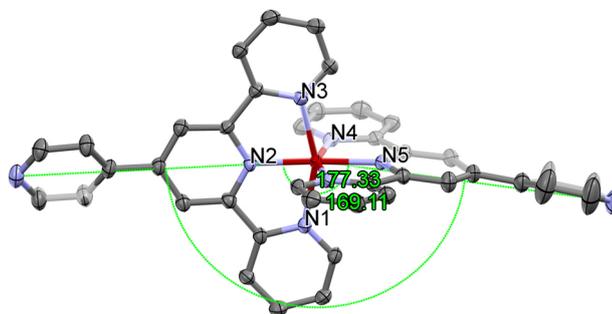
<sup>a</sup> Um die Vergleichbarkeit der verschiedenen Röntgenstrukturanalysen zu gewährleisten, wurden von  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) abweichend nummerierte Strukturösungen in entsprechender Orientierung betrachtet, d.h. kleinste Atomnummerierung nach links bzw. oben. Analoge Regeln gelten für  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70).

zeigt 31 – auch als Reinsubstanz (siehe Abbildung 12, **b**) – eine ähnlich stark ausgeprägte Ende-zu-Ende-Biegung ( $163,1^\circ$  vs.  $169,1^\circ$  in  $[\text{31}(\text{NO}_3)(\text{PF}_6)]$  [117]) wie 63. Ob das Phänomen auf Packungseffekte zurückzuführen ist, kann gegen-

wärtig nicht geklärt werden, wie CONSTABLE *et al.* sinngemäß schreiben. [179]



(a)



(b)

**Abbildung 12.** Struktur von Komplex  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2]^{2+}$  (31) in einem 1D-Silber(I)-Koordinationspolymer [179] (a) und isoliert [117] (b). Lösungsmittelmoleküle, Anionen und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Zur Verdeutlichung der Perspektive wurde eine halbdurchsichtige *least-squares*-Fläche in den vertikal ausgerichteten Terpyridin-Ligand eingezeichnet.

Im Rahmen der Strukturergebnisse für den  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplex, *viz.*  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70), kann festgehalten werden, dass nur wenige Strukturdatensätze für Bis(terpyridin)zink(II)-Komplexe für den Vergleich publiziert sind. Die Stammverbindung  $[\text{Zn}(\text{tpy})_2]$  (73) weist eine Bindungslänge von  $2,084 \pm 0,011 \text{ \AA}$  für die  $\text{Zn}-\text{N}$ -Bindungen der Hauptkoordinationsachse auf. [181,182,183] Der entsprechende Winkel weicht mit  $172,9 \pm 6,1^\circ$  deutlich von dem idealen  $180^\circ$ -Zustand ab. Für eine Reihe 4'-erweiterter Komplexe wie dem  $[\text{Zn}(\text{phtpy})_2]^{2+}$  [180] (73), welcher näher in der Publikation N<sup>o</sup> 2 beschrieben ist, [2] erscheint die Bindungslänge entlang der Hauptachse leicht verkürzt ( $\text{Zn}-\text{N}_{(\text{Mw.})}$   $2,070 \pm 0,014 \text{ \AA}$ ), aber weniger verzerrt ( $174,6 \pm 2,0^\circ$ ). Die Molekülstruktur von  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70) ist in Bezug darauf unauffällig, jedoch ist bisher kein  $[\text{Zn}(\text{tpy})_2]$ -Komplex mit Thienyl-Substituent bekannt. Daher sind Vergleiche bezüglich dieses Restes entweder auf  $[\text{Zn}(\text{tpy})_2]$ -Komplexe mit Phenyl-Baustein (vgl. Ref. [2]) oder in erster Näherung auf die bereits erwähnten Ruthenium(II)-Komplexe  $7e$  [69,71,95]

beschränkt. Der Vergleich von Ru<sup>II</sup>- und Zn<sup>II</sup>-Komplexen ist dann gerechtfertigt, wenn angenommen wird, dass das Metallion *keinen Einfluss* auf die Konjugation zwischen dem 10-Methylacridinium-Chromophor und dem Terpyridin-Fragment hat, wodurch unter anderem nun die Diskussion des Diederwinkels  $\phi_{(\text{Tpy-Aryl})}$  bzw.  $\omega_{(\text{Acr-Aryl})}$  in den Vordergrund tritt und Vergleiche von Komplex  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70) mit  $[\text{Ru}(\text{thtpy})_2]^{4+}$ -Komplexen wie 7e zulässt.

Die Distanz zwischen Thienyl- und Terpyridin-Baustein ist in dem Zn<sup>II</sup>-Komplex 70 asymmetrisch und beträgt 1,461(6) bzw. 1,479(6) Å, während die Bromthienyl-substituierten Komplexe 7b<sup>[95]</sup> einen durchschnittlichen Abstand von  $1,467 \pm 0,004$  Å aufweisen. Der Thienyl-Stammkomplex 7a<sup>[69,71]</sup> zeigt eine Besetzungsfehlordnung an der Thienyl-Funktionalität, welches in eine ungenügende Genauigkeit für die Angabe der Bindungsdistanz resultiert (1,48(3) Å). Die Phenyl-Derivate des  $[\text{Zn}(\text{tpy})_2]$  liegen im Durchschnitt bei  $1,475 \pm 0,033$  Å als Bindungslänge. Folglich kann in der Zusammenfassung nur eine leichte Asymmetrie für Zn<sup>II</sup>-Komplex 70, aber aufgrund der Datenlage, kein signifikanter Unterschied festgehalten werden.

In ähnlicher Weise ist der Diederwinkel  $\phi_{(\text{Tpy-Aryl})}$  für die Phenyl-Derivate des  $[\text{Zn}(\text{tpy})_2]$  mit  $26 \pm 15^\circ$  relativ variabel. Ferner werden statistische Ausreißer mit nahezu planarer Anordnung ( $\phi_{(\text{Tpy-Ph})} 2 \pm 1^\circ$ ) an mindestens einem Liganden beobachtet. Eine statistische Auswertung von Thienyl-erweiterten  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$ -Komplexen, über 7e hinaus (vgl. Ref. [1]), ergab für  $\phi_{(\text{Tpy-Th})}$  einen Wert von  $8,6 \pm 9,3^\circ$ . Die relativ große Standardabweichung für den *cis*-Torsionswinkel (S–C–C–C) impliziert erneut eine hohe Rotationsfreiheit des Bausteins. Für den Komplex  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70) kann  $\phi_{(\text{Tpy-Th})}$  zu  $20,8^\circ$  bzw.  $30,9^\circ$  angegeben werden.

DFT-Rechnungen legen nahe (vgl. Abschnitt 1.3.4.2), dass ähnliche Diederwinkel wie für den MeATT-Liganden 27 im Zink(II)-Komplex 70 auch in dem korrespondierenden Ruthenium(II)-Komplex erreicht werden (DFT-Ergebnisse für die Ru<sup>II</sup>-Serie:  $\phi_{(\text{Tpy-Th})} = 20,4 \pm 1,9^\circ$  (Mw.) vs.  $17,6 \pm 3,0^\circ$  für die Bis(ATT) bzw. Bis(MeATT) Zn<sup>II</sup>-Serie<sup>a</sup>). Entsprechend kritisch ist der hohe Winkelwert für  $\phi$  an einem MeATT-Liganden in der Festkörperstruktur von Komplex 70 zu betrachten. Besondere Packungseffekte waren allerdings nicht festzustellen (vgl. Veröfl. N<sup>o</sup> 2).<sup>[2]</sup>

<sup>a</sup> Spezifisch:  $18,4/20,3^\circ$  für  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70) und  $14,6/17,4^\circ$  für  $[\text{Zn}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (69)

### 1.3.3 Eigenschaften

#### 1.3.3.1 Optische Absorptionsspektroskopie

Die einfachste Methode zur Untersuchung von Substituenteneffekten am Terpyridin-Liganden ist die zeitstationäre UV-Vis-Spektroskopie der Komplexe in Lösung. Durch die gut dokumentierte Verbindungsklasse der  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Komplexe kann die charakteristische MLCT-Bande qualitativ mit der  $\pi$ -Konjugation des Substituenten und/oder den EWG/EDG-Eigenschaften des Substituenten korreliert werden (*vide infra*). Solche Effekte wurden beispielsweise in der vielfach zitierten Grundsatzveröffentlichung von BALZANI, CONSTABLE und MAESTRI *et al.* über substituierte  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Komplexe beschrieben. Der geringste HOMO–LUMO-Abstand wird durch Kombination von EWG- und EDG-Substitution in heteroleptischen  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Komplexen erreicht. [57]

Bereits in den 1990er Jahren beschrieben COLLIN *et al.* [159] aber auch CONSTABLE *et al.* [66] den Delokalisierungseffekt von 4'-Arylsubstituenten (vgl. Abschnitt 1.1.3.2, Seite 12) für die Absorptionseigenschaften von Terpyridin-Liganden mit einfachen quantenchemischen Methoden (erweiterte HÜCKEL- oder FENKSE–HALL-Berechnungen). In entsprechenden Komplexen wie z.B.  $[\text{Ru}(\text{ttpy})_2]^{2+}$  (6) oder  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2]^{2+}$  (31) ist ein großer MO-Koeffizient für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im LUMO auf der *para*-Position des 4'-Substituentenfragments lokalisiert. Die dadurch induzierte Vergrößerung des Übergangsdipolmoments resultiert in einen Anstieg des molaren Absorptionskoeffizienten als proportionales Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit. Die größere Delokalisierung verringert die Energie des LUMOs und verschiebt die Absorption zu geringeren Energien – eine bathochrome Verschiebung ist die Folge.<sup>a</sup> [122,159]

Bevor allerdings ein Vergleich der  $\text{Ru}^{\text{II}}$  und  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexe untereinander diskutiert wird, ist es notwendig das Absorptionsverhalten der Liganden näher zu betrachten (siehe Abbildung 13).

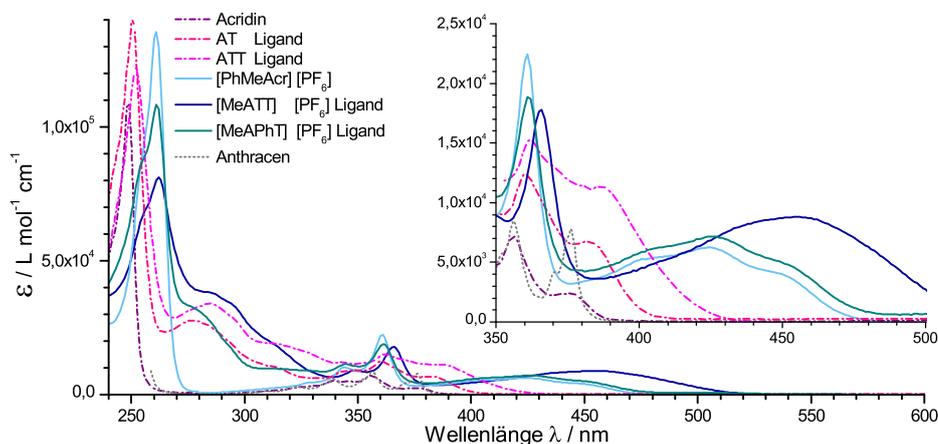
Die Spektren werden von den typischen Banden des Acridin- bzw. Acridinium-Grundkörpers dominiert. Die Zuweisung der Absorptionsbanden erfolgt anhand der Literatur [94,99,100,101,114] und ist in den Veröffentlichung № 1 und № 2 beschrieben. [1,2] Charakteristisch für Acridine ist die Bandenreihenfolge der  $S_0 \rightarrow S_1$  zu  $S_3$ -Übergängen bei  $\lambda_{\text{max}}$ . ca. 390, 360 und 345 nm. [94] Charakteristisch für Acridinium-Chromophore ist die schmale Spektralbande bei  $\lambda_{\text{max}}$ . ca. 366 nm mit hohem molaren Absorptionskoeffizienten ( $\epsilon = \text{ca. } 20 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), die dem Dipol der molekularen Längsachse entspricht, sowie eine breite, oft vibronal aufgelöste Bande bei 420 bis 450 nm ( $\epsilon = 5 \cdot 10^3$  bis  $9 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) für die molekulare Querachse. [99,100,101,114]

In den Absorptionsspektren der Liganden sind diese Charakteristika deutlich erkennbar. Bei den Acridin-Liganden 24 und 26 ist eine beträchtliche Zunahme

<sup>a</sup> Für dieses Argumentationsbeispiel wird angenommen, dass das HOMO keine Energieänderung erfährt.

der molaren Extinktion von Acridin ( $2,4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) zu 24 ( $7,2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), zu 26 ( $11,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) sichtbar, welches in der erweiterten Konjugation über den Linker bzw. den Terpyridin-Baustein begründet liegt. Der in dieser Hinsicht ebenfalls hypothetisch interessante APhT-Ligand ist, wie bereits im Syntheseteil besprochen (vgl. Abschnitt 1.2.1.2), nicht für detaillierte Vergleiche zwischen den verschiedenen Linker-Bausteinen verfügbar.

Bei den 10-Methylacridinium-Systemen 25 und 27 ist der hypothetische MeAT-Ligand nicht unkoordiniert verfügbar, da dieser durch den „Chemie-am-Komplex“-Ansatz am Komplex  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  (62) zu  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) synthetisiert wurde. Dafür ist das 9-Phenyl-System, der MeAPhT-Ligand (25) in dieser Reihe vorhanden und kann direkt mit dem korrespondierenden Referenzsystem, dem 9-Phenyl-10-methylacridinium-Ion (21) verglichen werden. Die Übereinstimmung im blau-violetten Spektralbereich (360-480 nm) ist nahezu perfekt (siehe Vergrößerung in Abbildung 13). Der MeATT-Ligand (27) mit dem Thienyl-Linker zeigt eine geringe bathochrome Verschiebung ( $1500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\lambda$  29 nm), die für EDG-artige 9-Arylreste am Acridinium-Grundkörper gut dokumentiert ist.<sup>[99,100,101]</sup> Die Verschiebung kann anhand des Berichts zu 9-Thienyl-10-methylacridinium (22) von JONES, II. auf eine schwache, überlappende Bande für den Charge-Transfer (CT) von dem 9-Aryl-Rest zu dem Acridinium-Grundkörper zurückgeführt werden.<sup>[101]</sup> Analoge bathochrome Verschiebungen sind bereits an Acridiniumverbindungen mit ähnlich stark donierenden Resten wie dem *N*-Phenylbenzamid-Rest (Benzanilid)<sup>[114]</sup> oder größeren Acenen als Substituent beobachtet worden.<sup>[99,100]</sup> Bei stärker do-



**Abbildung 13.** UV-Vis-Absorptionsspektren (in Acetonitrillösung) von Acridin (1) (violett), AT-Ligand (24) (rot) und ATT-Ligand (26) (magentafarben) sowie von der quaternisierte Reihe MeAPhT-Ligand (25  $\text{PF}_6^-$ ) (dunkelcyan), MeATT-Ligand (27  $\text{PF}_6^-$ ) (dunkelblau) und 9-Phenyl-10-methylacridinium (21  $\text{PF}_6^-$ ) (hellblau) als Referenz. Zum Vergleich ist ferner das Literaturspektrum von Anthracen – der homologen Kohlenwasserstoffverbindung des Acridins – gezeigt (grau, skaliert auf  $\epsilon = 8500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 356 nm<sup>[72,88]</sup>).

nierenden Resten wie z.B. *N,N*-Dialkylaminophenyl-Substituenten oder das artverwandte VERHOEVEN-System 28 dominiert die CT-Band das sichtbare Spektrum, so dass grüne bis rote Farbstoffe erhalten werden. [99,111]

Im UV-Spektralbereich bis *ca.* 350 nm zeigt die kationische Ligandenreihe allerdings Unterschiede gegenüber dem Spektrum der Referenzverbindung 9-Phenyl-10-methylacridinium (21), die nicht auf etwaige CT-Banden des Substituenten zurückzuführen sind. Die Banden in der Region um 320 nm ( $\epsilon_{Mw.} = (13 \pm 5) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und 280-290 nm ( $\epsilon_{Mw.} = (31 \pm 6) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) werden durch die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Terpyridin-Bausteins verursacht.

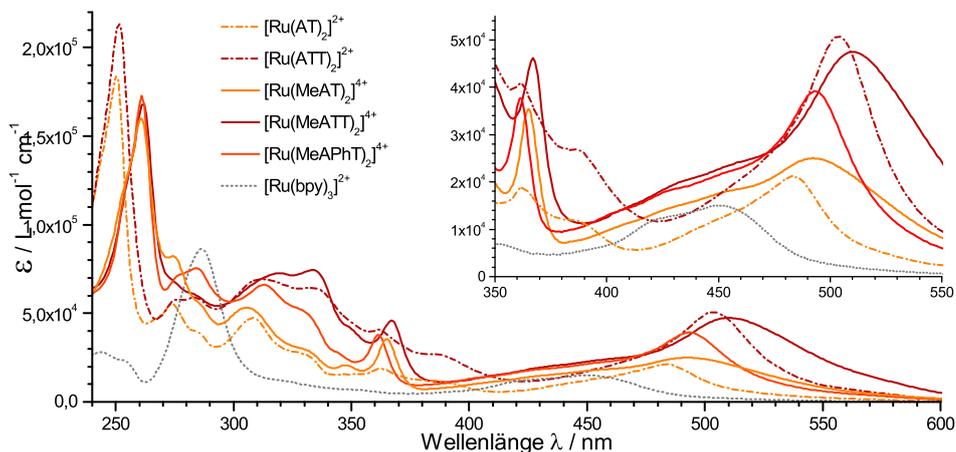
Die Unterscheidung zwischen Acridin- und Acridinium-Verbindungen kann im Allgemeinen am einfachsten im fernen UV-Teil (,UV-C‘) des elektromagnetischen Spektrums anhand der starken Absorption ( $\epsilon = 1,0 \cdot 10^5$  bis  $1,5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) bei 250 nm für Acridine bzw. 260 nm für die quaternisierten Verbindungen getroffen werden (siehe Abbildung 13).

Werden nur die Absorptionsspektren der Komplexe betrachtet (siehe Abbildung 14), so ist direkt ersichtlich, dass der individuelle Charakter der Bausteine in erster Näherung erhalten bleibt. Dieses ist eine wichtige Grundvoraussetzung für die Anwendung der Multichromophor-Theorie (vgl. Abschnitt 1.1.3.2). [47]

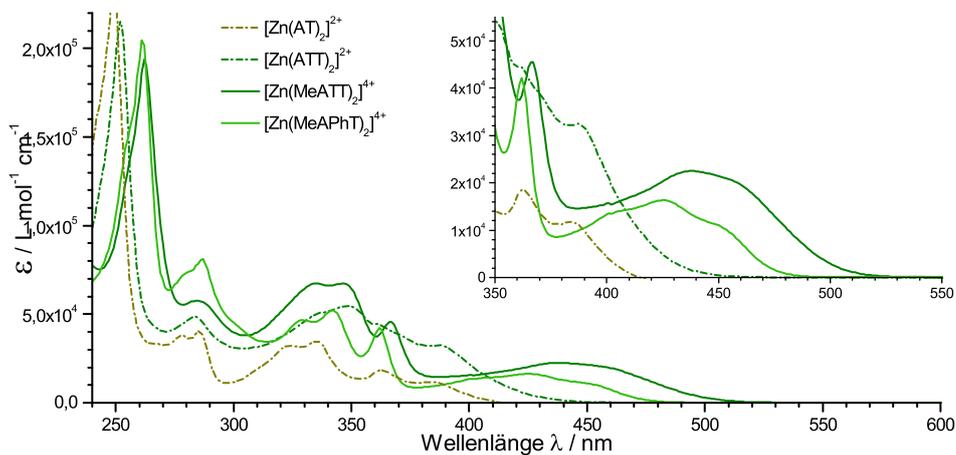
Die Werte für den molaren Absorptionskoeffizienten verdoppeln sich bei nahezu allen Banden in den synthetisierten Ru<sup>II</sup>- und Zn<sup>II</sup>-Komplexen, wie z.B. gut an der 366 nm-Bande nachzuverfolgen ist. Die dominante 250/260 nm-Bande verliert etwas an Intensität, während neue Absorptionsbanden in der Region ab 310 bis 340 nm sichtbar sind. Diese Änderungen sind dem Terpyridin-Bausteins, genauer den Intensitätsänderungen der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Bausteins bedingt durch den Wechsel von *transoider* zu *cisoider* Konformation zuzuordnen. [184] Die Änderungen können in gleicher Weise für die Zink(II)-Komplexe der Ligandenfamilie beobachtet werden (siehe Abbildung 15). Für die Letzteren verliert die 250 bzw. 260 nm-Bande allerdings kaum an Intensität. Komplexe mit *d*<sup>10</sup>-Metallionen – vorzugsweise des Zinks – gelten daher allgemein als spektroskopische Referenz für den koordinierten Liganden ohne ‚störende‘ CT und/oder *d*-Orbital-Einflüsse.

Hingegen lässt sich für den Komplex [Zn(MeATT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (70) gut verfolgen, dass die typische 420-450 nm-Bande des Acridinium im Komplex etwas an ihrem intraliganden CT-Charakter verliert, da sich das lokale Absorptionsmaximum in diesem Bereich hypsochrom zu 437 nm ( $\epsilon = 22,5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) verschiebt. Dieses kann mit Sicherheit der Koordination des Metallions am Terpyridin-Fragment und den damit verbundenen Änderungen der Elektronendichteverteilung zugeschrieben werden, welches den EDG-Charakter des Thienyl-Fragments in Bezug auf die Wirkung auf das Acridinium-Grundkörper verringert. Die spektrale Breite der Bande ändert sich allerdings kaum. Die Schulter im UV-Vis-Spektrum des Zn<sup>II</sup>-Komplexes [Zn(MeATT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (70) bei 457 nm ( $\epsilon = 20,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ist gut mit dem vorherigen Maximum in diesem Bereich für das Spektrum des MeATT-Liganden (27) mit halber Intensität (für

27) zu vergleichen ( $\lambda_{\max.} = 454 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 8,8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), könnte nun allerdings auch aus der typischen vibronischen Struktur dieser Acridinium-Bande resultieren. Die Beobachtung zeigt dennoch, dass die Koordination von Metallionen am chelatisierenden Ligandenfragment – dem Terpyridin-Baustein – über den Thienyl-Linker einen Einfluss auf das Acridinium-Chromophor hat (vgl. Konzeption, Abschnitt 1.1.4).



**Abbildung 14.** UV-Vis-Absorptionsspektren der Acridin- bzw. 10-Methylacridinium-substituierten Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexe 62 und 65 (gestrichelte Linien) bzw. 63, 64 und 66 (durchgezogenen Linien) dieser Arbeit und  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) als Referenz in Acetonitrillösung.



**Abbildung 15.** UV-Vis-Absorptionsspektren der Acridin- bzw. 10-Methylacridinium-substituierte Bis(terpyridin)zink(II)-Komplexe 67 und 69 (gestrichelte Linien) bzw. 68 und 70 (durchgezogenen Linien) in Acetonitrillösung.

Am markantesten in den UV-Vis-Spektren der Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexe ist die MLCT-Bande bei *ca.* 500 nm. Für die Komplexe 62-66 dieser Arbeit ist sowohl eine bathochrome Verschiebung als auch ein starker An-

stieg des molaren Absorptionskoeffizienten für die MLCT-Absorptionsbande sichtbar (siehe Abbildung 14).

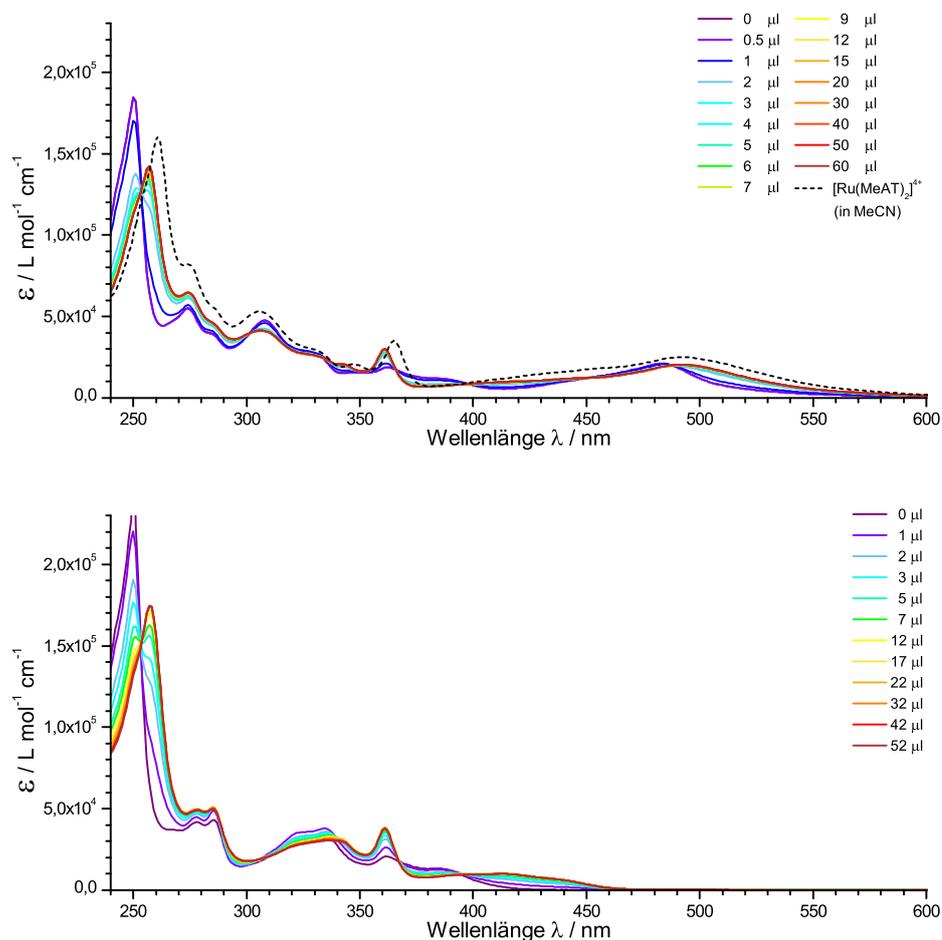
Eine Zusammenstellung der niedrig-energetischen Absorptionsmaxima für alle Verbindungen dieser Arbeit, *viz.* Liganden 24-27 und Komplexe 62-70 sowie einige Literatursystem wie z.B. die sehr gut vergleichbaren Pyridin/Pyridinium-Komplexe 74 bzw. 32d, [66,121] bietet Tabelle 5.

Die Rotverschiebung in den Komplexen dieser Arbeit korreliert mit der Präsenz des Acridinium-Bausteins, wenn die jeweils korrespondierenden Komplexverbindungen wie der Bis(AT)- (62) bzw. Bis(MeAT)-Komplex (66) (484 nm für 62 *vs.* 493 nm für 63) oder das ATT/MeATT-Paar verglichen werden (504 nm für 65 *vs.* 510 nm für 66). Der elektronenziehende Charakter des kationischen Acridinium-Chromophors wird also über die Delokalisierung des 4'-Substituenten zu einem gewissen Grad vermittelt (vgl. Pyridin/Pyridinium-Systeme, *vide infra*).

Der Anstieg in der molaren Absorption steht ebenfalls mit der Konjugation im Zusammenhang und lässt sich klar auf den Linker-Baustein zurückführen, wenn in dieser Hinsicht unterschiedliche Komplexe wie z.B. der Bis(AT)- (62) gegenüber dem Bis(ATT)-Komplex (65) verglichen werden ( $\epsilon = 21,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  für 62 *vs.*  $\epsilon = 50,6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  für 65). Die Beobachtung steht daher im Einklang mit dem Bericht von BERLINGUETTE *et al.*, in welchem heteroleptische  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Komplexe mit einem Triphenylamin (TPA)-Substituenten vorgestellt werden. [185] Die TPA-Donorfunktionalität ist entweder direkt oder über verschiedene Linker-Bausteine (Ethynyl-, Thienyl- = 7f) angebunden und der Effekt des Linker-Bausteins auf die photophysikalischen Kenngrößen des Komplexes wurde evaluiert. [185] Die größte Steigerung für den molaren Absorptionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) und stärkste bathochrome Verschiebung resultierten für den Thienyl-Linker (7f: 505 nm,  $\epsilon = 42,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Des Weiteren waren alle Komplexe bei RT lumineszent (vgl. Abschnitt 1.3.3.2). Die Beobachtungen können unter anderem auf „die Polarisierbarkeit und niedrige Resonanzenergie“ [185] des heterocyclischen  $\pi$ -Systems im Thienyl-Baustein zurückgeführt werden, wodurch die bereits messbaren Vorteile des Ethynyl-Linkers noch übertroffen werden. Die lineare Ethynyl-Gruppe ermöglicht mit den orthogonalen  $\pi$ -MOs *per se* eine stetig gute Konjugation, jedoch bietet das  $\pi$ -System kaum Resonanzenergiegewinn. Im Vergleich mit der Thienyl-Stammverbindung, dem Bis(4'-(thien-2-yl)2,2:6',2"-terpyridin)ruthenium(II)-Komplex (7a) (498 nm,  $\epsilon = 29,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [69,71]), ist der Einfluss des Acridin/Acridinium-Chromophors gegenüber eines Wasserstoffatoms ebenfalls durch die bathochrome Verschiebung und den Anstieg der molaren Absorption bemerkbar (vgl. Tabelle 5).

Für die Pyridin/Pyridinium-Systeme wurde von CONSTABLE *et al.* ein ähnlicher Verschiebungseffekt bei der Quaternisierung ausgehend von 74 (488 nm) zu den methylierten bzw. ethylierten Komplexen 32a (507 nm) [66] und 32b [121] (509 nm) beobachtet. Die einfachen quantenchemischen Berechnungen aus

den 1990er Jahren [66] konnten *via* DFT-Berechnungen bestätigt werden; auch für die alkylierten Derivate erstreckt sich das LUMO bis zu dem quartären Stickstoffatom am 4'-Substituenten. Der Einfluss von verschiedenen, auch EWG-substituierten Alkyl-Resten, welcher *inter alia* in der jüngeren (2011) Veröffentlichung von CONSTABLE *et al.* sondiert wurde, ist dagegen gering. [121]



**Abbildung 16.** Änderungen in der UV-Vis-Absorption für die Titration von  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  (62) (a) und  $[\text{Zn}(\text{AT})_2]^{2+}$  (67) (b) in einem Acetonitril/Wasser-Lösungsmittelgemisch (95 : 5, V/V) mit  $\mu\text{L}$ -Aliquoten von 0,1 M wässriger Perchlorsäure.

Zu den überzeugendsten Argumenten für den individuellen Charakter des Chromophors in den Komplexen gehört die reversible Umwandlung des Acridin-Motivs zu der Acridinium-Funktionalität durch Titrationsexperimente, welche für 62 und 67 gezeigt werden konnte (siehe Abbildung 16). Die Veröffentlichung № 1 enthält analoge Experimente mit dem  $[\text{Ru}(\text{ATT})_2]^{2+}$ -Komplex (65). Deutlich ersichtlich ist der Intensitätsan- bzw. abstieg der Acridin/Acridinium-Bande bei 250/260 nm. Ebenso werden geringe Veränderungen des Absorptionskoeffizienten im Bereich der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Terpyridin-Fragments sichtbar, welche durch überlagerte Acridinium-Banden in diesem Bereich ver-

ursacht werden. Das beste Indiz der Acridin/Acridinium-Umwandlung ist jedoch der sukzessive Abbau der 390 nm-Bande mit gleichzeitigem Aufbau der 366 nm-Bande sowie die Zunahme der Absorption um 430 nm und an der bathochromen Flanke des MLCT-Übergangs.

Da 10-Methylacridinium-Körper wiederum gegenüber starken Nukleophilen als Akzeptor agieren, [186,187,188,189] können entsprechende Acridan-Verbindungen als Produkt der Additionsreaktion *in-situ* (irreversibel) generiert werden. Veröffentlichung № 1 enthält Titrationsexperimente für  $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$  (64) und  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (66), in denen durch Zugabe von Borhydrid- oder Hydroxid-Ionen zu den Lösungen der Komplexe die Konjugation des Acridinium-System zerstört wurde. [1] Dieses resultiert in den Verlust der typischen 366 und 430 nm-Banden, aber auch der 250 nm-Bande bzw. 260 nm-Bande, da im Acridan-System nur noch zwei isolierte Benzolring-Fragmente vorliegen.

In der Zusammenfassung der Ergebnisse dieses Abschnitts ist festzuhalten, dass der positive Effekt des vergrößerten (tricyclischen) Ringsystems im Acridin/-ium gegenüber seinem kleineren Homologon – dem Pyridin/-ium – auf die UV-Vis-Eigenschaften gering ist. Der elektronenziehende Charakter für die Pyridinium-Derivate 32a–c ist bereits ausgeprägt und die bathochrome Verschiebung lässt sich auf eine Energieabsenkung des LUMOs zurückführen. [121] Dennoch ist zu berücksichtigen, dass Pyridin als einfacher, monocyclischer Aromat kein Chromophor für den Vis-Bereich darstellt. Die hier vorgestellten  $\text{Ru}^{\text{II}}$ - bzw.  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Systeme 62-66 und 67-70 weisen eine verbesserte Grundabsorption im Wellenlängenbereich von 350-450 nm auf. Aus dem chromophoren Charakter resultieren notwendigerweise andere relative, energetische Positionen der MOs (z.B. vs. Vakuum-Level). In dieser Hinsicht ist die Verbreiterung der MLCT-Bande für die kationischen  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe dieser Arbeit eine interessante Beobachtung, die für den Bis(MeATT)-Komplex 66 durch die erhöhte Grundabsorption besonders ausgeprägt ist. Die Verbreiterung kann *nicht* durch eine verdeckte Acridinium-Bande erklärt werden, da selbst im Fall des bathochrom-verschobenen MeATT-Liganden (27) die Absorption des Acridiniumgrundkörpers bis 500 nm auf nahezu Null abfällt (vgl. Ligandenspektrum, Abbildung 13). Zusammen mit den quantenchemischen Rechnungen (vgl. Abschnitt 1.3.4) wird die Existenz einer (weiteren) MLCT-Absorption mit Elektronenübergang in die  $\pi^*$ -Orbitale des Acridinium-Chromophors als mögliche Erklärung vorgeschlagen. Diese Hypothese steht grundsätzlich im Einklang mit den Beobachtungen von CONSTABLE *et al.* für die Pyridin/Pyridinium-Serie, für welche sich das LUMO allerdings *sowohl* auf den Pyridyl-Rest *als auch* über das Terpyridin-Fragment als Bestandteile des Liganden erstreckt. [121]

**Tabelle 5:** Photophysikalische Daten für die Bis(terpyridin)ruthenium(II)- 62-66 und Zink(II)-Komplexe 67-70, den entsprechenden Liganden AT (24), ATT (26), MeAPhT (25) und MeATT (27) sowie für einige Referenzsysteme aus der Literatur ([Ref.]).

Verb.-	$\lambda_{\text{lok. max. Abs.}} / \text{nm} (\epsilon \times 10^3 / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})^a$			
Nº	MLCT	Acridin/-ium $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge		Ref.
Liganden				
24		380 (7,20)	360 (12,5)	d. A.
25		425 (7,10)	361 (18,9)	d. A.
26		387 (11,3)	362 (15,3)	d. A.
27		454 (8,80)	366 (17,8)	d. A.
Zn <sup>II</sup> -Komplexe				
67		385 (11,7)	363 (18,5)	d. A.
68		426 (16,3)	362 (21,2)	d. A.
69		387 (32,5)	363 (43,8)	d. A.
70		437 (22,5)	366 (45,5)	d. A.
Ru <sup>II</sup> -Komplexe				
62	484 (21,0)	384 (11,9)	362 (18,9)	d. A.
63	493 (25,0)	427 (14,3)	365 (35,4)	d. A.
64	493 (39,1)	427 (18,1)	361 (37,6)	d. A.
65	504 (50,6)	385 (26,9)	362 (40,7)	d. A.
66	510 (47,4)	431 (19,6)	367 (46,2)	d. A.
Vergleichbare Phenyl-, <i>p</i> -Tolyl-, Thienyl- und Pyridin/-ium-Ru <sup>II</sup> -Komplexe aus der Literatur				
3	474 ± 1 (13 ± 3)			[23, 122]
5	488 (30)			[23]
6	490 (28,5 ± 0,8)			[23, 122, 190]
7a	498 (29)			[69, 71]
31	488 (30,9)			[66]
31a	507 (39,8)			[66]
31b	509 (30,3)			[121]
33a	491 (28,6)			[122]
33b	493 (41,3)			[122]

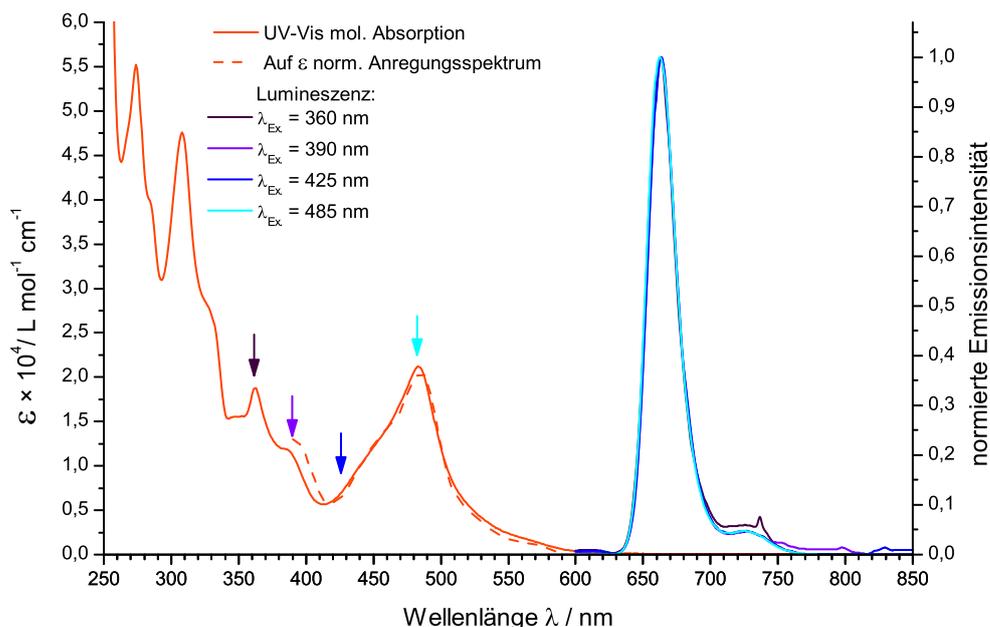
<sup>a</sup> In Acetonitrillösung.

### 1.3.3.2 Lumineszenzspektroskopie

Wie bereits hinreichend dargelegt wurde, ist die Lumineszenz von derivatisierten Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexen ein Schlüsselparameter in der Beurteilung des Derivatisierungsmotivs – in der Regel also des Substituenten. Lumineszenzspektroskopische Messungen für die Ru<sup>II</sup>-Komplexe [Ru(AT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> bis [Ru(MeATT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (62-66) ergaben in Argon-gesättigten Acetonitrillösungen bei RT keine messbare Emission. Analoge Messungen, die für einige der Komplexe dieser Arbeit an der Universität Erlangen-Nürnberg im AK GULDI mit empfindlicheren Spektrometern durchgeführt wurden, lieferten dasselben Ergebnisse.

Nachdem keine Emission der Ru<sup>II</sup>-Komplexe bei RT festgestellt werden konnte, ergab sich die naheliegende Frage, ob nicht bei 77 K die typische, langlebige Lumineszenz der Ruthenium(II)polypyridyl-Komplexe hervortritt (vgl. Abschnitt 1.1.3.2).<sup>[23,46]</sup> Nach notwendigen Veränderungen der Messvorrichtung, die erstmals im Rahmen dieser Arbeit im AK MATTAY in dieser Weise am Fluoreszenzspektrometer durchgeführt wurden, konnte ohne Schwierigkeiten die orangefarbene Emission der Ru<sup>II</sup>-Komplexe wie z.B. für den Komplex [Ru(AT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (62) sowohl in Butyronitril- als auch in Ethanol/Methanol-Gläsern<sup>a</sup> bei 77 K beobachtet werden (siehe Abbildung 17). Mittels Anregung der Komplexe bei verschiedenen Wellenlängen, darunter auch annähernd monochromatische Einstrahlung in die typischen Acridin-Banden bei 360 nm und 390 nm, konnte bewiesen werden, dass in allen Fällen die Emission von dem jeweiligen Komplex herrührt. In letzter Instanz bestätigte das aufgenommene Anregungsspektrum, exemplarisch für 62 durchgeführt, diese Tatsache. Die Tieftemperaturlumineszenz ähnelt in Position und Charakteristika der typischen Emission aus dem <sup>3</sup>MLCT-Zustand. Die für viele Ruthenium(II)polypyridyl-Komplexe bei Tieftemperaturlumineszenzmessungen zu beobachtende vibronale Schulter<sup>[23,34,51,57,76,80]</sup> bei niedrigen Energien mit typischerweise 20-66 % der Intensität der E<sub>00</sub>-Hauptbande ist für 62 scheinbar nur schwach ausgeprägt (vgl. Abbildung 17). Ähnliche Spektren wurden für alle Verbindungen der Reihe beobachtet. Der Stammkomplex [Ru(tpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (3), der für Referenzmessungen in dieser Arbeit nicht zur Verfügung stand, emittiert mit einem Bandenmaximum von λ<sub>Em</sub>. 600 ± 2 nm in gefrorener Matrix (Butyronitril oder Alkohole)<sup>[23,76]</sup> mit einer vibronalen Schulter von 1380 ± 30 cm<sup>-1</sup> (über FRANK-CONDON-Analyse).<sup>[76]</sup> Das in dieser Arbeit als Referenz aufgenommene Tieftemperaturspektrum von [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (2) bereitete keine Probleme in der Auflösung der vibronischen Struktur und zeigt korrekte Emissionsmaxima bei λ<sub>Em</sub>. 581 nm (Lit.<sup>[34,42,51,190]</sup> λ<sub>Em</sub>. 582 ± 2 nm ~ 17 190 cm<sup>-1</sup>) und die Schulter bei ca. 627 nm (Lit.<sup>[42]</sup> 633 nm). Die Abweichung von dem ‚idealen‘ Spektrum, d.h., mit *ausgeprägter* vibronaler Progression, war für [Ru(AT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> bis [Ru(MeATT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (62-66) durch Vergleiche zwischen Messungen mit dem Spek-

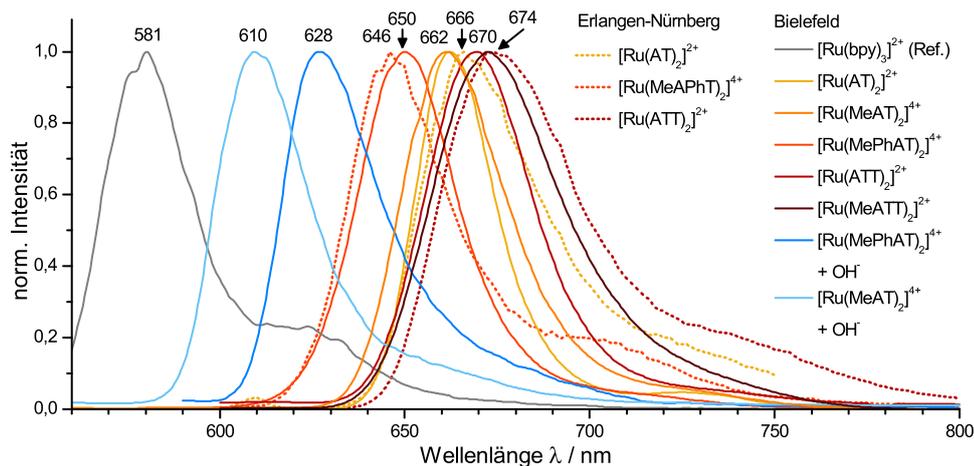
<sup>a</sup> Ethanol/Methanol 4 : 1 (V/V) ist ein typisches, polares Lösungsmittelgemisch für die Bildung von rissfreien Gläser bei 77 K, siehe Ref. [88].



**Abbildung 17.** Zeitstationäre UV-Vis-spektroskopische Daten von  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  (62). Molares Absorptionsspektrum (orangefarben) und normiertes Tieftemperaturlumineszenzspektrum (rechte Achse) in Butyronitril/Acetonitril-Glas (9 : 1 V/V) bei 77 K mit Anregung bei verschiedenen Wellenlängen ( $\lambda_{\text{Ex}}$ ; in spektralen Farben) sowie zugehöriges Anregungsspektrum ( $\epsilon$ -skaliert,  $\lambda_{\text{Monitor}} = 661 \text{ nm}$ ; orangefarbene, unterbrochene Linie).

trometer des AK MATTAYS und den Geräten des AK GULDIS (Universität Erlangen-Nürnberg) schnell aufgeklärt und kann auf die mangelnde Detektorempfindlichkeit des R928 Photomultiplier (PMT) im fern-roten Bereich für das in Bielefeld verwendete Spektrometer zurückgeführt werden. Der Detektor ist für die Verwendung bis 900 nm spezifiziert, zeigt jedoch ab *ca.* >700 nm eine stark abfallende Photoeffizienz.<sup>a</sup> Testmessungen mit dem Komplex  $[\text{Ru}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (65) und dem Komplex  $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$  (64) zeigen im Vergleich eine gute Übereinstimmung der Emissionsmaxima beider Geräten. Die Abweichung beträgt im Mittel  $\pm 2 \text{ nm}$ . Die typische vibronische Struktur ist in den Messungen des AK GULDIS hingegen gut sichtbar und spricht für den  $^3\text{MLCT}$ -Charakter (Abbildung 18). In dieser Hinsicht war speziell die Überprüfung des Komplexes mit Phenyl-Linker 64 interessant, da dieser im Vergleich zu den anderen Komplexen mit einem Emissionsmaximum  $\lambda_{\text{Em}}$  von  $648 \pm 2 \text{ nm}$  hypsochrom emittiert. Diese Beobachtung in der glasartigen Lösungsmittelmatrix bei 77 K war, ebenso wie die geringen Unterschiede zwischen den korrespondierenden Acridin- und 10-Methylacridinium-Komplexen (z.B. für die Thienyl-Reihe 65 vs. 66), reproduzierbar. Es lassen sich demnach nur die einzelnen Ligandenklassen (ohne Linker, Phenyl, Thienyl) sicher differenzieren, die Reihenfolge der Emissionsmaxima  $\lambda_{\text{Em}}$  ist dabei Phenyl- < ohne Linker < Thienyl-Linker.

<sup>a</sup> Siehe Datenblatt der Fa. Hamamatsu für den R928-PMT, verfügbar unter: [www.hamamatsu.com/jp/en/R928.html](http://www.hamamatsu.com/jp/en/R928.html), zuletzt abgerufen am 27.01.2014.



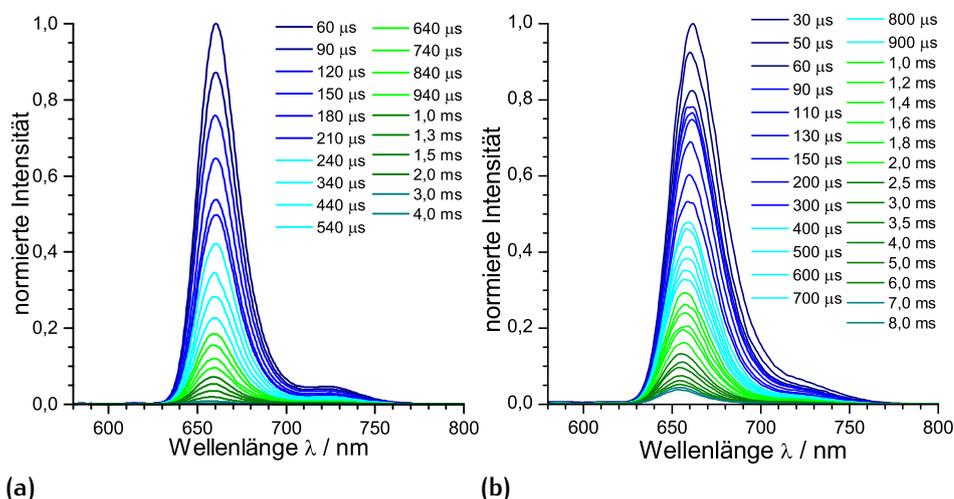
**Abbildung 18.** Vergleich von 77 K-Lumineszenzmessungen und den jeweiligen  $\lambda_{\text{Em.}}$ -Werten für die Komplexe  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  bis  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (62-66) bei Aufnahme mit einem Spektrometer in Bielefeld (durchgezogene Linien) und an der Universität Erlangen-Nürnberg (unterbrochene Linien). Weiterhin sind das 77 K-Spektrum von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) als Referenz (graue Linie) und die Veränderungen für die Acridinium-substituierten Komplexe 63 und 64 bei Zusatz von Hydroxid-Ionen gezeigt (in Blautönen).

Ein letztes Experiment, um den Einfluss des Chromophors zu verdeutlichen, war die Überführung von Acridinium-substituierten Komplexen wie  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) oder  $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$  (64) in Acridan-9-ol-Verbindungen nach bekanntem Schema *via* Zusatz von Hydroxid-Ionen. Die *in situ* gebildeten Acridan-9-ol-Komplexe emittieren in den verwendeten polaren, glasbildenden Lösungsmitteln bei 77 K stark hypsochrom (z.B. für  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63)  $\lambda_{\text{Em.}} = 610 \text{ nm}$  bzw.  $628 \text{ nm}$  für die Phenyl-Verbindung 64). Die Emissionsmaxima zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Lumineszenzdaten für die vergleichbaren Stammkomplexe: Das Acridan-9-ol-Derivat von Komplex  $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$  (64) kann durch die Aufhebung der Konjugation im Acridin-Grundkörper auch als substituiertes Bis(*p*-tolylterpyridin)ruthenium(II)-Komplex (6) aufgefasst werden.  $[\text{Ru}(\text{ttpy})_2]^{2+}$  (6) emittiert bei  $\lambda_{\text{Em.}} 627 \pm 1 \text{ nm}$  in einer Butyronitril-Matrix <sup>[23,190]</sup> und  $[\text{Ru}(\text{phtpy})_2]^{2+}$  (5) mit  $\lambda_{\text{Em.}} 629 \text{ nm}$  ebenso. <sup>[57]</sup> Eine analoge Überlegung gilt für den direkt angebotenen Komplex  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) und dessen Acridan-9-ol-Derivat als Verwandter des  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (3). Das Experiment beweist einmal mehr den direkten Einfluss der  $\pi$ -Konjugation und/oder EWG-Effekte auf die energetische Lage des emittierenden <sup>3</sup>MLCT-Niveaus.

Da somit bei tiefer Temperatur deutliche Effekte auf die Anwesenheit des Acridin/-ium-Bausteins abgeleitet werden konnten, war es nun naheliegend, die zeitstationäre Emission durch zeitaufgelöste Messungen zu ergänzen. Für erste qualitative Versuche wurde das Fluoreszenzspektrometer des AK MAT-TAYS – ebenfalls ein Novum – in den zeitgesteuerten Phosphoreszenz-Modus

versetzt (engl. *time-gated*), wodurch die langlebige Phosphoreszenz frei von Streulicht bei verschiedenen Zeitpunkten ( $>10 \mu\text{s}$ , als Minimalzeitraum für eine Xe-Blitzlampenentladung) in Einzelpunkten aufgenommen werden konnte. Die Messmethode ist damit *per se* nicht kontinuierlich zeitaufgelöst, bietet dafür aber die Möglichkeit den spektralen Verlauf von *ca.*  $10 \mu\text{s}$  bis  $8 \text{ ms}$  mit  $\pm 1 \mu\text{s}$  Genauigkeit (Spezifikation) zu verfolgen.

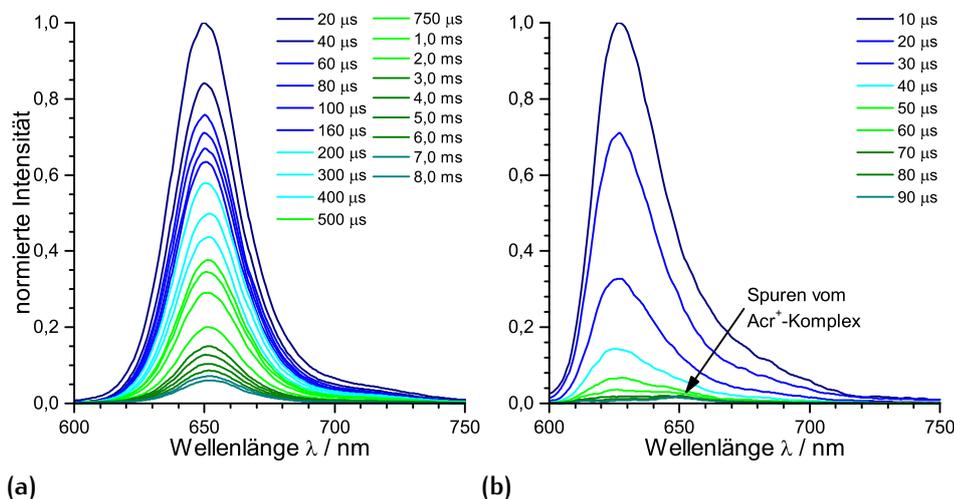
Dabei überraschte für die Komplexe  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  bis  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (62-66) dieser Arbeit, dass die Emission *nicht* nach den typischen Zeitintervallen <sup>[23,34]</sup> ( $\tau$   $4\text{-}13 \mu\text{s}$ ) für die mittlere Lebenszeit der gewöhnlichen Ruthenium(II)polypyridyl-Komplexe exponentiell abklang, sondern sich bis zur Messobergrenze von  $8 \text{ ms}$  erstreckte (siehe Abbildung 19). Demnach ist bei tiefer Temperatur der postulierte Mechanismus des Multichomophor-Ansatzes <sup>[47,87]</sup> für die  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe 62-66 dieser Arbeit anscheinend erfüllt.



**Abbildung 19.** Zeitgesteuerte (*time-gated*) Messung der Lumineszenzemission bei  $77 \text{ K}$  von  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  (62) (a) und  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) (b) an verschiedenen Zeitpunkten zwischen  $30 \mu\text{s}$  und  $8,0 \text{ ms}$  (= maximaler Bereich) in Butyronitril-Glas bei  $77 \text{ K}$ . Aufgenommen am Perkin Elmer LS 50B im Phosphoreszenzmodus.

Wie zu erwarten war, bewirkte die Zerstörung des Acridinium-Chromophors durch Nucleophile (getestet: Hydrid- und Hydroxid-Ionen), die Rückkehr der mittleren Lebenszeit ( $\tau$ ) in den typischen  $\mu\text{s}$ -Bereich. Es war nur noch möglich die späteren Halbwertszeiten (bis  $40 \mu\text{s}$ ) zu erfassen (siehe Abbildung 20). Eine präzise Bestimmung über lineare Anpassung ist wegen der wenigen Werte am Ende des Abklingverhalten *per se* nicht möglich. Die Werte sind dennoch gut mit der Literatur vergleichbar: Die Referenzmessung für  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) mit der *time-gated*-Methode ergab  $\tau = 6 \pm 1 \mu\text{s}$  (Lit. <sup>[34,45]</sup>  $5,5 \pm 0,5 \mu\text{s}$ ). Die *in-situ*-Messungen für Acridan-Derivate von  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63),  $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$  (64) bzw.  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (75) wiesen Lebenszeiten von  $12 \pm 2 \mu\text{s}$  auf (vgl. Lit.  $[\text{Ru}(\text{tppy})_2]^{2+}$  (6)  $\tau = 9,1 \mu\text{s}$ , <sup>[23]</sup>  $[\text{Ru}(\text{phtpy})_2]^{2+}$  (5)  $\tau = 11,9 \mu\text{s}$  <sup>[57]</sup>). Da bei diesen

Messkonzentrationen bereits die Anwesenheit von Spuren an Base zu einem Lumineszenzspektrum mit zwei Emissionsbanden führte, wurde bei vielen Experimenten (speziell für die Messreihe an der Universität Erlangen-Nürnberg, *vide infra*) Trifluoressigsäure in geringen Mengen zugesetzt, um die Acridinium-Form des Komplexes zu stabilisieren.

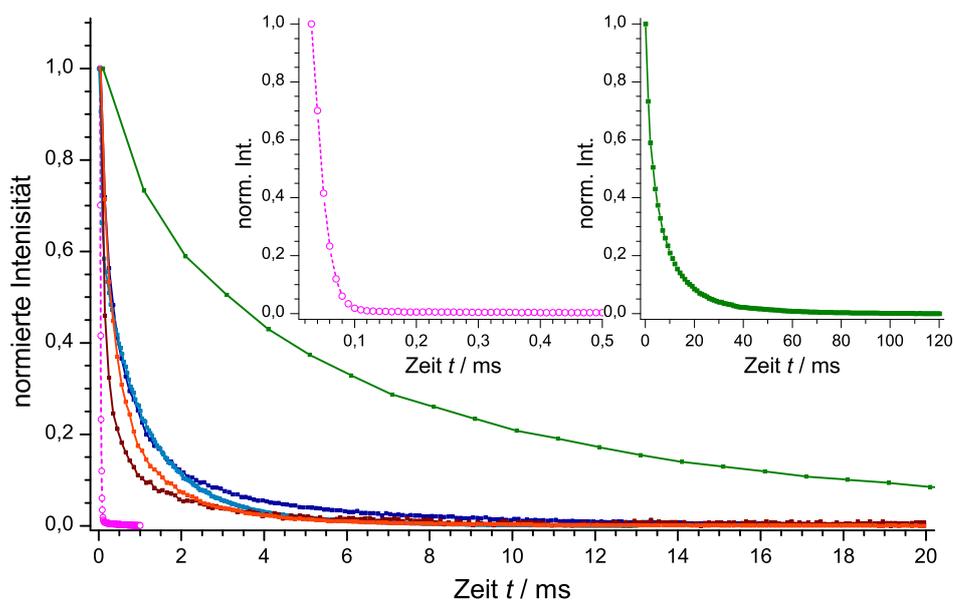


**Abbildung 20.** Zeitgesteuerte (*time-gated*) Messungen der Lumineszenz von  $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$  (76) (a) zu verschiedenen Zeitpunkten zwischen  $30 \mu\text{s}$  und  $8,0 \text{ ms}$  in Butyronitril-Glas bei  $77 \text{ K}$  und dieselbe Probe nach Zusatz von Hydroxid-Ionen (b).

Schlussendlich konnten an der Universität Erlangen-Nürnberg im AK GULDI besser aufgelöste Abklingkurven der Tieftemperaturemission aufgenommen werden. Dieses ermöglichte auch eine exponentielle Anpassung für die Bestimmung der Lebenszeit  $\tau$  des emittierenden Zustands bei dieser Temperatur. Die Zusammenstellung ist in Abbildung 21 gezeigt. Die Komplexe verhalten sich in ihrem Abklingverhalten recht ähnlich, lediglich  $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$  (64) erhält durch ein extrem langsames, biexponentielles Abklingverhalten erneut eine Sonderrolle ( $\tau_1 = 1,2 \pm 0,2 \text{ ms}$ ,  $\tau_2 = 9,5 \pm 1,5 \text{ ms}$ ). Die anderen Komplexe zeigen ebenfalls ein biexponentielles Abklingen der Emission, allerdings mit *ca.* um eine Größenordnung verkürzte mittlere Lebenszeit; typischerweise zwischen  $0,10 - 0,22 \text{ ms}$  für die kurzlebige Komponente ( $\tau_1$ ) und  $0,93 - 2,01 \text{ ms}$  für die langlebige ( $\tau_2$ ). Eine dual-abklingende Emission ist für Chromophor-Dyaden nicht außergewöhnlich und wurde in ähnlicher Weise von HANAN *et al.* für einige heteroleptische Anthracen-Systeme mit  $\tau_{1(\text{Mw.})} = 13,6 \pm 0,6 \mu\text{s}$  und  $\tau_2 = 3,9 \pm 0,4 \text{ ms}$ , allerdings mit separierten Maxima ( $\lambda_{\text{max.}} 650 \pm 4 \text{ nm}$ ,  $690 \pm 1 \text{ nm}$ ) bei  $77 \text{ K}$  beobachtet (vgl. Theorie, Abschnitt 1.1.3.2).<sup>[92]</sup> Das Auftreten eines solchen Phänomens hängt von den Geschwindigkeiten des ETs zwischen den beiden Bausteinen <sup>a</sup> *versus* der natürlichen Lebenszeit als Maß

<sup>a</sup> Die Geschwindigkeiten des ET hängen wiederum von der relativen Lage der Energieniveaus und etwaigen Aktivierungsenergiebarrieren ab.

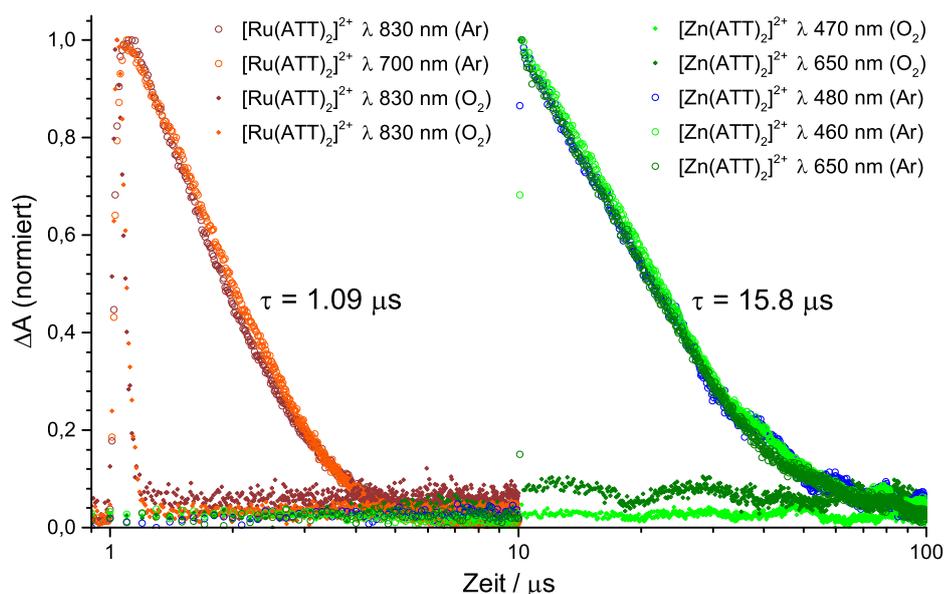
der Emissionswahrscheinlichkeit ab.<sup>[47,87]</sup> Die außerdem an der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführten zeitaufgelösten Experimente mit Basenzusatz konnten die zeitgesteuerten Messungen für die Acridan-Derivate an der Universität Bielefeld bestätigen und die monoexponentielle, kurze Lebenszeit für solche Verbindungen präzisieren (z.B. für  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63)  $\tau = 20 \pm 3 \mu\text{s}$ ).



**Abbildung 21.** Zeitaufgelöste Messung der Lumineszenzintensität für die Komplexe  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  (62) (blau),  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) (dunkelblau),  $[\text{Ru}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (65) (orangefarben),  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (66) (dunkelrot) und  $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$  (64) (grün) sowie eine beispielhafte Kurve unter Zugabe von Überschuss Natriumhydroxidlösung für 63 (hellmagentafarben) in Butyronitril-Glas bei 77 K. Die Einsätze zeigen jeweils den Bereich der Kurven von 63 +  $\text{OH}^-$  in Vergrößerung (bis 0,5 ms) bzw. die volle Skalierung für 64. Aufgenommen an der Universität Erlangen-Nürnberg im AK GULDI mit Hilfe von Frau Dr. Katrin Pentzinger.

An der Universität Erlangen-Nürnberg konnten für einige Komplexe auch die transiente Absorption (TA) bei RT aufgenommen werden, welche Spektren ausführlich in den Veröffentlichung № 1 und № 2 diskutiert sind.<sup>[1,2]</sup> Die Acridinium-substituierten Komplexe relaxieren extrem schnell (0,14-0,17 ns) und zeigen keine ausgeprägten Transienten. Interessanter in dieser Hinsicht waren die Acridin-Systeme, wobei hier auch Vergleiche mit den  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexen möglich sind. Für  $[\text{Zn}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (77) beträgt die kurze emittierende Komponente z.B. 0,22 ns (bestätigt *via* zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (TCSPC)), während die ausgeprägte TA-Signatur ( $\lambda_{\text{TA max.}}$  ca. 460, 580, 620 nm) mit 15,8  $\mu\text{s}$  extrem langlebig war. Der korrespondierende Ruthenium(II)-Komplex 65 erbrachte in der Anpassung eine Lebenszeit von 1,09  $\mu\text{s}$  für den Transienten ( $\lambda_{\text{TA max.}}$  ca. 420, 720 nm,  $\lambda_{\text{TA min.}}$  500 nm) mit einer kurzen 0,27 ns Kompo-

nente, während der Transient für  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  (62) ( $\lambda_{\text{TA max.}}$  ca. 440, 740 nm,  $\lambda_{\text{TA min.}}$  490 nm) mit 80 ns als langlebigste Komponente relativ schnell monoexponentiell (keine sub-ns-Messungen) relaxierte. Für die Verbindung mit langlebigen Transienten, *viz.*  $[\text{Ru}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (65) und  $[\text{Zn}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (69), war eine ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber molekularem Sauerstoff feststellbar, wie Vergleichsmessungen von Argon- bzw. Sauerstoff-gesättigten Lösungen zeigten (siehe Abbildung 22). Molekularer Sauerstoff löscht demnach effektiv den gebildeten Transienten, welches ein typisches Verhalten für die Desaktivierung eines Triplett-Zustands ist.



**Abbildung 22.** Verlauf der transienten Absorption (TA) für  $[\text{Ru}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (65) und  $[\text{Zn}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (69) bei verschiedenen Wellenlängen mit der Zeit (logarithmische Achse) in Acetonitrillösung unter Sauerstoff- bzw. Argon-Atmosphäre. Diese Messung wurde an der Universität Erlangen-Nürnberg im AK GULDI von Frau Dr. Katrin Peuntinger durchgeführt. Der Versatz ist durch die verschiedene zeitliche Auflösung des Anregungslaserpulses in den Experimenten bedingt.

In der Zusammenfassung der Lumineszenzerggebnisse ist demnach durchaus ein Effekt der Substitution mit einem Acridin bzw. Acridinium-Chromophor sichtbar, welcher allerdings nur bei tiefen Temperaturen zu beobachten und einzig auf die Anwesenheit des Acridin/Acridinium-Restes zurückzuführen ist. Die geringen Unterschiede zwischen den Verbindungen bei dieser Temperatur erklären sich in der ähnlichen Triplett-Energie der chromophoren Bausteine (vgl. Konzeption, Abschnitt 1.1.4). Der Linker hat anscheinend einen größeren Einfluss auf die relative Lage dieser Energieniveaus, wie die veränderte Reihenfolge der Emissionsmaxima zeigt. Wichtig ist hierbei anzumerken, dass in glasartigen Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur neben den offensichtli-

chen Temperatur-Effekten<sup>a</sup> auch besonders  $e^-T$ -Prozesse unterbunden werden<sup>b</sup> (vgl. Abschnitt 1.3.3.3),<sup>[192,193] [23]</sup> während ET-Prozesse zwischen zwei Chromophoren z.B. in Dyaden stattfinden können. Bei höheren Temperaturen (RT) zeigen die TA-Ergebnisse lange Lebenszeiten für die Acridin-Systeme mit starker Empfindlichkeit gegenüber Löschung durch Sauerstoff, während Acridinium-Verbindungen extrem schnell relaxieren. Es wird daher die Existenz eines nicht-emittierenden, ligandenzentrierten (LC) Triplett-Zustands – zumindest für die Acridin-Systeme – in dieser Arbeit postuliert.

---

<sup>a</sup> Typischerweise eine hypsochrome Verschiebung und Verringerung der Halbwertsbreite der Emissionsbande. <sup>b</sup> Die Freie Enthalpie (GIBBS-Energie) des  $e^-T$  wurde zum Beispiel zu +0,8 eV in fester Matrix für Porphyrin-Derivate mit Triptycyl-Linker zu Chinon-, Antrachinon- oder 2,2-Dicyanoethenyl-Akzeptorgruppen bestimmt, siehe Ref. [191].

### 1.3.3.3 Elektrochemische Methoden

Um den Einfluss des Liganden auf das Metallzentrum zu charakterisieren, bieten sich elektrochemische Untersuchungen an. Dieses ermöglicht, die bereits genannte Korrelation zwischen Lumineszenzverhalten und der Oxidationsstabilität des Metallzentrums qualitativ zu validieren.

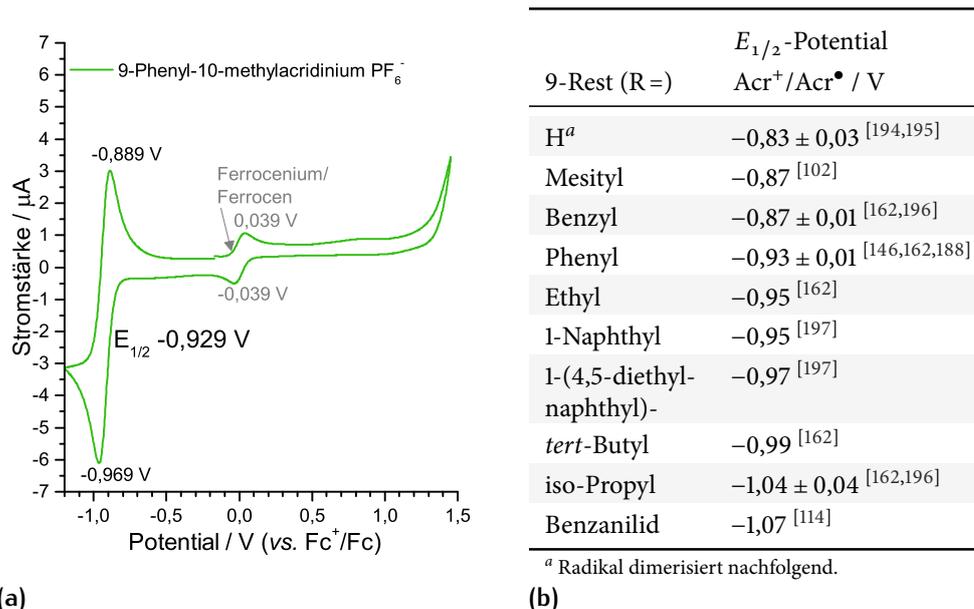
Umgekehrt ist es ebenfalls möglich, den Einfluss der Metallkoordination auf das redox-aktive Ligandenfragment zu betrachten, wie die Forschergruppe um LAINÉ *et al.* [122] für die von ihnen kommunizierten redox-aktiven 4'-(Triphenylpyridinium)terpyridin-Komplexe 33c bemerkten. Im vorliegenden Fall ist demnach das Redoxpotential der Acridinium/Acridinradikal-Reaktion ( $E(\text{Acr}^+/\text{Acr}^\bullet)$ ) von Interesse. Bei einem leicht reduzierbaren Liganden oder Ligandenfragment ist die genaue Kenntnis des kathodischen Halbpotentials ( $E_{1/2\text{Red.}}$ ) immens wichtig, um die (thermodynamische) Möglichkeit für photoinduzierten Elektronentransfer (p-e-T) aufzuklären.

Die elektrochemische Untersuchung der ebenfalls synthetisierten Referenzverbindung 9-Phenyl-10-methylacridinium (21, als  $\text{PF}_6^-$ -Salz) für die Überprüfung des Literaturwertes ( $-0,93 \pm 0,01 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$  [146,162,188]) und Validierung des Messaufbaus ergab eine perfekte Übereinstimmung des Reduktionspotentials. Ergänzt wurde diese Einzelmessung um eine umfassende Literaturrecherche, bei der eine Übersicht (siehe Abbildung 23) über den Einfluss von verschiedenen 9-Substituenten erhalten werden konnte. Die Ergebnisse und das Cyclovoltogramm von 21 sind in Abbildung 23 zusammengestellt.<sup>a</sup>

Die reduktiv gebildeten Radikale von substituierten Acridinium-Ionen gelten im Allgemeinen und speziell im Fall von 9-Arylsubstituenten als stabilisiert und sind daher wenig reaktiv. [107,146,162] Bei einer Erhöhung des Potentials wird das Anion gebildet ( $-1,74 \pm 0,02 \text{ V}$  in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) [146]). Das Acridin-Anion kann aus vielen polaren Lösungsmitteln, deren Verwendung für die Löslichkeit des (ursprünglichen) Acridinium-Ions zwingend notwendig ist, ein Wasserstoffatom abstrahieren und somit (elektrochemisch) irreversibel zum Acridan umgewandelt werden. [146]

Das Radikal der unsubstituierten Stammverbindung – das 10-Methylacridinium-Ion (47) – dimerisiert hingegen selbst bei Vorschubgeschwindigkeit von  $5000 \text{ V s}^{-1}$  in cyclovoltametrischen Messungen nahezu diffusionskontrolliert ( $(3 \pm 1) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) zu 10,10'-Dimethyl-9,9'-diacridanyl als Produkt. [146,194]

<sup>a</sup> Daten für das tendenziell ebenfalls für Vergleiche interessante 9-Thienyl-10-methylacridinium-Ion (22) konnten nicht gefunden werden. Es kann gemutmaßt werden, dass die elektrochemische Instabilität an 2,5-Position eines teil- oder unsubstituierten Thiophens solche Messungen schwierig gestaltet.



**Abbildung 23.** Cyclovoltogramm von 9-Phenyl-10-methylacridiniumhexafluorophosphat (78PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) (a) in Argon-gesättigter Lösung aus 0,1 M TBAPF<sub>6</sub><sup>-</sup> Elektrolyt in Acetonitril mit Ferrocen als internem Referenzstandard. Alle Daten der Tabelle (b) sind auf das Fc<sup>+</sup>/Fc-Redoxsystem bezogen bzw. wurden mittels der Konversionstabelle von ADDISON *et al.* umgerechnet. [198]

Ohne die genauen kathodischen bzw. anodischen Halbpotentiale der Komplexe 62-66 zu kennen, lässt sich bereits anhand von Überlegungen mit Hilfe von Literaturdaten zu den Redoxpotentialen typischer Vertreter der [Ru(tpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Komplexe und den Daten aus der Tieftemperaturlumineszenzspektroskopie die Freie Enthalpie des Elektronentransfers ΔG(ET) berechnen. Im vorliegenden Fall einer Dyade handelt es sich allerdings um eine interne Redoxreaktion in der Art einer Ladungstrennung (CS) (ΔG(CS), vgl. Gleichung 4).

$$\Delta G(\text{CS}) = F[E(\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}) - E(\text{Acr}^+/\text{Acr}^\bullet)] - E_{00} + C \quad (4)$$

Die vielfach angewendete [20,72,101,193] Gleichung 4 [199] beschreibt demnach die freie GIBBS-Energie des p-e<sup>-</sup>T-Prozesses – in diesem Zusammenhang häufig nicht ganz korrekt REHM-WELLER-Gleichung [200] genannt.<sup>a</sup> Das Emissionsmaximum λ<sub>Em</sub> aus den 77 K-Lumineszenzspektren dient als Näherung für die Energie des ν<sub>0</sub>-ν<sub>0</sub><sup>\*</sup>-Übergangs (Null-Null-Energie, *viz.* E<sub>00</sub>). Der COULOMB-Term (C) [201] – auch Arbeitsterm W genannt – beschreibt den Energieunterschied zwischen Edukten und Produkten (oft Radikalkation und -anion), der für die Trennung der beiden neu generierten (Punkt)-Ladungen<sup>b</sup> im jeweili-

<sup>a</sup> vgl. Ref. [199] „IUPAC Gold Book“: „The equation used for the calculation of the Gibbs energy of photoinduced electron-transfer [p-e<sup>-</sup>T] processes should not be called the Rehm-Weller equation.“ <sup>b</sup> Mit dem Punktladungsmodell als Näherung ergibt sich  $C = \frac{qq'}{\epsilon_{\text{LM}}d}$  mit ε<sub>LM</sub> = Dielektrizitätszahl (Permittivität) des Lösungsmittels (LM) und d = Distanz zwischen den Ladungen q und q'.

gen Lösungsmittel (mit der Dielektrizitätszahl als Maß von polar zu unpolar) notwendig ist. Dieser Term wird für eine erste Abschätzung *in polaren Lösungsmitteln* häufig vernachlässigt;<sup>[72]</sup> die Größenordnung<sup>a</sup> des Terms beträgt z.B. für Acetonitril und Ladungen in 7 Å Distanz *ca.* 0,03-0,06 eV.<sup>[72,202]</sup> In dem vorliegenden, speziellen Fall einer einfachen Ladungsverschiebung ist es jedoch gerechtfertigt den Term durch den bereits vorhandenen ionischen Charakter zu annullieren,<sup>[202]</sup> wie JONES, II. *et al.* auch für Untersuchungen an Thienyl-Derivaten der Acridinium-Ionen festhielten.<sup>[101]</sup>

Das Oxidationspotential für den Komplex  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (3) liegt bei  $0,92 \pm 0,02$  eV, während die einfachen 4'-substituierten Derivate wie  $[\text{Ru}(\text{phtpy})_2]^{2+}$  (5) und der *p*-Tolyl-Komplex 6 bei 0,90 eV bzw.  $0,87 \pm 0,03$  eV (*vs.*  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) reversibel oxidiert werden.<sup>[23,50,57,66,190,203]</sup> Wenn nun entgegen der Konzeption (Abschnitt 1.1.4) angenommen wird, dass die Verknüpfung von einem Acridinium-Baustein mit einem Terpyridin-Fragment *keinen* Einfluss auf die Redoxpotenziale im Komplex hat, kann mit den ermittelten Werten für  $E_{00}$  für die Acridinium-substituierten Komplexe ( $E_{00} = 1,87$  eV für 63 und 1,91 eV für 64) eine schwache exergonische GIBBS-Energie für den  $\text{p-e}^-$ -T-Prozess ermittelt werden ( $\Delta G(\text{CS}) -0,02$  für 63 bis  $-0,08$  eV für 64). Da eine  $\text{p-e}^-$ -T-Reaktion einen Desaktivierungspfad nach Photoanregung darstellt, ist es für den Multichromophoren-Ansatz eminent wichtig, dass die EWG-Eigenschaften des Acridinium-Substituenten bis zu dem Metallzentrum über die Konjugation im Liganden weitergegeben werden (vgl. Konzeption, Abschnitt 1.1.4).

Für die Acridin-Systeme 62 und 65 ist die  $\text{p-e}^-$ -T-Reaktion ausgeschlossen, da im niedrigen kathodischen Potentialbereich kein Reduktionsprozess stattfindet. Typischerweise würde das koordinierte Terpyridin-Fragment als erstes reduziert werden ( $E_{1/2\text{Red. (Mw.)}} -1,63 \pm 0,03$  eV für 3, 5 und 6).<sup>[23,50,57,66,190,203]</sup>

Elektrochemische Messungen der Komplexe 62-65 zeigen (siehe Tabelle 6), dass die hier vorgestellten Systeme gut mit einigen bereits publizierten Systemen übereinstimmen: Für die direkt angebondenen Komplexe 62 und 63 zeigen die  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$ -Redoxpotenziale der Pyridin/Alkylpyridinium-Systeme 31 (0,95 V) bzw. der Reihe an Alkylderivaten 32a, 32b *etc.* (8 Verb.,  $E_{1/2\text{Ox. (Mw.)}} = 1,02 \pm 0,02$  V) eine hervorragende Übereinstimmung (vgl. Tabelle 6).<sup>[66,121]</sup> Analoges gilt zumindest für das erste Ligandenreduktionspotential für den Acridin-Komplex 62 ( $E_{1/2\text{Red.}} -1,55$  *vs.*  $-1,54$  V für 31). Der Einfluss des 10-Methylacridinium-Systems auf das Oxidationspotential des Metallions ist demnach derselbe wie für den Alkylpyridinium-Baustein. Umgekehrt betrachtet lässt sich allerdings ein deutlicher Unterschied im Reduktionspotential des 10-Methylacridinium-Grundkörpers gegenüber den zugehörigen Stammverbindungen (vgl. Abbildung 23) feststellen. Das Potential wird positiv von  $-0,93$  V für die 9-Phenyl-Verbindung 21 zu  $-0,77$  V für die direkte Anknüpfung in 63 bis maximal  $-0,80$  V für 64 mit dem Phenyl-Linker verschoben. Das Redukti-

<sup>a</sup> Eine semilogarithmische Darstellung für die Abschätzung des Wertes für den COULOMB-Term in Abhängigkeit der Distanz zwischen den Ladungen ist für Benzol, Aceton, Acetonitril und Wasser in Ref. [72], S. 422 gezeigt.

onpotential des Acridinium-Grundkörpers in den quaternisierten Komplexen liegt damit deutlich unter der obigen, ersten Abschätzung (vgl. Gleichung 4). Die berechnete GIBBS-Energie ( $\Delta G(\text{CS})$ ) ist mit  $-0,09$  eV bis  $-0,23$  eV stärker exergonisch.

**Tabelle 6:** Auszug aus den elektrochemischen Daten für Ru<sup>II</sup>-Komplexe 62-66.

№	$E_{1/2}^a / \text{V} \rightarrow$			$E_{00} / \text{eV (nm)}$	CS / eV	$\Delta G(\text{CS}) / \text{eV}$	
	Ru <sup>3+/2+</sup>	Acr <sup>+/\bullet</sup>	tpy				
62	0,95	-1,55	-1,77	1,87 (664)	2,50	0,63	
63	1,01	-0,77	-1,14	-1,34	1,87 (664)	1,78	-0,09
64	0,88	-0,80	n. v.	n. v.	1,91 (648)	1,68	-0,23
65	0,88		-1,53	-1,71	1,84 (672)	2,41	0,57
66	0,88	-0,79	n. v.	n. v.	1,84 (672)	1,67	-0,17

<sup>a</sup> Die Werte sind auf das Fc<sup>+</sup>/Fc-Redoxsystem referenziert. Die Messungen wurden in Acetonitril mit 0,1 M TBAPF<sub>6</sub><sup>-</sup> als Hintergrundelektrolyt und dem Ag/AgCl-Redoxpaar als Referenzelektrode bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (50-500 mV s<sup>-1</sup>) durchgeführt.

Die acht publizierten Alkylpyridinium-Komplexverbindungen (32a, 32b, etc.)<sup>[66,121]</sup> können aufgrund des einfachen Ringsystems und des damit stärker negativen Reduktionspotentials ( $E_{1/2\text{Red. (Mw.)}} = -1,05 \pm 0,05$  V) nur bedingt für direkte Vergleiche herangezogen werden. Es sei jedoch für die photophysikalische Betrachtung angemerkt, dass für diese Verbindungen *kein* p-e<sup>-</sup>T-Prozess möglich ist (z.B. für 32b, ber.  $\Delta G(\text{CS}) = +0,37$  eV). Ähnlich vorteilhaft für eine Unterdrückung des p-e<sup>-</sup>T-Prozesses liegen die Potentiale bei den 4'-(Triphenylpyridinium)terpyridin-Komplexen 33c<sup>[122]</sup> (ber.  $\Delta G(\text{CS}) > 0,23$  eV).

Die Acridinium-Systeme 64 und 66 mit Linker-Bausteinen zeigen zwar eine geringe Verschiebung des Acr<sup>+</sup>/Acr<sup>•</sup>-Reduktionspotentials ( $E_{1/2\text{Red.}}$ ) zu negativeren Werten ( $-20$  mV), aber auch ein etwas niedrigeres Ru<sup>3+</sup>/Ru<sup>2+</sup>-Oxidationspotential ( $E_{1/2\text{Ox.}} = 0,88$  V, d.h.  $\Delta E_{1/2} -20$  mV), wodurch der Effekt insgesamt ausgeglichen bleibt. Das Oxidationspotential von 64 und 66 ist gut mit dem Potential 4'-erweiterter Komplexe wie [Ru(phtpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (5) und [Ru(tpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (6) zu vergleichen und liegt damit innerhalb der Erwartung (*vide supra*). Nur im Vergleich zu dem Thienyl-Stammsystem [Ru(thtpty)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (7a) ( $E_{1/2\text{Ox.}} = 0,83$  V<sup>[69]</sup>) ist der Wert des Ru<sup>3+</sup>/Ru<sup>2+</sup>-Oxidationspotentials von 65 und 66 leicht angehoben, allerdings lediglich auf das Niveau anderer 4'-Arylverbindungen 5 bzw. 6. Insgesamt ist festzuhalten, dass der EWG-Effekt des Acridinium-Grundkörpers auf das Metallzentrum, welcher äquivalent zu dem Pyridinium-Fragment zu betrachten ist, durch den Linker-Baustein in den Komplexverbindungen 64 und 66 zu stark verringert wird. Durch das zusätzlich *allgemein gesenkte* Reduktionspotential der Acridinium-Verbindungen kann ein p-e<sup>-</sup>T-Prozess in flüssiger Lösung – im Gegensatz zu den Überlegungen in fester Matrix bei tiefer Temperatur – *nicht* ausgeschlossen werden, welches

offensichtliche Konsequenzen für den angeregten Zustand der Verbindungen hat. Es kann daher postuliert werden, dass zumindest für die Reihe der quarternisierten Komplexverbindungen des Rutheniums mit Acridinium-Baustein (63, 64, 66) im Gegensatz zu vielen Pyridinium-Systemen (32a–c, 33a,b) die Löschung über einen solchen Mechanismus verläuft, der zeitlich nicht mit dem (ebenfalls potentiell löschenden) ET für den Multichromophor-Ansatz konkurrieren kann. Dafür sprechen auch die kurzen Relaxationszeiten in den TA-Spektren (vgl. Veröfl. № 1 sowie Abschnitt 1.3.3.2).

#### 1.3.3.4 Osmium(II)-Komplex

Zur Überprüfung der These, dass der Triplett-Zustand des Acridin- bzw. Acridinium-Chromophors in Form des ligandenzentrierten Triplett-Zustands ( $^3\text{LC}$ ) den energetischen Endzustand vor Rückkehr in den Grundzustand darstellt, wurde ein bisher noch nicht veröffentlichter Osmium(II)-Komplex (79) mit dem AT-Ligand (24) synthetisiert. Die Wahl fiel auf diesen Liganden zum einen aufgrund der kürzeren Synthese und zum anderen aufgrund der sehr guten Vergleichbarkeit mit den entsprechenden 4'-(9-Anthracenyl)-Terpyridin-Systemen 14 und 15 von CONSTABLE, BALZANI und MAESTRI *et al.* (vgl. Schema 1.10).<sup>[15]</sup>

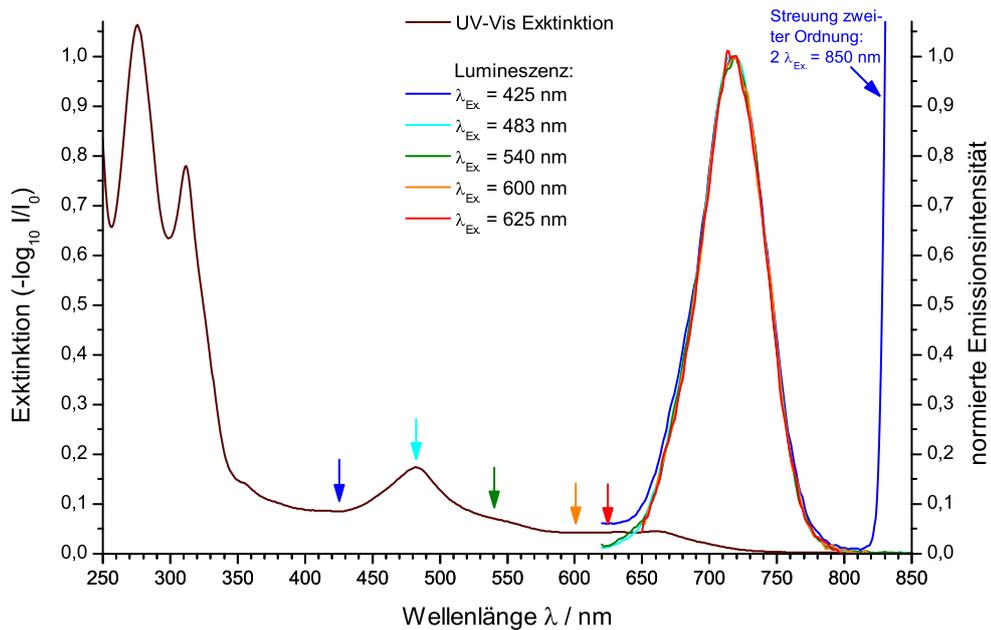
Eine erste Orientierung über die Synthesestrategien bieten SAUVAGE und COLLIN *et al.*<sup>[204]</sup> Dieser Bericht stellt auch die Synthese von  $[\text{Os}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Komplexen unter milden Bedingungen mit Kaliumosmat(VI) als Ausgangsmaterial vor. Hingegen erfordert die extrem stabile Os–Cl-Bindung bei Osmium(III)chloridhydrat als Edukt eine Reaktion in siedendem Ethandiol, welches gleichzeitig auch das Reduktionsmittel darstellt. Diese harschen Bedingungen werden von vielen funktionalisierten Terpyridin-Liganden nicht toleriert.<sup>[204]</sup> So war zu befürchten, dass zumindest die Acridinium-Liganden 27 und 25 zu der Acridan- oder Acridan-9-alkoxy-Verbindung (formal) reduziert werden (vgl. Synthese der Ruthenium(II)-Komplexe, Abschnitt 1.3.1).<sup>[187]</sup> Die Synthese des Osmium(II)-Komplex dieser Arbeit  $[\text{Os}(\text{AT})_2]^{2+}$  (79) gelang trotz Verwendung von Kaliumosmat(VI) nur in geringer Ausbeute. Der Komplex wurde nach chromatographischer Aufreinigung und Präzipitation durch Gasphasendiffusion von Diethylether in die Acetonitrillösung des Komplexes als brauner Feststoff erhalten. Die braune Färbung ist nicht auf eine etwaige Spurenverunreinigung sondern auf mehrere, breite Absorptionsbanden, die nahezu den gesamten UV-Vis-Spektralbereich umfassen, zurückzuführen. Das Spektrum ähnelt bis zur MLCT-Absorptionsbande um 484 nm den verwandten Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexen, zeigt aber eine zusätzliche, schwächer ausgeprägte Absorptionsbande mit einem lokalen Maximum bei 659 nm. Diese Bande ist dem formal spinverbotenen  $^3\text{MLCT}$ -Übergang zuzuordnen. Das Verbot wird durch die größere Spin-Bahn-Kopplung des schweren Osmiumatoms aufgehoben (Spin-Bahn-Kopplungskonstante für Ru  $1100\text{ cm}^{-1}$  vs.  $3000\text{ cm}^{-1}$  für Os<sup>[51,60]</sup>), wie SAUVAGE *et al.* in einem Übersichtsartikel berich-

teten.<sup>a</sup> [23] Die Stammverbindung  $[\text{Os}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (16) zeigt lokale Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{\text{Mw}}$  von  $476 \pm 1$  und  $658 \pm 2$  nm mit molaren Absorptionskoeffizienten von  $\epsilon = (14,6 \pm 0,8) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $(3,93 \pm 0,28) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  für diese beiden MLCT-Übergänge. [23,66] Oftmals sind die  $\pi$ -erweiterten Systeme besser für quantifizierende Vergleiche geeignet. Am besten zu vergleichen wäre das Anthracen-System 15, welches ein qualitativ ähnliches Spektrum zeigt; genaue Daten sind jedoch nicht veröffentlicht.<sup>b</sup> Das 4'-Phenyl-Stammsystem  $[\text{Os}(\text{phtpy})_2]^{2+}$  (80) absorbiert mit Bandenmaxima bei 494 und 671 nm. Die molare Extinktion steigt analog zu den Beispielen der Ruthenium-Homologen annähernd um das Zweifache an ( $\epsilon = 25,5 \cdot 10^3$  bzw.  $7,2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). [38] Dazu analog zeigt das 4'-*p*-Tolyl-System  $[\text{Os}(\text{tpty})_2]^{2+}$  (81) mit lokalen Maxima bei  $\lambda = 490$  und  $667$  nm ( $\epsilon = 26 \cdot 10^3$  bzw.  $6,6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) nahezu identische Charakteristika. Das ebenfalls gut für Vergleiche geeignete 4'-(Pyrid-4-yl)-System 82 weist lokale Maxima bei  $\lambda = 486$  und  $668$  nm ( $\epsilon = 2,94 \cdot 10^4$  bzw.  $7,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) auf. [66] Der molare Absorptionskoeffizient konnte aufgrund der geringen verfügbaren Menge an  $[\text{Os}(\text{AT})_2]^{2+}$  (79) bisher jedoch nicht bestimmt werden.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Osmium(II)-Komplexe des Terpyridins bei Raumtemperatur in Lösung lumineszieren. So emittiert die Stammverbindung  $[\text{Os}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (16) bei 718 nm mit einer mittleren Lebenszeit ( $\tau$ ) von 269 ns und einer Quantenausbeute  $\Phi_{\text{Em}}$  von 1,4 %. [23] Dieses ist dem stärkeren Ligandenfeld und einfacheren Oxidierbarkeit des Osmiums als schwerstes, stabiles Element der Eisengruppe zuzuschreiben. Durch die stärkere Ligandenfeldaufspaltung werden die <sup>3</sup>MLCT-Energieniveaus energetisch abgesenkt und die deaktivierenden metallzentrierte Triplett-Zustände (<sup>3</sup>MC) leicht angehoben. [23] Dieser Effekt kann bereits anhand von Schema 1.4 auf Seite 12 bei Betrachtung der Energieniveaus der Ruthenium(II)-Komplexe verstanden werden. Entsprechend werden nach BOLTZMANN-Statistik die <sup>3</sup>MC-Zustände kaum noch bei Raumtemperatur populiert – die schnelle Relaxation in den Grundzustand bleibt aus. Die Lumineszenz der Polypyridylosmium(II)-Komplexe liegt deswegen auch bei niedrigeren Energien, was allerdings die Löschung über das *energy gap*-Gesetz beschleunigt (vgl. Abschnitt 1.1.3.2 zu dem Forschungsstand). Die ebenfalls für Vergleiche heranzuziehenden Komplexe 80 und 81 emittieren bei RT mit 740 bzw. 734 nm ( $\tau = 232$  bzw. 220 ns) kaum unterscheidbar. [23,38] Das bereits zuvor erwähnte Anthracen-System  $[\text{Os}(\text{ant-tpy})_2]^{2+}$  (15) von CONSTABLE, BALZANI und MAESTRI *et al.* emittiert wiederum leicht hypsochrom bei 728 nm mit einer verkürzten Lebenszeit ( $\tau = 86$  ns) bei RT. [15] Zum Vergleich, für den Osmium(II)-Komplex dieser Arbeit  $[\text{Os}(\text{AT})_2]^{2+}$  (79) liegt das Emissionsmaximum bei 718 nm (Abbildung 24) und zeigt damit eine weiterführende hypsochrome Verschiebung gegenüber 15 trotz nahezu analogem  $\pi$ -erweiterten 4'-Substituenten. Lebenszeit und Quantenausbeute wurden bisher nicht bestimmt und eine Untersuchung der gesamten Ligandenfamilie

<sup>a</sup> Siehe auch Ref. [51] für die Diskussion von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  und  $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . <sup>b</sup> Ref. [15] enthält nur eine graphische Darstellung des Absorptionsspektrums.

wäre notwendig, um die beobachtete hypsochrome Verschiebung näher zu charakterisieren. Ein wichtiges Indiz ist allerdings mit diesem Experiment erbracht:  $e^-T$ -Quenching nach Gleichung 4 ( $\Delta G$  des  $e^-T$ ) kann zumindest für die Acridin-Systeme analog zu dem Anthracen-Beispiel von MAESTRI und CONSTABLE *et al.* ausgeschlossen werden. Dagegen kann festgehalten werden, dass das Acridin-Triplett ( $= {}^3LC$ ) im Fall des  $[Ru(AT)_2]^{2+}$  (62) als Quencher für den  ${}^3MLCT$ -Zustand über ET agiert, während für den Osmium(II)-Komplex 79 der  ${}^3MLCT$ -Zustand der energetisch niedrigste Triplett-Zustand ist. Diese Beobachtung entspricht damit dem Beispiel der Anthracen-substituierten Komplexe  $[M(\text{ant-tpy})_2]^{2+}$  14 (M=Ru) vs. 15 (M=Os). [15]



**Abbildung 24.** Qualitatives UV-Vis- Spektrum (linke Achse) und normiertes Lumineszenzspektrum (rechte Achse) bei verschiedenen Anregungswellenlängen ( $\lambda_{Ex}$ ) von  $[Os(AT)_2]^{2+}$  (79) in Argon-gesättigter Acetonitrillösung bei RT.

### 1.3.4 Quantenchemische Betrachtung

#### 1.3.4.1 Methodik

Für ausgewählte Komplexe wurden quantenmechanische Rechnungen für die Modellierung der Geometrien durchgeführt, da nicht für alle Ru<sup>II</sup>- und Zn<sup>II</sup>-Komplexe 62-70 dieser Arbeit Strukturdaten über Röntgenstrukturaufklärung (nur 63 und 70) erhalten werden konnten.

Quantenchemische Methoden ermöglichen neben der Berechnung der Grundzustandsgeometrie eine Einsicht in die elektronischen Eigenschaften, *viz.* die energetische Lage und Lokalisation der Elektronendichteverteilung für die Molekülorbitale (MOs) der Komplexe. Als Methode wurde die Dichtefunktionaltheorie (DFT) bzw. zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) gewählt. Darüber hinaus ist über die Computerchemie auch ein Zugang zu (relaxierten) Molekülgeometrien in angeregten Zuständen und/oder mit unterschiedlichem Spin-Zustand möglich. Die Ergebnisse sind in Veröffentlichung № 1 und № 2 ausführlich diskutiert, so dass sich hier auf einige ergänzende Angaben und Kernpunkte zum Verständnis fokussiert wurde. Dies betrifft u.a. die verwendete Methodik sowie die Wahl des Funktionals und des Basissatzes für die DFT-Berechnungen. Die B3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ-Methode und artverwandte Kombinationen von Funktionalen und Basissätzen sind zweifelsohne eine der am häufigsten verwendeten DFT-Methodiken für größere Übergangsmetallkomplexe.<sup>[205]</sup> Dem B3LYP-Ansatz wurde in dieser Arbeit auch speziell der Vorzug gegeben, um einen Vergleichbarkeit der Berechnungen zu den Berichten von CONSTABLE *et al.* u.a.<sup>[119,121,206]</sup> für die homologen Pyridin/-ium-Komplexe 31 und 32 zu gewährleisten.<sup>a</sup>

Der Pople *split-valence*-Basissatz 6-31G(d),<sup>[207,208]</sup> gleichbedeutend mit 6-31G\*, wird bei dieser Kombination für die Nichtmetallatome<sup>b</sup> verwendet, während der Los Alamos National Laboratory (LANL) Doppel- $\zeta$  (DZ)-Basissatz<sup>[209,210]</sup> für das zentrale Metallatom angewendet wird. Die Kernelektronen werden über ein effektives Kernpotential (ECP) parametrisiert abgebildet.<sup>c</sup> Die entsprechenden Werte sind in elektronischer Form für viele gängige Quantenchemieprogramme zugänglich.<sup>d</sup><sup>[211]</sup>

Für die Überprüfung der Konsistenz des bevorzugten B3LYP-Funktional wurde analog zu einigen Literaturbeispielen (*vide infra*) das PBE0-Hybridfunktional<sup>e</sup><sup>[212]</sup> für die Ruthenium(II)-Serie 62-66 ebenfalls evaluiert. Die Hybrid-

<sup>a</sup> Allerdings sind die Berechnungen in den Ref. [119, 121, 206] häufig mit anderen Lösungsmitteln oder *in vacuo* durchgeführt worden. <sup>b</sup> Alle Nicht-Wasserstoffatome haben bei dem verwendeten 6-31G(d)-Basissatz eine zusätzliche *d*-Orbital-artige Polarisationsfunktion, um Anisotropieeffekte der Elektronendichteverteilung in den besetzten *p*-Orbitalen modellieren zu können. <sup>c</sup> Die Parametrisierung entstammt relativistischen HARTREE-FOCK-Berechnungen, siehe Ref. [210]. <sup>d</sup> Über die EMSL Basis Set Exchange Webseite [bse.pnl.gov/](http://bse.pnl.gov/), zuletzt abgerufen am 30.01.2014. <sup>e</sup> Auch PBE1PBE-Funktional genannt.

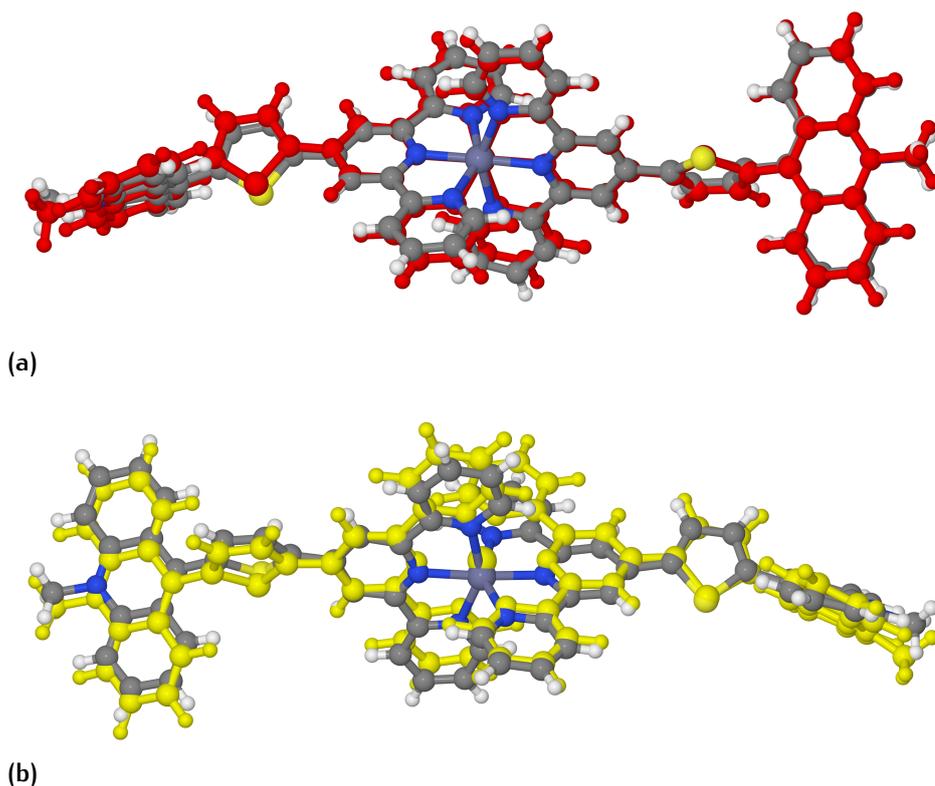
Variante<sup>a</sup> des PBE-Funktional<sup>[215,216]</sup> verwendet einen höheren Anteil an ‚exaktem‘ HARTREE–FOCK-Austausch (25 %) gegenüber dem 3-Parameter-Hybrid B3LYP.<sup>b</sup> Das PBE0-Funktional zeigt häufig eine etwas bessere Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Strukturdaten wie sowohl PERSSON *et al.* als auch DAMRAUER *et al.* festhielten.<sup>[49,62,218]</sup> Die Abweichung zum Experiment beträgt *ca.* 1% für Berechnungen mit dem PBE0-Funktional und 2-3% für B3LYP-Berechnungen. Der absolute Unterschied zwischen den Funktionalen beträgt *ca.* 0,03 Å. Wird von solchen Unterschieden abgesehen, ist die Konsistenz der berechneten Ergebnisse zu einer Vielzahl an Publikationen, die PBE0 oder B3LYP mit 6-31G(d)-LANL2DZ bzw. ‚reinem‘ LANL2DZ als Funktional/Basissatz-Kombination benutzen, gewährleistet.<sup>[49,78,85,203,218]</sup>

#### 1.3.4.2 Strukturparameter

Die gute Übereinstimmung der berechneten (ber.) Strukturdaten für die Komplexe, *viz.*  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) und  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70)<sup>c</sup>, bei denen ein Vergleich mit exp. Röntgenstrukturdaten möglich ist, wurde bereits in den Veröffentlichungen № 1 und № 2 angemerkt und die Daten dort tabellarisch zusammengestellt. Eine anschaulichere Methode als der tabellarische Vergleich ist die RMSD-Analyse der berechneten Struktur mit der exp. bestimmten Geometrie aus der Röntgenbeugung. Die ber. Struktur des  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexes 70 lag mit einer RMSD von 0,64 Å gegenüber der Strukturlösung auf sehr gutem Niveau. Die nachträgliche Relaxation der Röntgenstruktur resultierte in ein vergleichbares Ergebnis für die Abweichung (0,59 Å) wie die freie Optimierung (bei  $E_{\text{pot.}} +3 \text{ meV}$ ). Beide DFT-Strukturen können daher als Startpunkt für weitere Berechnungen dienen. Ein RMSD-Vergleich von DFT-Geometrien und Röntgenstrukturösungen wurde von CONSTABLE *et al.* am Beispiel des Ethylpyridinium-System 32b und des Benzylpyridinium-Komplexes 32c durchgeführt.<sup>[121]</sup> CONSTABLE *et al.* verwendeten, wie bereits angemerkt, die gleiche Funktional/Basissatz-Kombination für die Pyridin/-ium-Homologen.<sup>d</sup> Die RMSD-Übereinstimmung lagen in diesem Fall bei 0,171 Å bzw. 0,543 Å, wobei als Näherung für die exp. Strukturlösung nur das  $[\text{Ru}(\text{pytyp})_2]^{2+}$ -Fragment ohne die frei drehbaren *N*-Alkylsubstituenten verwendet wurde. Die guten Übereinstimmung zeigt, dass sowohl die  $\text{Ru}^{\text{II}}$ - als auch die  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexe über diese Methodik evaluiert werden können. Im Beispiel des Benzyl-Komplexes 32c zeigt die berechnete Struktur einen vergrößerten Diederwinkel  $\phi$  zwi-

<sup>a</sup> Hybrid-Funktionale wurden erstmals im Jahr 1993 von BECKE vorgeschlagen.<sup>[213]</sup> Sie verwenden eine (empirische) faktorisierte Beimischung von ‚exaktem‘ HARTREE–FOCK-Austausch (Wellenfunktionsansatz) zur Berechnung des Austausch-Terms.<sup>[214]</sup>

<sup>b</sup> Die (Gewichtungs-)Faktoren für die Terme sind 0,20, 0,72, 0,81; der 20 %-Faktor beinhaltet den HARTREE–FOCK-Austausch. Die Faktoren wurden nicht neu ermittelt, sondern sind der Anpassung von BECKE für das B88-Funktional entnommen; siehe Ref. [217] für eine Erklärung der Faktoren. <sup>c</sup> Für die  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexe wurde ausschließlich das B3LYP-Funktional für die DFT-Berechnungen verwendet. <sup>d</sup> B3LYP-Funktional mit 6-31G(d)-LANL2DZ-Basissatz, allerdings mit einem PCM-Lösungsmittelmodell für Acetonitril (d. A.: CPCM).



**Abbildung 25.** Vergleich der Komplexgeometrien von  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70) für die ermittelte Struktur aus der Röntgenbeugung am Einkristall (in Elementfarben) vs. DFT-relaxierte Atomkoordinaten (rot; **a**) beziehungsweise vs. frei optimierte Struktur von 70 (gelb; **b**).

schen Pyridinium- und tpy-Fragment, welches zu dem höheren RMSD-Wert führt. <sup>[121]</sup> Für den  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexes  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70) ist ebenfalls eine Abweichung des Diederwinkels  $\phi$ , in diesem Fall zu dem Thienyl-Linker, sichtbar. Allerdings ist in diesem Beispiel der größere Wert ( $30,9^\circ$ ) an der experimentell bestimmten Struktur eines Ligandenfragments im Komplex 70 gemessen worden. Ein Packungseffekt in der Kristallstruktur von 70 kann nicht ausgeschlossen werden, denn die Übereinstimmung für den zweiten Diederwinkel  $\phi$  ist gut ( $\phi_{\text{exp.}} 20,8^\circ$ ;  $\phi_{\text{ber.}} 18,3^\circ$  und  $20,4^\circ$ ). Die Werte für den Diederwinkel  $\omega$  vom Linker-Baustein zu dem Acridinium-Grundkörper stimmen hingegen generell sehr gut überein ( $\omega_{\text{exp.}} 66,7$  bzw.  $71,3^\circ$ ; vs.  $\omega_{\text{ber.}} 69,9$  bzw.  $71,4^\circ$ ). Ebenso liegen die Abweichungen für die N–Zn-Bindungslängen der Hauptachse mit 3,3 % (Mw.) bzw. der äußeren koordinativen Bindungen (Mw. 2,9 %) im üblichen Rahmen für das B3LYP-Funktional. Die ca. 2-3 % Abweichung wurden zuvor (*vide supra*) im Zusammenhang mit der Literatur <sup>[49,62,218]</sup> zu Polypyridyl-ruthenium(II)-Komplexen genannt und können daher auf die  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexe übertragen werden. Berechnungen mit dem PBE0-Funktional wurden nicht durchgeführt.

Bei einem Vergleich der exp. und ber. Strukturdaten von  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) beträgt die Differenz bei den N–Ru-Distanzen für die Hauptkoordinations-

achse 2,2 %, während die Abweichung für die N–Ru-Bindungen zu den äußeren Pyridin-Ringen des Terpyridin-Fragments bei 2,7–3,5 % liegt (Mw. sek. und tert. Achse). Wie erwartet liefert das PBE0-Funktional mit 0,8 % bzw. 1,0–1,7 % etwas bessere Werte. Die Koordinationswinkel werden von beiden Funktionalen mit Abweichungen von 0,4–1,0 % ähnlich gut beschrieben. Lediglich die berechneten Werte für den Diederwinkel  $\phi$  zwischen dem Terpyridin-Fragment und dem 4'-Substituenten weichen für die direkt verknüpften Ru<sup>II</sup>-Komplexe [Ru(AT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (62) und [Ru(MeAT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (63) stärker ab. Dies betrifft sowohl die Funktionale untereinander als auch den Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten für 63, welches unter Umständen auf den sterischen Anspruch des Acridin/-ium-Grundkörpers zurückzuführen ist. Die Beschreibung dieses Diederwinkels stellt, wie bereits angedeutet, einen zentralen Aspekt von Teilabschnitt 1.3.4.5 dar.

Der Vergleich der Funktionale für den entsprechenden Ru<sup>II</sup>-Komplex 66 (vgl. Tabelle 7) legt nahe, dass die Ergebnisse der Strukturberechnungen für *alle* Komplexe mit einem Linker-Baustein ähnlich und damit generell gültig sind.<sup>a</sup> An den Komplexen 64, 66 und 65 kann der Trend zu grundsätzlich kürzeren N–Ru-Atomabständen für das PBE0-Funktional ebenfalls nachvollzogen werden, welches leicht über statistische Betrachtungen belegt werden kann. Der mittlere ( $N = 5$ ) N–Ru-Abstand liegt für die Hauptachse mit dem B3LYP-Funktional bei  $2,018 \pm 0,001 \text{ \AA}$  vs.  $1,997 \pm 0,001 \text{ \AA}$  für PBE0 (Differenz  $0,021 \text{ \AA}$ ) und ist im Vergleich zu der statistischen Röntgenstrukturdatabankauswertung ( $N = 119$ ) mit  $1,977 \pm 0,013 \text{ \AA}$  (vgl. Abbildung 11) damit sehr präzise bei 1 % relativer Abweichung für das PBE0-Funktional. Der absolute Unterschied zwischen den Funktionalen liegt damit ebenfalls innerhalb von  $0,03 \text{ \AA}$ , die PERSSON *et al.* und DAMRAUER *et al.* bereits beschrieben haben (*vide supra*).<sup>[49,62]</sup>

Warum ist die genaue Bestimmung und damit die Evaluierung der Funktionale für die Distanz der N–Ru-Bindungen entlang der Hauptachse relevant?

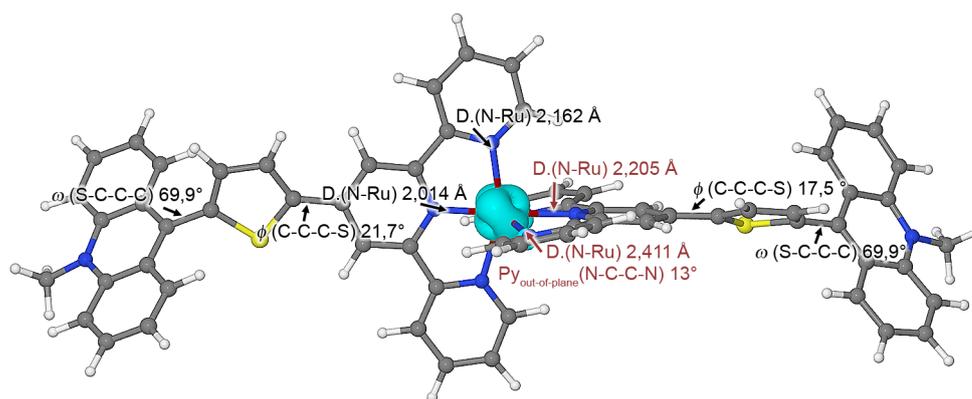
Die Forschergemeinschaft um JOHANSSON, GODINHO, PERSSON und HAMMARSTRÖM *et al.* konnte im Jahr 2008 zeigen, dass eine Verlängerung der N–Ru-Bindungen entlang der Hauptachse für einen gegebenen bis(tridentanten) Ru<sup>II</sup>-Komplex über eine nachfolgende nicht Spin-eingeschränkte (*unrestricted*) *u*-DFT-Optimierung Zugang zu dem metallzentrierte (MC) Triplett-Zustand (<sup>3</sup>MC) ermöglicht wird.<sup>[61,85]</sup> Das Verfahren ist gut beschrieben<sup>[85]</sup> und wurde speziell für den [Ru(bqp)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Komplex (9) der Forschergruppe intensiv genutzt.<sup>[62,219]</sup> Die Berechnung von solchen Triplett-Zuständen wurde in der vorliegenden Arbeit reproduziert. Die Spinkontamination als ‚Gütemaß‘ der Triplett-Berechnungen hielt sich für die Ru<sup>II</sup>-Komplexe 62–66 bzw. Zn<sup>II</sup>-Komplexe 69–70 mit Werten von 2,0128 bis 2,0338 auf akzeptablem Niveau (<10 % des Werts von  $S(S + 1)$ ).

Vor dem theoretischen Hintergrund betrachtet (vgl. Abschnitt 1.1.3.2), bie-

<sup>a</sup> Die Daten für Komplexe 62 und 63 sind im Haupttext der Veröffentlichung № 1 tabellarisch erfasst.

tet sich damit die unvergleichbare Möglichkeit, die relative energetische Lage des  $^3\text{MC}$ -Niveaus abzuschätzen. PERSSON *et al.* zeigten, dass z.B. für den Stammkomplex  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (3) dieses Niveau unterhalb des  $^3\text{MLCT}$ -Zustands liegt und daher nur durch einen energetisch höherliegenden Schnittpunkt der Zustandshyperflächen, welcher als Energiebarriere mit entsprechender Aktivierungsenergie wirkt, die instantane Desaktivierung über den  $^3\text{MC}$ -Zustand verhindert wird (vgl.  $\Delta E$  vs.  $E_a$  vs.  $E_{00}$  Diskussion in Abschnitt 1.1.3.2, Seite 11). [62]

Der  $^3\text{MC}$ -Zustand kann neben dem offensichtlich leicht dissoziativen Charakter, welcher sich durch die Verlängerung der Ru–N-Distanz zu einem der beiden Terpyridin-Liganden und ein Abwinkeln der beiden äußeren Pyridin-Ringe dieses Fragments manifestiert (siehe Abbildung 26), auch leicht anhand von MULLIKEN-Spin-Populationsanalyse [220] oder einer Spindichtedifferenzdarstellung ( $\alpha_{\text{Spin}} - \beta_{\text{Spin}}$ ) identifiziert werden. [1] Der verzerrte Charakter der Koordinationssphäre für das Ruthenium(II)-Ion in den Ru<sup>II</sup>-Komplexen 62-66 kann gut anhand der RMSD-Änderungen der Kernkoordinaten für die sechs N–Ru-Bindungen gezeigt werden.  $^3\text{MC}$ -Zustände weisen oft RMSD-Änderungen von 0,802-0,816 Å auf. [1] Dieser RMSD-Wert berechnet sich aus der Summe der relativen Änderungen der N–Ru-Bindungen gegenüber der Grundzustandsgeometrie ( $S_0$ ).<sup>a</sup> Analog können die Winkeländerungen betrachtet werden, die bei 6,02-6,88° liegen. Andere Triplett-Zustände (*vide infra*) zeigen in beiden Parametern kaum signifikante Änderungen (<0,01 Å, <1,95°). Eine detaillierte Auflistung bietet Veröffentlichung № 1. [1] Diese eingängige Analyse wurde von der schwedischen Forschergruppe, speziell von PERSSON *et al.*, eingeführt, die RMSD-Änderungen von 0,690 und 0,752 Å für die Kernkoordinaten des  $^3\text{MC}$ -Zustand ihrer Systeme berechnet haben. [33,62]

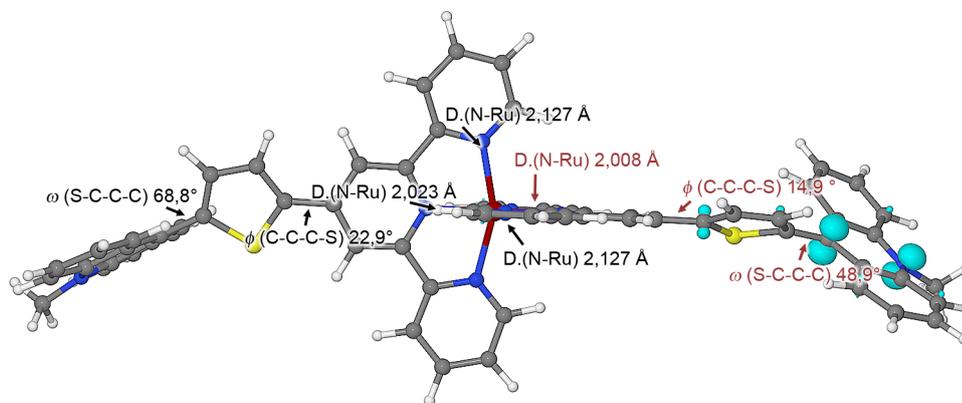


**Abbildung 26.** Berechnete Molekülgeometrie (B3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ mit CPCM für Acetonitril) und Spindichtedifferenz (cyanfarben) des  $^3\text{MC}$ -Zustands für den Komplex  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (66). Stark veränderte Strukturparameter sind in dunkelrot beschriftet.

Für  $^3\text{MC}$ -Zustände liegt die Spinbesetzung der beiden ungepaarten Elek-

<sup>a</sup>  $\sum l_{\text{N-Ru}}(^3\text{MC}) - \sum l_{\text{N-Ru}}(S_0)$ , mit Bindungslänge  $l$ .

tronen bei *ca.* 2 am Ruthenium(II)zentrum (oft  $1,80 \pm 0,11$  [1,61,62]), während die ebenfalls interessanten  $^3\text{MLCT}$ -Zustände durch eine Spinpopulation von *ca.* 1 am Metallzentrum charakterisiert sind (oft  $0,75 \pm 0,11$  [1,61,62]). Der verbliebene Spin des anderen ungepaarten Elektrons verteilt sich dann auf dem Liganden. Für die  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe dieser Arbeit (62-66) lokalisieren in diesem Fall große Anteile der verbliebenen Spindichte entweder auf dem Acridinium-Fragment wie für 63 und 64 oder auf dem Terpyridin-Fragment (für 62). Stabile  $^3\text{MLCT}$ -Zustände konnten nur für diese drei Komplexe ermittelt werden. Die Thienyl-verbrückten Komplexe  $[\text{Ru}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (65) und  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (66) relaxierten grundsätzlich in einem ligandenzentriert Triplet-Zustand ( $^3\text{LC}$ ). In beiden Fällen lassen sich auch signifikante Anteile für die Spindichte auf dem Thienyl-Linker lokalisieren ( $\Sigma 8,5\text{-}29\%$ ). Für 66 konnten ferner zwei  $^3\text{LC}$ -Zustände *via* Normalmodenanalyse als stabile Minima identifiziert werden (vgl. Abbildung 27 für den energetisch höheren Zustand). Die Zuweisung der  $^3\text{LC}$ -Zustände für die Komplexe erfolgte analog zu den bisher besprochenen Triplet-Zuständen anhand der räumlichen Verteilung der Spindichtepopulation. Interessanterweise zeigen sowohl  $^3\text{MLCT}$ -Zustände als auch – weniger überraschend –  $^3\text{LC}$ -Zustände hohe Anteile der Spindichte auf dem C9 bzw. N10-Atom des Acridin-Grundkörpers ( $\Sigma 34\text{-}50\%$ ). Die Spindichte aus der Spinpopulationsanalyse nach MULLIKEN<sup>a</sup> und ihre jeweilige Lokalisierung (pro Atom) sind für alle  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe 62-66 in Veröffentlichung № 1 zusammengefasst. [1]



**Abbildung 27.** Berechnete Molekülgeometrie (B3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ mit CPCM für Acetonitril) und Spindichtedifferenz (cyanfarben) des energetisch höheren ( $\Delta E\text{-SCF} = 1,71\text{ eV}$ ), weniger planarisierten  $^3\text{LC}$ -Zustands für den Komplex  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (66). Stark veränderte Strukturparameter sind in dunkelrot beschriftet.

Dem Auftreten von ‚reinen‘  $^3\text{LC}$ -Zuständen muss vor dem Hintergrund der bisherigen, spektroskopischen Ergebnissen dieser Arbeit eine hohe Beachtung gewidmet werden.

<sup>a</sup> MULLIKEN-Spinpopulationsanalysen wurden mit dem entsprechenden Modul des Programms *Chemissian* durchgeführt. [221]

Die Geometrien dieser Triplett-Zustände sind ebenfalls interessant und zeigen speziell für die Ru<sup>II</sup>- bzw. Zn<sup>II</sup>-Thienylterpyridin-Reihe 65 und 66 bzw. 69 und 70 um 2,4-5,5 % verkürzte Bindungsdistanzen zwischen dem Acridin-Baustein und dem Thienyl-Linker an nur *einem* Ligandenfragment. Der Thienyl-Baustein weist wiederum etwas verkürzte Bindungslängen (0,7-1,8 %) zu dem Terpyridin-Baustein auf. Auffällig ist die Planarisierung des Acridin-Grundkörpers gegenüber dem Linker und Verzerrungen in der Geometrie, welche sich in einer deutlichen Abnahme des Diederwinkels  $\omega$  manifestiert (siehe Abbildung 27). Der Diederwinkel  $\phi$  zwischen dem Thienyl-Baustein und dem Terpyridin-Fragment ist ebenfalls verringert und erreicht für [Ru(ATT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (65) mit 6,0° bzw. für die zweite stabile <sup>3</sup>LC-Geometrie des quaternisierten Komplexes [Ru(MeATT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (66) mit 3,9° fast Koplanarität (vgl. 66 <sup>3</sup>LC<sub>1,Geo.</sub>,  $\phi = 14,9^\circ$ ; S<sub>0</sub>,  $\phi = 20,6-21,2^\circ$ ). Der Komplex mit dem Phenyl-Linker [Ru(MeAPhT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> 64 zeigt weniger starke Veränderung der Geometrie für den <sup>3</sup>LC- bzw. <sup>3</sup>MLCT-Zustand. Die Änderungen für den Diederwinkel an einem Ligandenfragment betragen zwischen 10 und 15° (siehe Tabelle 7).

Das häufig in den ligandenzentrierten Triplett-Zuständen planarisiert vorliegende Linker-Fragment, welches speziell die Reihe der Ru<sup>II</sup>- und Zn<sup>II</sup>-Komplexe mit Thienyl-Linker 65 und 66 bzw. 69 [2] und 70 [2] betrifft, lässt den Rückschluss zu, dass der bereits im Grundzustand niedrige Diederwinkel  $\phi_{(\text{Th-Tpy})}$  bei diesen Komplexen die Strukturberechnung für *u*-DFT-Optimierung in <sup>3</sup>LC-Zustände konvergieren lässt.

Mit der Feststellung der geometrischen Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den verschiedenen Triplett-Zuständen für bzw. zwischen den beiden Funktionalen (B3LYP, PBE0) in der Grundzustandsgeometrie war es nun interessant, die Komplexe über  $\Delta E$ -SCF bzw. TD-DFT-Berechnungen auf die Energieunterschiede zu bzw. zwischen den angeregten Zuständen zu untersuchen. Über die TD-DFT-Methodik ist hier sowohl die Berechnung von erlaubten Übergängen in angeregte Singulett-Zustände (vgl. Abschnitt 1.3.4.4) als auch in die (formal) multiplizitätsverbotenen Triplett-Zustände möglich. An dieser Stelle sind die Ergebnisse der Triplett-Berechnungen des TD-DFT-Abschnitts aufgrund des zugehörigen (energetischen) Fokus vorweggenommen. Spektrale Eigenschaften – die eigentliche Domäne der TD-DFT – sind für Singulett-Triplett-TD-DFT-Berechnungen nicht von Interesse, da Spin-Bahn-Wechselwirkungen nicht implementiert sind und keine Aussagen über die Übergangswahrscheinlichkeit anhand der Oszillatorstärke (*f*) getroffen werden können (*per se*  $f = 0$  für S<sub>0</sub>-T<sub>n</sub>-Übergänge). Es wurden jeweils 30 Singulett-Triplett-Übergänge für die Ru<sup>II</sup>-Komplexe 62-66 bzw. die Zn<sup>II</sup>-Komplexe 69 und 70 berechnet. Der Übergang mit der geringsten Energie ist in Tabelle 8 angegeben, welcher oftmals deutlich von weiteren Übergängen entfernt war und somit keine Fehlinterpretation bzgl. der Zuweisung als T<sub>1</sub>-Zustand zulässt (z.B. für [Ru(MeAT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (63)  $\Delta E = +0,43$  eV, [Zn(MeATT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>  $\Delta E = +0,62$  eV). Wie aus Tabelle 8 ersichtlich ist, stimmen die via TD-DFT berechneten Triplett-Energien und die exp. ermittelten Werte sehr gut überein. Dies

**Tabelle 7:** Vergleich von ausgewählten Strukturparametern (Distanzen / Å, Winkel ( $\angle$ ) / °) von Komplexen 64-66 im Grundzustand  $S_0$  (mit B3LYP und PBE0-Funktional) und den verschiedenen gefundenen Triplet-Zuständen ( $^3LC$ ,  $^3MLCT$  und  $^3MC$ , alle mit B3LYP). Auffällige Werte sind in hellrot markiert.

	[Ru(MeAPhT) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> (64)					[Ru(ATT) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (65)				[Ru(MeATT) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> (66)				
	$S_0^a$	$S_0^b$	$^3LC^a$	$^3MLC$	$^3MC^c$	$S_0^a$	$S_0^b$	$^3LC^a$	$^3MC^c$	$S_0^a$	$S_0^b$	1. Geo. $^3LC^a$	2. Geo. $^3LC^a$	$^3MC^a$
N-Ru (prim. Achse)	2,019	1,996	2,017 2,018	2,013 2,048	2,017 2,210	2,018	1,996	2,015 2,019	2,013 2,213	2,017	1,996	2,008 2,023	2,002 2,026	2,014 2,205
N-Ru (sek. Achse)	2,127	2,096	2,127	2,120 2,135	2,160	2,127	2,097	2,128 2,126	2,158	2,127	2,096	2,127	2,127	2,162
N-Ru (tert. Achse)	2,127	2,096	2,127	2,113 2,115	2,404	2,128	2,097	2,128	2,408	2,128	2,097	2,128	2,128	2,402 2,411
C <sub>Tpy</sub> -C <sub>Aryl</sub>	1,483	1,477	1,481 1,483	1,468 1,479	1,482	1,462	1,458	1,440 1,462	1,458 1,461	1,465	1,460	1,452 1,464	1,436 1,464	1,463
C <sub>Acr</sub> -C <sub>Aryl</sub>	1,491	1,483	1,478 1,491	1,474 1,493	1,492	1,483	1,476	1,397 1,482	1,482	1,478	1,471	1,441 1,478	1,401 1,478	1,478
N <sub>Acr</sub> -C <sub>Me</sub>	1,480	1,467	1,475 1,480	1,466 1,480	1,480					1,480	1,467	1,474 1,480	1,472 1,480	1,480
$\angle$ (N/Ru/N) (prim. Achse)	179,9	179,9	179,8	177,1	177,1	179,9	179,8	179,7	177,6	179,8	179,9	179,9	179,8	177,9
$\angle$ (N/Ru/N) (sek. Achse)	156,4	157,3	156,5	157,8	156,2	156,4	157,2	156,5	156,2	156,5	157,3	156,1	156,0	156,2
$\angle$ (N/Ru/N) (tert. Achse)	156,4	157,3	156,5	152,2	137,5	156,4	157,2	156,4	137,8	156,5	157,3	156,8	157,0	137,7
$\phi$ (Aryl-Tpy)	35,6	36,6	34,6	26,4	34,8	19,0	19,6	6,0	14,2	20,6	21,2	14,9	3,9	17,5
	36,0	37,7	36,7	34,2	36,6	17,8	19,6	18,7	16,1	22,3	23,7	22,9	20,5	21,7
$\omega$ (Acr-Aryl)	70,6	68,2	57,7	53,7	71,9	78,2	73,2	9,9 <sup>c</sup>	75,7	67,6	66,6	48,9	9,5 <sup>c</sup>	69,9
	71,2	68,7	71,0	74,7	73,2	76,9	73,3	77,6	76,2	68,7	67,8	68,8	69,6	69,9

<sup>a</sup> Ergebnisse von Berechnungen mit der B3LYP 6-31G(d)/LANL2DZ-Kombination. <sup>b</sup> Ergebnisse von Berechnungen mit der PBE0 6-31G(d)/LANL2DZ-Kombination. <sup>c</sup> Diederwinkel kann aufgrund der schmetterlingsartigen Verzerrungen innerhalb des Acridin/-ium-Grundkörpers nicht exakt angegeben werden.

trifft besonders zu, wenn die (geringfügig bessere) PBE0-Geometrien als Ausgangsgeometrie für die TD-DFT-Berechnungen mit dem B3LYP-Funktional verwendet werden. Letztere erreichen, wie nachfolgend noch gezeigt wird, allgemein eine bessere Beschreibung der MO-Energien. Hierbei ist zu beachten, dass bei TD-DFT-Berechnungen keine weitere Geometrieoptimierung erfolgt, die Triplet-Geometrie wird über die Grundzustandsgeometrie  $S_0$  dargestellt (adiabatische Näherung). Dies ist für die Absorption korrekt, für die Beschreibung der Emission jedoch nur eine Approximation, da die Reorganisation des Moleküls vernachlässigt wird. Es verwundert daher, dass die berechneten energetisch niedrigsten Übergänge als Näherung für die Energie des Triplet-Zustands so gut mit dem Experiment korrelieren, obwohl die Relaxation der verschiedenen Triplet-Zustände zum Teil drastische Geometrieänderungen zeigen. Dieser Widerspruch ist methodisch nicht zu lösen. Es gilt aber zu beachten, dass aus den TD-DFT-Berechnungen nicht abgeleitet werden kann, für welchen

(geometrischen) Triplett-Zustand ein Übergang mit der  $S_0$ -Geometrie berechnet wurde. Eine Differenzierung nach  $^3LC$ ,  $^3MC$  oder  $^3MLCT$  ist demnach nicht möglich (daher mit  $T_1$  bezeichnet). Andererseits sind die berechneten, relaxierten Triplett-Geometrien ebenfalls nur eine ‚Momentaufnahme‘ einer Konformation und das Energiepotential um das Minimum für verschiedene Konformationen kann flach verlaufen. Hierfür wäre eine Betrachtung der Hyperfläche der potentiellen Energie (PES) für die verschiedenen Triplett-Zustände nötig, welche bisher nicht durchgeführt wurde. Die relative energetische Lage der *verschiedenen* Triplett-Zustände gegenüber dem Grundzustand ist über  $\Delta E$ -Selbstkonsistentes Feld (SCF)-Berechnungen aus den ermittelten, relaxierten Triplett-Geometrien zugänglich. Die Methode beschreibt schlicht die Differenz für die berechnete elektronische Energie des optimierten Grund- gegenüber des optimierten Triplett-Zustands (diabatische Näherung). Für die Polypyridylruthenium(II)-Komplexe ist im Allgemeinen der optimierte  $^3MLCT$ -Zustand von Interesse. Wie bereits im Abschnitt über die Geometrieoptimierung angedeutet wurde, waren für die Thienyl-Systeme 65 und 66 keine  $^3MLCT$ -Zustände zugänglich. Die Ergebnisse der Selbstkonsistentes Feld (SCF)-Differenzen sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Der deaktivierende  $^3MC$ -Zustand ist für den Komplex  $[Ru(AT)_2]^{2+}$  (62) energetisch destabilisiert ( $162\text{ cm}^{-1}$ ). Das  $^3MLCT$ -Triplett-Level liegt hingegen isoenergetisch, so dass dieses System formal – und das soll an dieser Stelle betont werden – dem Multichromophor-Ansatz hervorragend entspricht. Dieses konnte jedoch experimentell nicht bestätigt werden, da Komplex 62 bei RT nicht luminesziert. Es darf außerdem noch einmal (vgl. Abschnitt 1.1.3.2) darauf hingewiesen werden, dass die Angaben zu den Energieunterschieden in diesem Fall nicht mit den typischen  $\Delta E$ -Angaben in der Literatur verwechselt werden dürfen. Wie bereits von HAMMARSTRÖM *et al.* [26] festgehalten wurde, beziehen sich solche Angaben oft auf die experimentell zugängliche Aktivierungsenergie  $E_a$  und damit auf den Energieunterschied zu dem irreversiblen Potentialhyperflächenschnittpunkt in den  $^3MC$ -Zustand und nicht auf die Differenz der beiden Nullpunktsenergien  $\Delta E_{00}$ . Für die Komplexe  $[Ru(MeAT)_2]^{4+}$  (63) und  $[Ru(MeAPhT)_2]^{4+}$  (64), für welche ebenfalls ein  $^3MLCT$ -Zustand berechnet werden konnte, liegt entweder der  $^3LC$ - oder der  $^3MC$ -Zustand energetisch niedriger als der  $^3MLCT$ -Zustand.

Für den Komplex  $[Ru(MeAT)_2]^{4+}$  (63) beträgt  $\Delta E_{00}$  ca.  $570\text{ cm}^{-1}$  und würde damit formal ebenfalls ein multichromophores Verhalten ermöglichen (ca. 7 % Besetzung des  $^3MLCT$ -Zustands). Der  $^3MLCT$ -Zustand in 64 liegt dagegen mit  $16\,450\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 2,04\text{ eV}$ ) außergewöhnlich hoch im Vergleich. Dieses übertrifft den exp. bestimmten Wert bei 77 K, korreliert aber mit der ungewöhnlichen Reihenfolge der Emissionsmaxima in den exp. Spektren (Phenyl- < ohne Linker < Thienyl-Linker, vgl. Abschnitt 1.3.3.2). Für die Bis(ATT)- bzw. Bis(MeATT)-Verbindungen 65 und 66 liegen die  $^3MC$  und speziell die  $^3LC$ -Zustände bei deutlich tieferen Energien, welches zumindest auch ohne Kenntnis des  $^3MLCT$ -Niveaus das Löschen der Emission bei RT für diese Komplexe erklärt. Allerdings

**Tabelle 8:** Energieunterschied des optimierten Grundzustands zu den optimierten  $^3\text{MLCT}$ -,  $^3\text{MC}$ - bzw.  $^3\text{LC}$ -Zuständen über die  $\Delta E$ -SCF-Methode ( $= \Delta E_{\text{diabatisch}}$ ) und über TD-DFT zu  $^1\text{T}_1'$  ( $= \Delta E_{\text{adiabatisch}}$ ) mit verschiedenen Grundzustandsgeometrien (B3LYP Geo., PBE0 Geo.) für die  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Serie 62-66 und die  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexe 69 und 70 sowie für 9-(4-Phenyl)- bzw. 9-(2-Thienyl)-10-methylacridinium 21 bzw. 22 als Referenz.

№	$\Delta E$ -SCF via B3LYP			$\Delta E_{\text{adiab.}}$ via B3LYP TD-DFT		
	$^3\text{MLCT}$	$^3\text{MC}$	$^3\text{LC}$	B3LYP Geo.	PBE0 Geo.	exp. (77 K)
	$\lambda / \text{nm}$ (eV)	eV <sup>a</sup>	$\lambda / \text{nm}$ eV	$\lambda / \text{nm}$ (eV)	$\lambda / \text{nm}$ (eV)	$\lambda / \text{nm}$ (eV)
9-Phenyl- bzw. 9-Thienyl-10-methylacridinium						
21			662 (1,87)	651 (1,90)	n. v.	n. v.
22			699 (1,77)	679 (1,83)	n. v.	n. v.
$\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe						
62	689 (1,80)	1,82	689 (1,80)	667 (1,86)	668 (1,86)	664 (1,87)
63	661 (1,87)	1,84	689 (1,80)	667 (1,86)	665 (1,86)	664 (1,87)
64	606 (2,04)	1,81	670 (1,85)	657 (1,89)	649 (1,91)	648 (1,91)
65	n. v.	1,78	770 (1,61)	680 (1,82)	672 (1,84)	672 (1,84)
66	n. v.	1,79	725 (1,71) 810 (1,53)	690 (1,80)	679 (1,83)	672 (1,84)
$\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexe						
69	n. v.		760 (1,63)	680 (1,82)	n. v.	n. v.
70	n. v.		712 (1,74)	689 (1,80)	n. v.	n. v.

<sup>a</sup> Das  $^3\text{MC}$ -Level ist aufgrund des  $d-d$ -Charakters zum einen formal nicht emittierend (Paritätsverbot) und stellt zum anderen der vibronale Desaktivierungspfad dar.

sind hier die Abweichungen zu den TD-DFT-Ergebnissen am größten, welches wiederum mit den größeren Geometrieänderungen für diese Klasse an Verbindungen rationalisiert werden kann. Eine Einschätzung der Gesamtgüte ist aufgrund der geringen Datenlage mit drei von fünf Komplexen durch die fehlenden Daten für 65 und 66 nur schwer möglich. Die Triplett-Energien für die isolierten Chromophore für 9-(4-Phenyl)- bzw. 9-(2-Thienyl)-10-methylacridinium 21 bzw. 22 liegen sowohl per  $\Delta E$ -SCF als auch TD-DFT ebenfalls ähnlich (siehe Tabelle 8) und sprechen formal nicht gegen die Konzeption des Themas (vgl. Abschnitt 1.1.4). Die Geometrieänderungen sind zwischen den Zuständen verschiedener Multiplizität für die kleineren Chromophore 21 und 22 weniger ausgeprägt.<sup>a</sup>

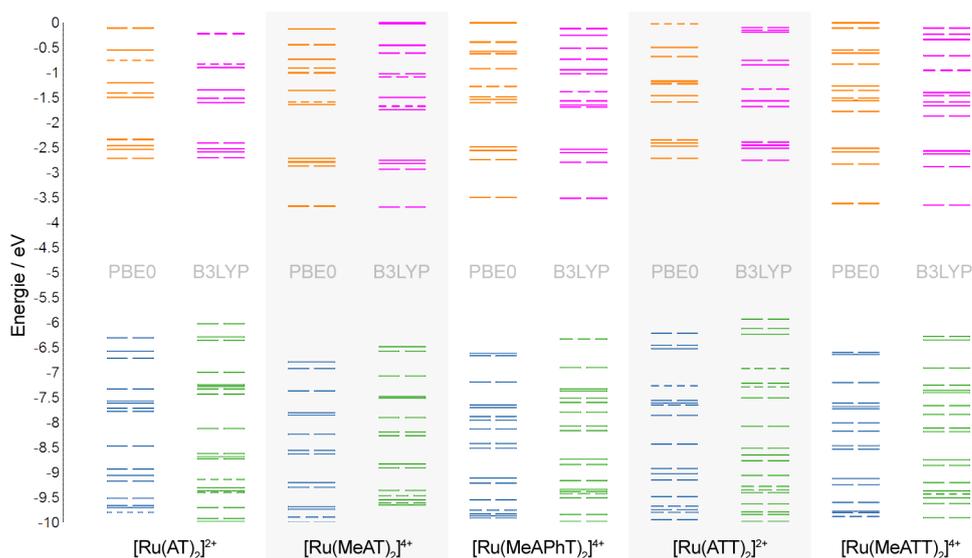
### 1.3.4.3 MO- und Energie-Analyse

Über die optimierten Strukturdaten für 62-66 ergibt sich die MO-Struktur für den Grundzustand und damit die Bandlücke zwischen dem HOMO und dem LUMO. Für die Visualisierung wurde eine künstliche Degenerierungsschwelle

<sup>a</sup> Strukturdaten sind im Anhang gelistet (Abschnitt A.7), siehe auch Abbildung 113 für einen Vergleich der Geometrien.

der Energie  $\Delta E = k_B T$  (mit  $T = 289 \text{ K} = 25,6 \text{ meV}$ ) gewählt, da sonst die *per se* nicht degenerierten MOs der beiden Ligandenfragmente (keine  $C_2$ -Symmetrie im optimierten Komplex) sich bei der graphischen (Gesamt-)Visualisierung aufgrund des geringen Energieunterschieds überschneiden. Durch diese Approximation bilden viele MOs bereits degenerierte Niveaus aus. Die Approximation mit  $25,6 \text{ meV}$  ist gerechtfertigt, da diese Konformationen auch bei RT erreicht werden.

Die ber. elektronische Struktur der Komplexe zeigt zwischen B3LYP und PBE0-Funktional eine qualitativ hervorragende Übereinstimmung in Anordnung und Energieabständen. Dies trifft insbesondere auf die unbesetzten MOs zu. Die besetzten MOs wie z.B. das HOMO sind für die PBE0-Strukturen systematisch um *ca.*  $0,3 \text{ eV}$  gegenüber den MO-Energien für besetzte Orbitale der B3LYP-Berechnung abgesenkt (siehe Abbildung 28). Die Anordnung ist aber in jedem Fall dieselbe, abgesehen von einem Degenerierungseffekt bei  $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$  (64) durch die  $k_B T$ -Approximation. Aufgrund der generell

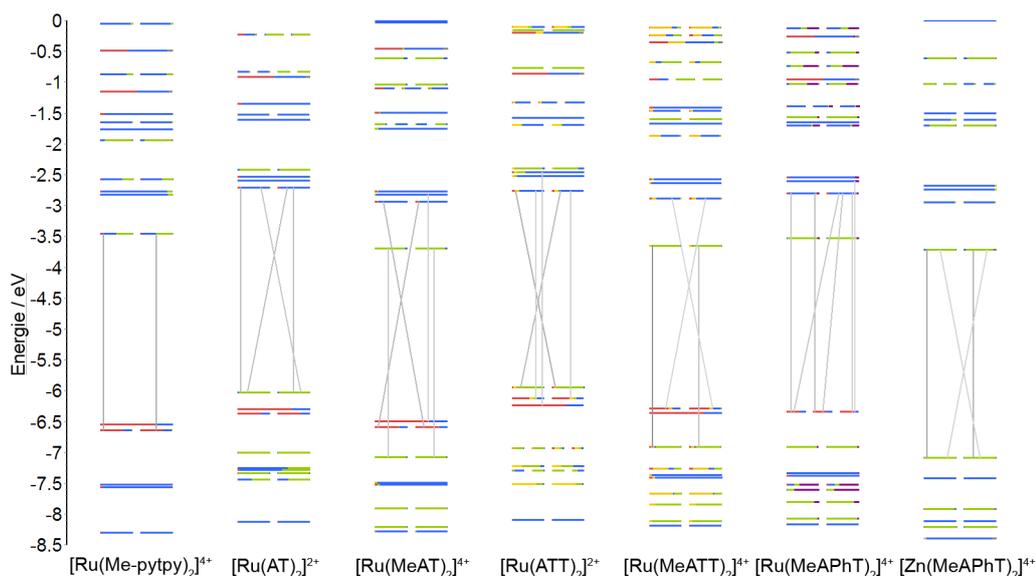


**Abbildung 28.** Vergleich der MO-Energien für die optimierten Grundzustandsgeometrien der Komplexe 62-66 jeweils mit PBE0 und B3LYP-Funktional bei gleichem 6-31G(d)/LANL2DZ-Basissatz.

größeren Energielücke zwischen HOMO und LUMO in den PBE0-Berechnungen (vgl. Abbildung 28), die nur eine unzureichende Beschreibung der exp. UV-Vis-Spektren ermöglicht, wurden die weiteren Berechnungen mit dem B3LYP-Funktional durchgeführt. Dieses überschätzt die HOMO-LUMO-Energielücke weniger stark.

Demnach kann als Zwischenfazit festgehalten werden, dass Berechnungen mit dem PBE0-Funktional besser übereinstimmende Strukturdaten, aber schlechte übereinstimmende Energiewerte für die MOs lieferten.

Die Ergebnisse der Analyse des B3LYP-Datensatzes mit einer Codierung nach Komplexbausteinen sind in Abbildung 29 gezeigt. Wie zu erwarten war,



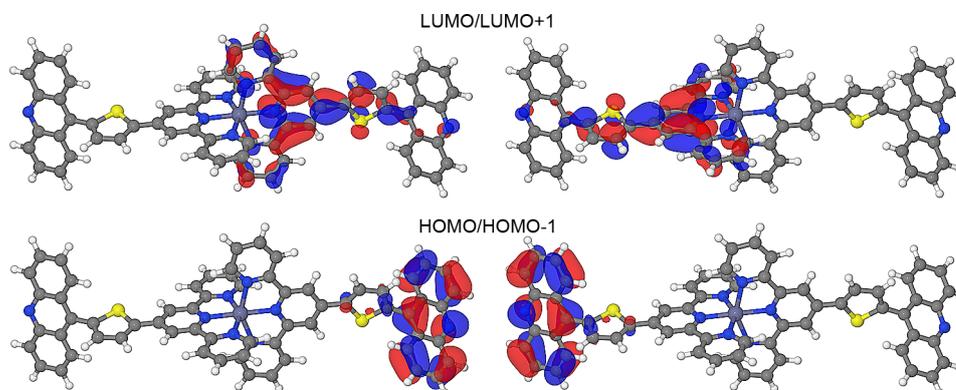
**Abbildung 29.** Vergleich der MO-Energien (B3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ) mit Aufschlüsselung der Fragmentbeteiligungen (Ru<sup>II</sup>-Ion = rot, tpy = blau, Acridin/-ium o. Pyridinium = grün, Thienyl = goldgelb, Phenyl = violett) für die optimierten Grundzustandsgeometrien der Komplexe 62-66 sowie von [Ru(Me-pytpy)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (32a) (linke Spur) und dem Zn<sup>II</sup>-Komplex [Zn(MeAPhT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (68) (äußerste rechte Spur) als Referenztest für die Methodik. Die Zustandskorrelationen des ersten Übergangs mit signifikanter Oszillatorstärke aus den TD-DFT-Berechnungen (vgl. Abschnitt 1.3.4.4) sind ebenfalls eingezeichnet (graue Linien).

befinden sich die MOs mit Beteiligung der  $d_{xy,xz,yz}$ -Orbitale ( $t_{2g}$ -artig<sup>a</sup>) in unmittelbarer Nähe zu den energetisch am höchsten liegenden, besetzten Grenzorbitalen (vgl. z.B. Abbildung 31) bzw. werden von diesen gebildet (vgl. z.B. Abbildung 32). Ebenfalls leicht zu lokalisieren sind die  $e_g$ -artigen<sup>a</sup> Orbitale bei ca. -0,5 bis -1,2 eV für die quaternisierten Komplexe 63, 64 und 66 bzw. leicht destabilisiert für 62 und 65 bei -0,2 und -0,9 eV ( $\Delta E$  0,3 eV). Für die Überprüfung der Konsistenz des B3LYP-Ansatzes wurden außerdem einige Zn<sup>II</sup>-Komplexe berechnet: Die Ergebnisse für [Zn(MeAPhT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (68) sind in dieser Arbeit gezeigt, analoge Rechnungen für die Komplexe [Zn(ATT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (69) und [Zn(MeATT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (70) sind in Veröffentlichung № 2 zu finden. Der Komplex [Zn(AT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (67) wurde bisher nicht *via* DFT modelliert. Für die Zink(II)-Komplexe 68, 70 sowie 69 sind im Bereich der Grenzorbitale keine MOs mit Beteiligung des Metallions sichtbar, welches für einen  $d^{10}$ -Komplex aus der Theorie abzuleiten war. Die Grenzorbitale beinhalten einen hohen Charakter der  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -Orbitale des Acridin- bzw. Acridinium-Grundkörpers. Für die Zn<sup>II</sup>-Komplexe 70 und 69 mit Thienyl-Linker ist häufig eine größere Beteiligung des Linkers an der Gesamtkomposition der MOs sichtbar.<sup>[2]</sup>

Die abstrakt codierte Fragmentbeteiligung in Abbildung 29 lässt sich auch

<sup>a</sup> Bezeichnung in Anlehnung an die MO-Aufspaltung in Komplexen mit  $O_h$ -Symmetrie.

durch Isoelektronendichtekonturdarstellungen der MOs in räumliche Informationen umsetzen, wie am Beispiel des  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexes 69 als Ergänzung gezeigt wurde (Abbildung 30).



**Abbildung 30.** Isoelektronendichte-Oberfläche der Grenzorbitale von  $[\text{Zn}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (69) mit einem Isokonturwert von  $0,03 e a_0^{-3}$  bei einer Auflösung von 6 Datenpunkten  $a_0^{-1}$  ( $\approx 11,34$  Datenpunkte  $\text{\AA}^{-1}$ ).

Als weitere Maßnahme für die Überprüfung der Konsistenz und Vergleichbarkeit wurde die Berechnung für ein Pyridinium-Homolog von *CONSTABLE et al.* reproduziert.<sup>[119,121]</sup> Für das mit den Komplexen dieser Arbeit gut vergleichbare Methyl-System  $[\text{Ru}(\text{Me-pytpy})_2]^{4+}$  (32a) wurden DFT-Strukturdaten nach üblichen Verfahren<sup>a</sup> optimiert. Die Ergebnisse für 32a sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Beschreibungen von *CONSTABLE et al.*<sup>[121]</sup> für das Ethyl-System 32b<sup>b</sup> und können daher als Referenz zum Vergleich der Komplexe dieser Arbeit herangezogen werden (siehe Abbildung 29). Die Lokalisierung der Elektronendichte auf den Fragmenten verläuft für alle  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe nach ähnlichem Muster und kann jeweils für die quaternisierten Acridinium-Komplexe 63, 64 und 66 sowie die Acridin-Komplexe 62 und 65 unterschieden werden. Für die Acridinium-Serie 63, 64 und 66 bilden die MOs mit Beteiligung der  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ , und  $d_{yz}$ -Orbitale des Ruthenium(II)-Ions das HOMO, HOMO-1 sowie HOMO-2 Energielevel (vgl. Abbildung 32 ff.). Für die Acridin-Komplexe 62 und 65 sind diese MO-Sätze mit den  $\pi$ -MOs des Acridin-Bausteins an beiden Liganden getauscht. Experimentell ist aber in den UV-Vis-Spektren und in den elektrochemischen Messungen der Einfluss der  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -basierten Orbitale dominierend. Eine Korrelation mit den elektrochemischen Werten ist in Veröffentlichung N° 1 bzw. in verkleinerter Darstellung in Abbildung 42 in dieser Arbeit gezeigt (Kapitel 1.4). Die elektrochemischen Messungen korrelieren qualitativ gut mit den Orbitalenergien. Die HOMO-LUMO-Bandlücke ist jedoch grundsätzlich geringer. Diese Überschätzung des HOMO-LUMO-Abstands ist typisch für das B3LYP-Funktional (*vide supra*).

<sup>a</sup> 6-31G(d)/LANL2DZ-Basissatz, keine Symmetriebeschränkung und CPCM-Lösungsmittelmodell für Acetonitril. <sup>b</sup> Quasi-degeneriertes LUMO bei ca.  $-3,4$  eV mit Pyridinium- und  $\text{tpy-}\pi^*$ -Charakter, HOMO bei ca.  $-6,6$  eV mit 1 : 2-Aufspaltung (letzte quasi-degeneriert) der  $d_{xy,xz,yz}$ -MOs.

Zusätzlich wurde als sekundäre Referenz eine DFT- bzw. TD-DFT-Berechnung für das Pyridin-System  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2]^{2+}$  (31) durchgeführt. <sup>[1,121]</sup> Die ber. Beteiligung der  $\pi$ -Orbitale des Pyridin-Substituenten von 31 an den besetzten Grenzorbitalen (HOMO bis HOMO-3) ist analog zu den Berechnungen für das Pyridinium-System 32a jedoch gering und eignet sich in diesem Punkt nicht für die Vergleiche mit den Acridin-Komplexen 62 und 65. Deutliche Unterschiede lassen sich auch für die unbesetzten MOs feststellen. Für die Referenz 32a sind sowohl der Terpyridin- als auch der 4'-konjugierte Pyridinium-Baustein an der MO-Bildung des LUMO und LUMO+1 (isoenergetisch in  $C_2$ -Symmetrie-Näherung) beteiligt (Fragmentbeteiligung 52 : 48). Hingegen sind bei den methylierten  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexen 63, 64 und 66 das LUMO und LUMO+1 zum einen leicht energetisch abgesenkt und generieren sich zum anderen fast gänzlich aus dem  $\pi^*$ -Charakter des Acridinium-Grundkörpers (vgl. Abbildung 32 ff.), wodurch ein deutlicher Unterschied zu den Pyridinium-Systemen 32 besteht. Für die  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe mit Acridin-Substituent 62 und 65, aber auch für den  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplex 69 werden die unbesetzten Grenzorbitale größtenteils aus dem  $\pi^*$ -Anteil des Terpyridin-Bausteins gebildet (siehe Abbildung 30 bzw. Abbildung 31 ff.). Dieses entspricht den typischen Erwartung für Bis(terpyridin)metall-Komplexe und wurde auch in der Modellierung des Pyridin-Homologs 31 beobachtet. <sup>[1]</sup> Die Darstellung der Grenzorbitale von  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  (62) (Abbildung 31) bis zu denen des Komplexes  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$ -Komplex (66) (Abbildung 35) sind auf den folgenden Seiten dargestellt.

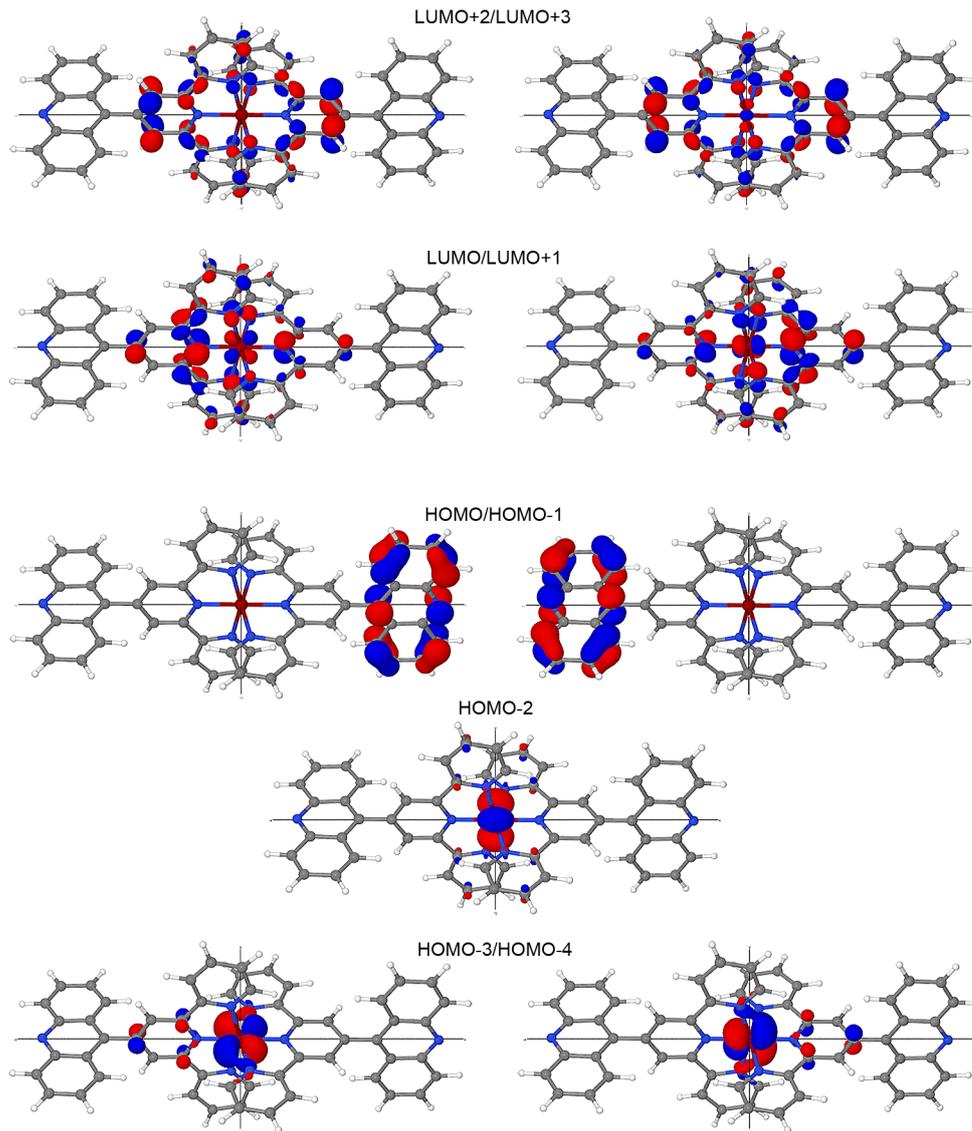


Abbildung 31. Isoelektronendichte-Oberfläche der Grenzorbitale von  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  (62) mit einem Isokonturwert von  $0,05 e a_0^{-3}$  bei einer Auflösung von 12 Datenpunkten  $\text{\AA}^{-1}$ .

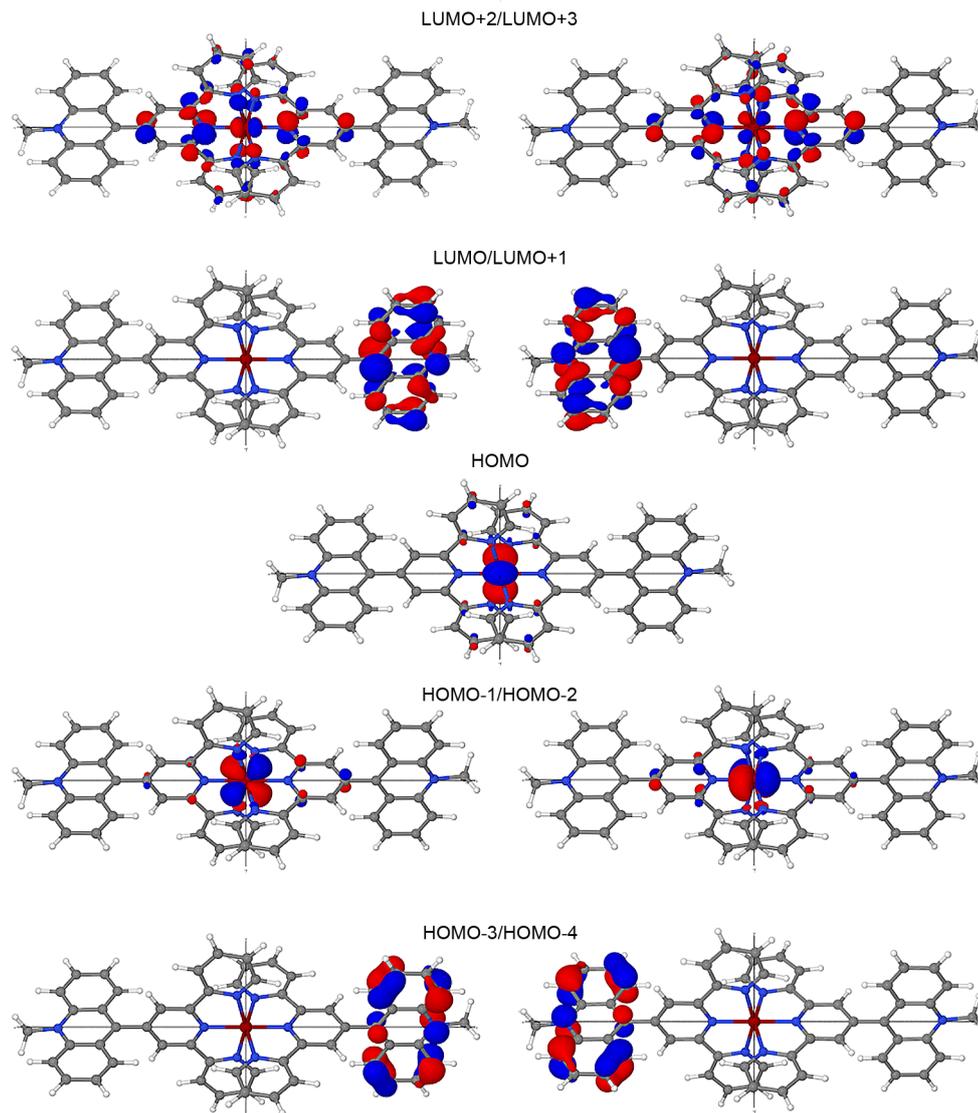


Abbildung 32. Isoelektronendichte-Oberfläche der Grenzorbitale von  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) mit einem Isokonturwert von  $0,05 e a_0^{-3}$  bei einer Auflösung von 12 Datenpunkten  $\text{\AA}^{-1}$ .

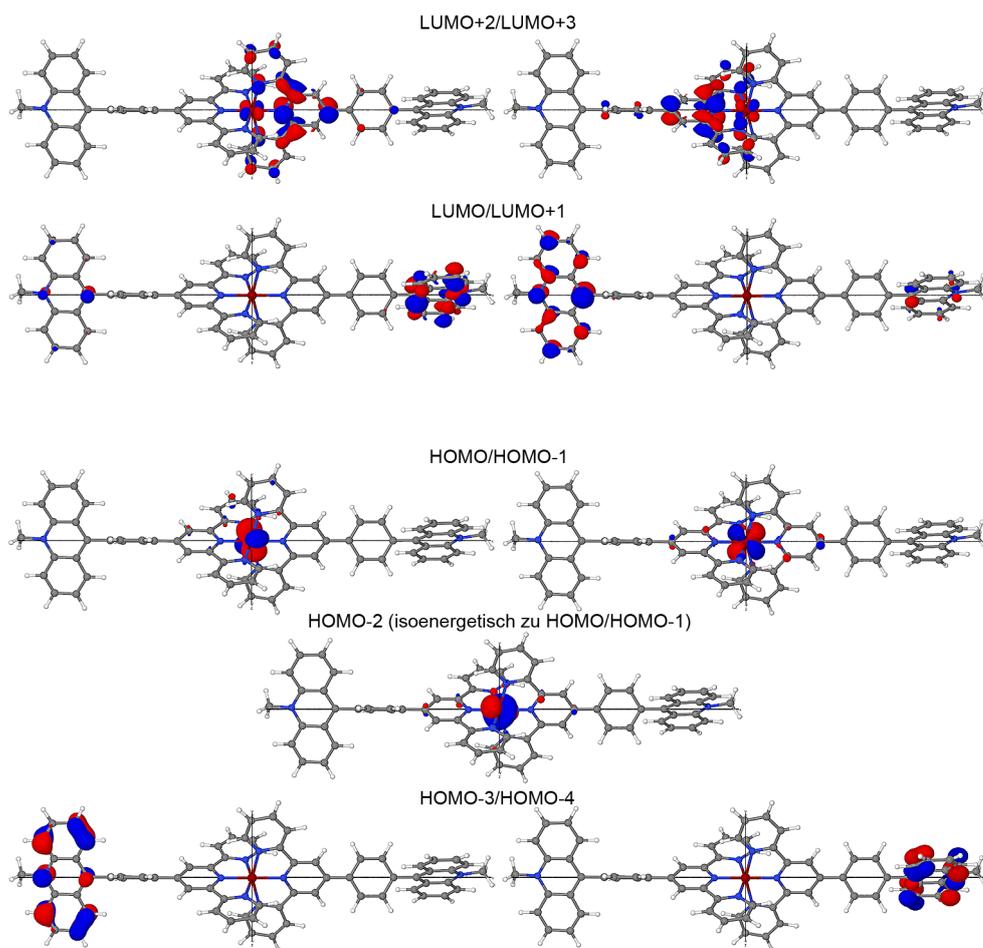


Abbildung 33. Isoelektronendichte-Oberfläche der Grenzorbitale von  $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$  (64) mit einem Isokonturwert von  $0,05 e a_0^{-3}$  bei einer Auflösung von 12 Datenpunkten  $\text{\AA}^{-1}$ .

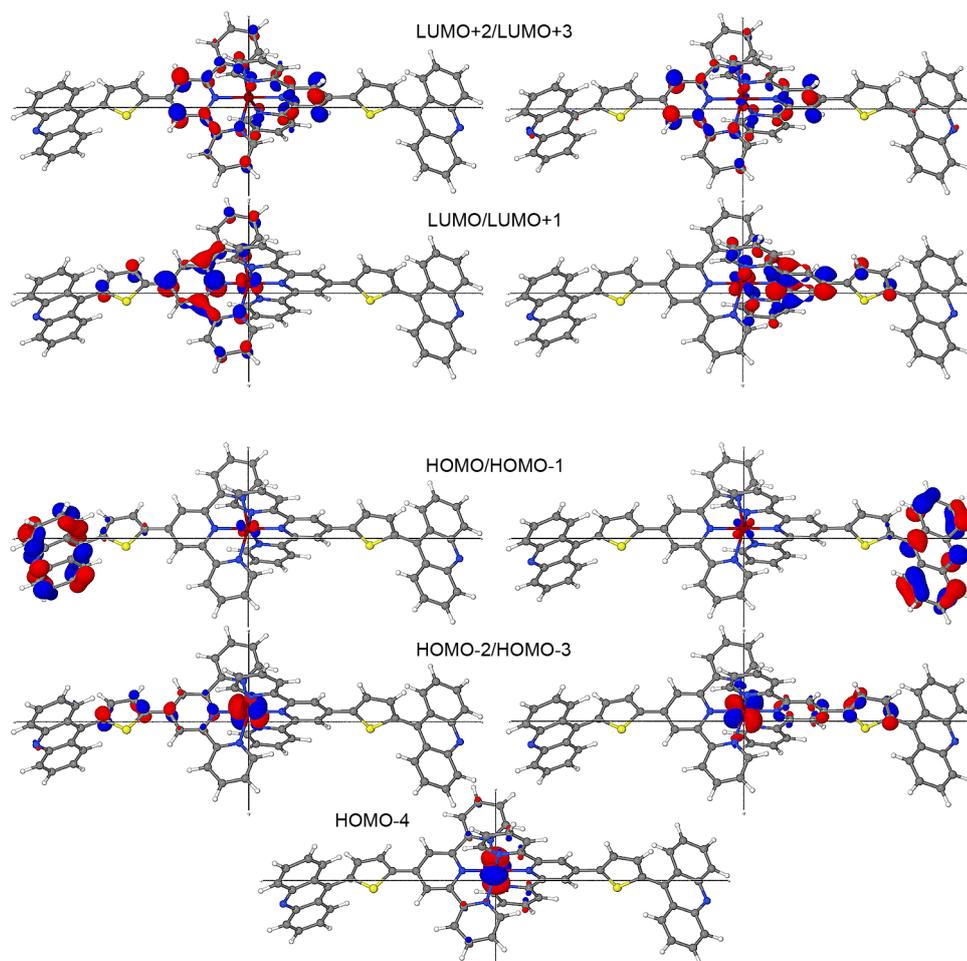


Abbildung 34. Isoelektronendichte-Oberfläche der Grenzorbitale von  $[\text{Ru}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (65) mit einem Isokonturwert von  $0,05 e a_0^{-3}$  bei einer Auflösung von 12 Datenpunkten  $\text{\AA}^{-1}$ .

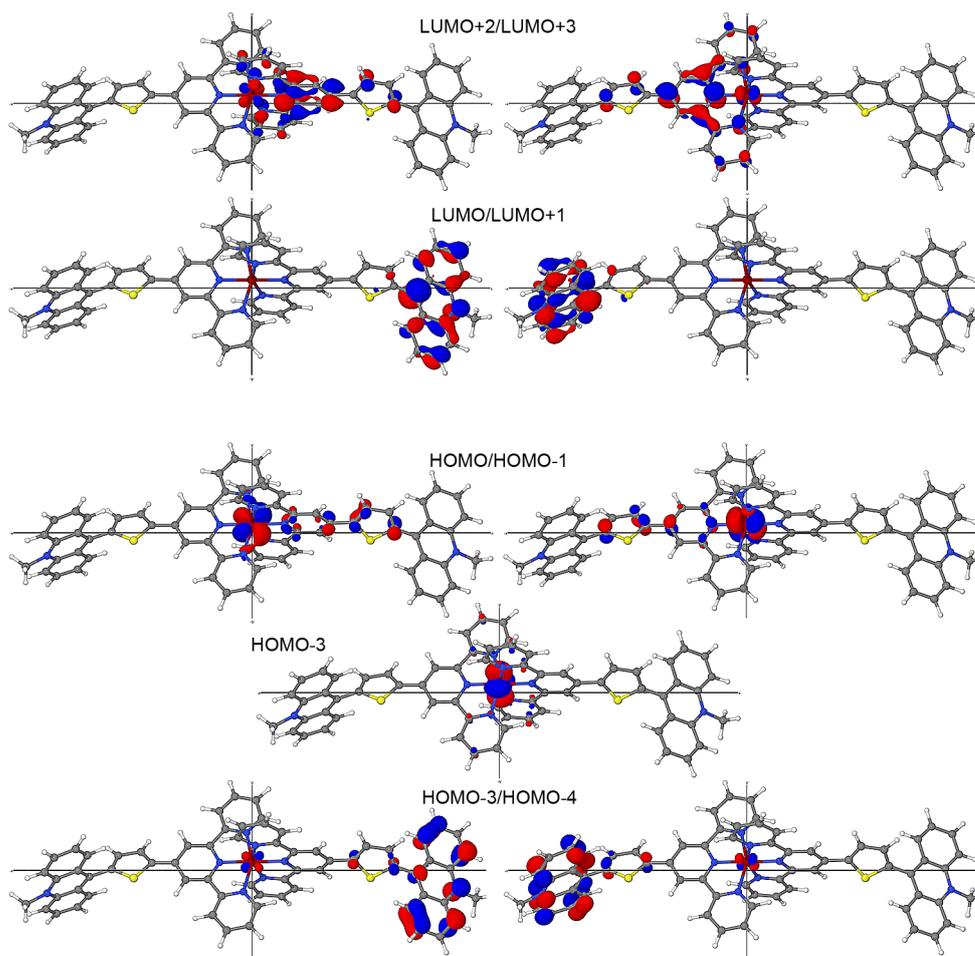


Abbildung 35. Isoelektronendichte-Oberfläche der Grenzorbitale von  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (66) mit einem Isokonturwert von  $0,05 e a_0^{-3}$  bei einer Auflösung von 12 Datenpunkten  $\text{\AA}^{-1}$ .

#### 1.3.4.4 TD-DFT Analyse

Die TD-DFT-Methodik eignet sich primär für die Berechnungen der Energie von Übergängen sowie der Oszillatorstärke ( $f$ ) als Maß für deren Übergangsdipolmoment (bzw. -wahrscheinlichkeiten) und ergibt somit in der Gesamtheit die UV-Vis-Absorptionsspektren. Die Ruthenium(II)-Komplexe 62-66 wurden erneut im Vergleich zu den kleineren Pyridin/-ium-Homologen 31 und 32a mit dieser Methode für die optimierte Geometrie untersucht, um die wichtigsten Übergänge, *viz.*  $f > 0.1$ ,<sup>a</sup> zu erhalten. Die dimensionslose Oszillatorstärke  $f$  ist mit der molaren Absorption ( $\epsilon$ ) als Summe des Frequenzbereiches ( $\nu$ ), dem sogenannten integralen Absorptionskoeffizienten  $A = \int \epsilon(\nu) d\nu$  (in  $\text{M}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), direkt verknüpft.<sup>b</sup> Dazu wurden mindestens 70 und oft 100 Übergänge via TD-DFT mit dem gleichen DFT-Niveau wie für die Strukturoptimierung, *viz.* B3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ, berechnet. Für diese Berechnungen sind Symmetriestriktionen wichtig, da Energieniveaus in höheren Symmetrieklassen degeneriert vorliegen können und damit Intensitäten vereinigen. Üblich ist eine Optimierung ohne Restriktion, wodurch die Komplexe oftmals in  $C_1$ -Symmetrie vorliegen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.<sup>c</sup>

Die Referenzrechnungen für die Pyridin/-ium-Homologen 31 und 32a stimmen auf  $\pm 2$  nm mit den Berechnungen von *Constable et al.* überein,<sup>[121]</sup> wodurch erneut die Konsistenz der Rechnungen im Rahmen der gewählten DFT-Methodik belegt wird. Kleine Abweichungen ergeben sich meist durch geringste Unterschiede in den frei optimierten Geometrien für den Grundzustand oder die verwendeten Methoden für die Lösungsmittelmodelle.

Die Abweichung von den exp. ermittelten Werten beträgt (auf der Energieskala) 0,15 bis zu 0,25 eV, welches allgemein als typische Überschätzung (mit  $\Delta E = E_{\text{ber.}} - E_{\text{exp.}}$ ) bzw. Unterschätzung (für  $\Delta\lambda$ ) des B3LYP-Funktional angesehen wird.

Der Charakter des Donor- bzw. Akzeptor-MOs bestätigt die Zuweisung der ber. ersten signifikanten Übergänge als MLCT-Übergang mit *ca.* 70-75% Charakter von den  $\text{Ru}^{\text{II}}-4d$ -Orbitalen zu nahezu ‚puren‘  $\text{tpy}-\pi^*$ -Orbitalen (Mw.  $87 \pm 12\%$ , vgl. Tabelle 9). Wie in der statischen MO-Analyse bereits beschrieben wurde (Abschnitt 1.3.4.3), ist für das Pyridinium-System 32a ein beträchtlicher Anteil der Orbitale des Pyridinium-Substituenten in das Akzeptor-MO beigemischt (48%). Ein analoges Bild zu der statischen MO-Analyse ergibt sich auch

<sup>a</sup> Eine begründete Ausnahme wird für  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  (62) und  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) gemacht, siehe Tabelle 9. <sup>b</sup> Der integrale Absorptionskoeffizient  $A$  ergibt sich aus der Oszillatorstärke  $f$  über die Vakuumpermittivität  $\epsilon_0$ , der Lichtgeschwindigkeit  $c$ , der Masse und Elementarladung des Elektrons ( $m_e$  und  $e$ ) sowie der Avogadro Zahl ( $N_A$ ) *via*  $f = \frac{4\epsilon_0 c m_e \ln 10}{N_A e^2} A$ . Die Oszillatorstärke  $f$  ist wiederum proportional zu dem Quadrat des Betrags des Übergangsdipolmoments ( $|\mu_{\text{GZ} \rightarrow \text{AZ}}|^2$ ) *via*  $f = \frac{8\pi^2 m_e \nu}{3 h e^2} |\mu_{\text{GZ} \rightarrow \text{AZ}}|^2$ . Das Übergangsdipolmoment ergibt sich aus der Wechselwirkung der Wellenfunktionen ( $\psi$ ) für die betrachteten MOs z.B. für einen angeregten Zustand ( $\text{AZ}^*$ ) und dem Grundzustand ( $\text{GZ}$ ) *via*  $\mu_{\text{GZ} \rightarrow \text{AZ}} = \int \psi_{\text{AZ}}^* \hat{\mu} \psi_{\text{GZ}} dt$ ; siehe Ref. [72]. <sup>c</sup> Die ersten signifikante Übergänge und deren Zustandskorrelation sind auch in Abbildung 29, Seite 96, graphisch dargestellt (graue Linien).

**Tabelle 9:** *Via* TD-DFT mit B3LYP 6-31G(d)/LANL2DZ-Methode berechnete Zustandsübergänge für die Komplexe 62-66 sowie der Referenzen 31 und 32a,b (eigene Rechnung und aus Ref. [121]) mit Angabe der verwendeten Symmetrie des Komplexes (S.), der berechneten (ber.) Energie, Unterschied zum Experiment ( $\Delta E = E_{\text{ber.}} - E_{\text{exp.}}$ ), Oszillatorstärke ( $f$ ), den beteiligten MOs und ihre Korrelation (in %) sowie Charakter der Donor- (D) bzw. Akzeptor-MOs (A) separiert nach Fragmentbeteiligung (ebenfalls in %).

Nº	S.	$E / \text{nm}$ (eV)	$\Delta E$ / eV	$f$	Z.	MO-Korrelation des Zustands (%)			D. (%)	A. (%)
31 Ref.	$C_1$	446 (2,78)	-0,24	0,294	n. v.	n. v.			n. v.	n. v.
[121]		411 (3,01)		0,184	n. v.	n. v.			n. v.	n. v.
31	$C_1$	444 (2,79)	-0,25	0,307	5	H-1 $\rightarrow$ L0/1 (46)	H-2 $\rightarrow$ L0/1 (46)		Ru (71)	Tpy (82)
		411 (3,01)		0,055	7+8	H-1 $\rightarrow$ L2 (45)	H-2 $\rightarrow$ L2 (45)		Ru (71)	Tpy (94)
32b Ref.	$C_1$	479 (2,59)	-0,15	0,580	n. v.	n. v.			n. v.	n. v.
[121]		412 (3,01)		0,167	n. v.	n. v.			n. v.	n. v.
32a	$C_1$	478 (2,60)	-0,16	0,587	5	H-1 $\rightarrow$ L1 (46)	H-2 $\rightarrow$ L0 (46)		Ru (71)	Py (48)
		410 (3,01)		0,166	7	H $\rightarrow$ L+2 (97)			Ru (75)	Tpy (93)
62	$C_1$	467 (2,65)	-0,09	0,022	1+2	H-2 $\rightarrow$ L0 (49)	H-2 $\rightarrow$ L1 (49)		Ru (75)	Tpy (89)
		433 (2,86)		0,187	7	H-3 $\rightarrow$ L0/1 (33)	H-4 $\rightarrow$ L0/1 (43)		Ru (72)	Tpy (89)
		412 (3,01)		0,289	11	H-2 $\rightarrow$ L+2 (85)			Ru (75)	Tpy (99)
63	$C_1$	505 (2,45)	0,06	0,001	3+4	H-1 $\rightarrow$ L0/1 (50)	H-2 $\rightarrow$ L0 (31)		Ru (72)	Acr (92)
		474 (2,62)	-0,10	0,019	7+8	H $\rightarrow$ L2/3 (99)			Ru (75)	Tpy (88)
		428 (2,89)		0,127	13	H-3 $\rightarrow$ L1 (31)	H-4 $\rightarrow$ L0 (31)		Acr (96)	Acr (92)
		414 (3,00)		0,131	15	H $\rightarrow$ L4 (66)			Ru (75)	Tpy (98)
63	$C_2$	509 (2,43)	0,08	0,110	3	H-1 $\rightarrow$ L1 (52)	H-2 $\rightarrow$ L0 (47)		Ru (71)	Acr (89)
		434 (2,85)		0,393	11	H-3 $\rightarrow$ L1 (32)	H-4 $\rightarrow$ L0 (32)		Acr (89)	Acr (89)
		413 (3,00)		0,147	15	H $\rightarrow$ L4 (63)			Ru (75)	Tpy (98)
64	$C_1$	497 (2,49)	0,02	0,249	1	H-1 $\rightarrow$ L0 (44)	H-2 $\rightarrow$ L1 (32)		Ru (73)	Acr (91)
		443 (2,80)	-0,28	0,407	11	H-1 $\rightarrow$ L2/3 (43)	H-2 $\rightarrow$ L2/3 (34)		Ru (69)	Tpy (82)
		427 (2,90)		0,207	13	H-3 $\rightarrow$ L0/1 (82)	H-4 $\rightarrow$ L0 (11)		Acr (92)	Acr (91)
		409 (3,02)		0,173	19	H $\rightarrow$ L4 (66)	H-2 $\rightarrow$ L4 (23)		Ru (70)	Tpy (94)
65	$C_1$	477 (2,60)	-0,14	0,021	3+4	H-4 $\rightarrow$ L0/1 (86)			Ru (75)	Tpy (77)
		468 (2,65)	-0,19	0,903	5	H-2 $\rightarrow$ L1 (33)	H-3 $\rightarrow$ L0 (32)		Ru (54)	Tpy (77)
		412 (3,01)		0,285	15	H-4 $\rightarrow$ L2 (91)			Ru (75)	Tpy (93)
66	$C_1$	557 (2,23)	0,21	0,406	1	H $\rightarrow$ L0 (56)	H-1 $\rightarrow$ L1 (37)		Ru (61)	Acr (87)
		457 (2,71)	-0,28	0,707	11	H $\rightarrow$ L2 (41)	H-1 $\rightarrow$ L1 (40)		Ru (61)	Tpy (74)
		444 (2,79)		0,113	13	H-3 $\rightarrow$ L1 (21)	H-4 $\rightarrow$ L0 (67)		Acr (78)	Acr (87)
		412 (3,01)		0,191	19	H $\rightarrow$ L0 (20)	H-2 $\rightarrow$ L4 (61)		Ru (75)	Tpy (97)

für die Acridin- und Acridinium-substituierten Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexe 62 und 65 bzw. 63, 64 sowie 66 (vgl. Tabelle 9). Der erste Übergang mit signifikanter Oszillatorstärke ist von  $d$ -Ru  $\rightarrow \pi^*$ -Acridinium- oder  $d$ -Ru  $\rightarrow \pi^*$ -tpy-Charakter, gefolgt von weiteren MLCT-Übergängen ( $d$ -Ru  $\rightarrow \pi^*$ -tpy). Die direkt verknüpften Komplexe 62 und 63 zeigen sehr niedrige Werte bei der Oszillatorstärke ( $f \approx 0,02$ ) für die  $d$ -Ru  $\rightarrow \pi^*$ -tpy-Übergänge im Vergleich mit den prinzipiell ähnlichen Pyridin/-ium-Homologen 31 und 32a, welche eine Oszillatorstärke von  $\approx 0,30$  bzw.  $\approx 0,58$  aufweisen. Dies ist unerwartet, da der tricyclische Acridin/-ium-Grundkörper ein größeres  $\pi$ -System darstellt, und deckt sich nicht mit der experimentellen Beobachtung – ein Effekt der nachfolgend diskutiert wird. Für die quaternisierten Komplexe 63, 64 sowie 66 ist als Unterschied zu dem Pyridinium-Homolog 32a auch ein reiner Acridinium  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Acridinium-Grundkörpers im blauen Spektralbereich (evaluiert wurde  $>3,0$  eV) sichtbar. Das zentrale Ergebnis dieser Evaluierung ist aber das Auftreten des zuvor genannten  $d$ -Ru  $\rightarrow \pi^*$ -Acridinium-Übergangs bei niedrigen Energien, der in der Oszillatorstärke anscheinend mit dem Linker-Baustein korreliert und von  $f = 0,001$  zu  $0,406$  von 63 zu 66 zunimmt. Dieser Übergang liegt bei  $0,02$  bis  $0,21$  eV niedrigeren Energien ( $\lambda$  bathochrom) als das exp. ermittelte *Maximum* der MLCT-Bande – eine wichtige Unterscheidung, da natürlich Banden im exp. Spektrum durch unterschiedliche Intensitäten überlagert sein können. Die berechnete ‚klassische‘ MLCT-Bande mit Beteiligung des tpy-Fragments liegt wie zuvor bei ‚B3LYP-typischen‘ höheren Energiewerten ( $0,10$ - $0,28$  eV), gibt aber den exp. beobachteten Anstieg des molaren Absorptionskoeffizienten über den Anstieg der Oszillatorstärke korrekt wieder, wenn von  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) abgesehen wird (*vide infra*).

Die Quintessenz der TD-DFT-Betrachtung ist demnach die Existenz einer  $d$ -Ru  $\rightarrow \pi^*$ -Acridinium-Bande bei niedrigen Energien, welche formal auch einem MLCT-Übergang entspricht. Diese fällt – von der absoluten Genauigkeit der Berechnungen abgesehen – in den Bereich der exp. bestimmten MLCT-Bande. Dieser Übergang könnte daher die exp. beobachtete Bandenverbreiterung in den UV-Vis-Spektren erklären (vgl. Abbildung 14 in Abschnitt 1.3.3.1), welche über Titrationsexperimente mit Säure (vgl. Abbildung 16, Seite 67) eindeutig auf die Anwesenheit des Acridinium-Grundkörpers und damit im Zusammenhang mit der statischen MO-Analyse auf ein energetisches Absenken der  $\pi^*$ -Akzeptorbitale mit Acridinium-Charakter zurückzuführen ist.

Zuletzt sollten noch die genannten Auffälligkeiten der Oszillatorstärke für die Komplexe 62 und 63 ohne Linker-Baustein geklärt werden. Eine Testrechnung mit erzwungener  $C_2$ -Symmetrie zeigte eine etwas andere Charakteristik für den ber.  $d$ -Ru  $\rightarrow \pi^*$ -Acridinium-Übergang: Zum einen ist eine geringe bathochrome Verschiebung sichtbar und zum anderen war die Oszillatorstärke von nahezu Null auf  $f = 0,110$  angestiegen. Die Struktur zeigt als einzige signifikante Veränderung einen verkleinerten (symmetrischen) Diederwinkel von  $76,8^\circ$  zwischen den Ligandenbausteinen, welcher demnach auch exp. ermittelten Werten ( $\phi_1 = 61,0^\circ$ ,  $\phi_2 = 72,8^\circ$ ) bzw. den Werten der PBE0-Geometrie ( $\phi_1 = 74,4^\circ$ ,  $\phi_2 =$

83,2°) besser entspricht. <sup>[1]</sup> Währenddessen ergeben die DFT-Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional für den sterisch anspruchsvollen Acridin/-ium-Grundkörper einen mittleren Diederwinkel ( $M_w$ . für beiden Liganden) von  $\phi^{(M_w)} = 89,8^\circ$  und  $88,6^\circ$  für 62 bzw. 63. <sup>[1]</sup>

Bei nahezu orthogonalen Donor- und Akzeptor-MOs ist die Übergangswahrscheinlichkeit allerdings gering und damit die Oszillatorstärke niedrig. Da die exp. Spektren der Verbindungen 62 und 63 allerdings unverkennbar eine deutliche Absorption zeigen (z.B. für 62  $\lambda_{\max.} = 484 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 21,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), die der Charakteristik der Pyridin/-ium-Homologen nahezu entspricht (z.B.  $[\text{Ru}(\text{pytpy}_2)]^{2+}$  (31),  $\lambda_{\max.} = 488 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 30,9 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), muss der veränderte Diederwinkel für dieses Phänomen verantwortlich sein. So zeigt zum Beispiel das Phenylacridinium-System 64 einen ähnlichen Diederwinkel wie  $[\text{Ru}(\text{pytpy}_2)]^{2+}$  (31) zwischen dem Terpyridin-Fragment und dem Linker ( $\phi$ ) und weist daher in den Berechnungen auch eine vergleichbare Position ( $444 \pm 1 \text{ nm}$  mit  $f = 0,30$  für 31 bzw.  $0,40$  für 64) für die MLCT-Bande zu dem Terpyridin-MOs ( $d\text{-Ru} \rightarrow \pi^* \text{tpy}$ ) auf. Letzteres ist unabhängig von der in Komplex 64 ebenfalls vorkommenden  $d\text{-Ru} \rightarrow \pi^*$ -Acridinium-Bande.

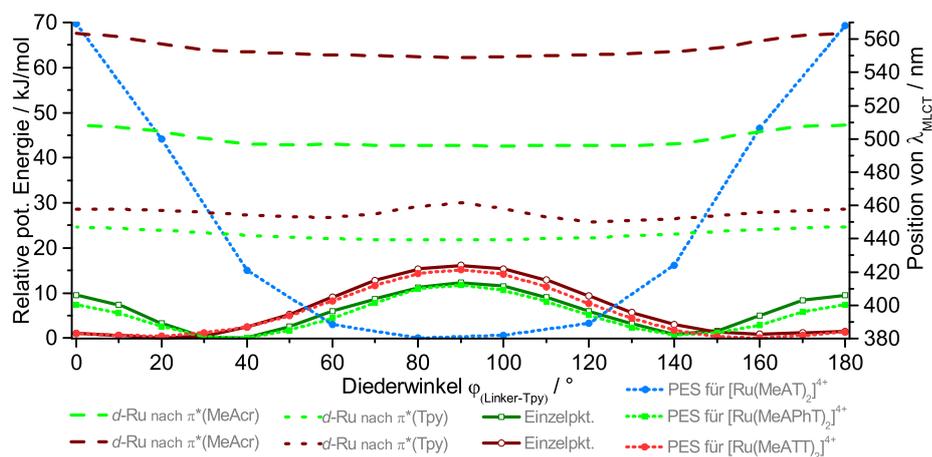
Folglich ist eine Evaluierung des Diederwinkels  $\phi$  bzw. der Diederwinkel  $\phi$  und  $\omega$  hilfreich, um ein realistischeres Bild von den Prozessen in Lösung, wo viele Konformationen bei RT zugänglich sind, zu erhalten. Es konnten z.B. keine Indizien aus der NMR-spektroskopischen Untersuchung erhalten werden, dass die direkt angeknüpften Komplexe 62 und 63 in der Rotation um den Diederwinkel  $\phi$  eingeschränkt sind. Dazu sind ebenso keine Angaben in der Literatur bekannt. Im Gegenteil: ABRAHAM *et al.* beschrieben für einen Bis(phenylacridinium)krone[6]ether zwar eine leicht eingeschränkte Rotation ( $\Delta G^\ddagger = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), aber keine Rotationsbarriere bei RT. <sup>[222]</sup> NIKITIN *et al.* berichteten jüngst von der erstmaligen experimentellen Bestätigung des berechneten Werts für die Rotationsbarriere des Phenyl-Restes in Derivaten des 9-Phenylantracens. <sup>[223]</sup> Dieses System dürfte gut mit den sterischen Gegebenheit in den Komplexen 62 und 63 vergleichbar sein. Die exp. ermittelte GIBBS-Energie  $\Delta G^\ddagger$  der Rotation wird mit  $88 \text{ kJ mol}^{-1}$  angegeben (DFT B3LYP:  $92 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>a</sup>. <sup>[223]</sup>

Über einen möglichen Einfluss des Diederwinkels auf den  $e^-T$  nach Photoanregung berichten z.B. DAMRAUER *et al.* in einer theoretischen Studie über heteroleptische  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Derivate mit unterschiedlich sterisch anspruchsvollen Linker-Bausteinen (Pheny-, *o*-Tolyl, *m*-Xylol) und einem Methylviologen (MV) als Elektronakzeptor. <sup>[49]</sup> Als Schlussfolgerung wird die Intraligand-Delokalisierung für die ber. Planarisierung des Linkers von  $-12 \pm 2^\circ$  bis  $-30 \pm 3^\circ$  (je nach Linker-Baustein) verantwortlich gemacht. <sup>[49]</sup>

<sup>a</sup> Die Werte für die Rotationsbarriere sind zu niedrig, um eine Separation der Rotationsisomere bei RT zu erreichen.

## 1.3.4.5 Dynamik

Für die Betrachtung der Dynamik in den Komplexen der Ru<sup>II</sup>-Serie, vornehmlich der quaternisierten Varianten [Ru(MeAT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (63), [Ru(MeAPhT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (64) und [Ru(MeATT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (66), wurde zuerst der Diederwinkel  $\phi$  systematisch an einem Ligandenfragment des Komplexes manuell variiert und Einzelpunktenergien für diese Geometrie berechnet. Dieses Verfahren kann auch automatisiert und *optional* mit einer eingeschränkten Relaxation (*vide infra*) der Geometrie verbunden werden, um eine eindimensionale (1D) Hyperfläche der potentiellen Energie (PES) zu erhalten. Eingeschränkt werden dabei die Atomkoordinaten für den Diederwinkel,<sup>a</sup> welche nicht frei relaxieren dürfen. Diese Unterscheidung ist wichtig, weil die Einzelpunktenergien nicht notwendigerweise das energetische Minimum für den eingestellten Diederwinkel in Bezug auf das Gesamtsystem darstellen müssen. Da TD-DFT-Berechnungen jedoch keine Strukturoptimierung erlauben, mussten zuvor entsprechend viele Strukturen mit unterschiedlichen Diederwinkeln generiert werden. Die Ergebnisse für das Abrastern der Winkel-PES sind in Abbildung 36 gezeigt. Die Energiebarriere  $E_{\text{pot}}$  ist für die quaternisierten Komplexe mit Linker [Ru(MeAPhT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (64) und [Ru(MeATT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (66) mit *ca.* 12 kJ mol<sup>-1</sup> bzw. 15 kJ mol<sup>-1</sup> relativ gering. Es sind außerdem nahezu keine Unterschiede zwischen den Energiewerten beider Methoden, *viz.* Einzelpunktenergien oder der relaxierten PES sichtbar. Beide MLCT-Banden, der Übergang *d*-Ru zu  $\pi^*$ -Terpyridin- bzw. Acridinium-MO, zeigen 5 bis 12 nm bathochrome Verschiebung für die verschiedenen Konformere. Im Umkehrschluss ergibt sich mit dieser Betrachtung bereits eine ‚natürliche‘ Linienverbreiterung für die Angabe der berechneten Übergangspositionen.



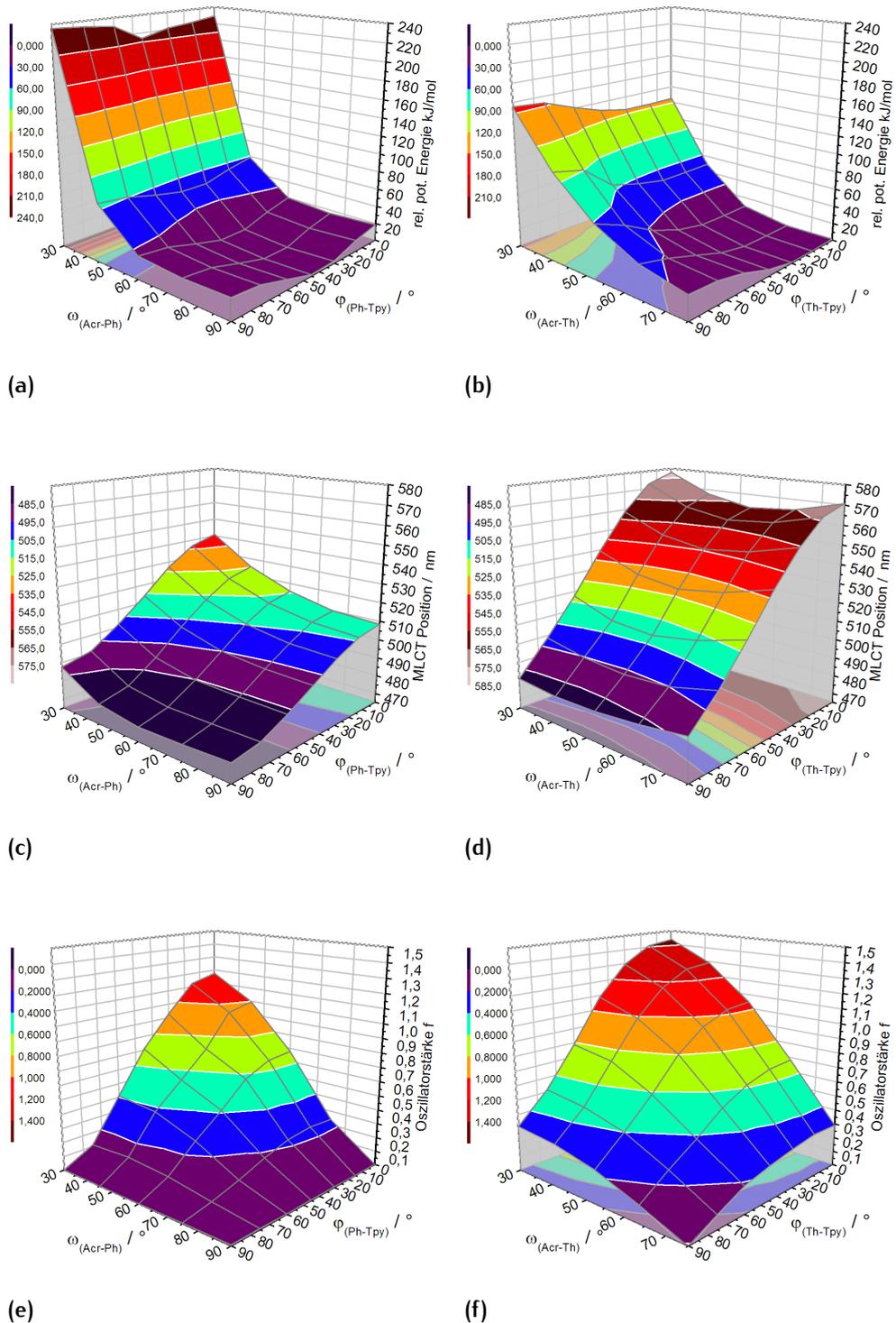
**Abbildung 36.** Vergleich der PES und dem Energieprofil aus Einzelpunktberechnungen in Abhängigkeit des Diederwinkels  $\phi$  für die Systeme [Ru(MeAT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (63) (blau), [Ru(MeAPhT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (64) (Grüntöne) und [Ru(MeATT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (66) (Rottöne) sowie Position der MLCT-Bande aus TD-DFT-Rechnung der Einzelpunktgeometrie für 64 und 66.

Für das sterisch anspruchsvollere System [Ru(MeAT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (63), an dem der

<sup>a</sup> Schlüsselwort ‚Opt=ModRedundant‘ in *Gaussian*.

Effekt des Diederwinkels zuerst entdeckt wurde, ist keine realistische Beschreibung über Einzelpunktenergien möglich, da die potentielle Energie des Systems bei Diederwinkeln größer als  $\pm 45^\circ$  Abweichung von der Minimumkonformation ( $\approx 89^\circ$ ) sehr schnell in unrealistische Werteregionen steigen, welche eine starke Rotationsbarriere suggerieren. Das dem nicht so ist, wurde bereits besprochen. Eine bessere Beschreibung wird über die relaxierte PES erhalten, die für einen koplanaren Diederwinkel das erwartete und als realistisch anzunehmende Maximum des Energieverlaufs bei  $E_{\text{pot.}} \approx 70 \text{ kJ mol}^{-1}$  zeigt und damit sehr gut mit den exp. und theoretisch bestimmten Werten von NIKITIN *et al.* übereinstimmt. <sup>[223]</sup> TD-DFT-Berechnungen wurden für  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) bisher nicht durchgeführt und sind daher in Abbildung 36 nicht inbegriffen.

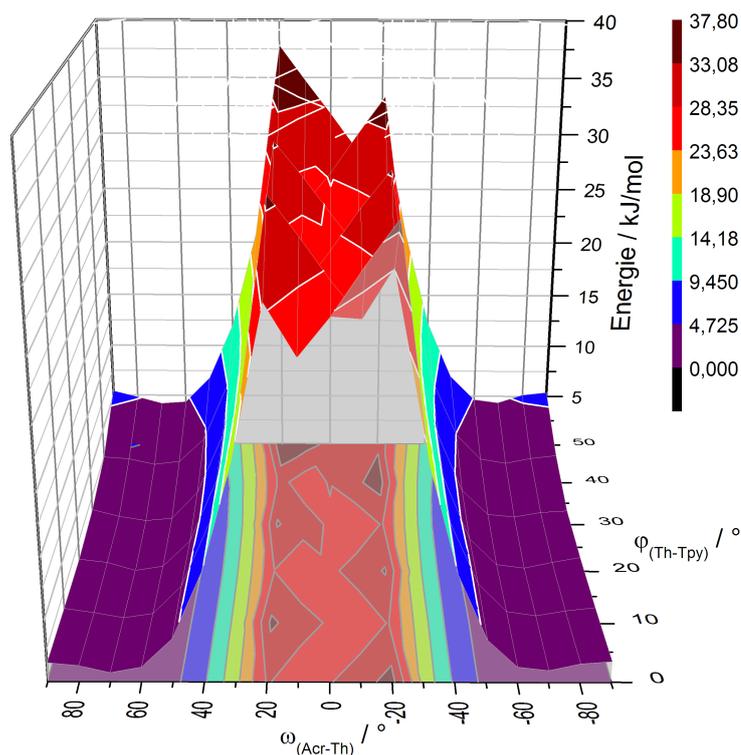
Dieses Verfahren kann auf den zweiten Diederwinkel  $\omega$  zwischen dem Linker-Baustein und dem Acridinium-Baustein ausgeweitet werden. Letzteres ist besonders interessant, da ein Effekt auf die im letzten Abschnitt etablierte  $d\text{-Ru} \rightarrow \pi^*$ -Acridinium-Bande zu erwarten ist. Dieser Übergang ist nach der Theorie für die bathochrome Schulter in der exp. MLCT-Bande verantwortlich. Aufgrund der großen Anzahl an Berechnungen wurden die Winkel manuell, d.h., *ohne Relaxation* des Systems in  $C_2$ -artiger Weise ausgehend von der optimierten Struktur an *beiden* Ligandenfragmenten verändert (z.B. in  $10^\circ$ -Schritten). Die berechneten Energiewerte ( $E_{\text{pot.}}$ ) ergeben in Abhängigkeit der beiden Winkel eine Matrix (z.B. 35 Berechnungen für  $5 \times 7$ -Matrix) aus denen über den in *Origin*<sup>®</sup> implementierten RENKA-CLINE-Algorithmus eine 3D-Oberflächendarstellung interpoliert wurde (siehe Abbildung 37). Analog lassen sich *via* separater TD-DFT-Berechnungen die Oszillatorstärke und die Position des Übergangs für  $d\text{-Ru} \rightarrow \pi^*$ -Acridinium erfassen (vgl. Abbildung 37).



**Abbildung 37.** Aus  $5 \times 7$ -Matrix RENKA-CLINE-interpolierte Oberflächendiagramme für potentielle Energie ( $E_{pot.}$ ) (a, b), Position des  $d$ -Ru  $\rightarrow \pi^*$ -Acridinium-MLCT-Übergangs (c, d) und dessen Oszillatorstärke (e, f) von den Komplexen  $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$  (64) (jeweils linke Spur) und  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (66) (rechte Spur) in Abhängigkeit der beiden Diederwinkel  $\phi$  und  $\omega$ .

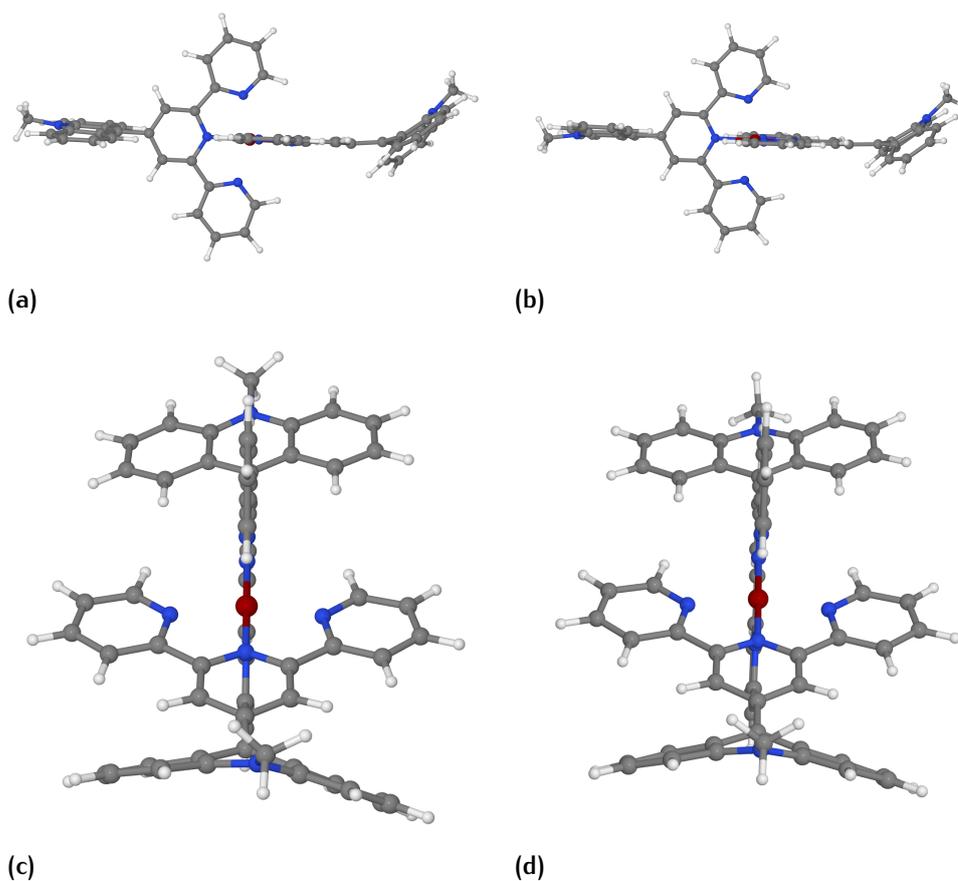
Bei diesem Abrastern der PES werden deutliche Unterschiede für die beiden Systeme  $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$  (64) und  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (66) in Abhängigkeit des Linkers sichtbar. Die Skalierung in Abbildung 37 ist für die beiden Komplexe  $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$  (64) und  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (66) identisch gewählt, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Es existieren, wie aus der 1D-Auftragung für *einen* Liganden bereits ersichtlich ist, flache Minima und eine freie Rotation für die Drehung um das Terpyridin-Fragment ( $\phi$ ) ist gewährleistet. Für das Thienyl-System 66 besteht dagegen für die Drehung zwischen Thienyl- und Acridinium-Baustein ( $\omega$ ) eine milde Abhängigkeit von  $\phi$ . Die Position der MLCT-Bande ist dagegen nahezu ausschließlich von  $\phi$  abhängig und erreicht im Einklang mit der Delokalisierungstheorie für 4'-substituierte Terpyridine bei niedrigen Winkelgruppen die höchsten Werte. Der Wertebereich für verschiedene Konformere ist für eine  $C_2$ -artige Drehung mit 80 nm Verschiebung sehr hoch. Bei dem Phenyl-System 64 werden die höchsten Werte mit zunehmender Koplanarität für alle drei Bausteine erreicht. Ein Großteil der Profilbildung wird allerdings erneut von dem Diederwinkel  $\phi$  verantwortet und die Verschiebung der MLCT-Position ist allgemein geringer. Für die Oszillatorstärke ist das Bild für beide Komplexe ähnlich und die größten Werte werden in der niedrigen Winkelgruppe erreicht. Wird das Energieprofil näher betrachtet, fallen die relativ hohen Werte für die potentielle Energie bei niedrigen Winkeln von  $\omega$  auf, die analog zu der Beschreibung für den Komplex  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) ohne Linker nur eine eingeschränkte Drehbarkeit suggerieren. Es ist erneut keine realistische Beschreibung der Geometrie für das Acridinium-Fragment mit Erreichen von sterisch anspruchsvollen Konformationen über einfache manuelle Anpassung der Diederwinkel und Einzelpunktenergieberechnungen möglich.

Für das ‚Benchmark‘-System  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (66) wurde daher ein Abfahren der PES entlang beider Winkelkoordinaten *mit Optimierung* durchgeführt. Solche Rechnungen sind sehr aufwendig und stoßen an die (künstlich begrenzten) Ressourcen des Großrechners, da für jeden Winkelwert von  $\phi$  die gesamte Winkelgruppe von  $\omega$  mit jeweils unabhängigen Optimierungen berechnet wird, bevor  $\phi$  um die vorgegebene Schrittweite (z.B.  $10^\circ$ ) erhöht wird und das Verfahren erneut startet. Aus diesem Grund wurden die Änderungen des Diederwinkels auf ein Ligandenfragment beschränkt, während das zweite Ligandenfragment analog zum 1D-Verfahren auf den Winkelwerten der optimierten Minimalenergiekonformation verblieb. Das Ergebnis aus einer  $6 \times 19$ -Matrix ist in Abbildung 38 gezeigt. Es wird der komplette Winkelbereich für die Drehung des Acridinium-Fragments um den Thienyl-Linker ( $\omega$ ) und die untere Winkelgruppe für das Terpyridin-Fragment ( $\phi$ ) abgedeckt. Letzteres ist *per se* der energetisch bevorzugte Potentialbereich (vgl. Abbildung 37, **b**). Die zuvor berechnete Energiebarriere von *ca.*  $120 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Drehung an beiden Ligandenfragmenten beträgt nun *ca.*  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Diese Energie ist ohne weiteres bei RT überschreitbar, so dass eine freie Drehbarkeit gewährleistet ist.

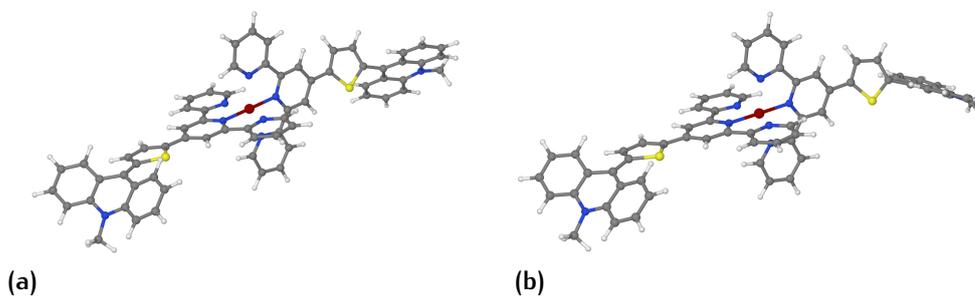


**Abbildung 38.** Aus  $6 \times 19$ -Matrix RENKA-CLINE-interpolierte, relaxierte PES für  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (66) bei Veränderungen der Diederwinkel  $\phi$  und  $\omega$  an einem Ligandenfragment des Komplexes.

Dieses Verfahren konnte nicht für alle Systeme mit zwei Diederwinkeln ausgeführt werden. Ein wichtiger Punkt ergab sich jedoch aus der Modellierung des Winkels zwischen dem Acridinium-Fragment und dem angebundenen Aryl-Baustein, *viz.* dem Terpyridin für  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) bzw. dem Thienyl-Linker für  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (66). Die relaxierte Geometrie für den Übergangszustand in der Drehung stimmt sehr gut mit der optimierten Geometrie des LC-Triplett-Zustands überein. Abbildung 39 und Abbildung 40 zeigen eine Gegenüberstellung dieser Geometrien für 63 bzw. 66. Analog zu den theoretischen Betrachtungen von NIKITIN *et al.* [223] für 9-Phenylanthracen-Derivate rotieren die Reste in den vorliegenden Komplexen bei nahezu koplenerer Konformation der Reste durch ein Abklappen des Acridinium-Grundkörpers in eine schmetterlingsartige Verzerrung entlang der C9-N10-Achse.



**Abbildung 39.** Vergleich der ber. Strukturen (B3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ mit CPCM für Acetonitril) des ligandenzentrierten Triplett-Zustands ( $^3\text{LC}$ ) (a, c) mit einer *relaxierten* Geometrie im Rotationsübergangszustand für  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) (b, d).



**Abbildung 40.** Vergleich der ber. Strukturen (B3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ mit CPCM für Acetonitril) des ligandenzentrierten Triplett-Zustands ( $^3\text{LC}$ ) (a) mit einer *relaxierten* Geometrie im Rotationsübergangszustand für  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (66) (b).

## 1.4 ANWENDUNG DER KOMPLEXE

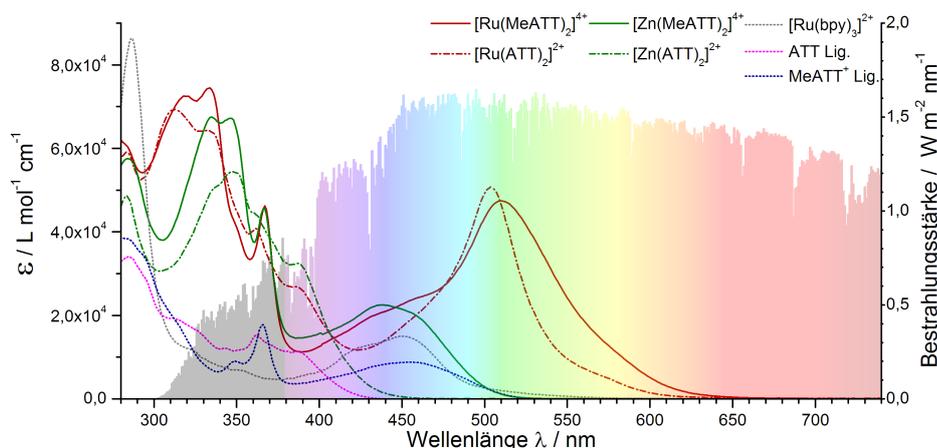
### 1.4.1 Vorüberlegungen und DSSC-Versuche

Am Anfang dieser Arbeit (vgl. Abschnitt 1.1.2) wurde die Fragestellung bezüglich „photophysikalisch interessanter Bis(terpyridin)-Komplexe“ und „Exploration möglicher Anwendungen“ noch allgemein formuliert, welche nun an dieser Stelle präzisiert werden kann:

- Können die Komplexe dieser Arbeit auch für photokatalytische Anwendungen genutzt werden?

Dafür ist zuerst zu klären, für welche Anwendungen welche Eigenschaften maßgeblich sind.

Im vorangegangenen Kapitel 1.3 wurden die synthetisierten Systeme vorgestellt und charakterisiert. In Bezug auf die photophysikalischen Eigenschaften wurde unter anderem die verbesserte Konjugation mit positiven Effekten auf das Absorptionsverhalten festgehalten, welche sich sowohl durch einen Anstieg der molaren Absorption als auch durch eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums manifestieren.



**Abbildung 41.** UV-Vis-Absorptionsspektren (linke Achse) der Liganden ATT (26) (magentafarben, gepunktet) und MeATT (27  $\text{PF}_6^-$ ) (dunkelblau, gepunktet) sowie der zugehörigen Komplexe  $[\text{Ru}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (65) (rotbraun, unterbrochen) und  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$ -Komplex (66) (rotbraun) bzw.  $[\text{Zn}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (69) (grün, unterbrochen) und  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70) (grün) in Acetonitrillösung. Das Spektrum von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) ist als Referenz ebenfalls dargestellt (grau, gepunktet). Im Hintergrund (rechte Achse) ist das Spektrum der solaren Bestrahlungsflussdichte für die Erdoberfläche nach 1,5 Luftmassen Atmosphäre (Sonnenzenit  $48,2^\circ$ ) und  $37^\circ$  gekippter Fläche (als Breitengradapproximation für Nordamerika) eingezeichnet. <sup>[224]</sup>

Es konnte des Weiteren gezeigt werden, dass die  $\text{Ru}^{\text{II}}$ - und  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexe keine Emission nach Photoanregung bei RT aufweisen, da sie aus dem  $\text{S}_1$ -

Zustand *via* ISC in einem nicht-emittierenden und oft langlebigen LC-Triplett-Zustand akkumulieren oder über internen  $p-e^-T$  relaxieren. Nachdem somit etabliert war, dass das Ziel, emittierende Komplexe zu synthetisieren, nicht erfüllt werden konnte, wurde als erstes ein Versuch zur Verwendbarkeit in DSSC-Anwendungen initiiert.

Für diese Anwendung ist die Lebenszeit des angeregten Zustands eines gegebenen, reversibel redox-aktiven Moleküls nicht bedeutend, da in der Literatur die Elektroneninjektion in die häufig verwendeten Titandioxid-Elektroden ( $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -TiO<sub>2</sub>) im Allgemeinen als „ultraschnell“ (<ps) beschrieben wird.<sup>[6]</sup> Wichtiger sind Faktoren wie spektrale Überlappung mit dem solaren Emissionsspektrum (siehe Abbildung 41), Affinität zu der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche und auch die Ladungsverteilung des Komplexes im angeregten Zustand.<sup>[203]</sup> Für eine effektive Auskopplung des Elektrons muss das LUMO des Komplexes, in welches das Elektron nach Photoanregung lokalisiert, nahe an der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche liegen.<sup>[6]</sup> Dieses erklärt die häufige Verwendung von heteroleptischen Donor-Akzeptor-Komplexen, bei denen die TiO<sub>2</sub>-Ankerfunktionalitäten<sup>[5,6]</sup> an der Akzeptorseite des Systems angebracht sind bzw. durch passende funktionelle EWG-Gruppen (z.B. COOH-Gruppen) beide Forderungen in dualer Funktion bedient werden. Genauso wichtig für die Anwendung in DSSCs ist es, dass „das Oxidationspotential des Grund- und des angeregten Zustands passend zum TiO<sub>2</sub>-Leitungsband und dem Redoxpotential des Elektrolyten (wie z.B. I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>) liegt“.<sup>[203]</sup> Nicht alle Ruthenium(II)-Komplexe erfüllen *per se* diese Bedingung.

BERLINGUETTE *et al.* hat zum Beispiel eine Reihe an bi- und tridentaten Polypyridinruthenium(II)-Komplexen gegenüber deren cyclometallierten Derivate auf ihre potentielle Eignung als Photoredoxkatalystator in DSSCs untersucht.<sup>[203]</sup> Das HOMO in dem heteroleptischen Komplex [Ru(tpy)(ppy)Cl] (ppy = 2-Phenylpyridinato- $\kappa^2(C,N)$ ) liegt z.B. energetisch zu hoch, um von Iodid (über das I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>-Redoxpaar) reduziert zu werden. Für die untersuchten Ru<sup>II</sup>-Komplexe 62-66 ist aus dem cyclovoltammetrischen und berechneten Energieschema (Abbildung 42) ersichtlich, dass die Reduktion durch Iodid energetisch günstig ist. Hingegen kann für die Komplexe der Acridinium-Serie (63, 64 und 66) bei der Injektion in die TiO<sub>2</sub>-Elektrode aus thermodynamischer Sicht unter Umständen nur eine geringe Triebkraft vorliegen, je nachdem wie stark die Bandstruktur des TiO<sub>2</sub>-Halbleiters an der Grenzfläche zu den Farbstoffmolekülen und dem Elektrolyten polarisiert ist.<sup>[6]</sup>

Bedingt durch die kationische Ladung und den Verzicht auf explizite Ankergruppen adsorbierten weder der Komplex [Ru(MeATT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (66) noch die nicht quaternisierte Variante [Ru(ATT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (65), welche als ‚Benchmark‘-Komplexe mit dem vorteilhaftesten Absorptionsverhalten gewählt wurden (siehe Abbildung 41), ausreichend an der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche. Im Gegenteil: Komplex 66 konnte nach dem Adsorptionsschritt in einem Acetonitril/*tert*-Butanol-Lösungsmittelgemisch im folgenden Spülschritt nahezu vollständig herausgewaschen werden.

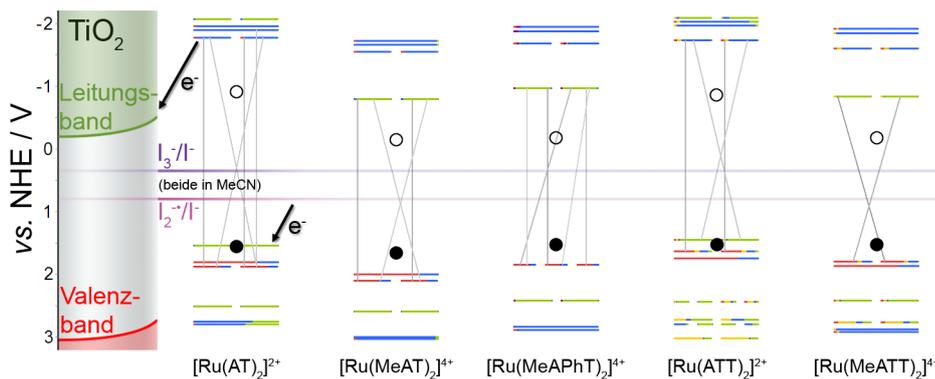


Abbildung 42. Berechnetes Energieschema für die Komplexe 62-66 mit Visualisierung der Fragmentbeteiligung am Molekülorbital (Ru = rot, tpy = blau, Acridin/-ium = grün, Thiophenyl = gelb) und exp. Cyclovoltammetriedaten (offene und geschlossene Punkte) mit Darstellung der  $\text{TiO}_2$ -Bandstruktur<sup>[5]</sup> (schematisch) und Werten für das typischerweise verwendete  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ -Redoxpaar als Regenerationssystem des Farbstoffs (alle vs. Normal-Wasserstoffelektrode (NHE), Umrechnungsrelation zu Vakuumlevel: <sup>[6]</sup>  $-(4,5 \pm 0,1 \text{ eV}) - eE_{\text{Redox NHE}}$ ). Modifiziert nach Ref. [203] mit Werten für die Iodid-Redoxchemie aus Ref. [6, 225, 226].



20×20 mm Referenztestzelle (6×6 mm aktive Fläche, rotbraun) einer im AK MATTAY gebauten DSSC mit Ruthenizer 535<sup>®</sup> (in der Lit. als „N719“ bekannt) als Sensibilisatorfarbstoff und einem kommerziellen  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ -Elektrolyt (Iodolyte AN-50<sup>®</sup>) unter Leuchtstoffröhrenbeleuchtung (oben) und unter Sonnenlicht (unten).

Die als Referenz hergestellten Farbstoffsolarzellen<sup>a</sup> mit kommerziellen Ruthenizer 535<sup>®</sup> alias „N719“ funktionierten einwandfrei (siehe Fotografien am Seitenrand). Bereits kleine Testzellen zeigen unter nicht-idealer Illumination (gegenüber Sonnenlicht)<sup>b</sup> schon beachtliche Leerlaufspannungen (engl.  $U_{\text{oc}}$ ;  $U_{\text{oc, typ.}}$  0,3-0,5 V,  $U_{\text{oc, max.}}$  ca. 0,7 V).

Ein eigenes Unterthema in Hinsicht auf DSSC-Applikationen bilden die Zink(II)-Komplexe dieser Arbeit. Der Fokus auf  $d^{10}$ -Metallionen ist jüngsten Forschungen von CONSTABLE, HOUSECROFT und BOZIC-WEBER *et al.* zu diesem Thema zu verdanken, mit dem Ziel DSSCs mit häufig in der Erdkruste vorkommenden Metallen aufzubauen.<sup>[227]</sup> Bathochrom-absorbierende Zink(II)-Komplexe konnten jüngst (2012) von BOZIC-WEBER *et al.*<sup>[177]</sup> über ein mehrstufiges Verfahren auf  $\text{TiO}_2$ -Elektroden aufgebracht und zu funktionierenden DSSCs assembliert werden, obwohl das Metallion im typischen Potentialfenster

<sup>a</sup> Alle Zellen wurde mit dem „Test Cell Kit“ der Firma Solaronix nach Anleitung hergestellt: Die Konditionierung der  $\text{TiO}_2$  und Pt-Leitgaselektroden (gespült mit  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  Wasser, dann Ethanol *p.a.*) erfolgte thermisch bei  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die noch warmen  $\text{TiO}_2$ -Glaslektroden wurden in dicht verschlossenen Wägegläschen unter Einwirkung von verdünnten Farbstofflösungen (10-17 mg Farbstoff in 25 mL Acetonitril, pur oder im Gemisch mit *tert*-Butanol) für 24 h gelagert, abgespült (Ethanol *p.a.*) und zügig zu der Zelle zusammengesetzt und verklebt. Die Zelle wurde folgend über eine Bohrung mit Elektrolyt (Iodolyte AN-50<sup>®</sup>) gefüllt und mit dem mitgelieferten Kunststoffmaterial endgültig versiegelt. Die zuvor ermittelten Kontaktflächen wurden mit Leitsilber bestrichen und die Zelle optional mit Zweikomponentenkleber weiter versiegelt sowie Bereiche außerhalb der aktiven Fläche maskiert. Siehe [shop.solaronix.com/cell-kits/test-cell-kit-1.html](http://shop.solaronix.com/cell-kits/test-cell-kit-1.html), zuletzt abgerufen am 13.01.2014). <sup>b</sup> Leuchtstoffröhren emittieren kein kontinuierliches Spektrum, am ehesten sind Xenon-Gasentladungslampen als Solarsimulator geeignet.

nicht redox-aktiv ist. Die Zellen zeigten unter Standard-Illumination eine unoptimierte Effizienz von 0,71 %, was gegenüber dem etablierten Standardfarbstoff „N719“ *ca.* um den Faktor 15 zurückliegt. Diese moderate Leistung begründet sich nicht in der Leerlaufspannung für die von BOZIC-WEBER *et al.* [177] getesteten  $[\text{Zn}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Derivate ( $U_{\text{oc}(\text{Mw.})} = 0,55 \text{ V}$  vs. 0,72 für „N719“), sondern resultiert aus der niedrigen Kurzschlussstrom ( $I_{\text{sc}(\text{Mw.})} = 0,002$  vs. 0,018  $\text{A cm}^{-2}$  für „N719“). [177]

Die Liganden für die in dieser Arbeit vorgestellten Zink(II)-Komplexe, speziell der Komplex  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70) mit dem Acridinium-dominierten Absorptionsspektrum, welches in der Gesamtheit an  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  erinnert (vgl. Abbildung 41), stellen interessante bathochrome Komplex-Bausteine für solche  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -basierten DSSC-Systeme dar. Es wurde daher antizipiert, dass die Zink(II)-Komplexe für solche Anwendungen interessant sein könnten. In Kooperation mit BOZIC-WEBER *et al.* wurden daher die Liganden ATT (26) bzw. MeATT<sup>+</sup> (27) nach dieser Methodik [177] an der Universität Basel zu DSSCs präpariert und vermessen. Als Ankerligand diente ein Phosphonsäurederivatisiertes 4'-Phenylterpyridin<sup>a</sup>, gefolgt von einem Metallionenkomplexierungsschritt mit Zink(II)chlorid<sup>b</sup> und finaler Komplexierung zu dem heteroleptischen Bis(terpyridin)zink(II)-Derivat mit Lösungen der Liganden 27 bzw. 26.<sup>c</sup> Der Beschreibung [228] nach zeigten die fertigen Zellen eine gelbe (für 26) bzw. orangerote Färbung (für 27), welches somit qualitativ gut mit den UV-Vis-Spektren der Liganden bzw.  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexe 69 und 70 korreliert. Die Leerlaufspannung ( $U_{\text{oc}}$ ) der fertigen DSSC (Mw. über 2 d) mit den heteroleptischen Komplexen des ATT- (26) bzw. MeATT<sup>+</sup>-Liganden (27) lag bei moderaten 0,33 V (26) bzw. 0,21 V (27). Der Kurzschlussstrom (engl.  $I_{\text{sc}}$ ) betrug im Mittel nur 0,001  $\text{A cm}^{-2}$ . Dieses resultiert in einer ber. Effizienz von 0,04 % (26) beziehungsweise 0,01 % (27). Damit ist gezeigt, dass die Liganden in  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexen für DSSC-Anwendungen nahezu inaktiv sind und die Thematik nicht weiter verfolgt werden muss.

<sup>a</sup> 1 mM in DMSO. <sup>b</sup> 1 mM in Ethanol. <sup>c</sup> MeATT<sup>+</sup>-Ligand (27) als  $\text{PF}_6^-$ -Salz Acetonitrillösung; ATT-Ligand (26) in Dichlormethanlösung.

## 1.4.2 Anwendung von Triplett-Sensitizern

## 1.4.2.1 Hintergrund

Dieses Kapitel widmet sich der Nutzbarkeit des Triplett-Zustands der Komplexe als zentrale Fragestellung, da speziell für die Bis(ATT)-Komplexe von  $\text{Zn}^{\text{II}}$  (69) und  $\text{Ru}^{\text{II}}$  (65) lange Lebenszeiten des Triplett-Zustands ermittelt wurden (siehe Abschnitt 1.3.3.2). In der Literatur sind verschiedene Anwendungen für molekulare Systeme und Metallkomplexe mit langlebigen Triplett-Zuständen beschrieben. Der Fortschritt auf diesem Gebiet wurde jüngst von ZHAO *et al.* in einem Übersichtsartikel zusammengefasst. [229] Die Anwendung von Photokatalysatoren im Triplett-Zustand unterteilt sich im Wesentlichen auf zwei große Gebiete; zum einen die Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) [72] für die Hochkonvertierung von niederenergetischen Photonen zu Licht kürzerer Wellenlänge und zum anderen die Generierung von Singulett-Sauerstoff ( $\text{O}_2\ ^1\Delta_g$ ). Beiden Anwendungsfeldern gemeinsam ist der Wunsch nach hoher Effizienz des Photosensibilisierungsmechanismus.

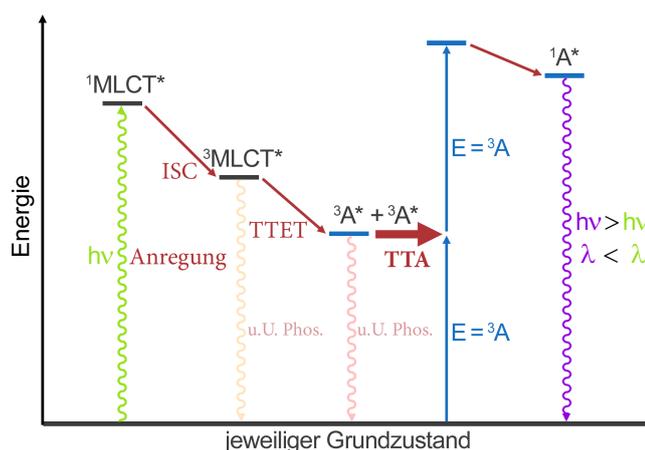
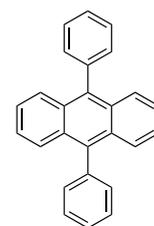
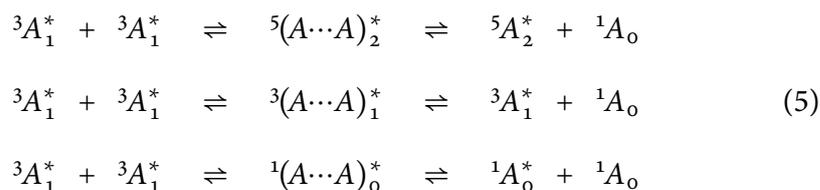


Abbildung 43. Erklärung der Photonenaufkonvertierung durch TTA nach Ref. [230] bzw. [229, 231].

Für die Anwendung von Polypyridylmetallkomplexen als TTA-Sensitizer muss eine gegebene Verbindung nicht emittierend sein. Im Gegenteil: Die Phosphoreszenz wirkt als kompetitiver Desaktivierungspfad des Triplett-Zustands einer effektiven Verwendung in der Aufkonvertierung entgegen. [231] Demnach sind Komplexe, die den Multichromophor-Designprinzipien *nicht* entsprechen und z.B. einen  $^3\text{LC}$ -Zustand aufweisen von Vorteil: Das Polypyridylmetallkomplex-Fragment dient primär als effektiver ISC-Baustein und sekundär als (zusätzliches) Chromophor. Der nachfolgende ET in den  $^3\text{LC}$ -Zustand des angebrachten (chromophoren) Bausteins generiert einen langlebigen, ‚dunklen‘ Triplett-Zustand. Eine solche Anwendung wäre demnach speziell für die hier vorgestellten Systeme 65 und 69 denkbar. Es soll jedoch nicht unterschlagen werden, dass die maximale Effizienz für die Bildung eines angeregten Singulett-

Zustands aufgrund von der Spin-Statistik bei der Interaktion von zwei angeregten Triplett-Zuständen bei 11,1 % (= 1/9 der Gesamtzustände) liegt (siehe Gleichung 5).<sup>[72]</sup> Dieses beinhaltet noch nicht weitere Faktoren wie die Effizienz der Triplett-Bildung des Sensitizers über ISC, die Energieübertragung zu dem Triplett-Akzeptor (häufig: 9,10-Diphenylanthracen (DPA) (83)) durch Stoßlöschung und die Fluoreszenzquantenausbeute des Akzeptors. Diese Prozesse sollten dementsprechend idealerweise bei einer Effizienz um 100 % liegen, um bei der geringen Spineffizienz keine weiteren Einbußen in der Gesamteffizienz hinnehmen zu müssen.



9,10-Diphenylanthracen  
(DPA, 83)

Einfacher zu Evaluieren erscheint das zweite Anwendungsfeld, die Generierung von Singulett-Sauerstoff ( $O_2\ ^1\Delta_g$ ). Molekularer Sauerstoff bildet dabei den Akzeptor für die Triplett-Energie des Sensitizers und tritt somit als Quencher auf. Diese Form des Energietransfers (ETs) von dem Sensitizer-Farbstoff im angeregten Triplett-Zustand zu molekularem Sauerstoff im energetischen Grundzustand ( $O_2\ ^3\Sigma_g$ ) kann als einfacher ET<sup>a</sup> mit Multiplizitätswechsel der beteiligten Partner oder aber als simpelste Form der TTA aufgefasst werden, welche in Bildung von Singulett-Sauerstoff ( $O_2\ ^1\Delta_g$ ) resultiert. Es existieren bekannte photophysikalische oder chemische Nachweisverfahren (siehe Abschnitt 1.4.2.3) für die Anwesenheit von Singulett-Sauerstoff. Eine Übersicht über die Chemie des Singulett-Sauerstoffs in Hinblick auf Reaktionsvielfalt und Mechanismen bieten mehrere Übersichtsartikel.<sup>[234,235]</sup> Die  $O_2\ ^1\Delta_g$ -Bildungseffizienz wird dabei über die entsprechende Quantenausbeute ( $\Phi_{O_2}^{Sens.}$ ) angegeben. Die Quantifizierung von  $\Phi_{O_2}^{Sens.}$  für die Komplexe dieser Arbeit ist in Abschnitt 1.4.2.4 diskutiert.

<sup>a</sup> Nicht zu verwechseln mit  $e^-T$  zu  $O_2\ (^3\Sigma_g)$  unter Bildung von Superoxid ( $O_2^-$ ) als Typ III-Prozess.<sup>[232,233]</sup>

## 1.4.2.2 Vorversuche

Erste Vorversuche wurden am Beispiel von 2,3-Dimethyl-2-buten<sup>a</sup> (84) als Prototypsubstrat der SCHENCK-En-Reaktion (Schema 1.28) durchgeführt. [234,235] Ziel der Vorversuche war es bereits eine Indikation für die Beteiligung eines langlebigen nicht-emittierenden Triplett-Zustands *via* Produktion von Singulett-Sauerstoff zu liefern, noch bevor erste Ergebnisse der photophysikalischen Messungen an der Universität Erlangen-Nürnberg vorlagen.



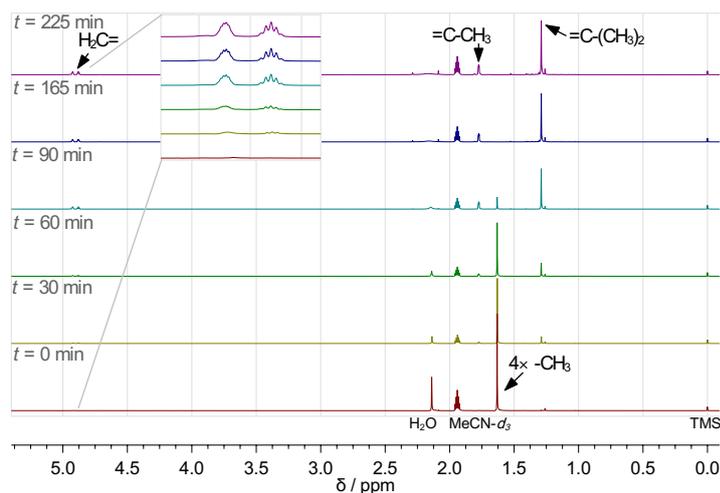
**Schema 1.28.** SCHENCK-En-Reaktion von 2,3-Dimethyl-2-buten (84) zu 3-Hydroperoxy-2,3-dimethylbut-1-en (85). [234,235]

Ziel der Bestrahlungsexperimente mit 84 war der prinzipielle Nachweis der Anwesenheit und eine ungefähre Einschätzung der Effizienz für die Bildung von Singulett-Sauerstoff über die irreversible Reaktion mit dem Alken-Substrat 84. Die Geschwindigkeitskonstante für die Umsetzung dieses Substrats mit  $O_2\ ^1\Delta_g$  liegt nach FOOTE und OGILBY bei *ca.*  $(2,7 \pm 0,6) \cdot 10^7\ M^{-1}\ s^{-1}$  [232] bzw. nach der Datenübersicht von WILKINSON *et al.* [236] bei  $(3,40 \pm 1,54) \cdot 10^7\ M^{-1}\ s^{-1}$ . Als Katalysatoren wurden aufgrund ihres vergleichbaren Absorptionsprofils  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  (2) und  $[Zn(MeATT)_2]^{2+}$  (70) gewählt (siehe Abbildung 41). Dieses ermöglicht den direkten Vergleich dieser beiden Substanzen durch Bestrahlung unter festgelegten Bedingungen. Die Bestrahlung der Proben im Rayonet®-Photoreaktor (mit Licht der Wellenlänge  $\lambda_{Ex.}\ 420 \pm 40\ nm^c$ ) in deuteriertem Acetonitril unter Luft ergab in beiden Fällen eine Umsetzung zu dem SCHENCK-En-Produkt 3-Hydroperoxy-2,3-dimethylbut-1-en (85). Zu beachten ist jedoch, dass die Lebenszeit von Singulett-Sauerstoff in deuteriertem (oder auch perhalogenierten) Lösungsmitteln deutlich verlängert ist (z.B. für Acetonitril *ca.* um den Faktor 11 [232]), da hier keine Stoßrelaxation durch „elektronisch-vibronische“ [237] Kopplung mit den quantisierten Moden der C–H-Streckschwingungen ( $3340\text{--}2840\ cm^{-1}$ ) stattfinden kann. So entspricht der Übergang von  $O_2\ ^1\Delta_g$  (im vibronalen Grundzustand  $\nu_0$ ) zu  $O_2\ ^3\Sigma_g$  in  $\nu_3$ -Zustand zufällig der Energie zur Anregung einer C–H-Valenzvibrationsmode. In ähnlicher Weise agieren die OH-Valenzmoden ( $3700\text{--}3200\ cm^{-1}$ ) von entsprechenden (Lösungsmittel-)Molekülen als  $O_2\ ^1\Delta_g$ -Quencher. [237]

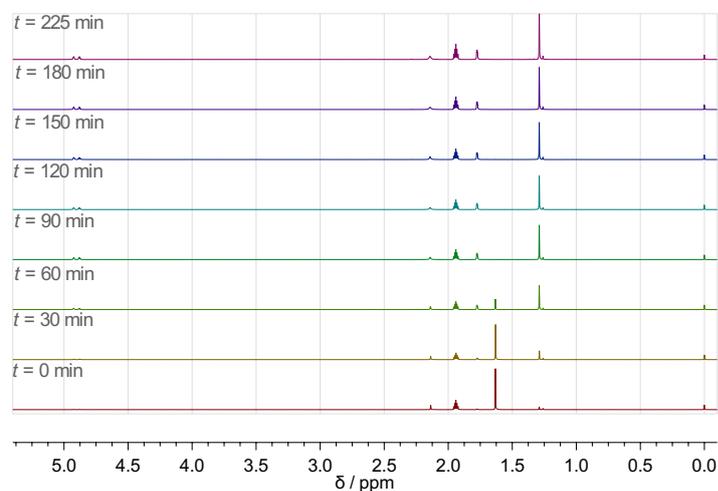
Die Umsetzung war für  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  (2) nach 60 min nahezu vollendet, während der  $Zn^{II}$ -Komplex  $[Zn(MeATT)_2]^{2+}$  (70) bei *ca.* gleichen Absorpti-

<sup>a</sup> Auch Tetramethylethylen genannt. [232]    <sup>b</sup> Mittelwert (M.w.) für 84 aus den tabellierten Daten der aktualisierten Fassung von Ref. [236], Tabelle 2, Eintrag 2.35.    <sup>c</sup> Die Angabe bezieht sich auf ein gaußförmiges Emissionsprofil des Rayonet®-Photoreaktors, siehe [www.rayonet.org/graphscharts](http://www.rayonet.org/graphscharts), zuletzt abgerufen am 17.01.2014.

onswerten 90 min benötigt. Die zügige Bildung von 85 war leicht *via* NMR-Spektroskopie in inerten Lösungsmitteln wie Acetonitril <sup>[238]</sup> nachweisbar. Gut nachverfolgbar ist z.B. die steigende Intensität der OOH-Resonanz bei 8,80 ppm und der terminalen Alken-Signale (zwei Signalsätze um 4,90 ppm) von 85, aber auch die Abnahme der symmetrieäquivalenten CH<sub>3</sub>-Resonanz (für 12 Wasserstoffatome) des Edukts 84 bei 1,64 ppm mit zunehmender Bestrahlungsdauer (siehe Abbildung 44).



(a)



(b)

**Abbildung 44.** Ausschnitt aus einem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2,3-Dimethyl-2-buten (84) nach verschiedenen Bestrahlungsintervallen *via* Rayonet®-Photoreaktor ( $\lambda_{\text{Ex.}} 420 \pm 40 \text{ nm}$ ) in Acetonitrillösung mit 1 mol %  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{2+}$  (70) (a) bzw. 2 mol %  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) als Katalysator an Luft (b).

Eine Blindprobe mit 84 ohne Zusatz von Katalysator reagierte nicht. Die

(thermische) Radikalreaktion würde weitere Produkte ergeben. [239]

Der unter Umständen abseits des Absorptionsprofils willkürlich gewählt anmutende Vergleich zwischen  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) als bekanntem Photokatalysator sowohl für die Generierung von Radikationenpaaren über  $e^-T$ -Prozesse (Typ I-Photoprozess [233,240,241]) als auch zur Generierung von Singulett-Sauerstoff (Typ II [233,240,241]) und einem Acridinium-Komplex wie  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{2+}$  (70) lag in der mannigfaltigen Literatur zu Acridinium-Farbstoffen (vgl. Konzeption, Abschnitt 1.1.4) begründet: Im Jahr 2007 stellten GRIESBECK und CHO eine Studie über die Photokatalyse des „viel debattierten“ [238] 9-Mesityl-10-methylacridinium-Ion (23) vor. Für diesen Katalysator ist sowohl die Möglichkeit des  $e^-T$  als auch Photooxygenierung *via*  $\text{O}_2$   $^1\Delta_g$  festgestellt worden. [238]

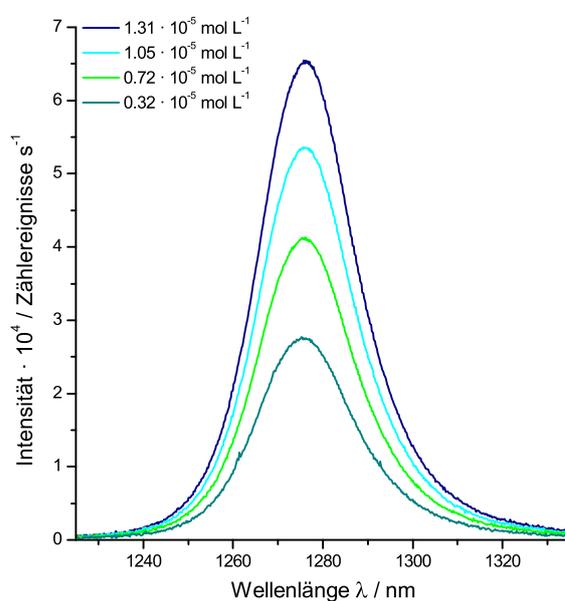
Für die Umsetzung von 2,3-Dimethyl-2-buten (84) als Substrat wurde mit 23 in einer präparative Photoreaktion 75 % isolierte Ausbeute an Hydroperoxid 85 erreicht. [238] Aufgrund der relativ zügigen Reaktionsrate (*vide supra*) war auch ein qualitativer Vergleich der Sauerstoffaufnahme gegenüber Bengalrosa möglich, welches als Farbstoffbeispiel für einen typischen  $\text{O}_2$   $^1\Delta_g$ -Sensitizer diente. [238] Ein  $e^-T$ -Mechanismus kann in diesem Fall bedingt durch das niedrigere Oxidationspotential von  $E_{\text{Ox}}$  1,50 V (*vs.* SCE) für 84 gegenüber 23 im angeregten Zustand ( $E^*_{\text{Ox}}$  1,88 V [102]) nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Es wurden Spuren des 1,2-Dioxetanprodukts von 84 gefunden (10 % *via* NMR), welches „möglicherweise von  $e^-T$ -Prozessen stammen könnte, aber auch bei [Verwendung von] Bengalrosa gefunden wurde“ [238] und daher nicht als signifikantes Indiz betrachtet worden ist. Nur bei Substraten mit  $E_{\text{Ox}}$  <1,50 V (Methylnaphthalen-Derivaten) war ein  $e^-T$ -Produkt deutlich differenzierbar nachzuweisen. Substrate mit einem Oxidationspotential  $E_{\text{Ox}}$  von *ca.* 1,80 V, wie 2-Methyl-2-buten, 1-Methylcyclohexen oder Limonen (86) „resultieren einzig in Produkte aus der SCHENCK-En-Reaktion, die typische für Typ II-Prozesse sind“. [238]

Diese Literaturstelle begründet primär, weshalb eine Evaluierung des  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexes 70 abseits von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) als Photokatalysator aussichtsreich war. Entsprechend war auch der Vergleich von 70 mit dem ebenfalls vorhandenen und photokatalytisch aktiven 9-Phenyl-10-methylacridinium-Ion [151,242] (21) aufgrund seiner Ähnlichkeit zu dem Mesityl-System 23 von Interesse. Mit 21 als Sensitizer wurde jedoch keine Umsetzung von 84 unter gleichen Bedingungen festgestellt (siehe Abbildung 106 im Anhang). Dieses Experiment unterstreicht indirekt die Sonderrolle von 23.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Diese ‚Sonderrolle‘ ist ein Kernpunkt des Disputs zwischen FUKUZUMI *et al.* [102,103,104] *vs.* BENNISTON, HARRIMAN und VERHOEVEN *et al.* [105,106,107,108]

## 1.4.2.3 Nachweis

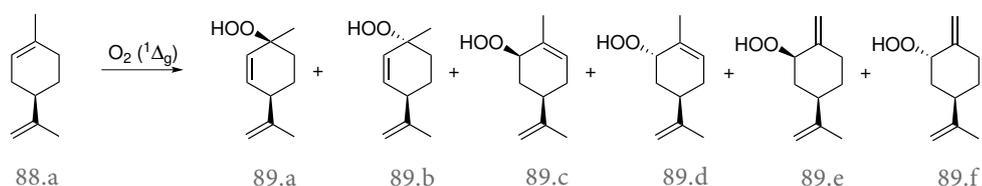
Neben den Messdaten aus dem AK GULDI für die Charakterisierung der Verbindungen, welche zumindest für die aus dem ATT-Ligand (26) abgeleiteten Komplexe 65 und 69 eine Triplett-Lebensdauer über  $1,0 \mu\text{s}$  bei RT attestieren (vgl. Kapitel 1.3.3.2), waren auch die quantitative Effizienz des Sensibilisierungsprozesses sowie der eindeutige Nachweis von Singulett-Sauerstoff als einziger, möglicher Reaktionspfads zu den Produkten interessant. Ein erster direkter Nachweis für Singulett-Sauerstoff war die Phosphoreszenz von  $\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ) zu  $^3\Sigma_g$  bei  $1275 \text{ nm}$  ( $\sim 7843 \text{ cm}^{-1}$ ) [232,241] in Sauerstoff-gesättigter Acetonitrillösung bei RT in Abwesenheit eines reaktiven Substrats. Die Signalintensität korreliert mit der Konzentration an Photosensitizer. Eine quantitative Evaluierung über die Lebenszeitanalyse von Singulett-Sauerstoff war jedoch aufgrund des Geräteaufbaus an der Universität Erlangen-Nürnberg nicht möglich.



**Abbildung 45.** Intensität der Phosphoreszenz von  $\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ) bei  $1275 \text{ nm}$  in Abhängigkeit der Konzentration an  $[\text{Ru}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (65) in Sauerstoff-gesättigter Acetonitrillösung.

Für die Absicherung des Reaktionspfads über Singulett-Sauerstoff wurde analog zu der Veröffentlichung von GRIESBECK und CHO [238] (*R*)-(+)-Limonen (86a) als produktspezifische Sonde verwendet, die „klassischerweise die Involvierung von Singulett-Sauerstoff in der Oxygenierungsreaktion beweist und Radikalreaktionen ausschließt.“ [235] Die Reaktion von Limonen (86) mit Singulett-Sauerstoff erfolgt langsamer ( $(5,9 \pm 1,3) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [236]) als für 2,3-Dimethyl-2-buten (84), welches in Bezug auf die Produktverteilung im Gegensatz zur Reaktionsratenbestimmung jedoch *nicht* von Nachteil ist. Die charakteristische Verteilung der Hydroperoxidprodukte (87a–f; vgl. Schema 1.29), welche über die SCHENCK-En-Reaktion bei Involvierung von Singulett-Sauerstoff gebildet werden, wurde erstmals von SCHENCK im Jahr 1964 für (*R*)-(+)-Limonen (86a) vor-

gestellt und unterscheidet sich deutlich von der Verteilung, die *via* Radikalreaktion gebildet wird. [243,244,245] Dieser ‚Fingerabdruck‘ in der Produktverteilung bei der Oxygenierung von 86 konnte in der Folgezeit unabhängig durch FOOTE *et al.* [246] (1965) und andere Forschergruppen validiert werden. [247,248,249,250] Die Produktverteilung für die Umsetzung mit Singulett-Sauerstoff ist unabhängig davon, ob (*R*)-(+)-Limonen (86a) oder (*S*)-(-)-Limonen (86b) verwendet wird. [250] Die Forschergruppe um XODO *et al.* fand für die Photooxygenierung von 86a mit  $\pi$ -erweiterten Quadratsäurefarbstoffen als O<sub>2</sub> (<sup>1</sup> $\Delta_g$ )-Sensitizer eine leicht abweichenden Produktverteilung, welche die Autoren auf Zersetzungserscheinungen des Quadratsäurefarbstoffes, der ebenfalls eine reaktive Doppelbindung aufweist, zurückführten. [251]



**Schema 1.29.** Produkte der SCHENCK-En-Reaktion von (*R*)-(+)-Limonen (86a) mit Singulett-Sauerstoff (O<sub>2</sub> <sup>1</sup> $\Delta_g$ ), *viz.* Hydroperoxide 87a–f. [235,243,246]

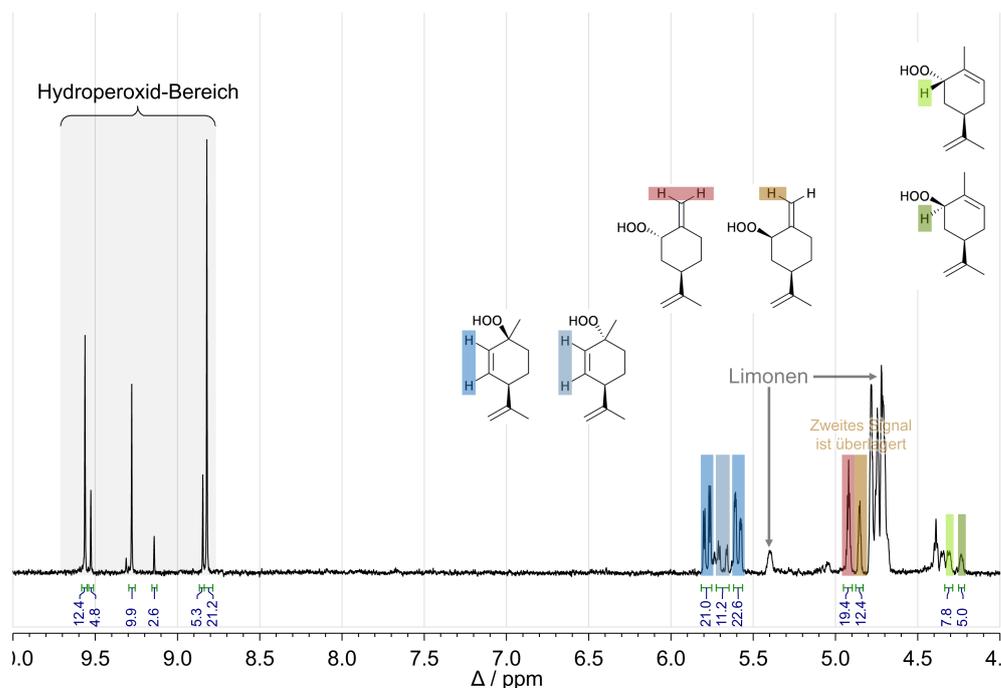
Die Bildung der Hydroperoxide 87a–f aus (*R*)-(+)-Limonen (86a) konnte in vorliegender Arbeit zum Beispiel *via* NMR-Spektroskopie verfolgt werden (siehe Abbildung 46). Als Bestrahlungsquelle wurde anstatt des Rayonet®-Reaktors nun vorwiegend eine *quasi*-breitbandige<sup>a</sup> Mitteldruckquecksilberdampfampe (400 W elektr. Leistung) mit einer wässrigen Natriumnitrit-Filterlösung (durchlässig ab  $\lambda = 385$  nm [88]) verwendet, die gleichzeitig auch als IR-Filter für die Emissionslinien des Quecksilbers in diesem Bereich diente und eine Erwärmung der Probe weitgehend verhinderte.

Die Signalzuweisung für den Alken-Bereich wurde von CHO [252] übernommen (vgl. Abbildung 46). Die Verteilung lässt sich allerdings auch anhand der Hydroperoxid-Resonanzen für 87a–f ableiten. Die Singulett-Signale der verschiedenen Hydroperoxide 87a–f lassen jedoch keine unmittelbare Zuordnung zu den einzelnen Peroxiden zu. Die in dieser Arbeit gezeigte Zuordnung basiert daher auf den etablierten Verhältnissen (vgl. Tabelle 11). Die direkte Verwendung der OOH-Resonanzen für die Bestimmung des Produktverhältnisses ist bisher nicht in der Literatur berichtet worden. Dieses kann der Verwendung von Acetonitril als inertem Lösungsmittel zugeschrieben werden. Acetonitril wurde zwar auch von GRIESBECK und CHO verwendet, [238] aber eine Erwähnung der Hydroperoxid-Signale blieb aus.<sup>b</sup>

NMR-spektroskopische Zuordnungen für die *via* Reduktion einfach zu erhaltenen Alkohole 88a–f sind für Lösungen in deuteriertem Dichlormethan [249]

<sup>a</sup> Untergrundemission sowie Druckverbreiterung der Hg-Emissionslinien. <sup>b</sup> In den EZI der Publikation von CHO und GRIESBECK [238] sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Photoreaktion von (*R*)-(+)-Limonen (86a) nur bis 6,35 ppm abgebildet.

und Chloroform berichtet (60 MHz<sup>[248]</sup> und 500 MHz<sup>[253]</sup>). Die Veröffentlichung von KIUCHI *et al.*, welche sich mit der Isolation von Naturstoffen beschäftigt,<sup>[253]</sup> enthält auch Angaben zu den OOH-Resonanzen, die qualitativ gut korrelieren, aber nicht *per se* übertragbar sind, da sie in Chloroform allgemein bei höherem Feld detektiert werden und – wichtiger – als Produkte des (S)-(-)-Limonens (86b) identifiziert wurden.<sup>a</sup>

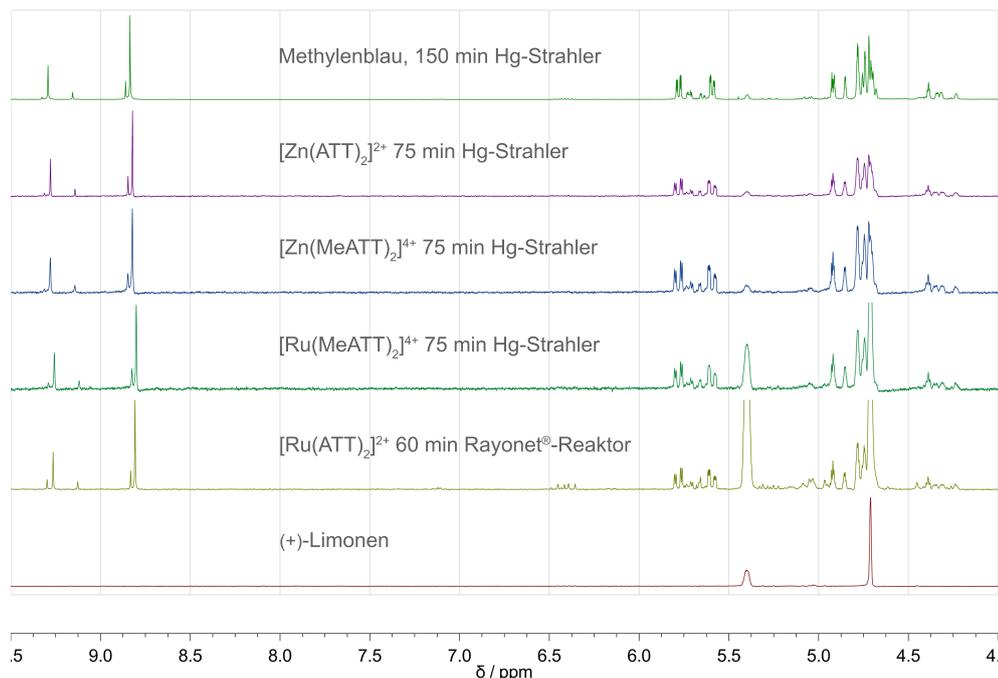


**Abbildung 46.** Ausschnitt aus einem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (R)-(+)-Limonen (86a) nach 75 min Bestrahlung mit einer 400 W Hg-Lampe (gefiltert durch eine wässrige 0,72 M Natriumnitritlösung mit ca. 5 cm Schichtdicke) in Anwesenheit von  $[\text{Zn}(\text{ATT}_2)]^{2+}$  (69) als Photokatalysator.

Vergleichbare Ergebnisse für die Bestrahlung von (R)-(+)-Limonen (86a) wurden für die getesteten  $\text{Zn}^{\text{II}}$ - und  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe 69 und 70 bzw. 65 und 66 sowie Metylenblau (89) als Referenzverbindung erreicht. Metylenblau (89) ist wie Bengalrosa ein bekannter Farbstoff für die Generierung von Singulett-Sauerstoff bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Bedingt durch die verschiedenen intrinsischen Absorptionsprofile der Farbstoffe und die verschiedenen Lichtquellen (400 W Hg-Lampe und Rayonet®-Reaktor) sind die Ergebnisse nur qualitativ, das heißt nur in Hinsicht auf die Produktverteilung vergleichbar (siehe Abbildung 47).

Als orthogonale Methode für die Untersuchung der Produktverteilung findet die Gaschromatographie (GC), welche bereits SCHENCK *et al.* zur Charakterisierung nutze, Verwendung.<sup>[243]</sup> Die erste präparative Untersuchung der Photooxygenierung von (R)-(+)-Limonen (86a) und Isolierung der Hydroperoxide

<sup>a</sup> (-)-Isomer von 87a bei 7,29 ppm, (-)-Isomer von 87b bei 7,35 ppm, (-)-Isomer von 87e bei 8,10 ppm, (-)-Isomer von 87f bei 7,64 ppm, keine Daten für die Isomere von 87c und 87d.



**Abbildung 47.** Ausschnitt aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von (*R*)-(+)-Limonen nach Bestrahlung (Hg-Lampe oder Rayonet®-Reaktor) der Acetonitril- $d_3$ -Lösung in Anwesenheit der Photosensibilisatoren 65 und 66 bzw. 69 und 70 sowie Methyleneblau (89) als Referenz unter Sauerstoffatmosphäre.

87a–f *via* GC wurde im Jahr 1987 von GROSCH *et al.* berichtet.<sup>[249]</sup> Die dabei verwendete Kapillarsäule mit SE-54-Phase gehört heutzutage zu den häufiger verwendeten „Standard-Phasen“<sup>a</sup> und entspricht in etwa der im AK MATTAY üblichen HP-5MS-Kapillare. Es verwundert daher nicht, dass, wie von GROSCH *et al.* berichtet,<sup>[249]</sup> auf dieser Phase nur fünf Signale für die sechs Hydroperoxide 87a–f detektiert werden (*via* Ionenstrom), während nach Reduktion sechs Signale für die entsprechenden Alkohole 88a–f registriert werden können (siehe Abbildung 48).<sup>[249]</sup>

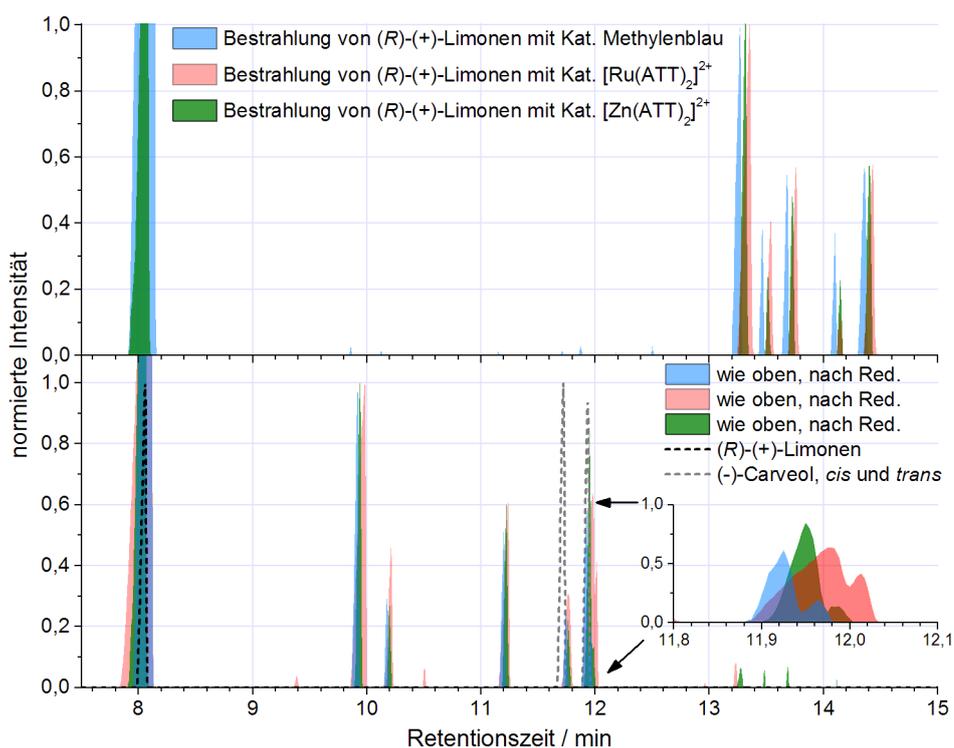
Nicht umgesetztes (*R*)-(+)-Limonen (86a) erscheint bei  $8,06 \pm 0,10$  min sehr früh im Gaschromatogramm. Zwischen 9,5 min und 12,2 min werden die Alkohole 88a–f als Signale registriert, während die Signale der Hydroperoxide 87a–f erst ab 13,3 min detektiert werden (siehe Abbildung 48). Das Fragmentierungsmuster in der GC/MS für die Isomere von 87 bzw. 88 ist sehr ähnlich und lässt kaum Rückschlüsse auf die Konstitution zu. Das Signale für Hydroperoxid 87c als kleinstes Signal (4–7 %) der Serie ist schwierig zu detektieren, da es anscheinend mit dem Signal von 87e überlagert. Eine ähnliche Beobachtung machte PILICHOWSKI *et al.* bei der Analyse der Bestrahlungsprodukte von (*R*)-(+)-Limonen (86a) *via* GC mit einer Cpwx-52CB-Phase.<sup>[250]</sup>

<sup>a</sup> Von vielen gängigen Firmen im Analytikbereich kommerziell verfügbar, siehe zum Beispiel von Restek ([www.restek.com](http://www.restek.com), zuletzt abgerufen am 17.01.2014) oder Macherey-Nagel ([www.mn-net.com](http://www.mn-net.com), zuletzt abgerufen am 17.01.2014).

Durch die Konvertierung der Hydroperoxide **87a–f** zu den zu den Alkoholen **88a–f** ist eine Signalseparation für Verbindung **88c** (ehemals Hydroperoxid **87c**) möglich. Eine Zuordnung kann nun zum einen anhand der relativen Verhältnisse getroffen werden, wie bereits im NMR-Abschnitt beschrieben, zum anderen aber auch aufgrund der ähnlichen GC-Phase anhand der Retentionszeiten für die Substanzen im Vergleich zu der Literatur. Je nach den weiteren GC-Parametern wird aber häufig eine positive (d. A.) oder negative Überlagerung des Signals von **88c** (vgl. Ref. [243, 249]) mit dem Signal von (2*R*,4*R*)-*p*-Mentha-[1(7),8]-dien-2-ol<sup>a</sup> (**88e**) in der Retentionszeit ( $t_{\text{Ret.}}$ ) beobachtet.

Analog zu dem Bericht von SCHENCK *et al.* wurde probiert die Zuordnung der Alkohole **88a–f** durch GC-Analyse von (–)-Carveol (**88c,d**), welches als *cis*-(**88c**) und *trans*-(**88d**) Isomerenmischung kommerziell erhältlich ist, zu verbessern.<sup>[243]</sup> Eine Zuweisung mit dem Vergleich zu Literaturbeispielen, in denen solche Daten (graphisch) enthalten sind, ist in Tabelle 10 zusammengestellt. Durch die schlechte Signalseparation von *cis*-(–)-Carveol (**88c**) zu dem nächstliegenden Signal des Alkohols **88e** kann die Zuordnung allerdings nicht

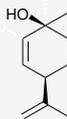
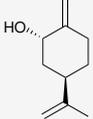
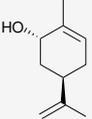
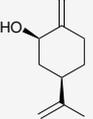
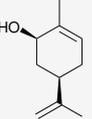
<sup>a</sup> Anderer Name: (1*R*,5*R*)-2-Methylen-5-(prop-1-en-2-yl)cyclohexanol.



**Abbildung 48.** GC-Chromatogramme der Produktverteilung für Bestrahlungsexperimente von (R)-(+)-Limonen (**86a**) mit O<sub>2</sub> <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>-Photokatalysator **89** (blaue Spur), **65** (rote Spur) oder **69** (grüne Spur) direkt nach Reaktionsende (oben, Hydroperoxide **87a–f**), und nach Reduktion (unten, Alkohole **88a–f**) sowie (R)-(+)-Limonen (**86a**) (schwarz, gestrichelt) und einer kommerziellen Probe von *cis*- und *trans*-(–)-Carveol (**88c,d**) (grau, gestrichelt) als Referenz.

sicher getroffen werden und beruht in diesem Fall einzig auf den etablierten Verhältnissen ( $4 \pm 1\%$  für 88c vs.  $22 \pm 3\%$  für 88e). Gegenüber der Literatur sind damit für die GC-Analyse im AK MATTAY die letzten beiden Signale in der Reihenfolge vertauscht.

**Tabelle 10:** Signalreihenfolge bzw. Retentionszeiten ( $t_{\text{Ret.}}$ ) (in min) und Zuweisung der isomeren Alkohole 88a–f nach Photooxygenierung von Limonen (86) durch Singulett-Sauerstoff ( $\text{O}_2^1\Delta_g$ ) und Reduktion aus der Literatur ([Ref.]) und in diese Arbeit (d. A.).

Ref.	1. Signal	2. Signal	3. Signal	4. Signal	5. Signal	6. Signal
[243]	88a	88b	88f	88d	88c	88e
[249]	88a	88b	88f <sup>a</sup>	88d <sup>a</sup>	88c <sup>a</sup>	88e <sup>a</sup>
[251]	88a/88b	88a/88b	88e/88f <sup>a</sup>	88e/88f <sup>a</sup>	88d <sup>a</sup>	88c <sup>a</sup>
$t_{\text{Ret.}}$ <sup>b</sup>	9,55	10,05	11,19	11,63	11,95	12,17
d. A.	88a	88b	88f	88d	88e	88c
$t_{\text{Ret.}}$	9,94	10,20	11,22	11,76	11,95	11,98
						
Name	(1S,4R)-1-Methyl-4-(prop-1-en-2-yl)-cyclohex-2-enol	(1R,4R)-1-Methyl-4-(prop-1-en-2-yl)-cyclohex-2-enol	(1S,5R)-2-Methylen-5-(prop-1-en-2-yl)-cyclohexanol	(1S,5R)-2-Methyl-5-(prop-1-en-2-yl)-cyclohex-2-enol	(1R,5R)-2-Methylen-5-(prop-1-en-2-yl)-cyclohexanol	(1R,5R)-2-Methyl-5-(prop-1-en-2-yl)-cyclohex-2-enol
Synonym	(1S,4R)- <i>p</i> -Mentha-2,8-dien-1-ol	(1R,4R)- <i>p</i> -Mentha-2,8-dien-1-ol	(2S,4R)- <i>p</i> -Mentha-[1(7),8]-dien-2-ol	(2S,4R)- <i>p</i> -Mentha-6,8-dien-2-ol	(2R,4R)- <i>p</i> -Mentha-[1(7),8]-dien-2-ol	(2R,4R)- <i>p</i> -Mentha-6,8-dien-2-ol
Synonym				(-)- <i>trans</i> -Carveol		(-)- <i>cis</i> -Carveol

<sup>a</sup> *R/S*-Stereochemie im Verbindungsnamen an (mindestens) einem Deskriptor gegenüber der abgebildeten Verbindung in der Ref. vertauscht. <sup>b</sup> Etwas abweichendes Temperaturprogramm in Ref. [251] bei gleichzeitig leicht höhere Flussgeschwindigkeit von  $1 \text{ mL min}^{-1}$  für das Trägergas (cf. AK MATTAY Programm ,Std. 2':  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Spezielle Anpassung an die ,Standard'-GC-Temperaturprogramme des AK MATTAYS (siehe Material und Methoden, Abschnitt 3) wurden nicht vorgenommen. Das Signal von *trans*-(-)-Carveol (88d)<sup>a</sup> bei ca. 11,7 min (HP-5MS-Phase) lässt sich durch den Vergleich mit der kommerziellen 53 : 47-Mischung aufgrund des ausreichend Abstands zu anderen Signalen sicher zuordnen. Die zum Teil nach Reduktion sichtbaren Spurensignale können, abgesehen von verbliebenem Hydroperoxid, nicht zugeordnet werden. Die Detektion von Sekundärprodukten wie z.B. (*R*)-(-)-Carvon ist allerdings nicht überraschend und wurde bereits von PILICHOWSKI *et al.* festgehalten.<sup>[250]</sup>

Analog zu den NMR-Experimenten konnte somit auch *via* GC (nach Reduktion) das Produktverhältnis zugewiesen werden. Die Gesamtübersicht ist in Tabelle 11 zusammengefasst.

<sup>a</sup> Auch: (2S,4R)-*p*-Mentha-6,8-dien-2-ol.

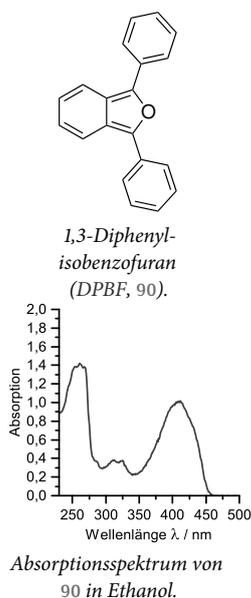
**Tabelle 11:** Verteilung (in %) der Photooxygenierungsprodukte von Limonen (86) aus der Literatur, das arithmetische Mittel (Mw.) mit  $\pm$  Std. Abw. ( $1\sigma$ ), nicht-photochemische Referenzversuche sowie beobachtete Produktverteilung der Photooxygenierung mit den Bis(terpyridin)-Komplexen 69, 70, 65 und 66 dieser Arbeit und Methyleneblau (89). Es wird nicht zwischen den Primärprodukten, den Hydroperoxiden 87a–f, und den Alkoholen 88a–f nach Reduktion unterschieden.

Ref.	Meth.	R=						
			OH	87a	87b	87c	87d	87e
		H	88a	88b	88c	88d	88e	88f
[238]	NMR	OH	34	10	5	10	21	20
[249]	GC	OH	40,1	5,8	4,0	8,5	21,0	20,6
[249]	GC	H	33,5	6,4	4,0	9,4	25,8	20,9
[246,254]	GC	H	31	11	3	10	25	21
[246,254]	GC	H	34	10	4	9	23	19
[243,244,245]	GC	H	34	10	5	10	21	20
[243,244,245] <sup>c</sup>	GC	H	40 $\pm$ 2	11 $\pm$ 1	2,5 $\pm$ 0,5	7	20	19 $\pm$ 1
[247]	GC	H	30	7	3	8	26	23
[248]	GC	H	37,7	9,1	4,5	9,1	18,1	21,1
[248]	HPLC	OH	34,9	8,9	5,7	10,7	20,0	19,8
Mittelwert (Mw.)								
Mw.			36 $\pm$ 4	9 $\pm$ 2	4 $\pm$ 1	9 $\pm$ 1	22 $\pm$ 3	21 $\pm$ 2
Referenzmethode								
		OCI <sup>-</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [246,254]	34	9,5 $\pm$ 0,5	7	9,5 $\pm$ 0,5	23 $\pm$ 1	18
		$\mu$ w-Entladung [245,255]	41	9	3	7	22	18
Eigene Messreihen								
69	NMR	OH	37	10	5	9	22	18
Wdh. Exp.	NMR	OH	38	10	4	7	22	17
	GC	H	37	7	3	6	29	18
70	NMR	OH	31	14	7	9	23	16
65	NMR <sup>b</sup>	OH	40	8	4	7	21	16
	GC	H	39	10	5	9	21	16
Wdh. Exp.	GC	H	36	8	5	7	25	19
66	NMR	OH	33	12	6	9	23	18
89	NMR	OH	37	11	4	9	22	18
	GC	H	38	8	4	9	25	16

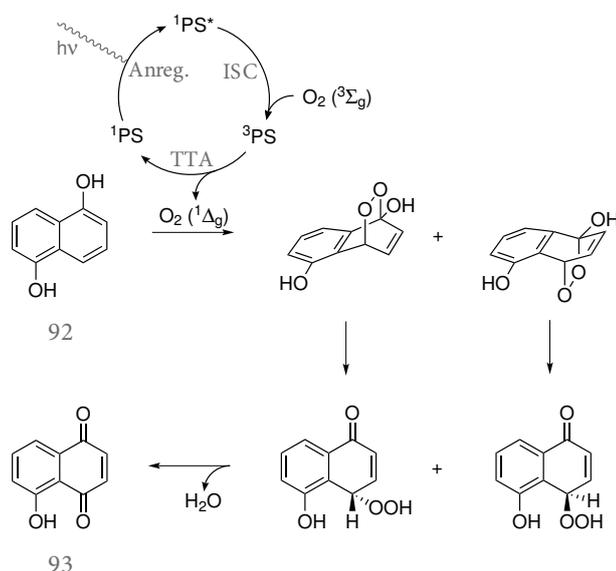
<sup>a</sup> Vergleichbare Experimente in dieser Ref. wurden über den arithmetischen Mw. zusammengefasst. <sup>b</sup> 4 % unbekanntes Nebenprodukt beobachtet.

## 1.4.2.4 Quantifizierung

Für die Bestimmung der Bildungseffizienz von Singulett-Sauerstoff war ein separates Experiment von Vorteil. Klassischerweise wird ein spezifisch gegenüber Singulett-Sauerstoff reaktives Substrat wie 1,3-Diphenylisobenzofuran (DPBF) (90) als Abfangreagenz eingesetzt. Die Datenlage für DPBF (90) ist sehr gut und es gehört sicherlich zu den am besten untersuchten Singulett-Sauerstoff-Akzeptor ( $^1\text{O}_2$ )-Systemen.<sup>a</sup> Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von 90 mit  $\text{O}_2\ ^1\Delta_g$  kann für eine Vielzahl von Lösungsmitteln mit Werten von  $1 \cdot 10^8$ - $1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  als diffusionskontrolliert angesehen werden. DPBF (90) ist jedoch aufgrund seiner Absorption im blauen Spektralbereich (vgl. Abbildung am Seitenrand) für Quantifizierungen in dieser Arbeit nicht geeignet, da viele Liganden und Komplexe ebenfalls *nur* in diesem Bereich absorbieren (vgl. Abbildung 13 und Abbildung 15). Neben dem inneren Filtereffekt durch 90 gegenüber dem eigentlichen Sensitizer führt eine Einstrahlung in die Absorptionsbanden von 90 zur Selbstsensibilisierung. Entsprechende Probleme existieren für die Wahl der Strahlungsquelle, da weder mit dem Rayonet®-Reaktor noch mit dem gefilterten Quecksilbermitteldruckstrahler ohne weitere, großflächige Filter bzw. Filterlösungen eine Einstrahlung in diesem Bereich unterbunden werden kann.



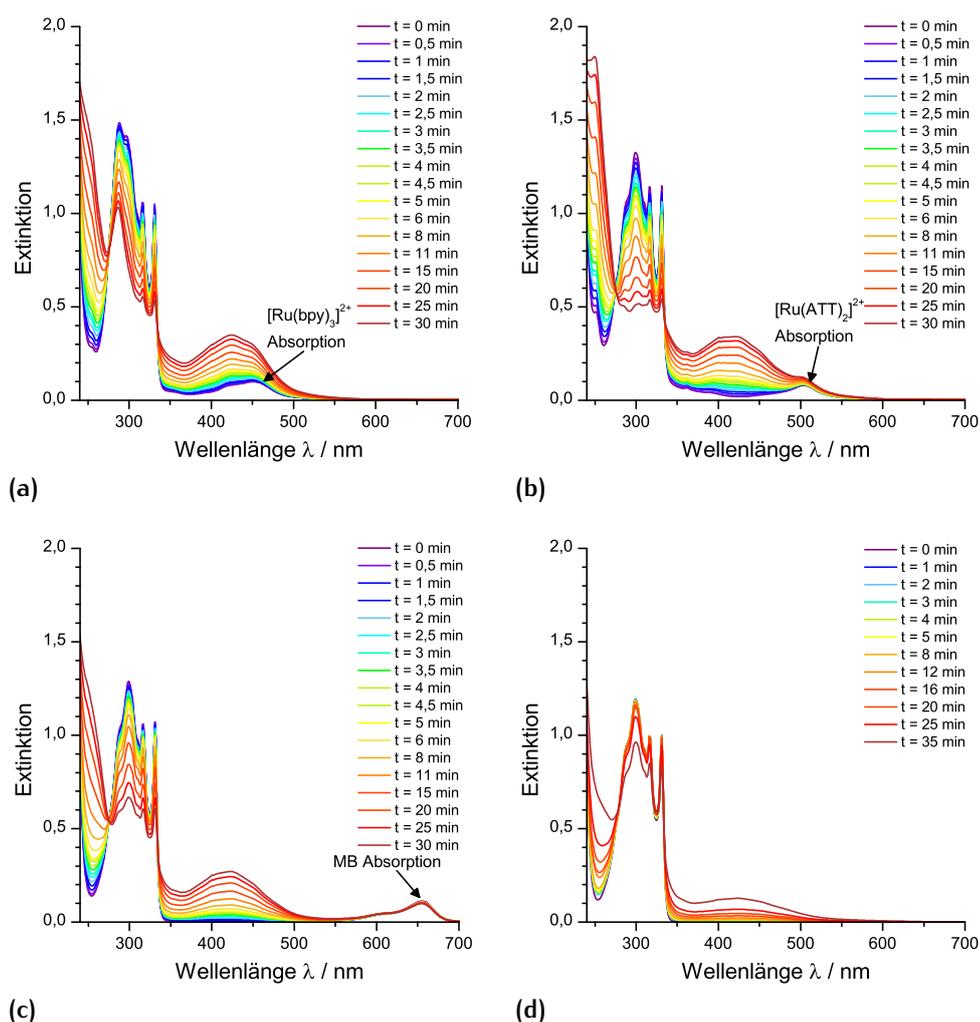
In Anlehnung an eine Publikation von MURATA *et al.*, welche die Evaluierung einer Reihe von cyclometallierter  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Komplexe<sup>[256]</sup> als  $\text{O}_2\ ^1\Delta_g$ -Sensitizer behandelt, wurde die Reaktion von 1,5-Dihydroxynaphthalin (DHN) (91) zu Juglon (92) als Abfangreaktion verwendet (Schema 1.30).



**Schema 1.30.** Bildung von Juglon (92) aus der Reaktion von DHN (91) mit Singulett-Sauerstoff ( $\text{O}_2\ ^1\Delta_g$ ) und nachgelagerter Dehydratisierung der *endo*-Peroxidzwischenstufe.<sup>[257]</sup>

<sup>a</sup> Die Auflistung an Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten umfasst 8 Seiten tabellarische Daten in Ref. [236].

Die Photooxygenierungsreaktion von **91** als Mitglied einer Reihe von Hydroxynaphtholen wurde erstmals im Jahr 1976 von GRIFFITHS *et al.* [258] kurz kommuniziert und 1996 von GARCIA *et al.* genauer untersucht. [259] MATTAY und OELGEMÖLLER evaluierten anhand dieser Reaktion externe Parameter wie Lösungsmittel und Strahlungsquellen. [260] Eine erste Studie mit dem expliziten Ziel neuartige Sensitizer *via* DHN-Umsetzung in Hinsicht auf ihre  $O_2$   $^1\Delta_g$ -Bildungseffizienzen zu charakterisieren, wurde von BURROWS und PEREIRA *et al.* publiziert. [257] Vorteilhaft ist dabei, dass DHN nur im UV-Bereich absorbiert ( $\epsilon_{301\text{ nm}} = 7664\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  [256]) und folglich bei Bestrahlungsexperimenten mit Photosensitizern für den Vis-Bereich nicht interferiert. Das entstehende Naphthochinon-Derivat **92** zeigt allerdings auch im blauen Spektralbereich eine leichte Absorption ( $\epsilon_{427\text{ nm}} = 3811\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  [256]), so dass **92** in diesem Wellenlängenbereich als interner Filter gegenüber dem Sensitizer wirkt und die Effizienz verringert. Des Weiteren wirkt das langsam gebildete **92** als (mäßig effektiver [259]) kompetitiver Sensitizer in diesen Spektralbereich. Somit können nur die Anfangskinetiken verlässlich gemessen und für die Auswertung verwendet werden. Für die Bestimmung der  $O_2$   $^1\Delta_g$ -Bildungseffizienzen über diese Methodik ist es wichtig, dass die Abnahme von DHN und nicht die Zunahme von Juglon (**92**) verfolgt wird, da die Zwischenschritte (vgl. Schema 1.30) wie z.B. die finale Dehydratisierung zu **92** kinetisch gehemmt sein könnten, wie MURATA *et al.* festhielten. [256] Die Reaktionsgeschwindigkeit von **91** mit Singulett-Sauerstoff zu der *endo*-Peroxidzwischenstufe wurde von BURROWS und PEREIRA *et al.* zu  $(6,50 \pm 0,39) \cdot 10^6\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$  bestimmt. [257] Die kinetischen Ergebnisse für die evaluierten Komplexe im Vergleich zu bekannten  $O_2$   $^1\Delta_g$ -Photosensitizern wie  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (**2**) und Methylenblau (**89**) als Referenz sind ausführlich in Veröffentlichung N<sup>o</sup> 2 diskutiert. [2] Eine Auswahl an repräsentativen Absorptionsspektren der Umsetzung von DHN (**91**) mit den Photokatalysatoren  $[\text{Ru}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (**65**),  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (**2**) sowie Methylenblau (**89**) ist nachfolgend gezeigt (siehe Abbildung 49).



**Abbildung 49.** Zeitliche Änderung der UV-Vis-Spektren der photochemischen Umsetzung von DHN (91) zu Juglon (92) durch Singulett-Sauerstoff, welcher durch die Katalysatoren  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) (a),  $[\text{Ru}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (65) (b) oder Metylenblau (89) (c) mit einem Absorptionswert ( $A$ ) von ca. 0,1 generiert wurde sowie die negativ Kontrolle ohne Katalysator (d) bei Bestrahlung mit einer 400 W Hg-Lampe in Sauerstoff-gesättigter Acetonitril/Methanol-Lösungsmittelmischung (4 : 1 V/V). Es gilt zu beachten, dass für (d) eine andere Zeitskala der Probenentnahme gewählt wurde.

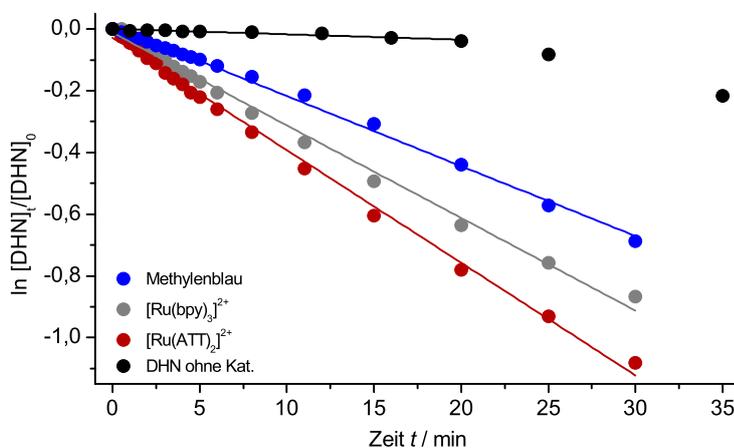
Wie üblich wird eine Reaktion nach pseudo-erster Ordnung des Substrats, hier demnach von DHN (91), mit Singulett-Sauerstoff angenommen, wobei die durch Sensibilisierung ständig gleich verfügbare Singulett-Sauerstoffkonzentration als konstant angesehen wird. Entsprechend ist nicht nur die Aufnahme der Anfangskinetik bezüglich des Filtereffekts von Juglon (92) sondern auch für die korrekte kinetische Analyse wichtig. Aus der Steigung der Auftragung von Absorption gegen die Zeit ( $v_{\text{init}l}$ ) lässt sich nach der üblichen Formel für relative Vergleiche (Gleichung 6) die Quantenausbeute des unbekannt Sensitizers ( $\Phi_{1\text{O}_2}^{\text{unbk.}}$ ) berechnen. Die Flächenfunktion ( $F$ ) wurde für Standard

und unbekanntem Sensitizer über das Absorptionsintegral zwischen 385 und 800 nm bestimmt. Anhand der bekannten molaren Absorptionskoeffizienten der Verbindungen und entsprechend berechneter Konzentrationen wurde die effektive Absorption im Experiment möglichst ähnlich gehalten (z.B.  $A \approx 0,1$ ), so dass nur das intrinsisch verschiedene Absorptionsprofil der unterschiedlichen Sensitizer korrigiert werden musste.

$$\Phi_{1O_2}^{unbk.} = \Phi_{1O_2}^{Std.} \times \frac{F^{Std.}}{F^{unbk.}} \times \frac{\nu_{initl}^{unbk.}}{\nu_{initl}^{Std.}} \quad (6)$$

Wie in Veröffentlichung № 2 diskutiert, wurde als primärer Standard für die Quantenausbeute der  $O_2 \ ^1\Delta_g$ -Bildung ( $\Phi_{1O_2}$ ) Methylenblau (89) verwendet ( $\Phi_{1O_2}^{MB} = 0,50$ ), da die Datenlage für  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  (2) nicht eindeutig war. [241] Der präferierte Wert für  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  (2) ( $\Phi_{1O_2}^2 = 0,57$  [261]) wurde mit  $0,51 \pm 0,01$  befriedigend reproduziert.

Die Effizienz des besten Sensitizer – Komplex  $[Ru(ATT)_2]^{2+}$  (65) – liegt mit  $\Phi_{1O_2} = 0,82$  auf kompetitivem Niveau mit gängigen anorganischen [261] und organischen Sensitizern. [241] Der langlebige, homologe  $Zn^{II}$ -Komplex  $[Zn(ATT)_2]^{2+}$  (69) erreichte eine Quanteneffizienz von 0,50. Die darüber hinaus evaluierten Komplexe 62, 66 und 70 bzw. der ATT-Ligand (26) als Negativkontrolle waren nahezu ineffektiv ( $\Phi_{1O_2} \leq 0,26$ ).



**Abbildung 50.** Linearisierte Auftragung der Messdaten aus Abbildung 49 für die Messreihen mit den Katalysatoren Methylenblau (89) (blau),  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  (2) (grau) und  $[Ru(ATT)_2]^{2+}$  (65) (dunkelrot) mit einem Absorptionswert ( $A$ ) von ca. 0,1 sowie für die Messung ohne Verwendung eines Photokatalysators (schwarze Punkte) als Test für die Autosensibilisierung von DHN (91) zu Juglon (92).

## 1.5 CO-KRISTALLISATION VON ACRIDINON UND ACRIDIINIUM-VERBINDUNGEN

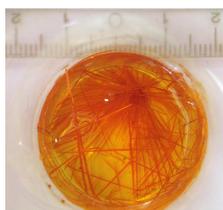
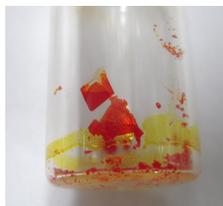
»Stets findet Überraschung statt  
Da, wo man's nicht erwartet hat.«<sup>a</sup>

— Wilhelm Busch (1832-1908), deutscher Dichter, Zeichner und Maler

### 1.5.1 Ergebnisse und Diskussion

Ein unverhoffter Nebenzweig ergab sich durch die Entdeckung der Co-Kristall<sup>b</sup>-Bildung bei einem Schritt der anfänglich verfolgten Syntheseroute des 9-Phenylacridinium-erweiterten Terpyridin-Liganden. In der Publikation № 1<sup>[1]</sup> konnte aufgrund des anderen Fokus<sup>c</sup> auf dieses Phänomen thematisch – abgesehen von einer kurzen Nennung – nicht näher eingegangen werden. Dieses soll an dieser Stelle nachgeholt und die bisherigen Ergebnisse und Interpretation zu diesem Fund vorgestellt werden.

Das antizipierte Produkt, *viz.* 9-(4-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl)-10-methylacridinium (43), der Metallierungs- (GRIGNARD, Lithiierung) und Additionsreaktion von Bromphenylneopentylacetal 41 mit 10-Methyl-9-acridinon (44) als Edukten bildet mit 44 bei der Aufarbeitung der nicht-vollständig verlaufenden Reaktion orangefarbene Co-Kristalle (44+43), welche diese Untersuchung initiierten (vgl. Abbildung am Seitenrand).



Kristallisationsansätze  
von Co-Kristallen aus  
10-Methylacridin-9-on  
(44) und  
Acridinium-Verbindungen  
43 (oben) bzw. 21 (unten).

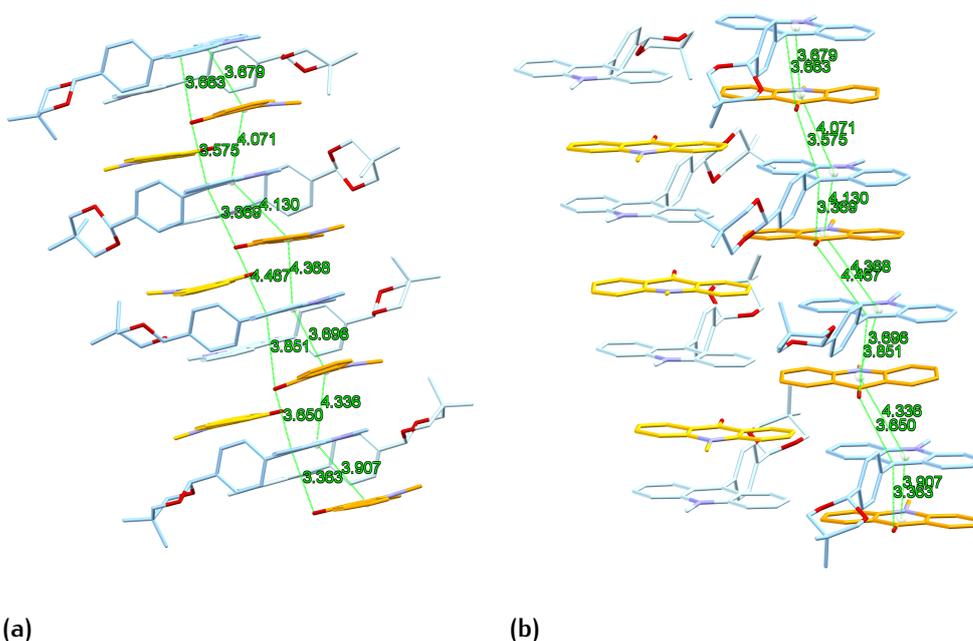
#### 1.5.1.1 Festkörperstruktur von MK[44+43]

Die Mischkristalle kristallisieren im monoklinen Kristallsystem  $P2_1/c$  ( $\beta = 91,0235(5)^\circ$ ). Die asymmetrische Einheit wird von vier kristallographisch unabhängigen Molekülen des Acridiniumphenylacetals 43 und vier Molekülen 10-Methylacridinon (44) gebildet. Die hohe Okkupation führt zu vergleichsweise langen Basisvektoren der Einheitszelle und entsprechend zu einem großen Zellvolumen ( $14\,038,0(3)\text{ \AA}^3$ ; vgl. Röntgenstrukturdaten im Anhang, Abschnitt A.6.3).

Die Einheitszelle enthält ein Lösungsmittelmolekül (Dichlormethan) und vier Hexafluorophosphatanionen für den Ladungsausgleich, von denen zwei eine Besetzungsfehlordnung aufweisen ( $87 : 13$  und  $67 : 33$ ). Auffällig ist die abwechselnde und leicht versetzte Schichtung von Acridinon 44 und Acetal 43, welche parallel entlang der  $hkl \bar{1}10$  Kristallebene verläuft (siehe Abbildung 51). Die

<sup>a</sup> F. Bohne (Hrsg.), *Wilhelm Busch: Werke. – Historisch-kritische Gesamtausgabe in 4 Bänden*, Band 4, 'Überraschung', Hamburg, 1959, S. 356ff. Volltext digital verfügbar unter [www.zeno.org/nid/20004612833](http://www.zeno.org/nid/20004612833), zuletzt abgerufen am 30.12.2013. <sup>b</sup> Eine alternative Bezeichnung in dieser Arbeit ist Mischkristall (MK), obwohl dieser Term vornehmlich in der Mineralogie und Metallurgie verwendet wird. <sup>c</sup> Der Fokus lag auf den Komplexen 62-66.

kristallographisch unabhängigen Moleküle zeigen Variationen in den Schichtabständen zwischen 3,679 und 4,336 Å vom jeweiligen Zentrum des tricyclischen Ringsystems gemessen (Zentrum-zu-Zentrum-Abstand). Die Stapelanordnung entspricht einem verzerrten Zick-Zack-Muster (Abbildung 51, **b**). Eine leichte Verdrehung der Moleküle in ihrer Flächenlage in Bezug auf ihren nächsten Nachbarn bewirkt, dass die Abstände an anderen Punkten wie z.B. der C=O-Gruppe von Acridinon **44** relativ zu der 9-Position des Acridinium-Systems **43** ebenfalls leicht variieren (3,575-4,467 Å).



**Abbildung 51.** Molekülstruktur von MK [44+43] im kristallinen Verbund (44 in orangefarben, 43 in hellblau) in Front- (**a**) und Seitenansicht (**b**,  $y = +90^\circ$ , nicht entlang einer kristallographischen Achse ausgerichtet). Die benachbarte Schichtstruktur ist ebenfalls eingezeichnet (hellere Farbtöne). Anionen ( $\text{PF}_6^-$ ), Lösungsmittel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und ber. Wasserstoffatome sind in der Strukturdarstellung der Übersicht wegen nicht dargestellt.

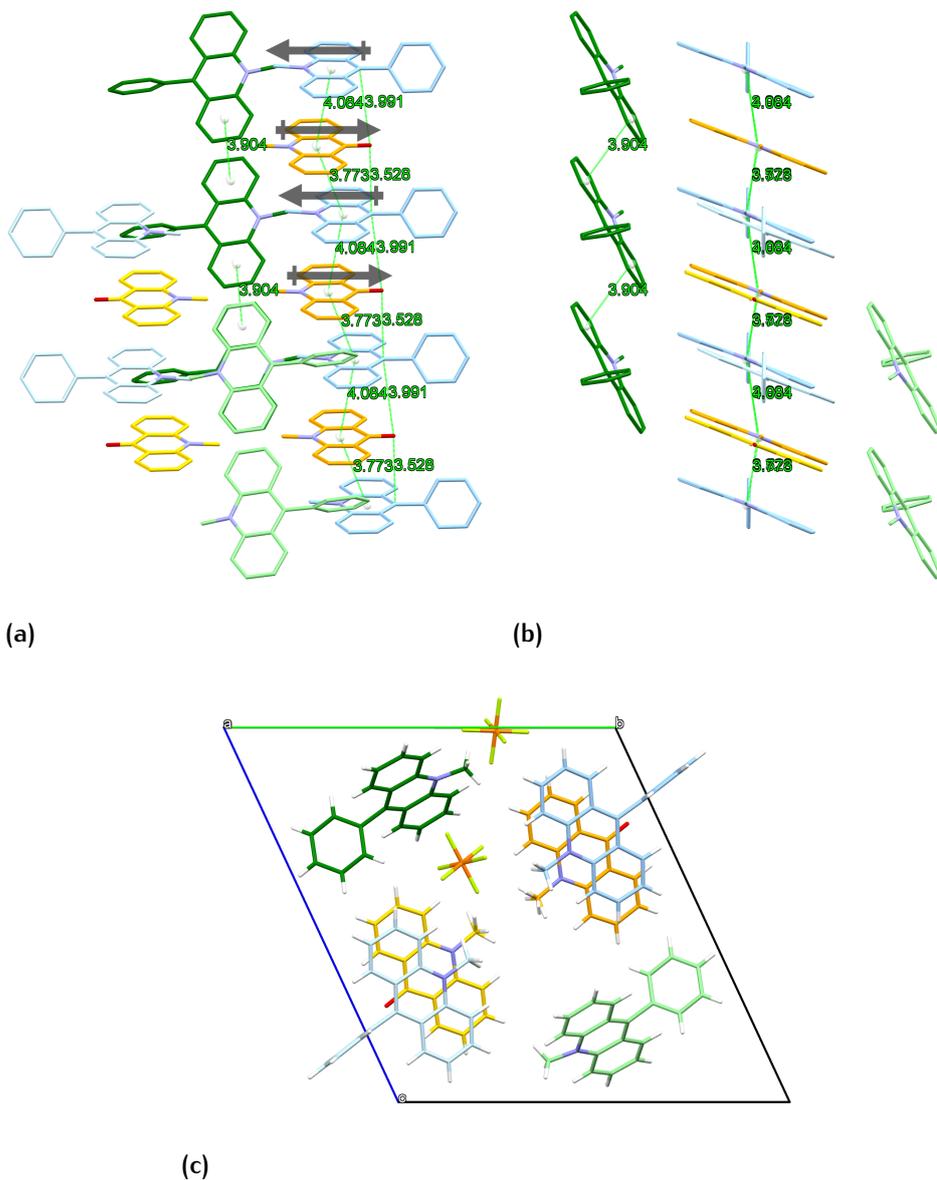
### 1.5.1.2 Festkörperstruktur von MK[44+21]

Aufgrund des gefundenen Strukturmotivs im Mischkristall (MK) für das Acridinon 44 und das Acridiniumphenylacetal ([44+43]) war es naheliegend, auch die zugehörige Stammverbindung, das 9-Phenyl-10-methylacridinium-Ion (21),<sup>a</sup> auf die Eignung zur Mischkristallbildung zu untersuchen. Die Kristallisation unter ähnlichen Bedingungen<sup>b</sup> lieferte weitere orangefarbene Kristalle, welche dem triklinen Kristallsystem  $P\bar{1}$  angehören. Die asymmetrische Einheit besteht jedoch nur aus zwei kristallographisch unabhängigen 9-Phenyl-10-methylacridinium-Ionen (21) und einem 10-Methyl-9-acridinon Molekül (44).<sup>c</sup> Erneut zeigt sich eine Schichtstruktur mit  $\pi - \pi$ -Stapelwechselwirkungen für Acridinon 44 und einem Phenylacridinium-Ion 21 (vgl. Abbildung 52), die parallel zur  $hkl \bar{2}11$  Kristallebene verläuft. Bedingt durch die Kristallsymmetrie liegt die Struktur hochgeordnet vor. Die Zick-Zack-artige Struktur, die für MK [44+43] zuvor beobachtet wurde, ist nur schwach ausgeprägt. Die Zentrum-zu-Zentrum-Abständen von 44 zu 21 liegen zwischen 3,773 Å und 4,084 Å.

Das isoliert vorliegende, zweite 9-Phenyl-10-methylacridinium-Ion (21) zeigt eine Ecke-zu-Ecke-Überlappung mit dem nächsten Nachbarn 21 und einem Abstand von 3,904 Å. Dieses impliziert nur eine schwache  $\pi - \pi$ -Wechselwirkung. Die Moleküle liegen jeweils an den Seiten der Stapelschichten des Phenylacridinium- und Acridinon-Verbandes 44+21 (siehe Abbildung 52, grün eingefärbt).

Für diese beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle des 9-Phenyl-10-methylacridinium-Ions (21) unterscheiden sich die Diederwinkel  $\phi_{(\text{Acr-Ph})}$  als charakteristisches Strukturmerkmal kaum. Der Winkel  $\phi_{(\text{Acr-Ph})}$  beträgt 69,2° für 21 in der Schichtung mit Acridinon 44, während das isolierte Ion 21 einen Diederwinkel  $\phi_{(\text{Acr-Ph})}$  von 73,8° aufweist.

<sup>a</sup> Ebenfalls als  $\text{PF}_6^-$ -Salz. <sup>b</sup> Aus Dichlormethanolösung durch Diffusion von Diethylether über die Gasphase. In diesem Fall wurde jedoch noch ein geringer Anteil (ca. 10 %) an Ethanol zugesetzt, damit 9-Phenyl-10-methylacridiniumhexafluorophosphat ( $21 \text{ PF}_6^-$ ) nicht zuerst auskristallisiert; vgl. Unterabschnitt 1.5.1.3 – „Struktur der Reinsubstanzen“. <sup>c</sup> Ein hochgradig fehlgeordnetes Molekül Dichlormethan wurde aus der Elektronendichteverteilung *via* SQUEEZE-Routine herausgenommen.



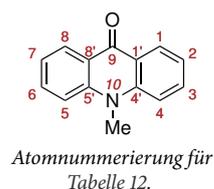
**Abbildung 52.** Molekülstruktur von 10-Methyl-9-acridinon (44, orangefarben) und den zwei unabhängigen 9-Phenyl-10-methylacridinium-Ionen (21, hellblau und grün) im co-kristallinen Festkörper von MK [44+21]. Die benachbarte Schichtstruktur ist ebenfalls eingezeichnet (hellere Farbtöne). Anionen (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) und ber. Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht gezeigt. Front- **(a)** und Seitenansicht **(b, y = +90°)** sind nicht entlang einer kristallographischen Achse ausgerichtet. Die untere Abbildung **(c)** zeigt die Darstellung entlang der kristallographischen *a*-Achse mit Anionen und ber. Wasserstoffatomen sowie der Besetzungsfehlordnung für die Methylgruppe in Acridinon 44 (50:50).

### 1.5.1.3 Struktur der Reinsubstanzen

Die Kristallstruktur des 10-Methyl-9(10*H*)-acridinons (44), als erste Komponente der MKs, sowie der dazugehörigen nicht-methylierten Stammverbindung, dem 9(10*H*)-Acridinon (51), sind bereits publiziert. [262,263] Für Acridinon (51) konnte von WOLF *et al.* 2005 ein zweites Polymorph (51b) über kontrollierte Hydrolyse von 9-Bromacridin mit Fumarsäure als Katalysator gewonnen werden. [264] 10-Methyl-9-acridinon (44) zeigt eine ähnliche Struktur wie das gewöhnliche Polymorph des 9(10*H*)-Acridinon (51a).

In Betrachtung der Kompilation an Strukturparametern für 44 als erste Komponente der Mischkristalle im Vergleich zu 51 bleibt festzuhalten, dass die gefundenen Strukturparameter für 44 in den Mischkristallen [44+43] bzw. MK [44+21] keine Auffälligkeiten zeigen (siehe Tabelle 12).

**Tabelle 12:** Experimentell bestimmte (mittlere) Bindungslängen (in Å) und -winkel ( $\angle$  in °) des 10-Methyl-9(10*H*)-acridinons (44) bzw. 9(10*H*)-Acridinons (51) im Vergleich zu 44 in den Co-Kristallen.

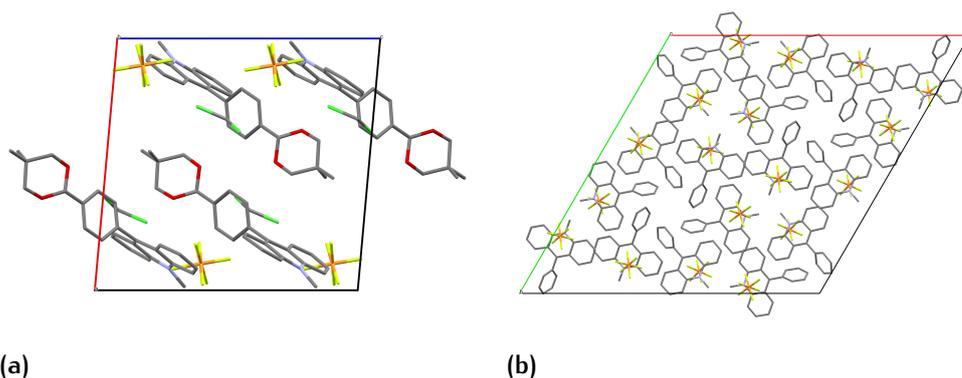


	Verbindung (Verb.-№) und Literaturreferenz ([Ref.])				
	[44+43]	[44+21]	44	51a	51b
	d. A.		[262]	[263]	[264]
Atome (#) <sup>a</sup>					
C(1/8)–C(2/7)	1,375(4)	1,375(4)	1,372(4)	1,358(5)	1,370(10)
C(2/7)–C(3/6)	1,391(4)	1,392(4)	1,401(10)	1,403(4)	1,393(9)
C(3/6)–C(4/5)	1,369(8)	1,368(9)	1,364(8)	1,360(5)	1,375(10)
C(4/5)–C(4'/5')	1,413(5)	1,413(6)	1,406(9)	1,402(4)	1,418(9)
C(4'/5')–N(10)	1,392(8)	1,392(8)	1,374(4)	1,359(4)	1,369(9)
C(4'/5')–C(1'/8')	1,407(8)	1,407(4)	1,420(6)	1,411(4)	1,399(8)
C(1'/8')–C(1/8)	1,402(5)	1,402(5)	1,401(2)	1,397(5)	1,395(10)
C(1'/8')–C(9)	1,460(3)	1,460(3)	1,467(2)	1,445(4)	1,444(9)
C(9)–O	1,245(8)	1,245(8)	1,251(5)	1,250(3)	1,296(7)
N(10)–C <sub>Me</sub>	1,474(5)	1,474(5)	1,491(6)	–	–

<sup>a</sup> Die Nummerierungsschemata für die Atome der publizierten Röntgenstrukturanalysen von 44 bzw. 51 weichen untereinander und von dem in dieser Arbeit gewählten Schema ab. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurde das am Seitenrand gezeigte Schema (im Wesentlichen nach IUPAC-Nomenklatur) für alle Datensätze adaptiert.

Beide Acridinium-Komponenten der MKs – 43 und 21 – konnten ebenfalls als Reinsubstanzen kristallisiert und röntgenkristallographisch charakterisiert werden (vgl. Abbildung 53).

Die Referenzverbindung für viele Parameter in dieser Arbeit, das 9-Phenyl-10-methylacridinium-Ion (21), kristallisiert als PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salz in der hexagonalen Kristallfamilie, genauer dem trigonalen *R* $\bar{3}$  Kristallsystem mit den Basisvektoren *a* und *b* von 32,0558(15) Å Länge, einer kurzen *c*-Achse mit 8,7574(2) Å und



**Abbildung 53.** Packungsanordnung von 9-(4-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl)-10-methylacridiniumhexafluorophosphat ( $43 \text{ PF}_6^-$ ) **(a)** und 9-Phenyl-10-methylacridiniumhexafluorophosphat ( $21 \text{ PF}_6^-$ ) **(b)** im kristallinen Festkörper ohne Darstellung der ber. Wasserstoffatome.

18 Molekülen in der Einheitszelle. Der rhomboedrische Habitus der Kristalle ist in der Vergrößerung leicht erkennbar (vgl. Abb. am Seiterand).

Obwohl die Acridinium-Verbindung 21 bereits über Röntgenbeugung untersucht wurde, <sup>[98,110]</sup> ist die Strukturlösung des entsprechenden  $\text{PF}_6^-$ -Salzes ( $21 \text{ PF}_6^-$ ) nicht literaturbekannt.

9-(4-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl)-10-methylacridiniumhexafluorophosphat ( $43 \text{ PF}_6^-$ ) kristallisiert in dem monoklinen System  $P2_1/c$  mit  $\beta = 95,0622(15)^\circ$  und nahezu gleichlangen Basisvektoren mit Längen von  $13,1507(3) \text{ \AA}$  ( $b$ -Achse),  $14,2776(3) \text{ \AA}$  ( $a$ -Achse)  $14,7210(2) \text{ \AA}$  ( $c$ -Achse). Die asymmetrische Einheit wird aus einem Molekül 43 mit Gegenion und einem Lösungsmittelmolekül (Dichlormethan) gebildet, welche mit vier Besetzungen über Symmetrioperationen die Einheitszelle aufbaut.

Die vorgestellten Acridinium-Verbindung mit Phenylacetal- bzw. Phenyl-Substituenten 43 und 21 zeigen im Festkörper keine offensichtlichen  $\pi - \pi$ -Stapelwechselwirkungen (siehe Abbildung 53). Die Anordnung im kristallinen Festkörper wird anscheinend von Parametern wie Dipolwechselwirkungen und Gesamtenergie der Packungsanordnung dominiert. Eine Kompilation von Strukturparametern für die Phenyl-Verbindung 21 und einige der gut vergleichbaren Systeme aus der Literatur <sup>[98,110,265]</sup> bietet Tabelle 13. Eine große Zahl von Acridinium-Verbindungen wurde von REISS und GOUBITZ *et al.* kristallographisch untersucht, unter diesen auch die erste Strukturlösung von 21 als Chloridhydrat <sup>[110]</sup> und das *p*-Tolyl-Derivat (93) als Perchlorat. <sup>[265]</sup>

Das Kristallsystem und die große Einheitszelle für 9-Phenyl-10-methylacridiniumhexafluorophosphat ( $21 \text{ PF}_6^-$ ) sind im Vergleich zu den publizierten Daten ungewöhnlich (vgl. Tabelle 13), aber keiner molekularen Eigenschaft zuzordnen (*vide infra*). Die Zusammenstellung<sup>a</sup> an Strukturparametern zeigt

<sup>a</sup> Ohne Daten für das protonierte 9-Phenylacridin oder anderweitige Derivate.



Mikroskopaufnahme eines Kristalls von  $21 \text{ PF}_6^-$  im Auflicht auf einem Aktentordner als Unterlage.

keine Auffälligkeiten für 21 und eine ausführliche Diskussion des Diederwinkels  $\phi_{(\text{Acr-Ph})}$  wurde bereits von STOWELL *et al.* kommuniziert.<sup>[96]</sup> Dieser hält fest, dass für die Familie an Phenyl-substituierten Acridinium-Ionen – unabhängig von Alkylierung oder Protonierung – eine Winkelverteilung für  $\phi_{(\text{Acr-Ph})}$  zwischen 63 bis 76° beobachtet wird (vgl. dazu Tabelle 13). Die Phenylacetal-Verbindung 43 wurde in dieser Auflistung aufgrund des größeren Substituenten herausgelassen. Die Strukturparameter von 43 zeigen allerdings keine Auffälligkeiten in den Bindungslängen und -winkel im Vergleich zu den Werten in Tabelle 13. Der Diederwinkel  $\phi_{(\text{Acr-Ph})}$  für das Acetal 43 liegt z.B. bei 73,0°.

In zweiter Näherung ist die Struktur des Phenylacridinium-Kations, welches durch Protonierung von Phenylacridin erhalten wird, mit dem 9-Phenyl-10-methylacridinium-Ion (21) vergleichbar. Mehrere Strukturen des protonierten Phenylacridins im kristallinen Festkörper sind bekannt, darunter das Chlorid<sup>[96]</sup> und Hydrogensulfat.<sup>[266]</sup> Letzteres wurde interessanterweise in zwei polymorphen Formen mit unterschiedlichen Farben gefunden – zeigt also Chromoisomerismus.<sup>[266]</sup>

Eine ähnliche Entdeckung wurde für 9-(*p*-Hydroxyphenyl)-10-methylacridiniumchlorid (29 Cl) gemacht, welches ebenfalls in zwei polymorphen Formen vorkommt;<sup>[267]</sup> eine orangefarbene, trikline Form mit einem Diederwinkel  $\phi_{(\text{Acr-Ph})}$  von 63° und eine Dunkelgelbe mit  $\phi_{(\text{Acr-Ph})}$  70°. Weiterführende Messungen wie Absorptionsspektren wurden in der kurzen Strukturkommunikation nicht berichtet,<sup>[267]</sup> es ist allerdings unwahrscheinlich das der Diederwinkel, welcher in der Normalverteilung liegt (*vide supra*) für den verschiedenen Farbeindruck respektive Absorption verantwortlich ist.

JONES, II. *et al.* merkten bereits im Jahr 1994 an, dass die Energiebarriere der Rotation für den 9-Substituenten im Grundzustand um das semiempirisch berechnete Minimum von 90° flach verläuft ( $\pm 20^\circ$ ) – also viele Konformere bei RT in Lösung zugänglich sind,<sup>[99,100]</sup> was an späterer Stelle durch DFT-Rechnungen auch für die Acridin- und Acridinium-substituierten Liganden in den Bis(terpyridin)metallkomplexen belegt werden soll (vgl. Abschnitt 1.3.4.2, Tabelle 7).

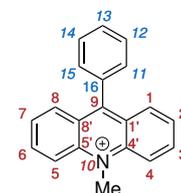
Wenn die Betrachtung auf größere Substituenten (Kronenether<sup>[97]</sup>) ausgedehnt wird, sind auch Werte von 57 bis 78° für  $\phi_{(\text{Acr-Ph})}$  möglich. Diese Werte werden vom jüngst publizierten 9-Phenyl-10-methylacridiniumperchlorat (21 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) noch um annähernd 6° übertroffen (83,7°; vgl. Tabelle 13).<sup>[98]</sup>

STOWELL *et al.* konstatierten als Quintessenz, dass „der Diederwinkel zwischen Phenylring und dem Acridingerüst eher eine Funktion der Kristallpackungsenergie als eine Funktion des Substituenten am Phenylring ist.“<sup>[96]</sup> Damit übereinstimmend, liegt die Verteilung der hier vorgestellten Strukturparameter der Moleküle sowohl für 9-Phenyl-10-methylacridinium-Ion (21) in den MKs als auch in Reinsubstanz im Erwartungsbereich.

**Tabelle 13:** Kristalldaten und ausgewählte (mittlere) Bindungslängen (in Å) und -winkel ( $\angle / ^\circ$ ) für das 9-Phenyl-10-methylacridinium-Kation<sup>[98,110]</sup> (21) bzw. des 9-(*p*-Tolyl)-Derivates<sup>[265]</sup> (93) im Festkörper sowie für die beiden kristallographisch unabhängigen Molekülonen von 21 in dem Co-Kristall 44+21.

	Verbindung (№) und Literaturreferenz ([Ref.])					
	21 PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> d. A.	(in MK [44+21]) d. A.	21 PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> d. A.	21 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> [98]	21 Cl <sup>-</sup> × H <sub>2</sub> O [110]	93 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> [265]
Kristallsystem	triklin		trigonal	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$		<i>R</i> $\bar{3}$	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>
$\alpha$	64,3349(9)		90	90	97,599(9)	90
$\beta$	81,5850(14)		90	101,2220(4)	96,633(9)	96,106(6)
$\gamma$	80,6293(14)		120	90	108,026(6)	90
Besetzung	2, 1		18	4	2	4
Vol. / Å <sup>3</sup>	2514,5		7793,3	1693,9	808,7	1860,5
R-Wert / %	5,0		3,2	3,6	5,8	6,7
Grundkörper <sup>a</sup>	an Pos. 1	an Pos. 2				
C(1/8)–C(2/7)	1,360(6)	1,359(7)	1,356(2)	1,368(1)	1,357(7)	1,352(7)
C(2/7)–C(3/6)	1,410(1)	1,405(7)	1,404(3)	1,416(1)	1,403(5)	1,395(7)
C(3/6)–C(4/5)	1,364(4)	1,368(6)	1,362(3)	1,372(1)	1,363(7)	1,350(7)
C(4/5)–C(4'/5')	1,421(5)	1,417(4)	1,416(2)	1,423(1)	1,421(5)	1,411(7)
C(4'/5')–N(10)	1,373(6)	1,373(4)	1,370(2)	1,370(1)	1,366(5)	1,371(5)
C(4'/5')–C(1'/8')	1,430(8)	1,426(5)	1,426(2)	1,427(1)	1,428(4)	1,421(5)
C(1'/8')–C(1/8)	1,426(6)	1,427(3)	1,429(2)	1,428(1)	1,428(6)	1,430(6)
C(1'/8')–C(9)	1,408(1)	1,405(2)	1,406(2)	1,406(1)	1,405(5)	1,403(6)
9-Aromat						
C(9)–C(16)	1,497(5)	1,492(5)	1,487(2)	1,490(1)	1,485(4)	1,487(5)
C(16)–C(11/15)	1,390(6)	1,394(7)	1,393(2)	1,395(5)	1,392(6)	1,376(7)
C(11/15)–C(12/14)	1,387(2)	1,391(6)	1,382(2)	1,394(1)	1,382(5)	1,379(7)
C(12/14)–C(13)	1,375(2)	1,385(5)	1,383(2)	1,392(1)	1,379(7)	1,363(7)
N-Methyl-Gruppe						
N(10)–C <sub>Me</sub>	1,478(6)	1,484(6)	1,477(2)	1,477(1)	1,490(5)	1,477(5)
Torsionswinkel <sup>b</sup>						
$\phi$ (Acr-Ph)	69,2	73,8	59,7	83,7	68,1	77,8

<sup>a</sup> Die Nummerierungsschemata für die Atome der publizierten Röntgenstrukturanalysen von 21 bzw. 93 weichen untereinander und von dem in dieser Arbeit gewählten Schema ab. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurde das am Seitenrand gezeigte Schema (im Wesentlichen nach IUPAC-Nomenklatur) für alle Datensätze adaptiert. <sup>b</sup> Aus der *least-squares*-Fläche des Acridin-Bausteins (C1-C9 und N10) bzw. Phenyl-Restes (C11-C16) ermittelt.



Atomnummerierung für  
Tabelle 13.

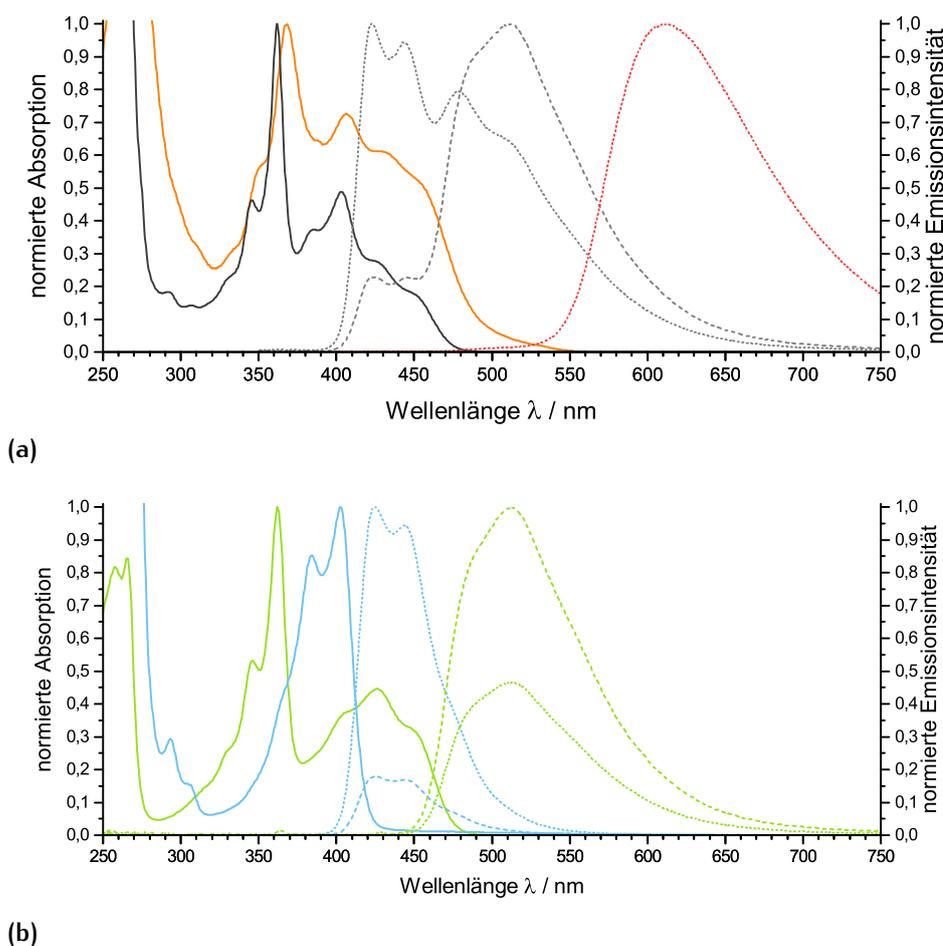
#### 1.5.1.4 Eigenschaften

Die Mischkristalle aus 10-Methyl-9(10*H*)-acridinons (44) und dem Acridiniumphenylacetal 43 (MK [44+43]) kristallisieren aus einer Lösung deponiert auf Glas- und Quarzglasoberflächen erneut als (dünne) Mischkristallschicht, wie leicht anhand der orangenroten Lumineszenz (Abbildung 54) unter Illuminierung mit einer Hand-UV-Lampe festgestellt werden konnte. Die filmbildenden Eigenschaften werden der aufgrund von den  $\pi - \pi$ -Stapelwechselwirkungen ausgebildeten Vorzugsachse zugeschrieben. Schichtausrichtung und -dicke sowie Morphologie wurden jedoch bisher nicht weiter untersucht.



Mikroskopaufnahme der Co-Kristalle im Auflicht.

Die Mischkristalle [44+43] emittieren gegenüber den Reinkomponenten deutlich bathochrom verschoben als unstrukturierte Bande mit  $\lambda_{Em.} = 612$  nm (Abbildung 54, **a**). Das Absorptionsspektrum ist dagegen in erster Näherung als eine Summe der Einzelkomponenten zu betrachten (Abbildung 54, **b**). Bedingt durch die Messungen als Schicht sind die Intensitäten jedoch nicht vergleichbar. Die Banden erscheinen verbreitert, welches für ein Festkörperspektrum nicht verwundert. Kleine Ungenauigkeiten sollten bedingt durch Streulichteinflüsse und deren manuelle Korrektur durch Anpassung der Basislinie nicht überbewertet werden. Entsprechend kann nicht beurteilt werden, ob die schwache Bande bei  $>500$  nm ein Effekt der Mischkristallbildung oder ein Artefakt darstellt (Abbildung 54, **a**).

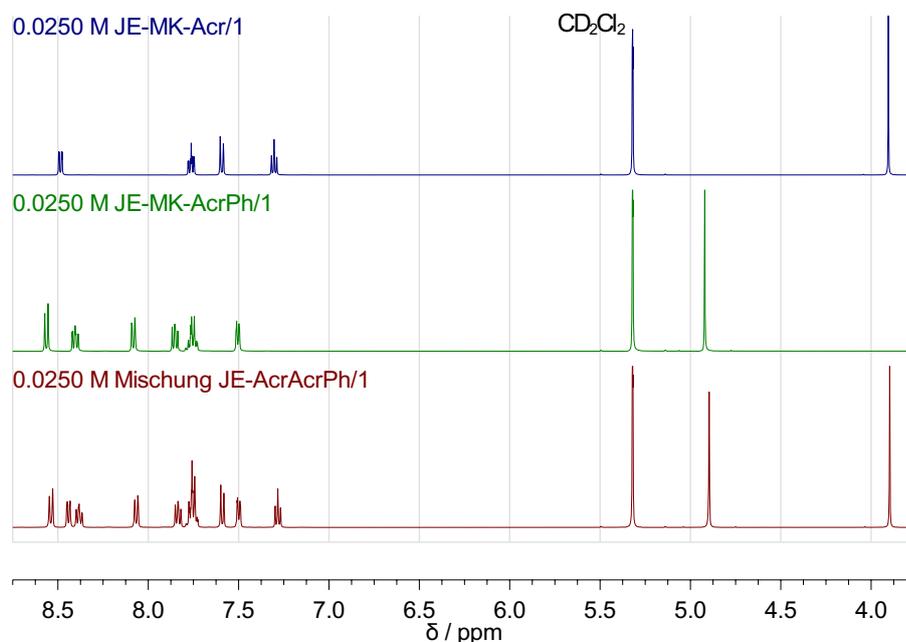


**Abbildung 54.** Streulichtkorrigiertes Absorptionsspektrum von MK [44+43] als Schichtmessung auf optischem Quarzglas (orangefarben) und zugehörige Emission (rot) sowie das Absorptionsspektrum und das Emissionsverhalten bei  $\lambda_{\text{Ex.}}$  360 nm (gepunktet) bzw. 430 nm (gestrichelt) der gleichen Probe in Ethanollösung (grau, **a**) Die untere Abbildung (**b**) zeigt das Absorptions- und Emissionsverhalten von 10-Methyl-9(10H)-acridinon (44) (Blautöne) und 9-Phenyl-10-methylacridinium-Kations (21) (Grüntöne) bei gleichen Bedingungen. Die Messungen wurden von Frau Dr. Regina Brockhinke durchgeführt.

Werden die Kristalle wieder in Lösung gebracht, ist deutlich die Bandenstruktur der Einzelkomponenten als Summe im Spektrum sichtbar (Abbildung 54). Die Emission verhält sich proportional zu dem Verhältnis der Absorption an der gewählten Anregungswellenlänge (Abbildung 54, **a**, graue Spektren), wie durch Fluoreszenzmessungen der Reinstoffe 10-Methyl-9(10H)-acridinon (44) und 9-Phenyl-10-methylacridiniumhexafluorophosphat ( $21 \text{ PF}_6^-$ ) gezeigt werden konnte (Abbildung 54, **b**, in Blau- bzw. Grüntönen). Eine übereinstimmendes Verhalten wurde in Acetonitril, welches häufig als Lösungsmittel für Acridinium-Verbindungen verwendet wird, erhalten (nicht zusätzlich gezeigt).

Beide Co-Kristalle sind in polaren Lösungsmitteln besser löslich als die unlös-

lichste Komponente, das 10-Methyl-9-acridinon (44), für sich betrachtet. Dieses kann als Hinweis auf Wechselwirkungen der Komponenten in Lösung gedeutet werden und würde auch die unvollständig verlaufende Reaktion in diesem Schritt der Ligandensyntheseroute erklären. NMR-Versuche mit den Reinsubstanzen, *viz.* 10-Methyl-9(10*H*)-acridinon (44) und dem 9-Phenyl-10-methylacridinium-Salz ( $21 \text{ PF}_6^-$ ), als 1 : 1-Mischung in verschiedenen Gesamtkonzentrationen (7,5 - 25,0 mM) ergab jedoch keine signifikante Verschiebung der Resonanzfrequenzen, die eine dauerhafte<sup>a</sup> Interaktion der Komponenten zu einem Komplex in Lösung unterstützen würde. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der konzentrierten Lösung ist praktisch identisch mit Spektren, die von verdünnten Lösungen aufgenommen wurden (siehe Abbildung 102*f.* im Anhang). Als Lösungsmittel wurde spezifisch Dichlormethan verwendet, da es zu den unpolaren Lösungsmitteln gehört, in denen sich Acridiniumsalze noch ausreichend lösen und ferner wurde es ebenfalls für die Kristallisationsansätze verwendet.



**Abbildung 55.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (relevanter Bereich) von je 25,0 mM 44 (blau) und  $21 \text{ PF}_6^-$  (grün) sowie der 1 : 1-Mischung (dunkelrot) gelöst in Dichlormethan- $d_2$ .

<sup>a</sup> Zumindest auf der Zeitskala der  $^1\text{H}$ -NMR-Experimente.

## 1.5.2 Zusammenfassung und Ausblick des Co-Kristall-Themas

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass strukturelle Ursachen – abgesehen von den offensichtlichen dipolvermittelten  $\pi - \pi$ -Stapelwechselwirkungen der Bausteine in der Kristallpackung – ausgeschlossen werden können. Der Diederwinkel  $\phi$  liegt im Erwartungsbereich. Die strukturelle Vielfalt an z.B. Packungsordnungen beider Komponenten und ähnlicher Derivate ist bereits gut dokumentiert.<sup>[96,266,267]</sup> Die Beschreibung eines ähnlichen Phänomens, wie dem hier gezeigten Festkörperstrukturmotiv, ist jedoch nach derzeitigem Wissensstand nicht bekannt. Anhand der Molekülausrichtung ist anzunehmen, dass Dipol-Dipol-Wechselwirkungen<sup>a</sup> die Triebkraft für die starke Tendenz zur Ausbildung der Co-Kristalle aus 10-Methyl-9-acridinon (44) und der 9-substituierten Acridinium-Verbindung 43 bzw. 21 sind.

Das Auftreten der orangefarbenen Lumineszenz für die Mischkristalle aus Acridinon und Acridiniumphenylacetat (MK [44+43]) ist aus zeit-stationären Emissionsspektren nicht zu verstehen. Eine weitere vertiefende Untersuchung dieses Phänomens war bisher nicht möglich, da diese Thematik eindeutig in die Domäne der spektro- und physikochemischen Festkörper- und Materialwissenschaften fällt. Diese Art der Expertise, darunter fällt zum Beispiel die zeitaufgelöste Messung an kristallinen Festkörpern, ist zum aktuellen Zeitpunkt an der Universität Bielefeld nicht vorhanden. Ebenso könnte TA-Spektroskopie sowohl für feste als auch gelöste Proben wertvolle Erkenntnisse liefern. Die Zeitskala dieser spektroskopischen Methoden ist deutlich kleiner als beispielsweise die der NMR-Spektroskopie. Die guten filmbildenden Eigenschaften wie z.B. auf Quarzglasplättchen erleichtern dabei die experimentelle Handhabung für spektroskopische Messungen. Ein Kooperationsversuch mit dem AK BENNISTON (Universität Newcastle), einem Experten auf dem Gebiet der Acridinium-Verbindungen, konnte bisher nicht initialisiert werden.<sup>b</sup>

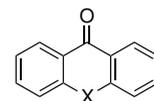
Die auffällige Schichtstruktur legt eine strukturelle Ursache für die Emission, wie die Exziton-Aufspaltung (vgl. KASHA<sup>[269]</sup>),<sup>c</sup> was jüngst (2013) von JUNG *et al.* für die Kristallmodifikationen von BODIPY-Derivaten publiziert wurde,<sup>[271]</sup> und ähnliche Effekte für parallel ausgerichteten Dipole nahe.<sup>d</sup>

Die sehr naheliegende Substitution von 10-Methyl-9-acridinon (44) mit Xanthon und Thioxanthon<sup>e</sup> (siehe Strukturschema am Seitenrand) ergab jedoch bisher in einigen ersten Kristallisationsversuchen mit dem 9-Phenyl-10-methylacridinium-Kation (21) keine Co-Kristalle.

Das von der Packungsanordnung günstigere 9-Phenylneopentylacetal-10-me-

<sup>a</sup> Quadropol- und höhere Multipol-Ordnungen eingeschlossen. <sup>b</sup> Der AK BENNISTON war seinerzeit noch in der Beschaffungsphase der notwendigen Ausrüstung für photophysikalische Untersuchung an kristallinen Festkörpern.<sup>[268]</sup> <sup>c</sup> Ähnliche Überlegungen führten zu den beigesteuerten Inhalten und photophysikalischen Messungen in Veröffentlichung № 4.<sup>[270]</sup>

<sup>d</sup> Vgl. HARIHARAN *et al.* für FÖRSTER-artige Energieübertragung für ein Naphthalenimid-Perylenimid-Konjugation im Festkörper.<sup>[272]</sup> Im hier vorliegenden Fall ist allerdings *kein* zu der Emission korrelierendes Fluorophor anwesend. <sup>e</sup> Nach IUPAC: Xanthen-9-on und Thioxanthen-9-on.



X = O, Xanthen-9-on;  
S, Thioxanthen-9-on.

thylacridinium-Derivat 43 wurde bisher noch nicht versucht, in Gegenwart von Xanthon oder Thioxanthon zu co-kristallisieren. In gleicher Weise steht eine Untersuchung dieser Substanz als Interaktionspartner in Lösung noch aus. Die einfache Zugänglichkeit von Acridinium-Derivaten ermutigt zum Fortführen dieses Forschungsgebiet – z.B. die Untersuchung der analogen Thiophenylverbindungen wie z.B. dem 9-(2-Thienyl)-10-methylacridinium-Ion (22) oder des entsprechenden Acridiniumthienylneopentylacetals durch Oxidation des Acridanacetals 46 (vgl. Ligandensynthese, Abschnitt 1.2.1.3).

## 1.6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK DES TERPYRIDIN-PROJEKTS

»Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an, interessant zu werden, wo sie aufhört.«<sup>a</sup>

— Justus Freiherr von Liebig (1803-1873), deutscher Chemiker

Zusammenfassend konnte eine in sich konsistente Reihe von Terpyridin-Liganden 24, 26, 25 und 27 mit einem Acridin/-ium-Substituenten und Linker-Baustein erfolgreich synthetisiert werden. Die homoleptischen Ru<sup>II</sup>- und Zn<sup>II</sup>-Komplexe 62-66 bzw. 67-70 dieser Liganden stellen im Vergleich mit den kleineren Homologen, *viz.* Komplexe mit Pyridin/-ium-Substituenten, [66,115,116,117,118,119,120,121] durch die chromophoren Eigenschaften des Acridin/-ium-Substituenten ein weitaus dynamischeres System dar, wie nachfolgend präsentiert wird. Wenn die zusätzlichen Absorptionsbanden des Acridin/-ium-Chromophors nicht in die Betrachtung einbezogen werden, entsprechen die Ruthenium(II)-Komplexe 62-66 in den physikochemischen Eigenschaften der Absorption und Elektrochemie in erster Näherung den Pyridin/-ium-Homologen. [66,116,118,121]

Kurzvorstellung der Systeme.

Das Absorptionsspektrum kann für alle Ru<sup>II</sup>- und Zn<sup>II</sup>-Komplexe 62-66 bzw. 67-70 als eine Überlagerung der Banden des unsubstituierten Stammkomplexes und des Acridin bzw. Acridinium-Chromophors betrachtet werden. Eine elektronische Entkopplung im Grundzustand ist damit anzunehmen.

Die Acridin-substituierten Komplexverbindungen 62, 65 sowie 67 und 69 lassen sich analog zu Acridin (1) durch Säure zu Acridinium-Verbindungen protonieren, wodurch das Absorptionsverhalten der Komplexe pH-abhängig gesteuert werden kann. Dies hat einen sichtbaren Einfluss auf die MLCT-Bande der Ru<sup>II</sup>-Komplexe 62 und 65, welche *ca.* 5-10 nm bathochrom verschoben wird, aber deutlich an spektraler Breite gewinnt. Diese Absenkung der Energien der  $\pi^*$ -MOs (bei C<sub>2</sub>-Symmetrie = degeneriertes LUMO) war anhand der Pyridin/-ium-Homologen [118,121] erwartet worden. TD-DFT-Rechnungen zeigen jedoch, dass aufgrund des vergrößerten  $\pi$ -System im Acridinium-Grundkörper für die Komplexe mit diesen Substituenten, *viz.* 63, 64 und 66, nun *zwei* separate MLCT-Banden anzunehmen sind, die jeweils in die  $\pi^*$ -MOs des Terpyridin- und des Acridinium-Grundkörpers anregen.

Die zu der Protonierung analoge Alkylierungsreaktion des Acridin-Bausteins mit Methyljodid ist irreversibel und wurde erfolgreich für die Synthese des Komplexes [Ru(MeAT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (63) aus [Ru(AT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (62) nach dem „Chemie-am-Komplex“-Ansatz durchgeführt. Für Komplexe mit Phenyl- oder Thienyl-Linker und 10-Methylacridinium-Substituenten, *viz.* 64, 66, 68, 70, wurden stattdessen

<sup>a</sup> Zugeschrieben als Bemerkung in den „Chemischen Briefen“. Digital als Volltext verfügbar über das Liebigmuseum [www.liebig-museum.de/justus\\_liebig/chemische\\_briefe/](http://www.liebig-museum.de/justus_liebig/chemische_briefe/) oder in altdeutscher Schrift über das *google*-Buchdigitalisierungsprojekt unter [books.google.de/books?id=Ep0AAAAAMAAJ](http://books.google.de/books?id=Ep0AAAAAMAAJ), zuletzt abgerufen am 18.01.2014.

entsprechende Liganden synthetisiert. Für den Aufbau der Phenyl- und Thienyl-erweiterten Liganden 25 und 27 wurde gezielt die Synthese über Dihydroacridin (= Acridan)-Vorstufen gewählt und das leicht oxidierbare Wasserstoffatom des Acridans als ‚Schutzgruppe‘ in der Synthesesequenz betrachtet. Die zuerst verfolgte Syntheseroute führte zu der Entdeckung der Co-Kristallbildung von Ligandenvorstufen mit *N*-Methylacridinon (44).

Die über den „Chemie-am-Komplex“-Ansatz oder über die entsprechende Liganden 25 und 27 gewonnenen Komplexe mit Acridinium-Baustein reagieren mit starken Nucleophilen zu entsprechenden Acridanderivaten. Diese Reaktion ist häufig irreversibel (*vide infra*). Im Rahmen dieser Arbeit stellte diese Additionsreaktion eine einfache, aussagekräftige Möglichkeit dar, den Einfluss des Acridinium-Bausteins auf die Eigenschaften des gesamten Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Ensembles in Hinblick auf EWG- und Delokalisierungseffekte zu beweisen. Im Gegensatz zu den Ru<sup>II</sup>-Pyridin/-ium-Homologen sind die Komplexe 62-66 dieser Arbeit bei RT nicht lumineszent.

Lumineszenzergebnisse.

Dieses verwundert, da die chromophoren Acridin/-ium-Bausteine mit der Prämisse gewählt wurden, ein Multichromophores-System in Anlehnung an die Systeme von MAESTRI *et al.* [15] und HANAN *et al.* [16] 14 bzw. 20 zu konstruieren. Bei tiefer Temperatur und in glasartigen Lösungsmittelmedien sind die Ru<sup>II</sup>-Komplexe 62-66 lumineszent und zeigen Emissionsspektren, welches von Position und Charakteristika einem <sup>3</sup>MLCT-Zustand als Emitter entsprechen. Die Position des Emissionsmaximums  $\lambda_{Em}$ . (als Approximation der Triplett-Energie  $E_{MLCT}$ ) korrelieren allerdings nicht mit dem Linker-Baustein und folgen der Reihenfolge  $\lambda_{Em}$ . = Phenyl- < ohne Linker < Thienyl-Linker.

Eine duale Emission wie z.B. von HANAN *et al.* [92] für heteroleptische Verwandte des ursprünglichen MAESTRI-Anthracen-Systems 14 oder von HARRIMAN *et al.* für Pyren-System 19 [75] berichtet wurde, konnte hingegen bei den Tieftemperaturmessungen nicht beobachtet werden. Eine überlagerte duale Emission wäre bei energetisch geringfügig separierten Energieniveaus der Triplett-Zustände, welches antizipiert wurde, jedoch auch überlagert und eine Unterscheidung in zeitstationären Messungen nicht möglich. Mittels zeitgesteuerte (*time-gated*) Messungen, welche erstmals im AK MATTAY durchgeführt wurden, konnte die Tieftemperaturlumineszenz als ungewöhnlich langlebig für einen <sup>3</sup>MLCT-Emitter charakterisiert werden. In Zusammenarbeit mit dem AK GULDI (Universität Erlangen-Nürnberg) konnte gezeigt werden, dass die Emission der Ru<sup>II</sup>-Komplexe 62-66 dieser Arbeit zwei Lebenszeitkomponenten mit 0,10 - 0,22 ms bzw. 1 - 2 ms (und bis zu  $9,5 \pm 1,5$  ms für 64) bei 77 K beinhaltet. Als Kontrollexperiment diente, wie oben bereits angedeutet, die *in-situ* Überführung des Acridinium-Bausteins in ein Acridan (Hydrid-Transfer) oder Acridan-9-ol (Zusatz von Hydroxidionen), welches die Rückkehr zu den üblichen 10 - 13  $\mu$ s Lumineszenzlebenszeiten der Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexe bei 77 K bewirkt. Die lange Lumineszenzlebensdauer bei dieser Temperatur ist typisch für die Emission organischer Chromophore aus dem Triplett-

Zustand. Es wird daher eine Interaktion zwischen dem Acridin/-ium-Baustein und dem <sup>3</sup>MLCT-Zustand anhand der Lebenszeiten angenommen, die sich mit zunehmender Temperatur und/oder in flüssiger Lösung zu einem nicht-emittierenden und größtenteils am Chromophor lokalisierten Triplett-Zustand wandelt. Für die Acridinium-Reihe 63, 64 und 66 ist des Weiteren *zusätzlich* eine Desaktivierung nach dem p-e<sup>-</sup>T-Mechanismus anhand der thermodynamischen Betrachtung möglich, wie nachfolgend beschrieben wird. Diese Interpretation wird durch TA-Messungen bei RT in Kooperation mit dem AK GULDI (vgl. Veröffentlichung № 1 und № 2) und durch DFT-Rechnung gestützt. Die Acridin-Komplexe 62, 65 und 69 ergeben intensive Transienten über den Vis-Bereich mit zwei Komponenten – einer kurzlebigen (sub-ns) und einer sehr langlebigen (µs) – in der Lebenszeit, [2] während die Acridinium-Komplexe 66 und 70 grundsätzlich kurzlebig (sub-ns) sind.

Die generell schnellere Relaxation der Ruthenium(II)-Verbindungen mit Acridin-Baustein 65 gegenüber der Zink(II)-Verbindung 69 bei RT kann auf das niedrig-liegende <sup>3</sup>MC-Energielevel als typischen Desaktivierungspfad der Ru<sup>II</sup>-Komplexe *zusätzlich* zu den <sup>3</sup>LC-Zuständen zurückgeführt werden. DFT-Rechnungen ermöglichten Strukturen für den Grundzustand und für Triplett-Zustände zu evaluieren. Experimentell ist die Struktur des direkt verknüpften Komplexes [Ru(MeAT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (63) und des Zn<sup>II</sup>-Komplexes [Zn(MeATT)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (70) über die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen bestimmt worden. Die Übereinstimmung der strukturellen Parameter mit den quantenmechanischen Rechnung für den Grundzustand war gut, wodurch valide Einblicke in die elektronischen Zustände in den Komplexen ableitbar sind.

DFT-Ergebnisse.

Die Elektronendichteverteilung der Grenzorbitale (HOMO/LUMO<sub>±5</sub>) entsprach mit Beteiligung Ru-*d<sub>xy,xz,yz</sub>*-Orbitalen in unmittelbarer Nähe der HOMO-LUMO-Energielücke (für 62, 65) bzw. als die höchsten besetzten Grenzorbitale (für 63, 64, 66) den Erwartungen. Für die Acridinium-substituierten Komplexe 63, 64, 66 sind die energetisch niedrigsten vakanten Akzeptororbitale von π\*-Charakter und am Acridinium-Fragment lokalisiert. Erst danach folgen die π\*-Orbitale des Terpyridin-Fragments, welche klassischerweise sonst (62, 65) das LUMO darstellen. Für die Zn<sup>II</sup>-Komplexe (68-70) ist keine Beteiligung von der MOs des Metallions an den Grenzorbitale sichtbar und diese werden größtenteils von Acridinium-lokalisierten π- bzw. π\*-MOs gebildet.

Des Weiteren wurden für die Ru<sup>II</sup>-Komplexe dieser Arbeit (62-66) jeweils verschiedene Triplett-Zustände respektive die Geometrien selbiger berechnet. Dies war über gezielte manuelle Manipulation der Startgeometrie vor der Spin-unbeschränkten Relaxation möglich. Die Natur des Triplett-Zustands (LC, MC oder MLCT) ist häufig direkt aus Strukturparametern wie Bindungslängen und -winkeln ersichtlich, kann aber auch über MULLIKEN-Spinpopulationanalyse und Modellierung der Spindichtedifferenz abgeleitet werden.

Die Dynamik der Systeme 63, 64 und 66 wurde anhand des Diederwinkels zwischen Terpyridin- und Acridin/-ium-Bausteinen bzw. für Systeme mit

Linkern zwischen allen verknüpfenden Bindungen über Einzelpunktenergieberechnungen und Abrastern der relaxierten PES entlang der Winkel evaluiert. Es zeigte sich, dass in der Nähe des energetischen Potentialminimums des Systems beide Methoden geeignet sind, während die Rotationsbarriere um den Diederwinkel nur bei relaxierter PES sinnvolle Werte ergab. Die Geometrie im Rotationsübergangszustand entspricht interessanterweise sehr gut den berechneten Triplett-Geometrien für den  $^3\text{LC}$ -Zustand. Die nahezu identische Geometrie legt nahe, dass hier eine potentielle, gemeinsame Geometrie der beiden Hyperflächen für den Wechsel von dem Triplett- in den Grundzustand gefunden wurde und damit ein Pfad für die rasche Relaxation des Systems über einen überlappenden Schwingungsquantezustand möglich ist. Die DFT-Modellierung konnte dagegen nicht klären, in welchem Punkt sich die quaternisierten Derivate 63, 64 und 66 von den Acridin-Komplexen 62 bzw. 65 unterscheiden, da erstgenannte experimentell deutlich schneller relaxierten als die Acridin-Verbindungen (*vide supra*).

*p-e<sup>-</sup>T - ein Grund?*

Ein kompetitiver  $e^-T$  kann aufgrund der elektrochemischen Gegebenheiten bei Temperaturen über 77 K nicht ausgeschlossen werden.

In glasartigen Lösungsmitteln sind neben trivialen Temperatureffekten auf die Energieniveaus auch insbesondere  $e^-T$ -Prozesse durch die eingefrorene Solvatisierung energetisch ungünstig, während ET-Prozesse zwischen den Bausteinen weiterhin möglich sind. Für die Acridinium-Komplexe 63, 64 und 66 konnte über elektrochemische Messungen in Verbindung mit den Tieftemperaturdaten gezeigt werden, dass nach Gleichung 4 die GIBBS-Energie des  $p-e^-T$  mit Werten von *ca.*  $-0,09$  bis  $-0,23$  eV energetisch günstig ist (vgl. Tabelle 6). Der Verlust der Lumineszenz bei RT ergibt sich für diese Verbindungsreihe demnach zwangsläufig. Der exergonische  $p-e^-T$ -Prozess ist den Veränderungen des Reduktionspotentials durch die Verknüpfung der Bausteine zuzuschreiben, die, anders als in der Konzeption (Abschnitt 1.1.4) gefordert, weder vorteilhaft noch unabhängig agieren und in den Komplexen bei stärkeren positiven Reduktionspotential liegen als für viele Referenzverbindungen (vgl. Abbildung 23). Das Oxidationspotential des Ruthenium(II)ions liegt dagegen wie bereits angedeutet kaum verändert vor und ist gut vergleichbar mit der Pyridin/-ium-Serie 31/32a-c oder homologen 4'-substituierten Komplexen mit Phenyl-, Tolylo- oder Thienyl-Resten 5, 6 bzw. 7a. [23,69,95] Für die Alkylpyridinium-Systeme 32a-c von CONSTABLE *et al.* [66,116,121] oder Triphenylpyridinium-Systeme wie z.B. 33a,b von LAINÉ *et al.* [122,123] konnte bedingt durch die weiterhin stärker negativen Reduktionspotentiale der N-Heterocyclen eine endotherme Abschätzung für den  $p-e^-T$ -Prozess der jeweiligen Komplexverbindung getroffen werden.

*Anwendung als Sensitizer.*

Der langlebige, nicht-emittierende Triplett-Zustand, welcher für die Komplexe 65 und 69 mit Thienyl-Linker *via* TA nachgewiesen werden konnte, ließ sich auch durch einige Experimente zu der Anwendung von langlebigen Triplett-Zuständen als  $\text{O}_2$   $^1\Delta_g$ -Photosensibilisator stützen bzw. nutzen. Für typische Testsubstrate wie 2,3-Dimethyl-2-buten (84) und (R)-(+)-Limonen (86a) ließen

sich die charakteristischen Hydroperoxide 85 bzw. 87a–f der SCHENCK-En-Reaktion nachweisen.

Die Auswahl an Lichtquellen und die, im Gegensatz zu den Ru<sup>II</sup>-Komplex, nur im blauen Spektralbereich absorbierenden Zn<sup>II</sup>-Komplexe und Liganden schränkten die Messmethoden zur Quantifizierung der O<sub>2</sub> <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>-Produktion ein. Anhand der Analyse der Umsetzung von DHN (91) konnte jedoch die Bildungseffizienz gegenüber typischen Sensitizern wie Methylenblau (89) bestimmt werden. Speziell der Komplex [Ru(ATT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (65) zeigt mit einer Quantenausbeute der Singulett-Sauerstoffproduktion (Φ<sub>1O<sub>2</sub></sub>) von 82 % eine hohe Effizienz.

Ein Vorteil, den es zu unterstreichen gilt, wurde in Veröffentlichung N<sup>o</sup> 2 angeführt: [2] Acridin (1) ist bereits für sich betrachtet ein effektiver Triplett-Sensitizer; kann aber *nicht* – im Gegensatz zu Anthracen – bei Photoanregung in Gegenwart von molekularem Sauerstoff durch selbst-sensibilisierte O<sub>2</sub> <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>-vermittelte *endo*-Peroxidbildung abgebaut werden. Allerdings absorbiert Acridin (1) kaum oberhalb von 385 nm. Der stark absorbierende Komplex [Ru(ATT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (65) dient demnach als Lichtsammelkomplex (plakativ: ‚Antenne‘), um die Energie langwelliger Photonen zu absorbieren und über nachfolgenden ISC am Komplexfragment dem *per se* (im Triplett-Zustand) sensibilisierenden Acridin-Chromophor *via* ET zuzuführen. Im Fall des Zn<sup>II</sup>-Komplexes [Zn(ATT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (69) ist die Effizienz aufgrund der unvorteilhaften Eigenschaften (keine MLCT-Bande, unbekannte ISC-Rate) trotz längerer Lebenszeit des Triplett-Zustands geringer. Ein umfassender Vergleich dieser Komplexe mit Acridin (1) bzw. den abgeleiteten Liganden 24 und 26 bei Bestrahlung im niedrigen Wellenlängenbereich war aufgrund der eingeschränkten Lichtquellenwahl und geeigneten Testsubstraten (vgl. Diskussion von DPBF, Abschnitt 1.4.2.4) nicht möglich. Des Weiteren sind alle Acridinium-Liganden (25, 27) und evaluierten Komplexe (66, 70) aufgrund ihrer geringen Lebensdauer für diese Anwendung ungeeignet, obwohl diese im Vis-Bereich absorbieren.

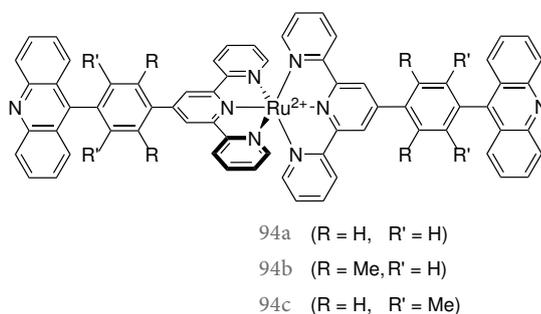
Der Einsatz der Komplexe in DSSC-Anwendungen wurden ebenfalls evaluiert: Die Ru<sup>II</sup>-Komplexe 65 und 66 der Thienyl-Liganden (L = 26, 27), welche eine hohe Überlappung mit der solaren Irradianz zeigen, wiesen nur eine niedrige Affinität zu den verwendeten TiO<sub>2</sub>-Elektroden auf. Ein mehrstufiger Aufbau von heteroleptischen Komplexen auf der Elektrode, der nur für Zn<sup>II</sup>-Komplexe möglich ist, [177] wurde mit den Thienyl-Liganden 26 und 27 an der Universität Basel durchgeführt und getestet. Die DSSCs zeigten jedoch keine nennenswerte Aktivität.

Diese Zusammenfassung soll nicht darüber hinweg täuschen, dass noch einige offene Fragestellungen existieren. Im folgenden sind einige aussichtsreiche Aspekte für weitere Forschungen beschrieben, die von Teilgebieten bis zu eigenständigen Arbeitsthemen reichen.

*Offene Fragen.*

In Hinblick auf die Anwendung des langlebigen Triplett-Zustands von [Ru(ATT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (65) und [Zn(ATT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (69) (1,09 bzw. 15,8 μs) kann auch die TTA für die Photonenkonvertierung untersucht werden. [229,230,231] Als Prototypakzeptor

könnte das im AK MATTAY vorhandene Diphenylanthracen (DPA) verwendet werden und für eine umfassende Studie wäre zusätzlich eine Substanzbibliothek sinnvoll. Vor diesem und dem Hintergrund, dass der Phenylacridinium-Komplex 64 unerwarteterweise eine hypsochrome Verschiebung zeigt, wäre sicherlich die Neuaufnahme der ersten Versuche, ein Phenylacridin-Baustein zu synthetisieren (vgl. Abschnitt 1.2.1.2) und in das Konzept zu integrieren (siehe Schema 1.31), wünschenswert. Der fehlende Komplex 94a in der bisherigen Serie an Komplexen 62-66 könnte um stärker rotationsgehinderte Varianten 94b,c ergänzt werden, um den Einfluss des Diederwinkels weiter aufzuklären. Dies geht einher mit der Verfeinerung der theoretischen Studien zu diesen Systemen, um ein vollständigeres Bild der PES zu gewinnen (vgl. Studie von DAMRAUER *et al.* [49]). In dieser Hinsicht sind die weiterführenden Betrachtungen der PES z.B. für die verschiedenen Triplett-Zuständen und für den potentiellen Schnittpunkt zu der Hyperfläche des Grundzustand von theoretischem Interesse und bilden Grundlage für ‚synthetisch-entkoppelte‘ theoretische Arbeiten in Anlehnung an die Studien der schwedischen Forschergruppe um JOHANSSON, GODINHO, PERSSON und HAMMARSTRÖM *et al.* [33,61,62,219]. Das rotationsgehinderte System 94c erinnert außerdem stärker an das ‚berühmte‘ 9-Mesityl-10-methylacridinium-System (23). Eine Methylierung der Verbindungen 94a-c wäre jederzeit über den ‚Chemie-am-Komplex‘-Ansatz analog zu der Umwandlung von 62 zu 63 möglich.



**Schema 1.31.** Der *missing link* der Komplexfamilie 94a und weitergedachte, rotationsgehinderte Varianten 94b,c.

Eine Derivatisierung von 65 durch ‚Chemie-am-Komplex‘ z.B. mit Bromessigsäure wäre unter Umständen auch eine Möglichkeit neben dem Ladungsausgleich, die Affinität zu der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche zu erhöhen. Durch solche Modifikationen wäre eine Reevaluierung der DSSC-Thematik sinnvoll und könnte z.B. um die Kombination von einem TPA-substituierten Terpyridin-Ligand als Donor-Fragment erweitert werden. Ein heteroleptische Komplex mit dem ATT-Ligand (26) würde nach Quaternisierung mit Bromessigsäure ein interessantes Donor-Akzeptor-System für einen CS-Zustand darstellen.

Da die Reduktionspotentiale im Falle von Acridinium-Verbindungen nicht unerheblich vom Lösungsmittel abhängig sind ( $\approx \Delta 0,1$  V) und ein negatives Redoxpotential für polare Lösungsmittel beobachtet wird, [150] wäre eine Unter-

suchung der vorliegenden Komplexe 62-66 in Wasser aussichtsreich, um den  $p-e^-T$ -Prozess zumindest für den direkt verknüpften Komplex  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) zu unterbinden. Anion-Metathese von  $\text{PF}_6^-$  zu wasserlöslichen  $\text{HSO}_4^-$ -Anionen wurde jüngst von *CONSTABLE et al.* anhand der Pyridinium-Homologen 32 beschrieben. [121]

Aus analogen Betrachtungen zu der Elektrochemie (vgl. Gleichung 4) erscheint die Synthese der homoleptischen Osmium(II)-Komplexe mit Acridinium-erweiterten Terpyridin-Liganden wie 25 oder 27 wenig aussichtsreich. Das Oxidationspotential liegt für typische Vertreter der Reihe wie  $[\text{Os}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (16),  $[\text{Os}(\text{phtpy})_2]^{2+}$  (80) oder  $[\text{Os}(\text{pytpy})_2]^{2+}$  (82) bei 0,49-0,62 V (*vs*  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) [23,66,69] und damit deutlich niedriger als für die homologen Ruthenium(II)-Komplexe 3, 5 oder 31. Dennoch könnte die Synthese der  $\text{Os}^{\text{II}}$ -Komplexe für die Ligandenserie mit dem Acridin-Fragment dazu beitragen, die photophysikalischen Parameter besser zu verstehen, da zumindest  $[\text{Os}(\text{AT})_2]^{2+}$  (79) bei RT luminesziert. Analog zu den Anthracen-Beispielen von *MAESTRI et al.* [15] mit dem Vergleich von 14 *vs.* 15 kann geschlossen werden, dass das  $^3\text{MLCT}$  in 79 demnach unterhalb des  $^3\text{LC}$  Niveaus liegen muss. Es gilt zu überprüfen, ob dies für alle Verbindungen der Acridin-Serie, *viz.* 65 bzw. 94a-c, zutrifft.

Auf dem physikochemischen Gebiet steht die vollständige Charakterisierung der Dynamik des Lösprozesses noch aus. Dazu wären in Anlehnung an die Literatur [58,76,89,105] zu diesem Thema Temperatur-abhängige Messungen für eine *ARRHENIUS*-Analyse am besten geeignet. Mit hochqualitativen Tieftemperatur-Spektren wäre ebenfalls eine *FRANK-CONDON*-Analyse möglich und damit eine Aussage über die relativen Geometrieänderungen im  $^3\text{MLCT}$ - bzw.  $^3\text{LC}$ -Zustand. [47,51] Zusammen mit Tieftemperatur-TA-Spektren sollte es möglich sein eine bessere Differenzierung der Prozesse speziell des  $^3\text{MLCT}$  zu  $^3\text{LC}$  ET *vs.*  $p-e^-T$ -Mechanismus zu erreichen.

In diesem Zusammenhang wurde bisher nicht im vollem (spektroskopischen) Umfang untersucht, welche Effekte bei der Umwandlung von Acridinium- zu Acridan-Verbindungen über die bekannten Additionsreaktionen z.B. durch pH-Änderungen auf photophysikalische Parameter abseits von Emissionswellenlänge und Abklingverhalten feststellbar sind. Einige in dieser Hinsicht interessante Systeme von 9-Methoxyacridan-Verbindungen, welche *via* Bestrahlung mit UV-Licht (um 300 nm) zu Acridinium-Verbindungen umwandeln (heterolytische Spaltung), [187,189] wurden von *ABRAHAM et al.* vorgestellt. [112,113,222,273] Die thermische Rückreaktion benötigt mehrere Stunden. [187,189] In dieser Hinsicht ist die (unabhängige) Beobachtung von der Forschergruppe um *GLUSAC et al.*, 9-Phenylacridan als organisches „Photohydrid“ zu verwenden, ebenfalls nicht unerwähnt zu lassen. [274] Das entsprechende Phenylacridan-9-ol wurde von der Gruppe ebenfalls auf die Möglichkeit der heterolytischen Spaltung untersucht, welche innerhalb von 108 ps [188] verläuft und eine Anwendung als Farbstoff in pOH-Sprungexperimenten antizipieren lässt. [188,189] Es ist nicht ausgeschlossen, dass für solche Anwendungen das Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Fragment der

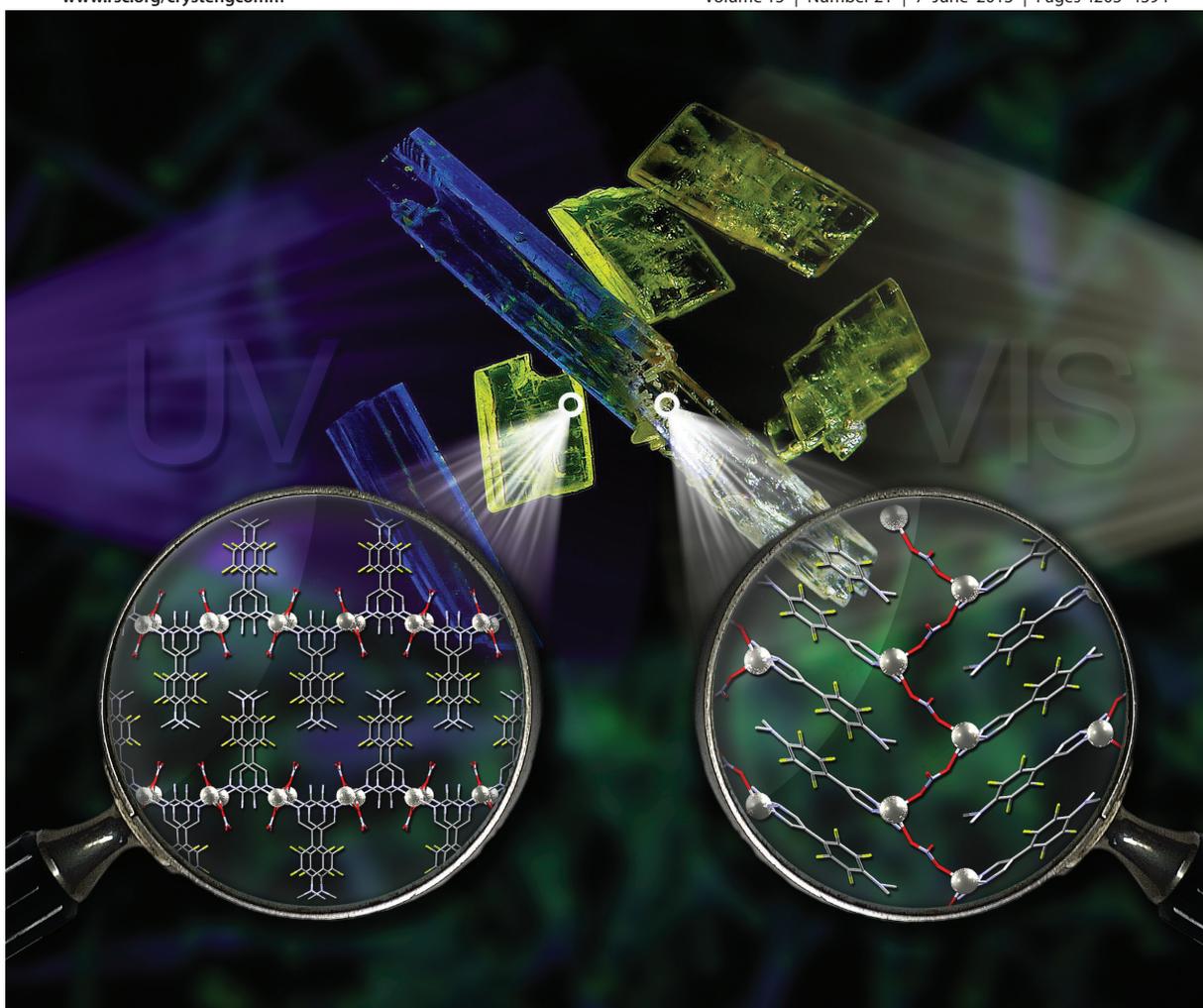
Acridan/Acridinium-  
Chemie - ein  
Ausblick?

Systeme 62-66 dieser Arbeit analog zu der Verwendung als  $O_2$   $^1\Delta_g$ -Sensitizer erneut als Lichtsammelkomplex („Antenne“) wirkt und damit die Möglichkeiten bieten würde, ähnliche Anwendungsfelder zu erschließen oder – sollte Lumineszenz bei RT durch präzises Abstimmen der Komponenten (vgl. 94a-c) erreicht werden – lichtgesteuerte Schaltprozesse zu ermöglichen.

# CrystEngComm

www.rsc.org/crystengcomm

Volume 15 | Number 21 | 7 June 2013 | Pages 4203–4394



RSC Publishing

**COVER ARTICLE**

Eberhard, Mattay *et al.*

Structural variety of 5-fluoroarene-2-aminopyrimidine in comparison to 2-aminopyrimidine silver(I) coordination polymers: progress report and overview

Abbildung 56. Coverbild der Zeitschrift *CrystEngComm*, Jahrgang 15, Ausgabe 21 – Reproduziert mit der Erlaubnis der Royal Society of Chemistry (RSC), zugehörig zu der Veröffentlichung № 3. <sup>[3]</sup>



# 2

## 2-AMINOPYRIMIDIN-BASIERTE MATERIALIEN

### Gliederung des Kapitels

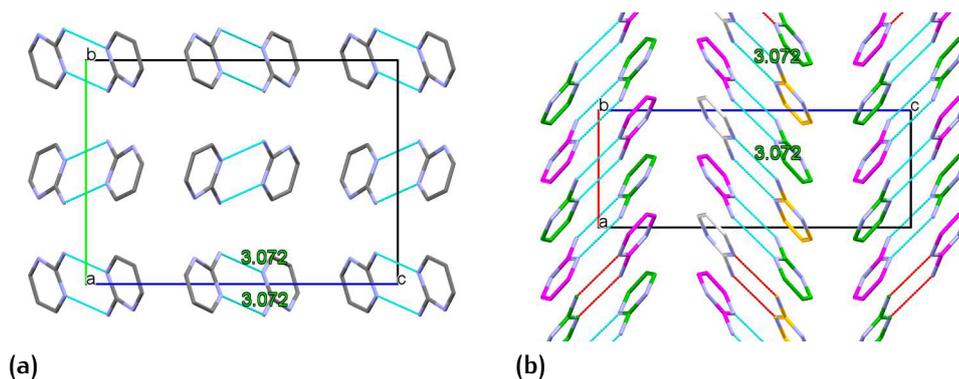
Der Beginn dieses Hauptkapitels widmet sich zusammenfassend den Ergebnissen aus der Veröffentlichung № 3 zu Derivaten des 2-Aminopyrimidins (2-APs), <sup>[3]</sup> die auf Vorarbeiten aus dem AK MATTAJ zwischen den Jahren 2008 und 2010 basieren. <sup>[275,276,277]</sup> Dazu wird zunächst in Unterkapitel 2.1 der Hintergrund des Themas komprimiert vorgestellt, bevor in Abschnitt 2.2 mit einer kurzen Präsentation der Ergebnisse die wichtigsten Kernpunkte aus Publikation № 3 hervorgehoben werden.

Im folgenden Teilkapitel 2.3, welches das sogenannte Azo-Projekt behandelt, wird vorgestellt, wie versucht wurde, das Thema 2-AP-basierte Materialien durch Neuausrichtung im interdisziplinären Verbund mit der Anorganischen Chemie und der Physik fortzuführen. Als Ziel wurde die Entwicklung von Vakuum-prozessierbaren Elektronenakzeptormaterialien bzw. von Liganden für Metall-organische Gerüste (MOFs) mit Potential für elektronische Anwendungen angestrebt.

Der Ausblick am Ende des Kapitels fasst vielversprechende, zukünftige Zielmoleküle für weitere Forschung auf diesen Themengebieten zusammen.

### 2.1 THEMATISCHER HINTERGRUND

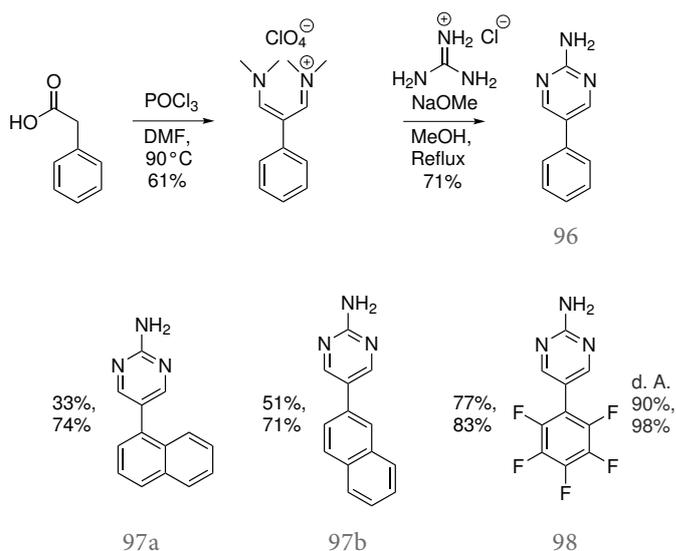
Dieses Kapitel beschäftigt sich mit Derivaten des 2-APs. Diese Verbindungen wurden im AK MATTAJ ausgehend von Literatur über supramolekulare Wechselwirkungen der unmodifizierten Stammverbindung eingeführt. Zum Beispiel berichteten KOBAYASHI *et al.* über die spontane Anordnung zweier Resorcin[4]-arentetracarboxylatcavitanden mit vier 2-AP Molekülen (95) zu einer über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften molekularen Kapsel. <sup>[278]</sup> Die Tendenz von 2-AP (95) Wasserstoffbrückennetzwerke untereinander (siehe Abbildung 57) als auch mit konkurrierenden Wasserstoffbrücken-Donor-Akzeptor-Bausteinen wie Carbonsäuren einzugehen, sowie Koordinationsverbindungen mit Metallionen zu bilden, ist seit langem gut dokumentiert. <sup>[279,280,281,282]</sup>



**Abbildung 57.** Festkörperstruktur von 2-Aminopyrimidin (AP) (95) mit Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen (hellblau) (Donor-Akzeptor-Abstand 3,072 Å).<sup>[279]</sup> Projektion entlang der *a*-Achse (a) und Sicht entlang der *b*-Achse mit Farbvisualisierung von Symmetrieäquivalenten Molekülpositionen (b).

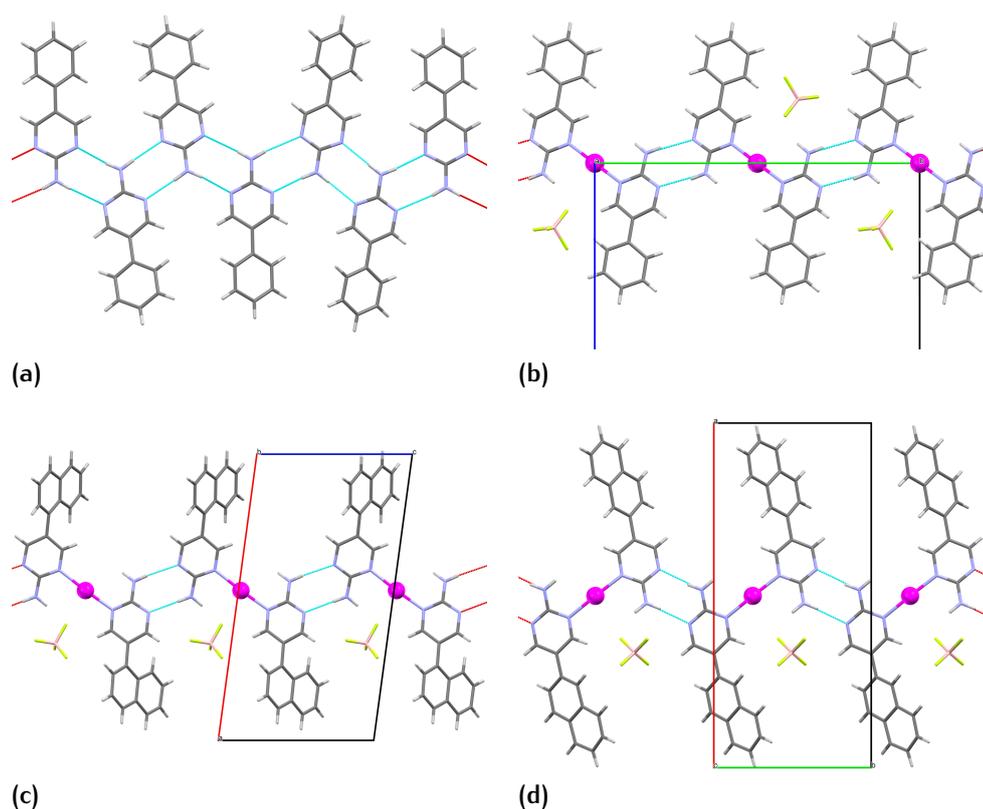
An 5-Position mit Aryl-Rest substituierte Derivate des 2-APs wie z.B. 5-Phenyl-2-aminopyrimidin (HAP) (96) wurden erstmals im AK MATTAY im Jahr 2008 synthetisiert.<sup>[275]</sup> Diese waren als  $\pi - \pi$ - und Wasserstoffbrückenbindungsinteraktionspartner für ein supramolekulares Wirtssystem aus Resorcin[4]aren-Cavitand und KEMPschen Trisäure angedacht.<sup>[275]</sup> Bereits im Jahr 1927 stellten RUPE und HUBER über Einwirkung von Guanidin auf den „außergewöhnlich empfindlichen“ 3-Methoxy-2-phenylacrylaldehyd eine Synthese des 5-Phenyl-Derivats 96 vor.<sup>[283]</sup> Die Synthese von 5-substituierten Derivaten des 2-APs kann jedoch einfacher über sogenannte Vinamidinium-Salze<sup>a</sup> erfolgen. Diese Syntheseroute (Schema 2.1) wurde von WANGER und JUTZ *et al.* im Jahr 1971 vorgestellt.<sup>[284,285]</sup> Eine aktuelle Betrachtung dieser Route und Hinweise zur Optimierung gibt eine Veröffentlichung der Merck & Co. Inc.<sup>b</sup><sup>[286]</sup>

<sup>a</sup> Auch 1,5-Diazapentadieniumsalze genannt. <sup>b</sup> Ref. [286] enthält auch eine Röntgenstrukturanalyse des 2-Phenyl-1,3-bis(dimethylamino)trimethinium-Ions (isoliert als  $\text{PF}_6^-$ -Salz) – auch als 3-Phenyl-1,1,5,5-tetramethyl-1,5-diazapentadienium bezeichnet – sowie eine Warnung bezüglich des *scale-ups* aufgrund der potentiellen Instabilität der für gewöhnlich als  $\text{ClO}_4^-$ -Salze isolierten Vinamidinium-Salze.



**Schema 2.1.** Synthese von 5-Phenyl-2-aminopyrimidin (HAP) (96) und Darstellung von analog synthetisierten Derivaten mit 1-Naphthyl- (97a) und 2-Naphthyl-Resten (97b) <sup>[276]</sup> sowie des fluorierten Analogons 5-Pentafluorphenyl-2-aminopyrimidin (FAP) (98). <sup>[277]</sup>

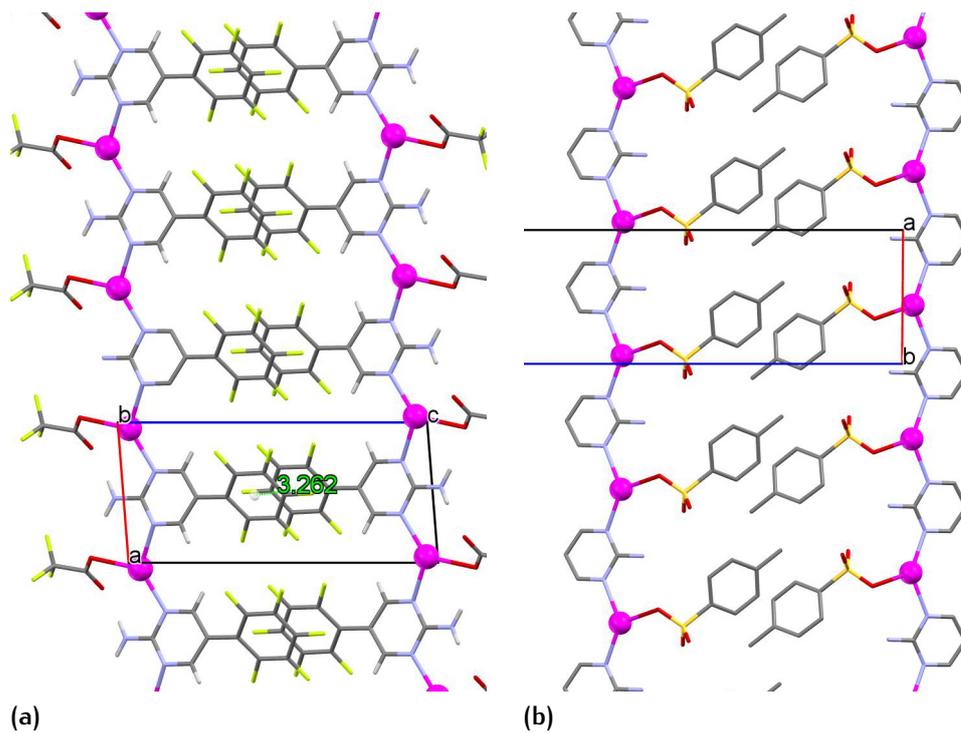
Um differenzierte Aussagen über  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen mit der inneren Kavität der Resorcin[4]arene, welche zu dieser Zeit im AK MATTAJ behandelt wurden, treffen zu können, waren auch die größeren, bicyclischen Naphthyl-Derivate 97a und 97b von Interesse. Im Zuge dieser Forschung stellte sich heraus, dass die 2-AP-Interaktionsbausteine, bereits für sich betrachtet, eine vielschichtige Festkörperstrukturchemie zeigen. <sup>[276]</sup> Die erstmals von STOLL und MATTAJ *et al.* <sup>[276]</sup> dokumentierten kristallographischen Eigenschaften der 5-Phenyl-Stammverbindung (HAP) (96) sowie der Naphthyl-Derivate 97a und 97b zeigen das typische Interaktionsmuster des 2-APs (95), allerdings ergänzt um kettenförmigen (*catena*) Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke anstatt isolierter Dimere wie für 95. Des Weiteren kristallisiert HAP (96) in zwei polymorphen Kristallstrukturen (96a,b) und bildet ferner Co-Kristallite mit Hexafluorbenzol. Den 5-Aryl-Derivaten 96 und 97a,b gemeinsam ist die Ausbildung diskreter Koordinationsverbindungen mit Silber(I)-Ionen (siehe Abbildung 58).



**Abbildung 58.** Molekülstruktur von HAP (96a) (a) und Struktur des dimeren Komplexes mit  $\text{Ag}^{\text{I}}$  Ionen (magentafarben, Gegenion:  $\text{BF}_4^-$ ) von 96 im Festkörper (b, Sicht entlang der  $a$ -Achse) sowie des 1-Naphthyl (97a) (c, Sicht entlang der  $b$ -Achse) bzw. 2-Naphthyl-Komplexes (97b) (d, Sicht entlang der  $c$ -Achse).<sup>[276]</sup> Wasserstoffbrückenbindung sind zur Verdeutlichung farblich hervorgehoben (cyan bzw. rot für die terminale Wiederholungseinheit).

Es lag nahe durch Substitution des Kohlenwasserstoffrestes mit einem Perfluorarylrest  $\pi$ -Wechselwirkungen zu fördern und die bereits von dem 2-AP bekannte Tendenz der Bildung von mononuklearen Komplexen zu unterbinden.<sup>[287]</sup> Dies führte schließlich zu der Synthese des FAP-Liganden (98) und Kristallisationsversuchen mit Silber(I)salzen,<sup>[277]</sup> welches sich nachfolgend zu einer umfangreichen Substanzbibliothek von  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Koordinationspolymeren der FAP-Ligandenfamilie und deren Strukturaufklärung entwickelte.<sup>[3,277]</sup>

Die Anordnung der Silber(I)-Koordinationspolymere des FAPs, exemplarisch für  $[\text{Ag}(\text{FAP})\text{CO}_2\text{CF}_3]_n$  gezeigt (siehe Abbildung 59, a), erinnert an erste Arbeiten von SMITH *et al.* (1998) mit *catena*- $[\text{Ag}(\text{AP})(\text{pts})]_n$ <sup>[288]</sup> (siehe Abbildung 59, b) bzw. an eine ausschließliche Strukturveröffentlichung von ZHU *et al.* für  $[\text{Ag}(\text{AP})(\text{benzoat})]_n$ <sup>[289]</sup> aus dem Jahr 2004 (nicht gezeigt). Diese Thematik fällt damit in den innerhalb der letzten Dekade stark wachsenden materialwissenschaftlichen Themenbereich der Koordinationspolymere und MOFs.



**Abbildung 59.** Ausschnitt der Festkörperstruktur für  $[Ag(FAP)CO_2CF_3]_n$  (a) mit Sicht entlang der  $b$ -Achse auf zwei Koordinationspolymerstränge und Darstellung der interstrang  $\pi_F-\pi_F$ -Wechselwirkung (Zentrum-zu-Zentrum-Abstand: 3,262 Å). Die rechte Abbildung (b) zeigt einen Ausschnitt der Festkörperstruktur des ersten publizierten 2-AP (95) Silber(I)-Koordinationspolymers  $[Ag(AP)(pts)]_n$ .<sup>[288]</sup>

Der FAP-Ligand unterscheidet sich jedoch von den 2-AP-Koordinationspolymeren in der erreichbaren Strukturvielfalt,<sup>[3]</sup> die zum einen auf dem verwendeten Gegenion, aber auch auf den differenzierten Interaktionen der perfluorierten Reste beruhen, sowie den abgeleiteten interessanten Festkörperlumineszenzeigenschaften.<sup>a [3]</sup>

Mit der Modifikation des FAP-Grundkörpers sollte das Forschungsgebiet weiter ausgebaut werden. Dazu war zunächst die Synthese von ausreichend Material des FAP-Liganden notwendig, um das nötige Edukt für weitere Derivatisierungen herzustellen, wie nachfolgend präsentiert wird.

<sup>a</sup> Hier wird ausdrücklich der Begriff Lumineszenz verwendet, da der Ursprung der Emission bisher nicht zugeordnet werden kann.

## 2.2 ERGEBNISSE DES FAP-KOORDINATIONSPOLYMER-PROJEKTES

### 2.2.1 Ligandensynthese

Die FAP-Ligandensynthese konnte sowohl verbessert (Ausbeute: 88 % über zwei Schritte) als auch hochskaliert werden und ist daher im Folgenden kurz beschrieben.

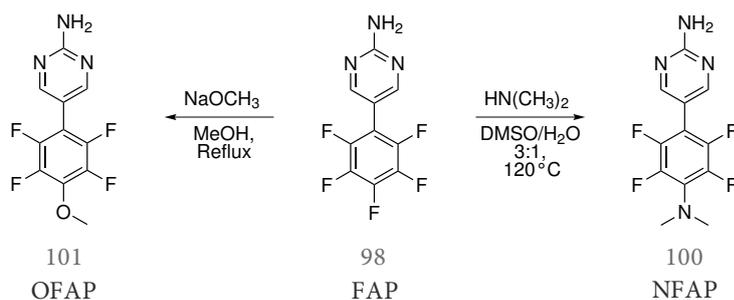
Der erste Schritt in der Herstellung des FAPs (98) ist die Synthese der Vinamidinium-Verbindung 99. Hierbei konnte die Ausbeute auf 78-90 % gesteigert und mehrfach reproduziert werden. Bei einem größeren Ansatz wurde einmalig aus Gründen der Sicherheit<sup>[286]</sup> auch das  $\text{PF}_6^-$ -Salz anstatt des Perchlorats von 99 isoliert, aber nicht abseits von der routinemäßig durchgeführten NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Der letzte Schritt der FAP-Synthese (vgl. Schema 2.1, Seite 159) verläuft am besten kinetisch kontrolliert bei relativ hohen Temperaturen (80-120 °C) in alkoholisch, wässrigen Lösungsmitteln. Natriumhydroxid als preisgünstige Alkalihydroxid-Base ( $\text{pK}_\text{B}$ -Wert von  $-0,56$ ) ist ausreichend, um das Guanidin ( $\text{pK}_\text{B}$  0,5<sup>[290]</sup>) aus Guanidinhydrochlorid freizusetzen. Auf die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Basen wie Natrium-*tert*-butanolat<sup>[277]</sup> kann somit verzichtet werden. Durch die kurze Reaktionszeit (1-3 min) wird die störende Nebenreaktion der Substitution des *para*-Fluoratoms durch freiwerdendes Dimethylamin verhindert. Hierfür ist mitentscheidend, dass das gebildete FAP aufgrund der verringerten Löslichkeit im wässrigen, alkoholischen Lösungsmittelsystem nach kurzer Zeit präzipitiert.

Die nachfolgende, gezielte Derivatisierung des FAPs (98) zu dem 5-(4-(Dimethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-2-aminopyrimidin (NFAP)- (100) bzw. dem 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-methoxyphenyl)-2-aminopyrimidin (OFAP)-Liganden (101) war hingegen einfach zu bewerkstelligen (siehe Schema 2.2). Der vollständige Umsatz dieser Reaktion war allerdings zwingend erforderlich, da eine Aufreinigung *via* Umkristallisation oder *via* chromatographischer Methoden<sup>a</sup> der (Reaktions-)Mischungen von 98, 100 und 101 aufgrund der Ähnlichkeit der Verbindungen nicht möglich ist.

Die Analytik der Vorstufen wie z.B. des Pentafluorphenylvinamidinium-Salzes 99 entspricht den bereits publizierten Daten<sup>[277]</sup> und wird nicht weiter diskutiert. Entsprechend der vorherigen Publikation wurde wieder größtenteils auf  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR- und IR-Spektroskopie zurückgegriffen. Der NFAP- (100) und OFAP-Ligand (101) können im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur anhand des Signals der eingeführten Funktionalität, wobei beide Resonanzen als Sin-

<sup>a</sup> Wie in den EZI von Veröffentlichung № 3 beschrieben ist, sind die Liganden *via* DC mit Cyclohexan/Ethylacetat-Gemischen nicht und *via* Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit einem Lösungsmittelgradienten (33 : 66  $\rightarrow$  0 : 100) des genannten Lösungsmittelgemisches nur von NFAP zu unterscheiden.



**Schema 2.2.** Synthese der Derivate OFAP (101) und NFAP (100) ausgehend von 5-Pentafluorphenyl-2-aminopyrimidin (98), welches als FAP abgekürzt wird.

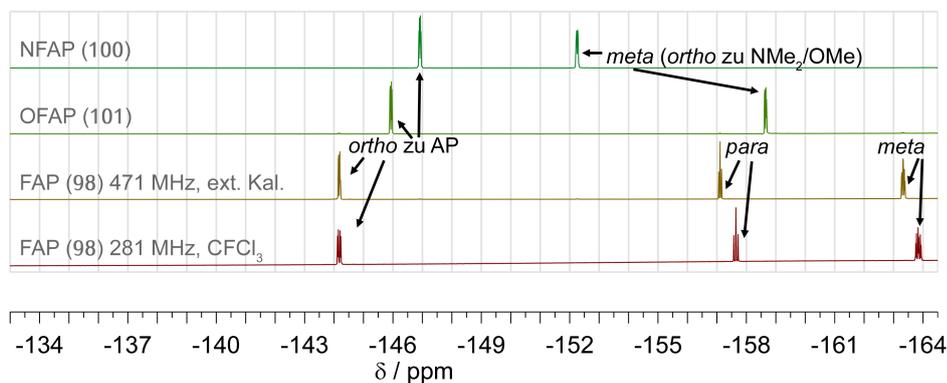
gulett erscheinen, charakterisiert werden. Der Vergleich ist unabhängig von der Synthese der beiden Liganden, aber dennoch interessant für die weitere Derivatisierung, da bei der Synthese von FAP z.B. NFAP als Nebenprodukt anfallen kann (*vide supra*) und alkoholische Lösungsmittel (z.B. bei der Umkristallisation) ebenfalls zu substituierten Derivaten führen können. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann die Resonanz der Wasserstoffkerne für die Methoxygruppe von 101 bei 4,08 ppm detektiert werden, während die  $^1\text{H}$ -Resonanz des Dimethylaminsubstituenten mit einem Integralverhältnis von sechs Kernen bei 2,94 ppm sichtbar ist. Beide Messungen wurden in deuteriertem DMSO durchgeführt. Das Singulett-Signal für die Wasserstoffkerne des 2-AP-Fragmentes eignet sich mit  $8,35 \pm 0,01$  ppm für 101 und 100 hingegen nicht als eindeutiges Kriterium zur Differenzierung der Liganden. Reaktionsansätze der Ligandensynthese können also nicht via  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt werden, dann da kein Referenzsignal für die Integration existiert.

Einfacher gestaltet sich die Unterscheidung der Liganden im  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum; speziell auch gegenüber dem FAP-Liganden (98) als Edukt der Substitutionsreaktion (siehe Abbildung 60). Der OFAP-Ligand (101) zeigt hier eine leicht erkennbare, größere Differenz ( $\Delta 12,7$  ppm) zwischen beiden Dublett-von-Dublett-Signalen ( $-145,9$  und  $-158,6$  ppm;  $^3J_{\text{F,F}} = 23,8$  Hz,  $^4J_{\text{F,F}} = 8,3$  Hz). Das Signalmuster lässt damit des Weiteren eindeutig auf *para*-Substitution am Pentafluorarylring des FAPs schließen. Die Signaldifferenz ist als intrinsischer Parameter des Systems ein etwas verlässlicheres Maß für die Angabe der chemische Verschiebung, da die Detektion der Resonanz je nach verwendetem NMR-Spektrometer leicht variieren kann (*ca.* 0,6 ppm<sup>a</sup>). Die angegebenen Werte sind daher als Richtwerte aufzufassen.

Die auf den ersten Blick sichtbare, kleinere Signaldifferenz für den NFAP-Ligand (100) kann mit  $\Delta 5,4$  ppm angegeben werden. Das Signal für die *ortho* zur  $\text{NMe}_2$ -Gruppe positionierten Fluoratome befindet sich aufgrund des stärker-

<sup>a</sup> Typische Größenordnung für Abweichung in der chemischen Verschiebung  $\delta$  in  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren, der ohne internen Standard auch aufgrund unterschiedlicher externer Parameter zwischen 500 MHz und 300 MHz Geräten (bezogen auf die  $^1\text{H}$ -Resonanzangabe des Geräts) beobachtet wird.

ren EDG-Charakters der Dimethylamino-Funktionalität weiter im (negativen) Tieffeld, *viz.*  $-152,3$  ppm, während die Resonanz für die *ortho* zum AP-Ring stehenden Fluoratome mit  $-146,9$  ppm kaum Verschiebung gegenüber OFAP (101) zeigt (siehe Abbildung 60). Die Kopplungskonstanten der Signale, die ebenfalls als Dublett-von-Dublett auftreten ( ${}^3J_{F,F} = 22,1$  Hz,  ${}^4J_{F,F} = 7,0$  Hz), sind ähnlich zu denen des OFAP-Liganden (101).



**Abbildung 60.** Vergleich der  ${}^{19}\text{F}$ -NMR Spektren für FAP (98), NFAP (100) und OFAP (101) aus dem AP-Projekt. Für FAP (98) sind auch die Unterschiede im Spektrum durch Messung mit verschiedenen NMR-Spektrometern gezeigt. Vergrößerte Darstellung des signifikanten Bereichs der chemischen Verschiebung  $\delta$ .

### 2.2.2 Festkörperstruktur der Liganden

Wie bereits im Syntheseabschnitt dieses Kapitels angemerkt (2.2.1), ist die Löslichkeit der FAP-Verbindungen in typischen polar, protischen Lösungsmitteln nur moderat. Umkristallisation zur Aufreinigung teilumgesetzter Reaktionsansätze z.B. FAP/NFAP-Mischungen ist nicht möglich, da der sich zügig bildende, nadelförmige, mikrokristalline Niederschlag beide Substanzen im nahezu gleichen Verhältnis wie zuvor enthält. Eine Mischkristallbildung darf vermutet, kann aber ohne Einkristallmessdaten nicht über Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) bewiesen werden. Es war daher von Interesse die Struktur der Liganden im Festkörper aufzuklären, um ein Röntgenbeugungsmuster von Pulverproben zu berechnen. Des Weiteren war die Kristallstrukturaufklärung der Liganden auch im Vergleich mit der nicht-fluorierten Stammverbindung HAP (96 aber auch im Vergleich zu den geometrischen Parametern des jeweiligen Liganden in den Koordinationspolymeren von Interesse. Zu diesen Parametern gehört z.B. ein Anhaltspunkt für den typischen Diederwinkel zwischen dem Fluoraryl- und dem 2-Aminopyrimidinfragment ( $\phi_{(\text{AP}-\text{Aryl}_\text{F})}$ ). Zuletzt waren die Strukturdaten auch für den Vergleich mit dem zeitlich später konzeptionierten Azo-FAP-Projekt von Interesse (vgl. Unterkapitel 2.3.3). Im weiteren Verlauf konnten schlussendlich nur für den NFAP-Ligand (100) Kristalle mit

der Güte für die Strukturaufklärung *via* Röntgenbeugung erhalten werden (siehe Abbildung 61), die durch langsames Verdunsten einer Trifluoethanolllösung bei RT gewonnen wurden.

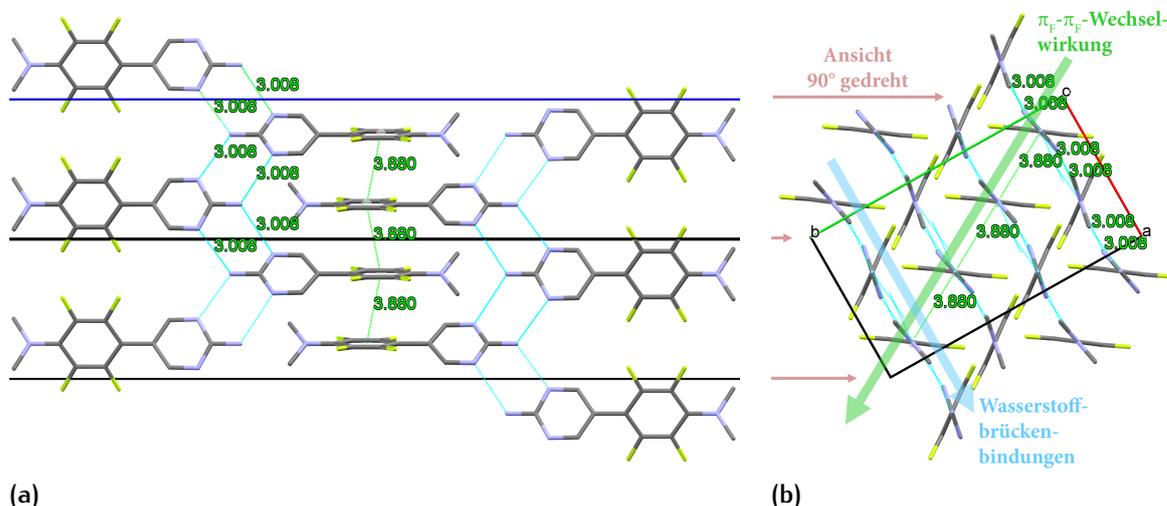


Abbildung 61. Festkörperstruktur des NFAP-Liganden (100) mit Sicht entlang der  $hkl110$ -Fläche bzw.  $\gamma + 90^\circ$  gedreht (= Projektion entlang der  $c$ -Achse).

Wie bereits in der Veröffentlichung № 3 beschrieben, <sup>[3]</sup> fiel die Kristallform mit einem Säulen-artigen Habitus aus dem typischen Erscheinungsbild, welches feine Nadeln als bevorzugte Festkörperform zeigt. Die orthorhombische Einheitszelle in der zentrosymmetrischen  $Fddd$ -Raumgruppe zeigt eine stark verlängerte  $c$ -Achse ( $51,316 \text{ \AA}$ ) gegenüber den beiden Polymorphen der Stammverbindung HAP (96a; monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 17,8896 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$  bzw. 96b; monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 36,2306 \text{ \AA}$ ,  $Z = 24$ ) <sup>[276]</sup> bzw. dem Grundkörper 2-AP (95) (orthorhombisch,  $Pcab$ ,  $c = 15,103 \text{ \AA}$ ,  $Z = 8$ ) <sup>[279]</sup> oder sämtlichen FAP-zugehörigen Koordinationspolymeren. <sup>[3]</sup>

Innerhalb der Packungsanordnung des NFAP-Liganden (100) im kristallinen Festkörper sind eindeutig  $\pi_F - \pi_F$ -Wechselwirkungen feststellbar (siehe Abbildung 61). Der Abstand zwischen den Flächen, der aus den Fluorarylringen gebildet wird, beträgt  $3,501 \text{ \AA}$  (nicht eingezeichnet). Die Zentrum-zu-Zentrum-Distanz zwischen zwei Fluorarylfragmenten misst jedoch  $3,880 \text{ \AA}$ , welches trigonometrisch einen Versatz von  $25,5^\circ$  ergibt und dem typischen Muster von  $\pi - \pi$ -Interaktion entspricht.

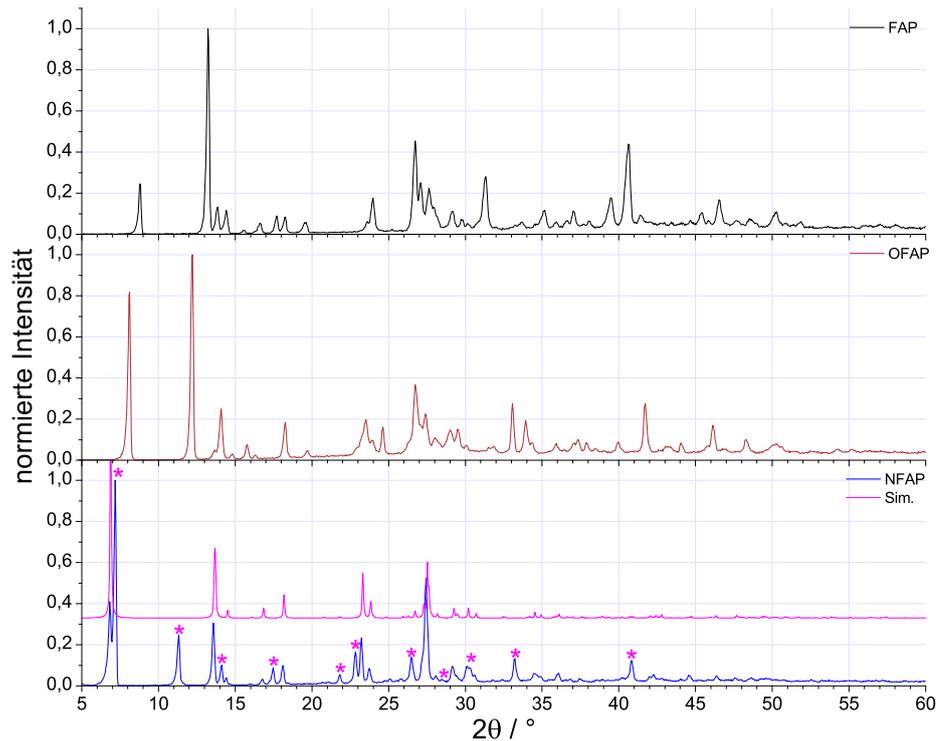
Als zweites klar erkennbares Strukturmotiv ist das Wasserstoffbrückennetzwerk mit einer Donor-Akzeptor-Distanz ( $D(D-A)$ ) von  $3,008 \text{ \AA}$  zu identifizieren, welches aus zwei jeweils mit ihren 2-AP-Ringen zueinander orientierten NFAP-Molekülen gebildet wird. Dieses in der Graphentheorie für Wasserstoffbrückenbindungen mit  $R_2^2(8)$  bezeichnete Motiv <sup>[281,291]</sup> ist typisch für 2-AP (95) und dessen Derivate (vgl. Festkörperstruktur in Abbildung 57 auf Seite

158). Allerdings ist die Anordnung des Wasserstoffbrückennetzwerkes nicht wie bei 2-AP (95) auf das verbrückte Dimer beschränkt, sondern erstreckt sich für NFAP (100) kettenartig mit infiniten Ausdehnung bis an die Kristallgrenzen parallel zur  $hkl\ 010$ -Fläche. Dieses *catena*-Netzwerk bildet somit die primäre Schichtstruktur im Festkörper. Entsprechend lautet die vollständige Bezeichnung der Struktur von 100 in der Graphenanalyse  $C_2^2(4)[R_2^2(8)]$ . Ähnliche Anordnungen wurden auch schon für die Polymorphe des HAPs 96a,b beobachtet (siehe Abbildung 63, Donor-Akzeptor-Distanz (D.(D-A)) 2,952 und 3,008 Å und Abbildung 64, D.(D-A) 2,961, 3,005 und 3,022 Å) und sind in dieser Arbeit erstmals in diesem Zusammenhang beschrieben.

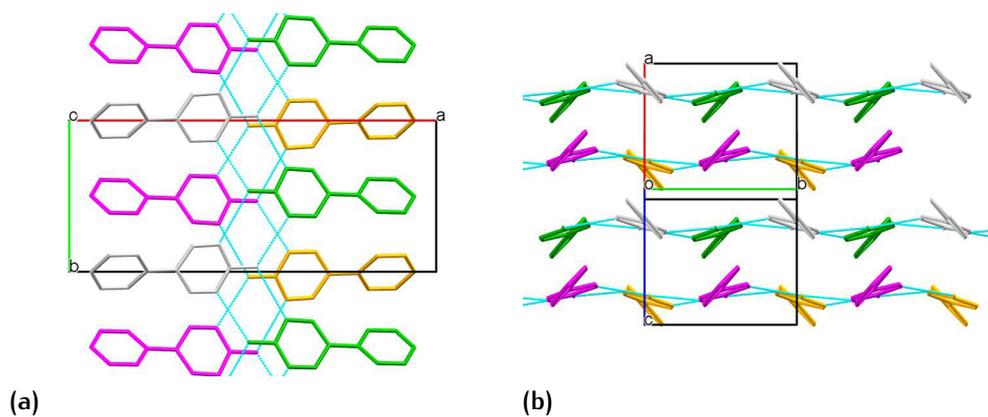
Der Diederwinkel zwischen dem *N,N*-Dimethylamintetrafluoraryl- und dem 2-AP-Fragment  $\phi_{(AP-ARYF)}$  liegt bei 41,0°. Dieses kann allerdings aufgrund der oben genannten Hauptinteraktionen ein Effekt der Molekülpackung sein und muss nicht aus einer energetisch vorteilhaften elektronischen Konjugation resultieren.

Es verwundert im Zusammenhang der reichhaltigen Anordnungsmöglichkeiten für Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke nicht, dass XRPD-Messungen an dem nach Umkristallisation typischerweise erhaltenen, mikrokristallinen Niederschlag mehr Reflexe zeigen, als der Einkristalldatensatz von 100 vorhersagt (siehe Abbildung 62, untere Spur mit Sternchenmarkierungen). Es wird daher die Existenz eines weiteren Polymorphs des NFAP-Liganden (100) postuliert. Eine Berechnung der Zelldaten über die RIETVELD-Methodik war nicht möglich, da für die nähere Eingrenzung der Zellparameter die Streudatenqualität für organische Substrate an üblichen Pulverdiffraktometern zu niedrig ist.

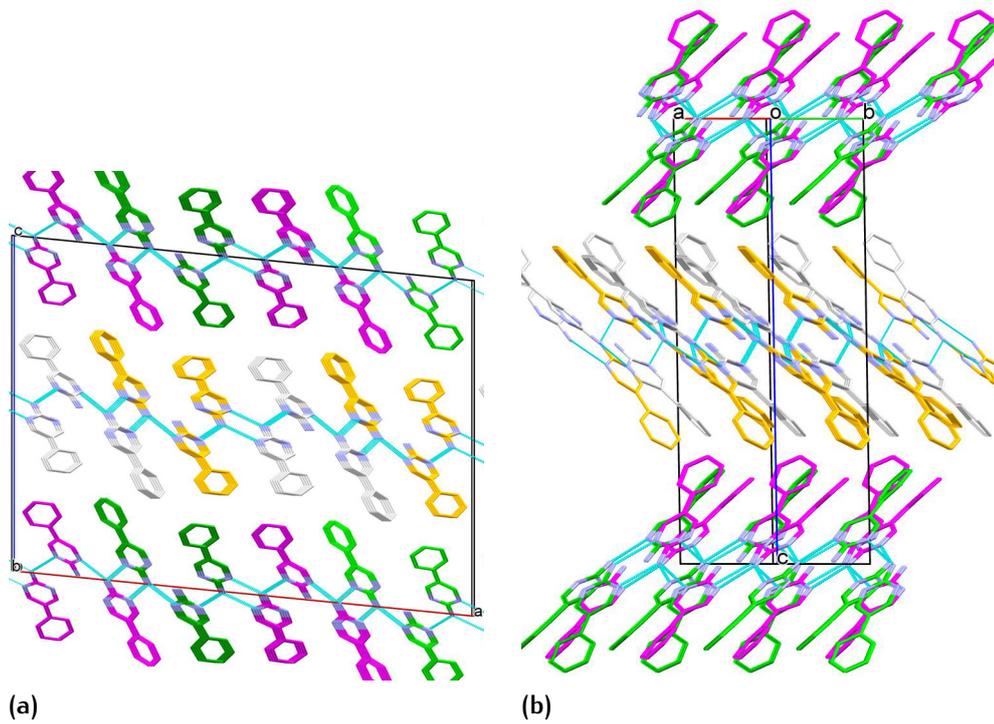
Wie bereits zuvor beschrieben wurde, zeigt das Wasserstoffhomologon HAP ebenfalls Polymorphismus, *viz.* 96a und 96b, und das auch innerhalb eines Kristallisationsansatzes.<sup>[276]</sup> Da – im Gegensatz zu 100 – für *beide* Polymorphe eine Strukturanalyse *via* Röntgenbeugung am Einkristall möglich war (vgl. Abbildung 63 und Abbildung 64), können die Polymorphe auch in heterogenen, mikrokristallinen Proben *via* XRPD eindeutig differenziert werden. Diese anscheinend allgemeine Neigung zu Polymorphismus erklärt unter Umständen auch die schlechte Kristallisationstendenz der FAP-Ligandenfamilie ohne Zusatz von weiteren Wasserstoffbrücken-Donor-Akzeptor-Bausteinen<sup>[280,281]</sup> oder Metallionen.



**Abbildung 62.** Röntgenpulverdiffraktogramme von FAP (98, schwarz), OFAP (101, rotbraun) und NFAP (100, blau). Das berechnete XRPD-Spektrum aus der Einkristallanalyse von 100 ist ebenfalls gezeigt (magentafarben, mit 0,33 Intensitätseinheiten Versatz). Überzählige Reflexe im exp. Spektrum sind mit einem Sternchen markiert.



**Abbildung 63.** Packungsansichten der Festkörperstruktur 96a mit Sicht entlang der  $c$ -Achse und Farbdarstellung nach Symmetrieoperation (a) sowie mit Projektion entlang der  $a$ -Achse mit  $x + 20^\circ$  Drehung zur Verdeutlichung der Schichtung (b).



**Abbildung 64.** Packungsansichten des zweiten Polymorphs 96b mit Sicht entlang der  $b$ -Achse und  $x + 1^\circ$  Drehung (a) zur besseren Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes (a) bzw. entlang der  $a$ -Achse mit  $y + 9^\circ$  ( $\approx hkl110$  Flächenaufsicht) zur Verdeutlichung der versetzten Schichtung (b).

### 2.2.3 Die Lumineszenz der FAP-Koordinationspolymere

Die Silber(I)-Koordinationspolymere des NFAP- (100) und OFAP-Liganden (101) sind in Veröffentlichung № 3 ausführlich diskutiert und mit den Ergebnissen der FAP-Koordinationspolymere verglichen. <sup>[3,277]</sup> Des Weiteren werden in Publikation № 3 auch Gemeinsamkeiten von Koordinationspolymeren des 2-APs (95) und anderen einfachen Derivaten besprochen. <sup>[3]</sup> Viele dieser ein- und mehrdimensionalen Koordinationsverbindungen, wie auch die der FAP-Familie, <sup>[277]</sup> zeigen eine Festkörperlumineszenz im blauen Spektralbereich. Einige Koordinationspolymere der FAP-Familie weisen eine duale Emission im UV und Vis-Bereich auf.

Für die FAP und OFAP-Familie der Silber(I)-Koordinationspolymere kann zumindest die häufig auftretende Lumineszenzbande bei  $385 \pm 10$  nm der Photoemission des Liganden 98 bzw. 101 zugeordnet werden. Der NFAP-Ligand (100) erschwert eine Deutung bereits durch eine breite Emission in Lösung, die sich zu zwei Banden bei 390 und *ca.* 460 nm entfalten lässt. Im Festkörperspektrum des Liganden 100 verbleibt nur die kürzerwellige Emission detektierbar ( $\lambda_{Em}$ . 395 nm). Die Quantenausbeute ist allerdings bereits in Lösung sehr gering ( $\phi = 0,001$ ) und damit ungefähr um den Faktor 20 geringer als für FAP und OFAP. Koordinationspolymere des NFAPs zeigen generell, vermutlich aufgrund der bathochromen Ligandenemission (*vide supra*), eine bathochrom verschobene Emissionsbande. Ein über diese Beobachtung hinausgehender Effekt ist für den Vergleich der Emission von dem farblosen- mit dem gelben Polymorph des  $[Ag(NFAP)(NO_3)]_n$  zu konstatieren ( $\lambda_{Em}$ . 445 vs. 560 nm). <sup>[3]</sup> In qualitativer Übereinstimmung wurde für das gelbe Polymorph die kleinste Bandlücke mit *ca.* 1,5 eV berechnet, während das farblose Polymorph bei *ca.* 2 eV liegt. <sup>[3]</sup> Es liegt nahe, nach strukturellen Gründen für die Unterschiede zu forschen, zumal mit den beiden polymorphen Formen von  $[Ag(NFAP)(NO_3)]_n$  eine gute direkte Vergleichsmöglichkeit ohne andere Einflüsse außer der Struktur selbst gegeben ist.

Eine Übersicht über das Phänomen der lumineszierenden MOFs allgemein bietet die Publikation von ALLENDORF und BAUER *et al.* <sup>[292]</sup> Für gewöhnlich wird Emission bei deutlich niedrigeren Energien pauschal LMCT-Zuständen mit Modifikation von Silber-Zuständen oder intraliganden Übergängen mit Modifikation durch Ag··Ag-Wechselwirkungen zugeschrieben, welche in der Mehrzahl der Strukturveröffentlichungen auf einen Übersichtsartikel über polynukleare  $d^{10}$ -Clusterverbindungen von YAM *et al.* beruhen. <sup>[293]</sup>

Während der Recherche für Veröffentlichung № 3 fiel auf, dass keine einheitliche Theorie für Silber(I)-2-AP-Verbindungen existiert und die Zuweisung von Emissionsbanden, falls diese nicht eindeutig als Bande des Liganden zu identifizieren ist, oft anhand der oben genannten pauschalen Zuweisung und ohne weitere Experimente erfolgt.

Hierbei ist anzumerken, dass auch das erste jemals synthetisierte 2-AP-Ko-

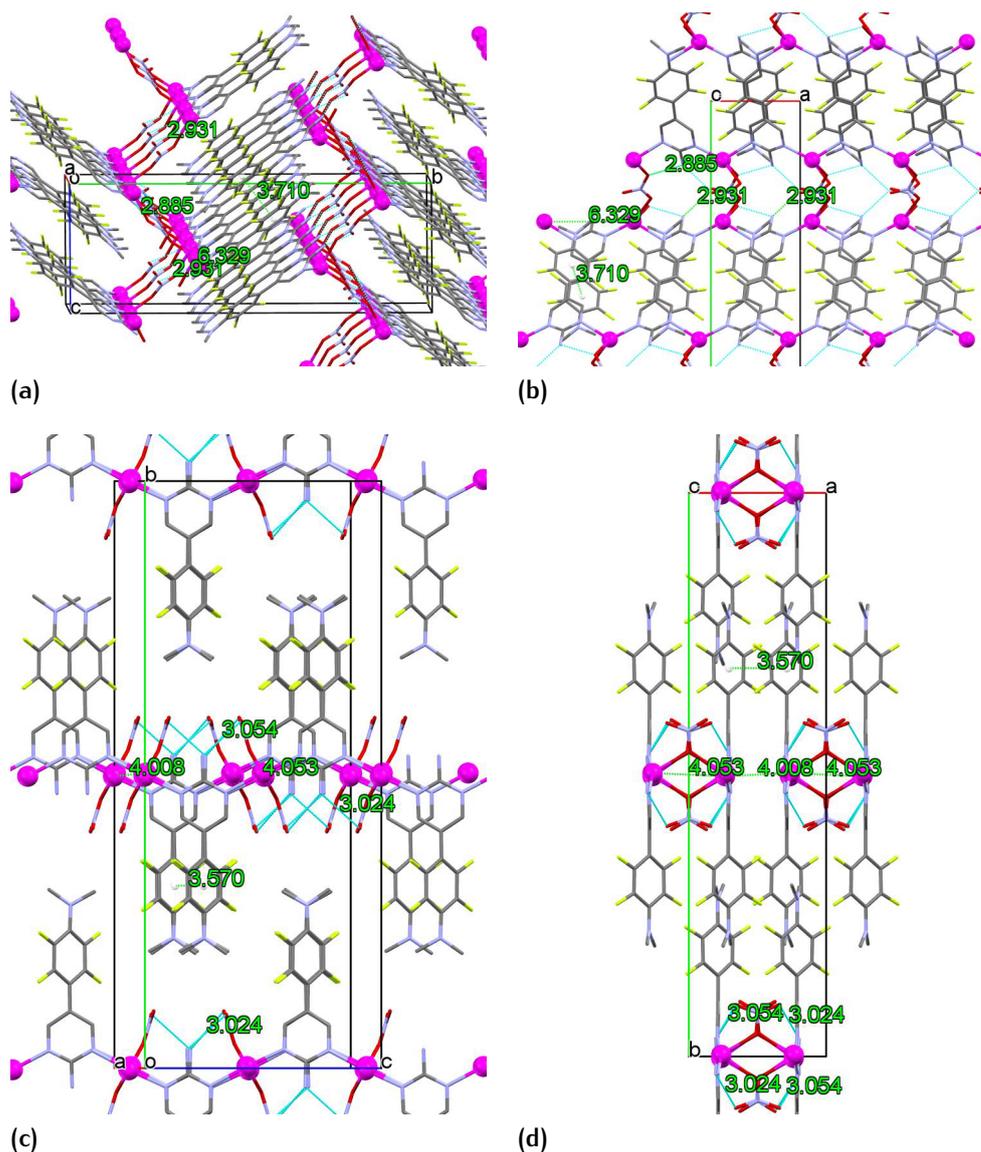
ordinationspolymer  $[\text{Ag}(\text{AP})(\text{pts})]_n$ , welches für Veröffentlichung № 3 im AK MATTAY in Zusammenarbeit mit der Physikalischen Chemie der Universität Bielefeld re-evaluiert wurde, ebenfalls eine mehrbandige, strukturierte Emission zeigt ( $\lambda_{\text{Em}}$ , ca. 360, 390 und 485 nm). Diese Eigenschaft wurde in der Studie von SMITH *et al.* nicht beschrieben. [288]

Es konnte außerdem gezeigt werden, dass 2-AP (95) als Reinsubstanz im Festkörper auch mehrbandig emittiert ( $\lambda_{\text{Em}}$ , ca. 350, 370 und 425 nm). Dieses Verhalten ist bisher nicht in der Festkörperliteratur für 2-AP (95) beschrieben worden und mag einen neuen Erklärungsansatz für die Lumineszenzphänomene der 2-AP-Koordinationsverbindungen geben. [3] Eine langwellige Emissionsbande ist für 2-AP (95) in Lösung bei Präsenz eines Wasserstoffbrückenbindungsrezeptorbausteins oder hohen Konzentration an 95 beschrieben, die auf einen Protonentransfer-Komplex im angeregten Zustand zurückgeführt wird. [3] Da die Silber(I)-Koordinationspolymere der FAP-Ligandenfamilie – im Gegensatz zu vielen Beispielen für 2-AP-Koordinationsverbindungen – nicht mit Carboxylaten als Gegenionen co-kristallisiert sind sondern mit den Anionen starker (Mineral-)Säuren, kann dies im vorliegenden Fall für die langwellige Emission ausgeschlossen werden.

Wie bereits beschrieben wurde, liegt es nahe die Struktur der  $[\text{Ag}(\text{NFAP})(\text{NO}_3)]_n$ -Polymorphe genauer zu vergleichen: Für die farblose Koordinationsverbindung findet sich eine fischgrätenartige Packungsanordnung mit  $\mu\text{-}\kappa^2(\text{O},\text{O}')$ -verbrückenden  $\text{NO}_3$ -Gegenionen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen dominiert wird (2,885 Å und 2,931 Å).  $\pi_F - \pi_F$ -Wechselwirkungen spielen nur eine untergeordnete Rolle (3,710 Å) und  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Wechselwirkung konnten nicht festgestellt werden ( $>5$  Å, *viz.* 6,329 Å; Abbildung 65 **a**, **b**).

Das gelbe  $[\text{Ag}(\text{NFAP})(\text{NO}_3)]_n$ -Polymorph ist über ein  $\mu\text{-NO}_3\text{-}\kappa(\text{O})$ -Motiv verbrückt, zeigt aber als einzige Verbindung der FAP-Koordinationspolymerserie interstrangig  $\pi_F - \pi_F$ -Wechselwirkungen (3,570 Å; Abbildung 65 **c**, **d**). Unterschiede in der räumlichen Anordnung und Packung sind für das gelbe Polymorph offensichtlich; es weist eine stark parallelisierte Anordnung auf (siehe Abbildung 65, **c**, **d**) mit sehr ähnlichen  $\text{Ag}\text{-Ag}$ -Abständen innerhalb und zwischen den Koordinationspolymerdoppelsträngen (4,0 Å).

Der Diederwinkel zwischen dem Perfluoraryl- und dem 2-AP-Fragment  $\phi_{(\text{AP-Aryl}_F)}$  ist nicht auffällig und für das gelbe Polymorph sogar vergrößert (36,4 vs. 44,6°).

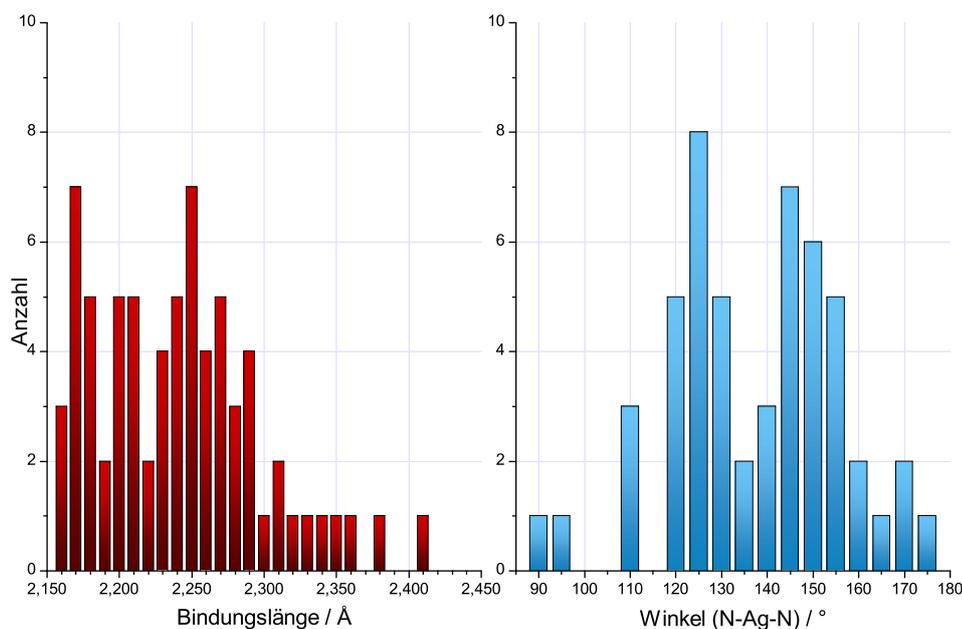


**Abbildung 65.** Festkörperstruktur des farblosen  $[\text{Ag}(\text{NFAP})(\text{NO}_3)]_n$ -Polymorphs (a) mit Sicht entlang der  $a$ -Achse und Drehung um  $y + 3^\circ$  und  $x + 6^\circ$  für die Verbesserung der perspektivischen Darstellung (a) sowie Sicht entlang der  $c$ -Achse (b) zur Verdeutlichung des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes. Die unteren Abbildungen (c, d) zeigen dagegen die Festkörperstruktur des gelben  $[\text{Ag}(\text{NFAP})(\text{NO}_3)]_n$ -Polymorphs mit Sicht entlang der reziproken  $a$ -Achse (c) und entlang der  $c$ -Achse (d).

Die Bindungslängen und weitere Parameter für alle bisher untersuchten Koordinationsverbindungen der FAP-Familie und vieler 2-AP-Systeme aus der Literatur sind in Veröffentlichung № 3 zusammengefasst.<sup>[3]</sup> Die statistische Evaluierung<sup>a</sup> ergab zwei Maxima für die N–Ag-Bindungslänge bei 2,170 Å und 2,250 Å bzw.  $125^\circ$  und  $145^\circ$  für den N–Ag–N-Winkel (siehe Abbildung 66). Hier-

<sup>a</sup> Gilt für sämtliche verfügbare 2-AP-Koordinationsverbindungen, einschließlich der FAP-Familie, wobei dimere Komplexe ausgenommen sind.

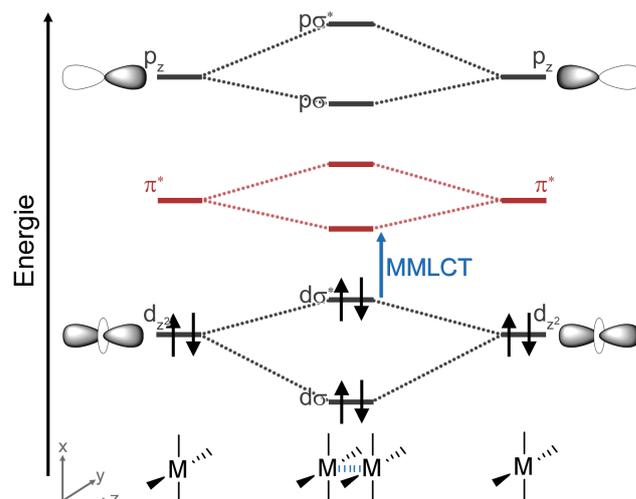
bei fällt das gelbe Polymorph mit der stärker linearen N–Ag–N-Koordination ( $168,85 \pm 0,10^\circ$ ) auf, ist aber keineswegs einzigartig im Vergleich mit einigen Koordinationsverbindungen des 2-APs oder aber den dimeren Komplexen (vgl. Abbildung 58), welche an die ideale lineare Koordination heranreichen ( $169\text{-}180^\circ$ ).<sup>[276]</sup> Die N–Ag-Bindungslängen sind in beiden Polymorphen im Prinzip unauffällig ( $M_w: 2,208 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ), jedoch sind die N–Ag-Distanzen im farblosen Polymorph asymmetrisch aufgeteilt; eine N–Ag-Bindung ist mit  $2,411 \text{ \AA}$  stark verlängert, welches bereits im oberen statistischen Wertebereich liegt.



**Abbildung 66.** Histogramme für die Bindungslängen (rot) und die Koordinationswinkel N–Ag–N (blau) der evaluierten 2-AP-Derivate in Koordinationspolymeren mit den Gesamtmenge  $N_{\text{Länge}} = 70$  und  $N_{\text{Winkel}} = 52$  aus der tabellarischen Zusammenstellung in Veröffentlichung No 3.<sup>[3]</sup>

Ein neuerer Übersichtsartikel über die Anwendung von Koordinationspolymeren und MOFs als Sensor für flüchtige organische Verbindungen aus dem Jahr 2013 postuliert bei Metallion···Metallion-Wechselwirkungen und Liganden mit tief liegendem LUMO(s) sogenannte Metall/Metall-Ligand Charge-Transfer (MMLCT)-Zustände. Diese können bei günstiger Überlappung der  $d_{z^2}$ -Metallorbitale in verzerrten Komplexgeometrien (z.B. quadratisch planaren oder trigonalen Geometrien und deren Subkategorien) für Metallionen in  $d^8$ - und  $d^{10}$ -Konfiguration auftreten.<sup>[294]</sup> Dieses kann möglicherweise in dem gelben Polymorph durch die mannigfaltigen inter- und intrastrang Wechselwirkungen (Abbildung 65, **c**, **d**) gegeben sein, welches allerdings schwierig experimentell nachzuweisen ist.

Allerdings gibt es auch zu dieser Theorie Gegenbeispiele in der FAP-Familie: Mit  $[\text{Ag}(\text{NFAP})(\text{CO}_2\text{CF}_3)]_n$  wurde eine Verbindung mit deutlich verkürztem,



**Abbildung 67.** Erklärung für MMLCT-Zustände, wenn  $d^8$ - oder  $d^{10}$ -Metallionen in räumliche Nähe gebracht und eine gute Orbitalüberlappung gegeben ist. Abbildung modifiziert nach Ref. [294].

Ligand-unterstütztem interstrang Ag–Ag-Abstand von 3,049 Å identifiziert, welche allerdings keine Auffälligkeiten im Emissionsverhalten zeigt ( $\lambda_{\text{Em.}}$  445 nm; vgl. NFAP-Ligand). Hierbei ist anzumerken, dass für gewöhnlich die *Van der Waals* (VdW)-Radien für Vergleiche herangezogen werden, welches den größten experimentell bestimmbar Radius darstellt. Metallion···Metallion-Interaktionen werden angenommen, sobald der doppelte VdW-Radius unterschritten ist, welches für Ag bei <3,44 Å zutrifft.<sup>[295]</sup> Die verdoppelten Kovalenz- bzw. Ionenradien (für Ag<sup>I</sup> mit Koordinationszahl  $Z = 2$ ) sind mit 2,90 Å<sup>[296]</sup> und 2,56 Å<sup>[297]</sup> noch einmal deutlich geringer. Ein weiteres Gegenbeispiel, in dem ein kürzerer Ag–Ag-Abstand nicht unbedingt mit einer längerwelligen Lumineszenz korreliert, ist jedoch auch für zwei Tetrasilber(I)cluster-Polymorphe bekannt (D.(Ag–Ag) 3,09 Å mit  $\lambda_{\text{Em.}}$  418 nm vs. 3,12 Å mit  $\lambda_{\text{Em.}}$  455 nm).<sup>[298]</sup>

Anhand dieser und andere Beispiele konnte gezeigt werden, dass zumindest die vielfach herangezogenen Ag···Ag-Wechselwirkungen in diesem Fall nicht bzw. nicht als einzige mögliche Ursache mit der Photoemission des gelben [Ag(NFAP)(NO<sub>3</sub>)]<sub>n</sub>-Polymorph bei 560 nm korreliert. Dennoch ist die hohe Parallelität des Koordinationspolymers auffällig und vermutlich auch für die kleine Bandlücke in der Festkörperrechnungen verantwortlich.

## 2.3 DAS AZO-PROJEKT

### 2.3.1 Konzeption

Mit Abschluss des AP-Projekts durch Veröffentlichung N<sup>o</sup> 3 wurde nach weiteren Möglichkeiten geforscht das Thema um materialwissenschaftliche Aspekte zu erweitern und Parallelen zur Forschung im AK HOGE festgestellt, [299] woraufhin eine Kooperation angestrebt wurde. Ziel dieser Forschung bestand in der Herstellung von elektronenleitenden Materialien, wobei der starke EWG-Charakter der Perfluoraryl-Reste die Elektronenaffinität (EA) und damit die Triebkraft zur Bildung eines Anions erhöhen sollte. Aufgrund von quantenmechanischen Rechnungen (*via* DFT) und deren Korrelation mit dem Reduktionspotential<sup>a</sup> aus Cyclovoltammetrie-Experimenten wurde im AK HOGE die Azogruppe zusammen mit stark elektronenziehenden Resten (EWG) wie C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>N (-Py<sub>F</sub>) und C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CN (-Ph<sub>F</sub>CN) als vielversprechende Verbindungen für den Aufbau von *n*-Kanal-Leitern als organische Feldeffekttransistoren etabliert (vgl. Abschnitt 2.3.4). [299]

Übersichtsartikel über „molekulare Materialien für organische Feldeffekttransistoren“ stammen von MORI [300] bzw. FRISBIE *et al.* [301] sowohl für Elektronenleiter- (*n*-Kanal) als auch in Defektleiter (*p*-Kanal)-Bauweise.

Hochfluorierte Reste werden auch im Allgemeinen bei MOF-Strukturen und organischen Halbleitermaterialien häufig als vorteilhaft betrachtet: Zum einen zeigen die fluorierten, stark hydrophoben Oberflächen eine erhöhte Stabilität gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff-Diffusion in die Materialschicht und zum anderen werden oftmals andere Packungsanordnungen im kristallinen Festkörper gefunden. Es ist bekannt, wie auch am Übergang von HAP (96) zu FAP (98) zu beobachten, dass sich die Packung von Perfluoraromaten im Festkörper von den korrespondierenden Kohlenwasserstoffverbindungen aufgrund von  $\pi_F$ -Wechselwirkungen unterscheidet. [302,303] Dieses ist unter anderen für den Ladungstransportmechanismus im kristallinen Festkörper relevant, der im Detail für viele organische Halbleiter noch nicht verstanden ist.<sup>b</sup>

Im Rahmen der Synergie zwischen den AKs HOGE und MATTAY wurde daher als gemeinsames Ziel die Synthese von Azo-FAP-Derivaten wie zum Beispiel des symmetrischen Derivats 102 festgelegt (siehe Schema 2.3), welches dann nicht nur die rein organische Halbleiterthematik umfasst, sondern das Feld der funktionellen MOF-artigen Materialien eröffnet. Der symmetrische Ligand 102 kann entweder, wie bereits für die FAP-Ligandenfamilie beschrieben (vgl. 2.2.2), die Selbstassemblierung von 2-AP-Bausteinen über Wasserstoffbrückennetze, *viz.* die materialwissenschaftliche Aspekte des reinen Liganden, oder aber die Ag<sup>I</sup>-Koordinationschemie für den Aufbau von MOFs ausnutzen.

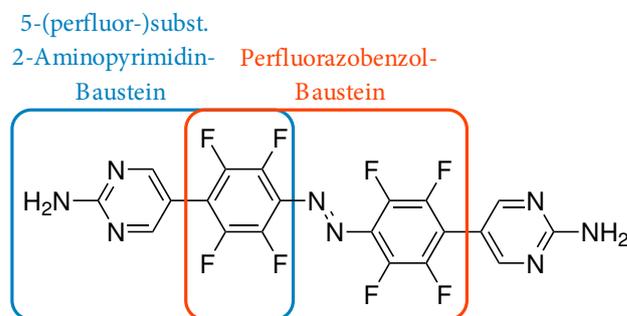
<sup>a</sup> Der Halbreaktion =  $E_{1/2}$ . <sup>b</sup> Und auch die Frage umfasst, ob amorph oder kristallin vorliegende Substanzen für den Aufbau von funktionalen Materialien vorteilhafter sind.

## 2.3.2 Synthese und Charakterisierung

Der Aufbau von Azoverbindung kann z.B. über Hydrazin-Derivate erfolgen.<sup>[304,305]</sup> Dieses ist immer dann von Vorteil, wenn Hydrazin-Derivate einfach zugänglich sind. Im vorliegenden Fall ist dieses durch die hohe Reaktivität von *para*-Fluoratoms an Perfluorarylresten, wie z.B. dem des FAPs (98), gegenüber der nucleophiler Substitution durch Hydrazin erreicht. Für die Synthese von 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin-2-amin (103) (siehe Schema 2.4) ist 2-Propanol ein gutes Lösungsmittel, da es sterisch, im Gegensatz zu den niederen Alkoholen, relativ anspruchsvoll ist,<sup>a</sup> aber der Siedepunkt als Temperaturlimit niedrig genug, um keine nachweisbare thermische Zersetzung des Hydrazin-Derivats 103 zu fördern. Wie üblich (vgl. Abschnitt 2.2.2) ist die Löslichkeit für FAP-Liganden in alkoholischen Lösungsmitteln nicht sonderlich hoch und somit sind solche Lösungen leicht zu übersättigen. Dadurch lässt sich der Reaktionsfortschritt gut verfolgen; die anfängliche Suspension von FAP (98) löst sich unter Erwärmen bis zum Rückfluss langsam auf und nach kurzer Zeit bildet sich erneut eine farblose Suspension des Hydrazin-Derivats 103, welches durch simple Filtration analysenrein erhalten wird.

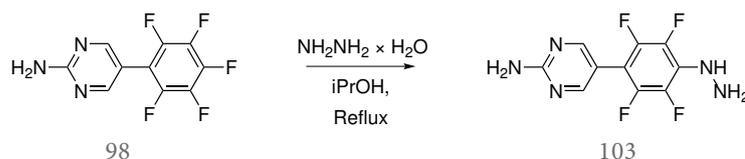
Das anfangs als Lösungsmittel verwendete 1-Methoxy-2-propanol war hingegen weniger geeignet, da nach der Reaktion weitere Produkte *via* NMR-Spektroskopie nachweisbar waren, obwohl es mit der Prämisse gewählt wurde sterisch-bedingt weniger zu Solvolysen zu neigen. Eine Aufreinigung *via* Umkristallisation war ähnlich wie für die Synthesen der bisherigen FAP-Derivate nicht möglich. Dem Nebenprodukt wird anhand der Signalmuster in den <sup>19</sup>F- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bzw. der <sup>1</sup>H,<sup>19</sup>F-Kopplungen als 4'-Hydro-Derivat identifiziert. Oxidative Stickstoffabspaltung ist ein typischer Zersetzungsprozess für Hydrazin-Derivate bei höheren Temperaturen,<sup>b</sup> welcher z.B. bereits für Pentafluorphenylhydrazin bekannt ist.<sup>[306]</sup>

<sup>a</sup> Andernfalls erfolgt die Substitution mit dem Alkohol als Nebenreaktion. <sup>b</sup> Der Siedepunkt von 1-Methoxy-2-propanol liegt bei 122 °C.



102

**Schema 2.3.** Darstellung des Ziels, Bausteine aus dem AK HOGE und MAT-TAY zu (*E*)-5,5'-(Diazen-1,2-diylbis(2,3,5,6-tetrafluor-4,1-phenylene))-bis(pyrimidin-2-amin) (102) zu kombinieren.



**Schema 2.4.** Synthese von 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin-2-amin (103) ausgehend von FAP (98).

Der Erfolg der nucleophiler Substitution durch Hydrazin konnte leicht anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit zwei zusätzlichen, breiteren Signalen bei 7,05 ppm und 4,51 ppm im Verhältnis 1 : 2 <sup>a</sup> sowie dem Verlust der *para*-zugehörigen  $^{19}\text{F}$ -Resonanz des Fluorarylringes von FAP (98) im NMR-Spektrum nachvollzogen werden, welches ähnliche Charakteristika wie für NFAP oder OFAP zeigt und an späterer Stelle diskutiert wird (vgl. Übersicht in Abbildung 68).

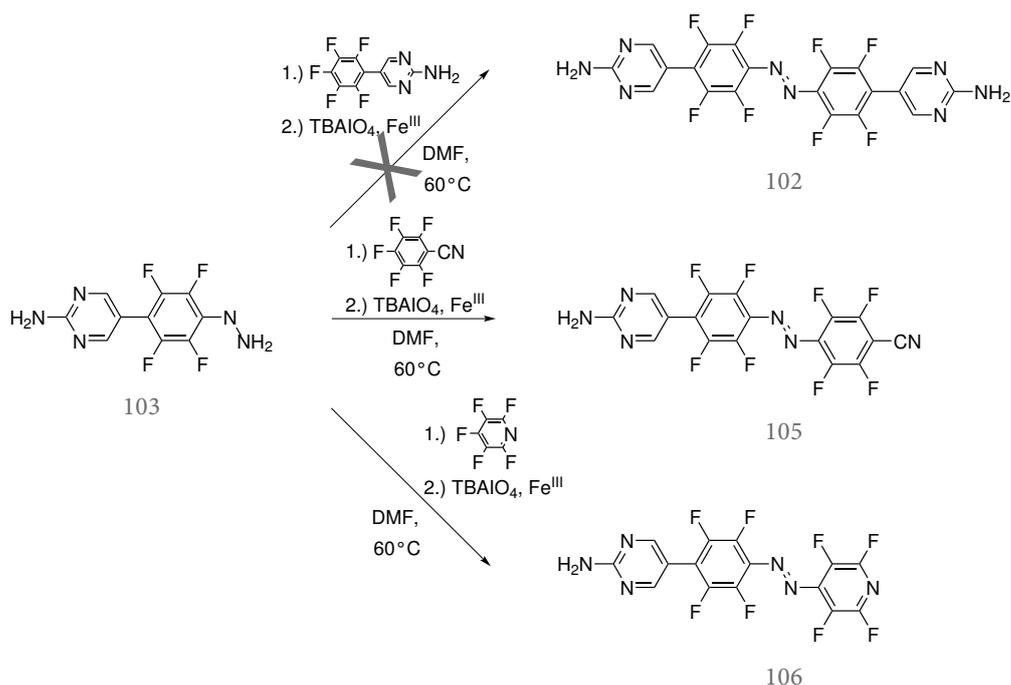
Das erfolgreich synthetisierte Hydrazin-Derivat 103 sollte nun mit einem weiteren Molekül FAP (98) für den Aufbau der entsprechenden Hydrazo-Verbindung umgesetzt werden. Erneut sollte dabei die Reaktivität des *para*-Fluoratoms am Pentafluorphenylringes des FAPs genutzt werden, um die Hydrazo-Verbindung zu bilden. Diese sollte in einem Eintopfverfahren <sup>[299]</sup> zur gewünschten Azo-Verbindung 102 oxidiert werden.

Eine gute Übersicht Hydrazokohlenwasserstoff-Derivate in Azoverbindungen zu überführen bietet die Publikation von LEN *et al.* <sup>[304]</sup> Die Synthesemöglichkeiten von Azobenzolen wurden im Jahr 2011 von MERINO systematisch zusammengefasst. <sup>[305]</sup> In beiden Artikeln wurde *inter alia* über die Dehydrierung von Hydrazo-Verbindungen mit polymergebundenen Periodat als auch ein katalytisches System mit Eisen(II)sulfat und Kaliumchlorat berichtet. Davon ausgehend wurde in dieser Arbeit eine Kombination beider Verfahren mit der Verwendung von Tetrabutylammonium (TBA)-periodat <sup>b</sup> und katalytischen Mengen  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen (verbessert die Kinetik) erfolgreich für die Oxidation von perfluorierten Hydrazo-Verbindungen getestet. Dieses System kann neben der im AK HOGE etablierten Eintopfmethod mit einem  $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gasgemisch <sup>[299]</sup> ebenso zur Synthese solcher Verbindungen eingesetzt werden. Dieses ist bemerkenswert, da z.B. Decafluorhydrazobenzol als schwieriger zu Perfluorazobenzol (104) zu oxidieren gilt als die Kohlenwasserstoffhydrazo-Verbindungen. <sup>[307]</sup> Perfluorazobenzol (104) wird meist über die oxidative Kuppelung von Pentafluoranilin in wässriger Hypochlorid-Lösung synthetisiert. <sup>[307,308]</sup> Für spektroskopische (NMR und IR) und chromatographische Vergleiche wurde 104 über diese Methode ebenfalls erfolgreich synthetisiert.

Die antizipierte Synthese des symmetrischen Azo-FAP-Derivats 102 (siehe Schema 2.5) war hingegen über die Hydrazo-Route nicht möglich und Alternativen waren nicht bekannt. Die Reaktivität des Hydrazin-Derivats 103 gegenüber

<sup>a</sup> Ein typisches  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist im Anhang dieser Arbeit, Abbildung 88, gezeigt.

<sup>b</sup>  $\text{TBAIO}_4$  kann leicht aus der Metathesereaktion von  $\text{NaIO}_4$  und  $\text{TBACl}$  in wässriger Lösung gewonnen werden.



**Schema 2.5.** Synthese der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CN (Ph<sub>F</sub>CN)- bzw. C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>N (Py<sub>F</sub>)-Azo-FAP-Derivate 105 und 106 sowie die versuchte Darstellung des symmetrischen Azo-FAP-Derivats 102 ausgehend von 103.

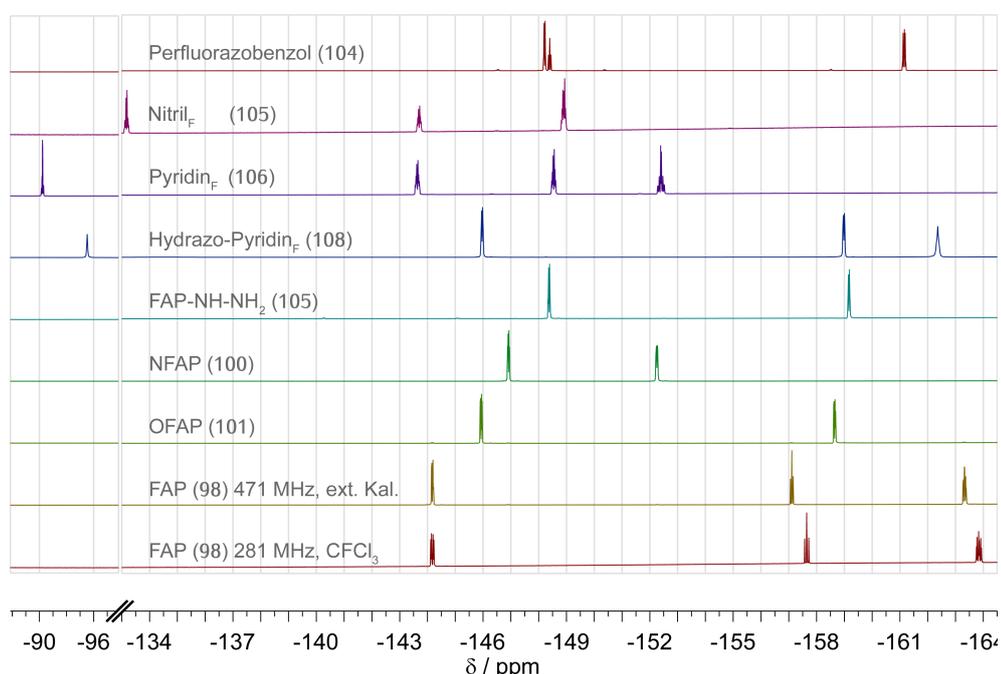
der weiteren Umsetzung mit FAP (98) war anscheinend zu gering. Die Bildung des entsprechenden Hydrazo-Derivats 107 konnte nicht nachgewiesen werden. Erhöhungen der Reaktionstemperatur führten nur zu der bereits beschriebenen Zersetzung.

Daraufhin wurden die naheliegenden Umsetzungen mit den stark EWG-aktivierten Substraten Pentafluorpyridin (Py<sub>F</sub>) bzw. Pentafluorbenzonnitril (Ph<sub>F</sub>CN) durchgeführt. Die Azoverbindungen 105 und 106 konnten erfolgreich *via* antizipierter Eintopfreaktion synthetisiert werden (vgl. Schema 2.5). Bei einem Reaktionsansatz für 106 wurde die Zwischenstufe des Hydrazo-Derivats 108 durch Fällung als Rohprodukt ebenfalls einmalig isoliert und *via* <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie vor der weiteren Umsetzung charakterisiert.

Die Identität der Verbindungen 105 und 106 konnte über Routinemethoden zur Charakterisierung und durch Vergleiche mit bekannten Verbindungen (vgl. Ref. [299], 98, 104, u.a.) gesichert werden.

Ähnlich wie bei den FAP-Liganden ist der Vergleich von 106 und 105 anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums aufgrund der gleichen chemischen Verschiebung ( $\delta$ ) mit jeweils 8,52 und 7,39 ± 0,01 ppm (in DMSO-*d*<sub>6</sub>) für die Wasserstoffkerne am 2-AP-Ring bzw. die NH<sub>2</sub>-Gruppe sowie weiterhin gleiche Integralfläche und Signalform (Singulett) nicht möglich (siehe Abschnitt A.5.5 im Anhang). Hingegen bietet das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum eindeutige Charakteristika: Für das Tetrafluorpyridyl-Derivat 106 werden vier Signale detektiert, von denen eines mit -90,3 ppm deutlich gegenüber der Gruppierung bei -143,6, -148,5 und

–152,4 ppm zu tiefem Feld verschoben ist (siehe Abbildung 68, dritte Spur). Die Kopplungsmuster dieser vier Signale sind nicht mehr über Effekte erster Ordnung zu beschreiben, aber für die zwei Signale bei –90,3 und –152,4 ppm bzw. die zwei Signale bei –143,6 und –148,5 ppm identisch im Aussehen. Dieser Zusammenhang wurde auch *via*  $^{19}\text{F}$ ,  $^{19}\text{F}$ -COSY abgesichert (siehe Anhang, Abbildung 95). Das Signal bei –90,3 ppm lässt sich anhand der Literatur eindeutig den *ortho* zu dem Pyridin-Stickstoff stehenden Fluoratomen des  $\text{Py}_\text{F}$ -Rings zuweisen.<sup>[299,309,310]</sup> Entsprechend ist das Signal bei –152,4 ppm den *meta* zu dem  $\text{N}_{\text{Py}_\text{F}}$ -Atom bzw. – je nach Betrachtung – in *ortho*-Position zu der Azo-gruppe liegenden Fluoratomen zuzuordnen. Somit handelt es sich bei den Resonanzen mit –143,6 und –148,5 ppm um die Fluoratome des FAP-Fragments.

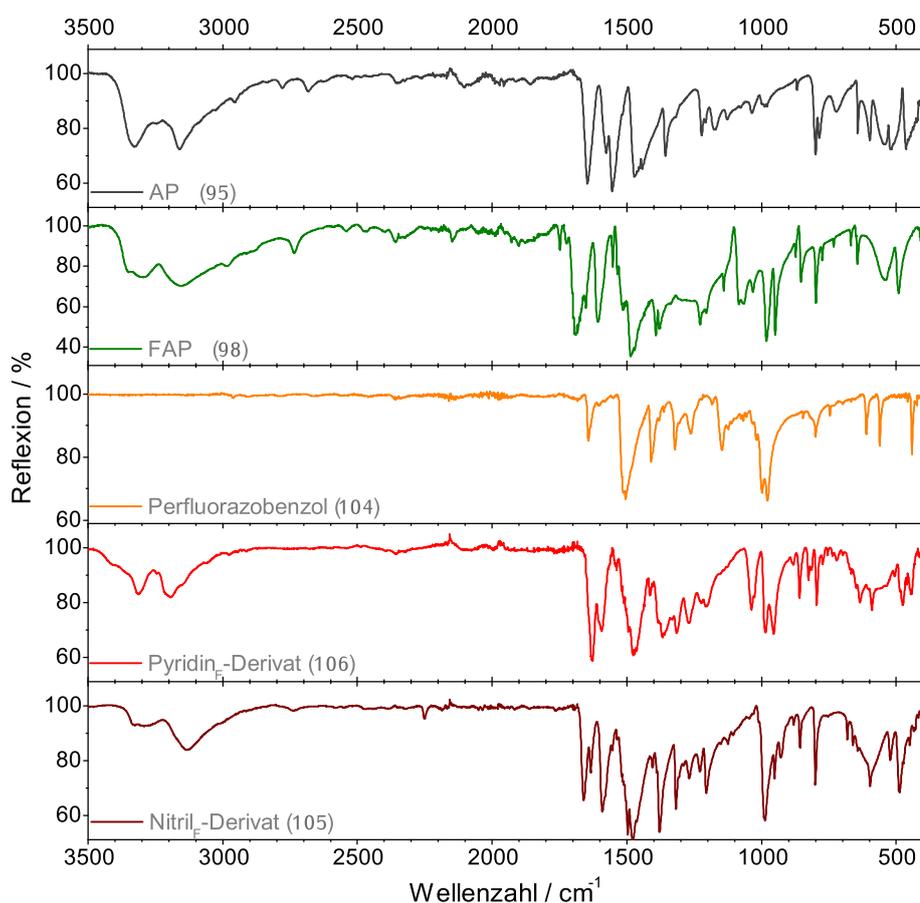


**Abbildung 68.** Vergleich der  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren der synthetisierten Liganden (98–106) aus dem AP- und Azo-AP-Projekt. Vergrößerte Darstellung des signifikanten Bereichs der chemischen Verschiebung  $\delta$ . Die Skala ist zusätzlich zwischen –98,75 und –133,00 ppm unterbrochen.

Diese werden an nahezu identischer Position im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (–143,7 und –148,9 ppm in  $\text{DMSO}-d_6$ ) des Nitril-Derivats 105 beobachtet. Der auf den ersten Blick trügerische Anschein von insgesamt drei Signalen für das Nitril-Derivats 105 (siehe Abbildung 68, zweite Spur) lässt sich auf eine Überlagerung im Signal bei –148,9 ppm zurückführen, welches für 4 Fluorkerne – zwei für den FAP- und zwei für das  $\text{Ph}_\text{F}\text{CN}$ -Fragment – zu integrieren ist. Die Resonanz bei tiefstem Feld (–133,2 ppm) kann ebenfalls dem  $\text{Ph}_\text{F}\text{CN}$ -Ring, genauer den *ortho*-Fluoratomen zu der Cyano-Gruppe (bzw. *meta* zu der Azo-Funktionalität) liegenden Fluorkernen, zugeordnet werden (Lit.<sup>[311]</sup> z.B. für  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$   $\delta = -131,9$  ppm; *p*-Azido- $\text{C}_6\text{F}_4\text{CN}$   $\delta = -133,6$  ppm). Im Vergleich mit

Perfluorazobenol (104) liegen die korrespondierenden Fluoratome des FAP-Fragments deutlich Tieffeld verschoben. Für 104 liegt die *ortho*-Resonanz (bezogen auf die Azogruppe) bei  $-149,4$  ppm, während die *meta*-Resonanz bei  $-162,3$  ppm detektierbar ist (Lit.<sup>a</sup> [312]  $-150,5$  und  $-162,5$  ppm bzw. Lit. [308]  $-152,1$  und  $-164,9$  ppm).

Eine Identitätsbestimmung der synthetisierten Azoverbindungen ist über IR-Spektroskopie als einfache, schnelle Analytik hingegen kaum möglich (siehe Abbildung 69). Im Vergleich mit den Grundsubstanzen 2-AP (95), FAP (98) und Perfluorazobenol (104) ist die Beteiligung dieser Grundkörper am IR-Spektrum von 105 und 106 zwar auf den ersten Blick nachvollziehbar, aber nicht hinreichend eindeutig zuzuordnen. Lediglich das Nitril-Derivat 105 lässt sich an der schwachen Bande um  $2252\text{ cm}^{-1}$  für die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe einfach identifizieren. Die asymmetrische und symmetrische Valenzstretschwingung (Doppelbande zwischen  $3450\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ ) der Aminogruppe des 2-AP-Bausteins würde eventuelle Restspuren an Hydrazo-Verbindung in jedem Fall überlagern.



**Abbildung 69.** Vergleich der Feststoff-IR-Spektren (ATR durch Diamant) von 2-AP (95), FAP (98) und Perfluorazobenol (104) sowie den Azo-FAP-Derivaten 105 und 106.

<sup>a</sup> Angaben sind auf  $\text{CF}_3\text{COOH}$  mit  $\delta = -76,55$  ppm referenziert und Verschiebung zu hohen Feldstärken positiv angeben.

Obwohl das IR-Spektrum von Perfluorazobenzol (104) relativ bandenarm ist, kann die Azogruppe nicht eindeutig zugeordnet werden. Eine DFT-unterstützte IR-Studie von EWG- und EDG-substituierten Azobenzolen (Kohlenwasserstoffe) wies auf einen Bandenbereich von 1390-1449  $\text{cm}^{-1}$  für die Azogruppe hin.<sup>[313]</sup> Demnach wäre vorläufig die Bande bei 1410  $\text{cm}^{-1}$  der Azo-Gruppe von 104 zuzuordnen, welche für 105 und 106 nur schwach ausgeprägt ist (1406 und 1413  $\text{cm}^{-1}$ ).

Dominiert werden die Spektren von einer breiten Multibande bei 1505-1475  $\text{cm}^{-1}$ , welche z.B. die aromatische Ringschwingung beinhaltet sowie von der Doppelbande der  $\text{NH}_2$ -Deformationsschwingungen um 1690-1590  $\text{cm}^{-1}$ . Zweit- bzw. drittstärkste Bande bildet jeweils die C-F-Schwingung bei  $987 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , welche für beide Azo-FAP-Verbindungen 105 bzw. 106 sowie Perfluorazobenzol (104) bei nahezu identischer Energie liegt (Lit.<sup>[308]</sup> 983  $\text{cm}^{-1}$ ).

Die massenspektrometrische Analyse ergab mit  $m/z = 444$  bzw.  $m/z = 420$  deutliche Molekularion-Signale für das Nitril- 105 und Pyridin-Derivat 106. Darüber hinaus sind eindeutige Fragmentierungsmuster, die auf die Identität der Azoverbindung schließen lassen, erkennbar. So wird für gewöhnlich das Signal der Molekül-Radikalkationen des FAP-Fragments mit  $m/z = 242,0$ , resultierend aus  $[\text{M} - \{\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{F}_4\text{CN}\}]^+$  für 105 bzw.  $[\text{M} - \{\text{N}=\text{N}-\text{C}_5\text{F}_4\text{N}\}]^+$  im Fall von 106, als Hauptsignal registriert.

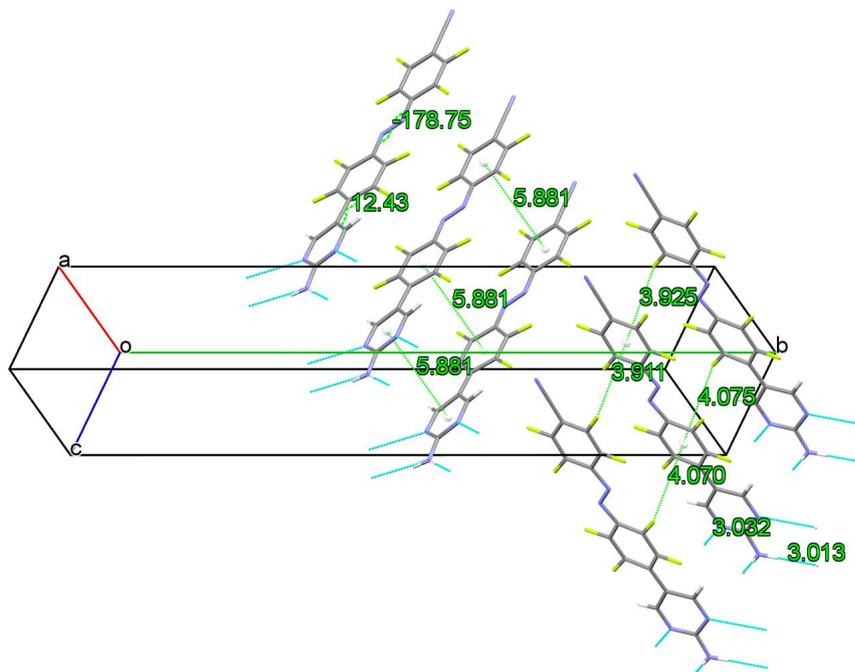
### 2.3.3 Festkörperstruktur der Azoverbindungen

Nach der erfolgreichen Synthese der beiden asymmetrischen Azoverbindungen 105 und 106 wurden Kristallisationsversuche in Gegenwart von den bereits vorher verwendeten Silbersalzen (*vide supra* bzw. Veröffentlichung № 3) durchgeführt. Die schlechte Löslichkeit der Liganden in Ethanol stellte dabei einen limitierenden Faktor für die Gewinnung von entsprechenden Koordinationspolymeren dar. Auch gut solvatisierende, polare Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid oder Acetonitril führten nicht zum Erfolg, sondern waren für die Umkristallisation der Liganden gerade ausreichend.

Für eine potentielle Anwendung der Liganden 105 bzw. 106 als elektronenleitendes Material ist die Struktur derselbigen in fester Phase von Bedeutung.<sup>[314]</sup> Die Anordnung der Moleküle im kristallinen Festkörper bestimmt die Bandstruktur im reziproken Raum und kann ausgehend von der experimentell ermittelten Strukturlösung berechnet werden (vgl. Veröffentlichung № 3 bzw. № 5). Ferner lassen sich über die Strukturlösung z.B. auch (dünne) Schichten aus der Vakuumabscheidung *via* Röntgenbeugung charakterisieren und mit den Ergebnissen aus der Einkristallmessung vergleichen, um die Orientierung auf dem Substrat bzw. die Phasenreinheit, falls Polymorphe existieren, zu bestimmen. Das Interesse an der Anordnung des Liganden im Festkörper war auch deshalb groß, um die postulierte starke Wechselwirkung, die zu dem zügig entstehenden mikrokristallinen Niederschlag in den Kristallisationsexperimenten führte, nachzuweisen.

#### 2.3.3.1 Röntgenstrukturaufklärung des Tetrafluorbenzonnitril-Derivats 105

Die Molekülstruktur und Packung der Perfluorbenzonnitril-substituierten Verbindung 105 konnte nach missglückten Kristallisationsversuchen mit Silber(I)-triflat *via* Röntgenbeugung (mit Cu K $_{\alpha}$ -Quelle) an einem verzwilligten Kristallfragment aufgeklärt werden (siehe Abbildung 70). Die Nitril-Verbindung 105 kristallisiert aus einem Dimethylsulfoxid/Acetonitril-Lösungsmittelgemisch (1 : 1, V/V) in einem monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die  $a$  und  $c$ -Vektoren der Einheitszelle sind mit 5,8808(7) Å und 5,9960(5) Å verglichen mit der  $b$ -Achse mit 44,568(4) Å relativ kurz, der  $\beta$ -Winkel beträgt 100,843(6) Å. Die Molekülstruktur von 105 ist annähernd planar; der Torsionswinkel  $\omega_{(C-N=N-C)}$  der Azogruppe beträgt 178,8°. Die beiden *least-squares*-Flächen der Fluorarylringe schließen einen Diederwinkel von 4,4° ein. Der bereits für die FAP-Familie betrachtete Diederwinkel des Aminopyrimidinrestes zu dem Fluorarylfragment  $\phi_{(AP-Aryl_F)}$  beträgt 12,4°. Dieser  $\phi$ -Wert ist deutlich geringer als für die kleineren Homologen der FAP-Familie, sowohl in Koordinationspolymeren ( $\phi_{Mtlw.} = 40,5 \pm 10,7^\circ$ <sup>[3]</sup>) als auch für die experimentell zugängliche Festkörperstruktur des NFAP-Liganden mit  $\phi = 41,0^\circ$  (vgl. Abschnitt 2.2.2).<sup>[3]</sup> Es besteht jedoch Ähnlichkeit mit der Struktur des zweiten HAP-Polymorphs (96b; siehe Abbildung 64). Von den drei kristallogra-



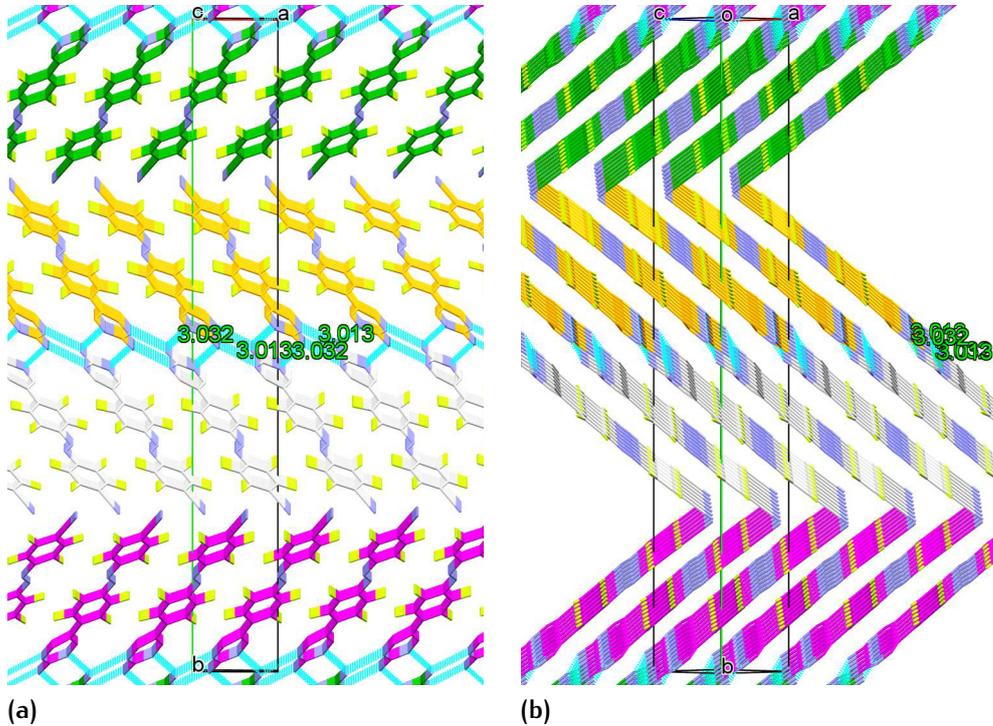
**Abbildung 70.** Ausschnitt der Festkörperstruktur von 105 (aber der gesamten Einheitszelle) mit Sicht entlang der kristallographischen *a*-Achse aber um  $x + 45^\circ$  und  $y + 45^\circ$  gedreht zur Betonung der intermolekularen Abstände.

phisch unabhängigen HAP-Molekülen (96) in der asymmetrischen Einheit zeigt eine Molekül einen deutlich verkleinerten Diederwinkel  $\phi$  von *ca.*  $8^\circ$ , während die beiden übrigen Moleküle 96 Diederwinkel von *ca.*  $22^\circ$  und *ca.*  $29^\circ$  aufweisen. Der niedrigste Winkel für Koordinationsverbindungen wurde bisher für den dimeren 5-(Naphth-2-yl)-2-AP-Komplex  $[\text{Ag}(97\text{b})_2]\text{BF}_4$  mit *ca.*  $28^\circ$  beobachtet. [276]

Die Packung des Nitril-Derivats 105 im Festkörper (siehe Abbildung 71) ist eindeutig als fischgrätenartig zu bezeichnen. Die einzelnen Schichten aus symmetrisch äquivalenten Molekülen werden über ein Wasserstoffbrückennetzwerk der 2-AP-Fragmente gebildet, welches orthogonal zu der  $hkl\ 101$ -Fläche, *viz.* entlang der  $hkl\ \bar{1}01$ -Fläche, verläuft. Analog zu dem Strukturmotiv in der Festkörperstruktur des NFAP-Liganden erstreckt sich das Wasserstoffbrückennetzwerk auch kettenartig, *viz.* als  $\text{C}_2^2(4)[\text{R}_2^2(8)]$ -Graph, mit unendlicher Ausdehnung bis an die Kristallgrenzen. Die Donor-Akzeptor-Distanz (D.(D-A)) beträgt 3,013 bzw. 3,032 Å, welche vergleichbar mit den Distanzen in den bisherigen Derivaten wie dem NFAP (100) als auch des Tetrafluorpyridyl-Derivat 106 ist.

Der Abstand zwischen den Flächen, die aus den Fluorarylringen gebildet werden, beträgt 2,796 Å (nicht eingezeichnet). Die Anordnung der Moleküle ist jedoch deutlich zwischen den Schichten gegeneinander versetzt – sie liegen jeweils eine halbe Translationslänge weiter. Der Zentrum-zu-Zentrum-Abstand

beläuft sich auf 5,881 Å. Auch die Interaktion der Fluoratome der nächsten Schicht mit dem Fluorarylring ist limitiert (3,911-3,925 Å).  $\pi_F - \pi_F$ - bzw.  $F - \pi_F$ -Wechselwirkungen sind dementsprechend nicht anzunehmen.



**Abbildung 71.** Packungsansicht von Verbindung 105 im Festkörper mit Sicht entlang der  $c$ -Achse und Farbdarstellung nach Symmetrieoperation jeweils um  $x + 1^\circ$  gedreht zur besseren Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes (a) bzw. um  $y + 50^\circ$  ( $\approx hkl101$  Flächenaufsicht) und  $x + 2^\circ$  zur Verdeutlichung der fischgrätenartigen Schichtung (b).

## 2.3.3.2 Röntgenstrukturaufklärung des Tetrafluorpyridyl-Derivats 106

Die Gewinnung von Kristallen der Verbindung 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-((perfluorpyridin-4-yl)diazenyl)phenyl)pyrimidin-2-amin (106), die geeignet zur Vermessung *via* Röntgenbeugung waren, stellte sich ebenfalls schwierig dar. Kontrolliertes Verdunsten einer Lösung von 106 in Essigsäure bei RT führte schließlich zum Erfolg.<sup>a</sup> Wie es die von ETTER publizierten Regeln voraussagen,<sup>[280,281]</sup> würde bedingt durch die für Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke des 2-AP-Restes nicht die Reinsubstanz sondern ein Assoziat mit Essigsäuremolekülen kristallisieren. Die gefundene Strukturlösung (siehe Abbildung 72) entspricht dem typischen Muster eines 1 : 1-2-AP-Carbonsäure-Komplexes (hier: Essigsäure), indem allerdings ein weiteres Molekül Essigsäure ausschließlich mit der bereits assoziierten Essigsäure über eine Wasserstoffbrücke (mit D.(D-A) 2,672 Å) wechselwirkt (siehe Abbildung 72). Somit beträgt die finale Stöchiometrie der asymmetrischen Einheit  $106 \times 2 \text{ CH}_3\text{COOH}$ . Die Einheitszelle zählt vier Moleküle 106 und gehört zum monoklinen Kristallsystem ( $\beta = 94,651(4) \text{ \AA}$ ) mit der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Ein Molekül des Tetrafluorpyridyl-Derivats 106 interagiert dabei sowohl mit dem 2-AP-Fragment eines weiteren Moleküls 106 (über Inversion als Symmetrieeoperation) als auch mit dem bereits genannten, assoziierten Essigsäuremolekül. Entsprechend kann die Struktur auch über Dimere (bzw. Heterohexamere) der Form  $[106]_2[\text{HOAc}]_4$  beschrieben werden. Der Donor-Akzeptor-Abstand (D.(D-A)) für Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden assoziierten Molekülen 106 beträgt 2,995 Å, während der (D-A)-Abstand zu den Sauerstoffatomen des assoziierten Essigsäuremoleküls 2,945 und 2,643 Å misst.

Die dimeren Einheiten an Tetrafluorpyridyl-Derivatmolekülen 106 bilden eine Schichtstruktur (siehe Abbildung 73) mit einem *least-squares*-Fläche-zu-Fläche-Abstand von 3,224 Å und gleichmäßigen Zentrum-zu-Zentrum-Abständen von 4,903 Å. Diese dimeren Doppelschichten liegen im Kristall in Projektion entlang der *c*-Achse abwechselnd gegeneinander verschränkt vor (siehe Abbildung 74; grün und magentafarben *vs.* grau und orangefarben).

Der Torsionswinkel der Azogruppe  $\omega_{(\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C})}$  kann mit 179,4° angegeben werden und die beiden angrenzenden Fluorarylfragmente stehen in erster Näherung planar zueinander (*least-squares*-Flächen-Diederwinkel = 6,6°). Der Diederwinkel  $\phi_{(\text{AP}-\text{Aryl}_\text{F})}$  liegt mit 30,3° im unteren Erwartungsbereich für FAP-Verbindungen.

<sup>a</sup> Getestet wurden Ethanol, Trifluorethanol, Acetonitril, DMSO, Ethylacetat, 2-Butanon und Toluol.

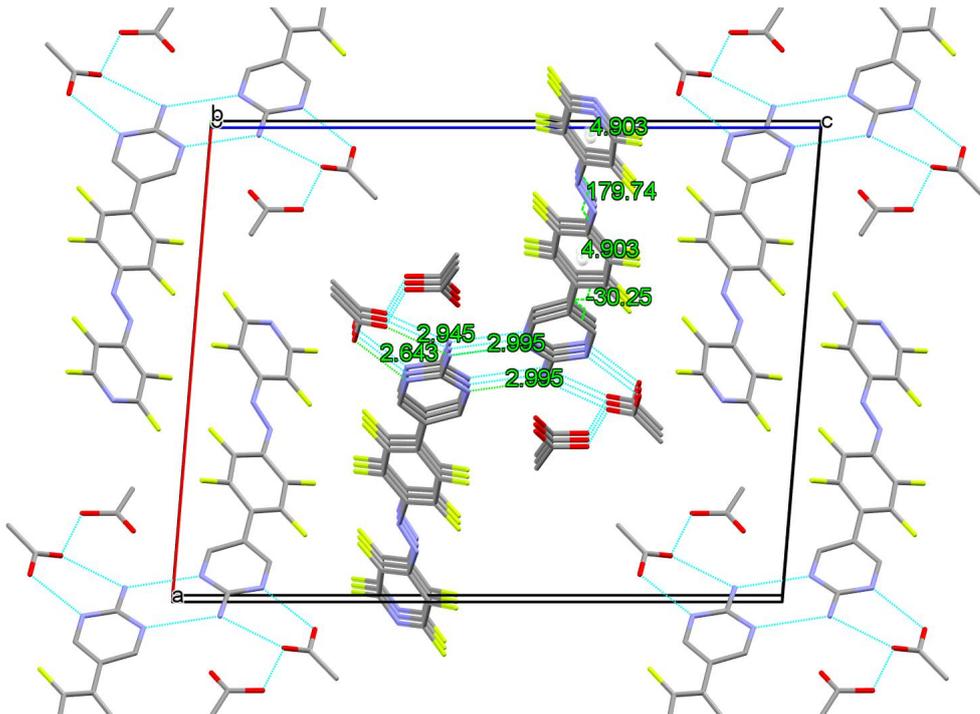


Abbildung 72. Packungsansicht für  $[106]_2[\text{HOAc}]_4$  mit Blick entlang der  $b$ -Achse und einem  $x + 2^\circ$  Versatz für eine leicht perspektivische Darstellung. Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

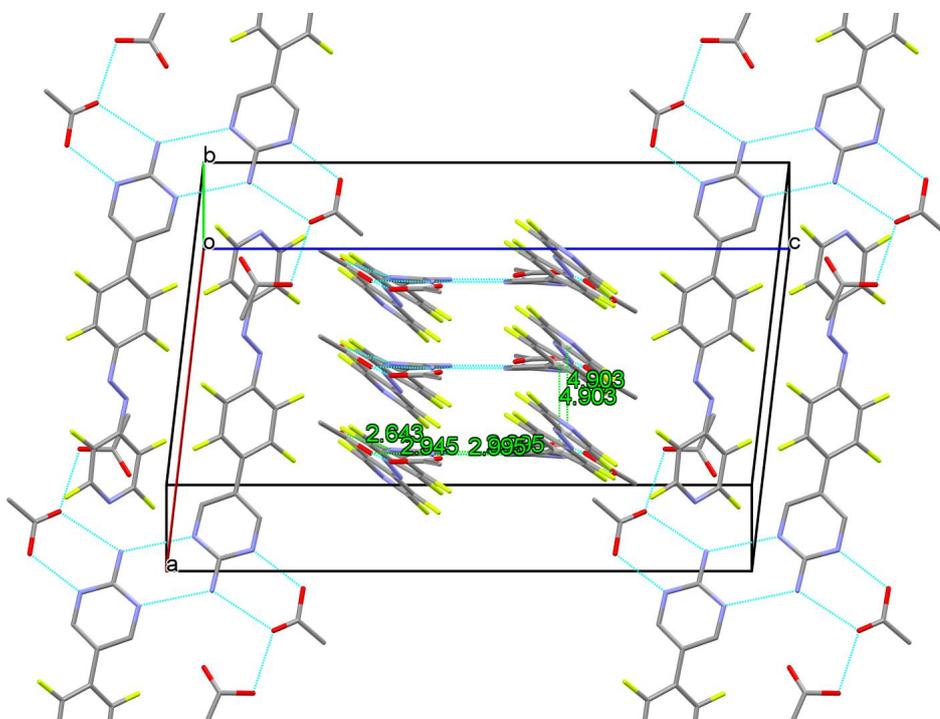
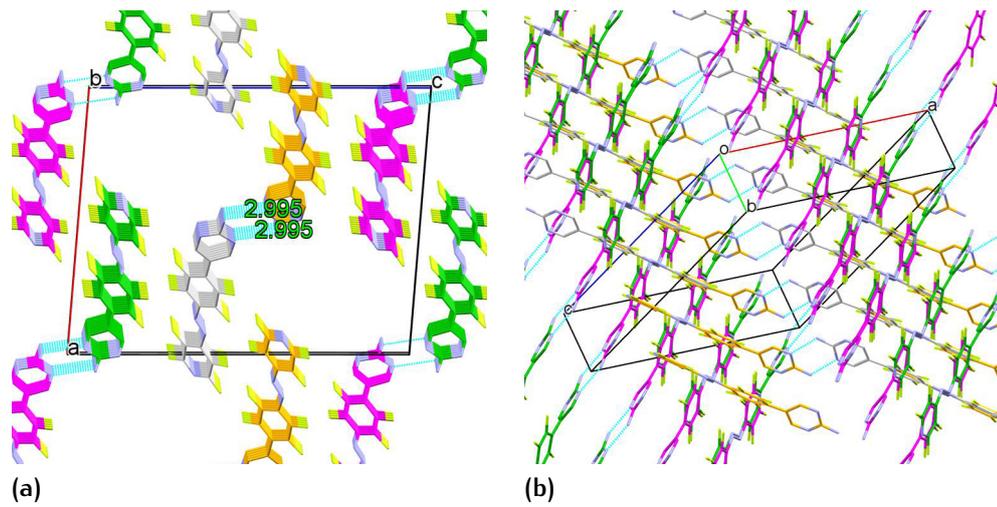


Abbildung 73. Ansicht wie zuvor (Abbildung 72) aber mit  $x + 45^\circ$  Versatz, um die Schichtung von  $[106]_2[\text{HOAc}]_4$  zu verdeutlichen.

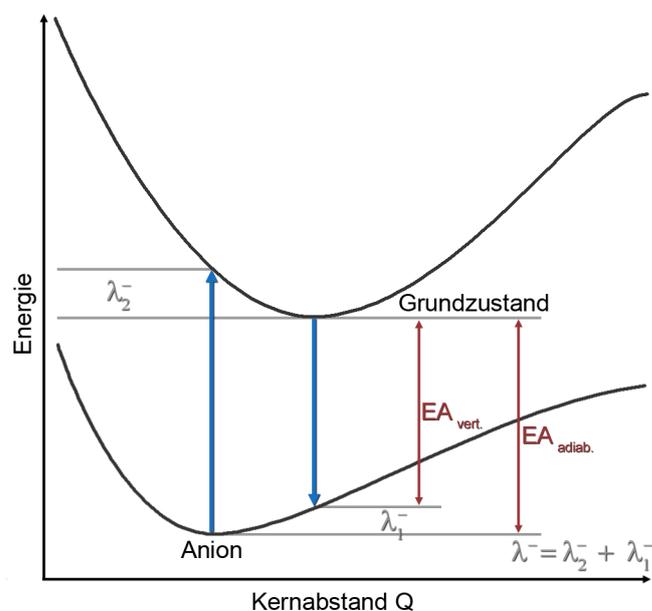


**Abbildung 74.** Packungsansichten mit farblicher Markierung der Symmetrie-äquivalenten Moleküle für  $[106]_2[\text{HOAc}]_4$ . Projektion entlang der  $b$ -Achse (**a**; mit  $y + o$ ,  $5^\circ$  Versatz) und Ansicht frei rotiert (**b**) für die Verdeutlichung der verschränkten Anordnung im Festkörper. Der Übersicht wegen sind Wasserstoffatome aber *nun auch* die  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Moleküle (und ihre Wasserstoffbrücken) nicht dargestellt.

## 2.3.4 Quantenchemische Betrachtung

Mit quantenchemischen Rechnungen können wichtige Parameter für den Ladungstransport vorab evaluiert werden. Zu diesen Parametern gehört u.a. die Reorganisationenergie, die nötig ist, um von der Minimalenergiegeometrie eines gegebenen Systems zu den Kernkoordinaten auf der Hyperfläche des veränderten Systems (photoangeregt, reduziert, *etc.*) zu gelangen und *vice versa* (siehe Schema 2.6). Bei vielen Modellannahmen bleibt der Beitrag der Umgebung (z.B. des Lösungsmittel oder Nachbarmoleküle im Festkörper) für diesen 4-Punkt-Prozess<sup>[315,316]</sup> zur der Gesamtreorganisationsenergie z.B. für den reduktiven  $e^-T$  mit  $\lambda_{\text{ges.}}^- = \lambda^- + \lambda_{\text{Umgb.}}$ ) unberücksichtigt, welches auch auf die Rechnung *in vacuo* in dieser Arbeit zutrifft.

Des Weiteren kann über quantenchemische Methoden die Elektronenaffinität (EA) als Parameter des reduktiven Ladungstransport berechnet werden, welche durch die Besetzung eines formal virtuellen Orbitals aber stark von der Genauigkeit der quantenchemischen Methode abhängt.



**Schema 2.6.** Erklärung für die Berechnung der vertikalen und adiabatischen EA bzw. der Gesamtreorganisationsenergie für den reduktive Ladungstransfer ( $\lambda^-$ ) *via* BORN-HABER-ähnlichem Vierpunkt-Kreisprozess.<sup>[315,316]</sup>

In beiden Fällen sind die absoluten Werte daher schwer direkt mit exp. Werten (außerhalb der Gasphase) zu verknüpfen. Für synthetisch arbeitenden Forschergruppe sind allerdings Trends innerhalb einer Gruppe von Verbindung interessant, um lohnenswerte Zielmoleküle zu identifizieren. Es konnte z.B. gezeigt werden, dass die Berechnung der Elektronenaffinität (EA) als Maßstab der Reduzierbarkeit einer gegebenen Verbindung Gültigkeit besitzt. Diese Korrelation der EA mit dem Reduktionspotential ist zumindest für einige Aromaten

und Metallkomplexe wie  $M(\text{acac})_3$ <sup>a</sup> sowie Fulleren von RUOFF, KADISH und CHEN *et al.* im Jahr 1995 erstmals gezeigt worden.<sup>[317]</sup>

Eine gute Korrelation zwischen den *via* DFT-Methoden berechneten EA, darüber vorhergesagten Reduktionspotentialen und den experimentell bestimmten Werten wurde ebenfalls für Metall-Salenkomplexe von MIRANDA *et al.* im Jahr 2009 gefunden.<sup>[318]</sup> In diesem methodisch aktuelleren Fall wurden die Energie der Strukturen nach Optimierung<sup>b</sup> *via* 6-311++G(d,p)-Basissatz für die Nichtmetall- und SDD-Basissatz für die Metallatome weiter verfeinert.<sup>[318]</sup> Des Weiteren wurden verschiedene Funktionale evaluiert<sup>c</sup>, wobei das B97-1-Funktional die beste Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten EA und Struktur für einen Nickel(II)salenkomplex zeigte.<sup>[318]</sup>

Eine maßgebliche, theoretische Arbeit von WINKLER und HOUK über die Veränderung von interessanten Kenngrößen wie z.B. die vertikalen  $EA_v$  und die Gesamtreorganisationsenergie ( $\lambda^-$ ; siehe Schema 2.6) mit zunehmender Stickstoffsubstitution zugunsten der Verwendung von Polyacenen als *n*-Kanal-Elektronenleiter ( $EA$  bis zu 3,3 eV) wurde auf dem Level der B3LYP/6-311+G(d,p)-Funktional/Basissatz-Kombination durchgeführt.<sup>[319]</sup> Eine ähnliche Arbeit von SANCHO-GARCÍA *et al.* untersuchte die zunehmende Substitution von Wasserstoff- mit Fluoratomen oder Cyanogruppen für Tetracen in Bezug auf die Reorganisationsenergie für den Defekttransport ( $\lambda^+$ ).<sup>[316]</sup> Modelliert wurden unter anderem auch das Dimer, als Annäherung der Kristallstruktur (*via* B<sub>3</sub>LYP/cc-pVDZ mit externer VdW- $r^6$ -Korrektur), um die durch die EWG-Reste induzierte unterschiedliche Packung dieser Tetracen-Derivate zu verdeutlichen (vgl. Ref. [302, 303] in der Argumentation für aromatische Kohlenwasserstoff- vs. Perfluor-Verbindungen).

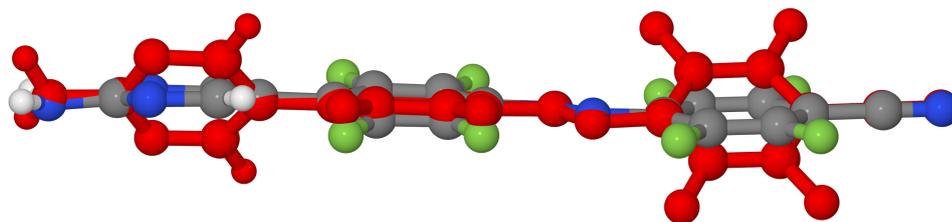
Im AK HOGE wurden im Jahr 2009 einige perfluorierte, aromatische Aminoverbindungen in Hinsicht auf ihre Eigenschaften als potentielle *n*-Kanal-Elektronenleiter untersucht (vgl. Abschnitt 2.3).<sup>[299]</sup> Für die Korrelation von dem exp. Reduktionspotential und der berechneten  $EA_v$  diente das etablierte B3LYP/6-311+G(2d)-Paar als Funktional/Basissatz-Kombination. Der Verzicht auf p-Orbital-Polarisationsfunktionen ist aufgrund des vollständigen Fehlens von Wasserstoffatomen zu erklären. Für das Perfluorazobenzol 104 wurde eine  $EA_v$  von 2,06 eV und eine Reorganisationsenergie  $\lambda^-$  von 527 meV berechnet.<sup>[299]</sup> Das experimentell (exp.) bestimmte (erste) Reduktionspotential ( $E_{1/2}$ ) lag bei -1,28 V (vs.  $Fc^+/Fc$ ).<sup>[299]</sup> Für das Homologon mit  $Py_F$ -Resten, dem Octafluor-4,4'-azopyridin, als EWG-substituiertes Derivat wurde eine  $EA_v$  von 2,72 eV und eine  $\lambda^-$  von 619 meV berechnet. Das exp. Reduktionspotenzial lag für dieses Homologon bei -0,75 V.<sup>[299]</sup>

Entsprechend war es auch von Interesse, die in dieser Arbeit synthetisierten Azo-FAP-Derivate 105 und 106 bzw. das bisher nicht realisierte symmetrische

<sup>a</sup> Mit  $M = V, Cr, Mn, Fe, Ru, Co$ . <sup>b</sup> Mit einem 6-31G(d,p)-Basissatz in Kombination mit einem SDD-Basissatz und entsprechendem ECP für die Metallatome. <sup>c</sup> Getestet wurden BLYP, OLYP und HCTH sowie den Hybridversionen B3LYP, O3LYP und B97-1.

Derivat 102 über quantenmechanische Berechnungen zu evaluieren. Um unmittelbar vergleichbare Ergebnisse zu erreichen, wurde das B3LYP/6-311+G(2d)-DFT-Level auch in dieser Arbeit angewendet, obwohl Wasserstoffatome in den Molekülen enthalten sind. Der relative Gehalt an Wasserstoffatomen in den Verbindungen 105 und 106 ist allerdings gering. Für das Nitril 105 ergab sich eine  $EA_v$  von 2,55 eV und ein  $\lambda^-$ -Wert von 529 meV, während das PyF-Derivat 106 bei 2,32 eV und 628 meV für  $EA_v$  bzw.  $\lambda^-$  lag. Wie von MIRANDA *et al.* vorgeschlagen wurde (*vide supra*),<sup>[318]</sup> wurde auch das B97-1-Funktional testweise *via* Berechnung an dem Nitril 105 evaluiert. Die Strukturoptimierung wurde erneut von den experimentell ermittelten Atomkoordinaten der Röntgenstrukturanalyse gestartet (vgl. 2.3.3.1). Die in dieser Weise *via* B97-1--relaxierte Röntgenstruktur ist allerdings deckungsgleich mit der Struktur aus der B3LYP-Berechnung. Ebenso wird für das Anion von 105 ein planares Azobenzolfragment vorausgesagt. Die  $EA_v$  lag mit 2,42 eV leicht unter dem Wert des B3LYP-Funktional, während die Gesamtreorganisationsenergie  $\lambda^-$  mit  $\Delta E = 1$  meV als identisch (528 meV) betrachtet werden kann. Es ergibt sich für die Verwendung des B97-1-Funktional also kein offensichtlicher Vorteil. Das symmetrische Azo-FAP-Derivat 102 blieb hierbei aufgrund des Mangel an einer starken EWG erwartungsgemäß etwas zurück: Die  $EA_v$  für 102 lag bei 2,13 eV, während  $\lambda^-$  zu 495 meV berechnet wurde.

Für die in Abschnitt 2.3.3.1 beschriebene, experimentell zugängliche Molekülstruktur des Ph<sub>F</sub>CN-Derivats 105 fielen allerdings Unterschiede gegenüber der ber. Struktur auf, welche sich hauptsächlich in den Diederwinkeln zwischen den einzelnen Aryl-Fragmenten manifestieren (siehe Abbildung 75). Diese weichen für die berechnete Struktur deutlich von der Planarität ab, welches die Frage der Verlässlichkeit dieser Berechnung für die abgeleiteten Eigenschaften (besonders mit den VdW-Molekül···Molekül-Wechselwirkungen im Festkörper) aufwirft, deren Beantwortung aber nicht Gegenstand dieser Arbeit ist. Andere Strukturparameter zeigen eine gute Übereinstimmung (ausgewählte Distanzen zum Vergleich in Tabelle 14). Die RMSD als Maß für die Abweichungen der Atompositionen der ber. Struktur gegenüber der Molekülstruktur, die aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurde, beträgt 0,78 Å. Die DFT-Struktur für den Grundzustand zeigt bis auf eine andere relative Konformation des 2-AP-Ringfragments, eine sehr gute Übereinstimmung.



**Abbildung 75.** Überlagerung der Molekülstruktur von 105 im Festkörper *via* Röntgenbeugung (in Elementfarben) und Struktur *via* DFT-Rechnung (rot) für die Ermittlung der *root-mean-square deviation* (RMSD).

**Tabelle 14:** Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Strukturparametern (Distanzen in Å, Winkel ( $\angle$ ) in  $^\circ$ ) für 105.

	2-AP- Ar <sub>F</sub>	N=N	C≡N	Ar <sub>F</sub> - CN	Mw. Ar <sub>F</sub> -N=N	$\angle \phi$ (2-AP-Ar <sub>F</sub> )	$\angle \omega$ (C-N=N-C)
exp.	1,470	1,255	1,143	1,428	1,400(3)	11,2	178,8
ber. <sub>M<sup>o</sup></sub>	1,470	1,257	1,152	1,424	1,401(4)	42,2	176,8
ber. <sub>M<sup>-</sup></sub>	1,473	1,325	1,160	1,415	1,358(5)	41,8	179,3

Die DFT-Struktur für das ebenfalls berechnete Anion zeigt ein planares Azobenzolfragment sowohl in Hinsicht auf den (C-N=N-C)-Torsionswinkel  $\omega$  als auch speziell auf die beiden angeknüpften Fluoraryle. Die deutlichsten Änderungen der Bindungsparameter betreffen dabei die Azogruppe, welche im Anion einen verlängerten N-N-Abstand und verkürzte N-Aryl<sub>F</sub>-Abstände aufweist. Diese Feststellungen gelten für die beiden unabhängigen Optimierungsläufe des Anions (frei *vs.* basierend auf *exp.* Daten) gleichermaßen. Die jeweiligen Atomkoordinaten der optimierten Geometrien des Grundzustands ( $S_0$ ) und des Anions von 105 sind im Anhang aufgeführt (Abschnitt A.7).

Wie im AK REISS gezeigt, <sup>[314]</sup> eignen sich die vom AK HOGE im weiteren Verlauf synthetisierten Azoverbindungen <sup>[320]</sup> nicht für die Verwendung als elektronenleitende Materialien bei Abscheidung *via* Vakuumprozessestechnik. Diese Verbindungen waren quantenchemisch betrachtet, den hier vorgestellten Verbindungen der Azo-FAP-Famile (105, 106) in ihren Eigenschaften überlegen. Daher wurden keine weiteren Versuche unternommen 105 und 106 auf ihre Leitfähigkeits- und Abscheidungseigenschaften zu untersuchen.

## 2.4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK FÜR DIE (AZO-)FAP-BASIERTE FORSCHUNG

### 2.4.1 Zusammenfassung

*»Je mehr sich bei Erforschung der Natur die Erfahrungen und Versuche häufen, desto schwankender werden die Theorien. Es ist aber immer gut sie nicht gleich deswegen aufzugeben. Denn jede Hypothese die gut war, dient wenigstens die Erscheinungen bis auf ihre Zeit gehörig zusammen zu denken und zu behalten. Man sollte die widersprechenden Erfahrungen besonders niederlegen, bis sie sich hinlänglich angehäuft haben um es der Mühe wert zu machen ein neues Gebäude aufzuführen.«<sup>a</sup>*

— Georg Christoph Lichtenberg (1742-1799), deutscher Mathematiker und Experimentalphysiker

Als Quintessenz der eigenen Beiträge sind im Wesentlichen die Verbesserungen der Ligandensynthesen, die Vervollständigung angefangener Analytik zu substituierten FAP-Derivaten – namentlich OFAP (101) und NFAP (100) und – außerordentlich wichtig – die Identifikation der „gelben Verunreinigung“ bei der Synthese des Koordinationspolymers mit  $\text{AgNO}_3$  als eigenständiges Polymorph von  $[\text{Ag}(\text{NFAP})(\text{NO}_3)]_n$  (siehe Abbildung 65) zu werten. Neben der Stukturlösung des gelben Polymorphs ist es gelungen, die Molekülstruktur des NFAP-Liganden (100) im Festkörper *via* Röntgenbeugung am Einkristall aufzuklären. XRPD-Messungen legen jedoch die Existenz eines weiteren Polymorphs in Proben des für gewöhnlich erhaltenen mikrokristallinen Niederschlags nahe. Es ist anzunehmen, dass die differenzierten Wechselwirkungsmöglichkeiten der FAP-Familie die Gewinnung von beugungstauglichen Kristallen des FAP- und OFAP-Liganden bisher verhinderten. Die Silber(I)-Koordinationspolymere zeigen eine Festkörperlumineszenz im blauen Spektralbereich, z.T. mit dualer Emission im cyanfarbenen Wellenlängenbereich. Kristalle des gelben Polymorphs weisen hingegen eine grüne Emission auf. Die Reevaluierung des ersten je publizierten 2-AP-Koordinationspolymers  $[\text{Ag}(\text{AP})(\text{pts})]_n$  [288] ergab, dass auch diese Verbindung als Festkörper emittiert. Die photophysikalische Grundlage für die Emissionsunterschiede in der Koordinationspolymerfamilie der FAP-Derivate ist – trotz der Serendipität von polymorphen  $[\text{Ag}(\text{NFAP})(\text{NO}_3)]_n$ -Kristallen – nicht eindeutig. [3] Das gelbe Polymorph zeigt beispielsweise keine  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Wechselwirkungen, aber eine hochparallelisierte Anordnung der Koordinationspolymerstränge mit einem Inter- und Intrastrangabstand von jeweils 4,0 Å. Eine einheitliche Theorie zu der Festkörperlumineszenz von Silber(I)-Koordinationsverbindungen existiert bisher nicht – u.U.

<sup>a</sup> Wolfgang Promies (Hrsg.), *Georg Christoph Lichtenberg – Schriften und Briefe*, ‚Aphorismus J1602‘ Band 2, S.294f. Carl Hanser Verlag, 1. Aufl., München, 1971. Neuauflage: Zweitausendeins Verlag, Frankfurt, 1994. Volltext digital verfügbar unter <http://www.archive.org/details/LichtenbergSchriftenUndBriefeBd2>, zuletzt abgerufen am 30.01.2014.

können MMLCT-Zustände (vgl. Abbildung 67) verantwortlich sein. <sup>[294]</sup> Dieses führte letztlich zu einer umfangreichen Publikation, <sup>[3]</sup> während theoretische Aspekte *der Absorption* zu solchen Koordinationspolymeren im AK SCHMIDT ausgearbeitet wurden (Publikation № 5). <sup>[321]</sup>

In Hinblick auf die Neuausrichtung der FAP-Thematik zu dem Azo-Projekt war es, zusammenfassend betrachtet, möglich, zwei neue hochfluorierte Azo-FAP-Verbindungen 105 und 106 über eine Abfolge von nucleophilen Substitutionsreaktionen an den Fluoraren-Bausteinen zu synthetisieren. Der letzte Reaktionsschritt – Bildung und Oxidation der Hydrazoverbindung – konnte in einem Eintopfverfahren unter Verwendung von TBAIO<sub>4</sub> und Fe<sup>III</sup>-Ionen durchgeführt werden. Die Verbindungen 105 und 106 konnten vollständig über Routineanalytik und zusätzlich über Röntgenbeugung am Einkristall charakterisiert werden, sind aber relativ schwerlöslich. Für den Ligand 106 war die gezielte Kristallisation von Einkristallen nur aus Essigsäurelösung möglich, da Carbonsäuren allgemein sehr gute Wasserstoffbrücken-Donor-Akzeptor-Bausteine für 2-AP-Funktionalitäten darstellen. <sup>[280,281]</sup> Dadurch konnte im Gegensatz zu der Strukturlösung für 105 nicht auf die Packungsanordnung für den Reinstoff 106 geschlossen werden,<sup>a</sup> jedoch konnte die antizipierte Planarität der Verbindungen 105 und 106 belegt werden. Beide Verbindungen zeigen aufgrund der nahezu koplanaren Anordnung eine hohe Kristallisationstendenz (zu mikrokristallinen Plättchen), welche sicherlich auch durch die intermolekulare Wasserstoffbrücken des 2-AP-Fragments begründet ist. Es war daher bisher nicht möglich Silber(I)-Azo-FAP-Koordinationspolymere mit den Liganden 105 und 106 zu gewinnen.

Bezüglich der limitierenden Ligandenlöslichkeit wurden für 105 und 106 noch nicht alle Möglichkeiten zur Kristallisation der Liganden mit Silber(I)-Ionen ausgeschöpft. Die Kristallisation mit Carbonsäuren als Lösungsmittel und in Anwesenheit von Metallionen könnte z.B. entweder Co-Kristalle mit der Carbonsäure <sup>[280]</sup> oder Carboxylat-verbrückte Metallionenkoordinationspolymere ergeben. Die Verwendung von Dicarboxylaten, die ihrerseits verbrückend wirkend, so dass der Aufbau von MOFs statt Koordinationspolymere plausibel erscheint, wurde bisher nicht geprüft. Ferner könnte die hydrothermalen Kristallisationstechnik bzw. eine Erwägung verwandte Druckmethoden für organische Lösungsmittel die limitierende (Liganden-)Löslichkeit u.U. umgehen. Ob die dafür nötige Ausrüstung an der Universität Bielefeld existiert, ist nicht bekannt.

---

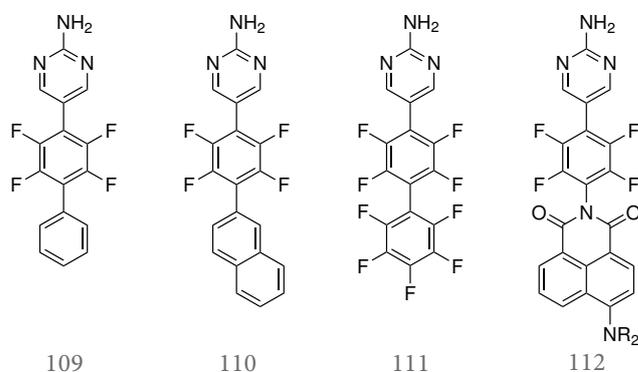
<sup>a</sup> Entsprechend kann diese Struktur nicht für die Berechnung von etwaigen elektronischen Parametern verwendet werden.

## 2.4.2 Ausblick

## 2.4.2.1 Modifikation an dem FAP-Motiv

Da der Ursprung der Fluoreszenz der Silber(1)-Koordinationspolymere des FAPs nicht geklärt ist, wäre eine weitere Möglichkeit für den Ausbau dieses Themengebiets unter Berücksichtigung des MMLCT-Aspekts die Substitution durch kleinere Aryl-Bausteine mit bekanntem und niedrig liegendem  $\pi^*$ -LUMO. Analog zu der Azo-Idee, die eine elektronische Modifikation als Ziel hatte, würde eine photophysikalische Modifikation u.U. eine Korrelation der Emission mit dem  $\pi/\pi^*$ -Baustein im Koordinationspolymer ermöglichen. Der  $\pi/\pi^*$ -Baustein ist sterisch nicht zu anspruchsvoll zu wählen und eine  $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkung sollte in der Festkörperanordnung des Bausteins idealerweise bereits dokumentiert sein, so dass im Rahmen des sogenannten ‚*crystal engineering*‘ ähnliche Packungsanordnungen zu den bisherigen Koordinationspolymeren – speziell des gelben Polymorphs – erreicht würden. Eine Fortführung in dieser Hinsicht bietet z.B. die Kombination der vormals direkt am 2-AP-Rest verknüpften Aren-Bausteine wie 96 und 97b (siehe Schema 2.1) mit dem FAP-Liganden <sup>[276]</sup> zu den Aryl-FAP-Liganden 109, 110 und 111 (siehe Schema 2.7).

Natürlich besteht auch hier in der Löslichkeit des Liganden bzw. seiner Kristallisationstendenz ein unvorhersehbarer und potentiell limitierender Faktor.

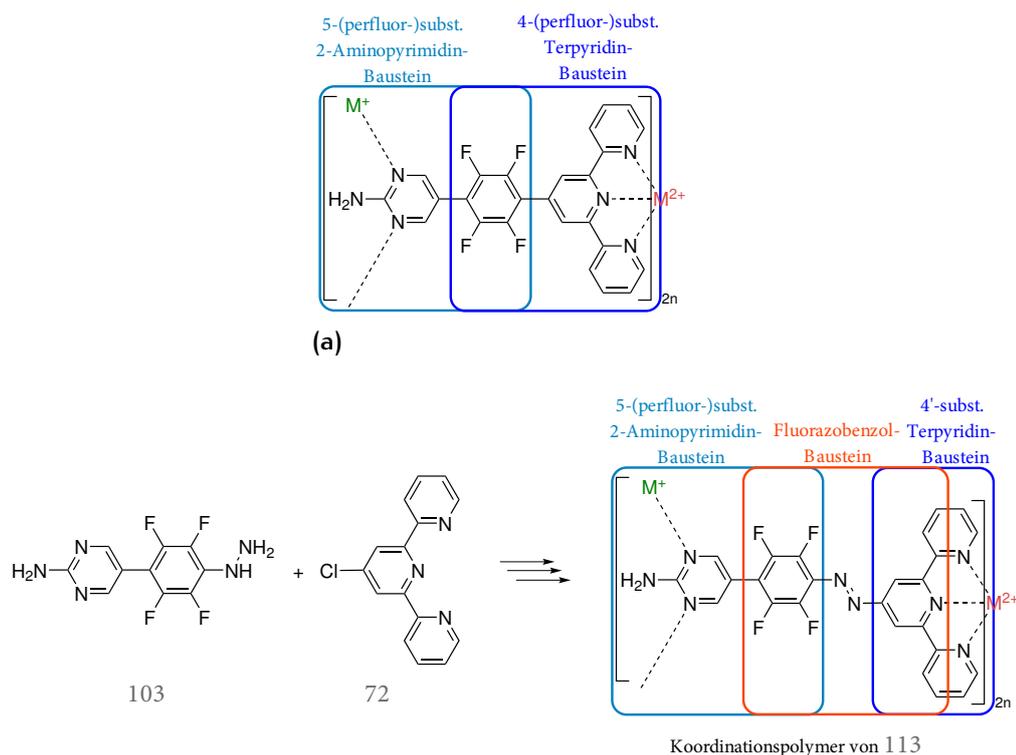


**Schema 2.7.** Potentielle Syntheseziele um das FAP-Projekt in die Richtung sogenannten ‚*crystal engineering*‘ weiterzuentwickeln.

In gleicher Weise wäre die Substitution mit einem kleinen Fluorophor als weitere Sonde für eventuelle (FÖRSTER-Resonanz-)Energietransferprozesse interessant. Optimalerweise liegt der Absorptionsbereich des potentiellen Fluorophors im Emissionsbereich des Koordinationspolymers. Als aussichtsreicher Gedankengang kann z.B. die Substitution mit BODIPY-Farbstoffen oder 1,8-Naphthalimid-Derivaten für den Aufbau von Verbindungen wie Derivat 112 angesehen werden. Diese Fluorophore sind sterisch nicht zu anspruchsvoll und annähernd  $C_2$ -symmetrisch in Bezug auf die Verknüpfung.

## 2.4.2.2 Modifikationen mit koordinierenden Resten

Natürlich kann auch jederzeit durch Substitution mit koordinierenden Resten in die klassische MOF-Domäne gewechselt werden. Eine weiterführende Idee, wie die beiden Themengebiete dieser Arbeit verknüpft werden könnten, wäre in dieser Hinsicht die Substitution mit einem Terpyridin-Rest (Schema 2.8, **a**). Denkbar wäre des Weiteren die Erweiterung zu Azo-Terpyridinen, über die nur wenig bekannt ist. OTSUKI und ARAKI *et al.* [322] beschrieben ein dinukleares, azo-verbrücktes Ruthenium(II)-Terpyridin-System mit niedrigem Reduktionspotential, welches der Azo-Brücke zugeordnet wurde. [322] Für den mononuklearen Komplex liegt das erste kathodisch Halbwellenpotential bei  $-0,92\text{ V}$  (vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), während es im dinuklearen Komplex bei  $-0,77\text{ V}$  detektiert wurde. [322] Ein in 4'-Position Azo-FAP-verknüpfter Terpyridin-Ligand (113) wäre damit ein interessantes System für sowohl photo- als auch redox-funktionale Koordinationspolymere bzw. MOFs (Schema 2.8, **b**). Die Synthese könnte z.B. über das Hydrazin-Derivat des FAPs 103 und der gut dokumentierten nucleophilen Substitution des Chloratoms in 4'-Chlorterpyridin (72) erfolgen. [134,165,170]

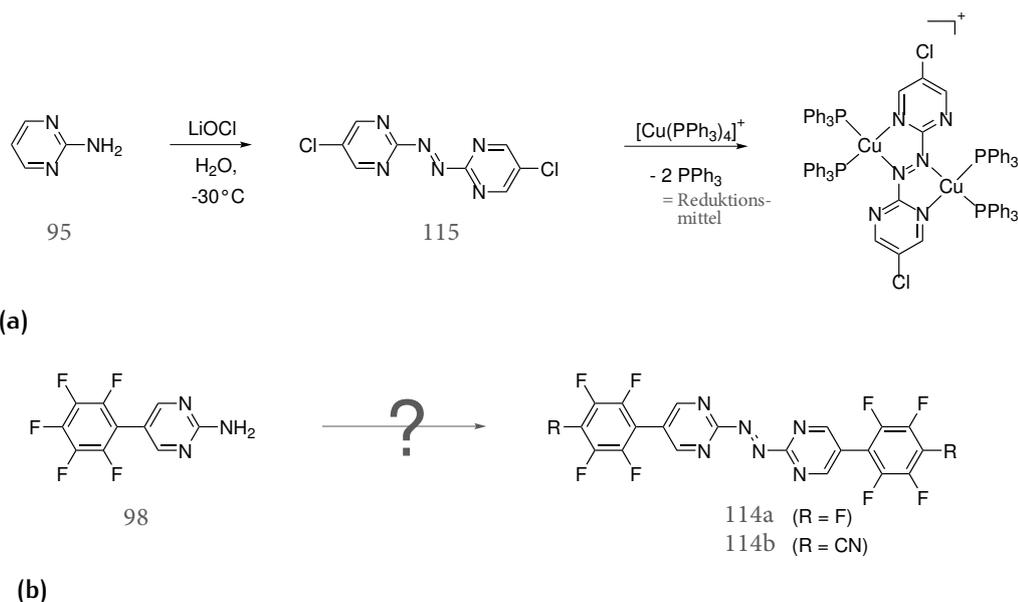


(b)

**Schema 2.8.** Potentielle Synthesenziele, um die beiden Projekte zu vereinen: Kombination des FAP- und (Azo-)Terpyridin-Bausteins in ein Molekül für den Aufbau von Liganden-verbrückten Koordinationspolymeren mit einfach (grün) bzw. zweifach geladenen Metallionen (rot). Anionen wurden von der Darstellung ausgenommen.

### 2.4.2.3 Modifikation an dem 2-AP-Motiv

Eine weitere, grundlegende Möglichkeit besteht in der Modifikation des 2-AP-Motivs in den Verbindungen der FAP-Familie. Dadurch würde in erster Linie die Wasserstoffbrückenbildungstendenz unterbunden – mit offensichtlicher Konsequenz für die intramolekularen Wechselwirkungen – aber auch die aciden Wasserstoffatome der Aminogruppe könnten entfernt werden. Eine interessante Überlegung ist es, an *dieser Position* die Azo-Funktionalität einzuführen. Die Referenzverbindung, Perfluorazobenzol (104) konnte im Gramm-Maßstab über Oxidation von Perfluoranilin mit Natriumhypochloridlösung gewonnen werden. Es liegt nahe, diese Synthese auch für den Aufbau einer weiteren, symmetrischen Verbindung 114 anzuwenden und damit wieder an das ursprüngliche Ziel des AKs HOGE, Materialien für Elektronenleitung zu entwickeln, anzuknüpfen. So ist bereits von KAIM *et al.* die Stammverbindung, das 2-AP (95),<sup>[323]</sup> in ähnlicher Weise zur Azoverbindung 115 oxidativ dimerisiert worden. Die Verwendung einer Lithiumhypochlorid-Salzlösung wurde allerdings nicht weiter begründet und mag mit den niedrigen Reaktions-temperaturen zusammenhängen. Ferner wird bei dieser Reaktion ein Chlor-Substituent am 2-AP-Grundkörper eingeführt.<sup>[323,324]</sup> Gefördert wurde die Idee zum Aufbau von ‚inversen‘ Azo-FAP-Derivaten wie 114a bzw. 114b (siehe Schema 2.9) im Zusammenhang mit dem ursprünglichen Ziel für einen reduktiven Elektronentransfer (vgl. Konzeption, Abschnitt 2.3) insbesondere durch das „nicht-unschuldige“ Redoxverhalten des Liganden 115. Der Versuch von KAIM *et al.* einen Cu<sup>I</sup>-Komplex mit 115 zu erhalten, resultierte in Isolation eines Bis(kupfer(I))-Komplexes (vgl. Schema 2.9) mit dem formal an der Azogruppe zum Radikalanion reduzierten Liganden 115, wie über Kristallstrukturanalyse und Elektronenspinresonanz (ESR)-Untersuchungen abgesichert werden konnte.<sup>[323,324]</sup>



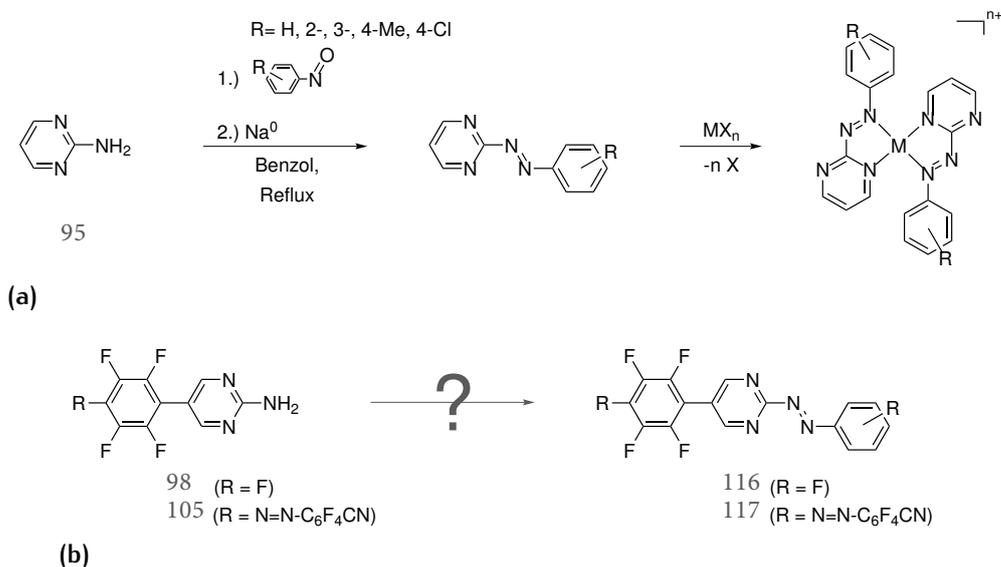
**Schema 2.9.** Literaturbekannte Synthese von 5-Chlor-2-((4-chlorphenyl)-diazenyl)pyrimidin (115) als Ligand und zugehöriger  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Komplex ( $[\mu\text{-}115\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2][\text{PF}_6]$ ),<sup>[323]</sup> in welchem 115 als Azaradikalanion vorliegt (a), sowie Übertragung dieser Idee auf FAP (98) für die Synthese der ‚inversen‘ Azo-FAP-Derivate 114a bzw. 114b (b).

Bevor jedoch erste Synthesen des von dem KAIM-System abgeleiteten ‚inversen‘ Azo-FAP-Derivats 114a bzw. des Nitrils 114b nach Schema 2.9 versucht wurden, lag es nahe diese symmetrische Strukturen rechnerisch auf die Kennwerte für die reduktive Ladungsübertragung zu überprüfen. Für 114a wurde mit dem hier durchgehend verwendeten B3LYP/6-311+G(2d)-DFT-Methodik eine  $\text{EA}_v$  von  $-1,87$  eV bzw. eine Gesamtreorganisationsenergie für den reduktiven Ladungstransfer  $\lambda^-$  von 1031 meV berechnet. Das Nitril-Derivat 114b zeigte in den Berechnungen leicht verbesserte Werte für die  $\text{EA}_v$  mit  $-2,50$  eV und 880 meV für  $\lambda^-$ .

Die offensichtlichen Diskrepanzen zwischen den vorhergesagten Daten für 114a,b gegenüber den vielversprechenden exp. Daten für 115<sup>[323,324]</sup> können nicht ohne die Synthese dieser Verbindungen studiert werden. Dennoch wurde das prinzipiell gut zugängliche 114a bisher nicht synthetisiert, da, wie bereits oben beschrieben, zum einen keine weiteren Messungen AK REISS geplant waren (vgl. Ref. [314]) und zum anderen weil die Synthesebeschreibung von KAIM *et al.* zuerst auf Durchführbarkeit geprüft werden sollte (z.B. Reproduktion der Synthese von Azochlorpyrimidin 115). Dieses scheiterte jedoch an der kommerziellen Verfügbarkeit von Lithiumhypochlorid.

In diesem Zusammenhang sind unter Umständen die verwandten, asymmetrischen Verbindungen – 2-Arylazopyrimidine (AAPs) – einfacher zu synthetisieren, welche durch zwei Arbeiten von SINHA *et al.*<sup>[325,326]</sup> bekannt sind. Die Komplexierung von Metallionen wie z.B. Kupfer- und Rutheniumionen mit AAPs ist auch berichtet. Es bilden sich bei Umsetzung mit Metallsalzen

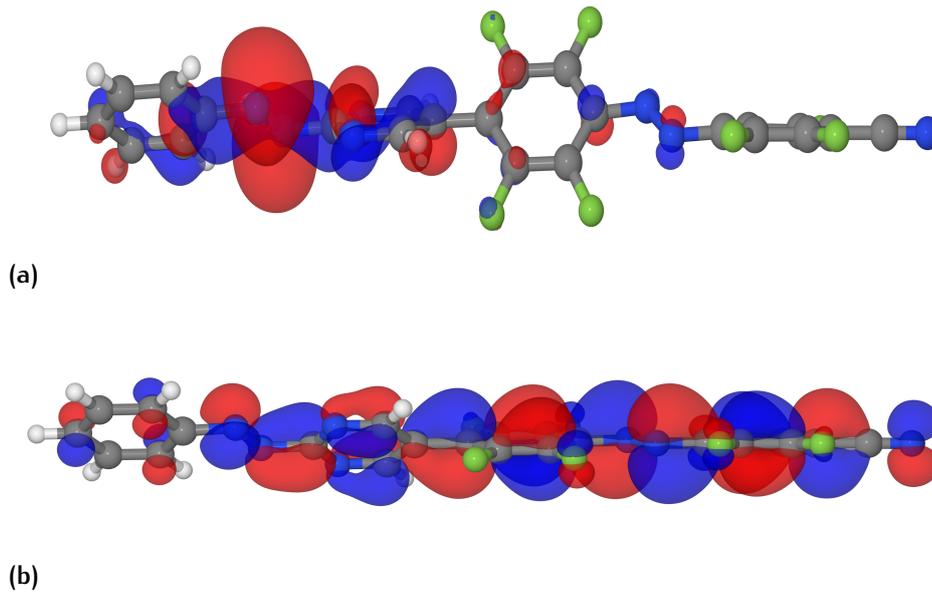
1 : 2- $\kappa^2(N,N^{Azo})$ -Chelatkomplexe (vgl. Schema 2.10), die ebenfalls im kathodische Potentialfenster redox-aktiv sind ( $-0,71 \pm 0,08$  V bzw.  $-0,82 \pm 0,10$  V vs.  $Fc^+/Fc$ ). [325,326]



**Schema 2.10.** Synthese von AAP-Derivaten und ihrer Metallkomplexe ( $[M(AAP)_2X_n]$ ) nach SINHA *et al.* [325,326] bzw. mögliche Synthese von FAP-Derivaten wie 116 oder dem Nitril-Derivat 117 nach demselben Schema.

Statt der reduktiven Verknüpfungsreaktion mit Nitrosoaromaten (vgl. Schema 2.10, Weg a), erscheinen auch andere Varianten für den Aufbau von Azobenzolen möglich. [304,305] Die Diazotierung von 2-Aminopyridimin ist z.B. ein althergebrachter Weg zur Synthese von 2-Chlorpyrimidin. [327] Es könnte versucht werden dieses auf die FAP-Derivate 98 oder 105 für die Synthese von AAP-Derivaten des FAPs 116 bzw. 117 zu übertragen (vgl. Schema 2.10, b). Für das bisher nur hypothetisch existierende AAP-FAP-Derivat 117 wurde die  $EA_v$  mit der üblichen DFT-Methodik (B3LYP/6-311+G(2d)) zu 2,81 eV berechnet. Die Evaluierung der Gesamtreorganisationsenergie  $\lambda^-$  ergab einen Wert von 486 meV. Das *single occupied molecule orbital* (SOMO) des gegenüber dem Grundzustand planarisierten Anions erstreckt sich nahezu über das gesamte Molekülgerüst (siehe Abbildung 76). Die ber. Werte liegen auf kompetitiven Niveau zu den Systemen aus dem AK HOGE. Die Genauigkeit der Rechnung ist allerdings durch den erhöhten Wasserstoffatomanteil noch zu überprüfen, da die Berechnung unter dem zuvor stringenten DFT-Niveau für die Berechnungen von Fluorarenen aus dem AK HOGE erfolgt ist.

Die aufgrund der energetisch günstigen Perfluoraren...Aren-Wechselwirkung anzunehmende Packungsanordnung in einer Hetero-Schichtstruktur (Energiegewinn *ca.* 10 kJ mol<sup>-1</sup> [303] bis *ca.* 30 kJ mol<sup>-1</sup> [302]) der beiden Bausteine stellt für dieses System außerdem eine äußerst attraktive Aussicht auf gezielten Einfluss in die Kristallpackungsanordnung dar. [302]



**Abbildung 76.** Berechnete Geometrie (B3LYP/6-311+G(2d)) des Grundzustands (a) und Anions (b) von 2,3,5,6-Tetrafluor-4-((*E*)-(2,3,5,6-tetrafluor-4-(2-((*E*)-phenyldiazenyl)pyrimidin-5-yl)phenyl)diazenyl)benzonnitril (117). Die Isoelektronendichte-Oberfläche der Grenzorbitale (HOMO bzw. SOMO) ist mit einem Isokonturwert von  $0,02 e a_0^{-3}$  und einer Auflösung von 6 Datenpunkten  $a_0^{-1}$  ( $\approx 11,34$  Datenpunkte  $\text{\AA}^{-1}$ ) dargestellt.

Insgesamt betrachtet existieren also vielversprechende Ansätze die verschiedenen Themengebiete unter dem Gesichtspunkt des *crystal engineering* zu vereinen, welches im Zuge des gezielten Beeinflussen und Verständnis der Eigenschaften von molekularen Festkörpern immer wichtiger wird.

# 3

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 3.1 MATERIAL UND METHODEN

#### 3.1.1 Instrumente und Analytik

Die verwendeten Instrumente und Software sind in den EZI der Veröffentlichungen ausführlich beschrieben. Der Vollständigkeit halber wird diese Beschreibung an dieser Stelle in Auszügen explizit wiederholt, *viz.* Instrumente und Geräte der Universität Bielefeld für die Grundcharakterisierung und Analytik sowie etwaige Ergänzungen zur Methodik wie z.B. GC-Programme und Standards.

##### 3.1.1.1 Schmelzpunkt

Der Schmelzpunkt (Smp.) von Verbindungen wurde mit einem elektrothermischen Schmelzpunktbestimmungsgerät Büchi B-540 gemessen und ist unkorrigiert angegeben.

##### 3.1.1.2 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden entweder an einem Bruker DRX 500 ( $^1\text{H}$  bei 500,13 MHz,  $^{13}\text{C}$  bei 125,76 MHz,  $^{19}\text{F}$  bei 470,59 MHz), Bruker Avance AV 500 ( $^1\text{H}$  bei 500,01 MHz,  $^{13}\text{C}$  bei 125,0 MHz), oder Bruker Avance AV 300 ( $^1\text{H}$  bei 300,13 MHz,  $^{13}\text{C}$  bei 75,468 MHz,  $^{19}\text{F}$  bei 282,40 MHz) aufgenommen. Das Restprotonen ( $^1\text{H}$ )-Signal oder das  $^{13}\text{C}$ -Signal des verwendeten Lösungsmittels (bei min. 99 %  $^2\text{H}$ ) diente dabei als interner Standard.<sup>[328]</sup> Gelegentlich wurde auch Tetramethylsilan (TMS) (99 %, Deutero GmbH) als primärer Standard für  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zugesetzt. Bei der Aufnahme von  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren diente eine zugesetzte abgeschmolzene Glaskapillare mit  $\text{CFCl}_3$  (in Aceton- $d_6$ ) als interner Standard. Falls diese nicht verfügbar war, wurde die gespeicherte Einstellung des Spektrometers als Referenz (externer Standard) verwendet. Die Kopplungskonstanten ( $J$ ) sind in der Einheit Hertz (Hz) angegeben.

##### 3.1.1.3 IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden auf einem Thermo Scientific Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit Smart Orbit ATR-Zelle (Diamant) aufgenommen und über 32 Einzelspektren gemittelt. Die Auflösung des Geräts betrug  $2,00\text{ cm}^{-1}$  (manuell ein-

gestellt). Bandenmarkierung, Basislinienkorrektur und Datenexport wurden mit der dazugehörigen OMNIC Software v7.3 bewerkstelligt. Nur ausgewählte sehr starke (s. stk.), starke (stk.) oder medium-starke (med.) sowie auffällige Banden (N–H, C–F, C≡N *etc.*) sind bei der Substanzcharakterisierung angegeben. Die Originalspektren für Verbindungen, welche erstmals in dieser Arbeit beschrieben sind, werden im Analytik-Anhang (Abschnitt A.5) gezeigt.

#### 3.1.1.4 UV-Vis und Lumineszenz-Spektroskopie

Zeitstationäre Absorptionsspektren wurden an einem Perkin Elmer Lambda 40 Doppelstrahl-Spektrometer mit dem reinem Lösungsmittel als Referenz (Güte: HPLC zertifiziert oder besser) bei  $298 \pm 1$  K durchgeführt. Es wurden handelsübliche  $10 \times 10$  mm-Küvetten (Hellma<sup>®</sup>) aus synthetischem Quarzglas (Suprasil<sup>®</sup>) mit Polytetrafluorethylen (PTFE)-Stopfen verwendet.

Lumineszenz- und Tieftemperaturlumineszenz-Spektren wurden an einem Perkin Elmer LS 50B Spektrometer (mit Hamamatsu R928-PMT) aufgenommen. Flüssigproben wurden bei  $298 \pm 1$  K mit Hilfe handelsüblicher, vierseitiger  $10 \times 10$  mm-Küvetten (Hellma<sup>®</sup>) aus synthetischem Quarzglas (Suprasil<sup>®</sup>) mit PTFE-Stopfen vermessen. Tieftemperaturspektren wurden im ‚Phosphoreszenz-Modus‘ (= Pulsbetrieb) des Geräts bei 77 K mit Hilfe von  $\varnothing 5$  mm-NMR-Röhrchen aus Quarzglas (Norell<sup>®</sup>) und einem teilverspiegelten Quartz-Dewar (Horiba Jobin Yvon FL-1013) mit PTFE-Einsätzen aufgenommen. Die Verzögerungszeit (‚*delay time*‘) zwischen dem Messzeitfenster und dem Lampenpuls ( $1 \times$  Xenon-Lampenblitz) betrug  $10 \mu\text{s}$ –8 ms bei jeweils 3 ms Integrationszeit für jeden Messpunkt. Die Spektren sind *nicht* für das nicht-lineare Ansprechverhalten der Photomultiplieröhre im fern-roten Bereich korrigiert ( $>750$  nm).

#### 3.1.1.5 Elektrochemie

Cyclovoltogramme wurden mit Hilfe eines Metrohm Autolab 101 und der NOVA Software v7.4 in Argon-gesättigter Acetonitrillösung und einem konventionellen Drei-Elektroden-Setup (Metrohm) aufgenommen: Die Arbeitselektrode war eine polierte  $\varnothing 1,00 \pm 0,02$  mm Platinscheibe. Die Gegenelektrode war ein Platindraht und als Referenzelektrode diente das AgCl/Ag-Redoxpaar in gesättigter, ethanolischer (abs.) Lithiumchloridlösung. Als Hintergrundelektrolyt wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBA PF<sub>6</sub>) verwendet, welches im Exsikkator über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (Merck, Sicapent<sup>®</sup>) aufbewahrt wurde. Als interner Standard diente das Ferrocenium/Ferrocen (Fc<sup>+</sup>/Fc)-Redoxpaar. [198] Das Ferrocen wurde zuvor sublimiert und ebenfalls im Exsikkator (*vide supra*) gelagert.

### 3.1.1.6 Massenspektrometrie

Elektrosprayionisation (ESI)-Massenspektren wurden mit einem Bruker Daltronik Esquire 3000 Gerät mit Ionenfalle und ESI-Quelle aufgenommen. Die Proben wurden direkt mit einer automatischen Spritze eingeführt. Stickstoff diente als Zerstäuber- und Trockengas und wurde mit einem Bruker NGM 11 Stickstoffgenerator generiert. Zur Kühlung der Ionenfalle wurde Helium verwendet. Die Spektren wurden mit der Bruker Daltronik *esquireNT v4.0* und *esquireControl v6.04* Software aufgenommen und mit der *Data Analysis Software v2.0* bearbeitet.

Elektronenstoßionisation (EI)-Massenspektren wurden auf einem Micro-mass Co. (nun Waters) Autospec X Sektorfeld-Massenspektrometer in der *EBE*-Geometrie mit einer Standard EI-Quelle aufgenommen. Die Proben wurden in Aluminiumtiegel mit einer Schubstange in das Hochvakuum eingeschleust. Die Beschleunigungsspannung beträgt 8 kV. Die Spektren wurden mit der *Opus* Software *v3.6* durch Akkumulation mehrere Einzelspektren angefertigt.

MALDI-Massenspektren wurden mit einem PE Biosystems Voyager mit 1,2 m-Flugrohr aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte mittels eines Stickstofflasers. Die Spektren wurden mit der zugehörigen *Voyager Instrument Control* Software aufgenommen, wobei über mehrere Spektren (meist drei) akkumuliert wurde, die jeweils mit 25 Laserpulsen erhalten wurden. Die Beschleunigungsspannung, Matrix und Detektionsmodus ( $M^+/M^-$ ) sind in den jeweiligen Analytikabschnitten der Substanzen angegeben.

Hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS) wurden mit einem Bruker Daltronik FT-ICR Massenspektrometer APEX III durchgeführt, welches mit einem 7,0 T starken supraleitenden Magneten (Bruker Analytik) und einem Interface zur Ionenquelle ausgestattet ist. Die Probeneinkopplung ist im Analytikabschnitt der jeweiligen Arbeitsvorschrift angegeben. Stickstoff diente als Zerstäuber- und Trockengas und wurde mit dem Bruker NGM 11 Stickstoffgenerator generiert. Zur Kühlung der Detektorzelle wurde Argon verwendet. Die Akkumulierung und Bearbeitung der Daten erfolgte mit der *XMASS NT v7.08* und der *DataAnalysis v3.4* Software. Die ermittelten und berechneten Ionenmassen sind tatsächliche Ionenmassen, d.h., die Masse des fehlenden Elektrons wurde bei den Messungen berücksichtigt.

### 3.1.1.7 GC/MS

GC/MS Messungen wurde mit einem Shimadzu GC17A Gaschromatographen gekoppelt mit einem Shimadzu QP5050A Massenspektrometer mit gewöhnlicher EI-Quelle durchgeführt. Als stationäre Phase diente eine handelsübliche HP-5MS Kapillare (25 m × 0,2 mm aus Glas mit einem 0,33 µm Film aus quervernetzten 5 % Phenyl- und 95 % Methylsiloxan) unter Verwendung der folgenden,

vorprogrammierten Temperaturprogramme:<sup>a</sup>

Bei dem Temperaturprogramm ‚Std. 2‘ beträgt die Temperatur am Injektor 250 °C. Die Starttemperatur liegt bei 75 °C (4 min isotherm), dann erfolgt eine graduelle Temperaturerhöhung mit 10 °C min<sup>-1</sup> auf 280 °C. Die Zieltemperatur wird bis zum Programmende (31 min insgesamt) beibehalten. Das *split*-Verhältnis beträgt 40 bei einem Gesamtgasfluss (He) von 31,5 mL min<sup>-1</sup>. Der Gasdruck auf der Säule beträgt 95 kPa bei 0,7 mL min<sup>-1</sup> mit einer Lineargeschwindigkeit von 33,8 cm s<sup>-1</sup>.

Bei Temperaturprogramm ‚Std. 3‘ beträgt die Temperatur am Injektor ebenfalls 250 °C. Die Starttemperatur liegt bei 150 °C und es wird umgehend mit 10 °C min<sup>-1</sup> auf 280 °C geheizt. Diese Temperatur wird bis zum Programmende (31 min) beibehalten. Das *split*-Verhältnis beträgt 31 bei einem Gesamtgasfluss (He) von 18,9 mL min<sup>-1</sup>. Der Gasdruck auf der Säule beträgt 95 kPa bei 0,5 mL min<sup>-1</sup> mit einer Lineargeschwindigkeit von 29,7 cm s<sup>-1</sup>.

### 3.1.1.8 Software und quantenchemische Methoden

DFT-Berechnungen wurden mit *Gaussian*<sup>®</sup> [329] auf dem Computercluster ‚CHEOPS‘ der Universität zu Köln durchgeführt. Die Implementierung (die *keywords*) der B3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ-Berechnungen ist zusammen mit ber. Strukturdaten im Anhang dieser Arbeit oder in den EZI der Veröffentlichung № 1 gelistet. LANL2DZ-Basissatz und ECP-Parameter wurden über die *EMSL Basis Set Exchange* Webseite<sup>b</sup> [211] bezogen. Molekülorbitalenergiendiagramme und ihre Farbcodierung nach Molekülfragmenten sowie die Spin-Populationsanalyse nach MULLIKEN wurden mit der *Chemissian v3.3* [221] Software angefertigt. 3D-Darstellungen der Molekülorbitale als Isoelektronendichtekonturoberflächen, 3D-Spindichtedifferenzdarstellungen (=  $\alpha - \beta$  Spinwert) und Überlagerungen für die *root-mean-square deviation* (RMSD)-Berechnungen wurden mit dem *Jmol v13.3.5* [330] Moleküleditor erstellt (notwendige *Gaussian*<sup>®</sup>-Befehlssequenzen dafür sind *pop=full*, *gfinput*, *gfprint* und die formatierte *checkpoint*-Datei ‚\*.fchk‘). Die Analyse von TD-DFT-Daten und der Export von IR-Frequenzdaten aus der Normalmodenanalyse wurden mit Hilfe des *SWizard v4.7* [331,332] Programms durchgeführt. NMR-Spektren wurde mit *MestReNova v7.0.2* ausgewertet. Röntgenstrukturdatensätze wurde mit *Mercury v3.1 RC5* evaluiert.

### 3.1.2 Kommerziell erhältliche Verbindungen

Sofern die Verbindungen nicht bereits in den Veröffentlichungen angegeben sind, wurden ohne weitere Aufreinigung die folgenden kommerziell erhältli-

<sup>a</sup> Temperaturprogramm ‚Std. 2‘ ist in den EZI von Veröffentlichung № 2 beschrieben, [2] wird jedoch der Vollständigkeit halber noch einmal aufgeführt, da in den experimentellen Beschreibungen der vorliegenden Arbeit oft beide Programme benutzt wurden. <sup>b</sup> Zu finden unter [bse.pnl.gov](http://bse.pnl.gov), zuletzt abgerufen am 30.01.2014.

chen Substanzen verwendet: (-)-Carveol (>97 % Mischung aus *cis* und *trans*-Isomer, VWR), 2,3-Dimethyl-2-buten (84) (99 %, Sigma-Aldrich), Diphenylamin (99 %, Sigma-Aldrich), 4-Ethylmorpholin (z. S., Merck), Guanidinhydrochlorid (99 %, Merck), Hydrazinhydratlösung (51 % in Wasser, Merck), Kaliumosmat-Dihydrat (Sigma-Aldrich), 1-Methoxy-2-propanol (99 %, Carl Roth), 4-Methylbenzoesäure (98 %, Sigma-Aldrich), Natriumhypochloridlösung (ca. 10 % in Wasser, Sigma-Aldrich), Pentafluorphenyllessigsäure (98 %, Apollo Scientific), Zinkchlorid (wasserfrei, 98 %, Alfa Aesar), Zinktriflat (98 %, Alfa Aesar).

### 3.1.3 Synthetisierte Verbindungen

Im Rahmen des kumulativen Charakter dieser Arbeit sind die meisten Synthesevorschriften bereits veröffentlicht. Die folgende Tabelle (Tabelle 15) gewährt eine Übersicht über die synthetisierten Verbindungen und entsprechende Verweise zu den Originaldaten. Auf die Erfassung und Zusammenführung der Daten für die Koordinationspolymere aus Publikation N<sup>o</sup> 3, welches aufgrund des definierten Festkörperzustands auf IR- und CHN-Analyse beschränkt war,<sup>[3]</sup> ist an dieser Stelle verzichtet worden (vgl. Veröffentlichung N<sup>o</sup> 3).

Einige Verbindungen wie z.B. 36a, 98, 104 sind literaturbekannt, konnten aber in dieser Arbeit durch modifizierte Synthesevorschriften in besseren Ausbeuten gewonnen oder umfassender charakterisiert werden und sind daher hier explizit beschrieben.

Zu den neusynthetisierten und bisher nicht veröffentlichten Verbindungen gehören 67, 103, 118 und 119, deren Synthesevorschrift und Charakterisierungsdaten im nachfolgenden Experimentalteil gelistet sind. Die zugehörigen IR- und NMR-Spektren befinden sich im Anhang dieser Arbeit (Kapitel A).

**Tabelle 15:** Zusammenstellung der synthetisierten Verbindungen, Verb.-N<sup>o</sup> für diese Arbeit (d. A.) und Literaturverweis ([Ref.]).

IUPAC-Name der Verbindung <sup>a</sup>	N <sup>o</sup>	Synthesevorschrift	
		Charakterisierung:	Ref.
9-Acridinon	51	EZI Publ. N <sup>o</sup> 1	[1]
10-Methyl-9-acridinon	44	EZI Publ. N <sup>o</sup> 1	[1]
10-Methyl-9-phenylacridiniumhexafluorophosphat	21 PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	EZI Publ. N <sup>o</sup> 1	[1]
10-Methylacridiniumiodid	47 I <sup>-</sup>	EZI Publ. N <sup>o</sup> 1	[1]
9-Methylacridin	34	EZI Publ. N <sup>o</sup> 1	[1]
9-( <i>p</i> -Tolyl)acridin	36a	diese Arbeit	
Acridin-9-carbaldehyd	35	EZI Publ. N <sup>o</sup> 1	[1]

10-((2-Methoxyethoxy)methyl)- acridin-9(10H)-on	52	EZI Publ. № 1	[1]
2-(4-Bromphenyl)-5,5-dimethyl- 1,3-dioxan	41	EZI Publ. № 1	[1]
5,5-Dimethyl-2-(thiophen-2-yl)- 1,3-dioxan	42	EZI Publ. № 1	[1]
9-(4-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)- phenyl)-10-methylacridan	45	EZI Publ. № 1	[1]
9-(5-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)- thiophen-2-yl)-10-methylacridan	46	EZI Publ. № 1	[1]
4-(10-Methyl-9,10-dihydro- acridin-9-yl)benzaldehyd	48	EZI Publ. № 1	[1]
5-(10-Methyl-9,10-dihydro- acridin-9-yl)thiophen-2-carb- aldehyd	49	EZI Publ. № 1	[1]
5-(Acridin-9-yl)thiophen-2-carb- aldehyd	37a	EZI Publ. № 1	[1]
9-(4-([2,2':6',2''-Terpyridin]-4'-yl)- phenyl)-10-methyl-9,10-dihydro- acridin	56	EZI Publ. № 1	[1]
9-(5-([2,2':6',2''-Terpyridin]-4'-yl)- thiophen-2-yl)-10-methyl- 9,10-dihydroacridin	57	EZI Publ. № 1	[1]
9-([2,2':6',2''-Terpyridin]-4'-yl)- acridin	24	EZI Publ. № 1	[1]
9-(4-([2,2':6',2''-Terpyridin]-4'-yl)- phenyl)-10-methylacridinium	25	EZI Publ. № 1	[1]
9-(5-([2,2':6',2''-Terpyridin]-4'-yl)- thiophen-2-yl)-10-methyl- acridinium	27	EZI Publ. № 1	[1]
9-(5-([2,2':6',2''-Terpyridin]-4'-yl)- thiophen-2-yl)acridin	26	EZI Publ. № 1	[1]
[Ru(dms <sub>o</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]	71	EZI Publ. № 1	[1, 166]
[Ru(AT) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	62	EZI Publ. № 1	[1]
[Ru(MeAT) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>4</sub>	63	EZI Publ. № 1	[1]
[Ru(MeAPhT) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>4</sub>	64	EZI Publ. № 1	[1]
[Ru(ATT) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	65	EZI Publ. № 1	[1]
[Ru(MeATT) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>4</sub>	66	EZI Publ. № 1	[1]
[Zn(AT) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	67	diese Arbeit	
[Zn(MeAPhT) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>4</sub>	68	diese Arbeit	
[Zn(ATT) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	69	EZI Publ. № 2	[2]
[Zn(MeATT) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>4</sub>	70	EZI Publ. № 2	[2]

1-(Dimethylamino)-3-(dimethyliminio)-2-pentafluorphenylprop-1-enperchlorat	99 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	diese Arbeit	[277]
5-(2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl)pyrimidin-2-amin (FAP)	98	diese Arbeit	[277]
5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-methoxyphenyl)pyrimidin-2-amin (OFAP)	101	EZI Publ. № 3	[3]
5-(4-(Dimethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)pyrimidin-2-amin (NFAP)	100	EZI Publ. № 3	[3]
5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin-2-amin	103	diese Arbeit	
5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-((perfluoropyridin-4-yl)diazenyl)phenyl)pyrimidin-2-amin	106	diese Arbeit	
4-((4-(2-Aminopyrimidin-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)diazenyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzonnitril	105	diese Arbeit	
Perfluorazobenzol	104	diese Arbeit	[307, 308]

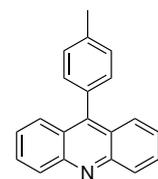
<sup>a</sup> Außer bei Komplexen. Diese werden in der Formelschreibweise für Koordinationsverbindungen angegeben sind. Die Liganden wurden an dieser Stelle mit den gängigen Abkürzungen bezeichnet. Für eigene Liganden sind entsprechende Abkürzungen in d. A. definiert worden.

## 3.2 BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE ZU KAPITEL 1

### 3.2.1 9-(*p*-Tolyl)acridin (36a)

In Anlehnung an den Bericht von TSUGE *et al.* [126]

Diphenylamin (10,0 g, 58,5 mmol), 4-Methylbenzoesäure (12,0 g, 87,2 mmol, 1,5 Äq.) und Zinkchlorid (40,0 g, 293 mmol, 5 Äq.) wurden im Reaktionsgefäß gut durchmischt und die Atmosphäre gegen Argon ausgetauscht. Das Gemisch wurde für 1,5 h auf 240 °C erhitzt. Die so entstandene gelb-grüne Schmelze wurde auf *ca.* 60 °C abkühlen gelassen, mit warmer verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung (10 %) ausgezogen (3 × 200 mL) und das Extrakt mit Diethylether gewaschen (1 × 200 mL).<sup>a</sup> Die kräftig gelbe, wässrige Phase wurde mit konz. NH<sub>3</sub>-Lösung (25 %) unter Kühlung (Eis/Wasser-Bad) basisch eingestellt (pH 10).<sup>b</sup> Es scheidet



9-(*p*-Tolyl)acridin (36a)

<sup>a</sup> Ein Teil des Produkts fiel hier bereits als kräftig gelber Feststoff aus (protoniertes 36a als HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Salz) und wurde *via* Filtration isoliert, an Luft getrocknet (2,70 g) und danach separat in Wasser aufgenommen, basisch eingestellt, mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert, auf Reinheit überprüft (DC, NMR) und der finalen Umkristallisation zugesetzt (ein Teil davon als Impfkristalle). <sup>b</sup> Es wurde davor kurzzeitig das Fällen bzw. erneute Lösen von Zn(OH)<sub>2</sub> beobachtet.

sich dabei auch ein brauner, teeriger Rückstand ab, von dem weitestgehend *via* Filtration abgetrennt wurde. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform extrahiert und die vereinigte, orangefarbene organische (org.) Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Der teerige, haftende Rückstand war in heißem Ethanol/Aceton löslich und die gelb-braune Lösung wurde ebenfalls basisch eingestellt und mit Chloroform extrahiert. Die org. Phasen wurden vereinigt und mit Wasser neutral gewaschen (2 × 200 mL). Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und ein braun-gelber Feststoff als Rohprodukt (10,5 g) erhalten. Dieser wurde aus Petrolether (Siedebereich 60-80 °C, 200 mL) unter Zusatz von Chloroform (20-30 mL) gelöst, heiss filtriert und bei -22 °C kristallisieren gelassen. 9-(*p*-Tolyl)acridin (36a) wurde als gelblicher, kristalliner Feststoff isoliert und im Vakuum abschließend getrocknet (8,71 g, 32,3 mmol).

Ausbeute: 55 % d. Th.

Smp.: 193-194 °C (Lit. 189-190 °C, [129] 188-189 °C [109]).

$R_f$  (255 nm): 0,51 (Cyclohexan/Ethylacetat 50 : 50, V/V), 0,29 (Cyclohexan/Ethylacetat 75 : 25), 0,35 (CHCl<sub>3</sub>/Methanol 98 : 2).

$t_{Ret.}$  (GC): 17,7 min bei Temperaturprogramm, Std. 3'.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, siehe Abbildung 77):  $\delta$  = 8,27 (dt,  $J$  8,5, 1,1, 2 H, H<sup>E4,5</sup>), 7,81–7,71 (m, 4 H, H<sup>E3,6</sup> überlagert mit H<sup>E1,8</sup>), 7,46–7,38 (m, 4 H, H<sup>C3</sup> überlagert mit H<sup>E2,7</sup>), 7,33 (dt,  $J$  8,0, 1,8, 2 H, H<sup>C2</sup>), 2,53 (s, 3 H, H<sup>C5</sup>).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, siehe Abbildung 79):  $\delta$  = 148,9 (C<sub>2</sub> × qt. <sup>ED4',5'</sup>), 147,6 (C<sub>qt.</sub> <sup>D9</sup>), 138,3 (C<sub>qt.</sub> <sup>C4</sup>), 133,0 (C<sub>qt.</sub> <sup>C1</sup>), 130,5 (C<sup>C2</sup>), 130,0 (C<sup>E3,6</sup>), 129,7 (C<sup>E4,5</sup>), 129,3 (C<sup>C3</sup>), 127,1 (C<sup>E1,8</sup>), 125,6 (C<sup>E2,7</sup>), 125,4 (C<sub>2</sub> × qt. <sup>ED1',8'</sup>), 21,6 (C<sup>C5</sup>).

IR (ATR, siehe Abbildung 81)  $\tilde{\nu}_{max}$  / cm<sup>-1</sup> = 3047, 3033, 2912, 2859, 1514 (med.), 1436, 1413 (med.), 1355, 1183, 1110, 1013, 862 (med.), 820 (med.), 800, 766 (med.), 752 (s. stk.), 723 (stk.), 658 (med.), 624 (med.), 607 (stk.), 559 (med.), 500 (med.), 421 (med.).

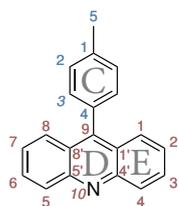
GC/MS (EI, Std. 3'): 269 (M<sup>+</sup>, 100 %, ber. 269,1), 254 ([M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 30 %, ber. 254,1).

### 3.2.2 Versuche zur Funktionalisierung von 9-(*p*-Tolyl)acridin (36a)

#### 3.2.2.1 RILEY-Oxidation nach GRYKO et al. [131]

9-(*p*-Tolyl)acridin (36a) (9,52 g, 35,3 mmol) und Selendioxid (4,42 g, 39,8 mmol, 1,1 Äq.) wurden in 1,4-Dioxan suspendiert und die Atmosphäre gegen Argon ausgetauscht. Die Lösung wurde auf 110 °C erhitzt, für 5 h bei dieser Temperatur gehalten und sodann abkühlen gelassen.<sup>a</sup> GC/MS und DC (nach Mikrofiltrati-

<sup>a</sup> Die typische Rotverfärbung (rotes Se) und Ausbildung einer schwarzen Suspension (Se, amorph) [1] wurde erst nach *ca.* 4 h beobachtet.



on mit 0,2 µm Spritzenfilter) zeigen lediglich die Charakteristika des Edukts (36a). Nach Entfernen des Lösungsmittels, Aufnahme in Chloroform und Filtration über eine Kieselgelschicht mit Celite®-Bedeckung (3 + 1 cm; um kolloidales Se weitestmöglich abzutrennen) und erneutes Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurde 9-(*p*-Tolyl)acridin (36a) zurückgewonnen (69 % der Einwaage).

### 3.2.2.2 Bromierung via NBS nach RAMAIAH et al.<sup>[138]</sup>

9-(*p*-Tolyl)acridin (36a) (1,00 g, 3,71 mmol) und NBS (0,73 g, 4,1 mmol, 1,1 Äq.) wurden in Tetrachlormethan suspendiert, eine katalytische Menge DBPO (0,10 g, 0,41 mmol, 0,11 Äq.) zugefügt und die Atmosphäre gegen Argon ausgetauscht. Die Lösung wurde für über Nacht (16 h) unter Rückfluss erhitzt, abkühlen gelassen und filtriert (Faltenfilter).<sup>a</sup> Die dunkelgelbe org. Phase wurde mit Natriumhydroxid-Lösung (1 × 100 mL, 0,3 M) und mit Wasser (2 × 100 mL) gewaschen, abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. GC/MS und DC einer Probe der org. Phase weisen erneut nur auf das Edukt 36a hin, welches sodann nach Entfernen des Lösungsmittels zurückgewonnen wurde (Auswaage nicht bestimmt).

### 3.2.3 Co-Kristalle aus *N*-Methylacridinon (44) und 9-(4-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl)-10-methylacridiniumhexafluorophosphat (43)

METHODE 1: 2-(4-Bromophenyl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxan (1,20 g, 4,42 mmol) wurde in trockenem THF (20 mL) gelöst und zu Magnesium-Späne (0,14 g, 5,9 mmol, 1,3 Äq.) in THF (10 mL) mit einigen Tropfen Dibromethan unter gelindem Erwärmen zugetropft. Die GRIGNARD-Bildung wurde durch Erhitzen unter Rückfluss vervollständigt (1 h).<sup>b</sup> Die graugrüne Reaktionsmischung wurde abkühlen gelassen und fein zermörseretes, getrocknetes (Exsik.) 10-Methylacridinon (44) (0,93 g, 4,4 mmol) zugesetzt und bei RT gerührt (1 h). Die Lösung wurde zur Vervollständigung der Reaktion zum Rückfluss erhitzt (0,5 h) und zeigte nach dem Abkühlen auf RT eine tiefrote Färbung. Die Reaktionsmischung wurde durch vorsichtige Zugabe von Wasser hydrolysiert, von verbliebenen Magnesium-Spänen abfiltriert und durch Zugabe von wenig Salzsäurelösung auf pH 2-3 eingestellt. Die Anionenmetathese wurde durch Zugabe von wässriger NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>-Lösung (2,0 g auf 20 mL) erreicht und die Fällung durch Zugabe von Wasser (80 mL) vervollständigt. Der dunkelorange-farbene Niederschlag wurde über Vakuumfiltration isoliert, mit Wasser (6 × 10 mL) und Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Luftstrom getrocknet (Rohausbeute: 1,54 g). Der Niederschlag wurde aus Ethanol/Wasser (50 mL), 3 : 1, V/V) umkristallisiert

<sup>a</sup> Entfernt bereits große Teile des nahezu unlöslichen Succinimids. <sup>b</sup> Eine Probe (ca. 0,1 mL), die durch Zugabe von Wasser hydrolysiert wurde, zeigte in der GC-Analyse kein Signal für 41, sondern ein neues Hauptsignal mit der passenden Molekülmasse für die Wasserstoffsubstitution, welches auf zuvor erfolgreiche Metallierung schließen lässt.

und ergab nach Isolation und Trocknung einen orangefarbenen, kristallinen Feststoff (1,10 g, 2,07 mmol).

Ausbeute: 47 % d. Th. des 1 : 1-Addukts [44+43].

METHODE 2: 2-(4-Bromophenyl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxan (2,60 g, 9,58 mmol) wurde im ausgeheiztem 250 mL-Dreihalskolben in trockenem THF gelöst (125 mL) und auf  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}^a$  (Eis/NaCl-Bad) gekühlt. Eine *n*-Butyllithium-Lösung (1,6 M, 7,0 mL, 11 mmol, *ca.* 1,1 Äq.) wurde langsam zugegeben, wobei sich die Lösung schwach gelblich färbte. Die Reaktionslösung wurde 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde fein zermörstertes und getrocknetes (Exsik.) *N*-Methylacridinon (2,00 g, 9,55 mmol) in einer Portion zugegeben. Die Suspension färbte sich sofort deutlich gelb (mit grüner Fluoreszenz) und wurde langsam auf RT gebracht (2,5 h). Das Reaktionsgemisch wurde zur Vervollständigung der Reaktion unter Rückfluss erhitzt (1,5 h).<sup>a</sup> Die Lösung wurde im Vakuum auf *ca.* die Hälfte des Volumens reduziert und Methanol (10 mL) und Salzsäurelösung (1 M, 20 mL) zugegeben wodurch eine tieforangefarbene Lösung entstand, aus der nach *ca.* 5 min erste Kristalle präzipitierten. Die Anionenmetathese wurde durch Zugabe von wässriger  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ -Lösung (0,4 g auf 20 mL) erreicht und die Fällung durch Zugabe von Wasser (50 mL) vervollständigt. Die orangefarbene Kristallmasse des 1 : 1-Addukts aus *N*-Methylacridinon (44) und 9-(4-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl)-10-methylacridiniumhexafluorophosphat (43) wurde über Vakuumfiltration isoliert, mit Wasser gewaschen ( $5 \times 50\text{ mL}$ ), sowie über Nacht an der Luft und schließlich im Vakuum getrocknet (3,42 g 46,2 mmol). Ein Teil wurde aus MeOH/Wasser (5 : 1, V/V) umkristallisiert und unverändert erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturaufklärung konnten aus Dichlormethanolösung durch Diffusion von Diethylether über die Gasphase gewonnen werden.

Ausbeute: 96 % d. Th. des 1 : 1-Addukts [44+43].

Smp.: 228-231  $^{\circ}\text{C}$ .

IR (ATR, siehe Abbildung 104)  $\tilde{\nu}_{max} / \text{cm}^{-1} = 3117\text{ (CH)}, 3042\text{ (CH)}, 2961\text{ (CH)}, 2873\text{ (CH)}, 1593\text{ (stk.)}, 1495\text{ (med.)}, 1489\text{ (med.)}, 1458\text{ (med.)}, 1367\text{ (med.)}, 1179\text{ (med.)}, 1093\text{ (med.)}, 1016\text{ (med.)}, 831\text{ (s. stk., PF}_6^-), 802\text{ (stk.)}, 791\text{ (stk.)}, 751\text{ (stk.)}, 674\text{ (stk.)}, 669\text{ (stk.)}, 641\text{ (med.)}, 621\text{ (med.)}, 552\text{ (stk., PF}_6^-)$ .

### 3.2.4 Co-Kristalle aus *N*-Methylacridinon (44) und 9-Phenyl-10-methylacridiniumhexafluorophosphat (21 $\text{PF}_6^-$ )

9-Phenyl-10-methylacridiniumhexafluorophosphat (21  $\text{PF}_6^-$ ) (193 mg, 0,464 mmol) und *N*-Methylacridinon (44) (97 mg, 0,46 mmol) wurden in Methanol (10 mL)

<sup>a</sup> Zwei Versuche bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und ohne abschließendes Erhitzen verlief analog.

durch kurzes Erhitzen zum Sieden weitestgehend und letzte Reste an 44 durch Zugabe von Chloroform (5 mL) gelöst. Die goldgelbe Lösung wurde offen bei RT verdunsten gelassen und nach einiger Zeit (1 d) formten sich erste orangerote, nadelförmige Kristalle, welche nach 7 d *via* Filtration isoliert wurden (121 mg, 0,193 mmol).

Ausbeute: 41 % d. Th. des 2 : 1-Addukts [44+21].

MODIFIZIERTE REPRODUKTION: 9-Phenyl-10-methylacridiniumhexafluorophosphat (21  $\text{PF}_6^-$ ) (60 mg, 0,14 mmol) und *N*-Methylacridinon (44) (30 mg, 0,14 mmol) wurden in einer Lösungsmittelmischung aus Aceton und Chloroform (20 mL, 2 : 1, V/V) gelöst und die Lösung offen verdunsten gelassen. Die orangeroten Kristalle wurden kurz vor dem vollständigen Verlust des Lösungsmittels *via* Filtration isoliert (32 mg, 51  $\mu\text{mol}$ ).

Ausbeute: 36 % d. Th. des 2 : 1-Addukts [44+21].

Smp.: 146-147 °C.

IR (ATR, siehe Abbildung 105)  $\tilde{\nu}_{max} / \text{cm}^{-1} = 3051$  (CH), 1592 (med.), 1579 (med.), 1550 (med.), 1489 (med.), 1458 (med.), 1367 (med.), 1275 (med.), 1268 (med.), 1179 (med.), 832 (s. stk.,  $\text{PF}_6^-$ ), 802 (stk.), 750 (stk.), 710 (med.), 672 (med.), 658 (med.), 619 (med.), 554 (stk.,  $\text{PF}_6^-$ ).

### 3.2.5 Bis(9-([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl- $\kappa^3 N1, N1', N1''$ )acridin)zink(II)-bis(hexafluorophosphat) (67)

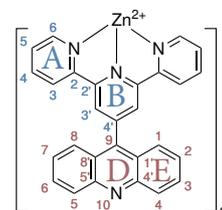
Der AT-Ligand 24 (101 mg, 0,246 mmol) und Zink(II)triflat (45 mg, 0,12 mmol) wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol/Wasser (32 mL, 95 : 5, V/V) gelöst und die feine gelbliche Suspension unter Rückfluss erhitzt (3 h). Die klare, hellgelbe Lösung wurde in einem Becherglas mit wässriger  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ -Lösung (1,0 g auf 75 mL) gegeben. Der sofort ausfallende Niederschlag wurde nach kurzem Stehenlassen abfiltriert (G4-Glasfritte  $\varnothing 60$  mm), mit Wasser gewaschen ( $4 \times 50$  mL) und über Nacht an der Luft getrocknet. Die Trocknung im Vakuum ergab 67 als hellgelben Feststoff (139 mg, 0,102 mmol).

Ausbeute: 82 % d. Th.

Smp.: >410 °C (Gerätemaximum).

CHN-Analyse, gefunden: C, 55,0; H, 3,24; N, 8,94. Berechnet für  $\text{C}_{56}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{ZnP}_2\text{F}_{12} \times 3 \text{H}_2\text{O}$  C, 54,7; H, 3,44; N, 9,11 %.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , siehe Abbildung 82):  $\delta = 8,99$  (s, 4 H,  $\text{H}^{\text{B}3,5'}$ ), 8,55 (d,  $J$  8,0, 4 H,  $\text{H}^{\text{A}3,3''}$ ), 8,40 (d,  $J$  8,7, 4 H,  $\text{H}^{\text{E}4,5}$ ), 8,19 (m, 4 H, z.T. überlagert,  $\text{H}^{\text{A}4,4''}$ ), 8,17 (m, 4 H, z.T. überlagert,  $\text{H}^{\text{A}6,6''}$ ), 8,09 (dd,  $J$  8,7, 1,3, 4 H,



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 8,01 (ddd,  $J$  8,7, 6,4, 1,3, 4 H,  $\text{H}^{\text{E}3,6}$ ), 7,73 (ddd,  $J$  8,7, 6,4, 1,3, 4 H,  $\text{H}^{\text{E}2,7}$ ), 7,56 (ddd,  $J$  7,4, 5,1, 1,0, 4 H,  $\text{H}^{\text{A}5,5''}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , siehe Abbildung 85):  $\delta$  = 153,8 ( $\text{C}_{\text{qt.}}^{\text{D}9}$ ), 151,0 ( $\text{C}_{2 \times \text{qt.}}^{\text{B}2',6'}$  oder  $\text{A}2,2''$ ), 149,6 ( $\text{C}^{\text{A}6,6''}$ ), 149,2 ( $\text{C}_{2 \times \text{qt.}}^{\text{B}2',6'}$  oder  $\text{A}2,2''$ ), 148,7 ( $\text{C}_{2 \times \text{qt.}}^{\text{E}4,5'}$ ), 143,4 ( $\text{C}_{\text{qt.}}^{\text{B}4'}$ ), 142,5 ( $\text{C}^{\text{A}4,4''}$ ), 132,2 ( $\text{C}^{\text{E}3,6}$ ), 130,3 ( $\text{C}^{\text{E}4,5}$ ), 128,8 ( $\text{C}^{\text{A}5,5''}$ ), 128,2 ( $\text{C}^{\text{E}2,7}$ ), 127,3 ( $\text{C}^{\text{E}1,8}$ ), 126,6 ( $\text{C}^{\text{B}3,5'}$ ), 124,8 ( $\text{C}_{2 \times \text{qt.}}^{\text{E}1,8'}$ ), 124,5 ( $\text{C}^{\text{A}3,3''}$ ).

IR (ATR, siehe Abbildung 87)  $\tilde{\nu}_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$  = 3059 (CH), 1601 (med.), 1415 (med.), 1247 (med.), 1158 (med.), 1030 (med.), 1015 (med.), 832 (s. stk.,  $\text{PF}_6^-$ ), 790 (med.), 753 (med.), 736 (med.), 637 (med.), 556 (stk.,  $\text{PF}_6^-$ ), 410 (med.).

MS (MALDI-ToF, DCTB, (+)-Modus, 15 kV): 492,8 ( $[\text{M} - 2\text{PF}_6 + \text{F}]^+$ , Hauptsignal, ber. für  $^{64}\text{Zn}$ , monoisotopisch: 493,1, 6 weitere Isotopensignale in 1  $m/z$ -Abstand), 883,9 ( $[\text{M} - 2\text{PF}_6 + \text{e}^-]^+$ , ber. für  $^{64}\text{Zn}$ , monoisotopisch: 884,2, 6 weiteren Isotopensignalen in 1  $m/z$ -Abstand), 1032,8 ( $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$ , nicht aufgelöst, ber. für mittlere Molmasse 1031,3).

### 3.2.6 Bis(9-([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl- $\kappa^3$ N1,N1',N1''))acridin)osmium(II)-bis(hexafluorophosphat) (79)

Der AT-Ligand 24 (105 mg, 0,255 mmol), Kaliumosmat(VI)-Dihydrat (48 mg, 0,13 mmol) und 4-Ethylmorpholin (0,1 mL) wurden in Ethandiol (5 mL) zusammengegeben und *via* Argongasstrom entgast (1 h). Die Suspension wurde über Nacht (17 h) unter Argon-Atmosphäre auf 140 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der dunkelbraunen Reaktionslösung wurde wässrige  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ -Lösung zugesetzt, der entstehende Niederschlag über eine Celite®-Schicht (*ca.* 1 cm) abfiltriert (G4-Glasfritte  $\varnothing$ 35 mm) und im Luftstrom getrocknet. Der getrocknete, dunkle Feststoffniederschlag wurde mit Acetonitril von der Celite®-Schicht heruntergespült, das Filtrat auf wenige mL eingeengt und chromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Eluent: Acetonitril/Wasser/ges.  $\text{KNO}_3$ -Lösung 90 : 7 : 3, V/V). Die dunkelbraune Hauptbande wurde fraktioniert aufgesammelt, nach DC-Kontrolle vereinigt, die flüchtigsten Bestandteile im Vakuum größtenteils entfernt (Acetonitril) und mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ -Lösung versetzt. Der dunkelbraune Niederschlag wurde erneut über eine Celite®-Schicht (*ca.* 1 cm) abfiltriert (G4-Glasfritte  $\varnothing$ 35 mm), mit viel Wasser gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Durch Herunterspülen des Feststoffes von der Celite®-Schicht mit Acetonitril und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde 79 als dunkelbraunen Feststoff erhalten (Rohausbeute: 106 mg, 66,6  $\mu\text{mol}$ ). Umkristallisation war aus Acetonitril (30 mL) durch Diffusion von Diethylether über die Gasphase möglich (11 mg, 6,9  $\mu\text{mol}$ ).

Ausbeute: 5 % d. Th.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 8,50 (s, 4 H), 8,27 (dd,  $J$  8,1, 1,3, 4 H), 7,68 (td,  $J$  7,9, 1,5, 4 H), 7,42 (dd,  $J$  7,8, 1,5, 4 H), 7,26 (td,  $J$  7,5, 1,5, 4 H), 7,05 (d,

überlagert, 8 H), 6,99 (m, überlagert, 8 H).

$^{19}\text{F}$  NMR (471 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -72,8$  (d,  $J_{\text{P,F}} = 707$ ,  $\text{PF}_6^-$ ).

MS (MALDI-ToF, DCTB, (+)-Modus, 20 kV): 1059,4 ( $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$ , nicht aufgelöst, ber. für mittlere Molmasse 1057,2), 1014,1 ( $[\text{M} - 2\text{PF}_6 + e^-]^+$ , Hauptsignal, nicht aufgelöst, ber. für mittlere Molmasse 1012,3).

### 3.3 BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE ZU KAPITEL 2

#### 3.3.1 1-(Dimethylamino)-3-(dimethyliminio)-2-pentafluorphenylprop-1-en-perchlorat ( $99 \text{ ClO}_4^-$ )

Nach dem Bericht von STOLL *et al.* [277]

Pentafluorphenylelessigsäure (9,261 g, 40,95 mmol) wurde in DMF (30 mL) gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt (interne Temp.). Phosphoroxychlorid ( $\text{POCl}_3$ , 5 mL) wurde der Lösung vorsichtig zugegeben und für 45 min bei 0 °C gerührt. Die nahezu farblose Reaktionsmischung wurde unter Argon-Atmosphäre (Ballon) auf 90 °C erhitzt und über Nacht (18 h) bei dieser Temperatur gerührt. Die dunkelgelbe Reaktionslösung wurde abkühlen gelassen, auf Eis (100 g, in hohem Becherglas) geschüttet und mit Wasser nachgespült (100 mL). Der pH-Wert wurde mit Natriumcarbonat (fest) auf *ca.* pH 7 angehoben. Der Ansatz wurde filtriert (Faltenfilter) und mit wenig Wasser nachgespült (50 mL). Lithiumperchloratlösung (10 g auf 50 mL Wasser) wurde dem Filtrat unter Rühren zugesetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert (G4-Glasfritte  $\varnothing 60$  mm), mit Wasser gewaschen ( $4 \times 50$  mL) und über Nacht an der Luft getrocknet. Der Feststoff wurde in Ethanol aufgeschlämmt (100 mL) und durch Entfernen des Lösungsmittel azeotrop getrocknet ( $1 \times$ ). Die finale Trocknung im Vakuum ergab einen blassgelben Feststoff (14,19 g). Aus dem wässrigen Filtrat kristallisierte über zwei Tage noch eine Nachfraktion an  $99 \text{ ClO}_4^-$  als blassgelbe, nadelförmige Kristalle (0,27 g;  $\Sigma 14,46$  g, 36,82 mmol).

Die Prozedur konnte  $4 \times$  in dieser Art mit Ausbeute zwischen 78-90 % reproduziert werden.<sup>a</sup> Umkristallisation ist aus Wasser ( $20 \text{ mL g}^{-1}$ ) mit Lagerung bei 4 °C möglich. Rückgewinnung: 78 % d. Th.

Ausbeute: 90 % d. Th.

Die Analytik entspricht Ref. [277].

<sup>a</sup> Wichtig ist das Stehenlassen des ersten Filtrats, aus dem die Nachfraktion gewonnen wird. Diese kann mit bis zu 11 % an der Gesamtausbeute beitragen.

## 3.3.2 5-(2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl)-pyrimidin-2-amin (98)

Alternative Verfahren zu der Prozedur von STOLL *et al.* [277]

VARIANTE 1: Pentafluorphenylvinamidiniumperchlorat ( $99 \text{ ClO}_4^-$ ) (3,03 g, 7,06 mmol), Guanidinhydrochlorid (1,49 g, 15,6 mmol) und fein zermörstertes Natriumhydroxid (0,64 g, 16 mmol) wurden in 1-Methoxy-2-propanol aufgeschlämmt (50 mL, Farbumschlag zu orangefarben) und für 1 min bei 120 °C im offenen Reaktionsgefäß ( $\text{HNMe}_2$  entweicht) erhitzt (Farbumschlag zu gelblich). Die Reaktionslösung wurde für 2 min abkühlen gelassen und sodann Wasser (20 mL) zugesetzt, welches die Fällung eines farblosen Niederschlag bewirkte. Die Lösung wurde auf *ca.* 0 °C gekühlt (Eisbad) und der ausgefallene Feststoff abfiltriert (G4-Glasfritte), mit Wasser ( $4 \times 20 \text{ mL}$ ) gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Die finale Trocknung im Vakuum ergab 98 als farblosen Feststoff (1,82 g, 6,96 mmol).

Ausbeute: 98 % d. Th.

VARIANTE 2: Die Synthese kann analog zur Variante 1 mit 2-Propanol (100 mL für 8,20 mmol-Ansatz) und Zutropfen von wässriger Natriumhydroxidlösung (2 M, innerhalb von 3 min) durchgeführt werden. 98 kristallisiert durch Abkühlen auf RT (90 min) weitestgehend von alleine. Die Salze werden durch Zusatz von Wasser (40 mL) gelöst und die Fällung durch Kühlen der Mischung vervollständigt. Weiteres Vorgehen erfolgt analog zu Variante 1 (*vide supra*).

Ausbeute: 63 % d. Th.

Die Analytik entspricht Ref. [277].

## 3.3.3 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin-2-amin (103)

5-(Pentafluorphenyl)pyrimidin-2-amin (98) (496 mg, 1,90 mmol) wurde in 2-Propanol (50 mL) aufgeschlämmt und mit einer Hydrazinhydratlösung (51 %, 10 mL, 0,16 mol, 84 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Argon (Ballon) unter Rückfluss erhitzt, wodurch sich innerhalb von 45 min das Edukt nahezu vollständig löst. Nach weiteren 1,5 h begann die Präzipitation des Produkts. Der Ansatz wurde über Nacht (18,5 h) weiter unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde die farblose Suspension filtriert (G4-Glasfritte) und mit Ethanol ( $1 \times 50 \text{ mL}$ ) und Wasser ( $3 \times 30 \text{ mL}$ ) sowie abschließend noch einmal mit wenig Ethanol ( $3 \times 10 \text{ mL}^a$ ) gewaschen und im Vakuum getrocknet. 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin-2-amin (103) wurde als farbloser Feststoff (434 mg, 1,58 mmol) erhalten.

<sup>a</sup> Zur Vereinfachung der Trocknung.

Ausbeute: 83 % d. Th.

MODIFIKATION: Die Zeit des Siedens unter Rückfluss kann auch auf 2 h (statt über Nacht) verkürzt werden, nachdem sich ein erstes Auftreten von Niederschlag zeigt.

Ausbeute: ~72 % d. Th.<sup>a</sup>

Smp.: 254 °C (scharf).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, siehe Abbildung 88):  $\delta$  = 8,30 (s, 2 H, H<sup>4,6-AP</sup>), 7,05 (s, 1 H, NH–NH<sub>2</sub>), 6,97 (s, 2 H, NH<sub>2</sub><sup>2-AP</sup>), 4,51 (s, 2 H, NH–NH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F NMR (471 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, siehe Abbildung 89):  $\delta$  = –148,4 (m, F<sup>ortho</sup> zu 2-AP, 2 F), –159,2 (m, F<sup>meta</sup> zu 2-AP-Ring bzw. *ortho* zu NH–NH<sub>2</sub>, 2 F).

IR (ATR, siehe Abbildung 90)  $\tilde{\nu}_{max}$  / cm<sup>–1</sup> = 3279 (NH), 3144 (NH), 1655 (med.), 1615 (s. stk.), 1559 (med.), 1504 (med.), 1468 (s. stk.), 1427 (med.), 1391 (med.), 1318 (med.), 943 (stk.), 805 (stk.), 798 (stk.), 464 (stk.).

#### 3.3.4 4-((4-(2-Aminopyrimidin-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)diazenyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzonitril (105)

5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin-2-amin (308 mg, 1,12 mmol), Pentafluorbenzonitril (0,45 mL, 3,65 mmol, *ca.* 3 Äq.) wurden in DMF (20 mL) gelöst und die Atmosphäre im Reaktionsgefäß gegen Argon ausgetauscht. Die Lösung wurde auf 60 °C erwärmt und über Nacht (17 h) bei dieser Temperatur gerührt. Die leicht gelbe Lösung wurde mit TBAIO<sub>4</sub><sup>b</sup> und einer Spatelspitze Eisen(III)chloridhexahydrat versetzt. Die sich orangefarben verfärbende Lösung wurde für 15 min gerührt und dann zwischen Ethylacetat (150 mL) und Wasser (750 mL) aufgeteilt. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wiederholt mit Ethylacetat extrahiert (2 × 100 mL). Anschließend wurden die org. Phasen vereinigt, mit Natriumchloridlösung (100 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der orange-braune Feststoff in wenig Ethylacetat aufgenommen und über Aluminiumoxid (basisch; 3 cm Schichthöhe) filtriert. Das gelborangefarbene Band, welches mit Ethylacetat eluiert wurde, wurde aufgesammelt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der orangefarbene

<sup>a</sup> Die Ausbeute konnte nicht präzise bestimmt werden, da in der Einwaage eine mit NFAP leicht verunreinigte Edukt-Charge von 98 verwendet wurde. 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin-2-amin (103) wurde allerdings bedingt durch die selbstständige Präzipitation analysenrein erhalten. Somit können auch anderweitig nicht nutzbare Chargen an 98 diesem Prozess zugeführt werden. <sup>b</sup> Hergestellt aus einer Lösung von TBACl (97 %, Fluka, 3,00 g, 10,4 mmol) in Wasser (60 mL) durch Zusatz einer Lösung aus NaIO<sub>4</sub>-Lösung (98 %, Acros, 2,19 g, 10,0 mmol) in Wasser (40 mL). Der sofort entstehende farblose Feststoffniederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen (3 × 50 mL) und offen 48 h getrocknet (3,68 g, 8,50 mmol). Ausbeute: 85 % d. Th.

Rückstand aus DMSO/Acetonitril<sup>a</sup> (1 : 1, V/V) umkristallisiert und *via* Filtration isoliert. Die finale Trocknung im Vakuum ergab 105 als orangefarbenen, mikrokristallinen Feststoff (214 mg, 0,481 mmol).

Ausbeute: 42 % d. Th.

Smp.: 295 °C (verkohlt).

$R_f$  (255 nm): 0,28 (Cyclohexan/Ethylacetat 50 : 50, V/V) vs. Hydrazo-Intermediat (nicht isoliert) 0,17 (schmiert; oxidiert über mehrere Tage zu orangefarbenen Spot auf SiO<sub>2</sub>-DC-Platte).

CHN-Analyse, gefunden: C, 45,9; H, 0,68; N, 18,8. Berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>4</sub>F<sub>8</sub>N<sub>6</sub>  
C, 45,9; H, 0,91; N, 18,9 %.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, siehe Abbildung 99):  $\delta$  = 8,52 (s, 2 H, H<sup>4,6-AP</sup>), 7,38 (s, 2 H, NH<sub>2</sub><sup>2-AP</sup>),

<sup>19</sup>F NMR (282 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, siehe Abbildung 100):  $\delta$  = -133,2 (m, F<sup>ortho</sup> zu CN<sub>PhF</sub>, 2 F), -143,7 (m, F<sup>ortho</sup> zu 2-AP-Ring, 2 F), -148,9 (m, F<sup>meta</sup> zu 2-AP-Ring und F<sup>meta</sup> zu CN<sub>PhF</sub>, 4 F).

<sup>13</sup>C NMR: In gängigen NMR-Lösungsmitteln nicht ausreichend löslich, um das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis auszugleichen, welches durch die <sup>19</sup>F-vermittelte Signalaufspaltung verursacht wird. Daher wurde eine CHN-Analyse durchgeführt.

IR (ATR, siehe Abbildung 101)  $\tilde{\nu}_{max}$  / cm<sup>-1</sup> = 3294 (NH), 3137 (NH), 2252 (C≡N, schwach), 1661 (stk.), 1634 (med.), 1591 (stk.), 1497 (s. stk.), 1479 (s. stk.), 1379 (s. stk.), 1269 (med.), 1229 (med.), 1205 (med.), 987 (CF, stk.), 952 (med.), 929 (stk.), 801 (med.), 597 (med.), 522 (med.), 488 (med.).

MS (EI): 444,0 (M<sup>+</sup>, 67 %, ber. 440,0), 242,0 ([M - {N=N-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CN}]<sup>+</sup>, 100 %, ber. 242,0), 202,0 ([M - {C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>}]<sup>+</sup>, 15 %, ber. 202,0), 188,0 ([M - {N-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>}]<sup>+</sup>, 15 %, ber. 188,0), 174,0 ([M - {N=N-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>}]<sup>+</sup>, 51 %, ber. 174,0), 123,0 (21 %).

### 3.3.5 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-((perfluorpyridin-4-yl)diazenyl)phenyl)-pyrimidin-2-amin (106)

5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin-2-amin (930 mg, 3,40 mmol), Perfluorpyridin (1,0 mL, 9,11 mmol, *ca.* 3 Äq.) wurden in DMF (50 mL) gelöst und die Atmosphäre im Reaktionsgefäß gegen Argon ausgetauscht. Die Lösung wurde auf 60 °C erwärmt und über Nacht (18 h) bei dieser Temperatur gerührt. Die leicht gelbe Lösung wurde mit TBAIO<sub>4</sub> (1,60 g, 3,69 mmol) versetzt und auf 100 °C erwärmt (0,5 h). Die tief orangefarbene Lösung wurde zwischen Ethylacetat (200 mL) und Wasser (500 mL) aufgeteilt. Die org. Phase wurde

<sup>a</sup> Umkristallisation aus Toluol ist ebenfalls möglich.

abgetrennt und die wässrige Phase wurde wiederholt mit Ethylacetat extrahiert ( $2 \times 100$  mL). Die org. Phasen wurden vereinigt, mit Wasser gewaschen ( $2 \times 150$  mL), über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel der tief orangefarbenen org. Phase wurde im Vakuum entfernt und der orangebraune Feststoff (Rohausbeute: 1,24 g) in wenig Ethylacetat aufgenommen und über Aluminiumoxid (basisch; 5 cm Schichthöhe) filtriert. Das gelborangefarbene Band, welches mit Ethylacetat eluiert wurde, wurde aufgesammelt und die flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus Diethylether/Ethanol (150 mL, 9 : 1, V/V) umkristallisiert und *via* Filtration isoliert. Die finale Trocknung im Vakuum ergab 106 als orangefarbenen, mikrokristallinen Feststoff (456 mg, 1,08 mmol). Eine weitere Aufreinigung war *via* Sublimation möglich, welche testweise mit 60 mg an 106 bei  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar und  $170^\circ\text{C}$  über Nacht durchgeführt wurde. Rückgewinnung: 40 mg, 66 % d. Th.

Ausbeute: 32 % d. Th.

Smp.:  $253\text{--}256^\circ\text{C}$ .

$t_{\text{Ret.}}$  (GC): 15,8 min bei Temperaturprogramm ,Std. 3'.

CHN-Analyse, gefunden: C, 42,8; H, 0,88; N, 19,5. Berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_4\text{F}_8\text{N}_6$   
C, 42,9; H, 0,96; N, 20,0 %.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ , siehe Abbildung 93):  $\delta = 8,52$  (s, 2 H,  $\text{H}^{4,6\text{-AP}}$ ),  
 $7,39$  (s, 2 H,  $\text{NH}_2^{2\text{-AP}}$ ).

$^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz, DMSO- $d_6$ , siehe Abbildung 94):  $\delta = -90,3$  (m,  $\text{F}^{\text{ortho}}$  zu  $\text{N}_{\text{PyF}}$ ,  
2 F),  $-143,6$  (m,  $\text{F}^{\text{ortho}}$  zu  $2\text{-AP}$ , 2 F),  $-148,5$  (m,  $\text{F}^{\text{meta}}$  zu  $2\text{-AP}$ , 2 F),  $-152,4$  (m,  $\text{F}^{\text{meta}}$  zu  $\text{N}_{\text{PyF}}$ ,  
2 F).

$^{13}\text{C}$  NMR: In gängigen NMR-Lösungsmitteln nicht ausreichend löslich, um das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis auszugleichen, welches durch die  $^{19}\text{F}$ -vermittelte Signalaufspaltung verursacht wird. Daher wurde eine CHN-Analyse durchgeführt.

IR (ATR, siehe Abbildung 96)  $\tilde{\nu}_{\text{max}} / \text{cm}^{-1} = 3313$  (NH), 3194 (NH), 1630 (s. stk.),  
1593 (stk.), 1494 (stk.), 1475 (s. stk.), 1471 (s. stk.), 1368 (stk.), 1316 (stk.), 1271  
(stk.), 1208 (med.), 1038 (med.), 986 (CF, stk.), 859 (med.), 795 (med.), 635  
(med.), 590 (stk.), 475 (med.), 443 (med.).

GC/MS (EI, ,Std. 3'): 420 ( $\text{M}^+$ , 70 %, ber. 420,0), 270 ( $[\text{M} - \{\text{C}_5\text{F}_4\text{N}\}]^+$ , 10 %, ber. 270,0),  
242 ( $[\text{M} - \{\text{N}=\text{N}-\text{C}_5\text{F}_4\text{N}\}]^+$ , 100 %, ber. 242,0), 188 (35 %), 173 (25 %),  
150 ( $[\text{M} - \{\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\}]^+$ , 50 %, ber. 150,0).

### 3.3.5.1 Isolation von 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-(2-(perfluorpyridin-4-yl)hydrazinyl)phenyl)pyrimidin-2-amin (108)

Das Hydrazo-Intermediat 108 wurde aus einem 0,926 mmol-Ansatz von Hydrazin-Derivat 103 nach Reaktion (vgl. Reaktionsdurchführung 3.3.5) durch Entfernen

des Lösungsmittel (DMF) im Vakuum und Aufnahme des Rückstands in Dichlormethan (20 mL), Filtration (G4-Glasfritte), Waschen mit Dichlormethan (3 × 5 mL) sowie Trocknung im Luftstrom als farbloser Feststoff isoliert (234 mg, 0,554 mmol).

Ausbeute: 60 % d. Th.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 9,69 (s, 1 H,  $\text{H}^{\text{NH-NH-AP}}$ ), 8,82 (s, 1 H,  $\text{H}^{\text{NH-NH-AP}}$ ), 8,37 (s, 2 H,  $\text{H}^{4,6\text{-AP}}$ ), 7,11 (s, 2 H,  $\text{NH}_2^{2\text{-AP}}$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (282 MHz, DMSO- $d_6$ , siehe Abbildung 97):  $\delta$  = -95,3 (t,  $\text{F}^{\text{ortho}}$  zu  $\text{N}_{\text{PyF}}$ , 2 F), -145,9 (dd,  $\text{F}^{\text{ortho}}$  zu 2-AP-Ring, 2 F), -159,0 (dd,  $\text{F}^{\text{meta}}$  zu 2-AP-Ring, 2 F), -162,4 (t,  $\text{F}^{\text{meta}}$  zu  $\text{N}_{\text{PyF}}$ , 2 F).

### 3.3.6 Pentafluorazobenzol (104)

In Anlehnung an den Bericht von BURDON *et al.* [307] bzw. PLATZ *et al.* [308]

Pentafluoranilin (2,00 g, 10,9 mmol) wurde in THF (3 mL) gelöst und mit Natriumhypochloridlösung (ca. 10 %, in Wasser, 30 mL) versetzt und kräftig gerührt. Nach kurzer Zeit 15 min setzte eine leichte Selbsterwärmung begleitet von einem Farbumschlag zu dunkelorange ein. Der Reaktionsansatz wurde mittels eines ausreichend dimensionierten Wasserbades gekühlt. Es bildete sich eine rötliche Suspension (30 min), die für weitere 23 h bei RT gerührt wurde. Die Reaktionsmischung wurde zwischen Diethylether und Wasser (je 100 mL) partitioniert und die rotbraune org. Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert (2 × 50 mL), und die org. Phasen vereinigt und mit Wasser gewaschen (3 × 100 mL). Die org. Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt (Rohausbeute: 1,57 g). Der orangerote Feststoff wurde aus Ethanol/Wasser (40 mL, 90 : 10, V/V) umkristallisiert und bei 4 °C über Nacht auskristallisieren gelassen. Die orangefarbenen, nadelförmigen Kristalle von Pentafluorazobenzol (104) wurden *via* Filtration isoliert, mit Ethanol/Wasser gewaschen (2 × 15 mL, 2 : 1, V/V) und im Luftstrom getrocknet (0,748 g, 2,06 mmol).

Ausbeute: 37 % d. Th.

Die Analytik entspricht der Literatur (Lit.) (vgl. Ref. [307, 308, 312]) bzw. ist nachfolgend für die Phasentransferkatalyse (PTC)-Variation angeben.

PTC-VARIATION: Pentafluoranilin (2,57 g, 14,0 mmol) wurde in Benzol (20 mL) gelöst,  $\text{TBAClO}_4$  als Katalysator (236 mg, 0,690 mmol, ca. 5 mol %) zugegeben und mit Natriumhypochloridlösung (ca. 10 %, in Wasser, 30 mL) versetzt und kräftig gerührt. Der Reaktionsverlauf und die Aufarbeitung folgte der vorherigen Beschreibung (*vide supra*; Rohausbeute: 2,07 g). Die Aufreinigung durch

Umkristallisation aus Ethanol/Wasser (50 mL, 90 : 10, V/V) ergab nach Filtration und Trocknung 104 (0,904 g, 2,49 mmol).

Ausbeute: 35 % d. Th.

Smp.: 143-144 °C. Lit. 142-143 °C, <sup>[307]</sup> 140-141 °C, <sup>[308]</sup> 138-140 °C <sup>[312]</sup> ).

<sup>19</sup>F NMR (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>, siehe Abbildung 91):  $\delta$  = -149,4 (m, F<sup>ortho</sup>, 2 F), -149,6 (tt, *J* 21,0, 3,8 F<sup>para</sup>, 1 F), -162,3 (m, F<sup>meta</sup>, 2 F),

IR (ATR, siehe Abbildung 92)  $\tilde{\nu}_{max} / \text{cm}^{-1}$  = 1643 (med.), 1514 (s. stk.), 1505 (s. stk.), 1410 (stk.), 1322 (med.), 1263 (med., Lit. 1258 <sup>[308]</sup>), 1147 (med., Lit. 1150 <sup>[308]</sup>), 1019 (med., Lit. 1039 <sup>[308]</sup>), 998 (s. stk., Lit. 1006 <sup>[308]</sup>), 978 (CF, s. stk. Lit. 983 <sup>[308]</sup>), 800 (med.), 611 (med.), 561 (med.), 422 (med.).



## 4

## LITERATUR

- [1] J. Eberhard, K. Peuntinger, R. Fröhlich, D. M. Guldi, J. Mattay, zur Veröffentlichung vorgesehen.
- [2] J. Eberhard, K. Peuntinger, S. Rath, B. Neumann, H.-G. Stammler, D. M. Guldi, J. Mattay, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*, DOI 10.1039/C3PP50349F.
- [3] J. Eberhard, I. Stoll, R. Brockhinke, B. Neumann, H.-G. Stammler, A. Riefer, E. Rauls, W. G. Schmidt, J. Mattay, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 4225–4248, DOI 10.1039/c2ce26388b.
- [4] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740, DOI 10.1038/353737a0.
- [5] K. Kalyanasundaram, *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *177*, 347–414, DOI 10.1016/S0010-8545(98)00189-1.
- [6] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663, DOI 10.1021/cr900356p.
- [7] M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841–6851, DOI 10.1021/ic0508371.
- [8] C. Graebe, H. Caro, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1870**, *3*, 746–747, DOI 10.1002/cber.18700030223.
- [9] R. M. Acheson in *Acridines*, (Hrsg.: A. Weissberger, Taylor Edward C.), *The Chemistry of Heterocyclic Compounds: A Series of Monographs*, Wiley Interscience, New York, **1973**, 20ff., 82ff., 143ff., 281f., 433ff., 519ff., 615ff. DOI 10.1002/9780470186596.
- [10] J. Eberhard, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **2009**.
- [11] J. Liua, M. Tonigold, B. Bredenkötter, T. Schröder, J. Mattay, D. Volkmer, *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 1303–1306, DOI 10.1016/j.tetlet.2009.01.044.
- [12] T. Schröder, S. N. Sahu, J. Mattay in *Topics in Current Chemistry – Chemistry of nanocontainers*, Bd. 319, (Hrsg.: M. Albrecht, F. E. Hahn, D. Ajami), Springer, **2012**, 99–124, DOI 10.1007/128\_2011\_279.
- [13] F. Wehmeier, J. Mattay, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, DOI 10.3762/bjoc.6.53.
- [14] F. Wehmeier, J. Mattay, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, DOI 10.3762/bjoc.6.54.

- [15] G. Albano, V. Balzani, E. C. Constable, M. Maestri, D. R. Smith, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 277, 225–231, DOI 10.1016/S0020-1693(97)06159-8.
- [16] R. Passalacqua, F. Loiseau, S. Campagna, Y.-Q. Fang, G. S. Hanan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1608–1611, DOI 10.1002/anie.200250613.
- [17] G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1932**, 20, DOI 10.1039/jr9320000020.
- [18] E. C. Constable in *Advances in inorganic chemistry*, Bd. 30, (Hrsg.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, Orlando (FL), **1986**, 69–121, DOI 10.1016/S0898-8838(08)60240-8.
- [19] E. C. Constable, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 246, DOI 10.1039/b601166g.
- [20] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 759–834, DOI 10.1021/cr941154y.
- [21] A. Wild, A. Winter, F. Schlütter, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1459, DOI 10.1039/c0cs00074d.
- [22] H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 373, DOI 10.1039/b400653b.
- [23] J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J. C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. de Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 993–1019, DOI 10.1021/cr00028a006.
- [24] E. A. Medlycott, G. S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 133–142, DOI 10.1039/b316486c.
- [25] E. A. Medlycott, G. S. Hanan, *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, 1763–1782, DOI 10.1016/j.ccr.2006.02.015.
- [26] L. Hammarström, O. Johansson, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254, 2546–2559, DOI 10.1016/j.ccr.2010.01.006.
- [27] V. Balzani, A. Juris, *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, 211, 97–115, DOI 10.1016/S0010-8545(00)00274-5.
- [28] E. Baranoff, J.-P. Collin, L. Flamigni, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 147, DOI 10.1039/b308983e.
- [29] U. S. Schubert, H. Hofmeier, G. R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl., **2006**.
- [30] U. S. Schubert, A. Winter, G. R. Newkome, *Terpyridine-based Materials for Catalytic, Optoelectronics and Life Science Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl., **2011**.
- [31] G. T. Morgan, H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc. Trans.* **1920**, 117, 1456, DOI 10.1039/ct9201701456.
- [32] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3467, DOI 10.1039/dt9920003467.

- [33] M. Abrahamsson, M. J. Lundqvist, H. Wolpher, O. Johansson, L. Eriksson, J. Bergquist, T. Rasmussen, H.-C. Becker, L. Hammarström, P.-O. Norrby, B. Åkermark, P. Persson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3540–3548, DOI 10.1021/ic7019457.
- [34] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. v. Zelewsky, *Coordination Chemistry Reviews* **1988**, *84*, 85–277, DOI 10.1016/0010-8545(88)80032-8.
- [35] D. P. Rillema, D. S. Jones, C. Woods, H. A. Levy, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2935–2938, DOI 10.1021/ic00039a049.
- [36] F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1936**, 173, DOI 10.1039/jr9360000173.
- [37] P. A. Lay, A. M. Sargeson, H. Taube, M. H. Chou, C. Creutz in *Inorganic Syntheses, Bd. 24*, (Hrsg.: M. Y. Darensbourg), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (NJ), **1998**, 291–299, DOI 10.1002/9780470132555.ch78.
- [38] E. A. Alemán, C. D. Shreiner, C. S. Rajesh, T. Smith, S. A. Garrison, D. A. Modarelli, *Dalton Trans.* **2009**, 6562, DOI 10.1039/b903130h.
- [39] J. P. Paris, W. W. Brandt, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5001–5002, DOI 10.1021/ja01527a064.
- [40] A. W. Adamson, J. N. Demas, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1800–1801, DOI 10.1021/ja00736a049.
- [41] H. D. Gafney, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8238–8239, DOI 10.1021/ja00778a054.
- [42] K. Kalyanasundaram, *Coordination Chemistry Reviews* **1982**, *46*, 159–244, DOI 10.1016/0010-8545(82)85003-0.
- [43] J. K. McCusker, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 876–887, DOI 10.1021/ar030111d.
- [44] G. B. Shaw, D. J. Styers-Barnett, E. Z. Gannon, J. C. Granger, J. M. Papanikolas, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4998–5006, DOI 10.1021/jp0363850.
- [45] G. A. Crosby, W. G. Perkins, D. M. Klassen, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 1498–1503, DOI 10.1063/1.1696960.
- [46] J. N. Demas, G. A. Crosby, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1968**, *26*, 72–77, DOI 10.1016/0022-2852(68)90144-6.
- [47] X.-y. Wang, A. Del Guerzo, R. H. Schmehl, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2004**, *5*, 55–77, DOI 10.1016/j.jphotochemrev.2004.01.002.
- [48] N. H. Damrauer, T. R. Boussie, M. Devenney, J. K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8253–8268, DOI 10.1021/ja971321m.
- [49] H. A. Meylemans, N. H. Damrauer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11161–11175, DOI 10.1021/ic901637b.

- [50] J. T. Hewitt, P. J. Vallett, N. H. Damrauer, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 11536–11547, DOI 10.1021/jp308091t.
- [51] D. W. Thompson, A. Ito, T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1257–1305, DOI 10.1351/PAC-CON-13-03-04.
- [52] K. Kupferschmidt, *Die Zeit (Onlineausgabe)* **10.06.2010**, <http://www.zeit.de/wissen/2010-06/millennium-preis-solarzelle>.
- [53] P. Patel, *Technology Review (Onlineausgabe)* **23.10.2009**, <http://heise.de/-836070>.
- [54] M. Stone, G. A. Crosby, *Chemical Physics Letters* **1981**, *79*, 169–173, DOI 10.1016/0009-2614(81)85312-2.
- [55] C. T. Lin, W. Boettcher, M. Chou, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6536–6544, DOI 10.1021/ja00437a020.
- [56] J. R. Winkler, T. L. Netzel, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2381–2392, DOI 10.1021/ja00242a023.
- [57] M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2759–2767, DOI 10.1021/ic00114a039.
- [58] C. R. Hecker, A. K. I. Gushurst, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 538–541, DOI 10.1021/ic00003a037.
- [59] A. C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Dalton Trans.* **2004**, 1227, DOI 10.1039/b400931b.
- [60] T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1193–1206, DOI 10.1351/pac198658091193.
- [61] O. A. Borg, S. S. M. C. Godinho, M. J. Lundqvist, S. Lunell, P. Persson, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4470–4476, DOI 10.1021/jp8000702.
- [62] T. Österman, M. Abrahamsson, H.-C. Becker, L. Hammarström, P. Persson, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1041–1050, DOI 10.1021/jp207044a.
- [63] K. Lashgari, M. Kritikos, R. Norrestam, T. Norrby, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **1999**, *55*, 64–67, DOI 10.1107/S0108270198011378.
- [64] M. Kozłowska, P. Rodziewicz, D. M. Brus, J. Breczko, K. Brzezinski, *Acta Crystallogr E Struct Rep Online* **2012**, *68*, m1414–m1415, DOI 10.1107/S1600536812043917.
- [65] A. G. Walstrom, M. Pink, X. Yang, K. G. Caulton, *Dalton Trans.* **2009**, 6001, DOI 10.1039/B902759A.
- [66] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1409, DOI 10.1039/dt9940001409.
- [67] E. C. Constable, C. E. Housecroft, E. A. Medlycott, M. Neuburger, F. Reinders, S. Reymann, S. Schaffner, *Inorg. Chem. Comm.* **2008**, *11*, 805–808, DOI 10.1016/j.inoche.2008.02.012.

- [68] J. McMurtrie, I. G. Dance, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 3207–3217, DOI 10.1039/c003035j.
- [69] S. Encinas, L. Flamigni, F. Barigelletti, E. C. Constable, C. E. Housecroft, E. R. Schofield, E. Figgemeier, D. Fenske, M. Neuburger, J. G. Vos, M. Zehnder, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 137–150, DOI 10.1002/1521-3765(20020104)8:1<137::AID-CHEM137>3.0.CO;2-X.
- [70] J. A. Treadway, B. Loeb, R. Lopez, P. A. Anderson, F. R. Keene, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2242–2246, DOI 10.1021/ic950961s.
- [71] E. C. Constable, C. E. Housecroft, E. R. Schofield, S. Encinas, N. Armario-li, F. Barigelletti, L. Flamigni, E. Figgemeier, J. G. Vos, *Chem. Commun.* **1999**, 869–870, DOI 10.1039/a900617f.
- [72] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Principles of molecular photochemistry*, University Science Books, Sausalito (CA), **2009**, S. 128, 231, 303f., 414ff., 424.
- [73] E. M. Kober, J. V. Caspar, R. S. Lumpkin, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3722–3734, DOI 10.1021/j100407a046.
- [74] J. V. Caspar, E. M. Kober, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 630–632, DOI 10.1021/ja00366a051.
- [75] A. C. Benniston, A. Harriman, D. J. Lawrie, A. Mayeux, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 51, DOI 10.1039/b312286g.
- [76] A. Amini, A. Harriman, A. Mayeux, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1157, DOI 10.1039/b313526h.
- [77] M. T. Indelli, C. A. Bignozzi, F. Scandola, J.-P. Collin, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6084–6089, DOI 10.1021/ic980060u.
- [78] M. Abrahamsson, M. Jäger, T. Österman, L. Eriksson, P. Persson, H.-C. Becker, O. Johansson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12616–12617, DOI 10.1021/ja064262y.
- [79] M. Duati, S. Tasca, F. C. Lynch, H. Bohlen, J. G. Vos, S. Stagni, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8377–8384, DOI 10.1021/ic034691m.
- [80] B. Schulze, D. Escudero, C. Friebe, R. Siebert, H. Görls, S. Sinn, M. Thomas, S. Mai, J. Popp, B. Dietzek, L. González, U. S. Schubert, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4010–4025, DOI 10.1002/chem.201103451.
- [81] D. G. Brown, N. Sangantrakun, B. Schulze, U. S. Schubert, C. P. Berlinguette, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12354–12357, DOI 10.1021/ja3039536.
- [82] S. U. Son, K. H. Park, Y.-S. Lee, B. Y. Kim, C. H. Choi, M. S. Lah, Y. H. Jang, D.-J. Jang, Y. K. Chung, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6896–6898, DOI 10.1021/ic049514f.
- [83] J. Dinda, S. Liatard, J. Chauvin, D. Jouvenot, F. Loiseau, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3683, DOI 10.1039/c0dt01197e.

- [84] S. Gründemann, M. Albrecht, J. A. Loch, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2001**, *20*, 5485–5488, DOI 10.1021/om010631h.
- [85] M. Abrahamsson, M. Jäger, R. J. Kumar, T. Österman, P. Persson, H.-C. Becker, O. Johansson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15533–15542, DOI 10.1021/ja804890k.
- [86] W. E. Ford, M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2917–2920, DOI 10.1021/j100186a026.
- [87] N. D. McClenaghan, Y. Leydet, B. Maubert, M. T. Indelli, S. Campagna, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1336–1350, DOI 10.1016/j.ccr.2004.12.017.
- [88] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, T. M. Gandolfi, *Handbook of photochemistry*, CRC, Taylor & Francis, Boca Raton, 3. Aufl., **2006**, 168, 549ff., 596f.
- [89] M. Hissler, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *Chem.-Eur. J.* **1999**, *5*, 3366–3381, DOI 10.1002/(SICI)1521-3765(19991105)5:11<3366::AID-CHEM3366>3.0.CO;2-I.
- [90] A. Harriman, A. Mayeux, A. d. Nicola, R. Ziessel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2229–2235, DOI 10.1039/b109966n.
- [91] J. Wang, Y.-Q. Fang, L. Bourget-Merle, M. I. J. Polson, G. S. Hanan, A. Juris, F. Loiseau, S. Campagna, *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 8539–8548, DOI 10.1002/chem.200600245.
- [92] J. Wang, E. A. Medlycott, G. S. Hanan, F. Loiseau, S. Campagna, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 876–884, DOI 10.1016/j.ica.2006.06.003.
- [93] Y.-Q. Fang, N. J. Taylor, G. S. Hanan, F. Loiseau, R. Passalacqua, S. Campagna, H. Nierengarten, A. van Dorsselaer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7912–7913, DOI 10.1021/ja0261776.
- [94] K. Kasama, K. Kikuchi, Y. Nishida, H. Kokubun, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 4148–4153, DOI 10.1021/j150626a040.
- [95] E. C. Constable, E. Figgemeier, C. E. Housecroft, S. L. Kokatam, E. A. Medlycott, M. Neuburger, S. Schaffner, J. A. Zampese, *Dalton Trans.* **2008**, 6752–6762, DOI 10.1039/B811747K.
- [96] J. G. Stowell, P. H. Toma, S. R. Byrn, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **1991**, *47*, 1637–1640, DOI 10.1107/S0108270190013713.
- [97] S. A. Jonker, F. Ariese, J. W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1989**, *108*, 109–115.
- [98] M. Hoshino, H. Uekusa, A. Tomita, S.-y. Koshihara, T. Sato, S. Nozawa, S.-i. Adachi, K. Ohkubo, H. Kotani, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4569–4572, DOI 10.1021/ja300602h.

- [99] G. Jones II., M. S. Farahat, S. R. Greenfield, D. J. Gosztola, M. R. Wasielewski, *Chemical Physics Letters* **1994**, *229*, 40–46, DOI 10.1016/0009-2614(94)00996-1.
- [100] H. van Willigen, G. Jones II., M. S. Farahat, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3312–3316, DOI 10.1021/jp953176+.
- [101] J. Hu, B. Xia, D. Bao, A. Ferreira, J. Wan, G. Jones II., V. I. Vullev, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3096–3107, DOI 10.1021/jp810909v.
- [102] S. Fukuzumi, H. Kotani, K. Ohkubo, S. Ogo, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1600–1601, DOI 10.1021/ja038656q.
- [103] H. Kotani, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15999–16006, DOI 10.1021/ja048353b.
- [104] S. Fukuzumi, H. Kotani, K. Ohkubo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5159–5162 and references therein, DOI 10.1039/b809264h.
- [105] A. C. Benniston, A. Harriman, P. Li, J. P. Rostron, H. J. van Ramesdonk, M. M. Groeneveld, H. Zhang, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16054–16064, DOI 10.1021/ja052967e.
- [106] J. W. Verhoeven, H. J. van Ramesdonk, H. Zhang, M. M. Groeneveld, A. C. Benniston, A. Harriman, *International Journal of Photoenergy* **2005**, *7*, 103–108, DOI 10.1155/S11110662X05000152.
- [107] A. C. Benniston, A. Harriman, P. Li, J. P. Rostron, J. W. Verhoeven, *Chem. Commun.* **2005**, 2701, DOI 10.1039/b501262g.
- [108] A. C. Benniston, A. Harriman, J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5156–5158, DOI 10.1039/b807893a.
- [109] J. Joseph, E. Kuruvilla, A. T. Achuthan, D. Ramaiah, G. B. Schuster, *Bioconjugate Chem.* **2004**, *15*, 1230–1235, DOI 10.1021/bc0498222.
- [110] K. Goubitz, C. A. Reiss, D. Heijdenrijk, S. A. Jonker, J. W. Verhoeven, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **1989**, *45*, 1348–1350, DOI 10.1107/S0108270188014842.
- [111] S. A. Jonker, S. I. van Dijk, K. Goubitz, C. A. Reiss, W. Schuddeboom, J. W. Verhoeven, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* **1990**, *183*, 273–282, DOI 10.1080/154214090008047464.
- [112] L. Grubert, H. Hennig, W. Abraham, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5936–5944, DOI 10.1016/j.tet.2009.05.082.
- [113] L. Grubert, H. Hennig, U.-W. Grummt, W. Abraham, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8402–8406, DOI 10.1016/j.tet.2009.07.096.
- [114] G. Jones II., D.-X. Yan, S. R. Greenfield, D. J. Gosztola, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4939–4942, DOI 10.1021/jp970518y.

- [115] E. C. Constable, E. L. Dunphy, C. E. Housecroft, W. Kylberg, M. Neuburger, S. Schaffner, E. R. Schofield, C. B. Smith, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4600–4610, DOI 10.1002/chem.200600069.
- [116] J. E. Beves, E. L. Dunphy, E. C. Constable, C. E. Housecroft, C. J. Kepert, M. Neuburger, D. J. Price, S. Schaffner, *Dalton Trans.* **2008**, 386, DOI 10.1039/b714970k.
- [117] E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, F. Schaper, *Inorganic Chemistry Communications* **2006**, *9*, 616–619, DOI 10.1016/j.inoche.2006.03.017.
- [118] E. C. Constable, C. E. Housecroft, A. M. W. Cargill Thompson, P. Passaniti, S. Silvi, M. Maestri, A. Credi, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1102–1110, DOI 10.1016/j.ica.2006.08.027.
- [119] A. L. Kaledin, Z. Huang, Q. Yin, E. L. Dunphy, E. C. Constable, C. E. Housecroft, Y. V. Geletii, T. Lian, C. L. Hill, D. G. Musaev, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6284–6297, DOI 10.1021/jp100850n.
- [120] J. E. Beves, D. J. Bray, J. K. Clegg, E. C. Constable, C. E. Housecroft, K. A. Jolliffe, C. J. Kepert, L. F. Lindoy, M. Neuburger, D. J. Price, S. Schaffner, F. Schaper, *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 2582–2590, DOI 10.1016/j.ica.2007.10.040.
- [121] E. C. Constable, M. Devereux, E. L. Dunphy, C. E. Housecroft, J. A. Rudd, J. A. Zampese, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5505–5515, DOI 10.1039/C0DT01714K.
- [122] P. P. Lainé, F. Bedioui, P. Ochsenbein, V. Marvaud, M. Bonin, E. Amouyal, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1364–1377, DOI 10.1021/ja011069p.
- [123] P. P. Lainé, F. Bedioui, E. Amouyal, V. Albin, F. Berruyer-Penaud, *Chemistry - A European Journal* **2002**, *8*, 3162–3176, DOI 10.1002/1521-3765(20020715)8:14<3162::AID-CHEM3162>3.0.CO;2-6.
- [124] Z. Wang, *Comprehensive organic name reactions and reagents*, John Wiley, Hoboken (NJ), 3. Aufl., **2009**, 362ff., 2395ff. DOI 10.1002/9780470638859.
- [125] A. Bernthsen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1884**, *224*, 1–56, DOI 10.1002/jlac.18842240102.
- [126] O. Tsuge, M. Nishinohara, M. Tashiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, *36*, 1477–1485, DOI 10.1246/bcsj.36.1477.
- [127] N. V. Eldho, M. Saminathan, D. Ramaiah, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 4007–4014, DOI 10.1080/00397919908085921.
- [128] J. A. Seijas, M. P. Vazquez-Tato, M. M. Martinez, J. Rodriguez-Parga, *Green Chem.* **2002**, *4*, 390–391, DOI 10.1039/b204243f.
- [129] A. Schmid, H. Decker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 933–939, DOI 10.1002/cber.190603901146.

- [130] L. Kürti, B. Czako, *Strategic applications of named reactions in organic synthesis*, Elsevier, Acad. Press, Amsterdam [u.a.], **2005**, 250f., 380f.
- [131] M. Tasior, D. T. Gryko, *Heterocycles* **2007**, *71*, 2735–2742, DOI 10.3987/COM-07-11179.
- [132] F. Kröhnke, *Synthesis* **1976**, *1976*, 1–24, DOI 10.1055/s-1976-23941.
- [133] J. J. Li, *Name Reactions*, Springer, New York, Berlin und Heidelberg, **2006**, 343f. DOI 10.1007/3-540-30031-7.
- [134] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, D. A. Tochter, M. A. M. Daniels, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 855–867.
- [135] M. Heller, U. S. Schubert, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 947–961, DOI 10.1002/ejoc.200390150.
- [136] J. Wang, G. S. Hanan, *Synlett* **2005**, *8*, 1251–1254, DOI 10.1055/s-2005-868481.
- [137] Y. N. Yamakoshi, T. Yagami, S. Sueyoshi, N. Miyata, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7236–7237, DOI 10.1021/jo961210q.
- [138] J. Joseph, N. V. Eldho, D. Ramaiah, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4444–4450, DOI 10.1021/jp027248q.
- [139] L. Horner, E. H. Winkelmann, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 349–365, DOI 10.1002/ange.19590711102.
- [140] S. Bringmann, S. A. Ahmed, R. Hartmann, J. Mattay, *Synthesis* **2011**, *14*, 2291–2296, DOI 10.1055/s-0030-1260070.
- [141] A. Belli, C. Giordano, A. Citterio, *Synthesis* **1980**, *1980*, 477–479, DOI 10.1055/s-1980-29061.
- [142] T. Nishimura, *Organic Syntheses Coll.* **1963**, *4*, 713, <http://www.orgsyn.org/orgsyn/prep.asp?prep=cv4p0713>.
- [143] P. J. Kocienski, *Protecting groups*, Georg Thieme, Stuttgart, 3. Aufl., **2005**, 58f.
- [144] A. Osuka, D. Fujikane, H. Shinmori, S. Kobatake, M. Irie, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3913–3923, DOI 10.1021/jo010001p.
- [145] A. K. Colter, G. Saito, F. J. Sharom, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 2741–2751, DOI 10.1139/v77-382.
- [146] N. W. Koper, S. A. Jonker, J. W. Verhoeven, C. van Dijk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1985**, *104*, 296–302, DOI 10.1002/recl.19851041106.
- [147] H. G. Viehe, M. Reinstein, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2557–2562, DOI 10.1002/cber.19620951031.
- [148] D. J. Nelson, R. DiFrancesco, D. Petters, *J. Chem. Educ.* **1977**, *54*, 648, DOI 10.1021/ed054p648.

- [149] K. Lehmstedt, F. Dostal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1939**, 72, 804–806, DOI 10.1002/cber.19390720424.
- [150] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, T. Suenobu, K. Kato, M. Fujitsuka, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8459–8467, DOI 10.1021/ja004311l.
- [151] K. Suga, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 10168–10175, DOI 10.1021/jp053465q.
- [152] I. Grosu, G. Plé, S. Mager, E. Mesaros, A. Dulau, C. Gego, *Tetrahedron* **1998**, 54, 2905–2916, DOI 10.1016/S0040-4020(98)83026-3.
- [153] T. Tanaka, T. Tasaki, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12453–12462, DOI 10.1021/ja026704l.
- [154] A. M. W. Cargill Thompson, *Coordination Chemistry Reviews* **1997**, 160, 1–52, DOI 10.1016/S0010-8545(96)01283-0.
- [155] C. B. Smith, C. L. Raston, A. N. Sobolev, *Green Chem.* **2005**, 7, 650, DOI 10.1039/b507581p.
- [156] E. C. Constable, R. Handel, C. E. Housecroft, M. Neuburger, E. R. Schofield, M. Zehnder, *Polyhedron* **2004**, 23, 135–143, DOI 10.1016/j.poly.2003.09.019.
- [157] E. C. Constable, P. Harverson, D. R. Smith, L. Whall, *Polyhedron* **1997**, 16, 3615–3623, DOI 10.1016/S0277-5387(97)00103-4.
- [158] P. Korall, A. Börje, P.-O. Norrby, B. Åkermark, *Acta Chemica Scandinavica* **1997**, 51, 760–766, DOI 10.3891/acta.chem.scand.51-0760.
- [159] J.-P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, F. Barigelletti, L. de Cola, L. Flamigni, V. Balzani, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4230–4238, DOI 10.1021/ic00022a026.
- [160] U. Siemeling, J. von der Brüggen, U. Vorfeld, A. Stammeler, H.-G. Stammeler, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 443–446.
- [161] S. Fukuzumi, Y. Tokuda, T. Kitano, T. Okamoto, J. Otera, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8960–8968, DOI 10.1021/ja00073a010.
- [162] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, Y. Tokuda, T. Suenobu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4286–4294, DOI 10.1021/ja9941375.
- [163] S. Ramaprasad, M. Nauman, K. Morden, *Spectroscopy Letters* **1988**, 21, 383–391, DOI 10.1080/00387018808082315.
- [164] M. Beley, D. Delabouglise, G. Houppy, J. Husson, J.-P. Petit, *Inorganica Chimica Acta* **2005**, 358, 3075–3083, DOI 10.1016/j.ica.2005.04.012.
- [165] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1615, DOI 10.1039/dt9950001615.
- [166] I. P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 204–209, DOI 10.1039/DT9730000204.

- [167] R. Ziessel, V. Grosshenny, M. Hissler, C. Stroh, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4262–4271, DOI 10.1021/ic049822d.
- [168] E. C. Constable, *Inorganica Chimica Acta* **1984**, *82*, 53–57, DOI 10.1016/S0020-1693(00)82537-2.
- [169] E. C. Constable, T. A. Leese, *Inorganica Chimica Acta* **1988**, *146*, 55–58, DOI 10.1016/S0020-1693(00)80026-2.
- [170] E. C. Constable, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 253–260, DOI 10.1351/pac199668020253.
- [171] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2947–2950, DOI 10.1039/dt9920002947.
- [172] O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, I. Y. Postovskii, *Chem Heterocycl Compd* **1975**, *11*, 1344, DOI 10.1007/BF00474477.
- [173] I. Bandyopadhyay, S. Manogaran, *Journal of Molecular Structure: Theorchem* **2000**, *507*, 217–227, DOI 10.1016/S0166-1280(99)00405-4.
- [174] A. Sarkar, S. Chakravorti, *Spectroscopy Letters* **1994**, *27*, 305–321, DOI 10.1080/00387019408000846.
- [175] L. Guerrini, A. Aliaga, J. Cárcamo, J. Gómez-Jeria, S. Sanchez-Cortes, M. Campos-Vallette, J. García-Ramos, *Analytica Chimica Acta* **2008**, *624*, 286–293, DOI 10.1016/j.aca.2008.06.038.
- [176] M. A. R. Meier, B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *J. Mass Spectrom.* **2003**, *38*, 510–516, DOI 10.1002/jms.463.
- [177] B. Bozic-Weber, E. C. Constable, N. Hostettler, C. E. Housecroft, R. Schmitt, E. Schönhofer, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5727, DOI 10.1039/c2cc31729j.
- [178] L. Ulmer, J. Mattay, H. Torres-Garcia, H. Luftmann, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2000**, *6*, 49, DOI 10.1255/ejms.329.
- [179] J. E. Beves, E. C. Constable, C. E. Housecroft, C. J. Kepert, D. J. Price, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 456, DOI 10.1039/b703622a.
- [180] B. Maity, S. Gadadhar, T. K. Goswami, A. A. Karande, A. R. Chakravarty, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11904, DOI 10.1039/c1dt11102g.
- [181] M. A. Harvey, S. Baggio, A. Ibañez, R. Baggio, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **2004**, *60*, m375–m381, DOI 10.1107/S0108270104014337.
- [182] F. Dumitru, E. Petit, A. van der Lee, M. Barboiu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 4255–4262, DOI 10.1002/ejic.200500463.
- [183] A. M. Goforth, M. A. Tershansy, M. D. Smith, L. Peterson, J. G. Kelley, W. J. I. DeBenedetti, H.-C. Zur Loye, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 603–612, DOI 10.1021/ja108278j.
- [184] A. D'Aléo, E. Cecchetto, L. de Cola, R. M. Williams, *Sensors* **2009**, *9*, 3604–3626, DOI 10.3390/s90503604.

- [185] K. C. D. Robson, B. D. Koivisto, T. J. Gordon, T. Baumgartner, C. P. Berlinguette, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5335–5337, DOI 10.1021/ic9025427.
- [186] J. W. Bunting, V. S. F. Chew, S. B. Abhyankar, Y. Goda, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 351–354, DOI 10.1139/v84-062.
- [187] B. Zhou, K. Kano, S. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 1633–1640, DOI 10.1246/bcsj.61.1633.
- [188] D. Zhou, R. Khatmullin, J. Walpita, N. A. Miller, H. L. Luk, S. Vyas, C. M. Hadad, K. D. Glusac, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11301–11303, DOI 10.1021/ja3031888.
- [189] A. J. Ackmann, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **1996**, 605–606, DOI 10.1039/cc9960000605.
- [190] O. Johansson, M. Borgström, R. Lomoth, M. Palmblad, J. Bergquist, L. Hammarström, L. Sun, B. Åkermark, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2908–2918, DOI 10.1021/ic020420k.
- [191] G. L. Gaines, M. P. O’Neil, W. A. Svec, M. P. Niemczyk, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 719–721, DOI 10.1021/ja00002a076.
- [192] P. P. Lainé, F. Bedioui, F. Loiseau, C. Chiorboli, S. Campagna, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7510–7521, DOI 10.1021/ja058357w.
- [193] J. Fortage, F. Puntoriero, F. Tuyèras, G. Dupeyre, A. Arrigo, I. Ciofini, P. P. Lainé, S. Campagna, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5342–5352, DOI 10.1021/ic300297p.
- [194] P. Hapiot, J. Moiroux, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1337–1343, DOI 10.1021/ja00160a007.
- [195] S. Fukuzumi, S. Koumitsu, K. Hironaka, T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 305–316, DOI 10.1021/ja00236a003.
- [196] S. Fukuzumi, M. Nishimine, K. Ohkubo, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12511–12518, DOI 10.1021/jp035023p.
- [197] H. Kawai, T. Takeda, K. Fujiwara, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, T. Suzuki, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5780–5793, DOI 10.1002/chem.200702028.
- [198] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97–102, DOI 10.1016/S0020-1693(99)00407-7.
- [199] In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, (Hrsg.: M. Nic, J. Jiráč, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught), IUPAC, Research Triangle Park (NC), **2009**, DOI 10.1351/goldbook.GT07388.
- [200] In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, (Hrsg.: M. Nic, J. Jiráč, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught), IUPAC, Research Triangle Park (NC), **2009**, DOI 10.1351/goldbook.RT07472.

- [201] P. Suppan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1986**, 82, 509, DOI 10.1039/f19868200509.
- [202] P. Jacques, X. Allonas, *Faraday Trans.* **1993**, 89, 4267, DOI 10.1039/ft9938904267.
- [203] P. G. Bomben, K. C. D. Robson, P. A. Sedach, C. P. Berlinguette, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 9631–9643, DOI 10.1021/ic900653q.
- [204] J.-P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5009–5010, DOI 10.1021/ic00349a037.
- [205] Y. Yang, M. N. Weaver, K. M. Merz, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 9843–9851, DOI 10.1021/jp807643p.
- [206] M. G. Lobello, S. Fantacci, A. Credi, F. de Angelis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 1605–1613, DOI 10.1002/ejic.201001260.
- [207] W. J. Hehre, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257–2261, DOI 10.1063/1.1677527.
- [208] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 976–984, DOI 10.1002/jcc.1058.
- [209] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270–283, DOI 10.1063/1.448799.
- [210] L. E. Roy, P. J. Hay, R. L. Martin, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 1029–1031, DOI 10.1021/ct8000409.
- [211] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, 47, 1045–1052, DOI 10.1021/ci600510j.
- [212] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158–6170, DOI 10.1063/1.478522.
- [213] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372–1377, DOI 10.1063/1.464304.
- [214] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 9982, DOI 10.1063/1.472933.
- [215] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868, DOI 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [216] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396, DOI 10.1103/PhysRevLett.78.1396.
- [217] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648, DOI 10.1063/1.464913.
- [218] P. J. Vallett, N. H. Damrauer, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 6489–6507, DOI 10.1021/jp404248z.
- [219] T. Österman, P. Persson, *Chemical Physics* **2012**, 407, 76–82, DOI 10.1016/j.chemphys.2012.09.001.

- [220] E. Ruiz, J. Cirera, S. Alvarez, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 2649–2660, DOI 10.1016/j.ccr.2005.04.010.
- [221] S. Leonid, Chemissian, **2012**, <http://www.chemissian.com/>.
- [222] M. Orda-Zgadaj, W. Abraham, *Synthesis* **2007**, *2007*, 3345–3356, DOI 10.1055/s-2007-990829.
- [223] K. Nikitin, H. Müller-Bunz, Y. Ortin, J. Muldoon, M. J. McGlinchey, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 256–259, DOI 10.1021/ol102665y.
- [224] American Society for Testing and Materials (ASTM), ASTM G173 - 03(2012), DOI 10.1520/G0173-03R12, <http://www.astm.org/Standards/G173.htm>.
- [225] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819–1826, DOI 10.1021/ar900138m.
- [226] G. Boschloo, E. A. Gibson, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 3016–3020, DOI 10.1021/jz2014314.
- [227] B. Bozic-Weber, E. C. Constable, C. E. Housecroft, *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 3089–3106, DOI 10.1016/j.ccr.2013.05.019.
- [228] B. Bozic-Weber, Persönliche Mitteilung (Email, 17. Juni), **2013**.
- [229] J. Zhao, W. Wu, J. Sun, S. Guo, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5323, DOI 10.1039/c3cs35531d.
- [230] T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 2560–2573, DOI 10.1016/j.ccr.2010.01.003.
- [231] J. Zhao, S. Ji, H. Guo, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 937, DOI 10.1039/c1ra00469g.
- [232] P. R. Ogilby, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3423–3430, DOI 10.1021/ja00349a007.
- [233] D. Wöhrle, W.-D. Stohrer, M. W. Tausch, *Photochemie*, Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], **2005**.
- [234] E. L. Clennan, A. Pace, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6665–6691, DOI 10.1016/j.tet.2005.04.017.
- [235] M. Prein, W. Adam, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 477–494, DOI 10.1002/anie.199604771.
- [236] F. Wilkinson, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, *22*, 113, DOI 10.1063/1.555934.
- [237] C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1685–1758, DOI 10.1021/cr010371d.
- [238] A. G. Griesbeck, M. Cho, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 611–613, DOI 10.1021/ol0628661.

- [239] W. Bilas, W. Pritzkow, B. Willecke, W. Höbold, *J. Prakt. Chem. (Journal für Praktische Chemie)* **1982**, 324, 682–686, DOI 10.1002/prac.19823240427.
- [240] P. R. Ogilby, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3181, DOI 10.1039/b926014p.
- [241] M. DeRosa, *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, 233–234, 351–371, DOI 10.1016/S0010-8545(02)00034-6.
- [242] K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3647–3650, DOI 10.1021/ol0065571.
- [243] G. O. Schenck, K. Gollnick, G. Buchwald, S. Schroeter, G. Ohloff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 674, 93–117, DOI 10.1002/jlac.19646740111.
- [244] K. Gollnick, G. O. Schenck, *Pure Appl. Chem.* **1964**, 9, 507–526, DOI 10.1351/pac196409040507.
- [245] K. Gollnick, A. Schnatterer, *Photochem Photobiol* **1986**, 43, 365–378, DOI 10.1111/j.1751-1097.1986.tb05617.x.
- [246] C. S. Foote, S. Wexler, W. Ando, *Tetrahedron Letters* **1965**, 6, 4111–4118, DOI 10.1016/S0040-4039(01)99574-7.
- [247] T. Sato, E. Murayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 715–719, DOI 10.1246/bcsj.47.715.
- [248] B. C. Clark, B. B. Jones, G. A. Iacobucci, *Tetrahedron* **1981**, 37, 405–409, DOI 10.1016/0040-4020(81)85078-8.
- [249] P. Schieberle, W. Maier, J. Firl, W. Grosch, *J. High Resol. Chromatogr.* **1987**, 10, 588–593, DOI 10.1002/jhrc.1240101102.
- [250] F. Chiron, J. Chalchat, R. Garry, J. Pilichowski, J. Lacoste, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, 111, 75–86, DOI 10.1016/S1010-6030(97)00184-6.
- [251] V. Rapozzi, L. Beverina, P. Salice, G. A. Pagani, M. Camerin, L. E. Xodo, *J. Med. Chem.* **2010**, 53, 2188–2196, DOI 10.1021/jm901727j.
- [252] M. Cho, Dissertation, Universität zu Köln, **2009**, kups.ub.uni-koeln.de/2951.
- [253] F. Kiuchi, Y. Itano, N. Uchiyama, G. Honda, A. Tsubouchi, J. Nakajima-Shimada, T. Aoki, *J. Nat. Prod.* **2002**, 65, 509–512, DOI 10.1021/np010445g.
- [254] C. S. Foote, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 104–110, DOI 10.1021/ar50004a002.
- [255] K. Gollnick, G. Schade, *Tetrahedron Letters* **1973**, 14, 857–860, DOI 10.1016/S0040-4039(01)95736-3.
- [256] S.-y. Takizawa, R. Aboshi, S. Murata, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, 10, 895–903, DOI 10.1039/c0pp00265h.

- [257] D. Murtinho, M. Pineiro, M. M. Pereira, A. M. d'A. Rocha Gonsalves, L. G. Arnaut, M. da Graça Miguel, H. D. Burrows, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 2441–2447, DOI 10.1039/b006583h.
- [258] J. Griffiths, K.-Y. Chu, C. Hawkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 676–677, DOI 10.1039/c39760000676.
- [259] M. Luiz, A. T. Soltermann, A. Biasutti, N. A. Garcia, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 49–54, DOI 10.1139/v96-006.
- [260] O. Suchard, R. Kane, B. J. Roe, E. Zimmermann, C. Jung, P. A. Waske, J. Mattay, M. Oelgemöller, *Tetrahedron* **2006**, 62, 1467–1473, DOI 10.1016/j.tet.2005.11.021.
- [261] A. A. Abdel-Shafi, P. D. Beer, R. J. Mortimer, F. Wilkinson, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2784, DOI 10.1002/1522-2675(20010919)84:9<2784::AID-HLCA2784>3.0.CO;2-U.
- [262] A. V. Dzyabchenko, V. E. Zavodnik, V. K. Bel'skii, *Kristallografiya (Russ.) Englische Übersetzung: Crystallography Reports* **1980**, 25, 72.
- [263] G. D. Potts, W. Jones, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **1995**, 51, 267–268, DOI 10.1107/S0108270194008565.
- [264] X. Mei, C. Wolf, *Crystal Growth & Design* **2005**, 5, 1667–1670, DOI 10.1021/cg050136e.
- [265] K. Goubitz, C. A. Reiss, D. Heijdenrijk, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **1990**, 46, 1081–1084, DOI 10.1107/S0108270189010334.
- [266] P. H. Toma, M. P. Kelley, T. B. Borchardt, S. R. Byrn, B. Kahr, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1317–1324, DOI 10.1021/cm00044a032.
- [267] C. A. Reiss, K. Goubitz, D. Heijdenrijk, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **1989**, 45, 1354–1356, DOI 10.1107/S0108270189002325.
- [268] A. C. Benniston, Persönliche Mitteilung (Email, 31. Juli), **2012**.
- [269] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371–392, DOI 10.1351/pac196511030371.
- [270] E. U. Mughal, J. Eberhard, D. Kuck, *Chem. Eur. J.* **2013**, DOI 10.1002/chem.201303031.
- [271] C. Spies, A.-M. Huynh, V. Huch, G. Jung, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 18163–18169, DOI 10.1021/jp404855s.
- [272] R. T. Cheriya, K. Nagarajan, M. Hariharan, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 3240–3248, DOI 10.1021/jp309752x.
- [273] A. Raskosova, R. Stößer, W. Abraham, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3964–3966, DOI 10.1039/c3cc41135d.
- [274] X. Yang, J. Walpita, D. Zhou, H. L. Luk, S. Vyas, R. S. Khnayzer, S. C. Tiwari, K. Diri, C. M. Hadad, F. N. Castellano, A. I. Krylov, K. D. Glusac, *J. Phys. Chem. B* **2013**, 130523162048001, DOI 10.1021/jp401770e.

- [275] I. Stoll, A. Mix, A. B. Rozhenko, B. Neumann, H.-G. Stammler, J. Mattay, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3813–3825, DOI 10.1016/j.tet.2008.01.138.
- [276] I. Stoll, R. Brodbeck, B. Neumann, H.-G. Stammler, J. Mattay, *Cryst-EngComm* **2009**, *11*, 306, DOI 10.1039/b811297e.
- [277] I. Stoll, R. Brockhinke, A. Brockhinke, M. Böttcher, T. Koop, H.-G. Stammler, B. Neumann, A. Niemeyer, A. Hütten, J. Mattay, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4749–4755, DOI 10.1021/cm101193g.
- [278] K. Kobayashi, T. Shirasaka, E. Horn, N. Furukawa, K. Yamaguchi, S. Sakamoto, *Chem. Commun.* **2000**, 41–42, DOI 10.1039/a908315d.
- [279] J. Scheinbeim, E. Schempp, *Acta Cryst* **1976**, *32*, 607–609, DOI 10.1107/S056774087600352X.
- [280] M. C. Etter, D. A. Adsmond, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 589–591, DOI 10.1039/C399000000589.
- [281] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res* **1990**, *23*, 120–126, DOI 10.1021/ar00172a005.
- [282] R. Weiss, H. Venner, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1969**, *350*, 396–404, DOI 10.1515/bchm2.1969.350.1.396.
- [283] H. Rupe, A. Huber, *Helv. Chim. Acta* **1927**, *10*, 846–858, DOI 10.1002/hlca.192701001106.
- [284] R. M. Wagner, C. Jutz, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 2975–2983, DOI 10.1002/cber.19711041002.
- [285] C. Jutz, R. M. Wagner, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 299–302, DOI 10.1002/ange.19720840714.
- [286] I. W. Davies, J.-F. Marcoux, J. Wu, M. Palucki, E. G. Corley, M. A. Robbins, N. Tsou, R. G. Ball, P. Dormer, R. D. Larsen, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4571–4574, DOI 10.1021/jo000159u.
- [287] H.-L. Zhu, S. Yang, J. L. Ma, X. Y. Qiu, L. Sun, S. C. Shao, *Acta Cryst* **2003**, *59*, m1046–m1047, DOI 10.1107/S1600536803022141.
- [288] G. Smith, B. A. Cloutt, D. E. Lynch, K. A. Byriel, Colin H. L. Kennard, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3236–3242, DOI 10.1021/ic9706461.
- [289] Z.-L. You, H.-L. Zhu, *Acta Cryst* **2004**, *60*, m623–m624, DOI 10.1107/S0108270104024424.
- [290] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern physical organic chemistry*, University Science, Sausalito (CA), **2006**.
- [291] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Cryst* **1990**, *46*, 256–262, DOI 10.1107/S0108768189012929.
- [292] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330–1352, DOI 10.1039/b802352m.

- [293] V. W.-W. Yam, K. Lo Kam-Wing, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 323–334, DOI 10.1039/A804249G.
- [294] O. S. Wenger, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 3686–3733, DOI 10.1021/cr300396p.
- [295] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451, DOI 10.1021/j100785a001.
- [296] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans* **2008**, 2832–2838, DOI 10.1039/B801115J.
- [297] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 186–197, DOI 10.1002/chem.200800987.
- [298] M. Henary, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3111–3112, DOI 10.1021/ic00015a036.
- [299] S. Hettel, Dissertation, Universität zu Köln, **2009**, <http://kups.uni-koeln.de/id/eprint/2943>.
- [300] T. Mori, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 184010, DOI 10.1088/0953-8984/20/18/184010.
- [301] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4436–4451, DOI 10.1021/cm049391x.
- [302] K. Reichenbacher, H. I. Süß, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 22, DOI 10.1039/b406892k.
- [303] S. Bacchi, M. Benaglia, F. Cozzi, F. Demartin, G. Filippini, A. Gavezzotti, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 3538–3546, DOI 10.1002/chem.200501248.
- [304] F. Hamon, F. Djedaini-Pilard, F. Barbot, C. Len, *Tetrahedron* **2009**, 65, 10105–10123, DOI 10.1016/j.tet.2009.08.063.
- [305] E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3835, DOI 10.1039/c0cs00183j.
- [306] J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, A. R. Parkinson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4966, DOI 10.1039/JR9620004966.
- [307] J. Burdon, C. J. Morton, D. F. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2621, DOI 10.1039/JR9650002621.
- [308] M. J. T. Young, M. S. Platz, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6403–6406, DOI 10.1021/jo00022a036.
- [309] J. Lee, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc.* **1965**, 582, DOI 10.1039/jr9650000582.
- [310] R. D. Chambers, R. S. Matthews, W. Kenneth, R. Musgrave, P. G. Urben, *Org. Magn. Reson.* **1980**, 13, 363–367, DOI 10.1002/mrc.1270130514.
- [311] R. Bolton, J. P. B. Sandall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1978**, 1288, DOI 10.1039/p29780001288.
- [312] R. E. Banks, A. Prakash, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 1365, DOI 10.1039/p19740001365.

- [313] N. Biswas, S. Umapathy, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2734–2745, DOI 10.1021/jp9929263.
- [314] K. Bagschik, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **2013**.
- [315] K. M. Rosso, M. Dupuis, *Theor Chem Acc* **2006**, *116*, 124–136, DOI 10.1007/s00214-005-0016-x.
- [316] J. Sancho-García, A. Pérez-Jiménez, *Chemical Physics Letters* **2010**, *499*, 146–151, DOI 10.1016/j.cplett.2010.09.026.
- [317] R. S. Ruoff, K. M. Kadish, P. Boulas, E. C. M. Chen, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8843–8850, DOI 10.1021/j100021a060.
- [318] S. B. Bateni, K. R. England, A. T. Galatti, H. Kaur, V. A. Mendiola, A. R. Mitchell, M. H. Vu, B. F. Gherman, J. A. Miranda, *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, *5*, DOI 10.3762/bjoc.5.82.
- [319] M. Winkler, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1805–1815, DOI 10.1021/ja067087u.
- [320] S. Solyntjes, Persönliche Mitteilung, **2013**.
- [321] A. Riefer, E. Rauls, W. G. Schmidt, J. Eberhard, I. Stoll, J. Mattay, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 16029–16035, DOI 10.1103/PhysRevB.85.165202.
- [322] T. Akasaka, J. Otsuki, K. Araki, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 130–136, DOI 10.1002/1521-3765(20020104)8:1<130::AID-CHEM130>3.0.CO;2-0.
- [323] N. Doslik, T. Sixt, W. Kaim, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 2403–2404, DOI 10.1002/(SICI)1521-3773(19980918)37:17<2403::AID-ANIE2403>3.0.CO;2-J.
- [324] W. Kaim, N. Doslik, S. Frantz, T. Sixt, M. Wanner, F. Baumann, G. Denninger, H.-J. Kümmerer, C. Duboc-Toia, J. Fiedler, S. Zališ, *Journal of Molecular Structure* **2003**, *656*, 183–194, DOI 10.1016/S0022-2860(03)00339-9.
- [325] P. K. Santra, T. K. Misra, D. Das, C. Sinha, A. M. Slawin, J. Woollins, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2869–2878.
- [326] P. K. Santra, D. Das, T. K. Misra, R. Roy, C. Sinha, S.-M. Peng, *Polyhedron* **1999**, *18*, 1909–1915, DOI 10.1016/S0277-5387(99)00085-6.
- [327] I. C. Kogon, R. Minin, C. G. Overberger, *Organic Syntheses Coll.* **1963**, *4*, 182.
- [328] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179, DOI 10.1021/om100106e.

- [329] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. J. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 (Revision C.1), **2009**.
- [330] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D, <http://www.jmol.org/>.
- [331] S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 635, 187–196, DOI 10.1016/S0022-328X(01)01079-8.
- [332] S. I. Gorelsky, SWizard program, University of Ottawa, Ottawa und Canada, **2010**, <http://www.sg-chem.net/>.

## DANKSAGUNG

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Jochen Mattay, danke ich an dieser Stelle besonders für die freie wissenschaftliche Entfaltung, welche ich während meiner Promotionszeit erfahren durfte. Dies kann nicht hoch genug von mir geschätzt werden und ich hoffe, bereits ein wenig von dieser Haltung an meine Forschungspraktikanten weitergegeben zu haben. Des Weiteren danke ich Ihm für das stete Interesse am Fortschreiten der (verschiedenen) Themengebiete, als für den einen oder anderen fokussierenden Eingriff, da sonst das Inhaltsverzeichnis um einige weitere Kapitel reicher wäre. Ich möchte Ihm auch für die Ermunterung und Unterstützung bei der Initiierung von Kooperationen im In- und Ausland danken. Denn es ist logisch, dass Forschung nicht ohne Hilfe zu bewerkstelligen ist, wie nachfolgend (hoffentlich vollständig) aufgezeigt wird. Außerdem darf ich mich für die Teilnahme an einigen Konferenzen und die dazu nötige finanzielle Unterstützung (über den Sonderforschungsbereich 613) bedanken.

Meinen Kooperationspartnern Herrn Prof. Dr. Dirk M. Guldi und Dr. Katrin Peuntinger aus der Physikalischen Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg sowie Herrn Prof. Dr. Wolf Gero Schmidt und Arthur Riefer aus dem Fachbereich Physik der Universität Paderborn, danke ich für die ausgezeichnete – und sprichwörtlich publikationsreife – Zusammenarbeit. Katrin danke ich an dieser Stelle besonders für die gewährte Gastfreundschaft während meines Messaufenthalts in Erlangen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Andreas Hütten und Herrn Prof. Dr. Günter Reiss, beide aus der AG Dünne Schichten & Physik der Nanostrukturen, für den sprichwörtlichen Draht in die Physik. Der Dank gilt ebenso Dipl.-Phys. Kai Batschik (nun an der Universität Hamburg) für die Zeit, die er im Rahmen seiner Diplomarbeit damit verbracht hat, perfluorierte Azofarbstoffe auf silanisierte Siliziumwafer zu verdampfen, sowie für die dazugehörigen Diskussionen.

In diesem Zusammenhang danke ich auch Herrn Prof. Dr. Berthold Hoge aus der Anorganische Chemie II für die angestoßene Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Materialchemie (mit der Physik), die vielen Diskussionen und die offene Haltung gegenüber meinen Ideen. Zu dank bin ich ihm auch für die beharrliche Unterstützung meiner neuentdeckten Freude an DFT-Berechnungen durch den Computercluster ‚CHEOPS‘ der Universität zu Köln verpflichtet, so dass hier die Berechnungsmöglichkeiten nur noch von der momentan verfügbaren Computerressourcen (*nodes*) begrenzt war.

Bei Frau Dr. Regina Brockhinke aus der Arbeitsgruppe PC I möchte ich mich ebenfalls für die ausgezeichnete Kooperation, die Durchführung zahlreicher

Kristallmessungen und die Diskussionen über die Resultate bedanken. Auch hier zeigte sich, dass das universitäre Motto „alle unter einem Dach“ noch gelebt wird.

Gleichermaßen danke ich Herrn Prof. Dr. Dietmar Kuck und Dr. Ehsan U. Mughal für die angebotene Kooperation und den daraus resultierenden Exkurs in die Polyacene-Chemie, bei dem ich meinem Interesse an Photophysik nachgehen konnte, sowie dem generellen Interesse an meiner Arbeit.

Den ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe OC I, die mich während meines Wirkungszeitraumes begleitet haben, danke ich für die vielen gemeinsamen Unternehmungen abseits des Labors, aber auch für die Fachgespräche und ganz allgemein für die gute Zeit. Hervorheben möchte ich dabei (alphabetisch) Dr. Kai Altenhöner, Dr. Sebastian Bringmann, Dr. Marlene Paletta, Dr. Michael Peter, Dr. Christian Schäfer, Dr. Björn Schnatwinkel, Dr. Tobias Schröder, Dr. Frank Strübe, Dr. Oliver Tasic sowie Dr. Falk Wehmeier. Besonders möchte ich mich bei Dr. Ion Stoll für die fruchtbare Zusammenarbeit bedanken sowie für das Überlassen des Themenblocks „Aminopyrimidine“, auch wenn mich anfangs die materialwissenschaftlichen Aspekte abseits der Gebieten der organischen Chemie den einen oder anderen Nerv gekostet haben.

Durch die zahlreichen Laborumzüge innerhalb, sowie zuletzt zwischen den Etagen, hatte ich verschiedene Labornachbarn aus der ‚alten‘ und ‚neuen‘ OC I, aber auch Gastwissenschaftler und *post-docs*, mit denen die Zusammenarbeit stets angenehm war. Ein besonderer Dank geht hier an die letzten alten ‚OC I‘ler, Ramona Bringmann und Henrik Berke als Nachbarn und Leidensgenossen bei den letzten Umbaumaßnahmen.

Ein großer Dank geht hier auch an die CTAs der OC I, Herrn Thomas Geisler und Herrn Dieter Barth (i. R.), für die geleistete Hilfe in allen Fragen – auch und gerade wegen der Umbaumaßnahmen.

In diesem Zusammenhang danke ich Herrn Prof. Dr. Harald Gröger, dass er diesen Prozess nicht unnötig erschwert hat.

Den derzeitigen Mitgliedern der ‚neuen‘ OC I um Prof. Dr. Harald Gröger möchte ich für die freundliche Atmosphäre und für die ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft danken. Es hat mich gefreut, dass wir nicht als „Altlasten“ betrachtet wurden und dass gemeinsamen Unternehmungen abseits des Labors möglich waren. In dieser Hinsicht danke ich (alphabetisch) Marc Biermann, Dr. Philipp Böhm, Carolin Giese, Wilko Greschner, Marcel Heidlindemann, Richard Metzner, Anna Reimer, Tina Reiß und Katharina Tenbrink.

Des Weiteren danke ich den technisch-analytischen Angestellten der Fakultät für Chemie, ohne deren Bemühungen diese Arbeit ebenfalls nicht möglich gewesen wäre. Als Synthetiker bin ich vornehmlich Herrn Dipl.-Ing. Peter Mester und Herrn Gerd Lipinski sowie dem Bruker AV 300 mit Autosampler<sup>a</sup> für die Aufnahme zahlreicher (so *ca.* 850) NMR-Spektren zu Dank verpflichtet.

<sup>a</sup> Dieser Seitenhieb auf die zunehmende Automatisierung sei erlaubt.

Frau Beate Neumann und Herrn Dr. Hans-Georg Stammer sowie Herrn Dr. Roland Fröhlich (i. R., Westfälische Wilhelms-Universität Münster) danke ich für die Lösung unzähliger (für organochemische Verhältnisse) Röntgenstrukturanalysen, ohne die einige Publikationen nicht möglich gewesen wären.

Dem Massenspektrometrie-Service der Fakultät für Chemie früher unter Herrn Dr. Matthias Letzel (nun an der WWU Münster) und nun unter Herrn Dr. Jens Sproß und seinem Team danke ich für die Aufnahmen der Massenspektren und Beratung bei den weniger trivialen Messungen meiner hochgeladenen und teils kinetisch-labilen Komplexe.

Bei Frau Brigitte Michel bedanke ich mich für die Anfertigung von einigen Elementaranalysen, besonders weil ich des Öfteren mit stark fluorhaltigen Proben vorbeigeschaut habe.

Der mechanischen und der elektrischen Werkstatt der Universität Bielefeld möchte für die Anfertigung von Küvettenhaltern und LED-Netzteilen danken.

Zuletzt möchte ich auch noch ein großen Dank an die Angestellten des Chemikalien-Lagers der Fakultät aussprechen, denn ohne sie wäre vieles nicht oder nicht so schnell im Labor zu realisieren gewesen. Gerne erinnere ich mich hier an meine regelmäßigen Bestell-E-mails mit teils obskuren Wünschen wie DSSC-Kits aus der Schweiz oder Chemikalien von Herstellern, die nicht im System einer standardisierten betriebswirtschaftlichen Software aus Walldorf waren.

Außerdem möchte ich Prof. Jeremiah J. Gassensmith (derzeit an der UT Dallas) noch einmal für die Betreuung während meines Auslandsaufenthalts vor Beginn meiner Diplomarbeit danken. Dieser hat mich mit dem sprichwörtlichen „Blick über den Tellerrand“ besser auf die eigenverantwortliche, wissenschaftliche Forschung vorbereitet als Jeremiah und ich vermutlich anfangs vermutet haben.

Meinen Forschungspraktikanten, namentlich in Reihenfolge der Praktika, Spart Verma, Sven Solyntjes, Stefanie Pelzer, Jan Horstmann und Mareike Werges, danke ich für die von ihnen geleistete Arbeit; gerade weil es sich meistens um eigenständige *high-risk*-Projekte und seltener um die simple Nachsynthese handelte und ich hoffe damit etwas für die Entwicklung einer eigenen Forschungsmündigkeit weitergegeben zu haben.

Mein besonderer Dank gilt den Personen, die mich durch mein gesamtes (oder große Teile) des Studium begleitet und unterstützt haben. Da wären zum Einen das Biochemiker-Rudel<sup>a</sup> mit Dr. Michael Gossing und Alexander Moreth sowie Björn „Kowa“ Kowalewski<sup>b</sup>, als auch die Jünger der Organik, namentlich Dr. Florian May, Dr. Sebastian Wiegmann und Marcel Heidlindemann sowie Anna Lena Raza aus der Anorganik (an der Humboldt-Universität zu Berlin). Vielen Dank für die gemeinsamen Jahre!

<sup>a</sup> Leider konnte ich nie ein biochemisch-angehauchtes Projekt erfolgreich abschließen; ich danke aber Michaela Wachs für den Versuch mit dem Dimedon-Rhodamin-Konjugat-Projekt.

<sup>b</sup> Danke auch für das jahrelange Meistern der DSA-Runde!

Weitere studiumsrelevante Danksagungen gehen an folgende Personen und Arbeitskreise, wobei ich keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben möchte:<sup>a</sup> Der Arbeitskreis PC III mit Frau Dr. Yvonne Hertle, Herrn Dr. Tilmann Kottke, Bastian Wedel und Dr. Michael Zeiser sowie CTA Uwe Güth; der Arbeitskreis OC III mit Michael Hoefener, Dr. Felix Mertink und Dr. Ansgar Zobel; der Jahrgang zwei unter Meinem mit zu vielen Leuten, um sie alle zu nennen, aber die Betreffenden wissen Bescheid.

Felix Vietmeyer und Esther Braselmann (beide an der University of Notre Dame) sowie Marius Koch (an der Université de Genève) und Dr. Yvonne Kaiser (von der AC I) möchte ich für ihre Diskussionsbereitschaft und/oder technische Hilfe danken.

Meinen Freunden aus Bielefeld abseits der Chemie<sup>b</sup> und meinen Freunden aus meinem Heimatort möchte ich für die gemeinsame Zeit danken und dafür, meinen Blick auf ein Leben außerhalb der Naturwissenschaften zu wahren.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich an dieser Stelle auch an meine Familie und an meine Freundin richten; ohne ihre fortlaufende Unterstützung und ihren beständigen Rückhalt wäre mein Promotionsstudium nicht so gut verlaufen. Meiner Familie danke ich dabei sehr für die mir entgegengebrachte Geduld auf der Zielgeraden innerhalb des letzten Jahres.

---

<sup>a</sup> Etwaige betroffene Personen mögen mir dieses nachsehen.  
Gesundheitswissenschaftler/-innen.

<sup>b</sup> Philosophen und

## A

## APPENDIX

## A.1 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1	Anzahl an Veröffentlichung pro Jahr im Zeitraum 1984-2013 für die (englischen) Suchworte “ <i>terpyridine</i> ” (Grautöne), “ <i>ruthenium terpyridine</i> ” (Rottöne) und “ <i>zinc terpyridine</i> ” (Blautöne) in den Datenbanken von CAS SF und Thomson Reuters WoS am 18.10.2013. Grafik in Anlehnung an Ref. [19]. . . . .	6
2	<sup>13</sup> C, <sup>1</sup> H-HMQC und <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H-COSY Spektrum (transparent grau hinterlegter Einsatz) von Acridanphenylacetal 45 mit Hervorhebung der schwachen <sup>4</sup> J-Kopplung (blau) der axialen Wasserstoffatome des 1,3-Dioxans zu den H-Atomen der axialen 5-Methylgruppe. . . . .	38
3	<sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H-COSY Spektrum von 9-(5-([2,2':6;2"-Terpyridin]-4'-yl)-thiophen-2-yl)-10-methyl-9,10-dihydroacridin (57) mit Hervorhebung der schwachen <sup>4</sup> J-Kopplung (blau) und einigen Zuordnungen der Terpyridin- (A', B'), Thienyl-Linker- (C') und Acridan-Resonanzen (D', E'). . . . .	43
4	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren von [Ru(MeAT) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> (63) (untere Spur) und des einmalig chromatographisch isolierten formal reduzierten Acridan-Komplexes 63H <sub>2</sub> (obere Spur). . . . .	48
5	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren (500 MHz) des ATT-Liganden (26) und des korrespondieren [Ru(ATT) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> -Komplexes (65) in CDCl <sub>3</sub> bzw. CD <sub>3</sub> CN. . . . .	50
6	<sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H-COSY (500 MHz, CD <sub>3</sub> CN) von [Zn(AT) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (67) mit Indikation der zugehörigen Signalsätze für die verschiedenen Terpyridin- (B3, A3-A6) respektive Acridin-Signalsätze (E1-E4). . . . .	51
7	Vergleich der Feststoff-IR-Spektren (Ausschnitt; ATR durch Diamant) der Komplexe 62-66 (Gelb- bis Rottöne) und ihren korrespondieren Liganden (Grün- bis Blautöne). Bitte beachten: 63 wurde <i>via</i> „Chemie-am-Komplex“ synthetisiert, ein entsprechender Ligand existiert nicht. . . . .	53
8	Vergrößerte Ausschnitte der Hauptsignale im HRMS-Spektrum für die Feinmassenbestimmung von [Ru(MeATT) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> (66) (als PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> -Salz). <i>m/z</i> -Verhältnis und Isotopenmuster entspricht dem Molekularion ([C <sub>66</sub> H <sub>46</sub> N <sub>8</sub> RuS <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> ) von 66 (a), während das untere Spektrum dem Pseudomolekularion [C <sub>66</sub> H <sub>46</sub> N <sub>8</sub> RuS <sub>2</sub> +PF <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> entspricht (b). . . . .	55

- 9 Vergrößerter Ausschnitt des Hauptsignals im MALDI-Spektrum von  $[\text{Zn}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (69) (als  $\text{PF}_6^-$ -Salz).  $m/z$ -Verhältnis und Isotopenmuster (Simulation oben) entspricht dem  $[\text{Zn}(\text{ATT})\text{F}]^+$ -Molekularion ( $[\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{FN}_4\text{SZn}]^+$ ). . . . . 56
- 10 Struktur des komplexen Kations  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) (Formel:  $[\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{Ru}]^{4+}$ ) (a) und des komplexen Kations  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70) (Formel:  $[\text{C}_{66}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{S}_2\text{Zn}]^{4+}$ ) (b). Lösungsmittelmoleküle, Anionen und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Zur Verdeutlichung der Perspektive wurde eine halbdurchsichtige *least-squares*-Fläche in den vertikal ausgerichteten Terpyridin-Ligand eingezeichnet, so dass Fragmente hinter dieser Ebene abgetönt erscheinen. . . . . 58
- 11 Histogramm der Ru–N Bindungslänge für die Hauptkoordinationsachse in 119 Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexen aus der CCDC-Datenbank. 59
- 12 Struktur von Komplex  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2]^{2+}$  (31) in einem 1D-Silber(I)-Koordinationspolymer<sup>[179]</sup> (a) und isoliert<sup>[117]</sup> (b). Lösungsmittelmoleküle, Anionen und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Zur Verdeutlichung der Perspektive wurde eine halbdurchsichtige *least-squares*-Fläche in den vertikal ausgerichteten Terpyridin-Ligand eingezeichnet. . . 60
- 13 UV-Vis-Absorptionsspektren (in Acetonitrillösung) von Acridin (1) (violett), AT-Ligand (24) (rot) und ATT-Ligand (26) (magentafarben) sowie von der quaternisierte Reihe MeAPhT-Ligand (25  $\text{PF}_6^-$ ) (dunkelcyan), MeATT-Ligand (27  $\text{PF}_6^-$ ) (dunkelblau) und 9-Phenyl-10-methylacridinium (21  $\text{PF}_6^-$ ) (hellblau) als Referenz. Zum Vergleich ist ferner das Literaturspektrum von Anthracen – der homologen Kohlenwasserstoffverbindung des Acridins – gezeigt (grau, skaliert auf  $\epsilon = 8500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 356 nm<sup>[72,88]</sup>). . . . . 63
- 14 UV-Vis-Absorptionsspektren der Acridin- bzw. 10-Methylacridinium-substituierten Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexe 62 und 65 (gestrichelte Linien) bzw. 63, 64 und 66 (durchgezogenen Linien) dieser Arbeit und  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) als Referenz in Acetonitrillösung. . . . . 65
- 15 UV-Vis-Absorptionsspektren der Acridin- bzw. 10-Methylacridinium-substituierte Bis(terpyridin)zink(II)-Komplexe 67 und 69 (gestrichelte Linien) bzw. 68 und 70 (durchgezogenen Linien) in Acetonitrillösung. . . . 65
- 16 Änderungen in der UV-Vis-Absorption für die Titration von  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  (62) (a) und  $[\text{Zn}(\text{AT})_2]^{2+}$  (67) (b) in einem Acetonitril/Wasser-Lösungsmittelgemisch (95 : 5, V/V) mit  $\mu\text{L}$ -Aliquoten von 0,1 M wässriger Perchlorsäure. . . . . 67

- 17 Zeitstationäre UV-Vis-spektroskopische Daten von  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  (62). Molares Absorptionsspektrum (orangerfarben) und normiertes Tieftemperaturlumineszenzspektrum (rechte Achse) in Butyronitril/Acetonitril-Glas (9 : 1 V/V) bei 77 K mit Anregung bei verschiedenen Wellenlängen ( $\lambda_{\text{Ex.}}$ ; in spektralen Farben) sowie zugehöriges Anregungsspektrum ( $\epsilon$ -skaliert,  $\lambda_{\text{Monitor}} = 661 \text{ nm}$ ; orangefarbene, unterbrochene Linie). . . . . 71
- 18 Vergleich von 77 K-Lumineszenzmessungen und den jeweiligen  $\lambda_{\text{Em.}}$ -Werten für die Komplexe  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  bis  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (62-66) bei Aufnahme mit einem Spektrometer in Bielefeld (durchgezogene Linien) und an der Universität Erlangen-Nürnberg (unterbrochene Linien). Weiterhin sind das 77 K-Spektrum von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) als Referenz (graue Linie) und die Veränderungen für die Acridinium-substituierten Komplexe 63 und 64 bei Zusatz von Hydroxid-Ionen gezeigt (in Blautönen). . . . . 72
- 19 Zeitgesteuerte (*time-gated*) Messung der Lumineszenzemission bei 77 K von  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  (62) (a) und  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) (b) an verschiedenen Zeitpunkten zwischen 30  $\mu\text{s}$  und 8,0 ms (= maximaler Bereich) in Butyronitril-Glas bei 77 K. Aufgenommen am Perkin Elmer LS 50B im Phosphoreszenzmodus. 73
- 20 Zeitgesteuerte (*time-gated*) Messungen der Lumineszenz von  $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$  (76) (a) zu verschiedenen Zeitpunkten zwischen 30  $\mu\text{s}$  und 8,0 ms in Butyronitril-Glas bei 77 K und dieselbe Probe nach Zusatz von Hydroxid-Ionen (b). . . . . 74
- 21 Zeitaufgelöste Messung der Lumineszenzintensität für die Komplexe  $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$  (62) (blau),  $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$  (63) (dunkelblau),  $[\text{Ru}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (65) (orangerfarben),  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (66) (dunkelrot) und  $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$  (64) (grün) sowie eine beispielhafte Kurve unter Zugabe von Überschuss Natriumhydroxidlösung für 63 (hell magentafarben) in Butyronitril-Glas bei 77 K. Die Einsätze zeigen jeweils den Bereich der Kurven von 63 +  $\text{OH}^-$  in Vergrößerung (bis 0,5 ms) bzw. die volle Skalierung für 64. Aufgenommen an der Universität Erlangen-Nürnberg im AK GULDI mit Hilfe von Frau Dr. Katrin Peuntinger. . . . . 75
- 22 Verlauf der transienten Absorption (TA) für  $[\text{Ru}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (65) und  $[\text{Zn}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (69) bei verschiedenen Wellenlängen mit der Zeit (logarithmische Achse) in Acetonitrillösung unter Sauerstoff- bzw. Argon-Atmosphäre. Diese Messung wurde an der Universität Erlangen-Nürnberg im AK GULDI von Frau Dr. Katrin Peuntinger durchgeführt. Der Versatz ist durch die verschiedene zeitliche Auflösung des Anregungslaserpulses in den Experimenten bedingt. 76

23	Cyclovoltogramm von 9-Phenyl-10-methylacridiniumhexafluorophosphat ( $78\text{PF}_6^-$ ) ( <b>a</b> ) in Argon-gesättigter Lösung aus 0,1 M $\text{TBAF}_6^-$ Elektrolyt in Acetonitril mit Ferrocen als internem Referenzstandard. Alle Daten der Tabelle ( <b>b</b> ) sind auf das $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ -Redoxsystem bezogen bzw. wurden mittels der Konversionstabelle von ADDISON <i>et al.</i> umgerechnet. <sup>[198]</sup> . . . . .	79
24	Qualitatives UV-Vis- Spektrum (linke Achse) und normiertes Lumineszenzspektrum (rechte Achse) bei verschiedenen Anregungswellenlängen ( $\lambda_{\text{Ex.}}$ ) von $[\text{Os}(\text{AT})_2]^{2+}$ (79) in Argon-gesättigter Acetonitrillösung bei RT. . . . .	84
25	Vergleich der Komplexgeometrien von $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$ (70) für die ermittelte Strukturlösung aus der Röntgenbeugung am Einkristall (in Elementfarben) vs. DFT-relaxierte Atomkoordinaten (rot; <b>a</b> ) beziehungsweise vs. frei optimierte Struktur von 70 (gelb; <b>b</b> ). . . . .	87
26	Berechnete Molekülgeometrie (B3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ mit CPCM für Acetonitril) und Spindichtedifferenz (cyanfarben) des $^3\text{MC}$ -Zustands für den Komplex $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$ (66). Stark veränderte Strukturparameter sind in dunkelrot beschriftet. . . . .	89
27	Berechnete Molekülgeometrie (B3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ mit CPCM für Acetonitril) und Spindichtedifferenz (cyanfarben) des energetisch höheren ( $\Delta E\text{-SCF} = 1,71\text{ eV}$ ), weniger planarisierten $^3\text{LC}$ -Zustands für den Komplex $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$ (66). Stark veränderte Strukturparameter sind in dunkelrot beschriftet. . . . .	90
28	Vergleich der MO-Energien für die optimierten Grundzustandsgeometrien der Komplexe 62-66 jeweils mit PBE0 und B3LYP-Funktional bei gleichem 6-31G(d)/LANL2DZ-Basissatz. . . . .	95
29	Vergleich der MO-Energien (B3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ) mit Aufschlüsselung der Fragmentbeteiligungen ( $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Ion = rot, tpy = blau, Acridin/-ium o. Pyridinium = grün, Thienyl = goldgelb, Phenyl = violett) für die optimierten Grundzustandsgeometrien der Komplexe 62-66 sowie von $[\text{Ru}(\text{Me-pytpy})_2]^{4+}$ (32a) (linke Spur) und dem $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplex $[\text{Zn}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$ (68) (äußerste rechte Spur) als Referenztest für die Methodik. Die Zustandskorrelationen des ersten Übergangs mit signifikanter Oszillatorstärke aus den TD-DFT-Berechnungen (vgl. Abschnitt 1.3.4.4) sind ebenfalls eingezeichnet (graue Linien). . . . .	96
30	Isoelektronendichte-Oberfläche der Grenzorbitale von $[\text{Zn}(\text{ATT})_2]^{2+}$ (69) mit einem Isokonturwert von $0,03\text{ e } a_0^{-3}$ bei einer Auflösung von 6 Datenpunkten $a_0^{-1}$ ( $\approx 11,34$ Datenpunkte $\text{\AA}^{-1}$ ). . . . .	97
31	Isoelektronendichte-Oberfläche der Grenzorbitale von $[\text{Ru}(\text{AT})_2]^{2+}$ (62) mit einem Isokonturwert von $0,05\text{ e } a_0^{-3}$ bei einer Auflösung von 12 Datenpunkten $\text{\AA}^{-1}$ . . . . .	99

32	Isoelektronendichte-Oberfläche der Grenzorbitale von $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$ (63) mit einem Isokonturwert von $0,05 e a_0^{-3}$ bei einer Auflösung von 12 Datenpunkten $\text{\AA}^{-1}$ . . . . .	100
33	Isoelektronendichte-Oberfläche der Grenzorbitale von $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$ (64) mit einem Isokonturwert von $0,05 e a_0^{-3}$ bei einer Auflösung von 12 Datenpunkten $\text{\AA}^{-1}$ . . . . .	101
34	Isoelektronendichte-Oberfläche der Grenzorbitale von $[\text{Ru}(\text{ATT})_2]^{2+}$ (65) mit einem Isokonturwert von $0,05 e a_0^{-3}$ bei einer Auflösung von 12 Datenpunkten $\text{\AA}^{-1}$ . . . . .	102
35	Isoelektronendichte-Oberfläche der Grenzorbitale von $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$ (66) mit einem Isokonturwert von $0,05 e a_0^{-3}$ bei einer Auflösung von 12 Datenpunkten $\text{\AA}^{-1}$ . . . . .	103
36	Vergleich der PES und dem Energieprofil aus Einzelpunktberechnungen in Abhängigkeit des Diederwinkels $\phi$ für die Systeme $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$ (63) (blau), $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$ (64) (Grüntöne) und $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$ (66) (Rottöne) sowie Position der MLCT-Bande aus TD-DFT-Rechnung der Einzelpunktgeometrie für 64 und 66. . . . .	108
37	Aus $5 \times 7$ -Matrix RENKA-CLINE-interpolierte Oberflächendiagramme für potentielle Energie ( $E_{\text{pot.}}$ ) ( <b>a, b</b> ), Position des $d$ -Ru $\rightarrow \pi^*$ -Acridinium-MLCT-Übergangs ( <b>c, d</b> ) und dessen Oszillatorstärke ( <b>e, f</b> ) von den Komplexen $[\text{Ru}(\text{MeAPhT})_2]^{4+}$ (64) (jeweils linke Spur) und $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$ (66) (rechte Spur) in Abhängigkeit der beiden Diederwinkel $\phi$ und $\omega$ . . . . .	110
38	Aus $6 \times 19$ -Matrix RENKA-CLINE-interpolierte, relaxierte PES für $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$ (66) bei Veränderungen der Diederwinkel $\phi$ und $\omega$ an einem Ligandenfragment des Komplexes. . . . .	112
39	Vergleich der ber. Strukturen (B3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ mit CPCM für Acetonitril) des ligandenzentrierten Triplett-Zustands ( $^3\text{LC}$ ) ( <b>a, c</b> ) mit einer <i>relaxierten</i> Geometrie im Rotationsübergangszustand für $[\text{Ru}(\text{MeAT})_2]^{4+}$ (63) ( <b>b, d</b> ). . . . .	113
40	Vergleich der ber. Strukturen (B3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ mit CPCM für Acetonitril) des ligandenzentrierten Triplett-Zustands ( $^3\text{LC}$ ) ( <b>a</b> ) mit einer <i>relaxierten</i> Geometrie im Rotationsübergangszustand für $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$ (66) ( <b>b</b> ). . . . .	113

- 41 UV-Vis-Absorptionsspektren (linke Achse) der Liganden ATT (26) (magentafarben, gepunktet) und MeATT (27  $\text{PF}_6^-$ ) (dunkelblau, gepunktet) sowie der zugehörigen Komplexe  $[\text{Ru}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (65) (rotbraun, unterbrochen) und  $[\text{Ru}(\text{MeATT})_2]^{4+}$ -Komplex (66) (rotbraun) bzw.  $[\text{Zn}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (69) (grün, unterbrochen) und  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{4+}$  (70) (grün) in Acetonitrillösung. Das Spektrum von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) ist als Referenz ebenfalls dargestellt (grau, gepunktet). Im Hintergrund (rechte Achse) ist das Spektrum der solaren Bestrahlungsflussdichte für die Erdoberfläche nach 1,5 Luftmassen Atmosphäre (Sonnenzenit  $48,2^\circ$ ) und  $37^\circ$  gekippter Fläche (als Breitengradapproximation für Nordamerika) eingezeichnet. <sup>[224]</sup> . . . . . 114
- 42 Berechnetes Energieschema für die Komplexe 62-66 mit Visualisierung der Fragmentbeteiligung am Molekülorbital (Ru = rot, tpy = blau, Acridin/-ium = grün, Thiophenyl = gelb) und exp. Cyclovoltammetriedaten (offene und geschlossene Punkte) mit Darstellung der  $\text{TiO}_2$ -Bandstruktur <sup>[5]</sup> (schematisch) und Werten für das typischerweise verwendete  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ -Redoxpaar als Regenerationssystem des Farbstoffs (alle vs. NHE, Umrechnungsrelation zu Vakuumlevel: <sup>[6]</sup>  $-(4,5 \pm 0,1 \text{ eV}) - eE_{\text{Redox NHE}}$ ). Modifiziert nach Ref. [203] mit Werten für die Iodid-Redoxchemie aus Ref. [6, 225, 226]. . . . . 116
- 43 Erklärung der Photonenaufkonvertierung durch TTA nach Ref. [230] bzw. [229, 231]. . . . . 118
- 44 Ausschnitt aus einem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2,3-Dimethyl-2-buten (84) nach verschiedenen Bestrahlungsintervallen *via* Rayonet®-Photoreaktor ( $\lambda_{\text{Ex}}$   $420 \pm 40 \text{ nm}$ ) in Acetonitrillösung mit 1 mol %  $[\text{Zn}(\text{MeATT})_2]^{2+}$  (70) (a) bzw. 2 mol %  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (2) als Katalysator an Luft (b). . . . . 121
- 45 Intensität der Phosphoreszenz von  $\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ) bei 1275 nm in Abhängigkeit der Konzentration an  $[\text{Ru}(\text{ATT})_2]^{2+}$  (65) in Sauerstoff-gesättigter Acetonitrillösung. . . . . 123
- 46 Ausschnitt aus einem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (R)-(+)-Limonen (86a) nach 75 min Bestrahlung mit einer 400 W Hg-Lampe (gefiltert durch eine wässrige 0,72 M Natriumnitritlösung mit *ca.* 5 cm Schichtdicke) in Anwesenheit von  $[\text{Zn}(\text{ATT}_2)]^{2+}$  (69) als Photokatalysator. . . . . 125
- 47 Ausschnitt aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von (R)-(+)-Limonen nach Bestrahlung (Hg-Lampe oder Rayonet®-Reaktor) der Acetonitril- $d_3$ -Lösung in Anwesenheit der Photosensibilisatoren 65 und 66 bzw. 69 und 70 sowie Methylenblau (89) als Referenz unter Sauerstoffatmosphäre. . . . . 126

- 48 GC-Chromatogramme der Produktverteilung für Bestrahlungsexperimente von (*R*)-(+)-Limonen (86a) mit  $O_2$   $^1\Delta_g$ -Photokatalysator 89 (blaue Spur), 65 (rote Spur) oder 69 (grüne Spur) direkt nach Reaktionsende (oben, Hydroperoxide 87a–f), und nach Reduktion (unten, Alkohole 88a–f) sowie (*R*)-(+)-Limonen (86a) (schwarz, gestrichelt) und einer kommerziellen Probe von *cis*- und *trans*-(-)-Carveol (88c,d) (grau, gestrichelt) als Referenz. . . . . 127
- 49 Zeitliche Änderung der UV-Vis-Spektren der photochemischen Umsetzung von DHN (91) zu Juglon (92) durch Singulett-Sauerstoff, welcher durch die Katalysatoren  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  (2) (**a**),  $[Ru(ATT)_2]^{2+}$  (65) (**b**) oder Methylenblau (89) (**c**) mit einem Absorptionswert (*A*) von *ca.* 0,1 generiert wurde sowie die negativ Kontrolle ohne Katalysator (**d**) bei Bestrahlung mit einer 400 W Hg-Lampe in Sauerstoff-gesättigter Acetonitril/Methanol-Lösungsmittelmischung (4 : 1 V/V). Es gilt zu beachten, dass für (**d**) eine andere Zeitskala der Probenentnahme gewählt wurde. . . . . 132
- 50 Linearisierte Auftragung der Messdaten aus Abbildung 49 für die Messreihen mit den Katalysatoren Methylenblau (89) (blau),  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  (2) (grau) und  $[Ru(ATT)_2]^{2+}$  (65) (dunkelrot) mit einem Absorptionswert (*A*) von *ca.* 0,1 sowie für die Messung ohne Verwendung eines Photokatalysators (schwarze Punkte) als Test für die Autosensibilisierung von DHN (91) zu Juglon (92). . . . . 133
- 51 Molekülstruktur von MK [44+43] im kristallinen Verbund (44 in orangefarben, 43 in hellblau) in Front- (**a**) und Seitenansicht (**b**,  $\gamma = +90^\circ$ , nicht entlang einer kristallographischen Achse ausgerichtet). Die benachbarte Schichtstruktur ist ebenfalls eingezeichnet (hellere Farbtöne). Anionen ( $PF_6^-$ ), Lösungsmittel ( $CH_2Cl_2$ ) und ber. Wasserstoffatome sind in der Strukturdarstellung der Übersicht wegen nicht dargestellt. . . . . 135
- 52 Molekülstruktur von 10-Methyl-9-acridinon (44, orangefarben) und den zwei unabhängigen 9-Phenyl-10-methylacridinium-Ionen (21, hellblau und grün) im co-kristallinen Festkörper von MK [44+21]. Die benachbarte Schichtstruktur ist ebenfalls eingezeichnet (hellere Farbtöne). Anionen ( $PF_6^-$ ) und ber. Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht gezeigt. Front- (**a**) und Seitenansicht (**b**,  $\gamma = +90^\circ$ ) sind nicht entlang einer kristallographischen Achse ausgerichtet. Die untere Abbildung (**c**) zeigt die Darstellung entlang der kristallographischen *a*-Achse mit Anionen und ber. Wasserstoffatomen sowie der Besetzungsfehlordnung für die Methylgruppe in Acridinon 44 (50:50). . . . . 137

- 53 Packungsanordnung von 9-(4-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl)-10-methylacridiniumhexafluorophosphat ( $43 \text{ PF}_6^-$ ) (**a**) und 9-Phenyl-10-methylacridiniumhexafluorophosphat ( $21 \text{ PF}_6^-$ ) (**b**) im kristallinen Festkörper ohne Darstellung der ber. Wasserstoffatome. . . . . 139
- 54 Streulichtkorrigiertes Absorptionsspektrum von MK [44+43] als Schichtmessung auf optischem Quarzglas (orangefarben) und zugehörige Emission (rot) sowie das Absorptionsspektrum und das Emissionsverhalten bei  $\lambda_{\text{Ex.}}$  360 nm (gepunktet) bzw. 430 nm (gestrichelt) der gleichen Probe in Ethanollösung (grau, **a**) Die untere Abbildung (**b**) zeigt das Absorptions- und Emissionsverhalten von 10-Methyl-9(10H)-acridinon (44) (Blautöne) und 9-Phenyl-10-methylacridinium-Kationen (21) (Grüntöne) bei gleichen Bedingungen. Die Messungen wurden von Frau Dr. Regina Brockhinke durchgeführt. . . . . 143
- 55  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (relevanter Bereich) von je 25,0 mM 44 (blau) und  $21 \text{ PF}_6^-$  (grün) sowie der 1 : 1-Mischung (dunkelrot) gelöst in Dichlormethan- $d_2$ . . . . . 144
- 56 Coverbild der Zeitschrift *CrystEngComm*, Jahrgang 15, Ausgabe 21 – Reproduziert mit der Erlaubnis der Royal Society of Chemistry (RSC), zugehörig zu der Veröffentlichung N<sup>o</sup> 3. [3] . . . . . 155
- 57 Festkörperstruktur von 2-Aminopyrimidin (AP) (95) mit Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen (hellblau) (Donor-Akzeptor-Abstand 3,072 Å). [279] Projektion entlang der *a*-Achse (**a**) und Sicht entlang der *b*-Achse mit Farbvisualisierung von Symmetrie-äquivalenten Molekülpositionen (**b**). . . . . 158
- 58 Molekülstruktur von HAP (96a) (**a**) und Struktur des dimeren Komplexes mit  $\text{Ag}^{\text{I}}$  Ionen (magentafarben, Gegenion:  $\text{BF}_4^-$ ) von 96 im Festkörper (**b**, Sicht entlang der *a*-Achse) sowie des 1-Naphthyl (97a) (**c**, Sicht entlang der *b*-Achse) bzw. 2-Naphthyl-Komplexes (97b) (**d**, Sicht entlang der *c*-Achse). [276] Wasserstoffbrückenbindungen sind zur Verdeutlichung farblich hervorgehoben (cyan bzw. rot für die terminale Wiederholungseinheit). . . . . 160
- 59 Ausschnitt der Festkörperstruktur für  $[\text{Ag}(\text{FAP})\text{CO}_2\text{CF}_3]_n$  (**a**) mit Sicht entlang der *b*-Achse auf zwei Koordinationspolymerstränge und Darstellung der interstrang  $\pi_{\text{F}}-\pi_{\text{F}}$ -Wechselwirkung (Zentrum-zu-Zentrum-Abstand: 3,262 Å). Die rechte Abbildung (**b**) zeigt einen Ausschnitt der Festkörperstruktur des ersten publizierten 2-AP (95) Silber(I)-Koordinationspolymers  $[\text{Ag}(\text{AP})(\text{pts})]_n$ . [288] . . . . . 161

- 60 Vergleich der  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren für FAP (98), NFAP (100) und OFAP (101) aus dem AP-Projekt. Für FAP (98) sind auch die Unterschiede im Spektrum durch Messung mit verschiedenen NMR-Spektrometern gezeigt. Vergrößerte Darstellung des signifikanten Bereichs der chemischen Verschiebung  $\delta$ . . . . . 164
- 61 Festkörperstruktur des NFAP-Liganden (100) mit Sicht entlang der  $hkl110$ -Fläche bzw.  $\gamma + 90^\circ$  gedreht (= Projektion entlang der  $c$ -Achse). . . . . 165
- 62 Röntgenpulverdiffraktogramme von FAP (98, schwarz), OFAP (101, rotbraun) und NFAP (100, blau). Das berechnete XRPD-Spektrum aus der Einkristallanalyse von 100 ist ebenfalls gezeigt (magentafarben, mit 0,33 Intensitätseinheiten Versatz). Überzählige Reflexe im exp. Spektrum sind mit einem Sternchen markiert. . . . . 167
- 63 Packungsansichten der Festkörperstruktur 96a mit Sicht entlang der  $c$ -Achse und Farbdarstellung nach Symmetrieoperation (**a**) sowie mit Projektion entlang der  $a$ -Achse mit  $x + 20^\circ$  Drehung zur Verdeutlichung der Schichtung (**b**). . . . . 167
- 64 Packungsansichten des zweiten Polymorphs 96b mit Sicht entlang der  $b$ -Achse und  $x + 1^\circ$  Drehung (**a**) zur besseren Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes (**a**) bzw. entlang der  $a$ -Achse mit  $\gamma + 9^\circ$  ( $\approx hkl110$  Flächenaufsicht) zur Verdeutlichung der versetzten Schichtung (**b**). . . . . 168
- 65 Festkörperstruktur des farblosen  $[\text{Ag}(\text{NFAP})(\text{NO}_3)]_n$ -Polymorphs (**a**) mit Sicht entlang der  $a$ -Achse und Drehung um  $\gamma + 3^\circ$  und  $x + 6^\circ$  für die Verbesserung der perspektivischen Darstellung (**a**) sowie Sicht entlang der  $c$ -Achse (**b**) zur Verdeutlichung des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes. Die unteren Abbildungen (**c**, **d**) zeigen dagegen die Festkörperstruktur des gelben  $[\text{Ag}(\text{NFAP})(\text{NO}_3)]_n$ -Polymorphs mit Sicht entlang der reziproken  $a$ -Achse (**c**) und entlang der  $c$ -Achse (**d**). . . . . 171
- 66 Histogramme für die Bindungslängen (rot) und die Koordinationswinkel N–Ag–N (blau) der evaluierten 2-AP-Derivate in Koordinationspolymeren mit den Gesamtmengen  $N_{\text{Länge}} = 70$  und  $N_{\text{Winkel}} = 52$  aus der tabellarischen Zusammenstellung in Veröffentlichung N<sup>o</sup> 3. [3] . . . 172
- 67 Erklärung für MMLCT-Zustände, wenn  $d^8$ - oder  $d^{10}$ -Metallionen in räumliche Nähe gebracht und eine gute Orbitalüberlappung gegeben ist. Abbildung modifiziert nach Ref. [294]. . . . . 173
- 68 Vergleich der  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren der synthetisierten Liganden (98-106) aus dem AP- und Azo-AP-Projekt. Vergrößerte Darstellung des signifikanten Bereichs der chemischen Verschiebung  $\delta$ . Die Skala ist zusätzlich zwischen  $-98,75$  und  $-133,00$  ppm unterbrochen. 178

69	Vergleich der Feststoff-IR-Spektren (ATR durch Diamant) von 2-AP (95), FAP (98) und Perfluorazobenol (104) sowie den Azo-FAP-Derivaten 105 und 106. . . . .	179
70	Ausschnitt der Festkörperstruktur von 105 (aber der gesamten Einheitszelle) mit Sicht entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse aber um $x + 45^\circ$ und $y + 45^\circ$ gedreht zur Betonung der intermolekularen Abstände. . . . .	182
71	Packungsansicht von Verbindung 105 im Festkörper mit Sicht entlang der <i>c</i> -Achse und Farbdarstellung nach Symmetrieoperation jeweils um $x + 1^\circ$ gedreht zur besseren Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes ( <b>a</b> ) bzw. um $y + 50^\circ$ ( $\approx hkl_{101}$ Flächenaufsicht) und $x + 2^\circ$ zur Verdeutlichung der fischgrätenartigen Schichtung ( <b>b</b> ). . . . .	183
72	Packungsansicht für $[106]_2[\text{HOAc}]_4$ mit Blick entlang der <i>b</i> -Achse und einem $x + 2^\circ$ Versatz für eine leicht perspektivische Darstellung. Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet. . . . .	185
73	Ansicht wie zuvor (Abbildung 72) aber mit $x + 45^\circ$ Versatz, um die Schichtung von $[106]_2[\text{HOAc}]_4$ zu verdeutlichen. . . . .	185
74	Packungsansichten mit farblicher Markierung der Symmetrie-äquivalenten Moleküle für $[106]_2[\text{HOAc}]_4$ . Projektion entlang der <i>b</i> -Achse ( <b>a</b> ; mit $y + 0, 5^\circ$ Versatz) und Ansicht frei rotiert ( <b>b</b> ) für die Verdeutlichung der verschränkten Anordnung im Festkörper. Der Übersicht wegen sind Wasserstoffatome aber <i>nun auch</i> die $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Moleküle (und ihre Wasserstoffbrücken) nicht dargestellt. . . . .	186
75	Überlagerung der Molekülstruktur von 105 im Festkörper <i>via</i> Röntgenbeugung (in Elementfarben) und Struktur <i>via</i> DFT-Rechnung (rot) für die Ermittlung der <i>root-mean-square deviation</i> (RMSD). . . . .	190
76	Berechnete Geometrie (B3LYP/6-311+G(2d)) des Grundzustands ( <b>a</b> ) und Anions ( <b>b</b> ) von 2,3,5,6-Tetrafluor-4-(( <i>E</i> )-(2,3,5,6-tetrafluor-4-(2-(( <i>E</i> )-phenyldiazanyl)pyrimidin-5-yl)phenyl)diazanyl)benzonnitril (117). Die Isoelektronendichte-Oberfläche der Grenzorbitale (HOMO bzw. SOMO) ist mit einem Isokonturwert von $0,02 e a_0^{-3}$ und einer Auflösung von 6 Datenpunkten $a_0^{-1}$ ( $\approx 11,34$ Datenpunkte $\text{\AA}^{-1}$ ) dargestellt. . . . .	198
77	$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 9-( <i>p</i> -Tolyl)acridin (36a). . . . .	265
78	$^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 36a. . . . .	266
79	$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 36a. . . . .	266
80	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 36a. . . . .	267
81	IR-Spektrum (ATR, Diamant) von 9-( <i>p</i> -Tolyl)acridin (36a). . . . .	267
82	$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Zn}(\text{AT})_2][\text{PF}_6]_2$ (67). . . . .	268
83	$^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY (500 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von 67. . . . .	268

84	Vergrößerter Ausschnitt (aromatischer Bereich) des $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY von 67 (vgl. Abbildung 83). . . . .	269
85	$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von 67. . . . .	269
86	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC (500 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von 67. . . . .	270
87	IR-Spektrum (ATR, Diamant) von $[\text{Zn}(\text{AT})_2][\text{PF}_6]_2$ (67). . . . .	270
88	$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) von 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin-2-amin (103). . . . .	271
89	$^{19}\text{F}$ -NMR (471 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) von 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin-2-amin (103). . . . .	272
90	IR-Spektrum (ATR, Diamant) von 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin-2-amin (103). . . . .	272
91	$^{19}\text{F}$ -NMR (471 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von Perfluorazobenzol (104). . . . .	273
92	IR-Spektrum (ATR, Diamant) von Perfluorazobenzol (104). . . . .	273
93	$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) von 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-((perfluorpyridin-4-yl)diazenyl)phenyl)pyrimidin-2-amin (106). . . . .	274
94	$^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) von 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-((perfluorpyridin-4-yl)diazenyl)phenyl)pyrimidin-2-amin (106). . . . .	275
95	$^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}$ -COSY (282 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) von 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-((perfluorpyridin-4-yl)diazenyl)phenyl)pyrimidin-2-amin (106). . . . .	275
96	IR-Spektrum (ATR, Diamant) von 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-((perfluorpyridin-4-yl)diazenyl)phenyl)pyrimidin-2-amin (106). . . . .	276
97	$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) von dem Hydrazo-Intermediat 108 des Azo-FAPs 106. . . . .	277
98	$^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) von dem Hydrazo-Intermediat 108 des Azo-FAPs 106. . . . .	278
99	$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) von 4-((4-(2-Aminopyrimidin-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-diazenyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzonnitril (105). . . . .	279
100	$^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) von 4-((4-(2-Aminopyrimidin-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-diazenyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzonnitril (105). . . . .	280
101	IR-Spektrum (ATR, Diamant) von 4-((4-(2-Aminopyrimidin-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)diazennyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzonnitril (105). . . . .	280
102	$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , relevanter Bereich) von je 12,5 mm 44 (blau) und 21 $\text{PF}_6$ (grün) sowie der 1 : 1-Mischung (dunkelrot; vgl. Abbildung 55). . . . .	281

103	<sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , relevanter Bereich) von der 1 : 1-Mischung [44+21 PF <sub>6</sub> ] in verschiedenen Konzentrationen; 7,5 mm (cyan), 12,5 mm (grün) und 25,0 mm (dunkelrot) . . . . .	282
104	IR-Spektrum (ATR, Diamant) von MK [44+43 PF <sub>6</sub> ]. . . . .	282
105	IR-Spektrum (ATR, Diamant) von MK [44+21 PF <sub>6</sub> ]. . . . .	283
106	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD <sub>3</sub> CN, relevanter Bereich) von 2,3-Dimethyl-2-buten (84) mit 21 als Katalysator nach verschiedenen Bestrahlungsintervallen mit λ <sub>Ex.</sub> 420 ± 40 nm (Rayonet®-Photoreaktor) . . . . .	283
107	Thermische Ellipsoide (50 % Wahrscheinlichkeit bei T <sub>Mess.</sub> ) für Ansicht entlang der <i>b</i> -Achse. . . . .	285
108	Thermische Ellipsoide (50 % Wahrscheinlichkeit bei T <sub>Mess.</sub> ) für Ansicht entlang der <i>c</i> -Achse. . . . .	290
109	Thermische Ellipsoide (50 % Wahrscheinlichkeit bei T <sub>Mess.</sub> ) für Ansicht entlang der <i>b</i> -Achse–15°. Das Nummerierungsschema der Atome wurde der Übersicht halber weggelassen. . . . .	294
110	Thermische Ellipsoide (50 % Wahrscheinlichkeit bei T <sub>Mess.</sub> ) für Ansicht entlang der <i>a</i> -Achse–10°. . . . .	302
111	Thermische Ellipsoide (50 % Wahrscheinlichkeit bei T <sub>Mess.</sub> ) für Ansicht entlang der <i>c</i> -Achse+90°. . . . .	308
112	Thermische Ellipsoide (50 % Wahrscheinlichkeit bei T <sub>Mess.</sub> ) für 9-Phenyl-10-methylacridiniumhexafluorophosphat (21 PF <sub>6</sub> ). Ansicht entlang der <i>c</i> -Achse. . . . .	312
113	Vergleich der ber. Strukturen (B3LYP/6-31G(d) mit CPCM für Acetonitril) des Grundzustand (S <sub>0</sub> ) mit der Geometrie im niedrigsten Triplett-Zustand (T <sub>1</sub> ) für das 9-Phenyl- (21) bzw. das 9-Thienyl-10-methylacridinium-Ion (22) . . . . .	329

## A.2 SCHEMENVERZEICHNIS

1.1	Strukturformeln und Nummerierungsschemata der bekanntesten Polypyridyl-Liganden und des Acridins (1). . . . .	3
1.2	Schematische Darstellung des Projektziels. . . . .	4
1.3	<i>mer/fac</i> -Isomerieerscheinung bei gleichartig funktionalisierten bpy-Liganden in ihren Metall(II)-Komplexen [M <sup>II</sup> (bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> ( <b>a</b> , <b>b</b> ) und bei gleichartig substituierten tpy-Liganden in [M <sup>II</sup> (tpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> ( <b>c</b> ). . . . .	7
1.4	PERRIN-JABLONSKI-Diagramme zur schematischen Darstellung der energetischen Unterschiede zwischen dem Komplex [Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (2) ( <b>a</b> ) und [Ru(tpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (3) ( <b>b</b> ) nach Photoanregung. Eigene Darstellung in Anlehnung an Ref. [26, 34, 43], Werte für Δ <i>E</i> (2) aus Ref. [34, 51], Δ <i>E</i> (3) aus Ref. [58, 59].	12

- 1.5 Photophysikalische Kenngrößen von verschiedenen Polypyridylruthenium(II)-Komplexen und qualitative PERRIN-JABLONSKY-Diagramme mit Verdeutlichung der Hauptpfade für Relaxation über Emission oder strahlungslose Desaktivierung in Anlehnung an Ref. [24, 26, 47]. . . . . 13
- 1.6 Erklärung der Parameter, welche die Desaktivierung über das *energy gap law* beeinflussen: Es wird von dem Nominalfall (Schema **a**) mit einem gegebenen Energieabstand (*energy gap*)  $\Delta E_{00}$  und einem relativen Versatz der Kernkoordinaten zwischen Grund- und angeregten Zustand  $\Delta Q$  ausgegangen. Ist bei gleichem Energieunterschied die Verzerrung im angeregten Zustand größer (**b**), vergrößert sich die Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung durch vibronische Überlappung der Schwingungswellenfunktionen. Liegt bei gleichem Versatz der Kernkoordinaten der angeregte Zustand bei niedriger Energie (**c**), ist wiederum eine effiziente Interaktion mit tieferen Vibrationswellenfunktionen des Grundzustands möglich, da diese höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeiten um die mittleren Kernkoordinaten haben. Erstellt und modifiziert nach Ref. [48, 72]. . . . . 15
- 1.7 Photophysikalische Kenngrößen von verschiedenen Systeme mit Ligandenmodifikationen für die Veränderung des Bisswinkels N–Ru–N oder der  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Stärke. . . 17
- 1.8 Erklärung des Multichromophoransatz nach Ref. [87] für ein Verbund aus photoaktiven Metallkomplexen wie z.B. [Ru(bpy)(phen–R)]<sup>2+</sup>-Derivaten und einem organischen Chromophor wie dem Pyren (dunkelrot). Unbedeutende Desaktivierungspfade sind mattiert eingezeichnet. In der Veröffentlichung von FORD und ROGERS ist der Linker (dunkelcyan) ein Buttersäureamid. <sup>[86]</sup> . . . . . 19
- 1.9 Die von den Forschergruppen um BENNISTON, HARRIMAN und ZIESSEL *et al.* publizierten, bichromophoren Bis(terpyridin)metall- 17 <sup>[89]</sup> und 19 <sup>[90]</sup> bzw. Tris(bipyridin)metall-Komplexe 18 <sup>[89]</sup> mit Pyren-Bausteinen. . . 21
- 1.10 Von den Forschergruppen um CONSTABLE, BALZANI und MAESTRI *et al.* (14, 15) <sup>[15]</sup> sowie um HANAN und CAMPAGNA *et al.* <sup>[16]</sup> (20) publizierte, multichromophore Bis(terpyridin)metal-Komplexe mit Anthracen-Bausteinen. . . 23
- 1.11 Schematische Darstellung zum Projektziel mit konjugierten Linker-Bausteinen. . . . . 25
- 1.12 9-Aryl-10-methylacridinium-Ionen mit Phenyl- (21), Thienyl- (22) oder Mesityl-Substituenten (23) an 9-Position. Gegenionen sind nicht eingezeichnet. . . . . 26

1.13	Synthetisierte Terpyridin-Liganden mit Acridin- oder 10-Methylacridinium-Substituenten 24 – 27. . . . .	27
1.14	Metallionenkoordinierende Acridinium-Systeme 28 (R=H) und 28 (R=Me) von VERHOEVEN <i>et al.</i> <sup>[97,111]</sup> sowie das Calix[4]aren-Acridinium-System 30 von ABRAHAM <i>et al.</i> <sup>[112,113]</sup>	27
1.15	Bisher veröffentlichte, verwandte Systeme zu dem hier vorgestellten Ansatz. . . . .	29
1.16	Acridin-Synthese nach BERNTHSEN (z.B. R = Ph, Me = 34, H = 1). <sup>[125]</sup> . . . . .	30
1.17	Verkürzte Darstellung der Syntheseroute zur Stammverbindung der Ligandenfamilie, dem 9-([2,2':6;2''-Terpyridin]-4'-yl)acridin (24 = AT-Ligand), ausgehend von 9-Methylacridin (34). . . . .	31
1.18	Versuchte Umsetzungen von 9-( <i>p</i> -Tolyl)acridin (36a) zur direkten Synthese von 4-(Acridin-9-yl)benzaldehyd (37) oder <i>via</i> 9-(4-(Brommethyl)phenyl)acridin (38). . . . .	32
1.19	Synthese der geschützten Aldehydvorstufen 41 bzw. 42 ausgehend von kommerziell erhältlichen 4-Bromphenylaldehyd (39) bzw. Thiophen-2-carbaldehyd (40). . . . .	34
1.20	Synthese der Acridanacetale 45 bzw. 46 ausgehend von den Acetalen 41 bzw. 42 durch Metallierung und Umsetzung mit 10-Methylacridinium-Salzen (47). . . . .	36
1.21	Ursprüngliche Syntheseroute zu Acridanphenylacetal 45 über Umsetzung der geschützten Aldehyds 41 mit Acridin-9( <i>10H</i> )-on (44) zu Acridiniumphenylacetal 43 und nachfolgender Reduktion. . . . .	37
1.22	Syntheseroute zu dem 5-(Acridin-9-yl)thienyl-2-carbaldehyd 50 als Vorstufe für den ATT-Liganden (26) ausgehend von 9( <i>10H</i> )-Acridinon (51) <i>via</i> 10-((2-Methoxyethoxy)methyl)acridin-9( <i>10H</i> )-on (52). . . . .	39
1.23	Allgemeiner Ablauf der Synthese von 4'-substituierten 2,2':6;2''-Terpyridinen nach dem KRÖHNKE-Ansatz. . . . .	41
1.24	3 : 1- bzw. 3 : 2-Nebenprodukte Cyclohexadiol 53 bzw. Cyclohexanol 54 der Terpyridin-Synthese <sup>[154,155,156,157,158]</sup> am Beispiel der Nebenreaktion von 2-Acetylpyridin (55) mit Acridinaldehyd 48. . . . .	42
1.25	Nomenklatorsystem für NMR-spektroskopische Zuweisungen an den Terpyridin-Liganden dieser Arbeit. . . . .	43
1.26	Synthetisierte Terpyridin-Liganden mit Acridin- oder 10-Methylacridinium-Substituenten 24 – 27. . . . .	44
1.27	Synthetisierte Bis(terpyridin)ruthenium(II) und Zink(II)-Komplexe mit Acridin- bzw. 10-Methylacridinium-Substituenten 62-66 (Ru <sup>II</sup> ) sowie 67 -70 (Zn <sup>II</sup> ). . . . .	46

1.28	SCHENCK-En-Reaktion von 2,3-Dimethyl-2-buten (84) zu 3-Hydroperoxy-2,3-dimethylbut-1-en (85). [234,235] . . . . .	120
1.29	Produkte der SCHENCK-En-Reaktion von (R)-(+)-Limonen (86a) mit Singulett-Sauerstoff ( $O_2^1\Delta_g$ ), viz. Hydroperoxide 87a-f. [235,243,246] . . . . .	124
1.30	Bildung von Juglon (92) aus der Reaktion von DHN (91) mit Singulett-Sauerstoff ( $O_2^1\Delta_g$ ) und nachgelagerter Dehydratisierung der <i>endo</i> -Peroxidzwischenstufe. [257] . . . . .	130
1.31	Der <i>missing link</i> der Komplexfamilie 94a und weitergedachte, rotationsgehinderte Varianten 94b,c. . . . .	152
2.1	Synthese von 5-Phenyl-2-aminopyrimidin (HAP) (96) und Darstellung von analog synthetisierten Derivaten mit 1-Naphthyl- (97a) und 2-Naphthyl-Resten (97b) [276] sowie des fluorierten Analogons FAP (98). [277] . . . . .	159
2.2	Synthese der Derivate OFAP (101) und NFAP (100) ausgehend von 5-Pentafluorphenyl-2-aminopyrimidin (98), welches als FAP abgekürzt wird. . . . .	163
2.3	Darstellung des Ziels, Bausteine aus dem AK HOGE und MATTAY zu (E)-5,5'-(Diazen-1,2-diylbis(2,3,5,6-tetrafluor-4,1-phenylen))bis(pyrimidin-2-amin) (102) zu kombinieren. . . . .	175
2.4	Synthese von 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin-2-amin (103) ausgehend von FAP (98). . . . .	176
2.5	Synthese der $C_6F_5CN$ ( $Ph_FCN$ )- bzw. $C_5F_5N$ ( $Py_F$ )-Azo-FAP-Derivate 105 und 106 sowie die versuchte Darstellung des symmetrischen Azo-FAP-Derivats 102 ausgehend von 103. . . . .	177
2.6	Erklärung für die Berechnung der vertikalen und adiabatischen EA bzw. der Gesamtreorganisationsenergie für den reduktive Ladungstransfer ( $\lambda^-$ ) via BORN-HABER-ähnlichem Vierpunkt-Kreisprozess. [315,316] . . . . .	187
2.7	Potentielle Syntheseeziele um das FAP-Projekt in die Richtung sogenannten ‚ <i>crystal engineering</i> ‘ weiterzuentwickeln. . . . .	193
2.8	Potentielle Syntheseeziele, um die beiden Projekte zu vereinen: Kombination des FAP- und (Azo-)Terpyridin-Bausteins in ein Molekül für den Aufbau von Liganden-verbrückten Koordinationspolymeren mit einfach (grün) bzw. zweifach geladenen Metallionen (rot). Anionen wurden von der Darstellung ausgenommen. . . . .	194

2.9	Literaturbekannte Synthese von 5-Chlor-2-((4-chlorphenyl)diazenyl)pyrimidin (115) als Ligand und zugehöriger Cu <sup>I</sup> -Komplex ([μ-115{Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]), <sup>[323]</sup> in welchem 115 als Azaradikalanion vorliegt (a), sowie Übertragung dieser Idee auf FAP (98) für die Synthese der ‚inversen‘ Azo-FAP-Derivate 114a bzw. 114b (b). . . . .	196
2.10	Synthese von AAP-Derivaten und ihrer Metallkomplexe ([M(AAP) <sub>2</sub> X <sub>n</sub> ]) nach SINHA <i>et al.</i> <sup>[325,326]</sup> bzw. mögliche Synthese von FAP-Derivaten wie 116 oder dem Nitril-Derivat 117 nach demselben Schema. . . . .	197

### A.3 TABELLENVERZEICHNIS

1	Zusammenfassung der Versuche zur Funktionalisierung der Methylgruppe des 9-( <i>p</i> -Tolyl)acridins (36a) . . . . .	33
2	<sup>1</sup> H-NMR-Daten (δ / ppm) und Zuordnung der Signale (siehe Abbildung am Seitenrand) für die synthetisierten Terpyridin-Liganden mit Acridan-, Acridin- oder Acridinium-Rest sowie 9-Phenyl-10-methylacridiniumhexafluorophosphat (21 PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ) (eigene Verb.) und bereits publizierte NMR-Daten für die jeweiligen Stammverbindungen, <i>viz.</i> Acridin <sup>[9,163]</sup> (1), 2,2';6',2''-Terpyridin <sup>[66,134]</sup> (58) sowie die 4'-substituierten tpy-Derivate mit Phenyl-, <sup>[134]</sup> 4-Pyridyl- <sup>[66]</sup> und 2-Thienyl-Rest <sup>[69,164]</sup> 59, 60 bzw. 61. . . . .	45
3	Auszug aus den <sup>1</sup> H-NMR-Daten (δ / ppm) und Zuordnung der Signale (siehe Abbildung am Seitenrand) für die synthetisierten Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexe 62-66 und zugehörigen Zink(II)-Komplexe 67-70 sowie bereits literaturbekannte NMR-Daten für die Stammkomplexe der Ru <sup>II</sup> -Reihe [Ru(tpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (3), <sup>[66,134]</sup> [Ru(phtpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (5), <sup>[66,134]</sup> [Ru(pytpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (31) <sup>[66]</sup> und [Ru(thtpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (7a). <sup>[69,164]</sup> . . . . .	52
4	Ausgewählte, experimentell bestimmte Bindungslängen (Å) und -winkel (∠ / °) für [Ru(MeAT) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> (63) und [Zn(MeATT) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> (70) sowie für Referenzsysteme aus der Literatur. . . . .	59
5	Photophysikalische Daten für die Bis(terpyridin)ruthenium(II)- 62-66 und Zink(II)-Komplexe 67-70, den entsprechenden Liganden AT (24), ATT (26), MeAPhT (25) und MeATT (27) sowie für einige Referenzsysteme aus der Literatur ([Ref.]). . . . .	69
6	Auszug aus den elektrochemischen Daten für Ru <sup>II</sup> -Komplexe 62-66. . . . .	81

7	Vergleich von ausgewählten Strukturparametern (Distanzen / Å, Winkel ( $\angle$ ) / °) von Komplexen 64-66 im Grundzustand $S_0$ (mit B3LYP und PBE0-Funktional) und den verschiedenen gefundenen Triplett-Zuständen ( $^3LC$ , $^3MLCT$ und $^3MC$ , alle mit B3LYP). Auffällige Werte sind in hellrot markiert. . . . .	92
8	Energieunterschied des optimierten Grundzustands zu den optimierten $^3MLCT$ -, $^3MC$ - bzw. $^3LC$ -Zuständen über die $\Delta E$ -SCF-Methode (= $\Delta E_{\text{diabatisch}}$ ) und über TD-DFT zu $T_1^c$ (= $\Delta E_{\text{adiabatisch}}$ ) mit verschiedenen Grundzustandsgeometrien (B3LYP Geo., PBE0 Geo.) für die $Ru^{II}$ -Serie 62-66 und die $Zn^{II}$ -Komplexe 69 und 70 sowie für 9-(4-Pheny)- bzw. 9-(2-Thienyl)-10-methylacridinium 21 bzw. 22 als Referenz. . . . .	94
9	Via TD-DFT mit B3LYP 6-31G(d)/LANL2DZ-Methode berechnete Zustandsübergänge für die Komplexe 62-66 sowie der Referenzen 31 und 32a,b (eigene Rechnung und aus Ref. [121]) mit Angabe der verwendeten Symmetrie des Komplexes (S.), der berechneten (ber.) Energie, Unterschied zum Experiment ( $\Delta E = E_{\text{ber.}} - E_{\text{exp.}}$ ), Oszillatorstärke ( $f$ ), den beteiligten MOs und ihre Korrelation (in %) sowie Charakter der Donor- (D) bzw. Akzeptor-MOs (A) separiert nach Fragmentbeteiligung (ebenfalls in %). . . . .	105
10	Signalreihenfolge bzw. Retentionszeiten ( $t_{\text{Ret.}}$ ) (in min) und Zuweisung der isomeren Alkohole 88a-f nach Photooxygenierung von Limonen (86) durch Singulett-Sauerstoff ( $O_2\ ^1\Delta_g$ ) und Reduktion aus der Literatur ([Ref.]) und in diese Arbeit (d. A.). . . .	128
11	Verteilung (in %) der Photooxygenierungsprodukte von Limonen (86) aus der Literatur, das arithmetische Mittel ( $M_w$ ) mit $\pm$ Std. Abw. ( $1\sigma$ ), nicht-photochemische Referenzversuche sowie beobachtete Produktverteilung der Photooxygenierung mit den Bis(terpyridin)-Komplexen 69, 70, 65 und 66 dieser Arbeit und Methylenblau (89). Es wird nicht zwischen den Primärprodukten, den Hydroperoxiden 87a-f, und den Alkoholen 88a-f nach Reduktion unterschieden. . . . .	129
12	Experimentell bestimmte (mittlere) Bindungslängen (in Å) und -winkel ( $\angle$ in °) des 10-Methyl-9(10H)-acridinons (44) bzw. 9(10H)-Acridinons (51) im Vergleich zu 44 in den Co-Kristallen. . . .	138
13	Kristalldaten und ausgewählte (mittlere) Bindungslängen (in Å) und -winkel ( $\angle$ / °) für das 9-Phenyl-10-methylacridinium-Kation <sup>[98,110]</sup> (21) bzw. des 9-( <i>p</i> -Tolyl)-Derivates <sup>[265]</sup> (93) im Festkörper sowie für die beiden kristallographisch unabhängigen Molekülonen von 21 in dem Co-Kristall 44+21. . . . .	141
14	Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Strukturparametern (Distanzen in Å, Winkel ( $\angle$ ) in °) für 105. . . . .	190
15	Zusammenstellung der synthetisierten Verbindungen, Verb.-Nº für diese Arbeit (d. A.) und Literaturverweis ([Ref.]). . . . .	203

16	Kristalldaten und Strukturlösung für 106 (in Englisch). . . . .	286
17	Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jeeb08. $U_{\text{eq}}$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized $U_{ij}$ tensor. . . . .	287
18	Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jeeb08. $U_{\text{eq}}$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized $U_{ij}$ tensor. . . . .	288
19	Bindungslängen und -winkel für jeeb08. . . . .	289
20	Kristalldaten und Strukturlösung für 105 (in Englisch). . . . .	291
21	Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jeeb09. $U_{\text{eq}}$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized $U_{ij}$ tensor. . . . .	292
22	Bindungslängen und -winkel für jeeb09. . . . .	293
23	Kristalldaten und Strukturlösung für MK [44+43] (in Englisch). . . . .	295
24	Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jeeb02. $U_{\text{eq}}$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized $U_{ij}$ tensor. . . . .	296
25	Kristalldaten und Strukturlösung für MK [44+21] (in Englisch). . . . .	303
26	Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jeeb05. $U_{\text{eq}}$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized $U_{ij}$ tensor. . . . .	304
27	Bindungslängen und -winkel für jeeb05 . . . . .	306
28	Kristalldaten und Strukturlösung für 43 (in Englisch). . . . .	309
29	Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jeeb03. $U_{\text{eq}}$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized $U_{ij}$ tensor. . . . .	310
30	Bindungslängen und -winkel für jeeb03. . . . .	311
31	Kristalldaten und Strukturlösung für 21 $\text{PF}_6$ (in Englisch). . . . .	313
32	Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jeeb10. $U_{\text{eq}}$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized $U_{ij}$ tensor. . . . .	314
33	Bindungslängen und -winkel für jeeb10. . . . .	315

## A.4 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

In alphabetischer Reihenfolge:

$a_0$	BOHR'sche Radius	
$\text{A}^1\text{O}_2$	Singulett-Sauerstoff-Akzeptor . . . . .	130
AAP	2-Arylazopyrimidin . . . . .	196
AK	Arbeitskreis . . . . .	3
AP	Aminopyrimidin . . . . .	157
Äq.	Äquivalent . . . . .	30

ATR	abgeschwächte Totalreflexion, abgekürzt nach engl. <i>attenuated total reflection</i> . . . . .	53
ber.	berechnet . . . . .	105
bpy	2,2'-Bipyridin . . . . .	5
bqp	Bis(8'-chinolyl)pyridin, abgekürzt nach engl. <i>bis(8'-quinoliny)pyridine</i> . . . . .	16
CAS	<i>Chemical Abstract Service</i> . . . . .	6
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>	
COSY	abgekürzt nach engl. <i>correlated spectroscopy</i> , 2D-NMR-Methode	37
CPCM	abgekürzt nach engl. <i>conductor-like polarizable continuum model</i>	
CS	ladungstrennt, abgekürzt nach englisch <i>charge separated</i> . . . . .	5
CT	Charge-Transfer, in die deutsche Sprache übernommen nach engl. <i>charge transfer</i> . . . . .	4
d. A.	diese Arbeit . . . . .	30
DC	Dünnschichtchromatographie . . . . .	32
DCTB	<i>trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril</i> , verkürzt von Dicyano... <i>tert</i> -Butyl... . . . . .	55
DBPO	Dibenzoylperoxid . . . . .	32
DFT	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	26
DHN	1,5-Dihydroxynaphthalin . . . . .	130
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid . . . . .	78
DMSO	Dimethylsulfoxid . . . . .	45
DPA	9,10-Diphenylanthracen . . . . .	119
DPBF	1,3-Diphenylisobenzofuran . . . . .	130
DSSC	Farbstoff-sensibilisierte Solarzelle, nach englisch <i>dye-sensitized solar-cells</i> . . . . .	1
d. Th.	der Theorie . . . . .	31
EA	Elektronenaffinität . . . . .	174
ECP	effektives Kernpotential, nach englisch <i>effective core potential</i> . . . . .	85
EDG	elektronendonierende Gruppe, nach englisch <i>electron donating group</i> . . . . .	8
EI	Elektronenstoßionisation, abgekürzt nach engl. <i>electron impact</i>	201
ESI	Elektrosprayionisation . . . . .	201
ESR	Elektronenspinresonanz . . . . .	195
$e^-T$	Elektronentransfer . . . . .	9
ET	Energietransfer . . . . .	18
EWG	elektronenziehende Gruppe, nach englisch <i>electron withdrawing group</i> . . . . .	8
EZI	elektronische Zusatzinformationen . . . . .	32
exp.	experimentell . . . . .	188
FAP	5-Pentafluorphenyl-2-aminopyrimidin . . . . .	159
Fc <sup>+</sup> /Fc	Ferrocenium/Ferrocen . . . . .	29
GC	Gaschromatographie . . . . .	32

HAP	5-Phenyl-2-aminopyrimidin . . . . .	158
HMQC	abgekürzt nach englisch <i>heteronuclear multiple quantum coherence</i> , 2D-NMR-Methode	
HOMO	abgekürzt nach englisch <i>highest occupied molecule orbital</i> . . . . .	11
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie , abgekürzt nach englisch <i>high performance liquid chromatography</i> . . . . .	162
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie („exakte Masse“), abgekürzt nach engl. <i>high-resolution mass spectrometry</i> („accurate mass“) .	201
IC	innere Umwandlung, abgekürzt nach engl. <i>internal conversion</i> .	11
ILCT	intraliganden Charge-Transfer, in die deutsche Sprache übernommen nach engl. <i>intra-ligand charge transfer</i> . . . . .	21
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>	
IR	Infrarot . . . . .	42
ISC	Interkombination abgekürzt nach englisch <i>intersystem crossing</i> .	11
LANL	<i>Los Alamos National Laboratory</i> . . . . .	85
LC	ligandenzentriert, abgekürzt nach englisch <i>ligand-centered</i> . . .	77
Lit.	Literatur . . . . .	216
LUMO	abgekürzt nach englisch <i>lowest unoccupied molecule orbital</i> . . . . .	11
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation, nach englisch <i>matrix-assisted laser desorption/ionization</i> . . . . .	55
MC	metallzentriert, abgekürzt nach englisch <i>metal-centered</i> . . . . .	11
MEM	2-Methoxyethoxymethylether . . . . .	39
Mw.	arithmetischer Mittelwert . . . . .	57
MK	Mischkristall . . . . .	136
MLCT	Metall-Ligand Charge-Transfer, in die deutsche Sprache übernommen nach engl. <i>metal to ligand charge transfer</i> . . . . .	9
MMLCT	Metall/Metall-Ligand Charge-Transfer (vgl. MLCT) . . . . .	172
MO	Molekülorbital . . . . .	85
MOF	Metall-organisches Gerüst, abgekürzt nach engl. <i>metal-organic framework</i> . . . . .	157
MS	Massenspektrometrie . . . . .	32
MV	Methylviologen . . . . .	107
μw	Mikrowellen . . . . .	30
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid . . . . .	32
NFAP	5-(4-(Dimethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-2-aminopyrimidin . . . . .	162
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode, abgekürzt nach engl. <i>normal hydrogen electrode</i> . . . . .	116
NHC	<i>N</i> -heterozyklisches Carben . . . . .	16
NMR	kernmagnetische Resonanz, abgekürzt nach englisch <i>nuclear magnetic resonance</i> . . . . .	1
n. v.	nicht verfügbar	
OFAP	5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-methoxyphenyl)-2-aminopyrimidin . .	162

org.	organisch . . . . .	206
PES	Hyperfläche der potentiellen Energie, abgekürzt nach englisch <i>potential energy surface</i> . . . . .	93
phen	1,10-Phenanthrolin . . . . .	6
PMT	Photomultiplier, abgekürzt nach englisch <i>photomultiplier tube</i> . . . . .	71
PTC	Phasentransferkatalyse, abgekürzt nach englisch <i>phase transfer catalysis</i> . . . . .	216
PTFE	Polytetrafluorethylen . . . . .	200
pts	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure	
Ref.	Referenz	
RMSD	abgekürzt nach englisch <i>root-mean-square deviation</i> . . . . .	14
RT	Raumtemperatur . . . . .	10
SCE	Kalomelektrode, abgekürzt nach englisch <i>saturated calomel electrode</i> . . . . .	42
SCF	Selbstkonsistentes Feld, abgekürzt nach engl. <i>self consistent field</i>	26
SDD	Stuttgart/Dresden-Basisatz	
SF	<i>SciFinder</i> <sup>®</sup> . . . . .	6
Smp.	Schmelzpunkt . . . . .	199
SOMO	abgekürzt nach englisch <i>single occupied molecule orbital</i> . . . . .	197
Std.	Standard	
TA	transiente Absorption . . . . .	11
TBA	Tetrabutylammonium . . . . .	176
TCSPC	zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung, abgekürzt nach englisch <i>time-correlated single photon counting</i> . . . . .	75
TD-DFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie, abgekürzt nach englisch <i>time-dependent density functional theory</i> , vgl. DFT . . . . .	85
TFA	Trifluoressigsäure . . . . .	38
THF	Tetrahydrofuran . . . . .	34
TMS	Tetramethylsilan . . . . .	199
TPA	Triphenylamin . . . . .	66
tpy	2,2':6',2''-Terpyridin . . . . .	5
$t_{\text{Ret.}}$	Retentionszeiten . . . . .	128
triflat	trifluormethansulfonat . . . . .	50
TTA	Triplet-Triplet-Annihilierung . . . . .	118
UV	Ultraviolett . . . . .	18
VdW	<i>Van der Waals</i> . . . . .	173
Verb.	Verbindung	
Vis	sichtbarer Spektralbereich, abgekürzt nach englisch <i>visible</i> . . . . .	18
WoS	<i>Web of Science</i> <sup>®</sup> . . . . .	6
XRPD	Röntgenpulverdiffraktometrie, abgekürzt nach engl. <i>X-ray powder diffraction</i> . . . . .	164



## A.5 ANALYTIK

### A.5.1 9-(*p*-Tolyl)acridin (36a)

#### A.5.1.1 NMR Spektroskopie

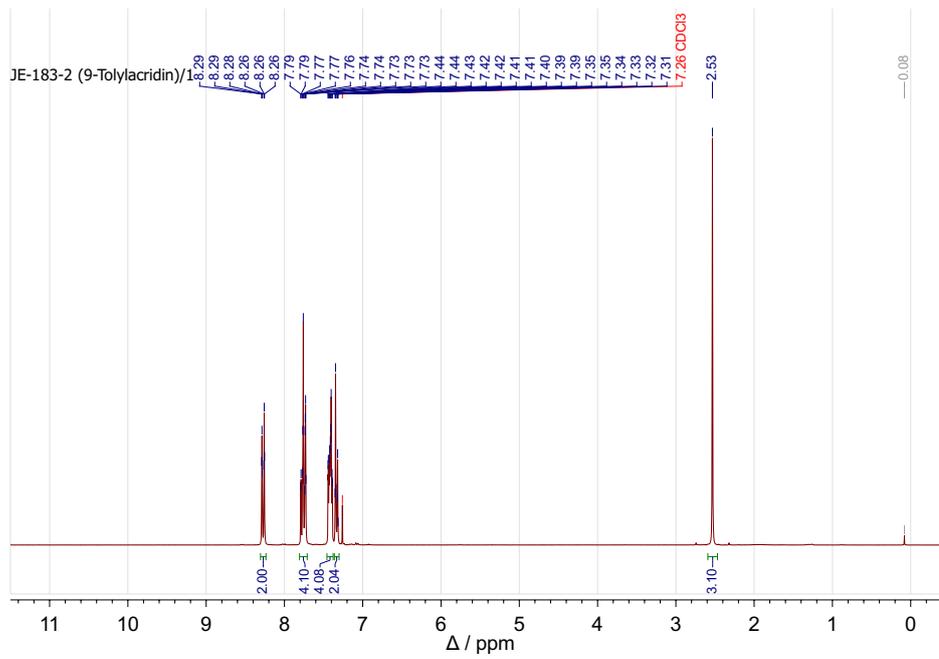


Abbildung 77.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 9-(*p*-Tolyl)acridin (36a).

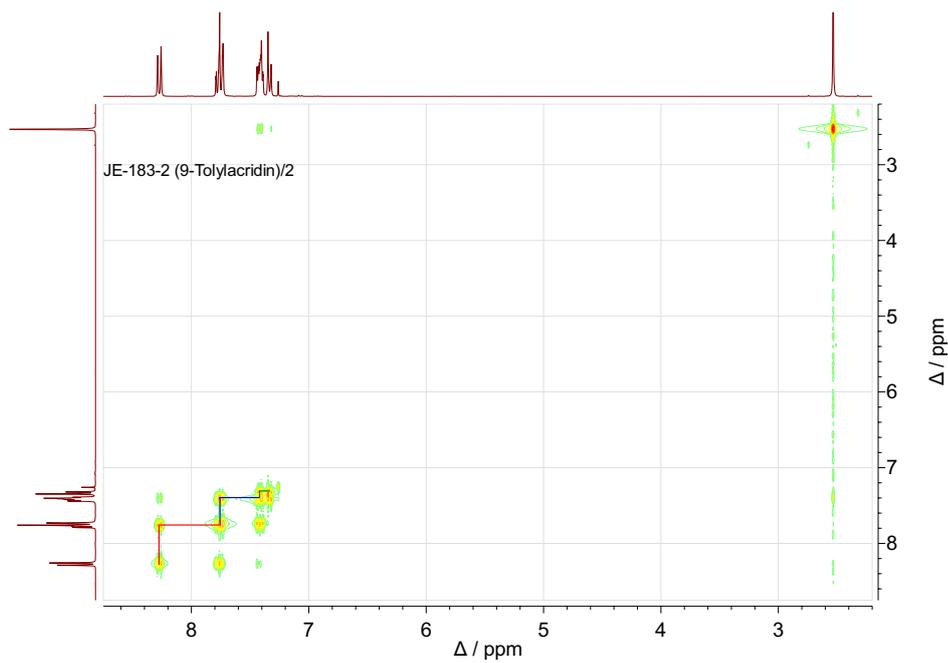


Abbildung 78.  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 36a.

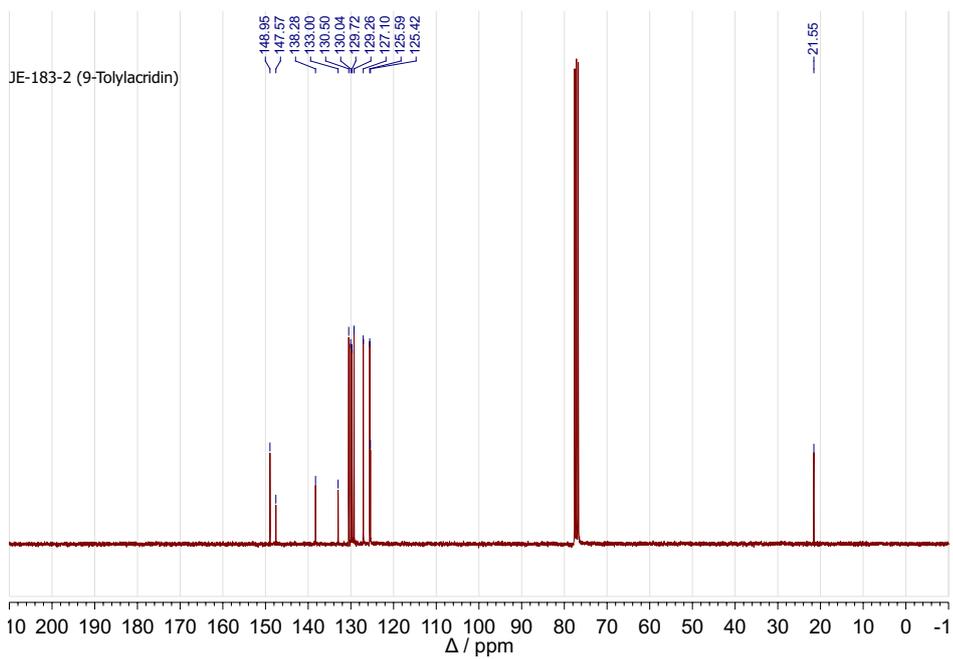


Abbildung 79.  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 36a.

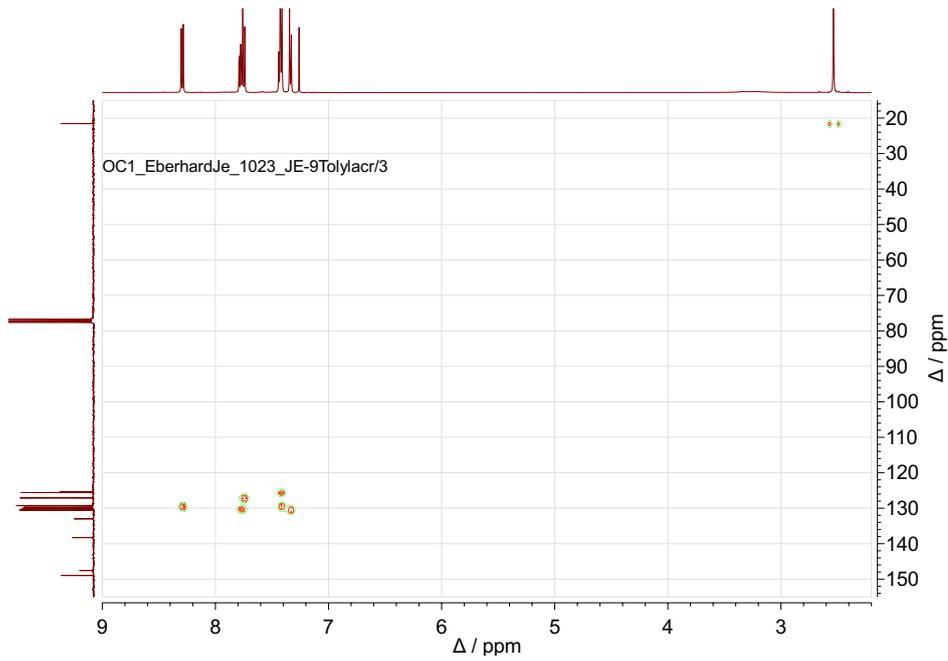


Abbildung 80.  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMOC (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 36a.

#### A.5.1.2 IR Spektroskopie

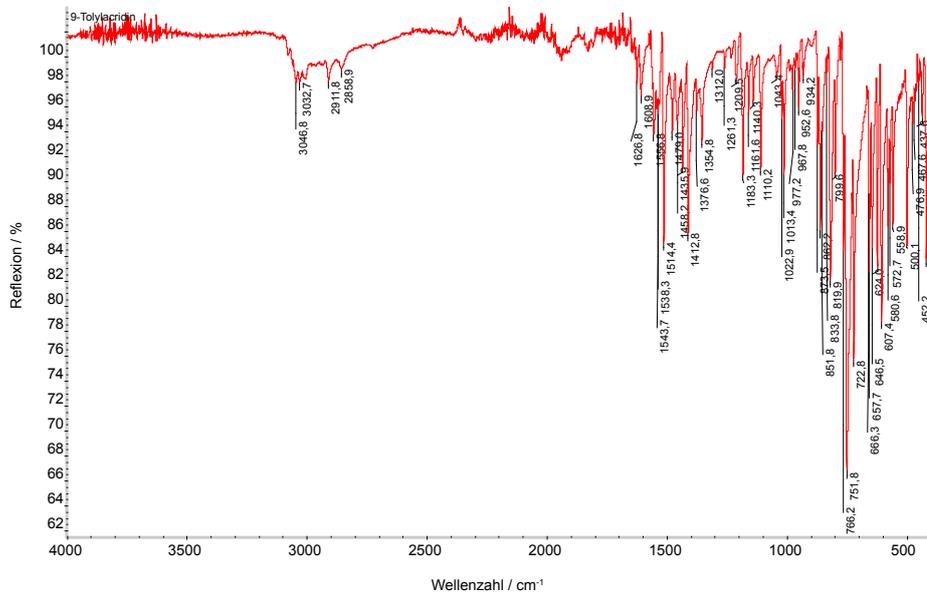


Abbildung 81. IR-Spektrum (ATR, Diamant) von 9-(*p*-Tolyl)acridin (36a).

A.5.2 Bis(9-([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl- $\kappa^3 N1,N1',N1''$ )acridin)zink(II)-bis(hexafluorophosphat) (67)

A.5.2.1 NMR Spektroskopie

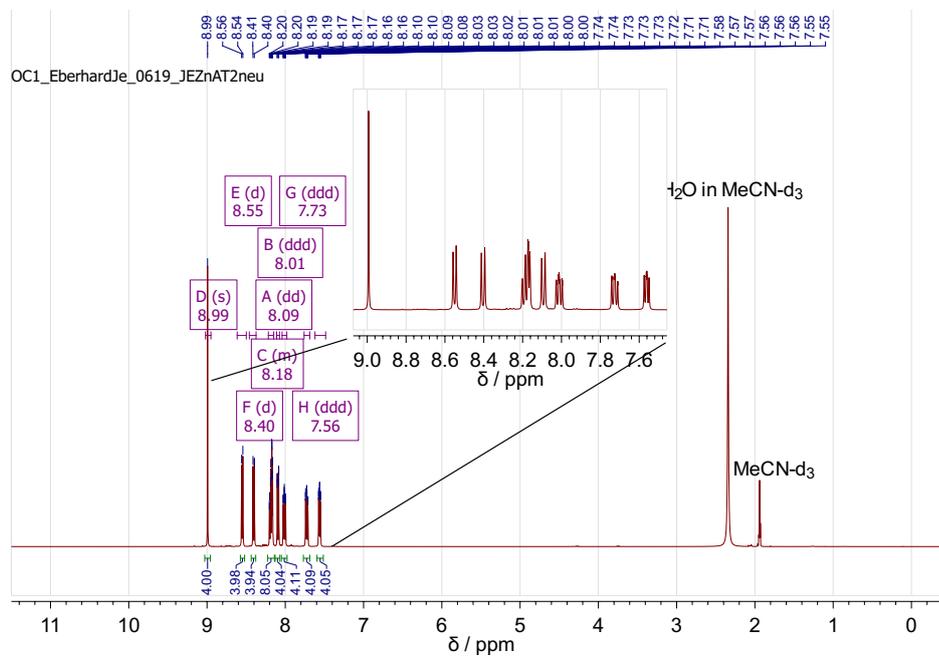


Abbildung 82.  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Zn}(\text{AT})_2][\text{PF}_6]_2$  (67).

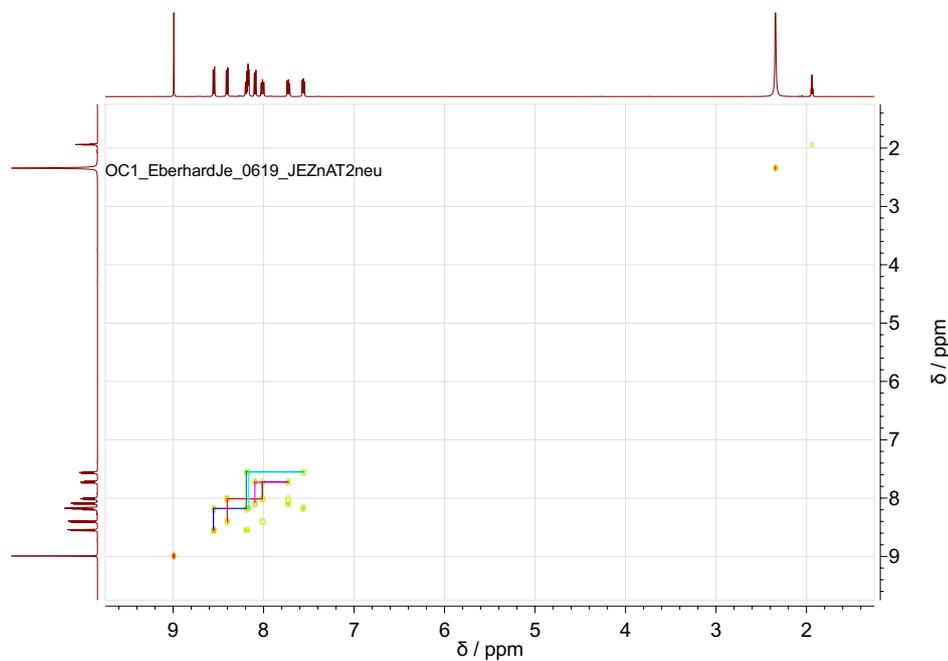


Abbildung 83.  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von 67.

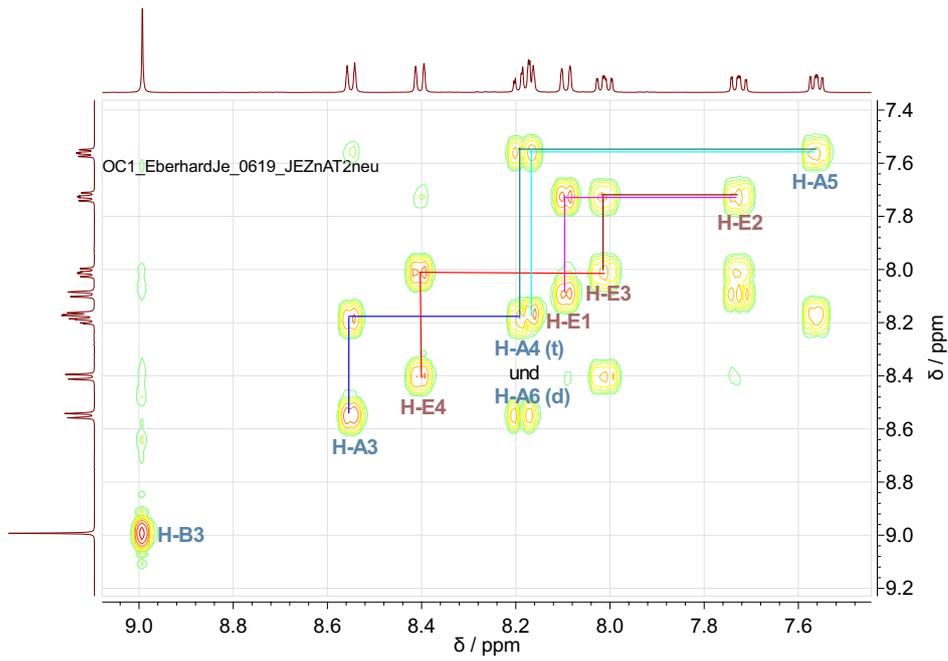


Abbildung 84. Vergrößerter Ausschnitt (aromatischer Bereich) des  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY von 67 (vgl. Abbildung 83).

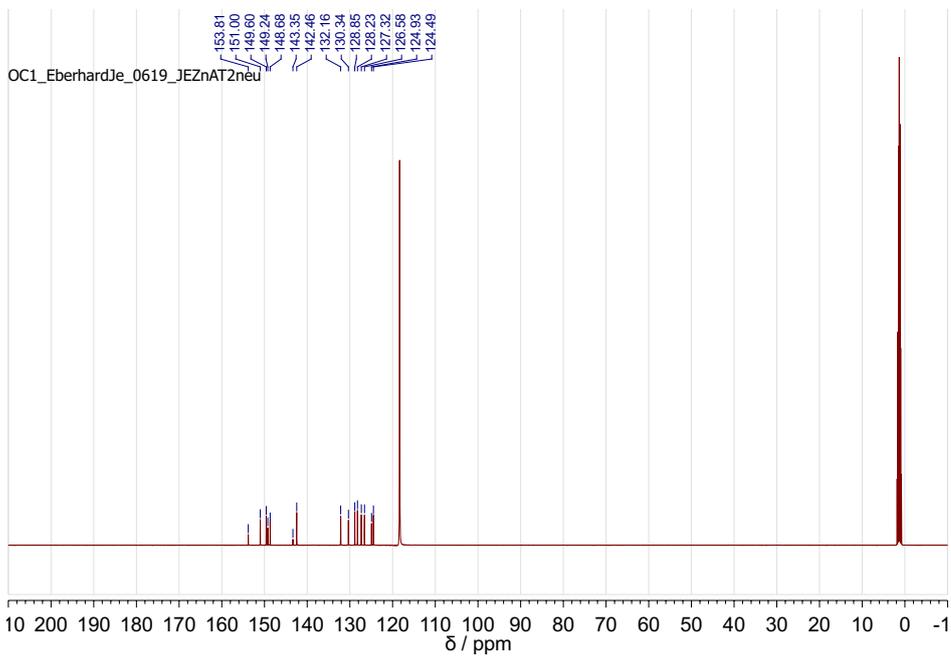


Abbildung 85.  $^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von 67.

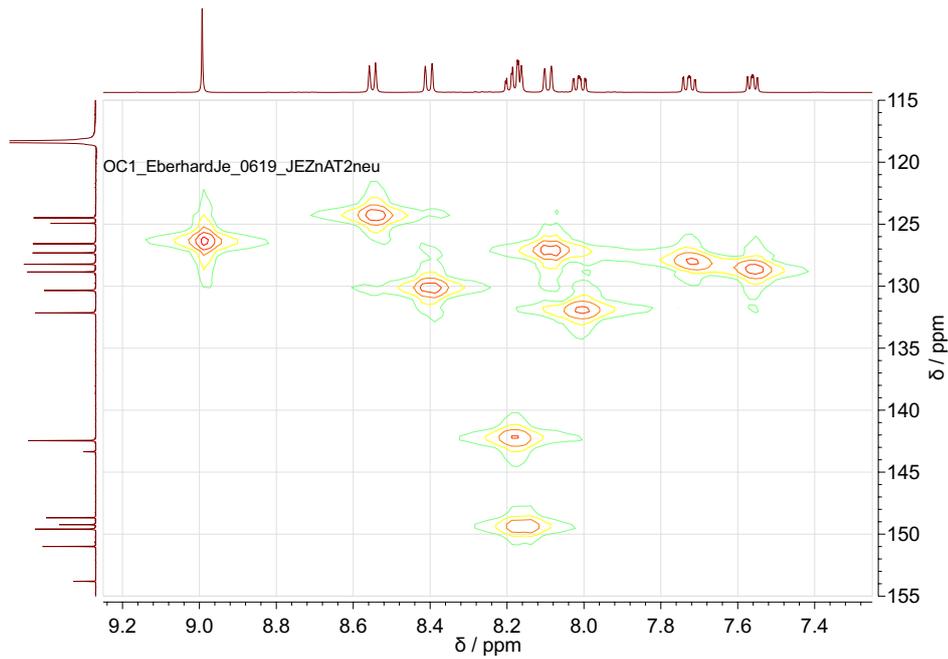


Abbildung 86.  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMPC (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von 67.

#### A.5.2.2 IR Spektroskopie

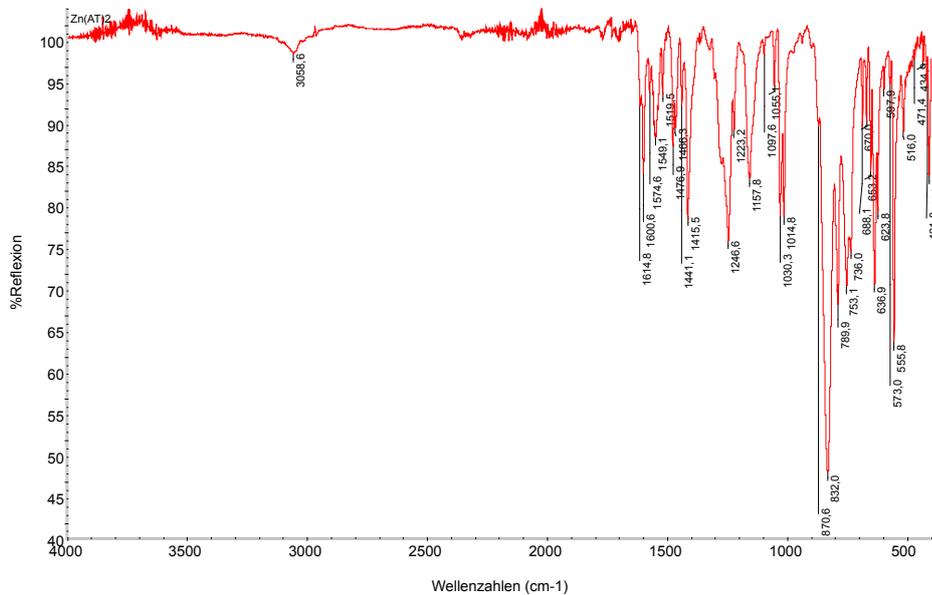


Abbildung 87. IR-Spektrum (ATR, Diamant) von  $[\text{Zn}(\text{AT})_2][\text{PF}_6]_2$  (67).

## A.5.3 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin-2-amin (103)

## A.5.3.1 NMR Spektroskopie

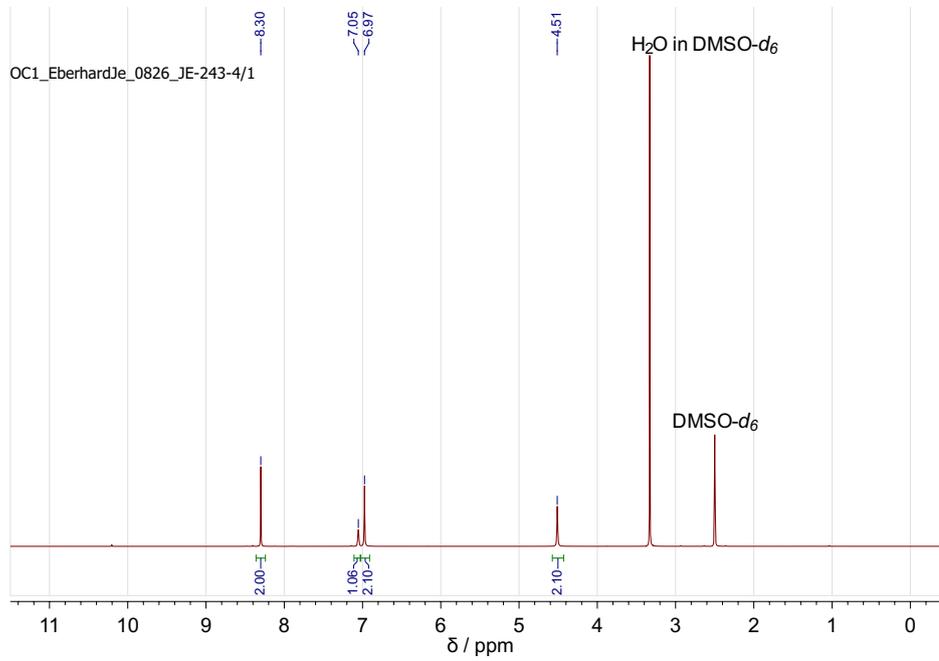


Abbildung 88. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) von 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin-2-amin (103).

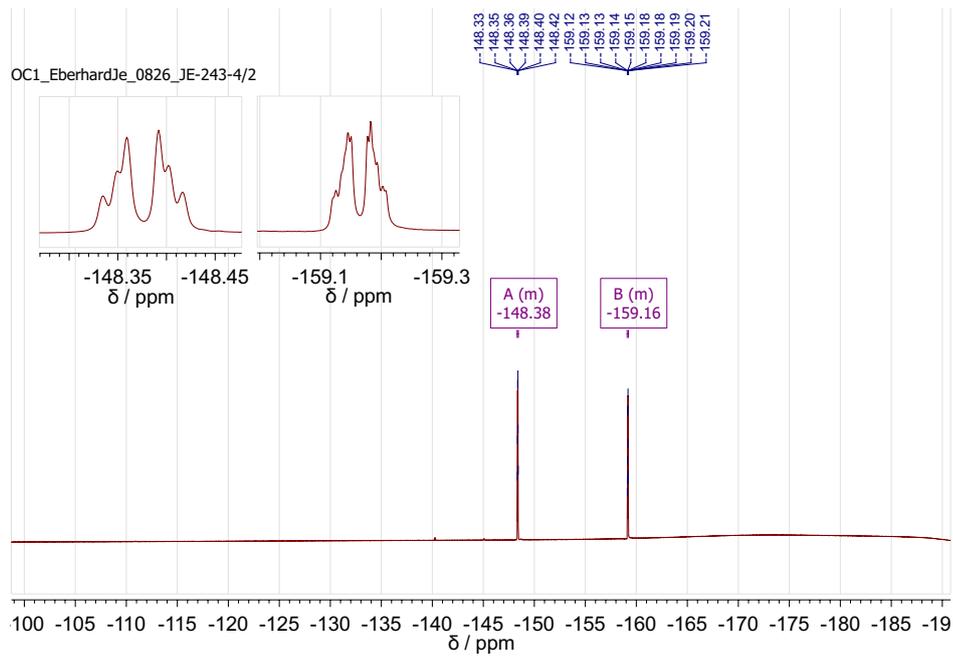


Abbildung 89.  $^{19}\text{F}$ -NMR (471 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) von 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin-2-amin (103).

#### A.5.3.2 IR Spektroskopie

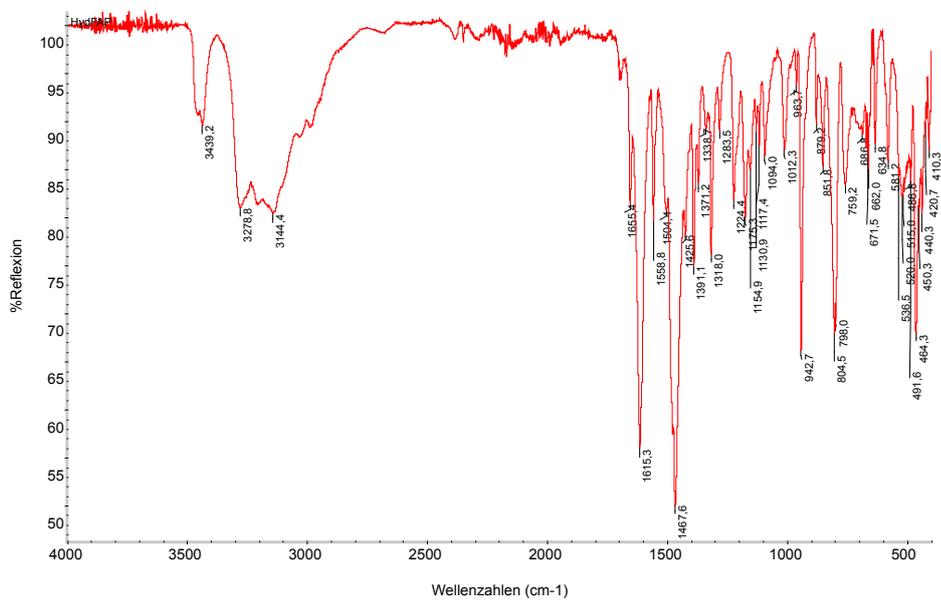
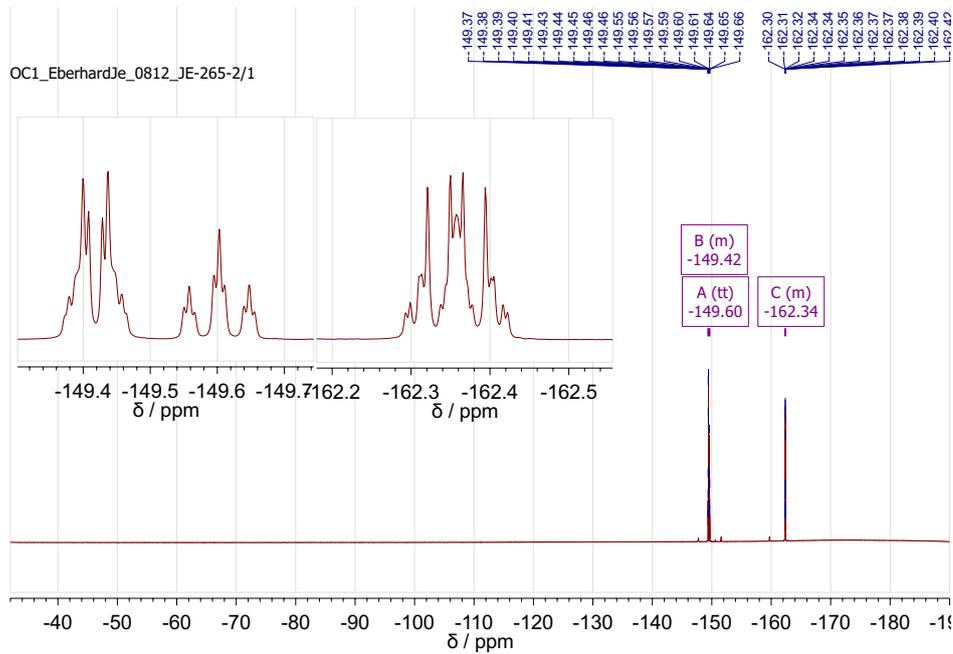


Abbildung 90. IR-Spektrum (ATR, Diamant) von 5-(2,3,5,6-Tetrafluoro-4-hydrazinylphenyl)pyrimidin-2-amin (103).

## A.5.4 Perfluorazobenzol (104)

## A.5.4.1 NMR Spektroskopie

Abbildung 91.  $^{19}\text{F}$ -NMR (471 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Perfluorazobenzol (104).

## A.5.4.2 IR Spektroskopie

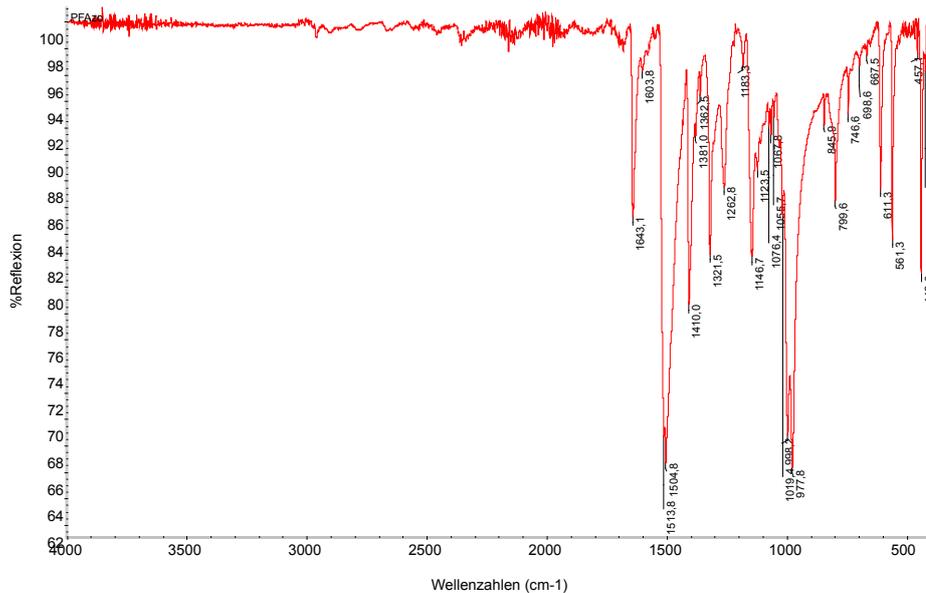


Abbildung 92. IR-Spektrum (ATR, Diamant) von Perfluorazobenzol (104).

A.5.5 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-((perfluorpyridin-4-yl)diazenyl)phenyl)-  
pyrimidin-2-amin (106)

## A.5.5.1 NMR Spektroskopie

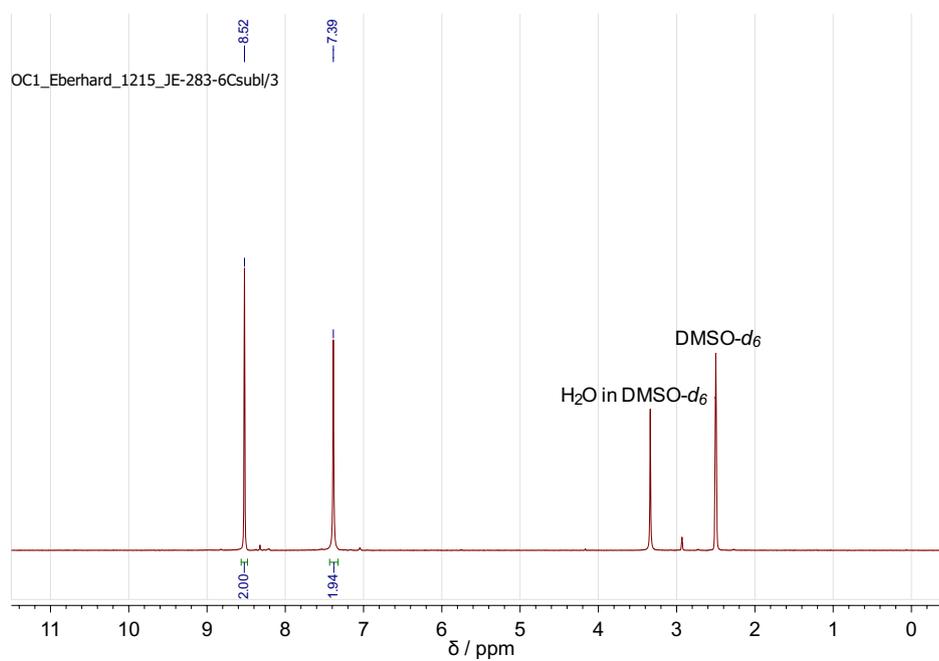


Abbildung 93.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ) von 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-((perfluorpyridin-4-yl)diazenyl)phenyl)pyrimidin-2-amin (106).

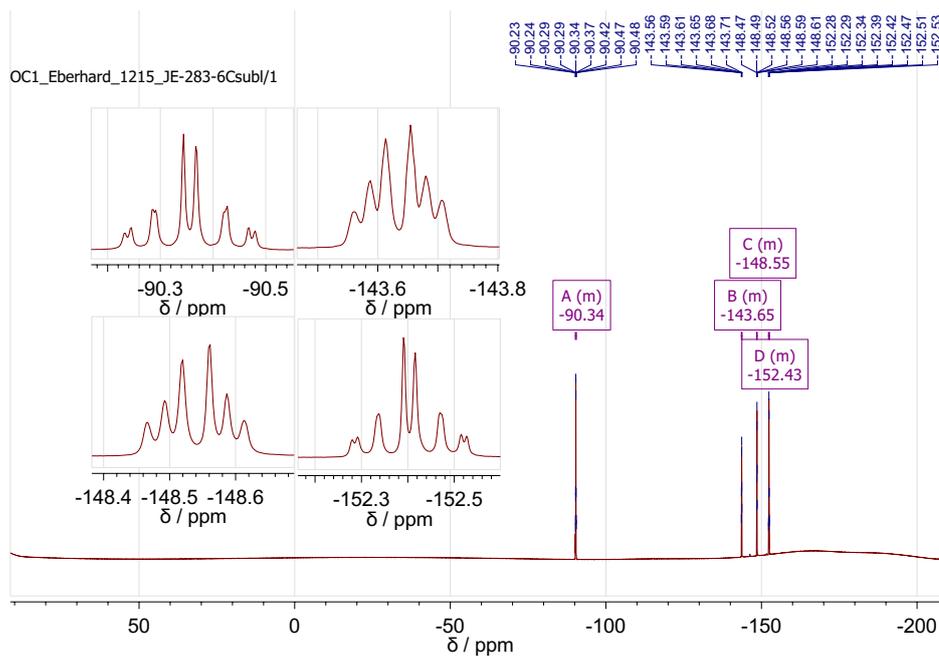


Abbildung 94.  $^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-((perfluorpyridin-4-yl)diazenyl)phenyl)pyrimidin-2-amin (106).

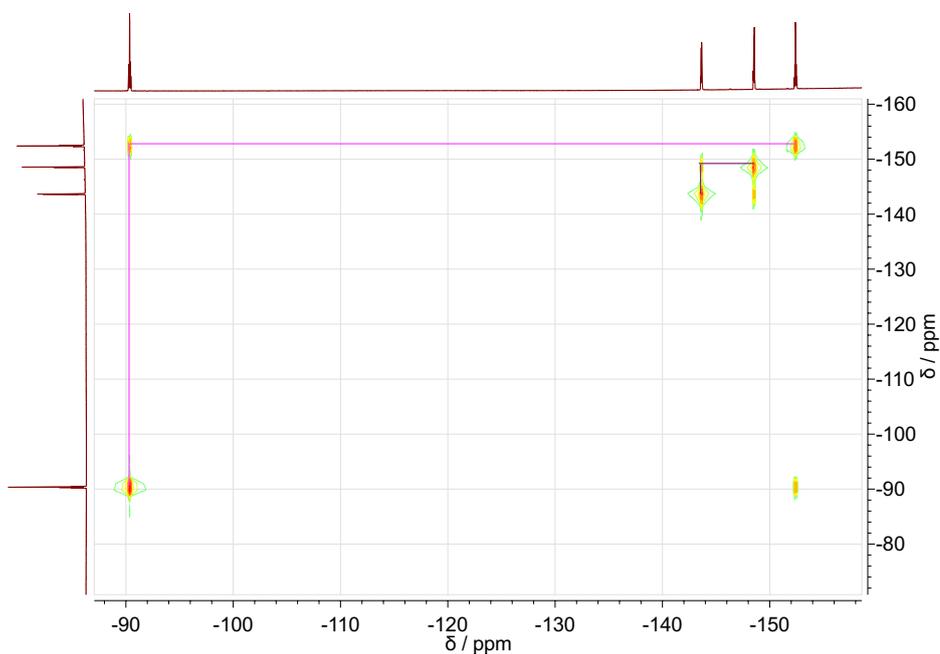


Abbildung 95.  $^{19}\text{F}$ ,  $^{19}\text{F}$ -COSY (282 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-((perfluorpyridin-4-yl)diazenyl)phenyl)pyrimidin-2-amin (106).

## A.5.5.2 IR Spektroskopie

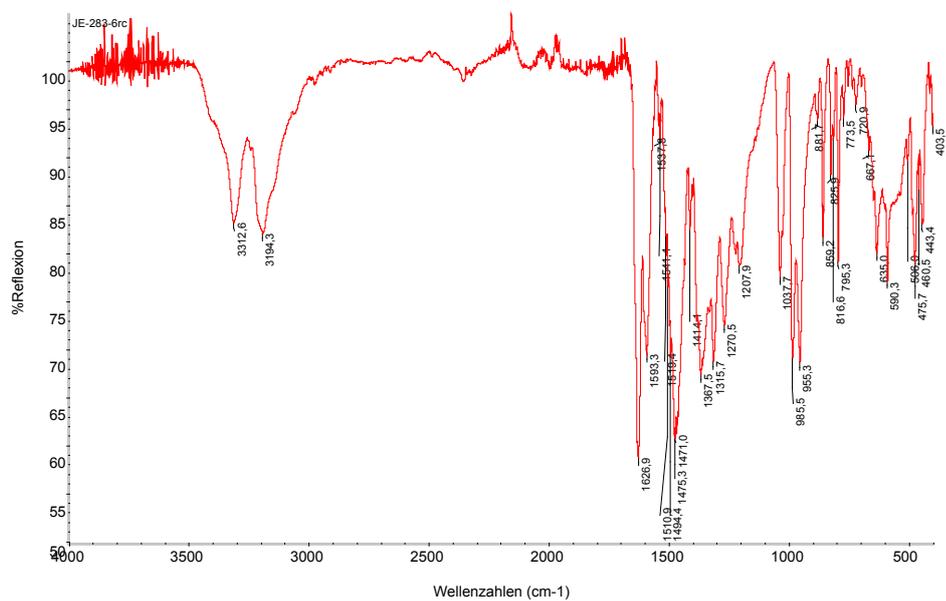


Abbildung 96. IR-Spektrum (ATR, Diamant) von 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-((perfluoropyridin-4-yl)diazenyl)phenyl)pyrimidin-2-amin (106).

A.5.6 5-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-(2-(perfluorpyridin-4-yl)hydrazinyl)phenyl)-  
pyrimidin-2-amin (108)

A.5.6.1 NMR Spektroskopie

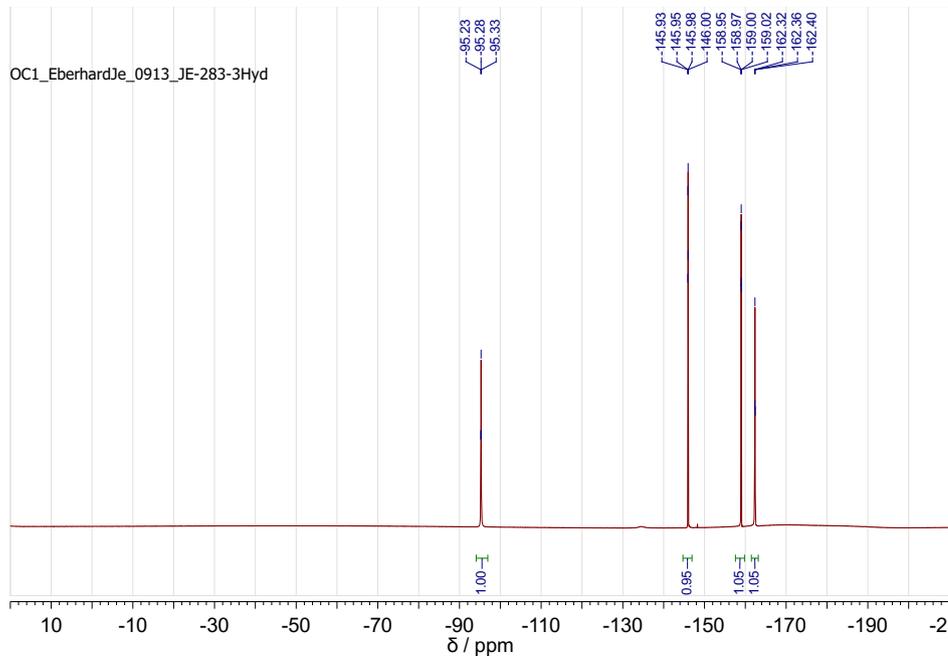


Abbildung 97.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) von dem Hydrazo-Intermediat 108 des Azo-FAPs 106.

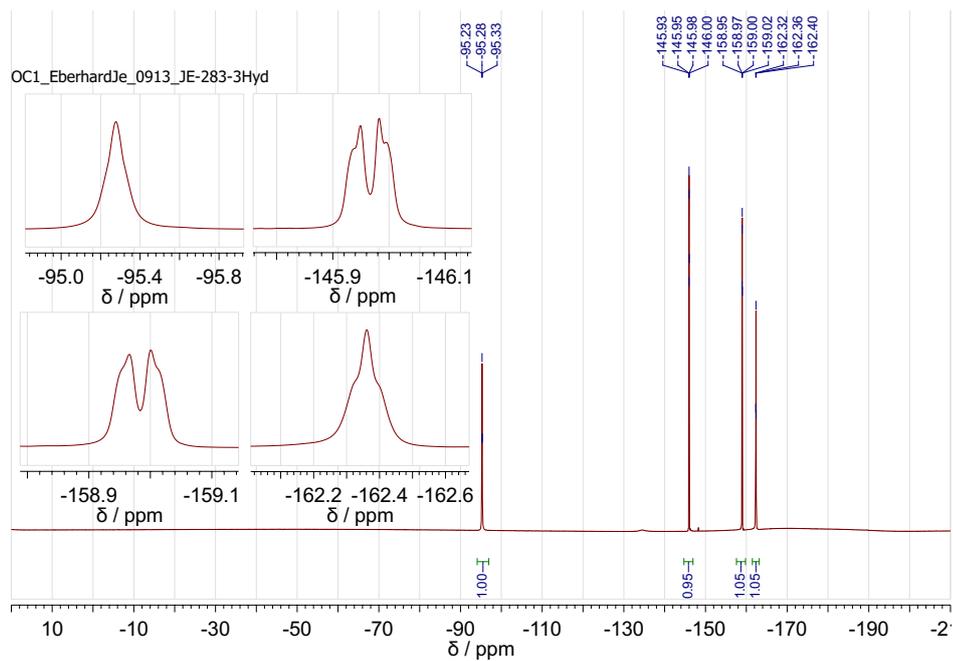


Abbildung 98.  $^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) von dem Hydrazo-Intermediat 108 des Azo-FAPs 106.

A.5.7 4-((4-(2-Aminopyrimidin-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)diazenyl)-  
2,3,5,6-tetrafluorbenzonnitril (105)

A.5.7.1 NMR Spektroskopie

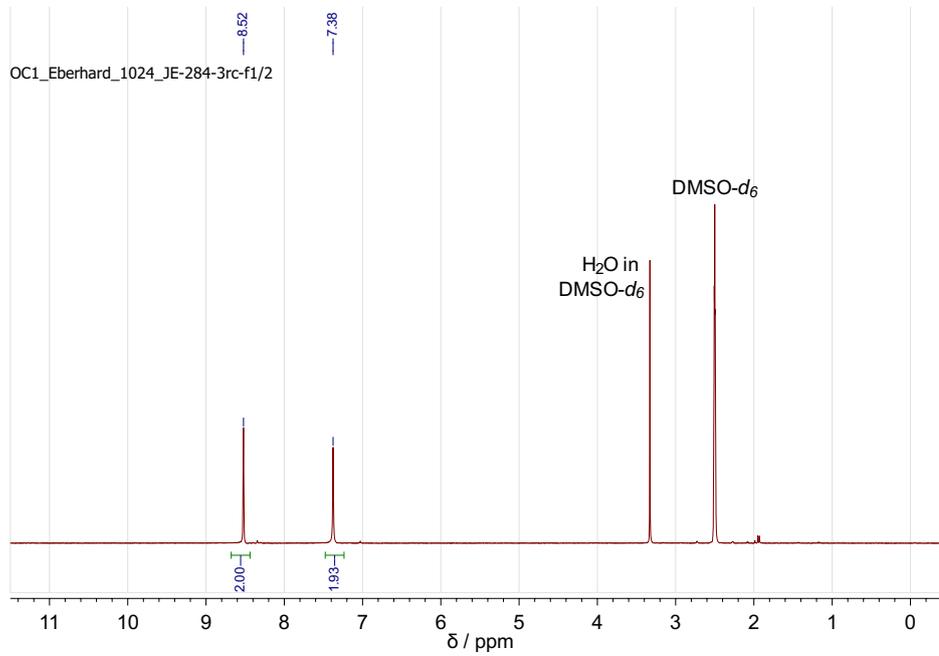


Abbildung 99.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ) von 4-((4-(2-Aminopyrimidin-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)diazenyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzonnitril (105).

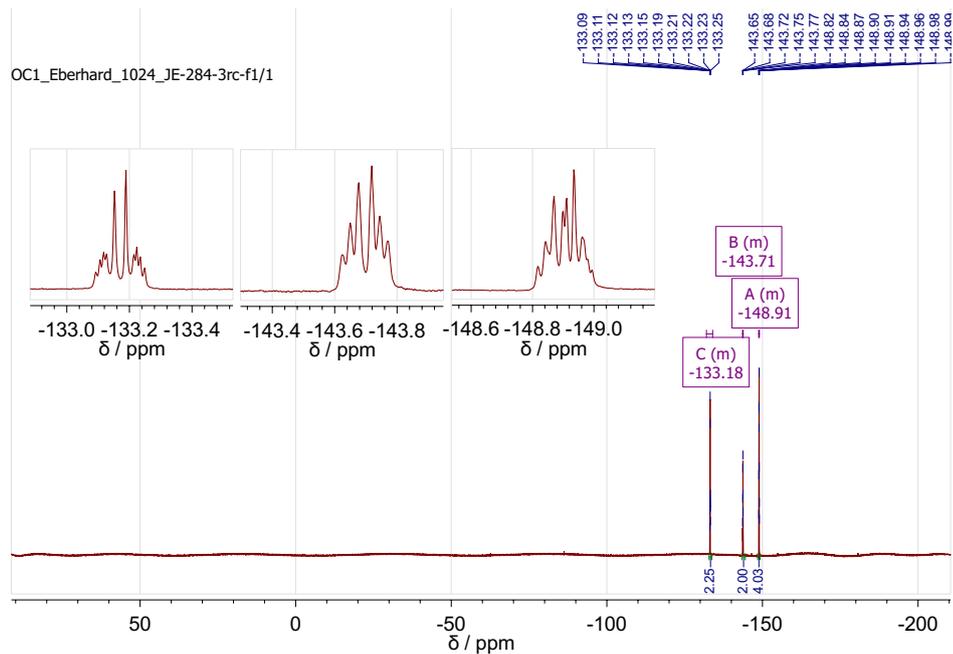


Abbildung 100.  $^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von 4-((4-(2-Aminopyrimidin-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)diazanyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzonnitril (105).

#### A.5.7.2 IR Spektroskopie

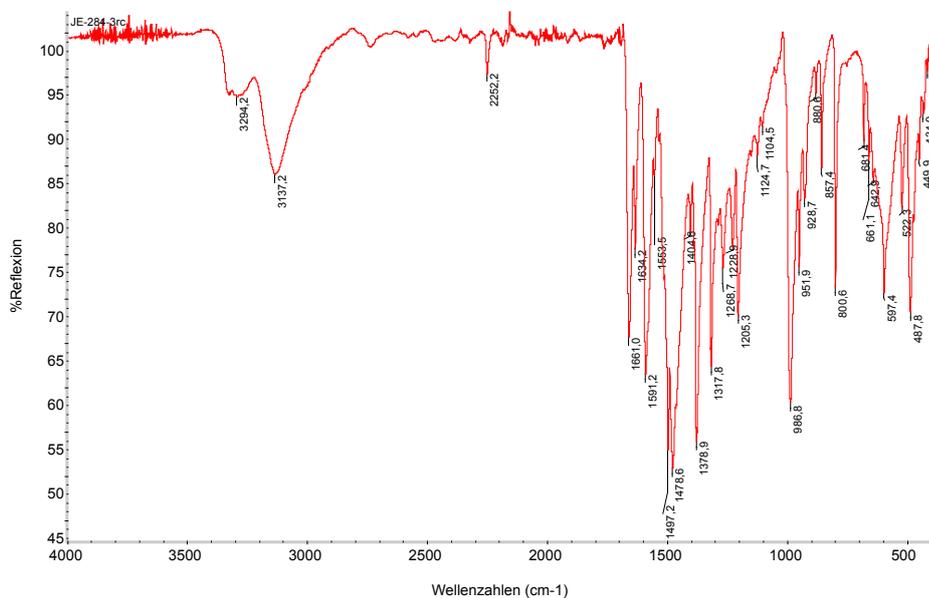
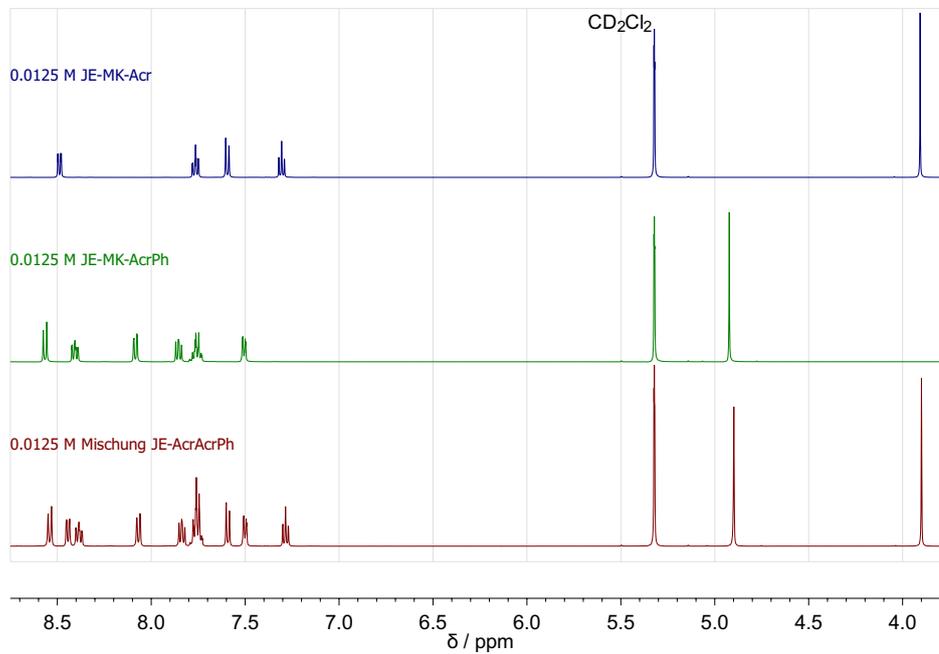


Abbildung 101. IR-Spektrum (ATR, Diamant) von 4-((4-(2-Aminopyrimidin-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)diazanyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzonnitril (105).

## A.5.8 Mischkristalle

## A.5.8.1 NMR-Experimente zu den Mischkristallen



**Abbildung 102.**  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , relevanter Bereich) von je 12,5 mM 44 (blau) und 21  $\text{PF}_6$  (grün) sowie der 1 : 1-Mischung (dunkelrot; vgl. Abbildung 55).

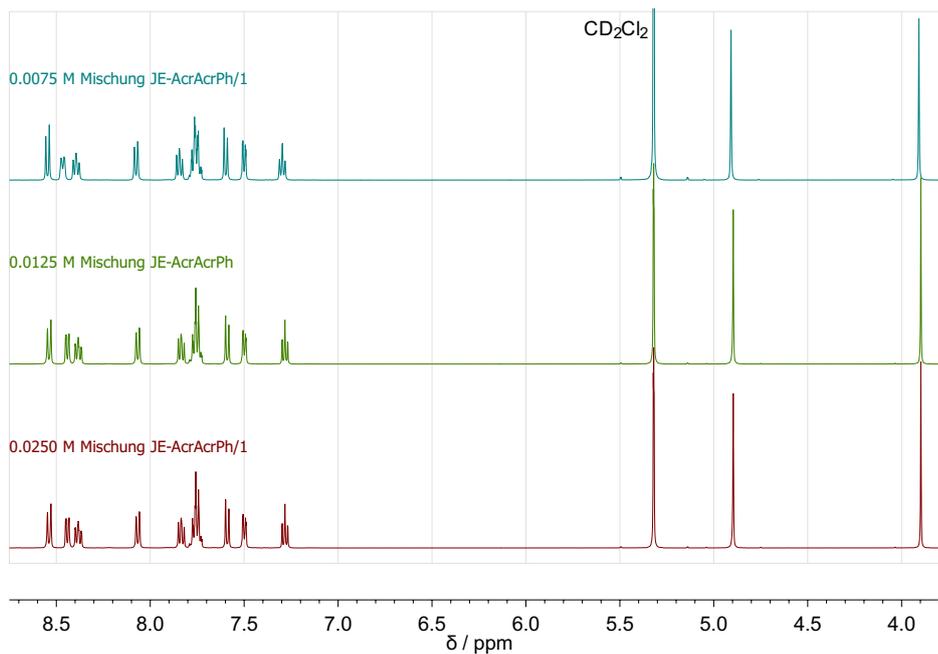


Abbildung 103.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , relevanter Bereich) von der 1:1-Mischung [44+21  $\text{PF}_6$ ] in verschiedenen Konzentrationen; 7,5 mm (cyan), 12,5 mm (grün) und 25,0 mm (dunkelrot)

#### A.5.8.2 IR-Spektren der Mischkristalle

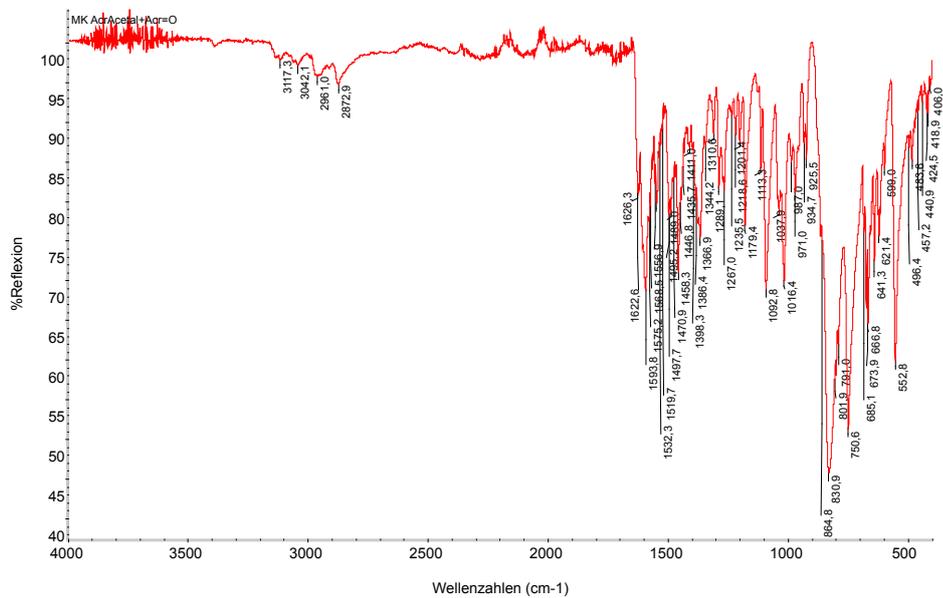


Abbildung 104. IR-Spektrum (ATR, Diamant) von MK [44+43  $\text{PF}_6$ ].

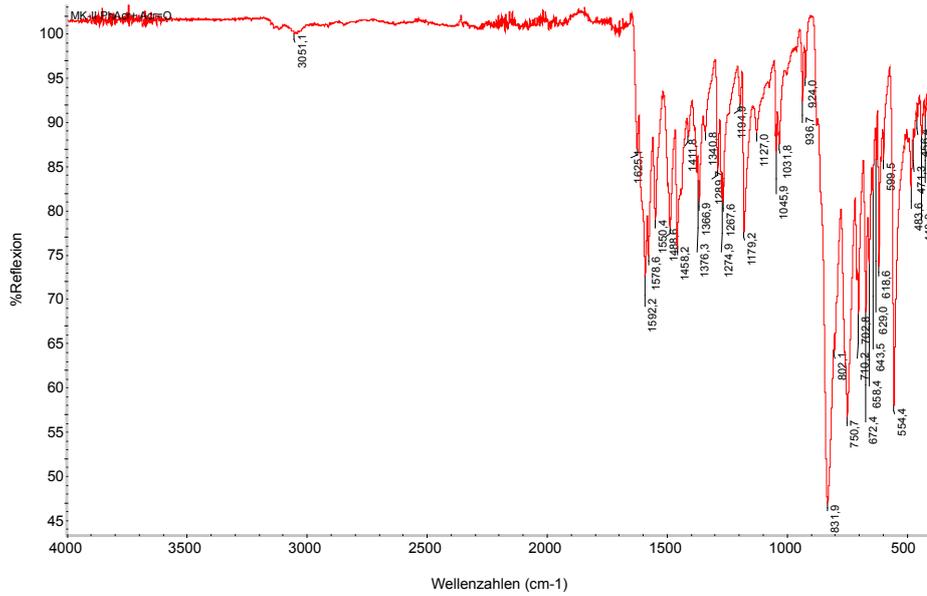


Abbildung 105. IR-Spektrum (ATR, Diamant) von MK [44+21 PF<sub>6</sub>].

## A.5.9 Bestrahlungsexperimente

### A.5.9.1 Bestrahlung von 2,3-Dimethyl-2-buten

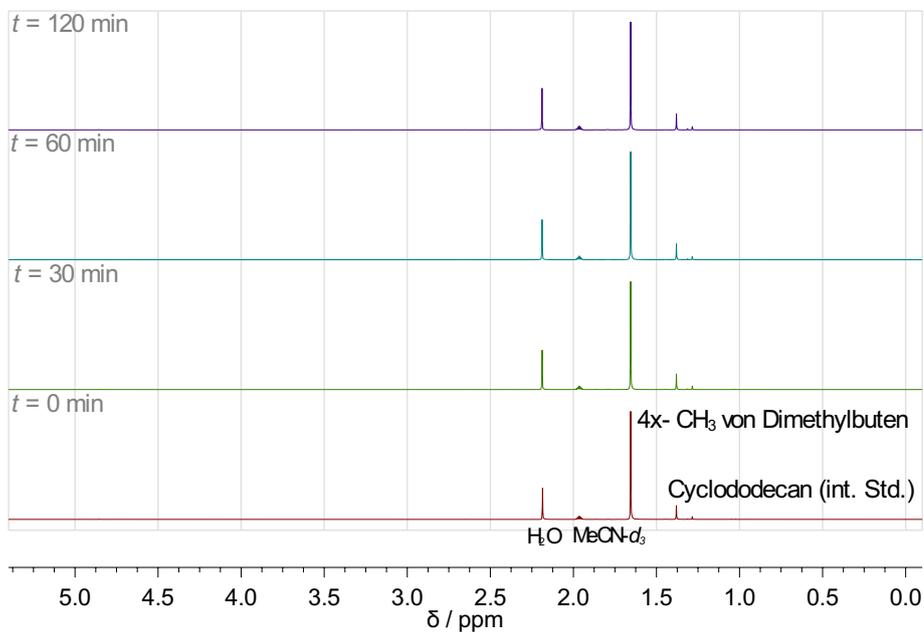


Abbildung 106. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN, relevanter Bereich) von 2,3-Dimethyl-2-buten (84) mit 21 als Katalysator nach verschiedenen Bestrahlungsintervallen mit  $\lambda_{\text{Ex.}} 420 \pm 40 \text{ nm}$  (Rayonet®-Photoreaktor)



## A.6 DATENSÄTZE DER RÖNTGENSTRUKTURANALYSE

### A.6.1 Daten für (*E*)-5-(2,3,5,6-tetrafluor-4-((perfluorpyridin-4-yl)diazenyl)phenyl)pyrimidin-2-amin (106)

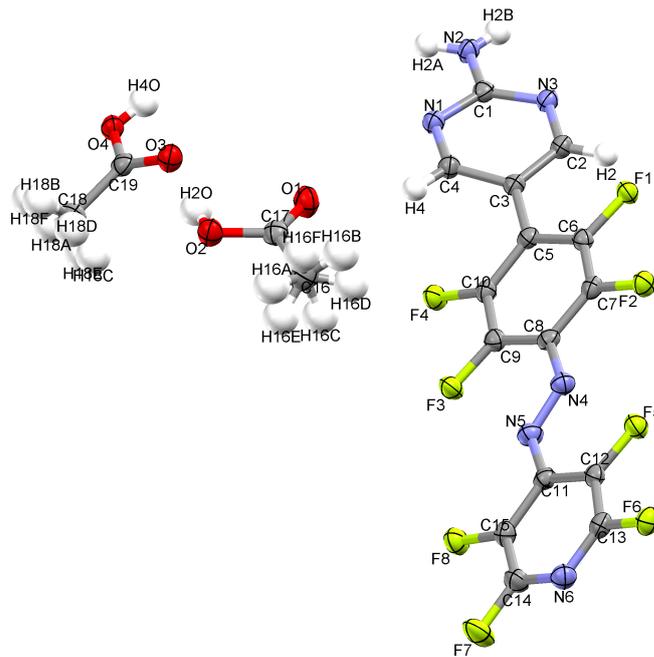


Abbildung 107. Thermische Ellipsoide (50 % Wahrscheinlichkeit bei  $T_{\text{Mess.}}$ ) für Ansicht entlang der *b*-Achse.

Tabelle 16: Kristalldaten und Strukturlösung für 106 (in Englisch).

Identification code	jeeb08
Measurement device	Bruker AXS X8 Prospector Ultra with APEX II
Empirical formula	$C_{15}H_4F_8N_6 \times (C_2H_4O_2)_2$
Formula weight	540.35
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	Monoclinic $P2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 18.3965(11)$ Å
	$b = 4.9033(3)$ Å
	$c = 23.3887(13)$ Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 94.651(4)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2102.8(2)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.707 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$1.513$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1088
Crystal size, colour and habit	$0.20 \times 0.11 \times 0.04$ mm <sup>3</sup> , orange plate
Theta range for data collection	2.94 to 66.48°
Index ranges	$-21 \leq h \leq 21, -4 \leq k \leq 5, -26 \leq l \leq 27$
Reflections collected / unique	11988 / 3654 [R(int) = 0.0234]
Completeness to theta = 66.48	98.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9433 and 0.7558
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3654 / 0 / 346
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.052
Final R indices [I > 2σ(I)]	$R_1 = 0.0308, wR_2 = 0.0822$ [3245]
R indices (all data)	$R_1 = 0.0353, wR_2 = 0.0860$
Largest diff. peak and hole	0.199 and -0.258 e·Å <sup>-3</sup>
remarks	CH <sub>3</sub> site disorder of acetic acid

**Tabelle 17:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jeeb08.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

Atom (#)	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
F(1)	6309(1)	2941(2)	2914(1)	25(1)
F(2)	7338(1)	6622(2)	2835(1)	28(1)
F(3)	8509(1)	3518(2)	4596(1)	30(1)
F(4)	7492(1)	-93(2)	4672(1)	29(1)
F(5)	8940(1)	11496(2)	3006(1)	29(1)
F(6)	10008(1)	15058(2)	2971(1)	30(1)
F(7)	11264(1)	11526(2)	4532(1)	44(1)
F(8)	10236(1)	7717(2)	4660(1)	32(1)
N(1)	5518(1)	-2913(3)	4558(1)	24(1)
N(2)	4718(1)	-6194(3)	4204(1)	25(1)
N(3)	5278(1)	-3568(2)	3549(1)	23(1)
N(4)	8463(1)	7354(3)	3617(1)	26(1)
N(5)	9037(1)	7290(3)	3937(1)	28(1)
N(6)	10634(1)	13269(3)	3749(1)	29(1)
C(1)	5176(1)	-4209(3)	4101(1)	22(1)
C(2)	5798(1)	-1778(3)	3458(1)	23(1)
C(3)	6223(1)	-529(3)	3899(1)	22(1)
C(4)	6022(1)	-1124(3)	4455(1)	24(1)
C(5)	6824(1)	1370(3)	3815(1)	21(1)
C(6)	6843(1)	3076(3)	3338(1)	21(1)
C(7)	7383(1)	4976(3)	3293(1)	22(1)
C(8)	7965(1)	5269(3)	3709(1)	22(1)
C(9)	7973(1)	3477(3)	4178(1)	24(1)
C(10)	7422(1)	1621(3)	4220(1)	23(1)
C(11)	9533(1)	9404(3)	3843(1)	22(1)
C(12)	9495(1)	11344(3)	3405(1)	23(1)
C(13)	10057(1)	13174(3)	3388(1)	25(1)
C(14)	10677(1)	11447(3)	4163(1)	30(1)
C(15)	10153(1)	9500(3)	4227(1)	26(1)
O(1)	6415(1)	892(2)	5731(1)	37(1)
O(2)	6761(1)	2584(2)	6592(1)	32(1)
C(16)	7245(1)	4655(4)	5798(1)	40(1)
C(17)	6764(1)	2523(3)	6023(1)	28(1)
O(3)	5924(1)	8449(2)	6890(1)	31(1)
O(4)	5583(1)	4839(2)	7373(1)	28(1)
C(18)	6576(1)	7366(4)	7787(1)	37(1)
C(19)	6000(1)	6958(3)	7309(1)	27(1)

**Tabelle 18:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jeeb08.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

Atom (#)	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
H(2A)	4649(9)	-6590(40)	4560(8)	30(4)
H(2B)	4501(10)	-7030(40)	3932(8)	32(5)
H(2)	5882	-1332	3074	27
H(4)	6265	-184	4771	29
H(20)	6503	1298	6700	48
H(16A)	7363	6025	6096	60
H(16B)	6991	5532	5462	60
H(16C)	7695	3808	5688	60
H(16D)	7337	4219	5402	60
H(16E)	7708	4711	6036	60
H(16F)	7004	6436	5810	60
H(40)	5292	4654	7079	42
H(18A)	6677	5628	7984	56
H(18B)	6407	8700	8059	56
H(18C)	7021	8040	7632	56
H(18D)	6726	9284	7799	56
H(18E)	6997	6212	7724	56
H(18F)	6382	6872	8151	56

Tabelle 19: Bindungslängen und -winkel für jeeb08.

Atom (#)	Distanz/Å	Atom (#)	∠ in °	Atom (#)	∠ in °
F(1)-C(6)	1.3392(16)	C(4)-N(1)-C(1)	117.22(12)	C(13)-C(12)-C(11)	118.33(13)
F(2)-C(7)	1.3371(16)	C(1)-N(2)-H(2A)	118.8(12)	N(6)-C(13)-F(6)	116.74(13)
F(3)-C(9)	1.3316(16)	C(1)-N(2)-H(2B)	120.0(13)	N(6)-C(13)-C(12)	125.44(14)
F(4)-C(10)	1.3474(16)	H(2A)-N(2)-H(2B)	121.2(17)	F(6)-C(13)-C(12)	117.81(13)
F(5)-C(12)	1.3282(16)	C(2)-N(3)-C(1)	117.48(12)	N(6)-C(14)-F(7)	117.09(13)
F(6)-C(13)	1.3392(17)	N(5)-N(4)-C(8)	114.97(12)	N(6)-C(14)-C(15)	123.52(14)
F(7)-C(14)	1.3273(18)	N(4)-N(5)-C(11)	114.57(12)	F(7)-C(14)-C(15)	119.39(14)
F(8)-C(15)	1.3375(17)	C(13)-N(6)-C(14)	116.77(13)	F(8)-C(15)-C(14)	119.96(13)
N(1)-C(4)	1.3142(19)	N(2)-C(1)-N(1)	117.64(13)	F(8)-C(15)-C(11)	120.22(13)
N(1)-C(1)	1.3547(19)	N(2)-C(1)-N(3)	118.86(13)	C(14)-C(15)-C(11)	119.81(14)
N(2)-C(1)	1.3224(19)	N(1)-C(1)-N(3)	123.50(13)	O(1)-C(17)-O(2)	122.48(14)
N(2)-H(2A)	0.875(19)	N(3)-C(2)-C(3)	123.00(13)	O(1)-C(17)-C(16)	124.73(15)
N(2)-H(2B)	0.830(19)	C(2)-C(3)-C(4)	114.88(13)	O(2)-C(17)-C(16)	112.79(14)
N(3)-C(2)	1.3269(19)	C(2)-C(3)-C(5)	124.45(12)	O(3)-C(19)-O(4)	122.53(14)
N(3)-C(1)	1.3575(18)	C(4)-C(3)-C(5)	120.63(13)	O(3)-C(19)-C(18)	123.31(14)
N(4)-N(5)	1.2451(19)	N(1)-C(4)-C(3)	123.31(13)	O(4)-C(19)-C(18)	114.16(14)
N(4)-C(8)	1.4011(19)	C(6)-C(5)-C(10)	114.79(12)		
N(5)-C(11)	1.4111(19)	C(6)-C(5)-C(3)	123.57(13)		
N(6)-C(13)	1.303(2)	C(10)-C(5)-C(3)	121.63(13)		
N(6)-C(14)	1.315(2)	F(1)-C(6)-C(7)	117.90(12)		
C(2)-C(3)	1.385(2)	F(1)-C(6)-C(5)	119.85(12)		
C(3)-C(4)	1.4099(19)	C(7)-C(6)-C(5)	122.21(13)		
C(3)-C(5)	1.4712(19)	F(2)-C(7)-C(6)	118.29(13)		
C(5)-C(6)	1.398(2)	F(2)-C(7)-C(8)	119.33(12)		
C(5)-C(10)	1.398(2)	C(6)-C(7)-C(8)	122.37(13)		
C(6)-C(7)	1.372(2)	C(7)-C(8)-N(4)	116.24(12)		
C(7)-C(8)	1.395(2)	C(7)-C(8)-C(9)	116.08(13)		
C(8)-C(9)	1.404(2)	N(4)-C(8)-C(9)	127.66(13)		
C(9)-C(10)	1.372(2)	F(3)-C(9)-C(10)	117.67(13)		
C(11)-C(15)	1.393(2)	F(3)-C(9)-C(8)	121.62(13)		
C(11)-C(12)	1.396(2)	C(10)-C(9)-C(8)	120.70(13)		
C(12)-C(13)	1.372(2)	F(4)-C(10)-C(9)	116.51(12)		
C(14)-C(15)	1.373(2)	F(4)-C(10)-C(5)	119.74(12)		
O(1)-C(17)	1.2038(19)	C(9)-C(10)-C(5)	123.70(13)		
O(2)-C(17)	1.3307(18)	C(15)-C(11)-C(12)	116.12(13)		
C(16)-C(17)	1.492(2)	C(15)-C(11)-N(5)	115.48(13)		
O(3)-C(19)	1.2205(19)	C(12)-C(11)-N(5)	128.37(13)		
O(4)-C(19)	1.3075(18)	F(5)-C(12)-C(13)	118.69(13)		
C(18)-C(19)	1.490(2)	F(5)-C(12)-C(11)	122.98(13)		

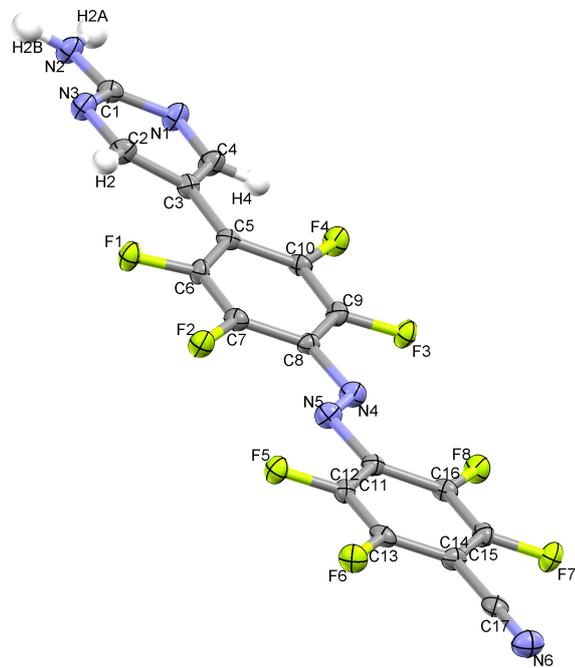
A.6.2 Daten für (*E*)-4-((4-(2-aminopyrimidin-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)diazenyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzonnitril 105)

Abbildung 108. Thermische Ellipsoide (50 % Wahrscheinlichkeit bei  $T_{\text{Mess.}}$ ) für Ansicht entlang der *c*-Achse.

**Tabelle 20:** Kristalldaten und Strukturlösung für 105 (in Englisch).

Identification code	jeeb09
Measurement device	Bruker AXS X8 Prospector Ultra with APEX II
Empirical formula	$C_{17}H_4F_8N_6$
Formula weight	444.26
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	Monoclinic $P2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 5.8808(7)$ Å
	$b = 44.568(4)$ Å
	$c = 5.9960(5)$ Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 100.843(6)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1543.5(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.912 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.698 mm <sup>-1</sup>
F(000)	880
Crystal size, colour and habit	0.20 × 0.14 × 0.04 mm <sup>3</sup> , orange plate
Theta range for data collection	1.98 to 66.49°
Index ranges	$-6 \leq h \leq 6, 0 \leq k \leq 53, 0 \leq l \leq 7$
Reflections collected / unique	2539 / 2539 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 66.49	94.5%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9398 and 0.7233
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2539 / 0 / 288
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.087
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0561, wR <sub>2</sub> = 0.1582 [2129]
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0694, wR <sub>2</sub> = 0.1638
Largest diff. peak and hole	0.412 and -0.477 e·Å <sup>-3</sup>
Remarks	twinned crystal, main domain was used

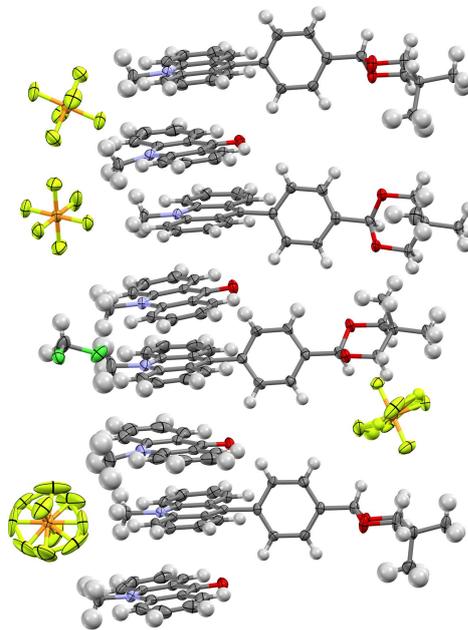
**Tabelle 21:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jeeb09.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

Atom (#)	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
F(1)	-1162(3)	5872(1)	391(3)	23(1)
F(2)	1096(3)	6232(1)	-1720(3)	22(1)
F(3)	7500(3)	6191(1)	4386(3)	22(1)
F(4)	5316(3)	5811(1)	6479(3)	24(1)
F(5)	3453(3)	6748(1)	-5670(3)	22(1)
F(6)	5865(3)	7111(1)	-7920(3)	23(1)
F(7)	12070(3)	7106(1)	-1708(3)	25(1)
F(8)	9753(3)	6745(1)	577(3)	23(1)
N(1)	282(4)	5300(1)	7984(4)	23(1)
N(2)	-3046(5)	5027(1)	7958(4)	24(1)
N(3)	-2600(4)	5258(1)	4630(4)	23(1)
N(4)	5852(4)	6439(1)	383(4)	22(1)
N(5)	5082(4)	6525(1)	-1610(4)	21(1)
N(6)	11344(5)	7462(1)	-7037(5)	29(1)
C(1)	-1771(5)	5197(1)	6842(5)	19(1)
C(2)	-1384(5)	5443(1)	3608(5)	22(1)
C(3)	680(5)	5585(1)	4675(5)	18(1)
C(4)	1413(5)	5490(1)	6928(5)	23(1)
C(5)	1949(5)	5803(1)	3538(5)	17(1)
C(6)	1029(5)	5935(1)	1432(5)	18(1)
C(7)	2192(5)	6132(1)	298(5)	18(1)
C(8)	4448(5)	6230(1)	1228(5)	17(1)
C(9)	5361(5)	6109(1)	3359(5)	18(1)
C(10)	4190(5)	5908(1)	4432(5)	18(1)
C(11)	6496(5)	6729(1)	-2490(5)	17(1)
C(12)	5590(5)	6836(1)	-4672(5)	17(1)
C(13)	6798(5)	7020(1)	-5826(5)	19(1)
C(14)	9026(5)	7114(1)	-4871(5)	18(1)
C(15)	9938(5)	7015(1)	-2668(5)	19(1)
C(16)	8741(5)	6831(1)	-1516(4)	18(1)
C(17)	10319(5)	7307(1)	-6069(5)	21(1)
H(2A)	-2340(70)	4955(9)	9160(80)	37(11)
H(2B)	-4380(70)	4933(9)	7160(70)	37(10)
H(2)	-1933	5484	2044	26
H(4)	2830	5568	7744	28

Tabelle 22: Bindungslängen und -winkel für jeeb09.

Atom (#)	Distanz/Å	Atom (#)	∠ in °	Atom (#)	∠ in °
F(1)-C(6)	1.352(3)	C(4)-N(1)-C(1)	117.5(2)	N(5)-C(11)-C(16)	128.9(2)
F(2)-C(7)	1.336(3)	C(1)-N(2)-H(2A)	115(3)	F(5)-C(12)-C(13)	119.0(2)
F(3)-C(9)	1.343(3)	C(1)-N(2)-H(2B)	120(3)	F(5)-C(12)-C(11)	118.5(3)
F(4)-C(10)	1.351(3)	H(2A)-N(2)-H(2B)	120(4)	C(13)-C(12)-C(11)	122.6(3)
F(5)-C(12)	1.344(3)	C(2)-N(3)-C(1)	117.2(2)	F(6)-C(13)-C(12)	120.1(2)
F(6)-C(13)	1.336(3)	N(5)-N(4)-C(8)	114.5(2)	F(6)-C(13)-C(14)	118.9(3)
F(7)-C(15)	1.340(3)	N(4)-N(5)-C(11)	115.0(2)	C(12)-C(13)-C(14)	121.0(2)
F(8)-C(16)	1.340(3)	N(2)-C(1)-N(1)	118.3(2)	C(13)-C(14)-C(15)	117.2(3)
N(1)-C(4)	1.310(4)	N(2)-C(1)-N(3)	118.4(3)	C(13)-C(14)-C(17)	121.6(3)
N(1)-C(1)	1.352(4)	N(1)-C(1)-N(3)	123.4(3)	C(15)-C(14)-C(17)	121.3(3)
N(2)-C(1)	1.332(4)	N(3)-C(2)-C(3)	124.5(2)	F(7)-C(15)-C(16)	119.9(2)
N(2)-H(2A)	0.82(4)	C(4)-C(3)-C(2)	112.5(3)	F(7)-C(15)-C(14)	118.1(3)
N(2)-H(2B)	0.93(4)	C(4)-C(3)-C(5)	123.8(2)	C(16)-C(15)-C(14)	122.0(3)
N(3)-C(2)	1.316(4)	C(2)-C(3)-C(5)	123.7(2)	F(8)-C(16)-C(15)	118.1(2)
N(3)-C(1)	1.352(4)	N(1)-C(4)-C(3)	124.6(3)	F(8)-C(16)-C(11)	120.6(3)
N(4)-N(5)	1.255(4)	C(10)-C(5)-C(6)	112.3(3)	C(15)-C(16)-C(11)	121.3(2)
N(4)-C(8)	1.400(4)	C(10)-C(5)-C(3)	124.3(2)	N(6)-C(17)-C(14)	179.6(3)
N(5)-C(11)	1.400(4)	C(6)-C(5)-C(3)	123.4(3)		
N(6)-C(17)	1.143(4)	F(1)-C(6)-C(7)	115.3(2)		
C(2)-C(3)	1.411(4)	F(1)-C(6)-C(5)	120.0(3)		
C(3)-C(4)	1.404(4)	C(7)-C(6)-C(5)	124.8(3)		
C(3)-C(5)	1.470(4)	F(2)-C(7)-C(6)	117.6(2)		
C(5)-C(10)	1.405(4)	F(2)-C(7)-C(8)	120.8(3)		
C(5)-C(6)	1.406(4)	C(6)-C(7)-C(8)	121.6(2)		
C(6)-C(7)	1.369(5)	C(9)-C(8)-N(4)	115.9(2)		
C(7)-C(8)	1.409(4)	C(9)-C(8)-C(7)	114.4(3)		
C(8)-C(9)	1.398(4)	N(4)-C(8)-C(7)	129.7(2)		
C(9)-C(10)	1.364(5)	F(3)-C(9)-C(10)	118.3(2)		
C(11)-C(12)	1.400(4)	F(3)-C(9)-C(8)	118.6(3)		
C(11)-C(16)	1.415(4)	C(10)-C(9)-C(8)	123.0(3)		
C(12)-C(13)	1.357(5)	F(4)-C(10)-C(9)	115.7(2)		
C(13)-C(14)	1.392(4)	F(4)-C(10)-C(5)	120.3(3)		
C(14)-C(15)	1.400(4)	C(9)-C(10)-C(5)	123.9(2)		
C(14)-C(17)	1.428(5)	C(12)-C(11)-N(5)	115.1(2)		
C(15)-C(16)	1.351(5)	C(12)-C(11)-C(16)	115.9(3)		

## A.6.3 Daten für MK[44+43]



**Abbildung 109.** Thermische Ellipsoide (50 % Wahrscheinlichkeit bei  $T_{\text{Mess.}}$ ) für Ansicht entlang der  $b$ -Achse  $-15^\circ$ . Das Nummerierungsschema der Atome wurde der Übersicht halber weggelassen.

**Tabelle 23:** Kristalldaten und Strukturlösung für MK [44+43] (in Englisch).

Identification code	jeeb02
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	$C_{26}H_{26}NO_2 F_6P C_{14}H_{11}NO \cdot 0.25CH_2Cl_2$
Formula weight	759.92
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic $P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 22.2902(2)$ Å
	$b = 18.1786(2)$ Å
	$c = 34.6497(4)$ Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 91.0235(5)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$14038.0(3)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	16, 1.438 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.192$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	6312
Crystal size, colour and habit	$0.24 \times 0.20 \times 0.20$ mm <sup>3</sup> , red plate
Theta range for data collection	$2.94$ to $25.00^\circ$
Index ranges	$0 \leq h \leq 26, 0 \leq k \leq 21, -41 \leq l \leq 41$
Reflections collected / unique	95095 / 24657 [R(int) = 0.061]
Completeness to theta = 25.00	99.7%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9627 and 0.9555
Refinement method	Full-matrix-block least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	24657 / 0 / 1970
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.047
Final R indices [I > 2σ(I)]	$R_1 = 0.0540, wR_2 = 0.1268$ [15202]
R indices (all data)	$R_1 = 0.1049, wR_2 = 0.1464$
Largest diff. peak and hole	$0.852$ and $-0.484$ e·Å <sup>-3</sup>
Remarks	Disorder of two PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> anions on two positions (87:13, 67:33)

**Tabelle 24:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jeeb02.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

Atom (#)	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
P(1)	-2470(1)	3214(1)	2597(1)	33(1)
F(1)	-2736(1)	3070(1)	2173(1)	59(1)
F(2)	-2199(1)	3358(1)	3020(1)	52(1)
F(3)	-1806(1)	3199(1)	2433(1)	65(1)
F(4)	-2495(1)	4075(1)	2519(1)	58(1)
F(5)	-3129(1)	3233(1)	2760(1)	66(1)
F(6)	-2435(1)	2357(1)	2675(1)	67(1)
P(2)	-929(1)	6536(1)	2488(1)	36(1)
F(7)	-1453(1)	5951(1)	2450(1)	70(1)
F(8)	-405(1)	7121(1)	2525(1)	60(1)
F(9)	-503(1)	6003(1)	2253(1)	52(1)
F(10)	-1158(1)	6902(1)	2093(1)	53(1)
F(11)	-1354(1)	7064(1)	2724(1)	74(1)
F(12)	-699(1)	6167(1)	2885(1)	48(1)
P(3)	2275(1)	10748(1)	6799(1)	31(1)
F(13)	1627(1)	10689(1)	6599(1)	41(1)
F(14)	2928(1)	10814(1)	6991(1)	58(1)
F(15)	2553(1)	10703(2)	6371(1)	62(1)
F(16)	2262(1)	11611(1)	6752(1)	52(1)
F(17)	2018(1)	10776(2)	7210(1)	63(1)
F(18)	2315(1)	9875(1)	6822(1)	74(1)
F(15B)	2475(7)	11365(9)	6533(5)	65(6)
F(16B)	1853(7)	11429(8)	7057(5)	62(5)
F(17B)	1956(5)	10211(7)	7126(4)	31(4)
F(18B)	2580(5)	10207(7)	6622(4)	36(4)
P(4)	4518(1)	10634(1)	2437(1)	37(1)
F(19)	4590(1)	11479(1)	2527(1)	87(1)
F(20)	4404(1)	9792(1)	2362(1)	86(1)
F(21)	4472(3)	10795(2)	1993(1)	97(3)
F(22)	5194(2)	10471(3)	2410(2)	123(3)
F(23)	4570(2)	10414(2)	2877(1)	66(2)
F(24)	3807(1)	10675(2)	2486(2)	132(4)
F(21B)	5036(4)	10676(5)	2162(3)	121(7)
F(22B)	4972(4)	10551(3)	2786(3)	103(7)
F(23B)	4045(4)	10801(6)	2721(3)	144(7)
F(24B)	4052(3)	10857(3)	2119(2)	68(4)
O(1)	-3420(1)	3548(1)	6472(1)	37(1)

0(2)	-3460(1)	4824(1)	6471(1)	33(1)
N(1)	-3428(1)	4361(1)	3857(1)	30(1)
C(1)	-3232(1)	3738(2)	4045(1)	27(1)
C(2)	-2967(1)	3144(2)	3845(1)	37(1)
C(3)	-2779(1)	2535(2)	4041(1)	41(1)
C(4)	-2841(1)	2471(2)	4445(1)	36(1)
C(5)	-3090(1)	3028(2)	4644(1)	30(1)
C(6)	-3295(1)	3682(2)	4455(1)	26(1)
C(7)	-3550(1)	4265(2)	4660(1)	26(1)
C(8)	-3757(1)	4888(2)	4461(1)	28(1)
C(9)	-4021(1)	5496(2)	4654(1)	32(1)
C(10)	-4213(1)	6102(2)	4454(1)	38(1)
C(11)	-4153(1)	6129(2)	4052(1)	40(1)
C(12)	-3908(1)	5564(2)	3853(1)	37(1)
C(13)	-3693(1)	4936(2)	4050(1)	30(1)
C(14)	-3341(2)	4433(2)	3432(1)	47(1)
C(15)	-3594(1)	4223(1)	5090(1)	25(1)
C(16)	-3095(1)	4382(2)	5324(1)	28(1)
C(17)	-3136(1)	4355(2)	5721(1)	29(1)
C(18)	-3671(1)	4177(1)	5895(1)	27(1)
C(19)	-4163(1)	4007(2)	5662(1)	38(1)
C(20)	-4125(1)	4023(2)	5262(1)	38(1)
C(21)	-3717(1)	4173(1)	6329(1)	28(1)
C(22)	-3464(2)	3516(2)	6887(1)	37(1)
C(23)	-3189(1)	4197(2)	7075(1)	30(1)
C(24)	-3491(1)	4855(2)	6887(1)	35(1)
C(25)	-2513(1)	4220(2)	7012(1)	57(1)
C(26)	-3322(1)	4191(2)	7507(1)	39(1)
0(3)	-2224(1)	5431(1)	4801(1)	35(1)
N(2)	-1859(1)	5031(1)	3660(1)	30(1)
C(27)	-1723(1)	4503(2)	3935(1)	27(1)
C(28)	-1451(1)	3832(2)	3830(1)	36(1)
C(29)	-1316(1)	3314(2)	4104(1)	37(1)
C(30)	-1435(1)	3425(2)	4496(1)	35(1)
C(31)	-1704(1)	4076(2)	4598(1)	30(1)
C(32)	-1854(1)	4617(2)	4328(1)	24(1)
C(33)	-2134(1)	5301(2)	4454(1)	26(1)
C(34)	-2305(1)	5811(1)	4147(1)	27(1)
C(35)	-2607(1)	6468(2)	4240(1)	37(1)
C(36)	-2790(1)	6948(2)	3957(1)	46(1)
C(37)	-2685(1)	6780(2)	3571(1)	49(1)
C(38)	-2387(1)	6154(2)	3470(1)	42(1)

C(39)	-2180(1)	5657(2)	3757(1)	30(1)
C(40)	-1635(1)	4958(2)	3264(1)	45(1)
O(4)	-227(1)	6178(1)	6558(1)	31(1)
O(5)	-1259(1)	6055(1)	6623(1)	34(1)
N(3)	-1085(1)	7082(1)	4017(1)	26(1)
C(41)	-832(1)	6437(2)	4145(1)	24(1)
C(42)	-571(1)	5921(2)	3892(1)	28(1)
C(43)	-334(1)	5278(2)	4027(1)	29(1)
C(44)	-345(1)	5105(2)	4422(1)	28(1)
C(45)	-580(1)	5589(1)	4676(1)	26(1)
C(46)	-825(1)	6276(1)	4551(1)	22(1)
C(47)	-1060(1)	6784(1)	4813(1)	24(1)
C(48)	-1330(1)	7431(1)	4669(1)	24(1)
C(49)	-1582(1)	7976(2)	4919(1)	29(1)
C(50)	-1834(1)	8598(2)	4775(1)	33(1)
C(51)	-1848(1)	8721(2)	4374(1)	34(1)
C(52)	-1611(1)	8227(2)	4126(1)	30(1)
C(53)	-1345(1)	7577(1)	4265(1)	24(1)
C(54)	-1076(1)	7270(2)	3599(1)	37(1)
C(55)	-1004(1)	6666(1)	5237(1)	22(1)
C(56)	-445(1)	6739(2)	5415(1)	27(1)
C(57)	-383(1)	6673(1)	5812(1)	26(1)
C(58)	-877(1)	6528(1)	6039(1)	26(1)
C(59)	-1437(1)	6451(2)	5861(1)	29(1)
C(60)	-1502(1)	6516(2)	5462(1)	29(1)
C(61)	-798(1)	6486(2)	6476(1)	27(1)
C(62)	-124(1)	6157(2)	6970(1)	34(1)
C(63)	-601(1)	5720(2)	7171(1)	29(1)
C(64)	-1205(1)	6036(2)	7041(1)	36(1)
C(65)	-570(2)	4910(2)	7056(1)	49(1)
C(66)	-524(1)	5804(2)	7606(1)	33(1)
O(6)	352(1)	7427(1)	4746(1)	38(1)
N(4)	726(1)	7242(1)	3592(1)	30(1)
C(67)	924(1)	6701(2)	3847(1)	28(1)
C(68)	1262(1)	6097(2)	3720(1)	35(1)
C(69)	1439(1)	5550(2)	3968(1)	39(1)
C(70)	1293(1)	5578(2)	4359(1)	37(1)
C(71)	978(1)	6167(2)	4489(1)	33(1)
C(72)	789(1)	6741(2)	4243(1)	28(1)
C(73)	461(1)	7366(2)	4398(1)	27(1)
C(74)	282(1)	7927(2)	4118(1)	27(1)
C(75)	-46(1)	8543(2)	4240(1)	32(1)

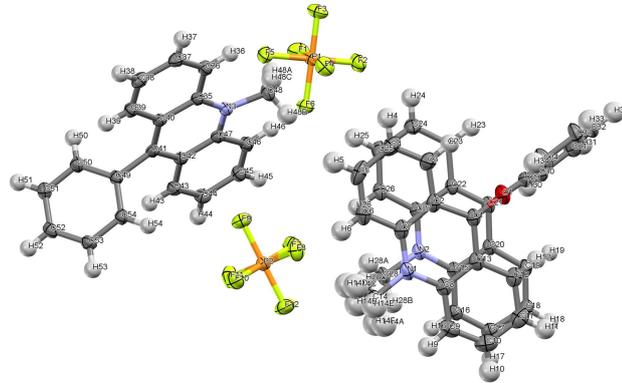
C(76)	-215(1)	9088(2)	3991(1)	39(1)
C(77)	-56(1)	9027(2)	3604(1)	41(1)
C(78)	255(1)	8432(2)	3470(1)	35(1)
C(79)	427(1)	7858(2)	3723(1)	30(1)
C(80)	823(2)	7159(2)	3175(1)	46(1)
O(7)	1561(1)	8398(1)	6193(1)	30(1)
O(8)	754(1)	9207(1)	6241(1)	29(1)
N(5)	1512(1)	9509(2)	3638(1)	43(1)
C(81)	1751(1)	8905(2)	3818(1)	38(1)
C(82)	2038(1)	8343(2)	3605(1)	50(1)
C(83)	2262(1)	7742(2)	3788(1)	54(1)
C(84)	2204(1)	7636(2)	4189(1)	50(1)
C(85)	1932(1)	8175(2)	4404(1)	38(1)
C(86)	1711(1)	8827(2)	4226(1)	33(1)
C(87)	1446(1)	9397(2)	4444(1)	29(1)
C(88)	1221(1)	10019(2)	4250(1)	32(1)
C(89)	964(1)	10623(2)	4454(1)	36(1)
C(90)	742(1)	11214(2)	4262(1)	47(1)
C(91)	760(1)	11239(2)	3858(1)	55(1)
C(92)	1004(1)	10691(2)	3652(1)	51(1)
C(93)	1246(1)	10067(2)	3839(1)	38(1)
C(94)	1517(2)	9550(2)	3210(1)	68(1)
C(95)	1413(1)	9331(2)	4873(1)	28(1)
C(96)	1931(1)	9333(1)	5102(1)	29(1)
C(97)	1898(1)	9276(1)	5497(1)	28(1)
C(98)	1352(1)	9197(1)	5677(1)	26(1)
C(99)	831(1)	9204(2)	5449(1)	41(1)
C(100)	862(1)	9275(2)	5052(1)	43(1)
C(101)	1344(1)	9112(1)	6107(1)	27(1)
C(102)	1603(1)	8297(2)	6605(1)	32(1)
C(103)	991(1)	8408(1)	6791(1)	27(1)
C(104)	756(1)	9152(1)	6657(1)	28(1)
C(105)	559(1)	7801(2)	6671(1)	38(1)
C(106)	1076(1)	8424(2)	7229(1)	42(1)
O(9)	2986(1)	10211(1)	4730(1)	38(1)
N(6)	3263(1)	9614(2)	3607(1)	44(1)
C(107)	3414(1)	9134(2)	3897(1)	41(1)
C(108)	3676(1)	8433(2)	3818(1)	54(1)
C(109)	3829(2)	7973(2)	4111(1)	67(1)
C(110)	3745(1)	8156(2)	4493(1)	60(1)
C(111)	3481(1)	8821(2)	4573(1)	44(1)
C(112)	3313(1)	9313(2)	4282(1)	34(1)

C(113)	3047(1)	10026(2)	4388(1)	30(1)
C(114)	2850(1)	10483(2)	4068(1)	33(1)
C(115)	2554(1)	11145(2)	4145(1)	43(1)
C(116)	2343(1)	11588(2)	3847(1)	59(1)
C(117)	2441(2)	11350(2)	3467(1)	59(1)
C(118)	2739(2)	10717(2)	3386(1)	56(1)
C(119)	2961(1)	10259(2)	3680(1)	40(1)
C(120)	3475(2)	9465(2)	3213(1)	76(1)
O(10)	4466(1)	11056(1)	6458(1)	38(1)
O(11)	4107(1)	12253(1)	6479(1)	28(1)
N(7)	4026(1)	11921(1)	3860(1)	27(1)
C(121)	4265(1)	11299(2)	4027(1)	26(1)
C(122)	4531(1)	10734(2)	3803(1)	34(1)
C(123)	4750(1)	10117(2)	3979(1)	38(1)
C(124)	4728(1)	10021(2)	4382(1)	34(1)
C(125)	4488(1)	10558(2)	4605(1)	29(1)
C(126)	4257(1)	11213(2)	4438(1)	24(1)
C(127)	4009(1)	11772(1)	4664(1)	23(1)
C(128)	3760(1)	12399(1)	4486(1)	23(1)
C(129)	3485(1)	12971(1)	4703(1)	28(1)
C(130)	3254(1)	13579(2)	4528(1)	36(1)
C(131)	3298(1)	13652(2)	4124(1)	37(1)
C(132)	3549(1)	13122(2)	3904(1)	33(1)
C(133)	3778(1)	12474(2)	4077(1)	25(1)
C(134)	4025(1)	12009(2)	3434(1)	42(1)
C(135)	4014(1)	11700(1)	5094(1)	22(1)
C(136)	4523(1)	11891(1)	5310(1)	26(1)
C(137)	4520(1)	11829(2)	5709(1)	29(1)
C(138)	4020(1)	11580(1)	5897(1)	24(1)
C(139)	3518(1)	11382(2)	5681(1)	30(1)
C(140)	3511(1)	11441(2)	5283(1)	30(1)
C(141)	4009(1)	11537(1)	6329(1)	27(1)
C(142)	4438(2)	10968(2)	6872(1)	42(1)
C(143)	4505(1)	11706(2)	7078(1)	38(1)
C(144)	4054(1)	12237(2)	6894(1)	30(1)
C(145)	5147(1)	12005(2)	7040(1)	61(1)
C(146)	4348(1)	11601(2)	7501(1)	46(1)
O(12)	5375(1)	12560(1)	4669(1)	36(1)
N(8)	5684(1)	12293(1)	3510(1)	38(1)
C(147)	5877(1)	11759(2)	3768(1)	37(1)
C(148)	6199(1)	11133(2)	3645(1)	49(1)
C(149)	6382(1)	10607(2)	3904(1)	57(1)

C(150)	6255(1)	10661(2)	4295(1)	51(1)
C(151)	5951(1)	11264(2)	4421(1)	39(1)
C(152)	5764(1)	11823(2)	4166(1)	30(1)
C(153)	5469(1)	12476(2)	4320(1)	28(1)
C(154)	5302(1)	13033(2)	4036(1)	28(1)
C(155)	5024(1)	13681(2)	4156(1)	35(1)
C(156)	4869(1)	14230(2)	3898(1)	47(1)
C(157)	5011(1)	14136(2)	3510(1)	53(1)
C(158)	5278(1)	13514(2)	3383(1)	48(1)
C(159)	5425(1)	12938(2)	3640(1)	35(1)
C(160)	5751(2)	12160(2)	3092(1)	63(1)
Cl(1)	2990(1)	1986(1)	2556(1)	45(1)
Cl(2)	2657(1)	3201(1)	3065(1)	56(1)
C(161)	2551(2)	2784(2)	2612(1)	55(1)

---

## A.6.4 Daten für MK[44+21]



**Abbildung 110.** Thermische Ellipsoide (50 % Wahrscheinlichkeit bei  $T_{\text{Mess.}}$ ) für Ansicht entlang der  $a$ -Achse  $-10^\circ$ .

Tabelle 25: Kristalldaten und Strukturlösung für MK [44+21] (in Englisch).

Identification code	jeeb05
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	$2(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N F}_6\text{P}) \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO CH}_2\text{Cl}_2$ (squeezed)
Formula weight	1127.80
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic $P \bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 7.44030(10)$ Å
	$b = 18.9707(4)$ Å
	$c = 20.1053(4)$ Å
	$\alpha = 64.3349(9)^\circ$
	$\beta = 81.5850(14)^\circ$
	$\gamma = 80.6293(14)^\circ$
Volume	$2514.52(8)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.490 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.282 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1158
Crystal size, colour and habit	$0.30 \times 0.14 \times 0.07 \text{ mm}^3$ , orange needle
Theta range for data collection	2.91 to 27.50°
Index ranges	$0 \leq h \leq 9, -23 \leq k \leq 24, -25 \leq l \leq 26$
Reflections collected / unique	56217 / 11411 [R(int) = 0.052]
Completeness to theta = 25.00	99.7%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9805 and 0.9201
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	11411 / 0 / 653
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.080
Final R indices [I>2σ(I)]	$R_1 = 0.0501, wR_2 = 0.1283$ [7898]
R indices (all data)	$R_1 = 0.0758, wR_2 = 0.1378$
Largest diff. peak and hole	0.617 and $-0.461 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$
Remarks	The electron density of a highly disordered CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> was squeezed. This solvent was included in the sum formula for further calculations.

**Tabelle 26:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jeeb05.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

Atom (#)	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
O(1)	4710(2)	9155(1)	2570(1)	38(1)
N(1)	4747(2)	6821(1)	4027(1)	32(1)
N(2)	9500(2)	7351(1)	3319(1)	25(1)
N(3)	1315(2)	4813(1)	1378(1)	23(1)
C(1)	4741(3)	8446(1)	3007(1)	28(1)
C(2)	4403(3)	7847(1)	2782(1)	29(1)
C(3)	4057(3)	8072(1)	2045(1)	34(1)
C(4)	3737(3)	7530(2)	1807(1)	41(1)
C(5)	3772(3)	6745(2)	2310(2)	45(1)
C(6)	4115(3)	6502(1)	3032(2)	40(1)
C(7)	4431(3)	7054(1)	3290(1)	31(1)
C(8)	5108(2)	7362(1)	4271(1)	29(1)
C(9)	5466(3)	7132(1)	5011(1)	38(1)
C(10)	5803(3)	7681(2)	5235(1)	45(1)
C(11)	5806(3)	8475(2)	4755(1)	41(1)
C(12)	5480(3)	8708(1)	4027(1)	33(1)
C(13)	5129(2)	8163(1)	3778(1)	29(1)
C(14)	4675(4)	5990(1)	4553(1)	50(1)
C(15)	9911(2)	7830(1)	3614(1)	23(1)
C(16)	10348(2)	7520(1)	4360(1)	26(1)
C(17)	10724(3)	8005(1)	4647(1)	29(1)
C(18)	10665(3)	8828(1)	4220(1)	28(1)
C(19)	10273(3)	9140(1)	3503(1)	27(1)
C(20)	9906(2)	8658(1)	3167(1)	24(1)
C(21)	9531(2)	8972(1)	2420(1)	24(1)
C(22)	9216(2)	8458(1)	2123(1)	25(1)
C(23)	8936(3)	8736(1)	1359(1)	32(1)
C(24)	8612(3)	8235(1)	1078(1)	35(1)
C(25)	8573(3)	7433(1)	1543(1)	36(1)
C(26)	8870(3)	7126(1)	2277(1)	28(1)
C(27)	9192(2)	7638(1)	2585(1)	26(1)
C(28)	9373(3)	6508(1)	3801(1)	32(1)
C(29)	9508(3)	9834(1)	1935(1)	28(1)
C(30)	11110(3)	10192(1)	1710(1)	34(1)
C(31)	11062(3)	10984(1)	1231(1)	41(1)
C(32)	9435(4)	11423(1)	982(1)	44(1)
C(33)	7848(4)	11073(1)	1202(2)	53(1)

C(34)	7867(3)	10279(1)	1677(2)	45(1)
C(35)	207(2)	4355(1)	1287(1)	23(1)
C(36)	-1258(3)	4698(1)	824(1)	27(1)
C(37)	-2363(3)	4221(1)	763(1)	30(1)
C(38)	-2083(3)	3399(1)	1140(1)	30(1)
C(39)	-689(3)	3055(1)	1586(1)	27(1)
C(40)	505(2)	3519(1)	1677(1)	23(1)
C(41)	1921(2)	3177(1)	2150(1)	22(1)
C(42)	3119(2)	3658(1)	2187(1)	23(1)
C(43)	4632(3)	3344(1)	2631(1)	26(1)
C(44)	5734(3)	3822(1)	2679(1)	28(1)
C(45)	5427(3)	4643(1)	2267(1)	28(1)
C(46)	4008(2)	4973(1)	1826(1)	25(1)
C(47)	2805(2)	4490(1)	1786(1)	23(1)
C(48)	823(3)	5678(1)	1090(1)	32(1)
C(49)	2117(2)	2317(1)	2643(1)	24(1)
C(50)	2828(3)	1754(1)	2376(1)	29(1)
C(51)	3056(3)	960(1)	2862(1)	29(1)
C(52)	2563(3)	731(1)	3612(1)	29(1)
C(53)	1820(3)	1287(1)	3879(1)	30(1)
C(54)	1603(3)	2079(1)	3399(1)	26(1)
P(1)	5834(1)	6899(1)	89(1)	24(1)
F(1)	7941(2)	6789(1)	-191(1)	40(1)
F(2)	6125(2)	7699(1)	119(1)	37(1)
F(3)	5325(2)	7376(1)	-750(1)	38(1)
F(4)	3725(2)	7000(1)	372(1)	37(1)
F(5)	5533(2)	6092(1)	62(1)	37(1)
F(6)	6346(2)	6413(1)	930(1)	31(1)
P(2)	9590(1)	4475(1)	3616(1)	25(1)
F(7)	10889(2)	5160(1)	3195(1)	39(1)
F(8)	7840(2)	5122(1)	3473(1)	43(1)
F(9)	9404(2)	4435(1)	2851(1)	35(1)
F(10)	8278(2)	3791(1)	4033(1)	42(1)
F(11)	11321(2)	3833(1)	3755(1)	47(1)
F(12)	9750(2)	4515(1)	4384(1)	48(1)

---

Tabelle 27: Bindungslängen und -winkel für jeeb05

Atom (#)	Distanz / Å	Atom (#)	∠ in °	Atom (#)	∠ in °
O(1)-C(1)	1.246(2)	C(8)-N(1)-C(7)	120.93(17)	C(47)-C(42)-C(43)	118.01(16)
N(1)-C(8)	1.390(3)	C(8)-N(1)-C(14)	119.76(19)	C(44)-C(43)-C(42)	121.30(18)
N(1)-C(7)	1.395(3)	C(7)-N(1)-C(14)	119.30(18)	C(43)-C(44)-C(45)	119.99(18)
N(1)-C(14)	1.474(3)	C(15)-N(2)-C(27)	121.51(16)	C(46)-C(45)-C(44)	121.03(18)
N(2)-C(15)	1.373(2)	C(15)-N(2)-C(28)	119.33(16)	C(45)-C(46)-C(47)	120.02(17)
N(2)-C(27)	1.374(3)	C(27)-N(2)-C(28)	119.16(16)	N(3)-C(47)-C(46)	120.90(16)
N(2)-C(28)	1.478(2)	C(35)-N(3)-C(47)	121.83(15)	N(3)-C(47)-C(42)	119.48(16)
N(3)-C(35)	1.372(2)	C(35)-N(3)-C(48)	120.06(15)	C(46)-C(47)-C(42)	119.61(16)
N(3)-C(47)	1.375(2)	C(47)-N(3)-C(48)	117.87(15)	C(50)-C(49)-C(54)	119.53(18)
N(3)-C(48)	1.485(2)	O(1)-C(1)-C(2)	122.37(19)	C(50)-C(49)-C(41)	122.11(17)
C(1)-C(2)	1.460(3)	O(1)-C(1)-C(13)	121.77(18)	C(54)-C(49)-C(41)	118.34(16)
C(1)-C(13)	1.461(3)	C(2)-C(1)-C(13)	115.86(18)	C(49)-C(50)-C(51)	120.17(19)
C(2)-C(3)	1.404(3)	C(3)-C(2)-C(7)	119.95(19)	C(52)-C(51)-C(50)	119.82(19)
C(2)-C(7)	1.405(3)	C(3)-C(2)-C(1)	119.14(19)	C(51)-C(52)-C(53)	120.26(18)
C(3)-C(4)	1.370(3)	C(7)-C(2)-C(1)	120.91(19)	C(52)-C(53)-C(54)	120.20(19)
C(4)-C(5)	1.390(4)	C(4)-C(3)-C(2)	121.2(2)	C(53)-C(54)-C(49)	119.99(18)
C(5)-C(6)	1.370(4)	C(3)-C(4)-C(5)	118.8(2)	F(2)-P(1)-F(1)	90.20(7)
C(6)-C(7)	1.416(3)	C(6)-C(5)-C(4)	121.7(2)	F(2)-P(1)-F(4)	90.27(7)
C(8)-C(13)	1.411(3)	C(5)-C(6)-C(7)	120.3(2)	F(1)-P(1)-F(4)	179.47(7)
C(8)-C(9)	1.411(3)	N(1)-C(7)-C(2)	120.77(18)	F(2)-P(1)-F(3)	90.29(7)
C(9)-C(10)	1.369(3)	N(1)-C(7)-C(6)	121.3(2)	F(1)-P(1)-F(3)	90.32(7)
C(10)-C(11)	1.394(4)	C(2)-C(7)-C(6)	118.0(2)	F(4)-P(1)-F(3)	89.94(7)
C(11)-C(12)	1.381(3)	N(1)-C(8)-C(13)	120.40(19)	F(2)-P(1)-F(6)	90.16(6)
C(12)-C(13)	1.401(3)	N(1)-C(8)-C(9)	121.50(19)	F(1)-P(1)-F(6)	89.57(6)
C(15)-C(16)	1.419(3)	C(13)-C(8)-C(9)	118.10(19)	F(4)-P(1)-F(6)	90.17(7)
C(15)-C(20)	1.433(3)	C(10)-C(9)-C(8)	120.0(2)	F(3)-P(1)-F(6)	179.54(7)
C(16)-C(17)	1.360(3)	C(9)-C(10)-C(11)	122.4(2)	F(2)-P(1)-F(5)	179.73(8)
C(17)-C(18)	1.417(3)	C(12)-C(11)-C(10)	118.2(2)	F(1)-P(1)-F(5)	90.04(7)
C(18)-C(19)	1.358(3)	C(11)-C(12)-C(13)	121.0(2)	F(4)-P(1)-F(5)	89.50(7)
C(19)-C(20)	1.425(3)	C(12)-C(13)-C(8)	120.3(2)	F(3)-P(1)-F(5)	89.85(7)
C(20)-C(21)	1.409(3)	C(12)-C(13)-C(1)	118.64(19)	F(6)-P(1)-F(5)	89.70(6)
C(21)-C(22)	1.406(3)	C(8)-C(13)-C(1)	121.08(18)	F(11)-P(2)-F(9)	89.97(7)
C(21)-C(29)	1.498(3)	N(2)-C(15)-C(16)	121.15(17)	F(11)-P(2)-F(7)	90.25(7)
C(22)-C(23)	1.427(3)	N(2)-C(15)-C(20)	119.90(17)	F(9)-P(2)-F(7)	90.25(7)
C(22)-C(27)	1.428(3)	C(16)-C(15)-C(20)	118.95(17)	F(11)-P(2)-F(12)	90.50(8)
C(23)-C(24)	1.363(3)	C(17)-C(16)-C(15)	120.34(18)	F(9)-P(2)-F(12)	179.31(7)
C(24)-C(25)	1.402(3)	C(16)-C(17)-C(18)	121.45(19)	F(7)-P(2)-F(12)	90.24(7)
C(25)-C(26)	1.368(3)	C(19)-C(18)-C(17)	119.40(18)	F(11)-P(2)-F(8)	179.81(8)
C(26)-C(27)	1.422(3)	C(18)-C(19)-C(20)	121.62(18)	F(9)-P(2)-F(8)	89.89(7)
C(29)-C(30)	1.388(3)	C(21)-C(20)-C(19)	122.18(17)	F(7)-P(2)-F(8)	89.87(7)
C(29)-C(34)	1.393(3)	C(21)-C(20)-C(15)	119.63(17)	F(12)-P(2)-F(8)	89.64(8)
C(30)-C(31)	1.386(3)	C(19)-C(20)-C(15)	118.18(17)	F(11)-P(2)-F(10)	90.02(8)
C(31)-C(32)	1.378(4)	C(22)-C(21)-C(20)	119.00(17)	F(9)-P(2)-F(10)	89.49(7)
C(32)-C(33)	1.371(4)	C(22)-C(21)-C(29)	119.74(17)	F(7)-P(2)-F(10)	179.62(9)
C(33)-C(34)	1.390(3)	C(20)-C(21)-C(29)	121.24(17)	F(12)-P(2)-F(10)	90.02(7)
C(35)-C(36)	1.422(3)	C(21)-C(22)-C(23)	121.49(18)	F(8)-P(2)-F(10)	89.85(7)
C(35)-C(40)	1.427(3)	C(21)-C(22)-C(27)	120.17(18)		
C(36)-C(37)	1.368(3)	C(23)-C(22)-C(27)	118.34(17)		

C(37)-C(38)	1.402(3)	C(24)-C(23)-C(22)	121.1(2)
C(38)-C(39)	1.361(3)	C(23)-C(24)-C(25)	119.7(2)
C(39)-C(40)	1.427(3)	C(26)-C(25)-C(24)	122.19(19)
C(40)-C(41)	1.403(3)	C(25)-C(26)-C(27)	119.18(19)
C(41)-C(42)	1.406(3)	N(2)-C(27)-C(26)	120.85(17)
C(41)-C(49)	1.493(3)	N(2)-C(27)-C(22)	119.63(17)
C(42)-C(47)	1.425(3)	C(26)-C(27)-C(22)	119.51(18)
C(42)-C(43)	1.426(3)	C(30)-C(29)-C(34)	119.30(19)
C(43)-C(44)	1.357(3)	C(30)-C(29)-C(21)	121.04(18)
C(44)-C(45)	1.409(3)	C(34)-C(29)-C(21)	119.59(18)
C(45)-C(46)	1.368(3)	C(31)-C(30)-C(29)	119.8(2)
C(46)-C(47)	1.413(3)	C(32)-C(31)-C(30)	120.7(2)
C(49)-C(50)	1.393(3)	C(33)-C(32)-C(31)	119.7(2)
C(49)-C(54)	1.397(3)	C(32)-C(33)-C(34)	120.5(2)
C(50)-C(51)	1.394(3)	C(33)-C(34)-C(29)	119.9(2)
C(51)-C(52)	1.385(3)	N(3)-C(35)-C(36)	121.19(17)
C(52)-C(53)	1.386(3)	N(3)-C(35)-C(40)	119.48(16)
C(53)-C(54)	1.388(3)	C(36)-C(35)-C(40)	119.31(17)
P(1)-F(2)	1.5960(12)	C(37)-C(36)-C(35)	119.45(18)
P(1)-F(1)	1.5985(13)	C(36)-C(37)-C(38)	121.95(18)
P(1)-F(4)	1.5995(12)	C(39)-C(38)-C(37)	119.85(18)
P(1)-F(3)	1.5996(12)	C(38)-C(39)-C(40)	120.96(18)
P(1)-F(6)	1.6061(11)	C(41)-C(40)-C(35)	119.64(16)
P(1)-F(5)	1.6078(12)	C(41)-C(40)-C(39)	121.87(17)
P(2)-F(11)	1.5881(13)	C(35)-C(40)-C(39)	118.47(16)
P(2)-F(9)	1.5985(12)	C(40)-C(41)-C(42)	119.49(17)
P(2)-F(7)	1.5987(12)	C(40)-C(41)-C(49)	121.16(16)
P(2)-F(12)	1.6020(13)	C(42)-C(41)-C(49)	119.27(16)
P(2)-F(8)	1.6023(13)	C(41)-C(42)-C(47)	119.64(16)
P(2)-F(10)	1.6035(13)	C(41)-C(42)-C(43)	122.33(17)

## A.6.5 Daten für 9-(4-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl)-10-methyl-acridinium (43)

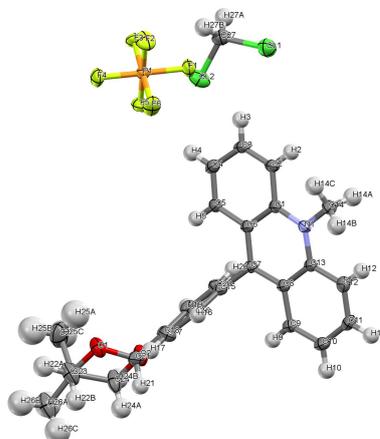


Abbildung 111. Thermische Ellipsoide (50 % Wahrscheinlichkeit bei  $T_{\text{Mess.}}$ ) für Ansicht entlang der  $c$ -Achse+90°.

**Tabelle 28:** Kristalldaten und Strukturlösung für 43 (in Englisch).

Identification code	jeeb03
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	$C_{26}H_{26}NO_2F_6PCH_2Cl_2$
Formula weight	614.37
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic $P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 14.2776(3)$ Å
	$b = 13.1507(3)$ Å
	$c = 14.7210(2)$ Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 95.0622(15)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2753.24(9) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.482 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.361 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1264
Crystal size, colour and habit	0.30 × 0.30 × 0.16 mm <sup>3</sup> , yellow plate
Theta range for data collection	3.01 to 27.48°
Index ranges	$-18 \leq h \leq 18, -17 \leq k \leq 17, -19 \leq l \leq 19$
Reflections collected / unique	61942 / 6282 [R(int) = 0.051]
Completeness to theta = 27.48	99.6%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9444 and 0.8993
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6282 / 0 / 355
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.073
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0509, wR <sub>2</sub> = 0.1388 [5056]
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0659, wR <sub>2</sub> = 0.1476
Largest diff. peak and hole	0.324 and -0.671 e·Å <sup>-3</sup>
Remarks	

**Tabelle 29:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jeeb03.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

Atom (#)	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Cl(1)	2710(1)	1685(1)	-1711(1)	49(1)
Cl(2)	3703(1)	2501(1)	-47(1)	46(1)
P(1)	1058(1)	2349(1)	1053(1)	24(1)
F(1)	1248(1)	2219(1)	-4(1)	36(1)
F(2)	251(1)	1501(1)	925(1)	47(1)
F(3)	1816(1)	1482(1)	1324(1)	33(1)
F(4)	857(1)	2469(1)	2101(1)	35(1)
F(5)	1866(1)	3185(1)	1181(1)	38(1)
F(6)	297(1)	3218(1)	779(1)	46(1)
O(1)	3658(1)	9592(2)	2324(1)	40(1)
O(2)	4908(1)	9803(2)	1436(1)	39(1)
N(1)	872(1)	6401(2)	-2749(1)	24(1)
C(1)	1302(2)	5869(2)	-2023(2)	23(1)
C(2)	1208(2)	4800(2)	-1960(2)	27(1)
C(3)	1619(2)	4298(2)	-1222(2)	30(1)
C(4)	2131(2)	4819(2)	-494(2)	29(1)
C(5)	2246(2)	5842(2)	-548(2)	26(1)
C(6)	1856(2)	6401(2)	-1320(2)	22(1)
C(7)	1984(2)	7459(2)	-1399(2)	22(1)
C(8)	1614(2)	7962(2)	-2193(2)	23(1)
C(9)	1787(2)	9020(2)	-2341(2)	27(1)
C(10)	1425(2)	9495(2)	-3113(2)	31(1)
C(11)	868(2)	8939(2)	-3785(2)	29(1)
C(12)	678(2)	7929(2)	-3673(2)	28(1)
C(13)	1053(2)	7418(2)	-2875(2)	23(1)
C(14)	158(2)	5890(2)	-3384(2)	30(1)
C(15)	2499(2)	8046(2)	-647(2)	25(1)
C(16)	2003(2)	8685(2)	-101(2)	29(1)
C(17)	2473(2)	9249(2)	594(2)	32(1)
C(18)	3447(2)	9198(2)	744(2)	29(1)
C(19)	3940(2)	8561(2)	210(2)	33(1)
C(20)	3471(2)	7976(2)	-474(2)	30(1)
C(21)	3935(2)	9883(2)	1467(2)	32(1)
C(22)	4059(2)	10290(3)	3007(2)	47(1)
C(23)	5128(2)	10286(2)	3042(2)	37(1)
C(24)	5378(2)	10486(3)	2083(2)	45(1)
C(25)	5505(3)	9256(4)	3379(3)	69(1)
C(26)	5535(2)	11137(3)	3667(2)	58(1)
C(27)	3195(2)	1411(2)	-599(2)	37(1)

Tabelle 30: Bindungslängen und -winkel für jeeb03.

Atom (#)	Distanz/Å	Atom (#)	∠ in °	Atom (#)	∠ in °
Cl(1)-C(27)	1.758(3)	F(5)-P(1)-F(3)	89.78(9)	N(1)-C(13)-C(8)	119.7(2)
Cl(2)-C(27)	1.771(3)	F(5)-P(1)-F(4)	90.44(9)	C(12)-C(13)-C(8)	119.6(2)
P(1)-F(5)	1.5924(16)	F(3)-P(1)-F(4)	90.28(8)	C(20)-C(15)-C(16)	118.9(2)
P(1)-F(3)	1.5981(15)	F(5)-P(1)-F(2)	179.58(10)	C(20)-C(15)-C(7)	121.3(2)
P(1)-F(4)	1.6014(15)	F(3)-P(1)-F(2)	89.80(10)	C(16)-C(15)-C(7)	119.8(2)
P(1)-F(2)	1.6029(17)	F(4)-P(1)-F(2)	89.63(9)	C(17)-C(16)-C(15)	120.6(2)
P(1)-F(6)	1.6042(16)	F(5)-P(1)-F(6)	90.33(10)	C(16)-C(17)-C(18)	120.2(2)
P(1)-F(1)	1.6109(15)	F(3)-P(1)-F(6)	179.86(12)	C(19)-C(18)-C(17)	119.4(2)
O(1)-C(21)	1.407(3)	F(4)-P(1)-F(6)	89.80(9)	C(19)-C(18)-C(21)	122.2(2)
O(1)-C(22)	1.442(3)	F(2)-P(1)-F(6)	90.08(11)	C(17)-C(18)-C(21)	118.3(2)
O(2)-C(21)	1.399(3)	F(5)-P(1)-F(1)	90.34(9)	C(18)-C(19)-C(20)	120.6(2)
O(2)-C(24)	1.433(3)	F(3)-P(1)-F(1)	89.86(8)	C(15)-C(20)-C(19)	120.2(2)
N(1)-C(1)	1.375(3)	F(4)-P(1)-F(1)	179.21(10)	O(2)-C(21)-O(1)	111.5(2)
N(1)-C(13)	1.377(3)	F(2)-P(1)-F(1)	89.59(9)	O(2)-C(21)-C(18)	109.2(2)
N(1)-C(14)	1.482(3)	F(6)-P(1)-F(1)	90.06(9)	O(1)-C(21)-C(18)	108.6(2)
C(1)-C(2)	1.416(3)	C(21)-O(1)-C(22)	109.1(2)	O(1)-C(22)-C(23)	110.8(2)
C(1)-C(6)	1.429(3)	C(21)-O(2)-C(24)	109.9(2)	C(24)-C(23)-C(22)	106.7(2)
C(2)-C(3)	1.361(4)	C(1)-N(1)-C(13)	121.5(2)	C(24)-C(23)-C(25)	110.7(3)
C(3)-C(4)	1.418(4)	C(1)-N(1)-C(14)	119.6(2)	C(22)-C(23)-C(25)	109.8(3)
C(4)-C(5)	1.359(4)	C(13)-N(1)-C(14)	118.8(2)	C(24)-C(23)-C(26)	109.0(3)
C(5)-C(6)	1.425(3)	N(1)-C(1)-C(2)	121.1(2)	C(22)-C(23)-C(26)	110.1(3)
C(6)-C(7)	1.410(3)	N(1)-C(1)-C(6)	119.6(2)	C(25)-C(23)-C(26)	110.5(3)
C(7)-C(8)	1.405(3)	C(2)-C(1)-C(6)	119.2(2)	O(2)-C(24)-C(23)	112.1(2)
C(7)-C(15)	1.490(3)	C(3)-C(2)-C(1)	119.8(2)	Cl(1)-C(27)-Cl(2)	111.95(16)
C(8)-C(13)	1.421(3)	C(2)-C(3)-C(4)	121.7(2)		
C(8)-C(9)	1.433(3)	C(5)-C(4)-C(3)	119.5(2)		
C(9)-C(10)	1.358(4)	C(4)-C(5)-C(6)	121.1(2)		
C(10)-C(11)	1.416(4)	C(7)-C(6)-C(5)	122.1(2)		
C(11)-C(12)	1.368(4)	C(7)-C(6)-C(1)	119.4(2)		
C(12)-C(13)	1.418(3)	C(5)-C(6)-C(1)	118.5(2)		
C(15)-C(20)	1.391(3)	C(8)-C(7)-C(6)	119.4(2)		
C(15)-C(16)	1.397(4)	C(8)-C(7)-C(15)	120.0(2)		
C(16)-C(17)	1.387(4)	C(6)-C(7)-C(15)	120.6(2)		
C(17)-C(18)	1.391(4)	C(7)-C(8)-C(13)	119.8(2)		
C(18)-C(19)	1.382(4)	C(7)-C(8)-C(9)	121.7(2)		
C(18)-C(21)	1.516(3)	C(13)-C(8)-C(9)	118.4(2)		
C(19)-C(20)	1.392(4)	C(10)-C(9)-C(8)	121.0(2)		
C(22)-C(23)	1.523(4)	C(9)-C(10)-C(11)	119.7(2)		
C(23)-C(24)	1.511(4)	C(12)-C(11)-C(10)	121.5(2)		
C(23)-C(25)	1.524(5)	C(11)-C(12)-C(13)	119.7(2)		
C(23)-C(26)	1.530(4)	N(1)-C(13)-C(12)	120.7(2)		

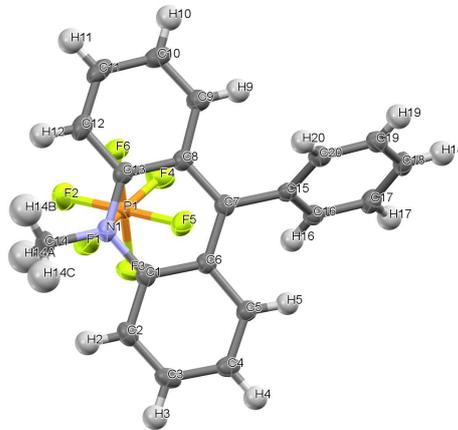
A.6.6 Daten für 9-Phenyl-10-methylacridinium hexafluorophosphat  
(21 PF<sub>6</sub>)

Abbildung 112. Thermische Ellipsoide (50 % Wahrscheinlichkeit bei  $T_{\text{Mess.}}$ ) für 9-Phenyl-10-methylacridiniumhexafluorophosphat (21 PF<sub>6</sub>). Ansicht entlang der  $c$ -Achse.

**Tabelle 31:** Kristalldaten und Strukturlösung für 21 PF<sub>6</sub> (in Englisch).

Identification code	jeeb10
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> F <sub>6</sub> NP
Formula weight	415.31
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Trigonal R $\bar{3}$
Unit cell dimensions	$a = 32.0558(15)$ Å
	$b = 32.0558(15)$ Å
	$c = 8.7574(2)$ Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 90^\circ$
	$\gamma = 120^\circ$
Volume	7793.3(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	18, 1.593 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.226 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3816
Crystal size, colour and habit	0.29 × 0.20 × 0.18 mm <sup>3</sup> , orange column
Theta range for data collection	3.03 to 24.99°
Index ranges	-38 ≤ $h$ ≤ 38, -32 ≤ $k$ ≤ 32, -9 ≤ $l$ ≤ 8
Reflections collected / unique	15574 / 2909 [R(int) = 0.033]
Completeness to theta = 24.99	95.4%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9604 and 0.9374
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2909 / 0 / 254
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.037
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0323, wR <sub>2</sub> = 0.0751 [2373]
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0445, wR <sub>2</sub> = 0.0818
Largest diff. peak and hole	0.191 and -0.342 e·Å <sup>-3</sup>
Remarks	twinned crystal, main domain was used

**Tabelle 32:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for jeeb10.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

Atom (#)	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
P(1)	2473(1)	248(1)	-1583(1)	29(1)
F(1)	2874(1)	383(1)	-298(2)	53(1)
F(2)	2680(1)	-41(1)	-2495(2)	58(1)
F(3)	2834(1)	730(1)	-2500(1)	45(1)
F(4)	2076(1)	117(1)	-2872(1)	40(1)
F(5)	2272(1)	542(1)	-673(1)	36(1)
F(6)	2116(1)	-230(1)	-672(1)	39(1)
N(1)	2692(1)	351(1)	3581(2)	26(1)
C(1)	2796(1)	820(1)	3458(2)	24(1)
C(2)	3273(1)	1208(1)	3604(2)	28(1)
C(3)	3366(1)	1672(1)	3532(2)	29(1)
C(4)	2994(1)	1777(1)	3310(2)	27(1)
C(5)	2534(1)	1413(1)	3129(2)	24(1)
C(6)	2418(1)	922(1)	3169(2)	22(1)
C(7)	1946(1)	540(1)	2955(2)	22(1)
C(8)	1852(1)	62(1)	3057(2)	22(1)
C(9)	1383(1)	-344(1)	2817(2)	27(1)
C(10)	1297(1)	-803(1)	2896(2)	31(1)
C(11)	1679(1)	-883(1)	3225(2)	31(1)
C(12)	2134(1)	-512(1)	3463(2)	30(1)
C(13)	2236(1)	-29(1)	3377(2)	24(1)
C(14)	3091(1)	262(1)	3943(2)	40(1)
C(15)	1551(1)	639(1)	2598(2)	22(1)
C(16)	1571(1)	898(1)	1297(2)	25(1)
C(17)	1195(1)	978(1)	955(2)	28(1)
C(18)	792(1)	793(1)	1884(2)	29(1)
C(19)	774(1)	544(1)	3187(2)	29(1)
C(20)	1152(1)	471(1)	3559(2)	26(1)

Tabelle 33: Bindungslängen und -winkel für jeeb10.

Atom (#)	Distanz/Å	Atom (#)	∠ in °	Atom (#)	∠ in °
P(1)-F(4)	1.5931(11)	F(4)-P(1)-F(5)	90.22(6)	C(8)-C(7)-C(15)	120.31(14)
P(1)-F(5)	1.5934(11)	F(4)-P(1)-F(6)	90.33(6)	C(7)-C(8)-C(13)	119.78(15)
P(1)-F(6)	1.5949(11)	F(5)-P(1)-F(6)	90.56(6)	C(7)-C(8)-C(9)	122.42(15)
P(1)-F(2)	1.5959(12)	F(4)-P(1)-F(2)	90.11(7)	C(13)-C(8)-C(9)	117.78(15)
P(1)-F(1)	1.5970(12)	F(5)-P(1)-F(2)	179.42(7)	C(10)-C(9)-C(8)	121.99(16)
P(1)-F(3)	1.6074(11)	F(6)-P(1)-F(2)	89.92(7)	C(9)-C(10)-C(11)	119.22(17)
N(1)-C(13)	1.369(2)	F(4)-P(1)-F(1)	179.59(9)	C(12)-C(11)-C(10)	121.66(16)
N(1)-C(1)	1.371(2)	F(5)-P(1)-F(1)	89.76(6)	C(11)-C(12)-C(13)	120.51(17)
N(1)-C(14)	1.477(2)	F(6)-P(1)-F(1)	90.08(6)	N(1)-C(13)-C(12)	121.73(15)
C(1)-C(2)	1.414(2)	F(2)-P(1)-F(1)	89.90(7)	N(1)-C(13)-C(8)	119.43(14)
C(1)-C(6)	1.426(2)	F(4)-P(1)-F(3)	89.80(6)	C(12)-C(13)-C(8)	118.84(16)
C(2)-C(3)	1.364(2)	F(5)-P(1)-F(3)	89.57(6)	C(16)-C(15)-C(20)	119.04(15)
C(3)-C(4)	1.406(2)	F(6)-P(1)-F(3)	179.82(7)	C(16)-C(15)-C(7)	120.61(15)
C(4)-C(5)	1.356(2)	F(2)-P(1)-F(3)	89.95(7)	C(20)-C(15)-C(7)	120.35(15)
C(5)-C(6)	1.427(2)	F(1)-P(1)-F(3)	89.79(7)	C(17)-C(16)-C(15)	120.17(16)
C(6)-C(7)	1.404(2)	C(13)-N(1)-C(1)	122.04(14)	C(16)-C(17)-C(18)	120.39(16)
C(7)-C(8)	1.408(2)	C(13)-N(1)-C(14)	119.90(14)	C(19)-C(18)-C(17)	119.55(16)
C(7)-C(15)	1.487(2)	C(1)-N(1)-C(14)	118.06(15)	C(18)-C(19)-C(20)	120.54(16)
C(8)-C(13)	1.426(2)	N(1)-C(1)-C(2)	121.25(15)	C(19)-C(20)-C(15)	120.23(16)
C(8)-C(9)	1.430(2)	N(1)-C(1)-C(6)	119.76(15)		
C(9)-C(10)	1.356(2)	C(2)-C(1)-C(6)	118.99(15)		
C(10)-C(11)	1.401(3)	C(3)-C(2)-C(1)	120.21(16)		
C(11)-C(12)	1.359(3)	C(2)-C(3)-C(4)	121.36(16)		
C(12)-C(13)	1.418(2)	C(5)-C(4)-C(3)	119.85(16)		
C(15)-C(16)	1.392(2)	C(4)-C(5)-C(6)	121.13(16)		
C(15)-C(20)	1.394(2)	C(7)-C(6)-C(1)	119.46(15)		
C(16)-C(17)	1.384(2)	C(7)-C(6)-C(5)	122.16(15)		
C(17)-C(18)	1.385(2)	C(1)-C(6)-C(5)	118.37(15)		
C(18)-C(19)	1.379(2)	C(6)-C(7)-C(8)	119.48(15)		
C(19)-C(20)	1.382(2)	C(6)-C(7)-C(15)	120.21(14)		

## A.7 DATENSÄTZE AUS DFT-RECHNUNGEN

Auf die Ausgabe der jeweiligen Einzelpunktenergien für den BORN-HABER-Kreisprozess zur Bestimmung der Reorganisationsenergie des Anions ( $\lambda^-$ ) wird verzichtet; diese können zügig auf handelsüblichen Desktop-Computer mit Hilfe der optimierten Geometrien berechnet werden. Alle hier aufgeführten optimierten Strukturen zeigten in der Normalmodenanalyse, welche als Kriterium für eine relaxierte Geometrie im (lokalen) energetischen Minimum dient, ausschließlich positiven Frequenzen und sind damit als ‚richtige‘ Minima (bei Standardbedingungen) anzusehen.

### A.7.1 Daten für (*E*)-5-(2,3,5,6-tetrafluor-4-((perfluoropyridin-4-yl)-diazenyl)phenyl)pyrimidin-2-amin (106)



#### A.7.1.1 Grundzustand, frei optimiert

Eingabebefehle für *Gaussian*<sup>®</sup>:

```
#p opt=tight freq=noraman b3lyp/6-311+g(2d)
geom=connectivity pop=full gfinput gfprint scf=xqc
```

AzoFAPPy auf 6311+g2d

0 2

Ausgabegeometrie in dem kartesischem *xyz*-Format (ASCII):<sup>a</sup>

```
33
AzoFAPPyauf6311+g2d0ptFreq
C      -5.36146      -1.00056      0.48332
F      -6.18487      -1.91139      1.00057
C      -3.99507      -1.22415      0.53069
F      -3.51063      -2.33424      1.08655
C      -3.12957      -0.25693      0.00994
N      -1.75170      -0.55207     -0.00708
C      -3.71985      0.87955      -0.55663
F      -2.98934      1.83280      -1.13355
C      -5.10435      0.97407      -0.56353
F      -5.67145      2.04553      -1.11732
N      -1.01339      0.43798      0.21343
F      3.26025      2.12162      1.21247
F      0.62482      2.26971      1.27199
C      2.55813      1.13756      0.62999
C      1.17937      1.21963      0.67251
C      3.22616      0.06233      0.03474
C      0.36460      0.21163      0.13213
C      2.40433      -0.92862     -0.51800
C      1.02368      -0.87442     -0.47311
F      2.96116      -1.97288     -1.15197
F      0.34509      -1.85097     -1.06788
C      4.69307      -0.02221     -0.00971
```

<sup>a</sup> Wie von dem OpenBabel-Projekt spezifiziert, siehe <http://openbabel.sourceforge.net/wiki/XYZ>.

C	5.50404	1.08267	-0.30170
C	5.38703	-1.21546	0.23168
N	6.70517	-1.30579	0.20434
C	7.37624	-0.17519	-0.08010
N	6.82341	1.02169	-0.34738
H	4.85346	-2.12958	0.46882
N	8.73086	-0.24033	-0.06411
H	5.06554	2.04909	-0.52632
H	9.14957	-1.15598	-0.09875
H	9.23485	0.51673	-0.49738
N	-5.89769	0.06815	-0.05068

### A.7.1.2 Anion, frei optimiert

Eingabebefehle für Gaussian®:

```
#p opt=tight freq=noraman b3lyp/6-311+g(2d)
geom=connectivity pop=full ginput gfprint scf=xqc
```

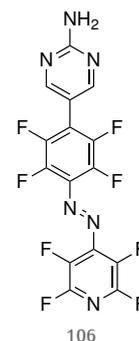
AzoFAPPy auf 6311+g2d

-1 2

Ausgabegeometrie in dem kartesischem *xyz*-Format (ASCII):<sup>a</sup>

```
33
AzoFAPPyauf6311+g2dOptFreq_anion(tight)
```

C	-5.35457	-1.18051	-0.09475
F	-6.14912	-2.26916	-0.18752
C	-3.99259	-1.34982	-0.10301
F	-3.48631	-2.59108	-0.20297
C	-3.11092	-0.23464	-0.00602
N	-1.78408	-0.50587	-0.02700
C	-3.80122	1.01170	0.09328
F	-3.15708	2.18595	0.18649
C	-5.18024	1.03371	0.08817
F	-5.79973	2.23073	0.18185
N	-0.99295	0.54982	0.09939
F	3.29175	2.43306	0.45024
F	0.66701	2.61495	0.46886
C	2.57263	1.30479	0.22706
C	1.20304	1.40409	0.24566
C	3.25071	0.09261	0.02344
C	0.33762	0.28960	0.05804
C	2.40564	-1.00935	-0.16389
C	1.02781	-0.94054	-0.15354
F	2.96228	-2.22268	-0.40601
F	0.37042	-2.08795	-0.37751
C	4.71703	-0.01028	0.00360
C	5.53643	0.93075	-0.63169
C	5.41455	-1.06299	0.60882
N	6.73882	-1.17281	0.59288
C	7.40754	-0.20065	-0.03792
N	6.86274	0.85115	-0.66033
H	4.87912	-1.84956	1.12818
N	8.78746	-0.26696	-0.00837
H	5.10047	1.77889	-1.14759
H	9.14772	-1.19997	0.12903
H	9.23559	0.23996	-0.75761
N	-5.96610	-0.01696	-0.00130



## A.7.2 Daten für (*E*)-4-((4-(2-aminopyrimidin-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)diazenyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzonnitril (105)



### A.7.2.1 Grundzustand, frei optimiert

#### Eingabebefehle für Gaussian®:

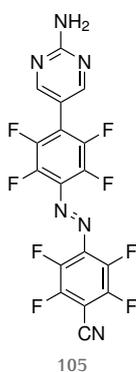
```
#p opt=tight freq=noraman b3lyp/6-311+g(2d)
geom=connectivity pop=full ginput gfprint scf=xqc
```

```
AzoFAPCNauf6311+g2d
```

```
0 1
```

#### Ausgabegeometrie in dem kartesischem *xyz*-Format (ASCII):<sup>a</sup>

```
35
AzoFAPCNauf6311+g2dOptFreq
C      -6.27327      -0.29195      0.35955
C      -4.86478      -0.11606      0.24738
C      -4.32332       1.07594     -0.24201
F      -5.13239       2.06405     -0.61796
C      -2.95546       1.24502     -0.34292
F      -2.48549       2.39767     -0.81400
C      -2.06403       0.22340      0.01432
N      -0.69514       0.53464     -0.05469
C      -2.60938      -0.97267      0.50784
F      -1.82924      -1.96414      0.93085
C      -3.97961      -1.12853      0.62769
F      -4.45988      -2.26934      1.11898
N       0.05202      -0.44360     -0.30794
F       4.29542      -2.07897     -1.48898
F       1.66567      -2.28204     -1.38603
C       3.60688      -1.08629     -0.90483
C       2.23033      -1.19743     -0.86203
C       4.28469       0.02542     -0.39348
C       1.42502      -0.18582     -0.31237
C       3.47441       1.02108      0.16813
C       2.09532       0.93676      0.20990
F       4.04411       2.10175      0.72502
F       1.43245       1.92394      0.80510
C       5.74920       0.14135     -0.44001
N      -7.41269      -0.43344      0.45021
C       6.60077      -0.93395     -0.15295
C       6.40071       1.33746     -0.76978
N       7.71575       1.45549     -0.82468
C       8.42782       0.35139     -0.53557
N       7.91880      -0.84443     -0.18824
H       5.83365       2.22997     -1.01148
N       9.77714       0.44334     -0.63421
H       6.19825      -1.89903      0.13572
H      10.17672       1.36765     -0.66378
H      10.32321      -0.28524     -0.20320
```



### A.7.2.2 Grundzustand, optimiert aus exp. Struktur

#### Eingabebefehle für Gaussian®:

```
#p opt=tight freq=noraman b3lyp/6-311+g(2d)
geom=connectivity pop=full ginput gfprint scf=xqc
int=ultrafine
```

jeeb09 aus x-ray optimiert

0 1

Ausgabegeometrie in dem kartesischem  $xyz$ -Format (ASCII):<sup>a</sup>

```
35
jeeb09_b3lyp_s0_opt
F      -2.96268      -2.16494      0.72304
F      -0.34902      -2.03283      0.67380
F      -0.62034      2.45739      -0.85071
F      -3.25354      2.31899      -0.77872
F      3.47876      -2.35870      -1.03493
F      6.13679      -2.05896      -0.98508
F      5.62667      2.14067      1.10084
F      2.98593      1.86855      1.05937
N      -6.82291      0.43046      -0.98920
N      -8.72379      -0.30836      0.08369
H      -9.24713      0.26758      -0.55610
H      -9.16073      -0.54376      0.96034
N      -6.70225      -0.70258      1.11731
N      1.01546      0.45957      -0.17287
N      1.76194      -0.54122      -0.02831
N      8.50953      0.33720      0.11215
C      -7.37387      -0.17989      0.07542
C      -5.38422      -0.62212      1.06651
H      -4.85031      -1.03872      1.91382
C      -4.69104      -0.01820      0.00877
C      -5.50362      0.50556      -1.00573
H      -5.06683      0.99286      -1.87077
C      -3.22405      0.06760      -0.03010
C      -2.40353      -1.00698      0.33779
C      -1.02278      -0.95014      0.29886
C      -0.35966      0.22252      -0.11144
C      -1.17494      1.31002      -0.46972
C      -2.55366      1.22646      -0.43546
C      3.13665      -0.24752      -0.02640
C      3.99132      -1.24691      -0.51259
C      5.36473      -1.09526      -0.48755
C      5.95030      0.05393      0.05119
C      5.10305      1.04220      0.55974
C      3.72626      0.90527      0.51650
C      7.36505      0.21097      0.08503
```

### A.7.2.3 Anion, frei optimiert aus ber. $S_0$

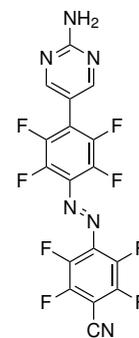
Eingabebefehle für *Gaussian*<sup>®</sup>:

```
#p opt=tight freq=noraman b3lyp/6-311+g(2d)
geom=connectivity pop=full ginput gfprint scf=xqc
```

AzoFAPCNauf6311+g2d Anion opt

-1 2

Ausgabegeometrie in dem kartesischem  $xyz$ -Format (ASCII):<sup>a</sup>

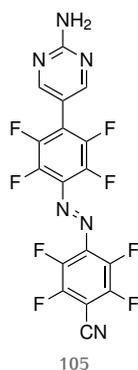


105

```

35
AZOFAPCNAUF6311+G2D_ANION_OPT(TIGHT)
C      -6.32366      -0.18811      0.32277
C      -4.91945      -0.06536      0.23377
C      -4.27092      1.18248      0.30412
F      -5.01705      2.29226      0.46040
C      -2.91003      1.29703      0.21779
F      -2.37689      2.52640      0.29407
C      -2.03947      0.17643      0.04992
N      -0.72025      0.45926     -0.01479
C      -2.71309     -1.08526     -0.01935
F      -2.03754     -2.23379     -0.16941
C      -4.08103     -1.18175      0.07023
F      -4.64785     -2.40076     -0.00051
N       0.08270     -0.57429     -0.19587
F       4.38506     -2.34135     -0.82607
F       1.76915     -2.59191     -0.67800
C       3.65281     -1.23355     -0.55522
C       2.28685     -1.36855     -0.48648
C       4.30856     -0.00477     -0.39058
C       1.40957     -0.27747     -0.24004
C       3.45084      1.07470     -0.14608
C       2.07664      0.96918     -0.06897
F       3.98974      2.30102      0.06230
F       1.40460      2.09777      0.19848
C       5.77100      0.13646     -0.46320
N      -7.47429     -0.28652      0.39600
C       6.65157     -0.77509      0.13064
C       6.40025      1.19918     -1.12204
N       7.71922      1.34333     -1.19007
C       8.45143      0.39670     -0.59082
N       7.97419     -0.66088      0.07657
H       5.81250      1.96500     -1.61549
N       9.82288      0.49804     -0.70672
H       6.27041     -1.62757      0.68188
H      10.15207      1.43565     -0.88387
H      10.33313      0.00946      0.01422

```



#### A.7.2.4 Anion, optimiert aus exp. Struktur

Eingabebefehle für Gaussian®:

```

#p opt=tight freq=noraman b3lyp/6-311+g(2d)
geom=connectivity pop=full ginput gprint scf=xqc
int=ultrafine

```

jeeb09 aus x-ray optimiert

-1 2

Ausgabegeometrie in dem kartesischem  $xyz$ -Format (ASCII):<sup>a</sup>

```

35
jeeb09_b3lyp_s0anion
F      -0.85637      26.34417      0.37322
F       0.72109      27.97994     -0.88525
F       4.09156      27.20679      2.42136
F       2.47146      25.54239      3.65699
F       2.60657      30.23263     -3.32038
F       4.23161      31.91824     -4.57387
F       7.37919      31.52181     -1.06547
F       5.81794      29.85455      0.21989

```

N	-1.14066	24.08175	4.79160
N	-2.74361	22.41146	4.67104
H	-2.52182	22.23899	5.64052
H	-2.98605	21.58302	4.14783
N	-1.78913	23.15350	2.69309
N	3.48239	28.52052	0.17427
N	3.16941	29.09864	-0.97184
N	7.43010	33.40555	-4.07687
C	-1.84614	23.23919	4.02771
C	-0.96365	23.99720	2.08347
H	-0.91317	23.91564	1.00345
C	-0.18022	24.93901	2.76087
C	-0.32717	24.91570	4.15261
H	0.23614	25.60065	4.77635
C	0.72969	25.86521	2.06945
C	0.38328	26.53215	0.88785
C	1.21810	27.40455	0.21864
C	2.52981	27.69754	0.68957
C	2.87312	27.01900	1.89056
C	2.01973	26.15691	2.53631
C	4.10020	29.93363	-1.48298
C	3.77895	30.53250	-2.73986
C	4.61226	31.40162	-3.39029
C	5.86202	31.77419	-2.85936
C	6.19678	31.19800	-1.62164
C	5.37319	30.32266	-0.95529
C	6.72478	32.67080	-3.52763

### A.7.3 Daten für (*E*)-5,5'-(Diazen-1,2-diylbis(2,3,5,6-tetrafluor-4,1-phenylen))bis(pyrimidin-2-amin) (102)

#### A.7.3.1 Grundzustand, frei optimiert

Eingabebefehle für *Gaussian*<sup>®</sup>:

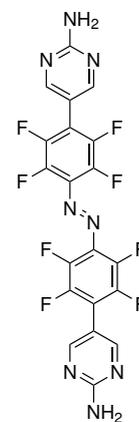
```
#p opt=tight freq rb3lyp/6-311+g(2d) geom=connectivity
pop=full gfinput gfprint int=ultrafine scf=xqc
```

```
SymAzoFAP ohne symm re-opt
```

```
0 1
```

Ausgabegeometrie in dem kartesischem *xyz*-Format (ASCII):<sup>a</sup>

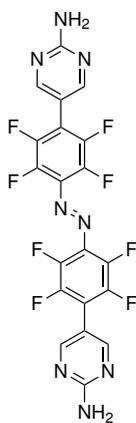
```
44
SymFAPAzo_reopt2
F      -4.31464      -1.98317      -0.90207
F      -1.69918      -1.83007      -0.80819
F      -2.03555       2.39021       1.33928
F      -4.67157       2.21146       1.26894
F       2.00352      -2.52006       0.93500
F       4.64008      -2.36398       0.90365
F       4.34212       2.17751      -0.40908
F       1.72635       2.02903      -0.39964
N       -8.21057       0.99808      -0.29847
N      -10.10487      -0.29986      -0.08463
```



102

<sup>a</sup> Wie von dem OpenBabel-Projekt spezifiziert, siehe <http://openbabel.sourceforge.net/wiki/XYZ>.

H	-10.63065	0.55887	-0.12402
H	-10.53637	-1.07836	0.38771
N	-8.07891	-1.28401	0.41123
N	-0.36922	0.52526	0.36502
N	0.36232	-0.49640	0.30858
C	-8.75448	-0.18812	0.02393
C	-6.76134	-1.17728	0.45321
H	-6.22266	-2.06282	0.77375
C	-6.07491	0.00005	0.13179
C	-6.89146	1.07547	-0.23834
H	-6.45904	2.03361	-0.50636
C	-4.60757	0.10078	0.18739
C	-3.77237	-0.90514	-0.31121
C	-2.39161	-0.83589	-0.25527
C	-1.74719	0.28147	0.30378
C	-2.57664	1.30540	0.78569
C	-3.95423	1.20765	0.73750
C	1.74170	-0.25375	0.30112
C	2.55813	-1.35260	0.61134
C	3.93703	-1.26078	0.59834
C	4.60571	-0.08222	0.25447
C	3.78438	1.00203	-0.07389
C	2.40241	0.93720	-0.04858
C	6.07477	0.01190	0.23659
C	6.87588	-0.52731	1.25033
C	6.77808	0.63878	-0.79917
N	8.19612	-0.44682	1.25241
N	8.09734	0.72792	-0.83059
C	8.75719	0.18786	0.20870
N	10.10940	0.32617	0.22254
H	6.42952	-1.03526	2.09864
H	6.25248	1.07002	-1.64455
H	10.62215	-0.27814	0.84488
H	10.55149	0.56278	-0.65149



102

### A.7.3.2 Anion, frei optimiert

#### Eingabebefehle für Gaussian®:

```
#p opt=tight freq=noraman b3lyp/6-311+g(2d)
geom=connectivity gfinput gfprint int=ultrafine pop=full scf=xqc
```

```
SymFAPAzo_anion.log
```

```
-1 2
```

#### Ausgabegeometrie in dem kartesischem $x y z$ -Format (ASCII):<sup>a</sup>

```
44
SymFAPAzo_anion
```

F	-4.36202	-2.26131	-0.19467
F	-1.76951	-2.13525	-0.18999
F	-2.04498	2.62771	0.21661
F	-4.66849	2.45605	0.22991
F	2.04498	-2.62771	-0.21661
F	4.66849	-2.45605	-0.22991
F	4.36202	2.26131	0.19467
F	1.76951	2.13525	0.18999
N	-8.25860	0.80773	-0.67963
N	-10.17563	-0.32154	-0.02272
H	-10.65725	0.53923	-0.23813
H	-10.56350	-0.82197	0.76367

N	-8.12836	-1.10384	0.73788
N	-0.39327	0.53092	0.03209
N	0.39327	-0.53092	-0.03209
C	-8.79993	-0.19276	0.02432
C	-6.80336	-1.00188	0.72661
H	-6.26581	-1.73556	1.31651
C	-6.10752	-0.01335	0.01913
C	-6.93137	0.88041	-0.67642
H	-6.49924	1.68880	-1.25514
C	-4.64116	0.08515	0.01776
C	-3.80010	-1.03245	-0.07143
C	-2.42210	-0.96819	-0.07555
C	-1.72509	0.27275	0.01796
C	-2.58628	1.40256	0.10816
C	-3.95600	1.30762	0.10601
C	1.72509	-0.27275	-0.01796
C	2.58628	-1.40256	-0.10816
C	3.95600	-1.30762	-0.10601
C	4.64116	-0.08515	-0.01776
C	3.80010	1.03245	0.07143
C	2.42210	0.96819	0.07555
C	6.10752	0.01335	-0.01913
C	6.93137	-0.88041	0.67642
C	6.80336	1.00188	-0.72661
N	8.25860	-0.80773	0.67963
N	8.12836	1.10384	-0.73788
C	8.79993	0.19276	-0.02432
N	10.17563	0.32154	0.02272
H	6.49924	-1.68880	1.25514
H	6.26581	1.73556	-1.31651
H	10.65725	-0.53923	0.23813
H	10.56350	0.82197	-0.76367

#### A.7.4 Daten für 2,3,5,6-Tetrafluor-4-((E)-(2,3,5,6-tetrafluor-4-(2-((E)-phenyl-diazenyl)pyrimidin-5-yl)phenyl)diazenyl)benzonitril (117)

##### A.7.4.1 Grundzustand, frei optimiert

Eingabebefehle für *Gaussian*<sup>®</sup>:

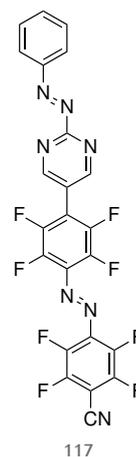
```
#p opt=tight freq=noraman b3lyp/6-311+g(2d) geom=connectivity
pop=full ginput gprint scf=xqc
```

```
jeeb09azo
```

```
0 1
```

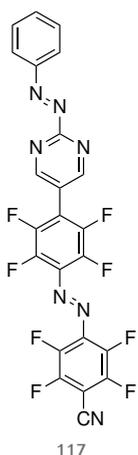
Ausgabegeometrie in dem kartesischem *xyz*-Format (ASCII):<sup>a</sup>

```
45
jeeb09azo
F      -1.13473      2.29058      1.29901
F      1.50905      2.30466      1.43562
F      1.66095     -1.58115     -1.28464
F     -0.96099     -1.57036     -1.43265
F      5.34269     -2.54379      0.83903
```



<sup>a</sup> Wie von dem OpenBabel-Projekt spezifiziert, siehe <http://openbabel.sourceforge.net/wiki/XYZ>.

F	8.01572	-2.42279	0.84895
F	7.82440	1.98859	-0.80903
F	5.17000	1.89499	-0.82159
N	-4.70593	-0.83006	-0.03617
N	-6.70727	0.38428	-0.45128
N	-7.32649	-0.35292	0.34257
N	-4.68546	1.50043	-0.52851
N	3.08637	0.50427	0.23198
N	3.77047	-0.52262	0.00236
N	10.56182	-0.09743	0.02340
C	-5.29658	0.33585	-0.30346
C	-3.36408	1.50171	-0.42938
H	-2.86949	2.45187	-0.60102
C	-2.62660	0.34607	-0.15019
C	-3.38228	-0.81759	0.02827
H	-2.90254	-1.76720	0.24162
C	-1.15490	0.35233	-0.06427
C	-0.45970	1.33386	0.64684
C	0.92044	1.34415	0.72847
C	1.69919	0.35197	0.11283
C	1.01027	-0.63814	-0.61003
C	-0.37084	-0.62122	-0.69195
C	5.16193	-0.32411	0.04535
C	5.93802	-1.42368	0.43758
C	7.31888	-1.36429	0.44294
C	7.98863	-0.20953	0.02860
C	7.21913	0.88060	-0.38700
C	5.83562	0.83467	-0.37186
C	9.41123	-0.14706	0.02565
C	-8.73386	-0.36784	0.18550
C	-9.43635	0.39288	-0.75787
C	-9.41932	-1.21806	1.05467
C	-10.81428	0.28902	-0.82270
C	-11.49925	-0.56565	0.04306
C	-10.80196	-1.31836	0.98062
H	-12.57913	-0.63970	-0.01563
H	-11.33421	-1.98069	1.65293
H	-8.89019	1.05331	-1.41836
H	-11.36526	0.87560	-1.54880
H	-8.84734	-1.79129	1.77413



#### A.7.4.2 Anion, frei optimiert

Eingabebefehle für Gaussian®:

```
#p opt=tight freq=noraman ub3lyp/6-311+g(2d) geom=connectivity
pop=full gfinput gfprint scf=xqc
```

```
jeeb09azo_anion
```

```
-1 2
```

Ausgabegeometrie in dem kartesischem  $x y z$ -Format (ASCII):<sup>a</sup>

```
45
jeeb09azo_anion
```

F	-1.07574	2.72902	0.28844
F	1.54418	2.76314	0.34988
F	1.60486	-1.95776	-0.38394
F	-0.98335	-1.96469	-0.45775
F	5.35243	-2.66447	0.06201
F	8.00812	-2.60926	0.09609

F	7.92737	2.11590	0.02007
F	5.30471	2.12195	-0.01695
N	-4.71369	-0.74273	0.35490
N	-6.73616	0.37517	-0.29349
N	-7.35995	-0.56507	0.26154
N	-4.71782	1.37588	-0.72992
N	3.09062	0.60520	0.05770
N	3.82157	-0.48298	0.00650
N	10.62183	-0.19366	0.09396
C	-5.33064	0.30729	-0.20250
C	-3.39545	1.39364	-0.68320
H	-2.91476	2.26169	-1.11784
C	-2.62789	0.35250	-0.12881
C	-3.39408	-0.71573	0.38161
H	-2.90836	-1.56863	0.84127
C	-1.16983	0.37615	-0.08410
C	-0.42584	1.55852	0.09652
C	0.94516	1.58299	0.14053
C	1.74683	0.41734	0.00080
C	0.99919	-0.77999	-0.19108
C	-0.37732	-0.77849	-0.22369
C	5.16670	-0.28865	0.02928
C	5.96084	-1.47098	0.05198
C	7.33163	-1.44863	0.06949
C	8.05174	-0.24182	0.06207
C	7.28695	0.93476	0.03491
C	5.91068	0.92923	0.02038
C	9.46619	-0.21414	0.07964
C	-8.76763	-0.47750	0.15077
C	-9.45845	0.55681	-0.49712
C	-9.48469	-1.51900	0.74603
C	-10.84220	0.53556	-0.54085
C	-11.55496	-0.50673	0.05351
C	-10.87205	-1.53357	0.69657
H	-12.63867	-0.51478	0.01398
H	-11.42111	-2.34574	1.15990
H	-8.89155	1.35788	-0.95277
H	-11.37617	1.33636	-1.04123
H	-8.92743	-2.30581	1.24049

### A.7.5 Daten für das 9-Phenyl-10-methylacridinium-Ion (21)

#### A.7.5.1 Grundzustand

Eingabebefehle für *Gaussian*<sup>®</sup>:

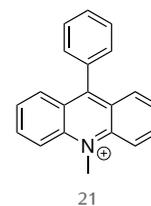
```
#p opt=(calcfc,tight) freq=noraman rb3lyp/6-31g(d)
scrf=(cpcm,solvent=acetonitrile) geom=connectivity ginput pop=full int=ultrafine
```

PhAcr

1 1

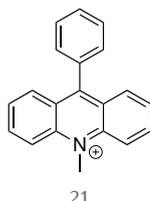
Ausgabegeometrie in dem kartesischem *xyz*-Format (ASCII):<sup>a</sup>

37  
PhAcr



<sup>a</sup> Wie von dem OpenBabel-Projekt spezifiziert, siehe <http://openbabel.sourceforge.net/wiki/XYZ>.

C	3.88892	-0.10560	0.22117
H	4.15557	-0.94417	0.85849
H	4.37377	-0.20442	-0.75344
H	4.22863	0.79875	0.71796
C	0.19908	-3.62619	0.13988
C	1.61237	-3.65333	0.09299
C	2.35137	-2.49099	0.06881
C	1.70132	-1.23141	0.09507
C	0.26536	-1.18732	0.12847
C	-0.45422	-2.42119	0.14913
N	2.41835	-0.05650	0.07236
C	1.79733	1.16372	-0.07014
C	0.36314	1.24346	-0.01729
C	-0.39969	0.06013	0.10971
C	2.54609	2.35152	-0.26755
C	1.90629	3.56821	-0.35431
C	0.50055	3.66992	-0.23437
C	-0.24846	2.53353	-0.07208
H	-0.36161	-4.55472	0.14883
H	2.13092	-4.60626	0.05745
H	3.42687	-2.56051	-0.00961
H	-1.53611	-2.38646	0.15643
H	3.61970	2.31807	-0.38621
H	2.49853	4.46313	-0.51737
H	0.02089	4.64182	-0.27876
H	-1.32560	2.59763	0.01236
C	-1.88524	0.12102	0.20279
C	-2.65353	0.52458	-0.90129
C	-2.53047	-0.23016	1.39969
C	-4.04472	0.57073	-0.80781
H	-2.16254	0.78724	-1.83371
C	-3.92098	-0.16697	1.49132
H	-1.94238	-0.53893	2.25891
C	-4.68043	0.22989	0.38827
H	-4.62996	0.87428	-1.67078
H	-4.40910	-0.43039	2.42498
H	-5.76329	0.27240	0.46016



### A.7.5.2 Triplet-Zustand

Eingabebefehle für *Gaussian*<sup>®</sup>:

```
#p opt=(calcfc,tight) freq=noraman ub3lyp/6-31g(d)
scrf=(cpcm,solvent=acetonitrile) geom=connectivity int=ultrafine
scf=xqc ginput pop=full
```

PhAcr\_triplett

1 3

Ausgabegeometrie in dem kartesischem  $xyz$ -Format (ASCII):<sup>a</sup>

```
37
PhAcr_triplett
```

C	3.90342	-0.02456	0.42662
H	4.13307	-0.85056	1.09469
H	4.47768	-0.12252	-0.49955
H	4.17355	0.89747	0.93538
C	0.37019	-3.65287	0.32070
C	1.74979	-3.66278	0.19901
C	2.44026	-2.44453	0.12245
C	1.75049	-1.21970	0.14256

C	0.31634	-1.19698	0.17944
C	-0.33367	-2.43095	0.32017
N	2.45632	-0.01564	0.14474
C	1.81556	1.20007	-0.10456
C	0.38365	1.25490	-0.10222
C	-0.38885	0.05732	0.11449
C	2.56955	2.35325	-0.38240
C	1.94151	3.58121	-0.63617
C	0.55832	3.65304	-0.61978
C	-0.20837	2.49778	-0.36717
H	-0.18305	-4.58172	0.41461
H	2.30548	-4.59333	0.17762
H	3.51795	-2.46739	0.03166
H	-1.41037	-2.44734	0.43312
H	3.64913	2.30738	-0.43271
H	2.54669	4.45602	-0.84546
H	0.05158	4.59347	-0.81073
H	-1.28859	2.57023	-0.38749
C	-1.86561	0.11771	0.19982
C	-2.48834	0.86232	1.22076
C	-2.67962	-0.55401	-0.73294
C	-3.87810	0.92233	1.31157
H	-1.87580	1.37891	1.95412
C	-4.06947	-0.48481	-0.64411
H	-2.21828	-1.11290	-1.54190
C	-4.67323	0.25005	0.37946
H	-4.33979	1.49209	2.11290
H	-4.68052	-1.00130	-1.37879
H	-5.75600	0.30033	0.44911

## A.7.6 Daten für das 9-Thienyl-10-methylacridinium-Ion (22)

### A.7.6.1 Grundzustand

Eingabebefehle für *Gaussian*<sup>®</sup>:

```
#p opt=tight freq=noraman b3lyp/6-31g(d)
scrf=(cpcm,solvent=acetonitrile) geom=connectivity ginput pop=full scf=xqc
```

ThAcr

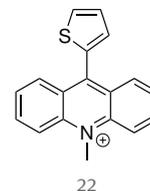
1 1

Ausgabegeometrie in dem kartesischem *xyz*-Format (ASCII):<sup>a</sup>

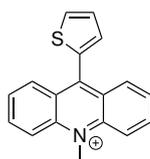
```
34
ThAcr.log
```

C	0.34369	-3.92096	-0.09797
H	0.92831	-4.21874	0.76780
H	-0.61803	-4.44039	-0.09987
H	0.91561	-4.18974	-0.98161
C	0.12673	1.84056	-0.02059
C	1.08992	2.64876	-0.58380
C	0.81730	4.03857	-0.43811
C	-0.36303	4.27946	0.21236
H	1.46915	4.82214	-0.80690
H	-0.82470	5.23161	0.43831

<sup>a</sup> Wie von dem OpenBabel-Projekt spezifiziert, siehe <http://openbabel.sourceforge.net/wiki/XYZ>.



H	1.97543	2.25444	-1.06992
S	-1.15383	2.81417	0.68344
C	0.14441	-0.46656	3.62643
C	0.03551	-1.87502	3.56465
C	0.01877	-2.53612	2.35678
C	0.08817	-1.80826	1.14162
C	0.10509	-0.37187	1.18734
C	0.17586	0.26161	2.46537
N	0.14757	-2.45526	-0.07184
C	0.04673	-1.76814	-1.26059
C	0.02161	-0.33095	-1.25341
C	0.08923	0.36801	-0.02125
C	-0.05672	-2.45419	-2.49692
C	-0.16812	-1.75003	-3.67536
C	-0.19275	-0.33663	-3.68517
C	-0.10986	0.35033	-2.50172
H	0.19772	0.03298	4.58777
H	-0.02910	-2.45163	4.48198
H	-0.07998	-3.61216	2.35301
H	0.26174	1.33908	2.50594
H	-0.08994	-3.53352	-2.53216
H	-0.26103	-2.29714	-4.60819
H	-0.29969	0.19834	-4.62272
H	-0.16088	1.43107	-2.49494



22

### A.7.6.2 Triplet-Zustand

Eingabebefehle für *Gaussian*<sup>®</sup>:

```
#p opt=tight freq=noraman b3lyp/6-31g(d)
scrf=(cpcm,solvent=acetonitrile) geom=connectivity ginput pop=full scf=xqc
```

```
ThAcr_triplett
```

```
1 3
```

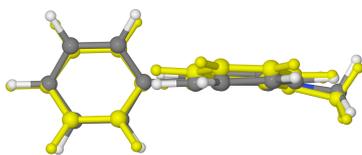
Ausgabegeometrie in dem kartesischem *xyz*-Format (ASCII):<sup>a</sup>

```
34
```

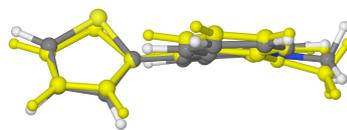
```
ThAcr_triplett
```

C	0.67007	-3.82714	-0.09406
H	1.27115	-4.04784	0.78468
H	-0.20466	-4.48405	-0.12149
H	1.28811	-3.99668	-0.97240
C	0.20809	1.86850	0.00725
C	1.05035	2.61075	-0.82052
C	0.93376	4.01002	-0.66188
C	-0.00938	4.36240	0.27451
H	1.52758	4.73166	-1.21091
H	-0.30193	5.35526	0.59008
H	1.75774	2.14089	-1.49409
S	-0.76327	2.97958	0.98730
C	-0.14046	-0.59199	3.69154
C	-0.19039	-1.97666	3.59402
C	-0.07387	-2.57284	2.33768
C	0.05604	-1.78956	1.17563
C	0.01392	-0.35712	1.24962
C	-0.02622	0.19788	2.53568
N	0.26308	-2.41089	-0.05671
C	0.07999	-1.71864	-1.25320
C	-0.01979	-0.29199	-1.23033
C	0.07859	0.42763	0.02911

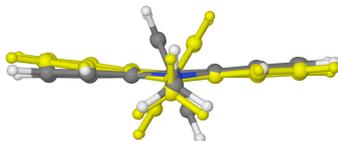
C	-0.04640	-2.42660	-2.46343
C	-0.26806	-1.75317	-3.66706
C	-0.38211	-0.36949	-3.65952
C	-0.27792	0.34364	-2.45271
H	-0.19119	-0.10496	4.66004
H	-0.29942	-2.59777	4.47595
H	-0.09861	-3.65213	2.26924
H	0.03942	1.27040	2.65660
H	-0.00856	-3.50749	-2.47363
H	-0.36075	-2.31809	-4.58784
H	-0.56423	0.17393	-4.58109
H	-0.41979	1.41636	-2.46832



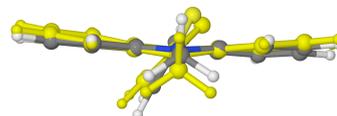
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 113. Vergleich der ber. Strukturen (B3LYP/6-31G(d) mit CPCM für Acetonitril) des Grundzustand ( $S_0$ ) mit der Geometrie im niedrigsten Triplett-Zustand ( $T_1$ ) für das 9-Phenyl- (21) bzw. das 9-Thienyl-10-methylacridinium-Ion (22)



## KOLOPHON

Diese Arbeit wurde mit Hilfe von L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X und KOMA-Script ([www.komascript.de](http://www.komascript.de)) aus der Minion Pro und Iwona gesetzt. Als L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X-Distribution diente *TeXLive* ([www.tug.org/texlive/](http://www.tug.org/texlive/)) in Kombination mit dem Editor *TeXstudio v2.6.6* ([texstudio.sourceforge.net](http://texstudio.sourceforge.net)).

Für die typographische Gestaltung wurde das Paket `classicthesis`, entwickelt von Prof. Dr. André Miede ([www.miede.de](http://www.miede.de)), in Kombination mit dem Paket `arsclassica` von Lorenzo Pantieri ([www.ctan.org/pkg/arsclassica](http://www.ctan.org/pkg/arsclassica)) verwendet. Der `classicthesis`-Stil wurde maßgeblich von dem Buch *The Elements of Typographic Style*<sup>a</sup> von Robert Bringhurst beeinflusst.

Die Literaturverwaltung wurde mit *Citavi v3.4.0* (Campuslizenz) und BibLaTeX realisiert. Grafiken wurde mit *OriginPro v8.5* bzw. *v9.1* erstellt (Campuslizenz). Chemische Schemata und Formelzeichnungen wurden mit *ChemDraw v12* erstellt (Campuslizenz). Weitere Programme für Spezialanwendungen können den Beschreibungen im Experimentellen Teil, Abschnitt 3.1.1.8, entnommen werden.

Nach § 14 Absatz 2 der Promotionsordnung der Fakultät für Chemie in der Form vom 15. Dezember 2003 gedruckt auf alterungsbeständigem Papier nach DIN-ISO 9706 und dauerhaft haltbar gebunden.

---

<sup>a</sup> Robert Bringhurst, *The Elements of Typographic Style*, 1. Aufl., Hartley & Marks Verlag, 2004.



# EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich versichere an Eides statt gemäß § 8 Absatz 4 der Promotionsordnung der Fakultät für Chemie in der Form vom 15. Dezember 2003<sup>a</sup> durch meine eigene Unterschrift, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und alle Stellen, die wörtlich oder annähernd wörtlich aus Veröffentlichungen entnommen wurde, als solche kenntlich gemacht habe. Die Versicherung bezieht sich auch auf in der Arbeit gelieferte Zeichnungen, Skizzen, bildliche Darstellungen und dergleichen. Für die verwendeten Grafiken aus eigenen Veröffentlichungen lag eine Verwendungserlaubnis der *Royal Society of Chemistry* vor, siehe [www.rsc.org/AboutUs/Copyright/](http://www.rsc.org/AboutUs/Copyright/) für Details.<sup>b</sup>

Ich erkläre hiermit des Weiteren, dass ich an keiner anderen Stelle ein Promotionsverfahren zu einem früheren Zeitpunkt beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit an einer anderen Hochschule oder an einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Bielefeld, Februar 2014



---

Jens Eberhard

---

<sup>a</sup> vgl. § 8 Abs. 1 der Rahmenpromotionsordnung der Universität Bielefeld vom 15. Juni 2010.

<sup>b</sup> Webseite zuletzt abgerufen am 29.01.2014.