

**Heterooligonukleare Ruthenium(II)- und Platin(II)-Komplexe mit
Brückenliganden, die N-Donoratome enthalten**

Dissertation

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

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

von Diplom-Chemiker Mirko Meier
geboren am 21.07.1974 in Burgstädt

Gutachter:

1. Prof. Dr. D. Walther

2. Prof. Dr. R. Beckert

Tag der öffentlichen Verteidigung: 28.06.2006

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei *Herrn Prof. Dr. D. Walther* für die interessante Themenstellung, seine langjährige und stets gewährte freundliche Unterstützung, die fruchtbaren Diskussionen und die hilfreichen Hinweise während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

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

Frau Dr. H. Schreer für die Unterstützung bei der Korrektur des Manuskriptes und der Hilfestellung bei fachlichen Problemen, *Herrn Dr. S. Rau* für die Diskussionsbereitschaft und fachliche Beratung in Fragen der Rutheniumchemie, *Herrn Dr. B. Schäfer* für die Korrektur des Manuskriptes, *Frau S. Schönau*, *Frau M. Heineck* und *Herrn Dr. W. Poppitz* für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren, *Frau A. Blayer*, *Frau B. Rambach* und *Herrn Dr. M. Friedrich* für die Aufnahme der NMR- und EPR-Spektren, *Herrn Dr. M. Rudolph* für die elektrochemischen Messungen, *Herrn Dr. H. Görls* für die röntgenkristallographischen Untersuchungen, *Frau C. Felbel* für die thermometrischen Messungen und *Frau R. Suxdorf*, *Frau H. Schönfeld* und *Frau B. Lentvogt* für die Durchführung der Elementaranalysen.

Prof. Dr. R. Beckert danke ich für die Bereitstellung der Liganden 1-Phenyl-2-oxo-4,5-bis(phenylimino)imidazolidin und 1-Phenyl-2-thio-4,5-bis(phenylimino)imidazolidin und für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. U. W. Grummt und *Herrn Dr. E. Birckner* danke ich für die Bestimmung der Lumineszenzkinetik eines Rutheniumkomplexes.

Meinen Laborkollegen *Dr. A. Scholz*, *Dr. F. Schramm*, *Dr. S. Liesicke* und *Diplomchemiker M. Schwalbe* danke ich besonders für die sehr angenehme Zusammenarbeit und allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppen von *Prof. Dr. D. Walther*, *Dr. S. Rau* und *Dr. W. Imhof* für die vertrauensvolle und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Größten Dank schulde ich *Corina*, die mir mit ihrem Zuspruch und ihrer Aufmunterung stets Halt und Motivation gegeben hat, *meinen Eltern* für ihre langjährige Unterstützung und meiner kleinen Tochter *Selma*, die täglich Glück und Freude in mein Leben bringt.

Diese Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von *Prof. Dr. D. Walther* im Zeitraum von Oktober 2003 bis Juni 2006 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena und wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)* im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 436 „Metallvermittelte Reaktionen nach dem Vorbild der Natur“ finanziell unterstützt.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Literaturübersicht und Stand der Forschung	5
2.1.	Natürliche CO ₂ -Fixierung in biotinabhängigen Enzymen	5
2.2.	Biotinmodellssysteme zur artifiziellen CO ₂ -Fixierung.....	7
2.3.	Metallosupramolekulare Quadrate	11
2.4.	Polypyridin-Ruthenium(II)-Komplexe als Lichtsammereinheiten	16
2.5.	Die Koordinationschemie von stickstoffhaltigen Brückenliganden.....	19
3.	Ergebnisse und Diskussion	29
3.1.	Biotinanaloge Verbindungen	29
3.1.1.	1-Phenyl-2-oxo-4,5- <i>bis</i> (phenylimino)imidazolidin (1) als Biotinanalogen.....	29
3.1.1.1.	Struktur von Verbindung (1).....	30
3.1.1.2.	Versuche zur CO ₂ -Fixierung mit Verbindung (1).....	31
3.1.2.	<i>Bis</i> (4,4'- <i>di-tert</i> butyl-2,2'-bipyridyl)-1-phenyl-2-oxo-4,5- <i>bis</i> (phenylimino)-imidazolidinat- ruthenium(II)chlorid (2).....	33
3.1.2.1.	Synthese des Komplexes (2)	34
3.1.2.2.	Struktur des Komplexes (2)	34
3.1.2.3.	Spektrale Eigenschaften der Verbindung (2)	37
3.1.2.4.	Umsetzung von Komplex (2) mit Mg(Br) ₂ (Dioxan) _{1,67} und CO ₂	38
3.1.3.	2-Oxo-4,5- <i>bis</i> (4'-methylphenylimino)imidazolidin (3) als Biotinanalogen.....	42
3.1.3.1.	Synthese des Imidazolidinons (3) aus N,N'- <i>Di</i> (4-methylphenyl)oxalamidin	42
3.1.3.2.	Synthese des Imidazolidinons (3) auf koordinationschemischen Wege – [N,N'- <i>Di</i> (4- methylphenyl)oxalamidin-(tetracarbonyl)-molybdän(0)] (5) als Ausgangspunkt.....	44
3.1.3.3.	Zyklisierung am Molybdänkomplex (5)	46
3.1.3.4.	Struktur des Imidazolidinons (3).....	48
3.2.	5,5'-disubstituierte 2,2'-Bipyrimidine als Komplexligenanden.....	51
3.2.1.	Ligandsynthesen	51
3.2.1.1.	Synthese von 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (6).....	51
3.2.1.2.	Synthese von 5,5'-Diethinyl-2,2'-bipyrimidin (8).....	52
3.2.1.3.	Synthese von 5,5'-Bis(2-phenylethinyl)-2,2'-bipyrimidin (9)	53
3.2.1.3.1.	Struktur des Bipyrimidins (9)	53
3.2.1.3.2.	Spektrale Eigenschaften des Bipyrimidins (9).....	55
3.3.	Metallkomplexe von 5,5'-disubstituierten 2,2'-Bipyrimidinen.....	56
3.3.1.	<i>Bis</i> (4,4'- <i>di-tert</i> butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'-diethinyl-2,2'-bipyrimidyl- ruthenium(II)hexafluorophosphat (10).....	56
3.3.1.1.	Synthese des Komplexes (10).....	57
3.3.1.2.	Struktur des Komplexes (10)	58
3.3.1.3.	Spektrale Eigenschaften von (10)	61
3.3.1.4.	Umsetzungen mit Komplex (10).....	61
3.3.2.	Der dinukleare Platin-Eisen-Arylacetylidkomplex (14).....	64
3.3.2.1.	Struktur des Platin-Arylacetylid-Komplexes (14).....	65
3.3.2.2.	Spektrale Eigenschaften des Komplexes (14).....	68
3.3.2.3.	Reaktionen des Platin-Acetylid-Komplexes (14).....	68
3.3.2.3.1.	Umsetzung von (14) mit <i>cis</i> -[PdCl ₂ (ACN) ₂]	69
3.3.2.3.2.	Umsetzung von (14) mit μ -Dichloro-tetraethylen-dirhodium(I)	74
3.3.2.3.3.	Umsetzung von (14) mit <i>cis</i> -[PdCl ₂ (ACN) ₂] und μ -Dichloro-tetraethylen-dirhodium(I)	77

3.3.3.	Der tetranukleare Pt ₂ /Fe ₂ -Arylacetylid-Komplex (15).....	79
3.3.3.1.	Struktur des Pt ₂ /Fe ₂ -Komplexes (15).....	80
3.3.3.2.	Spektrale Eigenschaften des Komplexes (15).....	82
3.3.4.	<i>Bis</i> -(4,4'- <i>di-^{tert}</i> butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'- <i>bis</i> (2-phenylethynyl)-2,2'-bipyrimidyl-ruthenium(II)hexafluorophosphat (16).....	83
3.3.4.1.	Synthese des Ruthenium-Komplexes (16).....	84
3.3.4.2.	Struktur des Komplexes (16).....	85
3.3.4.3.	Spektrale Eigenschaften des Komplexes (16).....	88
3.3.5.	Synthese des heterobimetallischen Ru(II)/Pd(II)-Komplexes (17).....	90
3.3.5.1.	Struktur des binuklearen Komplexes (17).....	91
3.3.5.2.	Spektrale Eigenschaften des Zweikernkomplexes (17).....	92
3.3.5.3.	Katalytische <i>Heck</i> -Reaktion mit (17) als Präkatalysator.....	93
3.3.5.4.	Weitere katalytische Testreaktionen mit (17) als Präkatalysator.....	96
3.3.6.	Versuch zur Synthese eines heterobimetallischen Ru(II)/Ni(0)-Komplexes.....	97
3.3.6.1.	Katalytische <i>Kumada-Corriu</i> -Kreuzkopplung des <i>in situ</i> gebildeten Ru(II)/Ni(0)-Systems (20).....	98
3.3.7.	Der Synthesebaustein <i>Bis</i> (4,4'- <i>di-^{tert}</i> butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'-dibromo-2,2'-bipyrimidyl-ruthenium(II)hexafluorophosphat (21).....	101
3.3.7.1.	Synthese des Ruthenium(II)-Dibrombipyrimidin-Komplexes (21).....	102
3.3.7.2.	Struktur des Komplexes (21).....	103
3.3.7.3.	Spektrale Eigenschaften von (21).....	105
3.3.8.	„Chemie am Komplex“ – Synthese von <i>Bis</i> (4,4'- <i>di-^{tert}</i> butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'- <i>bis</i> (4- <i>tert</i> butylphenyl)-2,2'-bipyrimidyl-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (22).....	106
3.3.8.1.	Struktur des Komplexes (22).....	108
3.3.8.2.	Spektrale Eigenschaften des Komplexes (22).....	109
3.3.9.	Vergleich der spektralen Eigenschaften der Komplexe (10), (16), (21) und (22).....	111
4.	Zusammenfassung	114
5.	Experimenteller Teil	120
5.1.	Arbeitstechnik.....	120
5.2.	Verwendete Reagenzien.....	120
5.3.	Analysenmethoden.....	121
5.4.	Synthese der biotinanalogen Verbindungen.....	122
5.4.1.	<i>Bis</i> (4,4'- <i>di-^{tert}</i> butyl-2,2'-bipyridyl)-1-phenyl-2-oxo-4,5- <i>bis</i> (phenylimino)-imidazolidinato-ruthenium(II)chlorid (2).....	122
5.4.1.1.	Rutheniumkomplex (2) + [MgBr ₂ (Dioxan) _{1,67}] + CO ₂	124
5.4.2.	N,N'- <i>Di</i> (4-methylphenyl)oxalamidin-(tetracarbonyl)-molybdän(0) (5).....	125
5.4.3.	2-Oxo-4,5- <i>bis</i> (4'-methylphenylimino)-imidazolidin (3).....	125
5.5.	Synthese der 5,5'-disubstituierten-2,2'-Bipyrimidinliganden.....	127
5.5.1.	5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (6).....	127
5.5.2.	5,5'- <i>Bis</i> (2-trimethylsilyl-ethynyl)-2,2'-bipyrimidin (7).....	127
5.5.3.	5,5'-Diethynyl-2,2'-bipyrimidin (8).....	128
5.5.4.	5,5'- <i>Bis</i> (2-phenyl-ethynyl)-2,2'-bipyrimidin (9).....	128
5.6.	Synthese der bipyrimidinhaltigen Metallkomplexe.....	130
5.6.1.	<i>Bis</i> (4,4'- <i>di-^{tert}</i> butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'- <i>di-ethynyl</i> -2,2'-bipyrimidyl-ruthenium(II)hexafluorophosphat (10).....	130
5.6.2.	Der Platin(II)-Komplex (14).....	132
5.6.3.	Der Platin(II)-Komplex (15).....	134
5.6.4.	<i>Bis</i> (4,4'- <i>di-^{tert}</i> butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'-(2-phenylethynyl)-2,2'-bipyrimidyl-ruthenium(II)hexafluorophosphat (16).....	136

Inhaltsverzeichnis

5.6.5.	<i>Bis(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'-bis(2-phenylethynyl)-2,2'-bipyrimidyl-ruthenium(II)hexafluorophosphat-palladium(II)chlorid-Komplex (17)</i>	138
5.6.6.	<i>Bis(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'-dibromo-2,2'-bipyrimidyl-ruthenium(II)hexafluorophosphat (21)</i>	138
5.6.7.	<i>Bis(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'-bis(4-^{tert}butylphenyl)-2,2'-bipyrimidyl-ruthenium(II)hexafluorophosphat (22)</i>	140
5.7.	Katalytische Reaktionen	141
5.7.1.	Allgemeine Vorschrift zur Heck-Reaktion (Dunkelreaktion)	141
5.7.2.	Allgemeine Vorschrift zur Kumada-Corriu-Kreuzkopplung (Dunkelreaktion)	142
	Literaturverzeichnis	143
	Anhang	A1

1. Einleitung

Chelatliganden mit N,N' -Koordinationsphäre gehören unzweifelhaft zu einer der bedeutendsten Klassen von Komplexbildnern in der Chemie, aber auch in biologischen Systemen. In der Natur fungieren beispielsweise Abkömmlinge des Porphyrins im roten Blutfarbstoff, in Cytochromen, im Blattfarbstoff Chlorophyll der grünen Pflanzen und im Vitamin B₁₂ als Chelatoren für Eisen-, Magnesium- und Cobalt-Ionen und spielen damit eine fundamentale Rolle in biologischen Prozessen. Die analytische Chemie nutzt aliphatische und aromatische Liganden mit N,N' -Chelatsphären als Reagenzien für die Fällung von Metallionen (z.B. Ni^{2+} , Pd^{2+} und Pt^{2+} mit Dimethylglyoxim) oder für die spektralphotometrische Bestimmung von Übergangsmetallen wie Eisen, Ruthenium und Cobalt ^[1, 2]. Auch in der Hydrometallurgie sind Liganden dieses Typs als hochselektive Komplexbildungsreagenzien von Bedeutung: für Konzentrationsprozesse zur Anreicherung von Metallen aus Erzen oder in Separationsprozessen zur Trennung von Gemischen verschiedener Metalle ^[3].

In jüngster Zeit wurden 1,2-Diiminliganden als Steuerliganden in homogenkatalytischen Reaktionen erfolgreich eingesetzt und stellen heute in vielen Fällen attraktive Alternativen zur häufig verwendeten Klasse der Phosphin- oder Cyclopentadienylliganden dar. Prominente Beispiele dafür sind 1,2-Diimin-Komplexe der Metalle Nickel und Palladium, die hochaktive Katalysatoren für die Polymerisation von Ethylen ^[4], die Copolymerisation von Olefinen mit Kohlenmonoxid ^[5] und für metallorganische C-C-Kupplungsreaktionen ^[6] darstellen.

Von herausragender Bedeutung für die neueren Entwicklungen in der Koordinationschemie ist jedoch die Klasse von aromatischen Brückenliganden mit sp^2 -hybridisierten Stickstoffatomen, die zwei oder mehrere N,N' -Chelatsphären in einem Molekül vereinigen und somit in der Lage sind, mehrere Metalleinheiten zu supramolekularen bi-, oligo- oder polymetallischen Systemen zu verbrücken, in denen aufgrund eines ausgedehnten aromatischen π -Systems eine elektronische Kommunikation zwischen den Metallen möglich ist ^[7]. Das breite Anwendungspotential solcher über Brückenliganden gekoppelter polymetallischen Systeme umfasst z.B. photoinduzierte Elektronen- und Energietransfers ^[8-12], das Design von Funktionseinheiten wie molekulare photoaktive Drähte ^[13, 14], Sensoren ^[15, 16] und molekulare Maschinen, die Konstruktion

photovoltaischer Zellen ^[17, 18] und den Aufbau von Photokatalysatoren ^[19] sowie Modellsystemen für die artifizielle Photosynthese ^[20-22].

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Typen von Brückenliganden mit chelatisierender N,N'-Koordinationsphäre und deren komplexchemisches Verhalten untersucht (Abbildung 1). Das substituierte Imidazolidinon **(1)** wurde erstmals 1990 von Beckert hergestellt ^[23], die Bipyrimidine des Typs **(6)** ^[24, 25] und **(8)** ^[26] sind ebenfalls bereits beschrieben, das Imidazolidinon **(3)** und das Bipyrimidin **(9)** wurden erstmalig im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert. Von diesen Liganden wurden ausgewählte Metallkomplexe hergestellt, von denen zu erwarten war, dass sie besondere photophysikalische Eigenschaften besitzen, als Katalysatoren fungieren oder CO₂ fixieren können.

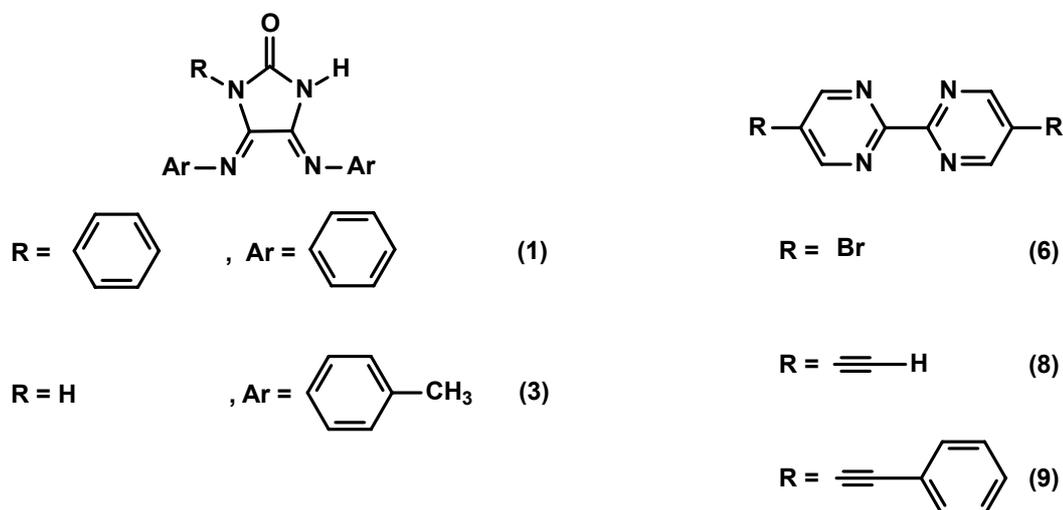


Abbildung 1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Liganden

Die substituierten Imidazolidinone **(1)** und **(3)** weisen eine enge strukturelle Verwandtschaft zur Imidazolidinongruppierung des Biotins auf und besitzen deprotonierbare NH-Funktionen als potentielle CO₂-Bindungsstellen. Ein weiteres wesentliches Strukturmerkmal von **(1)** und **(3)** ist die 4,5-Bis-aryliminosubstitution, die es ermöglichen sollte, stabile Fünfringchelate mit azaphilen Metallen herzustellen. Neben der N,N'-Koordinationsphäre stehen am Ringsystem der Imidazolidinone zwei weitere N-Donoren und ein O-Donor für die Bindung von einem oder mehreren Metallen zur Verfügung, woraus sich die Möglichkeit ergibt, bi- oder oligometallische Komplexe aufzubauen.

Die 5,5'-disubstituierten 2,2'-Bipyrimidine **(6)**, **(8)** und **(9)** besitzen als gemeinsame Strukturelemente die beiden 1,2-Diiminkoordinationseinheiten, die diese Verbindungen dazu befähigen, als Liganden in mononuklearen Komplexen, aber auch als Brücken-

liganden in bi- und polymetallischen Systemen zu fungieren. Aufgrund der unterschiedlichen Substitution der Bipyrimidinliganden in 5,5'-Position, ergeben sich im Folgenden weitere Einsatzmöglichkeiten:

- a) Der mit zwei Bromfunktionen ausgestattete Ligand 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (**6**) kann möglicherweise in komplexierter Form mit Hilfe übergangsmetallkatalysierter Reaktionen durch Austausch der Bromsubstituenten gegen organische oder organometallische Reste modifiziert werden.
- b) Das 5,5'-diethinylsubstituierte 2,2'-Bipyrimidin (**8**) bietet aufgrund der im Molekül vorhandenen Bifunktionalität die Möglichkeit, als Baustein zum Aufbau supramolekularer Strukturen zu dienen und nach einer Deprotonierung der terminalen Alkineinheiten σ -Bindungen mit dazu geeigneten Metallen in Form von Acetyliden auszubilden. Damit ist Ligand (**8**) prinzipiell in der Lage, Metalle sowohl mittels der 1,2-Diiminchelatsphären als auch über die Alkinyllgruppen zu verbrücken.
- c) Das 5,5'-phenylacetylensubstituierte 2,2'-Bipyrimidin (**9**) mit seinem ausgedehnten aromatischen π -System lässt neben den Komplexierungseigenschaften interessante spektrale Eigenschaften sowohl in der unkomplexierten als auch in der komplexierten Form erwarten.

Aus den für die Liganden (**1**), (**3**), (**6**), (**8**) und (**9**) genannten Strukturmerkmalen leiten sich folgende Zielstellungen für diese Arbeit ab:

1. Mit den Imidazolidinonen (**1**) und (**3**) sollte untersucht werden, ob der erste und zweite Schritt biotinabhängiger CO_2 -Aktivierungsreaktionen, nämlich die Fixierung von CO_2 und der anschließende Transfer des aktivierten CO_2 auf C-H-aktive Substrate, simuliert werden kann. Da bei biotinabhängigen Reaktionen sehr wahrscheinlich Magnesium-Carbamato-Spezies eine wichtige Rolle spielen, sollte die CO_2 -Fixierung durch Deprotonierung der NH-Funktionen der Imidazolidinone (**1**) und (**3**) mit einer Grignardverbindung und anschließender Umsetzung des gebildeten Magnesiumkomplexes mit CO_2 erfolgen.
2. Das Komplexierungsverhalten der Imidazolidinone (**1**) und (**3**) gegenüber dem Komplexfragment $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{II})$ sollte mit dem Ziel untersucht werden, durch Koordination dieses Fragments am 1,2-Diiminteil photoaktive Einheiten zu

generieren, die die Reaktivität des Imidazolidinonringes nicht nur auf elektrostatischem Wege verändern, sondern auch Reaktionen (z.B. mit CO₂) am Ring über die Änderungen der spektralen Eigenschaften anzeigen.

3. Der Ligand 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (**6**) sollte zur Synthese eines mononuklearen Rutheniumkomplexes genutzt werden, um anschließend synthetisch auszuloten, ob am Komplex übergangsmetallkatalysierte C-C-Kupplungsreaktionen durchführbar sind.
4. 5,5'-Diethinyl-2,2'-bipyrimidin (**8**) sollte sowohl in unkomplexierter als auch in der mit Ruthenium komplexierten Form als Baustein zum Aufbau supra-molekularer Architekturen mit Platineinheiten an den Ecken eingesetzt werden, wobei das Bipyrimidin unter Ausbildung von σ -Bindungen als Acetylid an das Platinzentrum gekoppelt werden sollte.
5. Sowohl 5,5'-Diethinyl-2,2'-bipyrimidin (**8**) als auch 5,5'-Bis(2-phenylethynyl)-2,2'-bipyrimidin (**9**) sollten zur Synthese mononuklearer Rutheniumkomplexe eingesetzt werden, die als Metalloliganden zur Herstellung heterobimetallischer Verbindungen verwendet werden können, von denen interessante katalytische Eigenschaften zu erwarten waren.

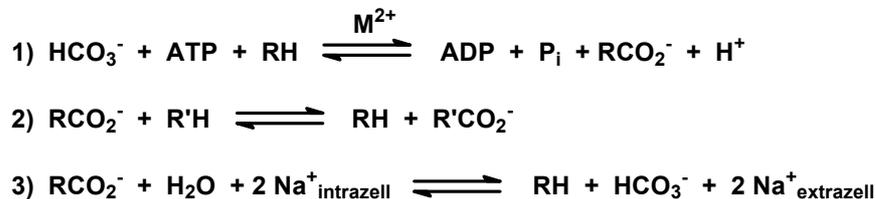
2. Literaturübersicht und Stand der Forschung

In den folgenden Abschnitten werden der Stand der Forschung und ausgewählte Literaturbeispiele von Themengebieten diskutiert, die für die vorliegende Arbeit von besonderer Bedeutung sind. Es handelt sich dabei insbesondere um

- *die natürliche CO₂-Fixierung in biotinabhängigen Enzymen,*
- *Biotinmodellsysteme zur artifiziellen CO₂-Fixierung,*
- *metallo-supramolekulare Quadrate,*
- *Polypyridin-Ruthenium-Komplexe als Lichtsammleinheiten,*
- *die Koordinationschemie von stickstoffhaltigen Brückenliganden.*

2.1. Natürliche CO₂-Fixierung in biotinabhängigen Enzymen

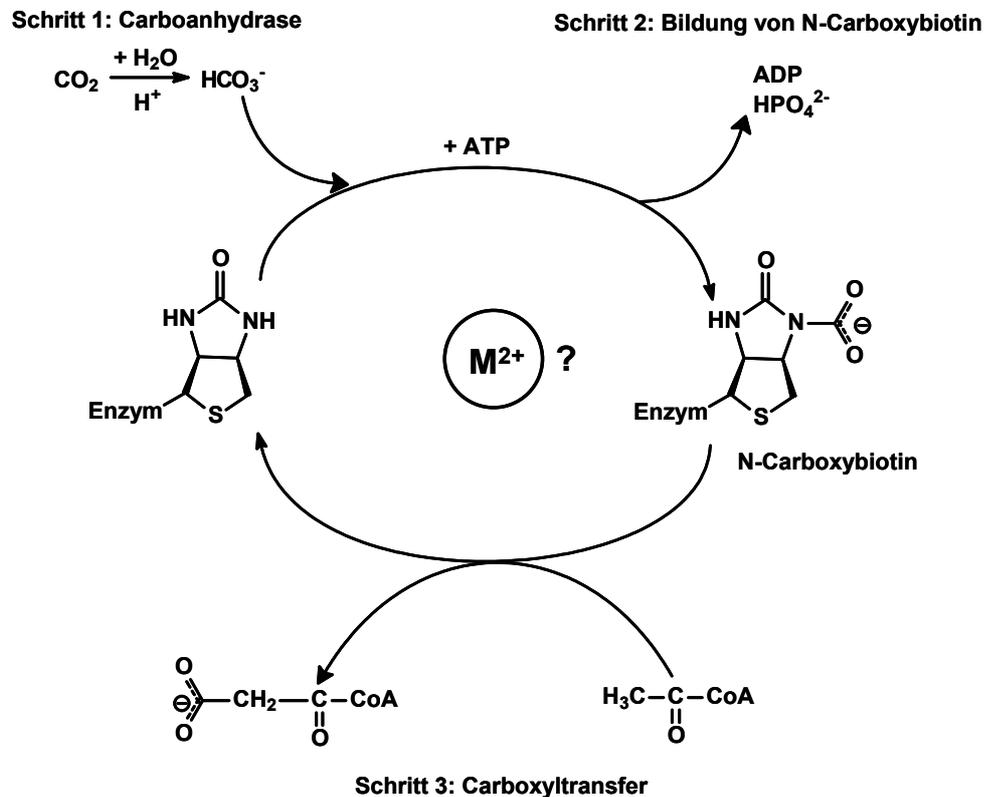
Viele biologische Reaktionen, in denen der Transfer einer Carboxylgruppe erfolgt, werden von Enzymen katalysiert, die als prosthetische Gruppe den kovalent gebundenen Cofaktor Biotin enthalten. Diese Enzyme katalysieren drei Kategorien von Reaktionen die im nachfolgenden Schema 1 aufgelistet sind.



Schema 1: Reaktionen die von biotinabhängigen Enzymen katalysiert werden

Es handelt sich hierbei also um Carboxylierungen (1), Transcarboxylierungsreaktionen (2) und Decarboxylierungen (3), in denen das Biotin als mobiler Träger von aktiviertem CO₂ agiert. Der Transport des aktivierten CO₂ erfolgt von der Stelle, an der ein Carboxyldonor, z.B. Bicarbonat, an das Enzym bindet, zu jener Position, an die ein Carboxylakzeptor, z.B. Pyruvat oder Acetyl-CoA gebunden ist. Im allgemeinen bestehen biotinabhängige Enzyme aus drei Domänen: eine Biotin-Carboxylase-Domäne in der Biotin carboxyliert wird, eine Transcarboxylase-Domäne in der CO₂ auf ein Substrat übertragen wird und eine Biotinyl-domäne, welche einen spezifischen Lysinrest enthält, mit dem das Biotin über eine Amidbindung mit dem Protein verknüpft ist. Diese Verknüpfung erfolgt über eine lange und flexible Kette, mit der die prosthetische

Gruppe zwischen den verschiedenen Domänen beweglich ist ^[27]. Die mechanistischen Details der Carboxylierung des Biotins und des CO₂-Transfers auf Substrate sind trotz vieler Untersuchungen immer noch Gegenstand intensiver Diskussionen ^[28-31]. In Schema 2 ist der postulierte Katalysezyklus vereinfacht dargestellt.



Schema 2: Postulierter katalytischer Zyklus in biotinabhängigen Enzymen

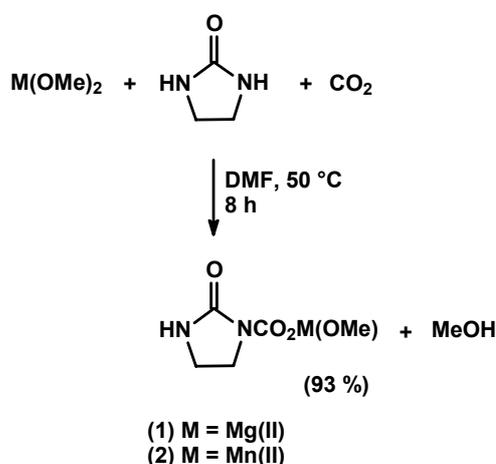
Dem angenommenen Zyklus geht eine durch die Carboanhydrase vermittelte Bildung von Bicarbonat aus CO₂ voraus. Unter Verbrauch eines Moleküls ATP wird Biotin an N₁ zu N-Carboxybiotin carboxyliert, wobei ATP in ADP und anorganisches Phosphat umgewandelt wird. Mittels chemischer Methoden konnte das Auftreten des N-Carboxybiotins indirekt ^[32] und mittels NMR-Spektroskopie mit isotonenmarkierten Verbindungen direkt nachgewiesen werden ^[33]. Im nächsten Schritt der Katalyse erfolgt eine Übertragung des aktivierten CO₂ auf C-H-aktive Substrate wie z.B. Pyruvat oder Acetyl-CoA und eine Reprotonierung des Biotins, welches dann erneut in den katalytischen Zyklus eintreten kann. Über mechanistische Details und involvierte Spezies bestehen noch Unklarheiten. Auch die Rolle der beteiligten Metallionen wird noch immer nicht ganz verstanden. Bekannt ist, dass Mg(II) und K(I) essentiell für die ATP-abhängige Aktivität der Biotin-Carboxylase sind und dass Carboxyltransferasen

wie die Pyruvat-Carboxylase ein zweiwertiges Metall für ihre Aktivität benötigen^[28]. Sehr wahrscheinlich spielt eine Magnesium-Carbamato-Spezies als Träger des aktivierten CO₂ eine wichtige Rolle im katalytischen Prozess. Neben den genannten Metallionen wird auch die Beteiligung von Mn(II)-Ionen diskutiert^[29].

2.2. Biotinmodellsysteme zur artifiziellen CO₂-Fixierung

Die Natur hat es im Verlauf der Evolution geschafft, effizient arbeitende katalytische Systeme zu entwickeln, die in der Lage sind, das thermodynamisch sehr stabile, kinetisch häufig inerte und in der Umwelt überall vorkommende Kohlendioxid zu fixieren und in C-C-Knüpfungsreaktionen in energiereiche Materie umzuwandeln. Zwei fundamentale biologische Prozesse sind die durch das Enzym Rubisco katalysierte CO₂-Fixierung in der Dunkelreaktion der Photosynthese und die durch die biotinabhängigen Enzyme vermittelten CO₂-Transformationen in der Fettsäuresynthese. Um diese enzymatischen Reaktionen im Detail besser zu verstehen und auf dieser Basis artifizielle enzymanaloge Systeme zu entwickeln, die den C₁-Baustein CO₂ für die Synthese wertvoller Chemikalien nutzbar machen können^[34], wurden bereits zahlreiche Modellstudien zum Biotin durchgeführt. Die wohl am häufigsten als Modellsubstanz untersuchte Verbindung ist 2-Oxo-imidazolidin^[35-44], das aufgrund seiner zyklischen Harnstoffstruktur der Harnstoffuntereinheit des Biotins analog ist.

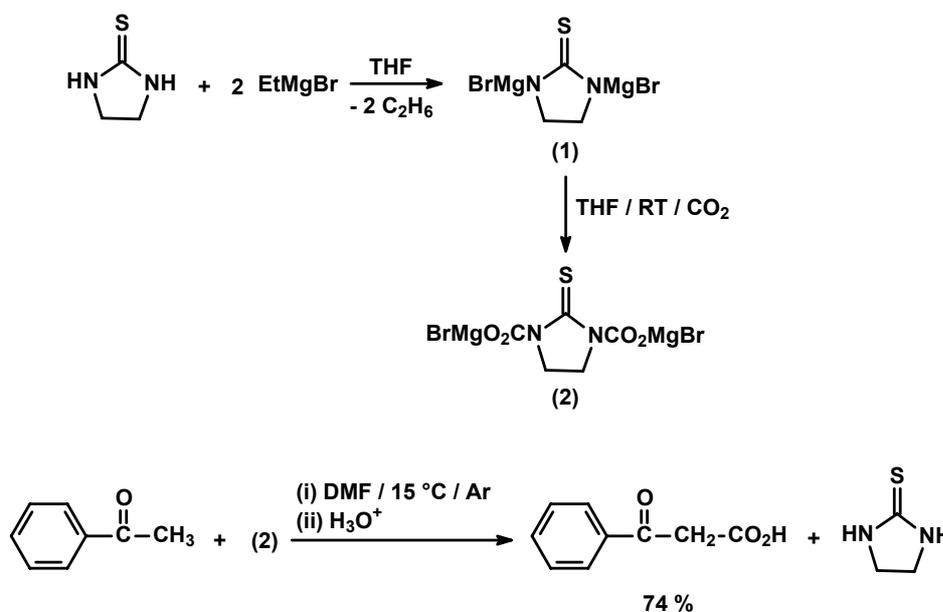
Saegusa et al. haben beispielsweise 2-Oxo-imidazolidin verwendet, um 2-Oxo-imidazolidin-1-carboxylato-Komplexe der biorelevanten Metalle Magnesium und Mangan herzustellen^[43]. Schema 3 zeigt dazu die Reaktionsgleichung.



Schema 3: 2-Oxo-imidazolidin-1-carboxylato-Komplexe des Magnesiums und Mangans nach Saegusa et al.^[43]

Beide Komplexe wurden auf ihr Vermögen hinsichtlich einer Übertragung des fixierten CO_2 auf die C-H-aktive Verbindung Cyclohexanon getestet. Nach Reaktion von Cyclohexanon mit dem Magnesiumkomplex **(1)** im molaren Verhältnis 1:10 in DMF bei 110°C konnte nach Hydrolyse und Behandlung mit Diazomethan das Carboxylierungsprodukt 2-Oxo-cyclohexan-carbonsäuremethylester in 43 % Ausbeute isoliert werden. Unter den gleichen Bedingungen lieferte der Mangankomplex **(2)** nur 10 % Ausbeute. Die Komplexe **(1)** und **(2)** agierten also als CO_2 -Überträger. Um die Rolle der Ureido-Struktur bei der Transcarboxylierung zu bewerten, wurden korrespondierende Metall-Carbamato-Komplexe ausgehend von $\text{M}(\text{OMe})_2$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Mn^{2+}), CO_2 und Morpholin, also einem Amin ohne zyklische Harnstoffstruktur, hergestellt. Weder der Magnesium- noch der Mangankomplex waren in der Lage, CO_2 auf Cyclohexanon zu übertragen. Diese Ergebnisse legen nahe, dass die Ureido-Struktur bedeutsam für die Transcarboxylierungsreaktion in diesen Systemen ist.

Matsumura et al. haben einen cyclischen Thioharnstoff, nämlich das Thioanalogon zum 2-Oxo-imidazolidin, als Biotinmodell untersucht ^[45]. Durch Deprotonierung der Verbindung an beiden NH-Funktionen mit Ethylmagnesiumbromid und Umsetzung mit CO_2 konnten sie den in Schema 4 gezeigten Dimagnesium-carbamato-Komplex **(2)** erhalten, dessen Struktur allerdings nicht untersucht worden ist.

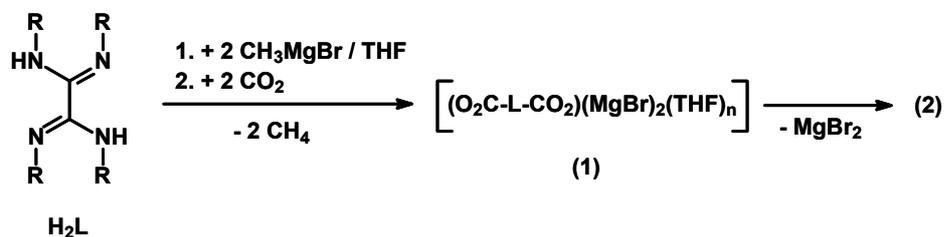


Schema 4: Oberer Teil – Synthese eines Dimagnesium-Carbamato-Komplexes als Modell für N-Carboxybiotin, unterer Teil – Carboxylierungsreaktion von Acetophenon unter Verwendung von Komplex **(2)**; nach Matsumura et al. ^[45]

Komplex **(2)** ist ein exzellentes CO₂-Übertragungsreagenz, dass unter sehr milden Bedingungen verschiedene Ketone in α -Position carboxyliert. In Schema 4 ist beispielhaft der CO₂-Transfer auf Acetophenon dargestellt, bei dem in 74 % Ausbeute Benzoyl-essigsäure entsteht.

Trotz der Vielzahl von Untersuchungen an Imidazolidinonen als biotinanalogen Verbindungen, konnten jedoch noch keine strukturellen Informationen über die gebildeten N-Carbamate gewonnen werden.

In der Arbeitsgruppe D. Walther in Jena wurden Magnesium-Carbamato-Komplexe synthetisiert, die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse strukturell aufgeklärt werden konnten und deshalb von hohem Interesse in Bezug auf die in ihren aktiven Zentren Magnesium enthaltenden biotinabhängigen Enzyme und Rubisco sind ^[46]. Ein Komplex der hier als Beispiel angeführt werden soll, wurde durch die Reaktion von Tetraphenylloxalamidin mit Methylmagnesiumbromid und CO₂ hergestellt. Schema 5 veranschaulicht die Umsetzung.



Schema 5: Umsetzung von Tetraphenylloxalamidin mit Grignardreagenz und CO₂ zu den Magnesium-Carbamato-Komplexen **(1)** und **(2)** nach Walther et al. ^[46]

Das zunächst gebildete CO₂-Fixierungsprodukt **(1)** eliminiert in verdünnter Lösung Magnesiumbromid und es entsteht der in Abbildung 2 dargestellte trimere Magnesium-Carbamato-Komplex **(2)**.

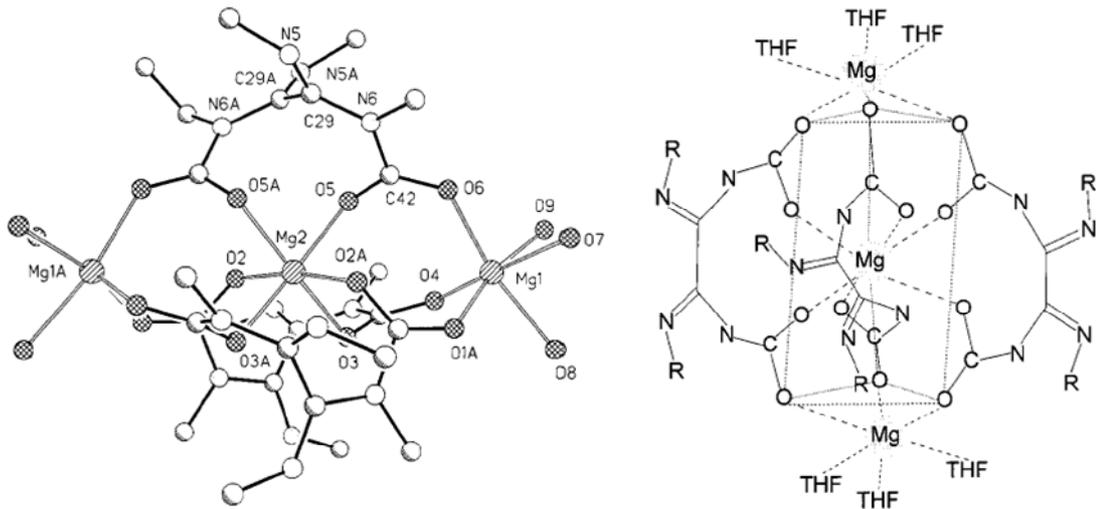


Abbildung 2: Links – Molekülstruktur des Magnesium-Carbamato-Komplexes (**2**), rechts – schematische Darstellung des Komplexes (**2**)^[46]

Der Komplex (**2**) besitzt eine trimere Struktur, in der drei Magnesiumzentren über sechs μ_2 -Carbamato-Brücken miteinander verbunden sind. Das zentrale Magnesiumion wird von sechs Sauerstoffatomen der μ_2 -Carbamato-Brücken in oktaedrischer Geometrie koordiniert, während die beiden peripheren Magnesiumionen facial von drei O-Donoratomen der Carbamatobrücken und von drei THF-Molekülen ebenfalls in Form eines Oktaeders umgeben sind. Die Koordination der peripheren Magnesiumatome ähnelt der Koordination des Magnesiumions im substratfreien Rubisco-Enzym, in welchem das Mg-Zentrum oktaedrisch von drei facial angeordneten COO-Gruppen, (eine von einem Carbamatoligand und zwei von Carboxylatgruppen) und drei Solvensmolekülen (Wasser) koordiniert ist. Um die Komplexe (**1**) und (**2**) hinsichtlich ihrer Fähigkeit zu testen, CO_2 auf ein organisches Substrat zu übertragen, wurden sie mit Acetophenon als C-H-aktiver Verbindung umgesetzt. Komplex (**1**) überträgt entweder in THF bei 70 °C oder in DMF bei Raumtemperatur CO_2 auf Acetophenon. Nach Hydrolyse konnte das Carboxylierungsprodukt Benzoylessigsäure in 10 % Ausbeute isoliert werden. Trotz der niedrigen Ausbeute kann die Reaktion als Modell für den im biologischen System stattfindenden CO_2 -Transfer des N-Carboxybiotins auf Acetyl-CoA unter Bildung von $\text{HOOC-CH}_2\text{-CO-CoA}$ betrachtet werden. Im Gegensatz zum Komplex (**1**) enthält Komplex (**2**) kein aktiviertes, auf Substrate übertragbares CO_2 .

An elektronenreichen (Diazadien)magnesium- und -mangan-Komplexen gelang Walther et al. eine CO₂-Aktivierung^[47]. Beispielhaft aus einer Vielzahl von strukturell unterschiedlichen Verbindungen ist in Abbildung 3 ein Komplextyp dargestellt.

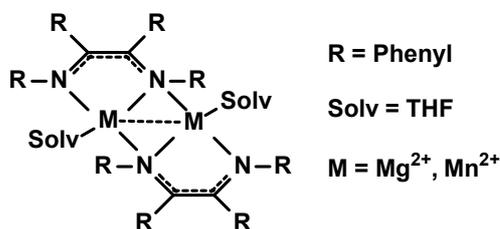


Abbildung 3: Elektronenreiche (Diazadien)magnesium- und -mangan-Komplexe als Modellverbindungen für enzymatische Carboxylierungsreaktionen^[47]

Die binuklearen Magnesium- und Mangan-Komplexe simulieren beide Schritte von biotinabhängigen Reaktionen, nämlich erstens die CO₂-Fixierung und zweitens den Transfer des aktivierten CO₂ auf C-H-aktive Substrate. So konnte Acetophenon unter Bildung von Benzoylessigsäure und Aceton unter Bildung von Acetondicarbonsäure carboxyliert werden. Träger des aktivierten CO₂ ist die N—COO – Gruppe.

2.3. Metallo-supramolekulare Quadrate

Ein intensiv untersuchtes, äußerst vielversprechendes Gebiet der supramolekularen Chemie ist die Konstruktion von Metallamakrozyklen, die Metalle als Bestandteile ihres makrozyklischen Ringes enthalten und aufgrund von 90°-Winkeln in ihrer geometrischen Struktur als molekulare Quadrate bezeichnet werden. Viele dieser metallo-supramolekularen Architekturen haben interessante Eigenschaften wie Redoxaktivität, Magnetismus und Photolumineszenz und können damit prinzipiell als molekulare Rezeptoren, photo- und elektrochemische Sensoren oder Katalysatoren wirken^[48, 49]. Der Aufbau solcher zwei- und dreidimensionalen Architekturen kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen:

- a) durch spontane Selbstorganisation von elektronendefizienten Metallzentren und geeigneten organischen Donorliganden unter Ausbildung von koordinativen Bindungen, wobei die strukturelle Information in den konstituierenden Komponenten gespeichert ist^[50-55],
- b) durch kovalente Verknüpfung von molekularen Bausteinen unter Bildung von Metall-Kohlenstoff-σ-Bindungen^[48, 49, 56-58].

Der Aufbau von molekularen Quadraten durch direktionale koordinative Bindung nach dem Selbstorganisationsprinzip hat den großen Vorteil, dass Makrozyklen relativ leicht, meist ohne hohen synthetischen Aufwand und oftmals in quantitativer Ausbeute aus einer Metallausgangsverbindung und organischen Liganden zugänglich sind. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, dass häufig vielfach positiv geladene makrozyklische Reaktionsprodukte entstehen. Die für den Ladungsausgleich erforderlichen Gegenionen befinden sich in vielen Fällen im Inneren des Makrozyklus und blockieren damit diesen Raum z.B. für die Bindung von Substraten oder für katalytische Anwendungen. Darüber hinaus gibt es noch zwei weitere Nachteile: Die koordinativen Bindungen, die das molekulare Quadrat zusammenhalten, könnten sich bei speziellen Anwendungen als zu labil erweisen, so dass beispielsweise in einer katalytischen Reaktion, in welcher der Makrozyklus als Katalysator agieren soll, die supramolekulare Struktur zerstört wird. Obwohl die synthetische Methode der koordinativen Selbstorganisation sehr effizient ist, sind aus entropischen Gründen kleinere Metallozyklen bevorzugt. Somit wird die erwünschte Bildung von größeren Ringen verhindert.

Das ist bei Syntheseweg b) anders, bei dem durch direkte kovalente Verknüpfung von vorgefertigten Komponenten auch sehr große Metallazyklen herstellbar sind. Zugänglich sind auf diesem Wege außerdem neutrale Makrozyklen, deren Inneres nicht mehr durch Gegenionen blockiert werden kann. Nachteilig bei dieser Methode sind allerdings der höhere synthetische Aufwand und niedrigere Ausbeuten an Zyklisierungsprodukt.

Das erste, von Fujita et al. 1990 durch Selbstorganisation hergestellte molekulare Quadrat ^[59], ist in Abbildung 4 dargestellt. Es wurde aus der strukturell definierten Metall-Eckeinheit $[(en)Pd(NO_3)_2]$ ($en = 1,2$ -Ethylendiamin), die zwei vakante Koordinationsstellen in einem 90° -Winkel zueinander enthält und 4,4'-Bipyridin, das zwei freie Elektronenpaare an den Stickstoffatomen in einem 180° -Winkel besitzt, aufgebaut.

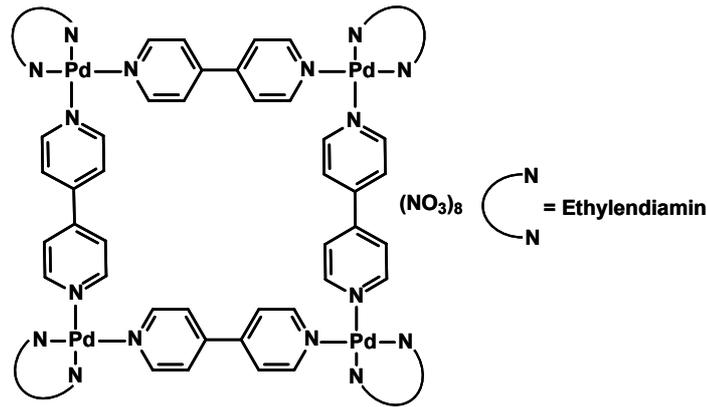
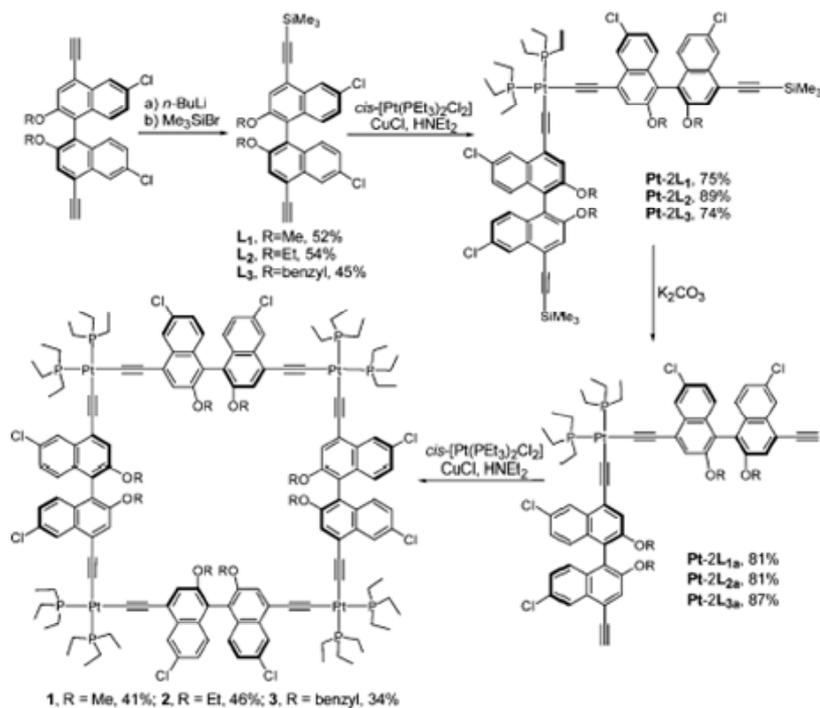


Abbildung 4: Erstes von Fujita et al. synthetisiertes molekulares Quadrat ^[59]

Für die vorliegende Arbeit ist jedoch die kovalente Verknüpfung von molekularen Bausteinen zu Metallmakrozyklen nach Weg b) von besonderer Wichtigkeit und deshalb wird im weiteren Verlauf ausschließlich darauf eingegangen. Für die Herstellung von molekularen Quadraten mit Metallzentren an den Ecken eignen sich besonders planar-quadratische Platinkomplexe, die mit einem organischen Liganden unter Bildung von Platin-Acetylidbindungen verbrückt sind. Platinalkinyle zeichnen sich durch eine hohe Stabilität aus, die Alkylgruppen sorgen für eine starre Struktur und gewährleisten eine Delokalisierung, so dass eine elektronische Kommunikation der Metallzentren über den Brückenliganden hinweg möglich ist.

Lin et al. berichteten über die Synthese von chiralen Organoplatin-Quadraten ^[58]. Der stufenweise Aufbau der Makrozyklen ist in Schema 6 dargestellt.

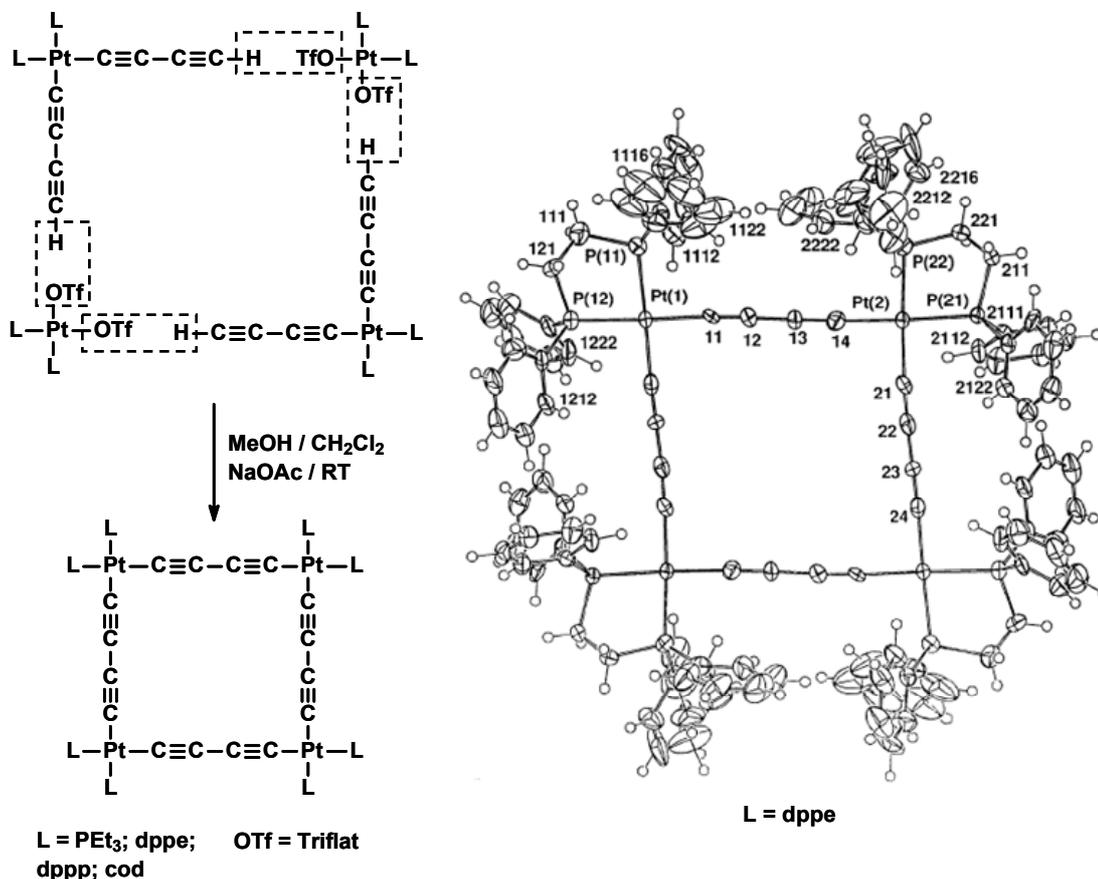


Schema 6: Reaktionssequenz zur Herstellung molekularer Organoplatin-Quadrate nach Lin et al. ^[58]

Zunächst erfolgte die Herstellung der einfach geschützten Bisalkyne $L_1 - L_3$, die im Anschluss durch kupferkatalysierte Dehydrohalogenierung in Anwesenheit einer Aminbase an ein Platinzentrum gekoppelt wurden. Die Trimethylsilylschutzgruppen an den Komplexen $Pt-2L_1 - Pt-2L_3$ konnten dann unter Verwendung von K_2CO_3 entfernt werden. Die erhaltenen Pt-Komplexe $Pt-2L_{1a} - Pt-2L_{3a}$ mit terminalen freien Alkylgruppen stellten die zentralen Bausteine für die Synthese der Metallamakrozyklen dar. Deren Umsetzung mit $cis-[Pt(PEt_3)_2Cl_2]$ im Verhältnis 1:1 in Anwesenheit von $CuCl$ und Diethylamin bei tiefen Temperaturen ergab die molekularen Quadrate $1 - 3$ in 34 – 46 % Ausbeute. Die Metallazyklen $1 - 3$ zeigen in Dichlormethan bei Raumtemperatur duale Lumineszenz bei ~ 425 nm und ~ 585 nm und sind deshalb möglicherweise als chirale Sensormaterialien einsetzbar.

Eine ähnliche Synthesestrategie zu der von Lin et al. beschriebenen verfolgten Bruce und Mitarbeiter zum Aufbau neutraler Quadrate mit Platin-Eckeinheiten ^[56]. Sie stellten mit Hilfe der kupferkatalysierten Dehydrohalogenierung planar-quadratische Platin-Acetylid-Komplexe mit cis -ständigen Buta-1,3-diinyl-Liganden aus $cis-[PtCl_2(L)_2]$ und Buta-1,3-diin her, die für die Umsetzung zu Makrozyklen verwendet wurden. Im Gegensatz zu der von Lin et al. beschriebenen Synthese wurde gleich ein Platin-

Bisacetylid-Komplex mit ungeschützten terminalen Alkylgruppen hergestellt, und die Zyklisierung zum Metallazyklus mittels einer Kondensationsreaktion verlief nach dem Verdünnungsprinzip. In Schema 7 ist die Reaktionsgleichung sowie die Molekülstruktur eines von Bruce et al. hergestellten molekularen Quadrates abgebildet.



Schema 7: Linker Teil – Reaktionsschema für die Herstellung der molekularen Quadrate, rechter Teil – Molekülstruktur eines Organoplatin-Quadrates; nach Bruce et al. [56]

Durch Reaktion der molekularen Quadrate mit $[M^I(\text{NCMe})_4][\text{BF}_4]$ ($M^I = \text{Cu}, \text{Ag}$) konnten Komplexe erhalten werden, die im Falle des Kupfers zwei $[\text{Cu}(\text{NCMe})]^+$ -Kationen und im Falle des Silbers vier $[\text{Ag}(\text{NCMe})][\text{BF}_4]$ -Einheiten im Inneren des Makrozyklus enthalten. Die Metalle werden dabei in den Ecken des Quadrates über die Dreifachbindungen der Acetylidliganden nach dem Prinzip einer molekularen Pinzette koordiniert. Damit funktionieren diese Metallamakrozyklen als molekulare Rezeptoren für Metallspezies.

Weitere Beispiele für molekulare Quadrate mit Platinacetylid-Eckeneinheiten finden sich bei G. K. Anderson et al. [57], C. A. Tessier und W. J. Youngs et al. [60], P. J. Stang et al. [51] und in einer Übersicht von F. Würthner [49].

2.4. Polypyridin-Ruthenium(II)-Komplexe als Lichtsammlereinheiten

Die Natur hat es in einzigartiger Weise geschafft, mit dem Prozess der natürlichen Photosynthese von der Sonne stammende Lichtenergie in chemische Energie umzuwandeln, die letztendlich in Form von organischer Materie gespeichert wird. Die Absorption von Lichtenergie geschieht durch Photorezeptormoleküle. Der bedeutendste Photorezeptor in den Chloroplasten der grünen Pflanzen ist das Chlorophyll a. Zusätzlich zum Chlorophyll a dienen weitere lichtabsorbierende Moleküle wie das Chlorophyll b und Carotinoide zum Sammeln des Lichtes, wobei alle genannten Photorezeptoren sichtbares Licht absorbieren. In den Reaktionszentren des Photosystems wird die gesammelte Anregungsenergie genutzt, um ladungsseparierte Zustände zu erzeugen, in deren Folge die elektronische Energie in redoxchemische Energie umgewandelt wird.

Der Mensch hat nach dem Vorbild der natürlichen Photosynthese versucht, artifizielle Systeme zu entwickeln, um unter Ausnutzung solarer Energie in photokatalytischen Reaktionen energiereiche Stoffe wie z.B. Wasserstoff zu erzeugen [21, 22, 61-64]. Der Antrieb für diese Bemühungen liegt im Bewusstsein begründet, dass die konventionellen Energiequellen wie die fossilen Brennstoffe in naher Zukunft versiegen werden und deshalb alternative Energiequellen erschlossen werden müssen. Artifizielle Systeme für eine solare Photokatalyse müssen geeignete Chromophore enthalten, die wie die natürlichen Photorezeptoren im sichtbaren Bereich des Lichtes absorbieren. Eine Klasse von Chromophoren die diese Bedingung erfüllt und bisher am intensivsten in Bezug auf eine Anwendung für die artifizielle Photosynthese untersucht wurde, sind die Polypyridin-Ruthenium(II)-Komplexe [8, 11, 12, 20-22, 65-69].

Polypyridin-Ruthenium(II)-Komplexe vereinen in sich vorteilhafte Eigenschaften: sie absorbieren sichtbares Licht in einem breiten Wellenlängenbereich, sind in einer Reihe von Oxidationsstufen stabil, zeichnen sich durch eine hohe chemische und photochemische Stabilität aus und besitzen relativ langlebige Triplett-MLCT-Zustände, aus denen heraus eine Lichtemission oder ein Energietransfer erfolgen kann. Musterbeispiel und Prototyp für diese Komplexklasse ist das $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-Bipyridin) [70-73]. Es gehört zu den oktaedrisch koordinierten Komplexverbindungen, deren Energieniveaudiagramm für eine Erläuterung der photophysikalischen Eigenschaften schematisch in Abbildung 5 dargestellt ist.

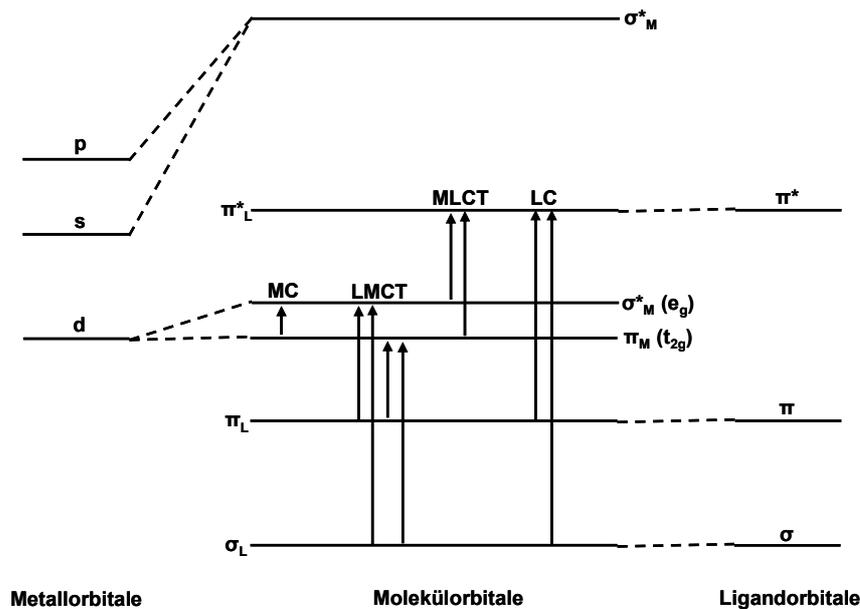


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Energieniveaus in einem oktaedrischen Übergangsmetallkomplex ^[8]

Jedes Molekülorbital ist mit Metall (M) bzw. Ligand (L) indiziert, entsprechend der hauptsächlichsten Lokalisierung des Orbitals. Man unterscheidet:

- 1) bindende ligandbasierte σ_L -Orbitale,
- 2) bindende ligandbasierte π_L -Orbitale,
- 3) nichtbindende metallbasierte $\pi_M(t_{2g})$ -Orbitale mit hohem d-Anteil,
- 4) antibindende metallbasierte $\sigma^*_M(e_g)$ -Orbitale mit hohem d-Anteil,
- 5) antibindende ligandbasierte π^*_L -Orbitale,
- 6) stark antibindende metallbasierte σ^*_M -Orbitale.

Nach Absorption von Photonen können zwischen diesen Molekülorbitalen verschiedene elektronische Übergänge ausgelöst werden. Je nachdem welche MO's daran beteiligt sind, klassifiziert man folgende Typen von elektronischen Übergängen:

- a) zwischen MO's, die hauptsächlich am Metall lokalisiert sind und als MC-Übergänge (metal-centered) oder auch als Ligandenfeld- bzw. d-d-Übergänge bezeichnet werden;
- b) zwischen MO's, die hauptsächlich an den Liganden lokalisiert sind und deshalb als LC- (ligand-centered) oder Intraligandübergänge benannt werden;

- c) zwischen MO's unterschiedlicher Lokalisierung mit einer Verschiebung von elektronischer Ladung vom Liganden zum Metall oder umgekehrt und deshalb als LMCT- (ligand-to-metal-charge-transfer) oder MLCT-Übergänge (metal-to-ligand-charge-transfer) bezeichnet werden.

Die energetische Abfolge der in Abbildung 5 gezeigten Molekülorbitale hängt empfindlich vom Ligandtyp und von Natur und Oxidationszustand des Metallzentrums ab. Im Fall des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ liegt beispielsweise das π^*_L -Niveau energetisch tiefer als das $\sigma^*_M(e_g)$ -Niveau ^[69]. Bei Anregung des $^1\text{MLCT}$ -Überganges von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ kommt es unter Spinerhalt zu einem Ladungstransfer vom Ru(II)-Zentralion auf einen bpy-Liganden und es entsteht der ladungsseparierte Zustand $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\cdot-})]^{2+}$. Dieser Vorgang wird in Abbildung 6 durch den Pfeil vom Grundzustand (GS) zum $^1\text{MLCT}_{\text{bpy}}$ -Zustand skizziert.

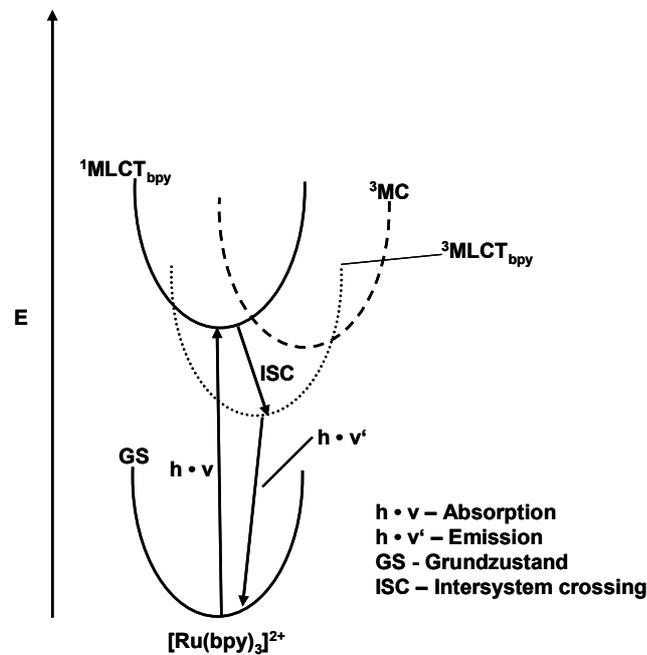


Abbildung 6: Elektronische Zustände von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^[9]

Der $^1\text{MLCT}_{\text{bpy}}$ -Zustand wird durch Interkombination (ISC) in weniger als 1 ns strahlungslos zum $^3\text{MLCT}_{\text{bpy}}$ -Zustand deaktiviert ^[69]. Dieser eigentlich streng spinverbotene Übergang wird durch die Spin-Bahn-Kopplung, die das Schweratom Ruthenium verursacht, ermöglicht. Für die Depopulierung des $^3\text{MLCT}$ -Zustandes existieren verschiedene Desaktivierungsmöglichkeiten, die zueinander in Konkurrenz stehen. Er kann unter Abgabe von Schwingungsenergie an die Umgebung strahlungslos oder unter Aussendung von Phosphoreszenzstrahlung strahlend deaktiviert werden. In

Anwesenheit von Reaktionspartnern kann überdies eine photochemische Reaktion stattfinden. Außerdem ist eine thermische Populierung des ^3MC -Zustandes möglich, die eine Photosubstitutionsreaktion zur Folge haben kann. Die Lumineszenz von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, die in Abwesenheit von Reaktionspartnern beobachtet werden kann, ist eine typische $^3\text{MLCT}$ -Emission. Abhängig vom Solvens und der Temperatur besitzt der angeregte $^3\text{MLCT}$ -Zustand des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ eine Lebenszeit von 1-10 μs ^[21, 72, 74-76] und ist damit ausreichend lang, um als Energiedonor, Elektronendonator (oxidatives Quenching) oder –akzeptor (reduktives Quenching) fungieren zu können ^[69].

Die photophysikalischen Eigenschaften der Polypyridin-Ruthenium-Komplexe können gezielt durch Wahl und Kombination der Liganden den erwünschten Erfordernissen entsprechend „feinjustiert“ werden, was diese Komplexklasse deshalb für zahlreiche Anwendungen besonders attraktiv macht, von denen die folgenden besonders wichtig sind:

- als photolumineszierende Verbindungen ^[69],
- als Komponenten in supramolekularen Systemen ^[8],
- als Photokatalysatoren ^[19],
- als Bestandteile photovoltaischer Zellen ^[18]
- als Komponenten in Modellsystemen für die artifizielle Photosynthese.

Aufgrund der bedeutenden Rolle der Polypyridin-Ruthenium(II)-Komplexe, wird im folgenden Abschnitt, der sich mit Brückenliganden beschäftigt, ein Schwerpunkt auf die Diskussion von bimetallicen sowie polymetallicen Systemen gelegt, die Rutheniumkomplexfragmente als Komponenten enthalten.

2.5. Die Koordinationschemie von stickstoffhaltigen Brückenliganden

Brückenliganden enthalten zwei oder mehrere Koordinationsstellen und sind deshalb in der Lage, Metallzentren miteinander zu verbinden. Die resultierenden bi- oder polymetallicen Komplexverbindungen können neue und interessante Eigenschaften aufweisen. Von besonderem Interesse für die Koordinationschemie sind Brückenliganden mit ausgedehnten aromatischen π -Systemen, die im Ringsystem des Liganden Stickstoffdonoratome enthalten und zwei- bzw. dreizählig an die Metallzentren binden ^[7]. Liganden, die mehrzählig an Metalle koordinieren, bedingen eine zusätzliche

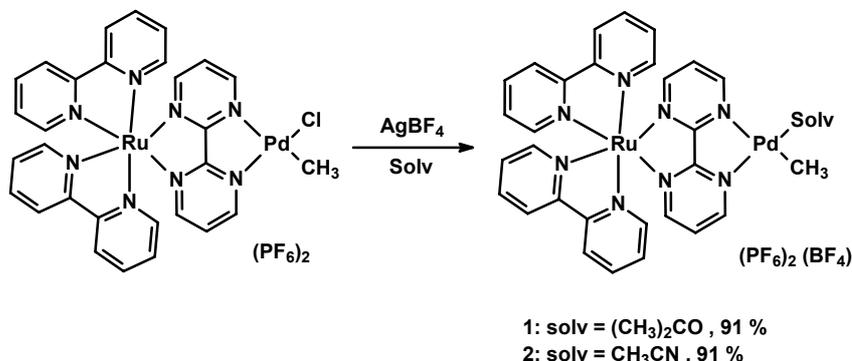
Stabilität der Komplexe im Vergleich zu einzähnigen Liganden aufgrund des Chelateffektes. Bei den sehr häufig für Komplexierungen verwendeten organischen Donormolekülen, die 1,2-Diiminstrukturen enthalten, kommt es zudem zur Ausbildung von stabilen Fünfringchelaten.

Brückenliganden mit ausgedehnten π -Systemen besitzen in der Regel energetisch tief liegende ungefüllte π^* -Orbitale und energetisch hoch liegende gefüllte π -Orbitale, die einen Elektronen- und Energietransfer zwischen den Metallzentren vermitteln können. Verbrückende Liganden dienen aber nicht nur dazu, Metalleinheiten zu verbinden, sondern können wegen ihres π -Systems auch selbst redoxaktiv und spektroskopisch aktiv sein. Die geometrische Form des Brückenliganden, seine Rigidität sowie seine Koordinationsgeometrie in Metallkomplexen diktieren die räumliche Orientierung der verbrückten Metallsysteme.

Umfangreiche Übersichten über stickstoffhaltige Brückenliganden, die für die Synthese bi- und polymetallischer Komplexverbindungen Verwendung fanden, existieren von J. Reedijk^[77], S. Swavey und K. J. Brewer^[7] sowie von V. Balzani^[8].

Der Ligand 2,2'-Bipyrimidin, der zwei 1,2-Diiminkoordinationseinheiten enthält und dessen Derivate auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, ist in der Literatur häufig beschrieben worden. Es wurde eine Vielzahl homo- und heterobimetallischer sowie homo- und heteropolymetallischer Komplexe mit diesem Liganden synthetisiert, die spektroskopisch sowie elektrochemisch und auf Anwendungsmöglichkeiten in optisch induzierten Elektronentransferreaktionen, als Photokatalysatoren, als Multi-elektronen-Transferenzien für eine Redoxkatalyse, als magnetische Materialien und als Enzymmodelle untersucht wurden. So sind beispielsweise Ru/Ru-Komplexe^[68, 78-85], Ru/Os-Komplexe^[78], Rh/Rh-Systeme^[86], Cu/Cu-Verbindungen^[83, 87], Pt/Pt-^[88] und Mn/Mn-Komplexe hergestellt worden^[88, 89]. Auch heterobinukleare Komplexe mit Ru/Pd-^[19, 84, 90], Ru/Pt-^[84, 90-92], Re/Cu-^[83], Re/Ru-^[83, 93], Fe/Cu-^[94] und Ru/Rh-Kombinationen sind bekannt^[65]. Heterotrinukleare Verbindungen mit Ru₂Ir-^[95], Fe/Ru/Rh-^[96] und Ru₂Rh-Einheiten sind ebenfalls synthetisiert worden^[97]. Außerdem konnten auch Vierkernkomplexe, die Mn₂Fe₂-^[98] oder Ru₄-Einheiten^[99] enthalten, synthetisiert werden.

Ein besonders eindrucksvolles Beispiel ist ein in jüngster Zeit publizierter binuklearer Ru/Pd-Komplex (Schema 8), in dem eine photoaktive $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Einheit über 2,2'-Bipyrimidin mit einem Palladium-Komplexfragment verknüpft ist ^[19].



Schema 8: Bimetallischer $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{bpyim})\text{Pd}(\text{Cl})(\text{CH}_3)](\text{PF}_6)_2$ -Komplex und dessen Überführung in die Präkatalysatoren **1** und **2** ^[19]

Chlorid-Abstraktion am $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{bpyim})\text{Pd}(\text{Cl})(\text{CH}_3)](\text{PF}_6)_2$ -Komplex mit AgBF_4 liefert die in Schema 8 gezeigten Präkatalysatorkomplexe **1** und **2** mit einem labil gebundenen Solvensmolekül. **1** und **2** katalysieren die in Abbildung 7 dargestellte Dimerisierung von α -Methylstyren zu 4-Methyl-2,4-diphenyl-1-penten bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 420 \text{ nm}$) und Raumtemperatur.

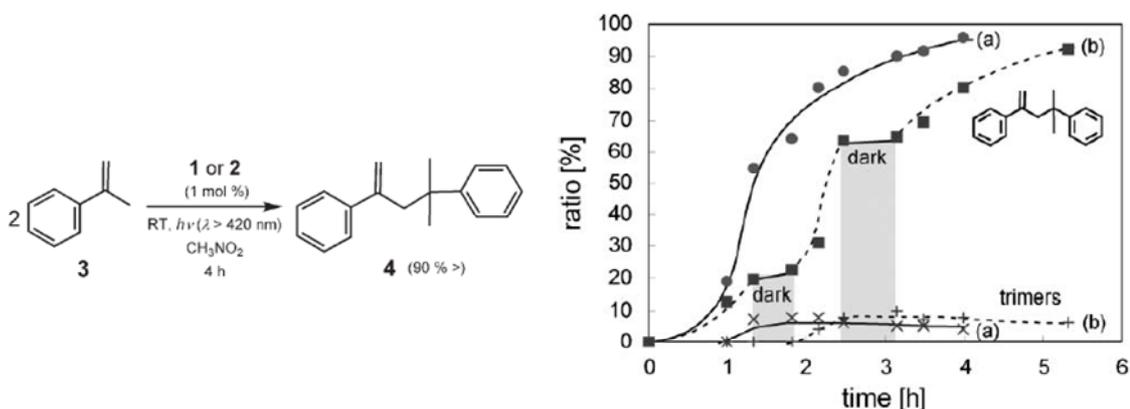


Abbildung 7: Linker Teil – Dimerisierung von α -Methylstyren zu 4-Methyl-2,4-diphenyl-1-penten; rechter Teil – Zeit/Produkt-Verteilungskurven: a) ohne Ausschalten des Lichtes und b) Ausschalten des Lichtes - „Dunkelperioden“ ^[19]

Aus den Produkt-Zeit-Verteilungskurven in Abbildung 7 ist ersichtlich, dass bei Ausschalten des Lichtes die Reaktion aussetzt und erst wieder einsetzt, wenn die Reaktionslösung weiter bestrahlt wird. Die dinukleare Struktur mit der Licht sammelnden Ruthenium-Einheit und dem reaktiven Palladiumzentrum in räumlicher Nähe zueinander, waren essentiell für diese Katalyse.

2,2'-Bipyridine sind die wahrscheinlich am häufigsten verwendeten bidentaten Liganden in mononuklearen Komplexen. Werden sie über Spacer miteinander verknüpft, können Polypyridinliganden erhalten werden, die zum Aufbau polynuklearer Metallverbindungen geeignet sind. Je nach der Natur der verbrückenden Spacer kann eine Konjugation zwischen den Bipyridinen vermittelt werden oder auch nicht. Übersichten über Polypyridinliganden mit Bipyridineinheiten existieren z.B. von V. Balzani et al. [8], S. Swavey und K. J. Brewer [7] sowie von M. W. Hosseini et al. [100]. Eine Auswahl an 2,2'-bipyridinbasierten Brückenliganden und deren Metallkomplexe ist in Abbildung 8 wiedergegeben.

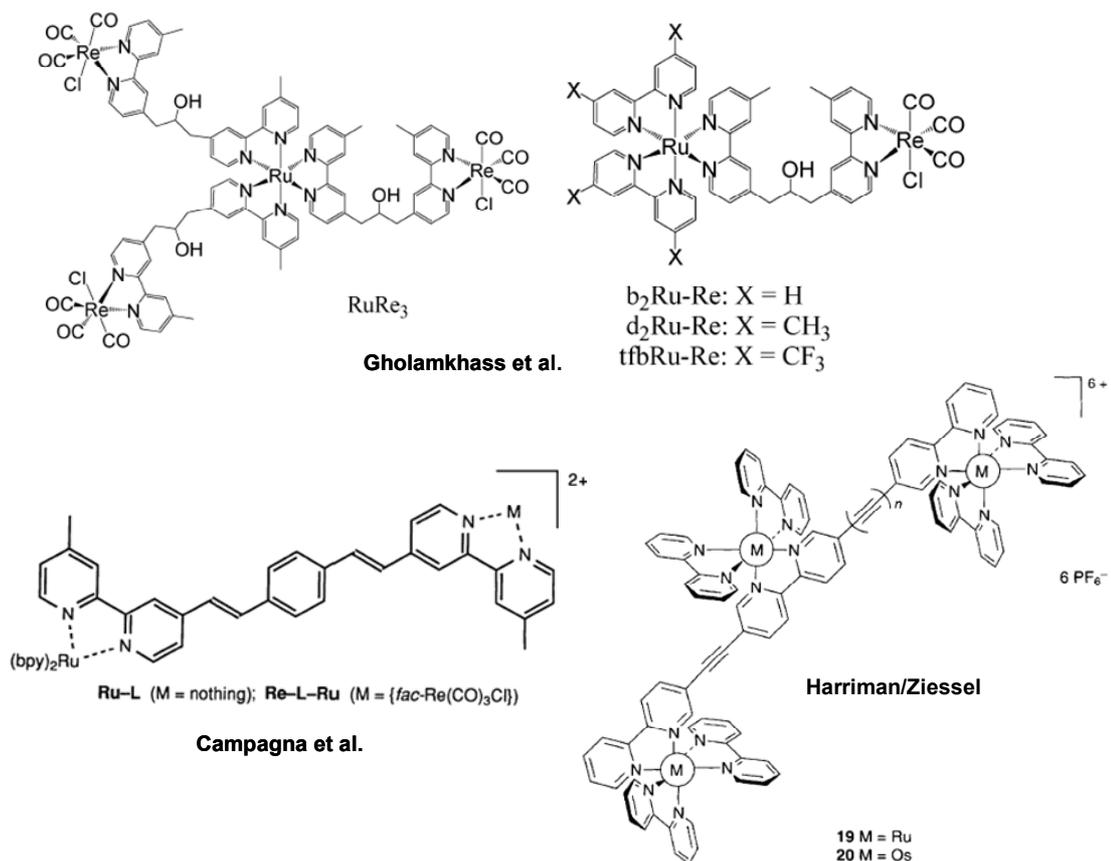


Abbildung 8: Literatursammlung einiger bipyridinhaltiger Brückenliganden und deren Metallkomplexe

Gholamkhas et al. haben supramolekulare bi- und tetranukleare Ruthenium/Rhenium-Komplexe synthetisiert (Abb. 8), in denen eine photoaktive Rutheniumeinheit kovalent über einen bipyridinbasierten Liganden mit einer katalytisch aktiven Rheniumeinheit verknüpft ist [101]. Die Komplexe katalysieren selektiv die Photoreduktion von CO_2 zu CO mit relativ hohen Quantenausbeuten und einer hohen Umsatzzahl für die Bildung von CO .

Zum Studium von photoinduziertem Energietransfer stellten Campagna et al. einen binuklearen Ruthenium/Rhenium-Komplex her (Abb. 8), in dem die beiden Metallzentren über den Liganden 1,4-Bis[2-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl-4-yl)ethenyl]benzen verbrückt werden ^[102]. Der Brückenligand dient als Reservoir für die Anregungsenergie, die von der Rheniumeinheit bei Bestrahlung gesammelt wurde. Im folgenden Schritt erfolgt dann ein Energietransfer auf die Rutheniumeinheit, die Energie in Form einer Lichtemission wieder abgibt.

Oligopyridinliganden, in welchen 2,2'-Bipyridineinheiten von starren Alkynylspacern zusammengehalten werden, beschreiben Harriman und Ziessel für den Aufbau polynuklearer Ruthenium- und Osmiumkomplexe ^[13] (Abb. 8). In den linearen trinuklearen Komplexen findet nach Lichtanregung ein quantitativer Energietransfer von den peripheren Einheiten auf die zentrale Einheit statt.

Mit Brückenliganden, die Bibenzimidazoleinheiten enthalten, beschäftigen sich Haga und Mitarbeiter. Eine Auswahl einiger Liganden ist in Abbildung 9 veranschaulicht.

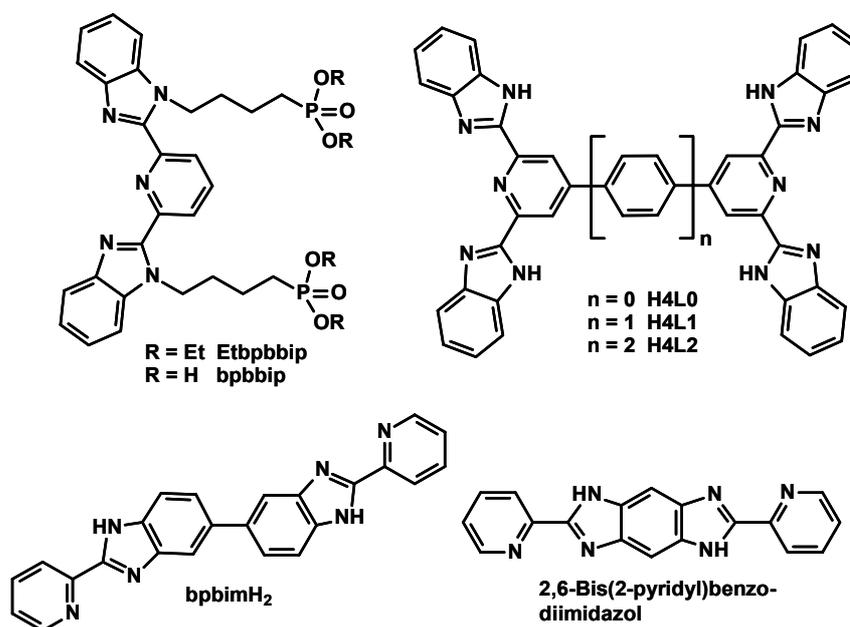


Abbildung 9: Bibenzimidazolbasierte Brückenliganden von Haga et al.

Die zwei- bzw. dreizähligen Liganden H4L0 – H4L2 ^[103], 2,2'-Bis(2-pyridyl)bibenzimidazol (bpbimH₂) ^[104, 105] und 2,6-Bis(2-pyridyl)benzodiimidazol ^[7, 105] wurden zum Aufbau dinuklearer Rutheniumkomplexe verwendet. An diesen Komplexen erfolgte das Studium Charge-Transfer angeregter Zustände sowie protonengekoppelter Elektronen-

transferprozesse und die Untersuchung des Effektes einer Protonierung/Deprotonierung auf die spektroskopischen/elektrochemischen Eigenschaften. Die Liganden Etbpbip und bpbip besitzen Phosphonatoankergruppen, mit denen die Zweikernkomplexe auf ITO-Elektrodenoberflächen (ITO = indium tin oxide) immobilisiert werden können ^[103].

Neben Liganden, die eine oder mehrere Koordinationsstellen gleicher Zähigkeit besitzen, wurde auch eine Vielzahl neuer Brückenliganden entwickelt, die Bindungsstellen unterschiedlicher Zähigkeit bzw. mit verschiedenen Donoratomen enthalten (Abb. 10). Gao et al. stellen ein chirales 2,2'-Bipyridin vor (Abb. 10), das in 6,6'-Position mit BINOL-Einheiten (BINOL = 1,1'-Bi-2-naphthol) substituiert ist und eine 1,2-Diiminkoordinationsphäre sowie Sauerstoffdonoratome zur Bindung von Metallen besitzt ^[106]. Es wird erwartet, dass die neue Verbindung ein hohes Potential für eine Anwendung in der asymmetrischen bimetallischen Katalyse aufweist.

Brückenliganden mit einer bidentaten 2,2'-Bipyridineinheit und einer cyclometallisierenden tridentaten N₂C-Einheit (Abb. 10) verwendeten Hammarström et al. und Johansson et al. zur Synthese binuklearer Rutheniumkomplexe, um an ihnen Energietransferprozesse zu studieren ^[107].

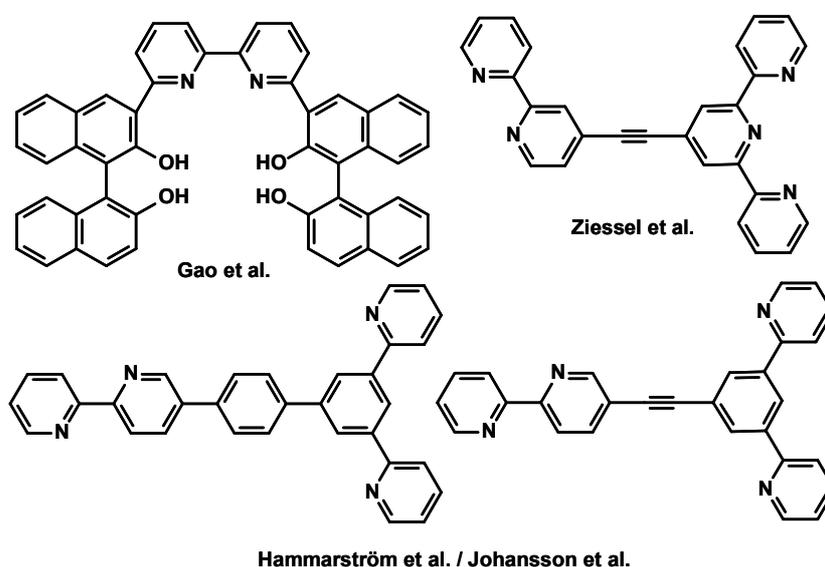


Abbildung 10: Ausgewählte Brückenligandsysteme mit unterschiedlichen Koordinationsphären

Für die Herstellung trinuklearer Ru₂Fe-, Os₂Fe- und Re₂Fe-Komplexe, an denen ebenfalls Energietransferprozesse untersucht wurden, nutzten Ziessel et al. einen

Liganden (Abb. 10) gemischter Zähligkeit mit einer 2,2'-Bipyridin- und einer 2,2':6',2''-Terpyridineinheit^[108].

In der Arbeitsgruppe D. Walther in Jena wurden intensiv Bibenzimidazole und in Zusammenarbeit mit R. Beckert Oxalamidinatoliganden als Komplexbildner für eine Reihe von Übergangsmetallen untersucht. Insbesondere Oxalamidinatoliganden eignen sich zum Aufbau bi- und oligonuklearer Komplexverbindungen, in denen die Metalle über den Brückenliganden hinweg elektronisch gut miteinander kommunizieren können. Die aromatischen Reste an den Stickstoffatomen können breit variiert werden, woraus sich die Möglichkeit ergibt, die Metallzentren gezielt sterisch und elektronisch zu beeinflussen. Die synthetisierten Metallkomplexe wurden umfassend strukturell aufgeklärt und auf ihr katalytisches Potential in einer Vielzahl von Katalysen getestet^[109-112]. Bei den katalytischen Untersuchungen war besonders die Fragestellung von Interesse, ob die Metalle in binuklearen Katalysatoren kooperative Effekte bei der Katalyse zeigen. Abbildung 11 gibt einige ausgewählte Beispiele von Metallkomplexen mit Oxalamidinatoliganden wieder.

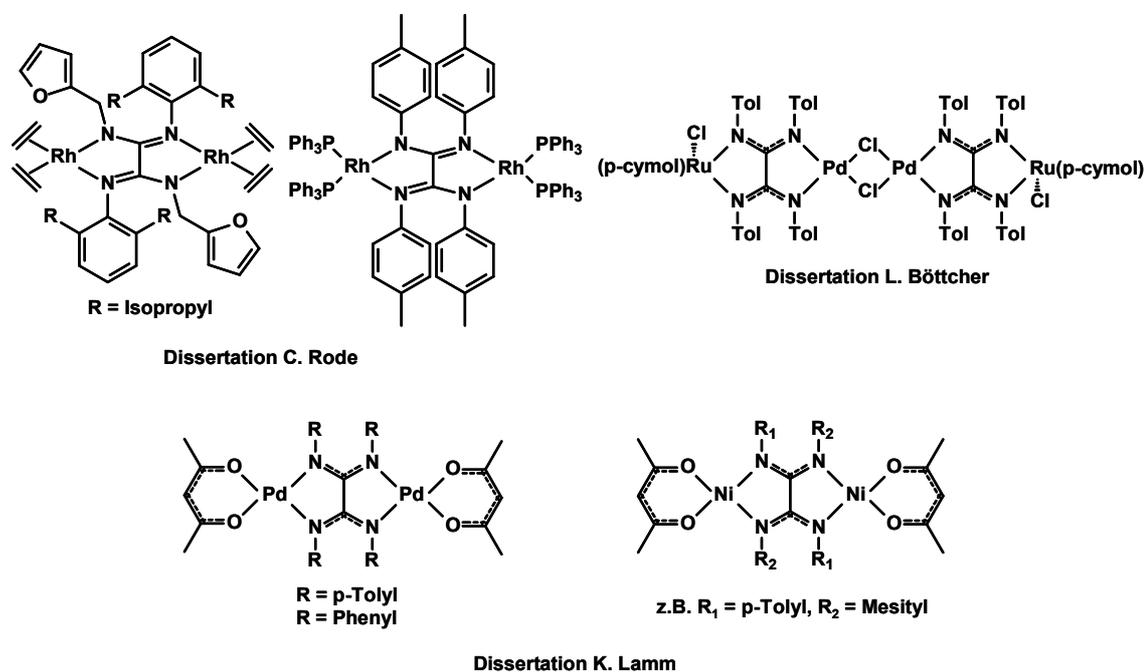


Abbildung 11: Ausgewählte Oxalamidinatokomplexe aus verschiedenen Dissertationen der Arbeitsgruppe D. Walther

Rode stellte binukleare Rhodium-Oxalamidinatokomplexe her (Abb. 11), die aktive Präkatalysatoren für die Hydroformylierung von 1-Hexen und für die Hydrierung von Acrylsäure-(n-butyl)ester sind ^[113].

Böttcher gelang die Synthese eines tetranuklearen Ru₂Pd₂-Komplexes (Abb. 11) durch Umsetzung eines Ruthenium-Oxalamidinatokomplexes als Metalloligand mit Palladiumacetylacetonat ^[114, 115]. Die Verbindung ist ein aktiver Präkatalysator in der *Heck*-Kupplung von *p*-Bromacetophenon mit Acrylsäure(n-butyl)ester und zeigt gute Umsatzzahlen sowie eine hohe Selektivität.

Die von Lamm synthetisierten homobinuklearen Palladium-Oxalamidinatokomplexe (Abb. 11) katalysieren z.B. die Kopplung von *p*-Bromacetophenon mit Phenylacetylen nach *Sonogashira* und sind eines der wenigen Beispiele, in denen die Reaktion unter kupferfreien Bedingungen abläuft ^[116]. Binukleare Nickel-Oxalamidinatokomplexe sind katalytisch aktiv in der *Kumada-Corriu*-Kreuzkopplung.

Rau beschäftigte sich mit 2,2'-Bibenzimidazolen als Brückenliganden und stellte beispielsweise einen Ruthenium-Bibenzimidazol-Komplex (Abb. 12) her, der sich als Metalloligand für Zweitmetalle eignet ^[117]. Die Bindung der Metallkomplexfragmente konnte mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie nachgewiesen werden. Während der mononukleare Ruthenium-Bibenzimidazol-Komplex nicht lumineszent ist, wird durch die Koordination von Cu⁺, Zn²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ und Pt²⁺ eine Emission „angeschaltet“. Der Rutheniumkomplex kann aufgrund der genannten Eigenschaften als Sensor und molekularer Schalter betrachtet werden.

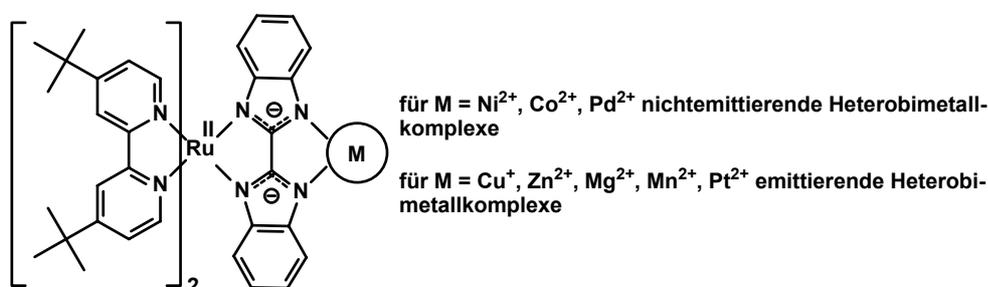


Abbildung 12: Ruthenium-Bibenzimidazol-Komplex mit Sensorfunktion für Zweitmetalle ^[117]

Darüber hinaus fixieren die heterodinuklearen Ruthenium/Magnesium- und Ruthenium/Mangan-Systeme CO_2 unter Bildung von Magnesium- bzw. Mangan-Carbamato-Komplexen und simulieren damit den ersten Schritt von biotinabhängigen Reaktionen.

Ein tetranuklearer Ru_2/Pd_2 -Komplex (Abb. 13), der zwei photoaktive $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{II})]$ -Tetramethyl-bibenzimidazolyeinheiten enthält, die durch zwei Allyl-Palladium(II)-Fragmente verbrückt sind, konnte von Böttcher erhalten und unter anderem mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden ^[114].

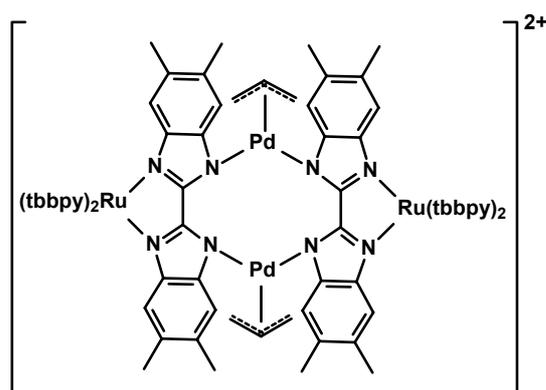


Abbildung 13: Tetranuklearer Ru_2Pd_2 -Komplex mit verbrückenden Tetramethylbibenzimidazolyeinheiten ^[114]

Der Komplex ist lumineszent und ein aktiver Präkatalysator in der *Heck*-Reaktion ^[118].

Ein homobinuklearer Rutheniumkomplex, in dem zwei $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2]^{2+}$ -Fragmente durch einen makrozyklischen Brückenliganden mit Bibenzimidazoleinheiten miteinander verknüpft sind, wurde von Grüßing aus der Arbeitsgruppe D. Walther synthetisiert ^[119]. Abbildung 14 zeigt im linken Teil das Formelbild des in seiner zweifach deprotonierten Form isolierten Makrozyklus und im rechten Teil das Strukturmotiv der Verbindung.

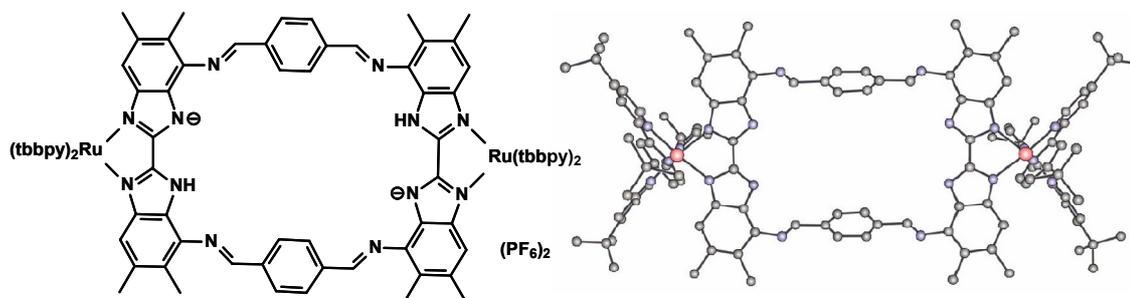


Abbildung 14: Binuklearer Ruthenium-Makrozyklus ^[119]

Während der zweifach deprotonierte Makrozyklus lumineszent ist, zeigt die vollständig deprotonierte Verbindung keine Emission. In Analogie zu dem von Rau charakterisierten Ruthenium-Bibenzimidazol-Komplex kann auch hier ein Einschalteneffekt der Emission bei der Umsetzung mit Cu^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} und Zn^{2+} beobachtet werden. Neben der Koordination von Metallspezies an den endotopen Stickstoffatomen, gelingt auch die Fixierung von CO_2 im Inneren des Makrozyklus.

Aus der Fülle von stickstoffhaltigen zwei- und dreizähligen Brückenliganden konnte in diesem Abschnitt nur ein begrenzter Einblick gegeben werden. Die Auswahl zeigt aber sehr deutlich, wie groß das Potential ist, das diese Ligandklasse für viele Anwendungen aufweist.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Biotinanaloge Verbindungen

3.1.1. *1-Phenyl-2-oxo-4,5-bis(phenylimino)imidazolidin (1) als Biotinanalogen*

Die Synthese von Verbindung **(1)** wurde erstmals von Beckert und Gruner^[23] im Jahr 1990 beschrieben. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten CO₂-Fixierungsversuche und für die Untersuchungen zur Komplexchemie von **(1)** wurde die Substanz in der Arbeitsgruppe Beckert synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Abbildung 15 zeigt im Vergleich die Formelbilder von Biotin und Verbindung **(1)**.

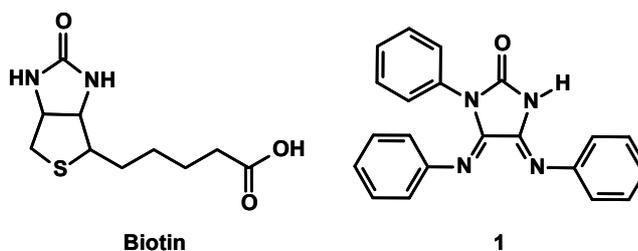


Abbildung 15: Struktur von Biotin und Verbindung **(1)**

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, besitzt **(1)** wie das Biotin einen Imidazolidinon-Grundkörper, der allerdings in 4,5-Position mit zwei Phenyliminogruppierungen substituiert ist. Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft zum natürlichen Vorbild Biotin kann Verbindung **(1)** als Biotinanalogen aufgefasst werden, so dass zu erwarten war, dass **(1)** nach Deprotonierung in Gegenwart von Metallionen mit CO₂ unter Bildung von Metallcarbamato-Spezies reagiert. Möglicherweise sollte diese Spezies auch in der Lage sein, das gebundene CO₂ auf organische Substrate zu übertragen.

Im Unterschied zum Biotin, das zwei NH-Funktionen enthält, besitzt **(1)** nur eine NH-Gruppe. Durch tautomere Prozesse kann das Proton in Verbindung **(1)** entweder am Ringstickstoffatom oder am exozyklischen Stickstoff lokalisiert sein. Dies hätte zur Folge, dass eine Bindung von CO₂ an zwei verschiedenen Positionen möglich ist, wie das tautomere Gleichgewicht in Abbildung 16 verdeutlicht.

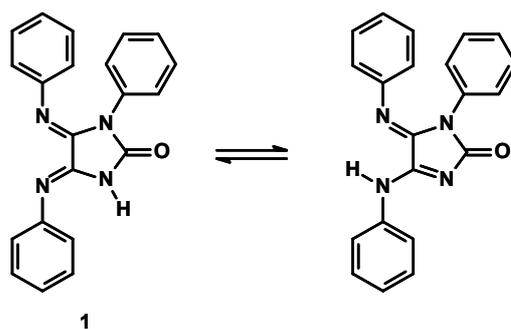


Abbildung 16: Tautomere Formen von Verbindung (1)

3.1.1.1. Struktur von Verbindung (1)

Eine Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen weist aus, dass im Festkörper das Proton am exozyklischen Stickstoffatom gebunden ist. In Abbildung 17 ist die Molekülstruktur von (1) dargestellt.

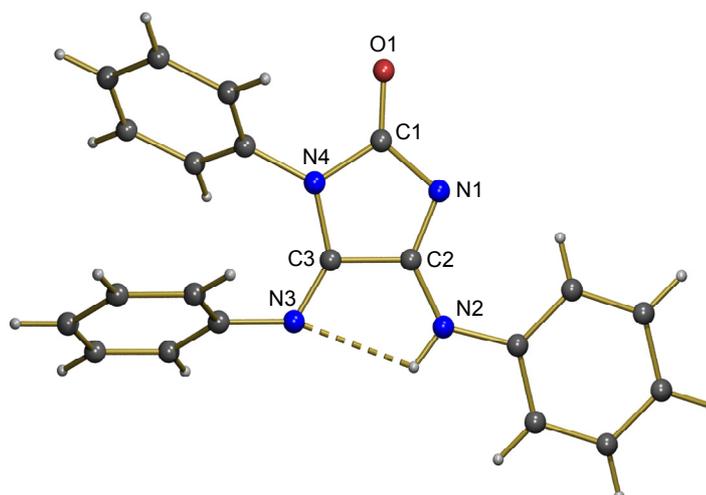


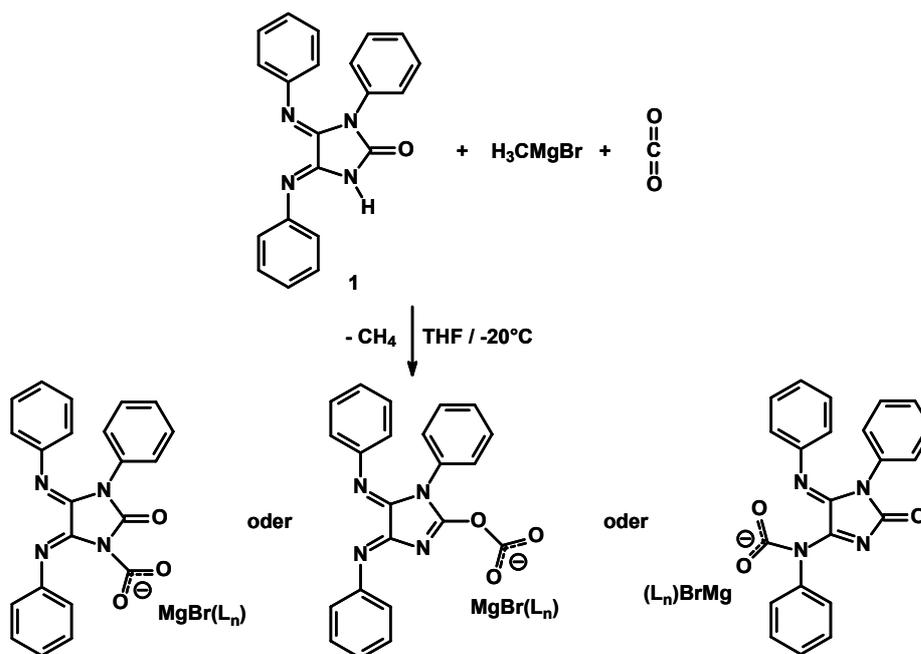
Abbildung 17: Molekülstruktur von Verbindung (1) – ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C(1)-O(1) 1,211(2); C(2)-C(3) 1,493(2); N(3)-C(3) 1,266(2); N(2)-C(2) 1,330(2); C(3)-N(4) 1,381(2); N(4)-C(1) 1,422(2); C(1)-N(1) 1,393(2); N(1)-C(2) 1,307(2); N(3)-C(3)-N(4) 135,05(17); N(1)-C(2)-N(2) 129,14(17); N(3)-C(3)-C(2) 122,56(17); N(2)-C(2)-C(3) 117,22(16); N(4)-C(3)-C(2) 102,32(15); N(1)-C(2)-C(3) 113,58(16)

Die Bindung C(3)-N(3) zeigt mit 1,266(2) Å die typische Bindungslänge der C-N-Doppelbindung eines Imins^[120]. Dagegen ist die Bindung zwischen C(2) und N(2) wesentlich länger, besitzt aber mit 1,330(2) Å noch immer einen signifikanten Doppelbindungscharakter. Mit 1,307(2) Å liegt der Abstand von C(2) und N(1) zwischen diesen beiden Werten, was auf einen Doppelbindungsanteil hinweist. Auch die Bindungslänge N(1)-C(1) liegt mit 1,393(2) Å noch unter dem Wert für eine typische

C-N-Einfachbindung (ca. 1,47 Å). Den deutlichsten Einfachbindungscharakter weisen mit 1,422(2) Å und 1,493(2) Å die Bindungen N(4)-C(1) und C(2)-C3) auf. Wählt man den Imidazolidinon-Grundkörper als Bezugsebene, so ist der Phenylring an N(4) um 55,5°, der Phenylring an N(2) um 10,6° und der Phenylring an N(3) um 61,5° aus der Ringebene herausgedreht. Das Proton an N(2) bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zu N(3) aus. Der Carbonylsauerstoff ist an der Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken nicht beteiligt.

3.1.1.2. Versuche zur CO₂-Fixierung mit Verbindung (1)

Da bei biotinabhängigen Carboxylierungs- und Transcarboxylierungsreaktionen Magnesium(II)-Ionen eine entscheidende Rolle spielen ^[29, 30, 121], sollte die Fixierung des CO₂ in Form eines Magnesiumcarbamates versucht werden. Zur Deprotonierung der NH-Funktion wurde Methylmagnesiumbromid verwendet, um intermediär einen Magnesiumkomplex zu generieren. Nach Deprotonierung am Ringstickstoff kann der Angriff des Elektrophils CO₂ anschließend an zwei Positionen erfolgen: entweder am Stickstoff unter Ausbildung eines Carbamates, oder am Sauerstoff der Carbonylgruppe, die sich in Konjugation zum Stickstoffatom befindet und in einer mesomeren Grenzstruktur negativiert vorliegen kann, unter Bildung eines Carbonates. Bei einer Deprotonierung am exozyklischen Stickstoff würde sich an dieser Position ein Carbamat bilden. Das nachstehende Reaktionsschema 9 zeigt die Reaktionsmöglichkeiten.



Schema 9: Reaktion der Verbindung (**1**) mit Methylmagnesiumbromid und CO_2 sowie mögliche Bindungsstellen für das Kohlendioxid

Nach der Umsetzung mit CO_2 in THF fällt nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur ein hellgelber Niederschlag aus, der nur in DMF oder DMSO begrenzt wieder in Lösung zu bringen ist und nach $^1\text{H-NMR}$ -Messungen und Elementaranalysen kein einheitliches Produkt darstellt. Die Uneinheitlichkeit könnte im Vorliegen einer Mischung von verschiedenen Carboxylierungsprodukten begründet sein, aber auch in einer teilweisen Decarboxylierung des CO_2 -Fixierungsproduktes. Eine Fixierung von CO_2 kann jedoch massenspektrometrisch sowie $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden. Im Massenspektrum findet man einen Peak bei $m/z = 44$, der abgespaltenem CO_2 entspricht. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Liganden vor der Umsetzung zeigt im Bereich über 160 ppm zwei Signale bei $\delta = 163,01$ ppm und $\delta = 165,96$ ppm. Nach der Umsetzung mit CO_2 wird im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in diesem Bereich ein neues Signal beobachtet, das einem Carbamat-Kohlenstoff zugeordnet werden kann, da in diesem Bereich Carbamate eine Resonanz zeigen. Abbildung 18 zeigt Ausschnitte aus den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Verbindung (**1**) und des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung von (**1**) mit Grignardreagenz und CO_2 .

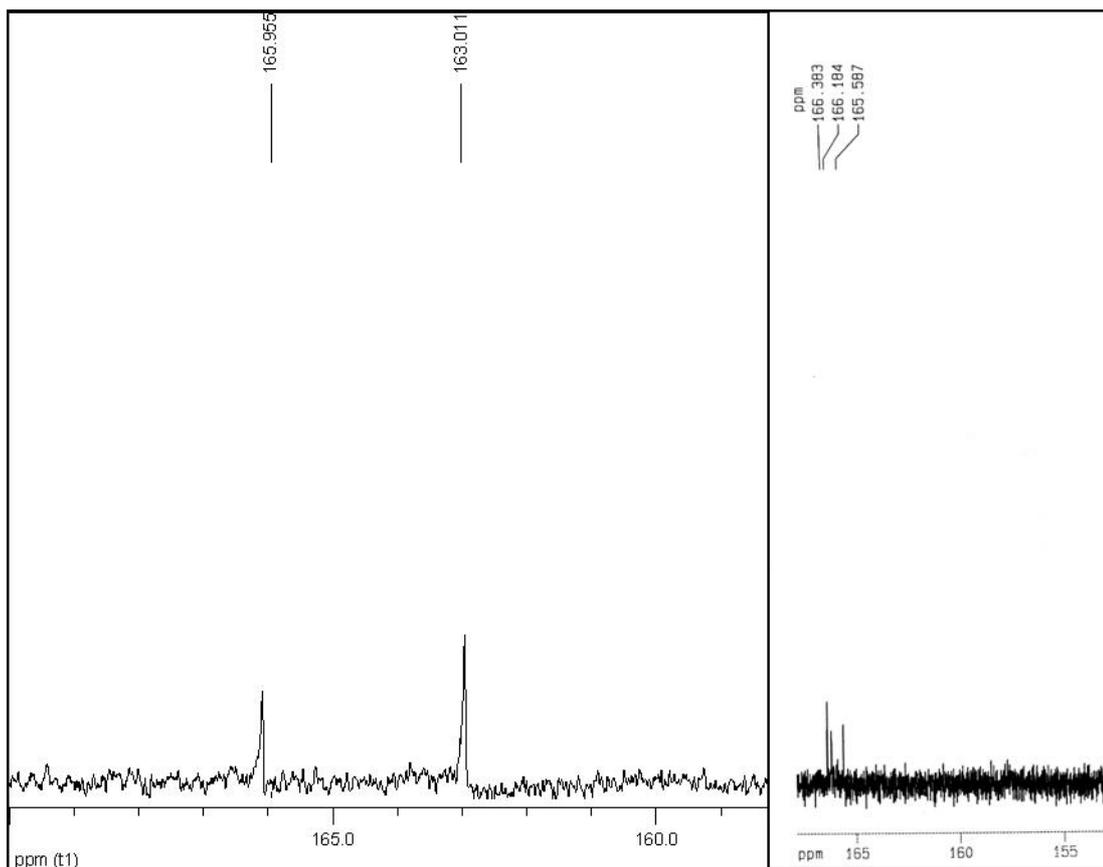


Abbildung 18: Ausschnitte aus den ^{13}C -NMR-Spektren, links - Imidazolidinon (**1**), rechts - Reaktionsprodukt der Umsetzung von (**1**) mit Grignard und CO_2

Der sichere IR-spektroskopische Nachweis der $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingungsbande des Carbamates im Bereich $\nu = 1680\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ gestaltet sich schwierig, da auch die $\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingung der Iminbindung in diesem Bereich zu finden ist. Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Produktes in organischen Lösungsmitteln konnte die geplante Carboxylierungsreaktion von organischen Substraten nicht durchgeführt werden.

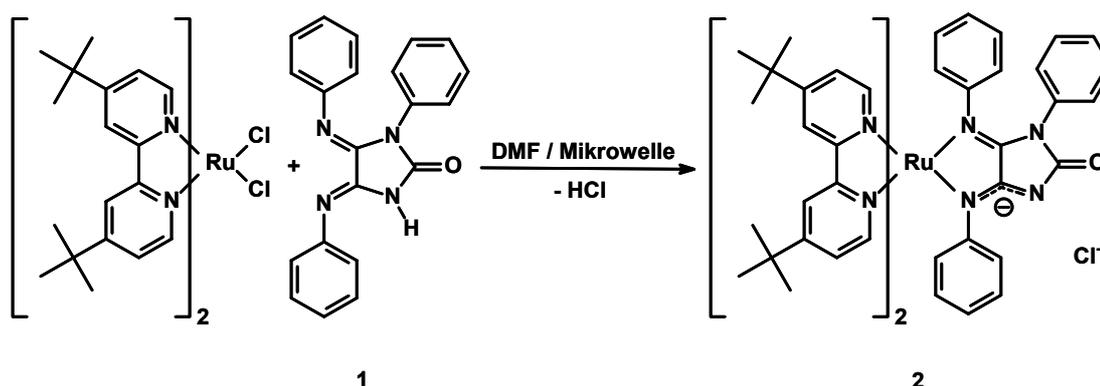
3.1.2. *Bis(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-1-phenyl-2-oxo-4,5-bis(phenylimino)-imidazolidinato-ruthenium(II)chlorid (2)*

Betrachtet man jene tautomere Form von Verbindung (**1**) (Abb. 16), in der das NH -Proton am Ringstickstoffatom gebunden ist, enthält das Molekül eine 1,4-Diaza-1,3-dieneinheit, welche befähigt sein sollte, Chelatkomplexe mit azaphilen Metallen zu bilden. Im Molekül ist das Strukturelement eines Oxalamidins enthalten, und in der Literatur sind zahlreiche Übergangsmetallkomplexe beschrieben, die sich von koordinierten Oxalamidinen oder Imidazolidinonen ableiten [109-112, 120, 122-131]. Insbesondere erschien es interessant, die freie N,N' -Koordinationsphäre an ein Ruthenium(II)-Komplexfragment zu koordinieren, weil dann eine biotinanaloge

Verbindung mit einer photo- und redoxaktiven Einheit gebildet werden könnte. Sowohl die Komplexierung eines zweiten Metalls als auch eine Carboxylierungsreaktion könnte über eine Veränderung der spektralen Eigenschaften, d.h. des Absorptions- und Emissionsspektrums, optisch angezeigt werden. Auch die Möglichkeit, dass nach einer Carboxylierungsreaktion des Rutheniumkomplexes eine Übertragungsreaktion des fixierten CO₂ auf Substrate durch Einstrahlung von Licht beeinflusst werden kann, ist nicht auszuschließen. Ein weiterer Vorteil der Komplexierung besteht in der löslichkeitsvermittelnden Eigenschaft des Metallfragmentes, was bei einer Carboxylierungsreaktion zu besseren Lösungseigenschaften führen sollte. Überdies wird dabei ein Stickstoffatom als potentielle Bindungsstelle für Kohlendioxid blockiert.

3.1.2.1. Synthese des Komplexes (2)

Zur Herstellung des Komplexes (2) (Schema 10) wurde [(tbbpy)₂RuCl₂] mit einem leichten Überschuss des Liganden (1) in trockenem DMF 220 min in der Mikrowelle erhitzt ^[132].



Schema 10: Synthese des Komplexes (2)

Nach einer säulenchromatographischen Reinigung, bei der eine Reihe von weiteren Komplexen abgetrennt werden musste und einer anschließenden Umkristallisation, konnte der Zielkomplex in einer relativ niedrigen Ausbeute von 27 % isoliert werden.

3.1.2.2. Struktur des Komplexes (2)

Eine strukturelle Charakterisierung des Komplexes (2) konnte mittels ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erfolgen. Da an das Ruthenium ein unsymmetrischer Ligand gebunden ist, befinden sich die beiden Bipyridinringe in unterschiedlicher chemischer Umgebung, weshalb man mehr ¹H-NMR-Resonanzen im Spektrum findet, als in einem

bisheteroleptischen Komplex der aus zwei tbbpy-Liganden und einem andersartigen symmetrischen Liganden besteht. Jede der insgesamt vier *tert*-Butylgruppen gibt ein Signal bei $\delta = 1,25$ ppm, $\delta = 1,29$ ppm, $\delta = 1,50$ ppm und $\delta = 1,55$ ppm. Die drei Phenylringe an (**1**) sind ebenfalls chemisch nicht äquivalent, und man findet mehrere Multipletts bei $\delta = 6,40 - 6,43$ ppm, $\delta = 6,58 - 6,62$ ppm und $\delta = 6,82 - 6,92$ ppm sowie ein Singulett bei $\delta = 6,99$ ppm. Weiterhin erscheinen vier Dubletts für die Protonen, die *ortho*-ständig zu den Stickstoffatomen der Bipyridine liegen, und zwar bei $\delta = 7,48$ ppm, $\delta = 7,55$ ppm, $\delta = 9,04$ ppm und $\delta = 9,11$ ppm, die eine geminale H-H-Kopplung von 6 Hz zu den 5,5',5'',5'''-Protonen am tbbpy-Liganden aufweisen. Die in 5,5',5'',5'''-Position der tbbpy befindlichen Protonen geben vier Dubletts von Dubletts aufgrund einer *ortho*- und einer *meta*-Kopplung von jeweils 6 Hz und ca. 2 Hz. Zwei der vier Signale fallen allerdings zusammen. Die Dubletts von Dubletts, die zusammenfallen, zeigen die Resonanz bei $\delta = 7,09 - 7,11$ ppm. Die anderen beiden erscheinen bei $\delta = 7,73$ ppm und $\delta = 7,81$ ppm. Weitere vier Dubletts für die Protonen in 3,3',3''- und 3'''-Position, die auf einer *meta*-Kopplung zu den 5,5',5'',5'''-Protonen beruhen, zeigen eine Resonanz bei $\delta = 7,76$ ppm, $\delta = 7,80$ ppm, $\delta = 8,04$ ppm und $\delta = 8,08$ ppm.

Das ESI-Massenspektrum zeigt einen einzigen Peak bei $m/z = 977$, was dem einfach geladenen Komplex $[M - Cl]^{+}$ entspricht. Die Tatsache, dass man keine Peaks für die Abspaltung von zwei Chloridliganden findet, spricht dafür, dass der Imidazolidinonligand einfach negativ geladen vorliegt. Diese Vermutung wird durch die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen bestätigt, die durch Kristallisation aus einem Aceton/Diethylether-Gemisch erhalten wurden. Abbildung 19 zeigt die Molekülstruktur von (**2**) und weist aus, dass im Kristallgitter tatsächlich nur ein Anion pro Komplexkation gefunden wird.

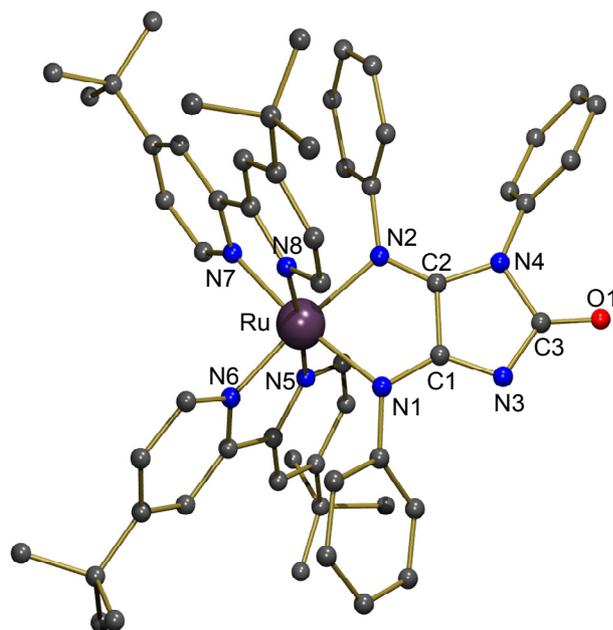


Abbildung 19: Molekülstruktur des Komplexations von **(2)** – ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru-N(1) 2,119(5); Ru-N(2) 2,110(5); Ru-N(5) 2,049(4), Ru-N(6) 2,028(5); Ru-N(7) 2,033(5); Ru-N(8) 2,051(4); C(1)-C(2) 1,483(9); C(1)-N(1) 1,331(9); N(3)-C(1) 1,342(8); C(3)-N(3) 1,352(2); N(4)-C(3) 1,469(9); C(2)-N(4) 1,351(8); C(3)-O(1) 1,218(7); N(2)-Ru-N(7) 93,4(2); N(7)-Ru-N(6) 91,8(2); N(2)-Ru-N(1) 79,3(2); N(6)-Ru-N(1) 95,7(2); N(7)-Ru-N(8) 77,0(2); N(6)-Ru-N(8) 98,4(2); N(7)-Ru-N(8) 77,0(2); N(6)-Ru-N(5) 78,3(2)

Das Ruthenium-Zentrum ist an die 1,4-Diazaeinheit des Imidazolidinons koordiniert und weist die erwartete oktaedrische Koordinationsgeometrie auf. Die Ru-N-Bindungsabstände zu den Bipyridinliganden von 2,028 – 2,049 Å liegen im Bereich der für Ruthenium-Bipyridin-Komplexe typischerweise gefundenen Bindungslängen ^[126, 132]. Mit einem Abstand von 2,119(5) Å für Ru-N(1) und 2,110(5) Å für Ru-N(2) sind die Bindungen zum Imidazolidinatoliganden deutlich länger, was auf eine geringere Bindungsstärke im Vergleich zu den bpy-Liganden hinweist. Auch der sterische Anspruch der Phenylringe an N(1) und N(2) könnte für diese längeren Abstände zwischen Ru und N1 bzw. N2 mitverantwortlich sein, denn diese Substituenten befinden sich in der Nähe der *tert*-Butylsubstituenten am bpy, so dass der Imidazolidinatoligand sich dem Zentralatom aus sterischen Gründen nicht weiter nähern kann. Diese sterischen Gründe bewirken auch, dass der am N(1)-Donoratom gebundene Phenylring, der im freien Liganden nur um 10,6° aus der Imidazolidinonringebene herausgedreht ist, im Rutheniumkomplex sehr viel stärker verdrillt ist und der Winkel 70,2° beträgt. In gleicher Weise wirken diese sterischen Zwänge auch auf den Winkel für den Phenylring an N(2), der im freien Liganden 61,5° beträgt und im Komplex auf

70,3° steigt. Mit 79,3° hat der Imidazolidinatoligand einen größeren Bisswinkel als die bpy-Liganden mit 77,0° und 78,3°. Die Doppelbindung N(2)-C(2) ist mit 1,299(8) Å im Vergleich zum freien Liganden verlängert, in dem diese Länge 1,266(2) Å beträgt, während sich der Abstand zwischen N(1) und C(1) mit 1,331(9) Å gegenüber dem unkomplexierten Imidazolidinon mit 1,330(2) Å nicht geändert hat. Der Bindungsabstand C(1)-N(3) mit 1,342(8) Å ist hingegen im Rutheniumkomplex deutlich verlängert. Die gleiche Bindung hat im freien Liganden eine Länge von 1,307(2) Å. Das spricht eindeutig für eine Delokalisierung der negativen Ladung am Liganden im Rutheniumkomplex zwischen N(1)-C(1)-N(3). Eine Delokalisierung könnte sich bis hin zum Carbonylsauerstoff erstrecken. Dafür spricht, dass die Bindung N(3)-C(3) mit 1,352(2) Å kürzer ist als im freien Imidazolidinon, wo sie 1,393(2) Å beträgt. Das würde bedeuten, dass sich der Doppelbindungsanteil erhöht hat. Bei einer Delokalisierung über die Carbonylfunktion hinweg, würde man eine Aufweitung jener Bindung erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall, da die C=O-Bindung im Komplex 1,218(7) Å und im freien Liganden 1,211(3) Å lang ist.

3.1.2.3. Spektrale Eigenschaften der Verbindung (2)

In Abbildung 20 ist das UV/vis-Spektrum der Verbindung (2) in Dichlormethan dargestellt.

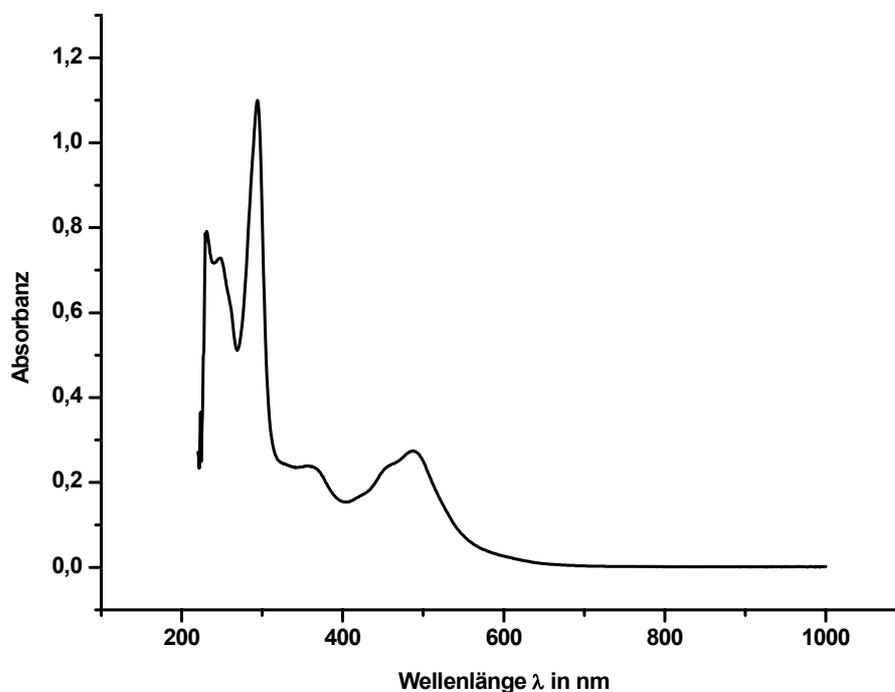


Abbildung 20: UV/vis-Spektrum von (2) in Dichlormethan

Komplex **(2)** zeigt Absorptionsbanden bei $\lambda = 229, 247, 294, 360$ und 486 nm mit einer Schulter bei 455 nm. Bei den 229 -, 247 -, 294 - und 360 nm-Banden handelt es sich sehr wahrscheinlich um $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in den Bipyridinen und dem Imidazolidinatligenanden. Der Übergang bei 486 nm wird einem MLCT-Übergang zugeordnet.

Untersucht man die Lumineszenzeigenschaften des Komplexes, findet man bei Einstrahlung in die 486 nm-Absorptionsbande in Dichlormethan ein Emissionssignal bei 548 nm. Abbildung 21 zeigt das entsprechende Emissions- und Anregungsspektrum.

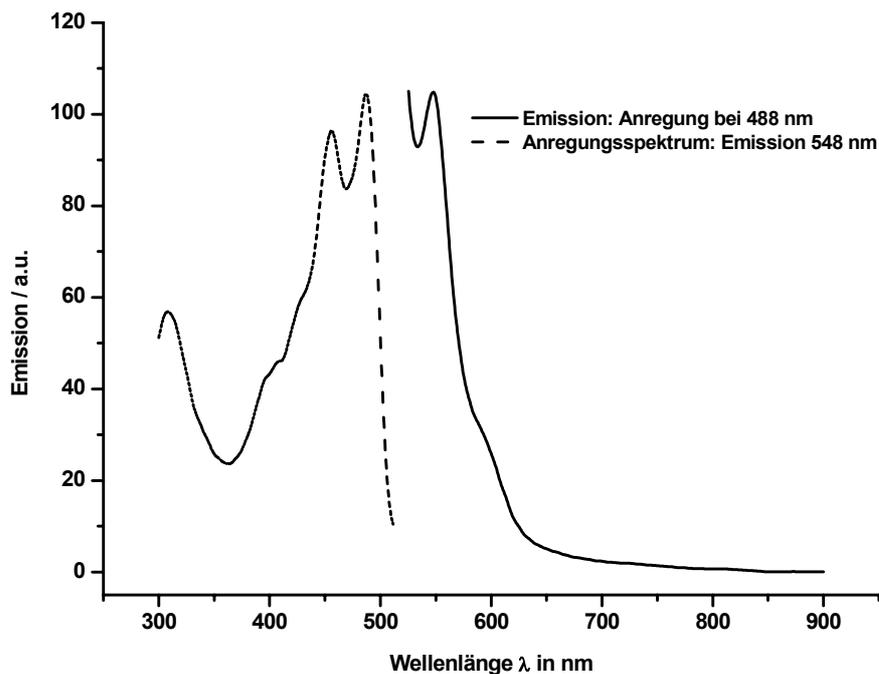


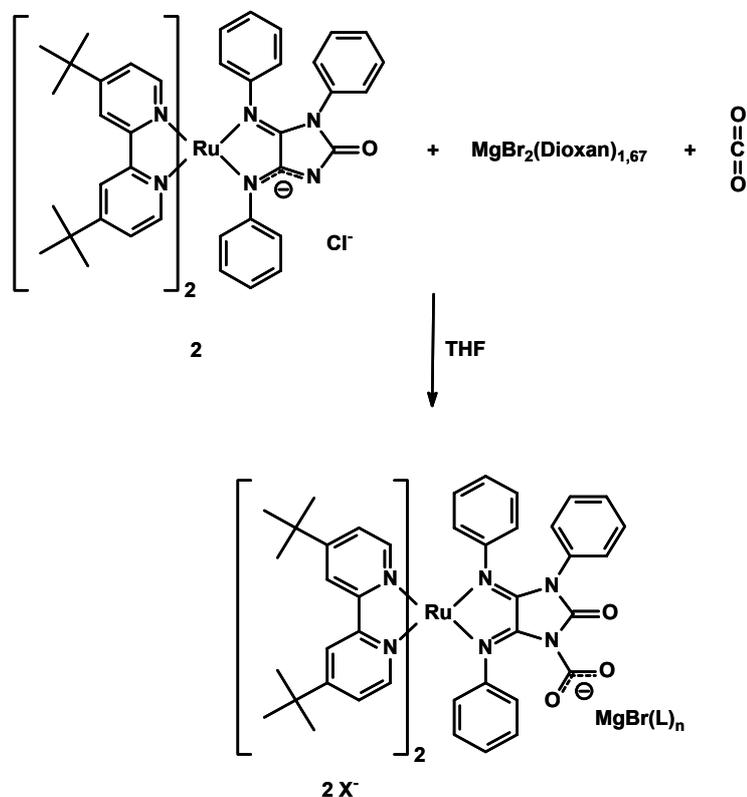
Abbildung 21: Emissionsspektrum von **(2)** und Anregungsspektrum der Emission bei 548 nm, in Dichlormethan

Nimmt man das Emissionsspektrum in THF auf, erhöht sich also die Polarität des Lösungsmittels, dann verschiebt sich die Emission bathochrom zu 582 nm, und es taucht ein weiteres Emissionssignal bei 646 nm auf. Die beobachteten Lumineszenzeigenschaften könnten nun gegebenenfalls als empfindliche Sonde genutzt werden, um die Koordination eines Zweitmetalls oder auch eine Reaktion mit CO_2 optisch anzuzeigen.

3.1.2.4. Umsetzung von Komplex **(2)** mit $\text{Mg}(\text{Br})_2(\text{Dioxan})_{1,67}$ und CO_2

Wie im Abschnitt 3.1.2. diskutiert, kann man Verbindung **(2)** als biotinanaloge Verbindung mit einer photo- und redoxaktiven Einheit auffassen. Es sollte spektroskopisch untersucht werden, ob an den freien Koordinationsstellen am Imidazolidinoring Magnesium gebunden wird und ob ein Einschub von CO_2 in die Mg-O-Bindung oder

Mg-N-Bindung beobachtet werden kann. Da der Ligand eine negative Ladung trägt, braucht der Komplex nicht mehr deprotoniert zu werden, sondern kann wie in Schema 11 gezeigt, mit einer Magnesiumsalzlösung umgesetzt werden.



Schema 11: Reaktion von Komplex (2) mit Magnesiumsalz und CO₂

Zu diesem Zweck wurde eine Stammlösung des Komplexes in THF hergestellt und der Reihe nach mit MgBr₂-Dioxanaddukt und CO₂ umgesetzt. Aus den Reaktionslösungen erfolgte die Entnahme der Proben, welche verdünnt und absorptions- sowie emissions-spektroskopisch vermessen wurden. Der reine Rutheniumkomplex ist in THF schlecht löslich. Wird er mit der Magnesiumverbindung versetzt, resultiert eine klare rote Lösung, woraus geschlossen werden kann, dass eine Komplexierung stattfindet. Bei der weiteren Umsetzung mit CO₂ wird aber weder eine farbliche Veränderung, noch eine Änderung der Lösungseigenschaften beobachtet. In Abbildung 22 sind die normierten UV/vis-Spektren für den reinen Rutheniumkomplex, den Ruthenium-Magnesium-Komplex und den Ruthenium-Magnesium-Komplex plus CO₂ dargestellt.

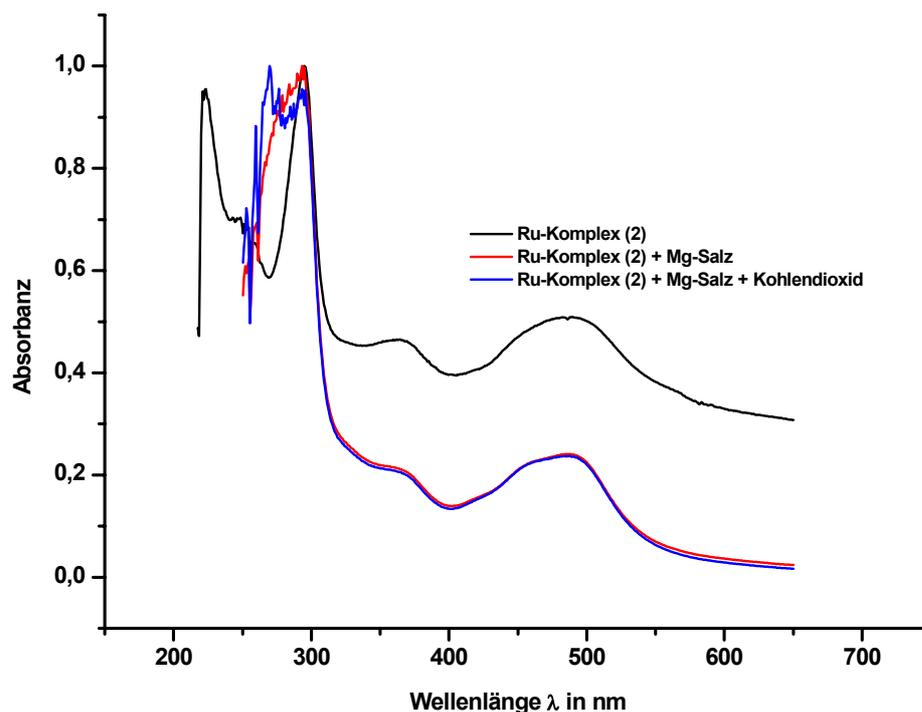


Abbildung 22: UV/vis-Spektren von (2) vor und nach der Reaktion mit Magnesiumsalz und CO_2 in THF

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des reinen Rutheniumkomplexes in THF, war dessen Konzentration in der Messküvette geringer als bei den Proben, die nach Zugabe von Magnesiumverbindung und CO_2 vermessen wurden und damit war auch die gemessene Absorbanz geringer. Wegen der Normierung der Spektren erscheint das Spektrum des reinen Komplexes aber bei höheren Absorbanzwerten. Aus Abbildung 22 ist ersichtlich, dass die Absorptionsspektren unter dem Einfluss der Magnesiumverbindung und von CO_2 nicht verändert werden, das heißt eine Reaktion mit dem Metallzentrum und/oder CO_2 wird unter diesen Bedingungen nicht angezeigt. Mit der empfindlicheren Emissionsspektroskopie, lässt sich jedoch eine Reaktion detektieren, wie aus Abbildung 23 hervorgeht, in der die Emissionsspektren wiedergegeben sind.

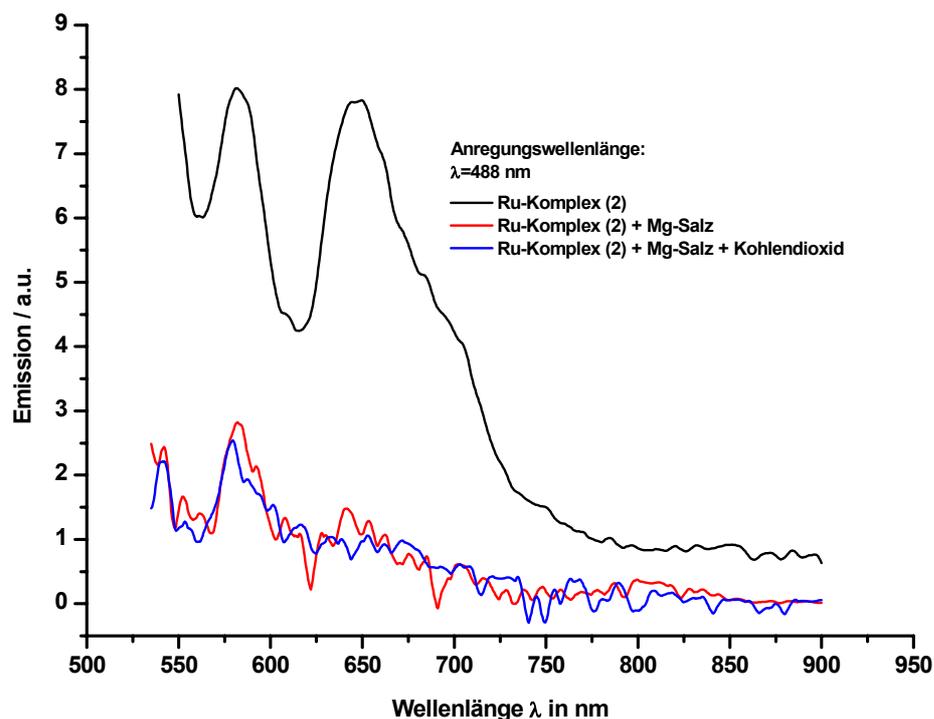


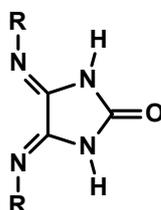
Abbildung 23: Emissionsspektren von (2) vor und nach der Reaktion mit Magnesiumsalz und CO_2

Komplex (2) weist in THF bei Raumtemperatur zwei schwache Emissionssignale bei 582 und 646 nm auf. Setzt man mit der Magnesiumverbindung um, wird die Emission bei 646 nm völlig gequench und die Emission bei 582 nm nimmt in ihrer Intensität um den Faktor 2,9 ab. Man kann somit feststellen, dass die Koordination des Zweitmetalls Magnesium optisch indiziert wurde. Nach Umsetzung mit CO_2 wird allerdings keine Veränderung des Emissionsspektrums festgestellt, was zwei Ursachen haben kann: entweder findet keine CO_2 -Fixierung statt oder der carboxylierte Komplex weist wie der Ruthenium-Magnesium-Komplex keine Emission auf.

Im Rahmen der Untersuchung von Verbindung (2) wäre es auch interessant gewesen, den Komplex als potentiellen Träger von aktiviertem CO_2 in einer CO_2 -Übertragungsreaktion auf organische Substrate, einerseits in einer Dunkelreaktion und andererseits in einer Lichtreaktion unter Bestrahlung, zu testen. Die geringen Ausbeuten erlaubten jedoch lediglich die beschriebene spektroskopische Untersuchung.

3.1.3. 2-Oxo-4,5-bis(4'-methylphenylimino)imidazolidin (3) als Biotinanalagon

Die als Biotinanalagon und Komplexlignand beschriebene Verbindung **(1)** besitzt im Imidazolidinonring einen phenylsubstituierten Stickstoff und eine freie NH-Funktion. Im Gegensatz dazu hat das natürliche Vorbild Biotin zwei NH-Funktionen in seiner cyclischen Harnstoffstruktur. Um sich dem Biotin strukturell weiter anzunähern, wurde nach einer biotinanalogen Verbindung gesucht (Abb. 24), die ebenfalls zwei NH-Funktionen im Imidazolidinonring trägt. Außerdem sollte das Zielmolekül wiederum eine 1,4-Diaza-Koordinationssphäre für die Bindung eines Ruthenium-Metallfragmentes aufweisen.



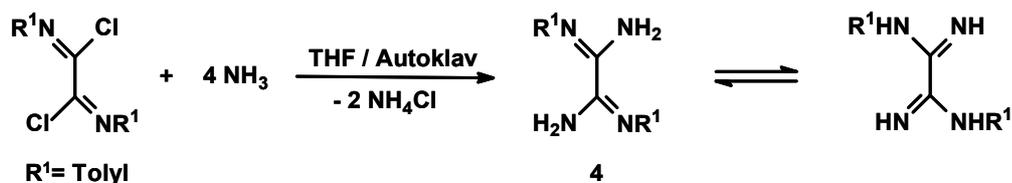
R = Aryl

Abbildung 24: Biotinanaloge Verbindung mit zwei NH-Funktionen

Verbindungen diesen Typs wurden bereits von Todd und Whittaker^[133] durch Reaktion von Ethylchloroformiat mit Oxalbisphenylamidin oder von Beckert et al.^[134] durch oxidative Spaltung von 1,4,5,8-Tetraazafulvalenen mit Singulett-Sauerstoff oder Cr(VI)oxid hergestellt. Für die eigenen Darstellungsversuche dieser Verbindungsklasse wurden andere Wege beschritten.

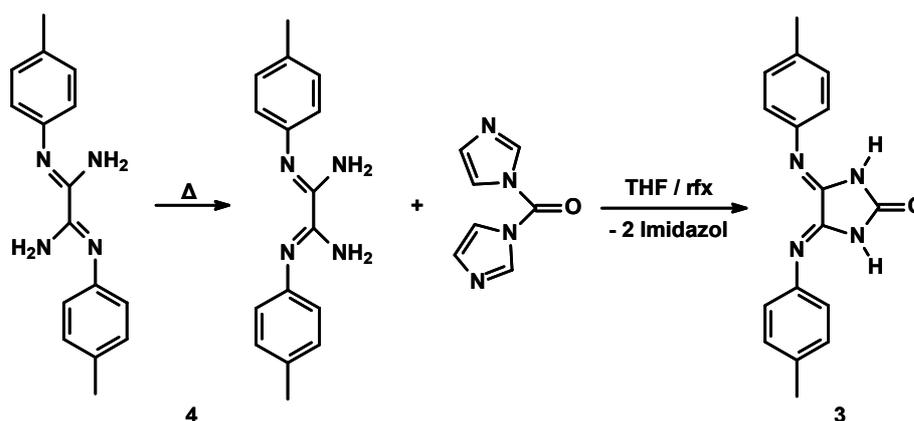
3.1.3.1. Synthese des Imidazolidinons (3) aus N,N'-Di(4-methylphenyl)-oxalamidin

Ausgangspunkt sollte das leicht zugängliche und in guten Ausbeuten aus einem Imidoylchlorid und Ammoniak herstellbare N,N'-Di(4-methylphenyl)oxalamidin **(4)** sein, das erstmals in der Arbeitsgruppe R. Beckert synthetisiert wurde^[135]. Das Imidoylchlorid wurde in THF gelöst und in einem Glasautoklaven bei einem Ammoniakgasdruck von 4-5 bar einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde aus THF umkristallisiert und die saubere Verbindung **(4)** isoliert. Schema 12 zeigt den Ablauf der Reaktion.



Schema 12: Darstellung des Oxalamidins (**4**)

Um zum gewünschten Fünfring-Heterozyklus (**3**) zu gelangen, muss Verbindung (**4**) mit einem C₁-Baustein unter Zyklisierung umgesetzt werden. Da der Einsatz von Phosgen vermieden werden sollte, wurde 1,1'-Carbonyldiimidazol als Phosgen-Äquivalent mit N,N'-Di(4-methylphenyl)oxalamidin umgesetzt. Damit die beiden Aminofunktionen im Oxalamidin (**4**) durch Rotation um die zentrale C-C-Bindung eine *cis*-Position einnehmen können, muss Aktivierungsenergie zugeführt werden. Deshalb wurden die beiden Substanzen unter Rückflussbedingungen in THF miteinander umgesetzt (Schema 13).



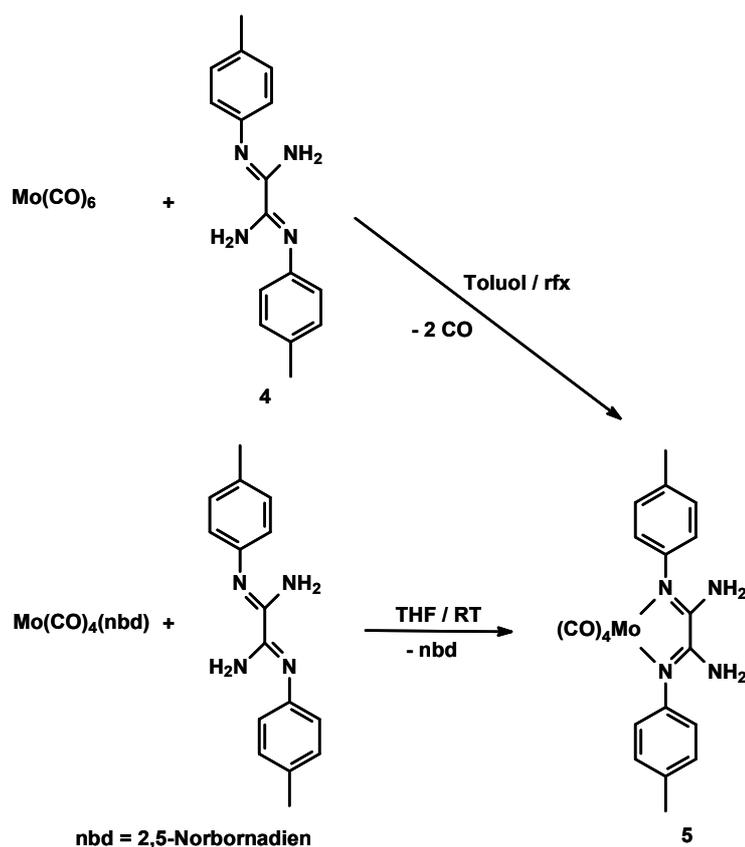
Schema 13: Zyklisierung zu Verbindung (**3**) ausgehend von Oxalamidin (**4**) und 1,1'-Carbonyldiimidazol

Nach kurzer Reaktionszeit konnte aus der Lösung ein weißer Niederschlag isoliert werden, bei dem es sich jedoch nicht um das Produkt handelte. Die Zielverbindung hingegen konnte nur in einer geringen Ausbeute von 3% isoliert werden, weil die Bildung von oligo- und polymeren Harnstoffen offensichtlich bevorzugt ist. Dieser Syntheseweg stellt also keine geeignete Variante zum Aufbau der gewünschten Verbindung (**3**) dar. Damit selektiv eine Zyklisierung stattfinden kann, müssen also andere Wege gefunden werden, bei denen sichergestellt ist, dass die beiden Aminogruppen im Oxalamidin *cis*-ständig angeordnet sind. Wie im nächsten Abschnitt beschrieben wird, konnte das durch Reaktionen an einer Komplexverbindung erreicht werden.

3.1.3.2. Synthese des Imidazolidinons (3) auf koordinationschemischen Wege – [N,N'-Di(4-methylphenyl)oxalamidin-(tetracarbonyl)molybdän(0)] (5) als Ausgangspunkt

Um eine Zyklisierungsreaktion am Oxalamidin (4) zum Imidazolidinon (3) besser steuern zu können, müssen die Aminogruppen in *cis*-Stellung gebracht werden. Das könnte durch die Koordination an ein Metallzentrum erzwungen werden, wobei allerdings eine Rotation um die zentrale C-C-Bindung des Oxalamidins erfolgen müsste und zwar so, dass die arylsubstituierten Iminstickstoffatome am Metall koordinieren und die beiden Aminogruppen vom Metall wegweisen. Von Beckert und Döring wurde in der Literatur berichtet ^[120, 125, 127], dass Oxalamidine geeignete Komplexbildner für Molybdän(0) darstellen und dass komplexierte Oxalamidine Zyklisierungen zu Imidazolidinonen eingehen. Dabei koordiniert das Oxalamidin als 1,4-Diaza-1,3-dien an das Metallzentrum. Auf der Basis dieser Befunde sollte daher versucht werden, einen Molybdän-Oxalamidin-Komplex mit den geforderten Eigenschaften zu synthetisieren und diesen Komplex in einer Ringschlussreaktion einzusetzen.

Der Molybdänkomplex (5) ist auf zwei Wegen zugänglich. Entweder man erhitzt Mo(CO)₆ und das Oxalamidin in Toluol am Rückfluss, solange bis kein Kohlenmonoxid mehr entweicht, oder man setzt Tetracarbonyl-2,5-norbornadienmolybdän(0) mit dem Oxalamidin in THF bei Raumtemperatur um. Letzterer Syntheseweg ist der schonendere und daher wurde diesem auch der Vorzug bei der Herstellung von (5) gegeben. Verbindung (5) lässt sich auf diese Art und Weise tatsächlich in reiner Form in 85 % Ausbeute darstellen. Schema 14 zeigt die Herstellung von (5).



Schema 14: Synthesewege zu Verbindung (5)

Struktur des Molybdänkomplexes (5)

Komplex (5) wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert. Im 200-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man den AA'XX'-Signalsatz für die aromatischen Protonen an den Tolylysubstituenten bei $\delta = 7,23$ ppm und $\delta = 7,03$ ppm, ein Signal für die Aminogruppen bei $\delta = 6,50$ ppm und eine Resonanz für die beiden Methylgruppen an den aromatischen Ringen bei $\delta = 2,34$ ppm. Die Integrationen der einzelnen Resonanzen decken sich mit der Anzahl der entsprechenden Protonen.

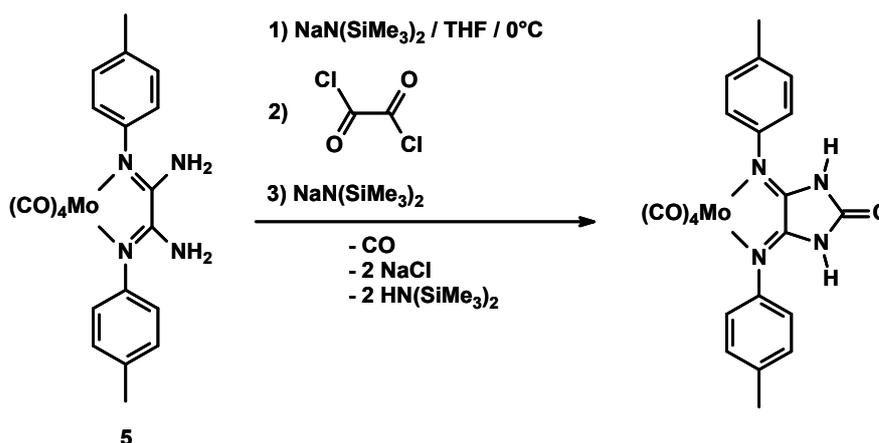
Das 50-MHz- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt die erwarteten acht Resonanzen – eine für die Methylgruppen bei $\delta = 21,54$ ppm, zwei für die protonensubstituierten aromatischen Kohlenstoffatome bei $\delta = 123,00$ ppm und $\delta = 130,80$ ppm, zwei für quartäre aromatische Kohlenstoffe bei $\delta = 135,17$ ppm und $\delta = 147,27$ ppm, eine für die beiden Kohlenstoffe der Oxalamidineinheit bei $\delta = 153,62$ ppm sowie eine für axial koordiniertes CO und eine für äquatorial koordiniertes CO bei $\delta = 205,75$ ppm bzw. $\delta = 222,72$ ppm. Die NMR-Daten lassen somit auf eine symmetrische Struktur des Komplexes schließen. Bei der Komplexierung hat also eine Rotation um die C-C-

Einfachbindung der Oxalamidineinheit stattgefunden, in deren Folge die Aminogruppen eine *cis*-Stellung eingenommen haben. Im Massenspektrum findet man den Molpeak $[MH^+]$ bei $m/z = 475$ sowie weitere vier Peaks von Molekülspezies, die durch den sukzessiven Verlust der vier CO-Liganden entstehen.

Mit dem synthetisierten Komplex (**5**) steht nun der gewünschte Ausgangspunkt für eine Zyklisierungsreaktion des komplexierten Oxalamidins zum Imidazolidinon (**3**) zur Verfügung.

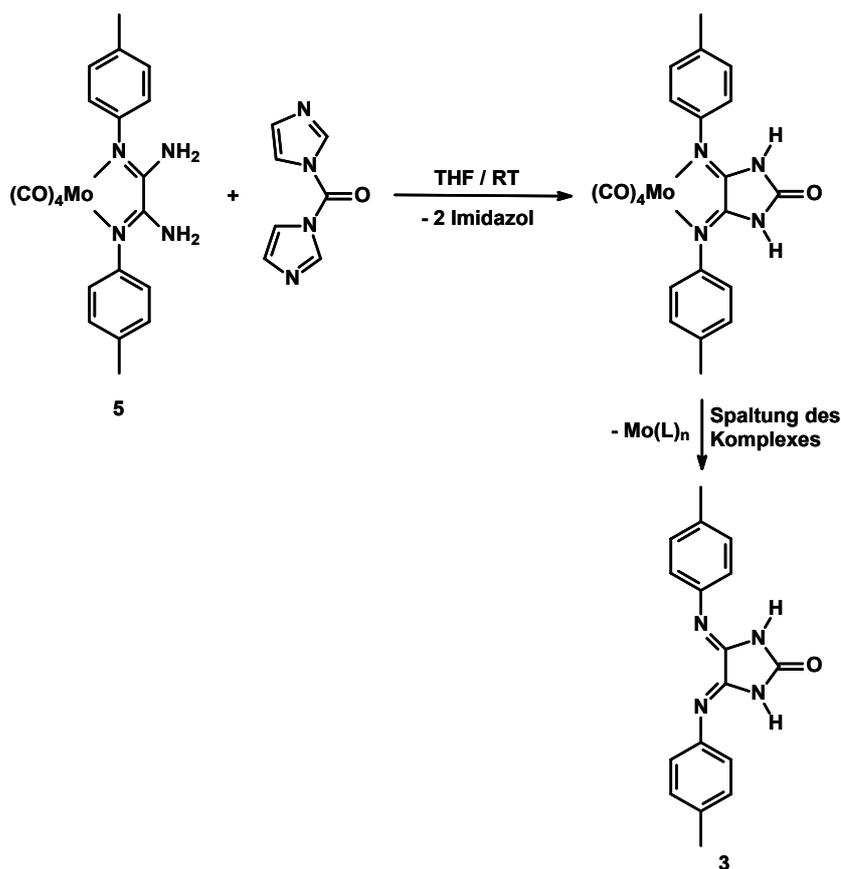
3.1.3.3. Zyklisierung am Molybdänkomplex (**5**)

Die beabsichtigte Ringschlussreaktion wurde zunächst auf dem von Beckert und Döring [125, 127] angewandten Wege versucht, nämlich der zweifachen Deprotonierung des koordinierten Oxalamidins mit Natriumhexamethyldisilazan und der weiteren Umsetzung mit Oxalylchlorid. Schema 15 verdeutlicht die beabsichtigte Reaktion.



Schema 15: Zyklisierungsversuch zum Imidazolidin (**3**) am Molybdänkomplex unter Verwendung von NaHMDS und Oxalylchlorid

Dieser Syntheseweg ist auf Komplex (**5**) nicht anwendbar, da nach Zugabe von Oxalylchlorid sofort Molybdänschwarz ausfällt. Daher wurde wie im Falle der rein organischen Synthese von Verbindung (**3**) wie im Reaktionsschema 13 gezeigt, 1,1'-Carbonyldiimidazol als Zyklisierungsreagenz verwendet (Schema 16).



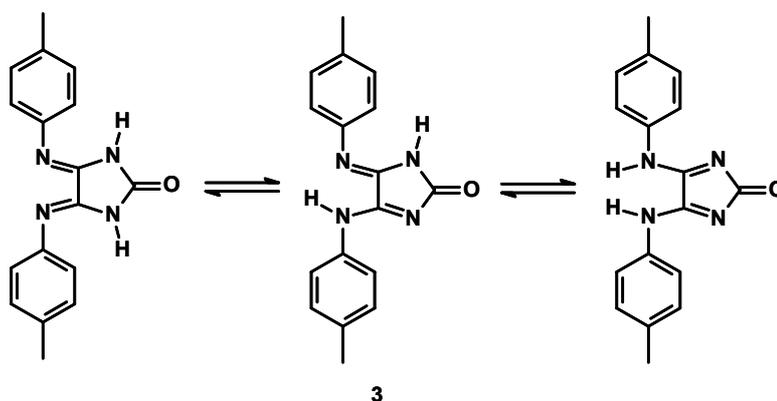
Schema 16: Zyklisierung am Molybdänkomplex (**5**) unter Verwendung von 1,1'-Carbonyldiimidazol

Da die unkomplexierte Verbindung (**3**) von Interesse war, wurde auf eine Isolierung des Molybdän-Imidazolidinon-Komplexes verzichtet, zumal auch bei dieser Reaktionsführung eine anteilige Ausfällung von Molybdänschwarz beobachtet wurde. Erhöhte man die Reaktionstemperatur von Raumtemperatur auf Siedehitze verstärkte sich dieser Effekt noch. Nach beendeter Reaktion erfolgte eine säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsansatzes, bei der davon auszugehen ist, dass der Molybdänkomplex zerstört wird. Verbindung (**3**) konnte nur in sehr geringen Ausbeuten, die sich zwischen 7 und 20 % bewegten, isoliert werden.

Mit der Synthese von (**3**) wird nachträglich der Beweis für die postulierte Struktur von Komplex (**5**) geliefert, denn nur wenn das Oxalamidin (**4**) über die arylsubstituierten Iminstickstoffe an das Molybdänzentrum koordiniert ist, kann nach einer Ringschlussreaktion das Imidazolidinon (**3**) erhalten werden.

3.1.3.4. Struktur des Imidazolidinons (3)

Verbindung (3) wurde strukturell durch Massenspektrometrie, ^1H -NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Der im DEI-Massenspektrum aufgefundene Basispeak bei $m/z = 291$ entspricht dem Molpeak für die Verbindung. Im 200-MHz- ^1H -NMR-Spektrum findet man zwei Signalsätze, was darauf hinweist, dass in Lösung zwei tautomere Formen vorliegen. Schema 17 verdeutlicht mögliche existierende Tautomere der Verbindung (3) unter der Annahme, dass das Carbonylsauerstoffatom in die Tautomerie nicht mit einbezogen ist.



Schema 17: Tautomere Formen des Imidazolidinons (3)

Im aromatischen Bereich erwartet man vier Signale für das AA'XX'-Spinsystem für die 1,4-disubstituierten Phenylringe, wenn ein Proton am Ringstickstoffatom und ein Proton an einem exozyklischen Stickstoff gebunden ist, da dann die beiden aromatischen Ringe chemisch nicht äquivalent sind. Tatsächlich findet sich im aromatischen Bereich ein Signalsatz mit drei Resonanzen bei $\delta = 6,96$ ppm, $\delta = 7,17$ ppm und $\delta = 7,93$ ppm, der jener Spezies entspricht, die zu einem höherem Anteil in Lösung vorliegt. Das Signal bei $\delta = 7,17$ ppm besitzt die doppelte Intensität. Demnach fallen zwei von den vier erwarteten aromatischen Signalen zusammen. Zwei weitere aromatische Resonanzen geringerer Intensität bei $\delta = 6,93$ ppm und $\delta = 7,25$ ppm sprechen für das Tautomer, in dem beide NH-Protonen entweder an beiden Ringstickstoffen oder an beiden exozyklischen Stickstoffatomen gebunden sind. Weiterhin finden sich drei NH-Signale, von denen die bei $\delta = 9,50$ ppm und $\delta = 9,75$ ppm die gleiche Intensität aufweisen, und das bei $\delta = 10,81$ ppm eine geringere Intensität. Das gleiche Bild zeigt sich auch bei den Methylsignalen. Man findet zwei Resonanzen für Methylgruppen mit gleicher Intensität bei $\delta = 2,04$ ppm und $\delta = 2,32$ ppm sowie eine Resonanz geringerer Intensität bei $\delta =$

2,20 ppm. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten sprechen insgesamt für die Annahme, dass zwei tautomere Formen vorliegen. Dabei scheint die Form, in der ein Proton am exozyklischen Stickstoffatom und ein Proton am Ringstickstoffatom gebunden sind, die bevorzugte Spezies zu sein. Röntgenfähige Einkristalle der Verbindung (**3**) konnten durch Diffusion von Pentan in eine THF-Lösung von Verbindung (**3**) gewonnen werden. In Abbildung 25 ist die Molekülstruktur wiedergegeben.

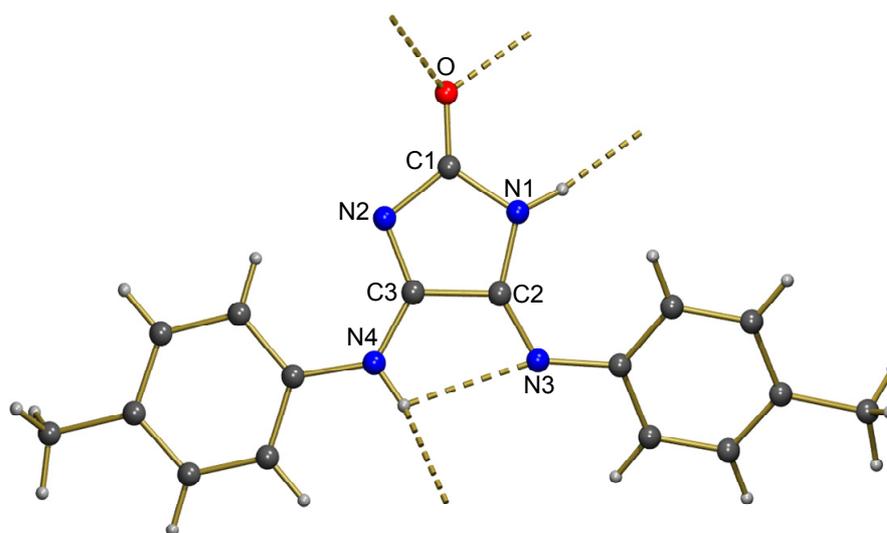


Abbildung 25: Molekülstruktur der Verbindung (**3**) – ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C(1)-O 1,223(2); N(1)-C(1) 1,395(2); N(2)-C(1) 1,392(3); N(1)-C(2) 1,376(2); N(2)-C(3) 1,310(2); C(3)-C(2) 1,496(3); C(3)-N(4) 1,332(2); C(2)-N(3) 1,271(2); N(4)-C(3)-C(2) 119,30(17); N(2)-C(3)-N(4) 127,90(18); N(2)-C(3)-C(2) 112,80(17); N(3)-C(2)-N(1) 135,44(18); N(1)-C(2)-C(3) 102,27(16); N(3)-C(2)-C(3) 122,26(18); C(3)-N(2)-C(1) 104,97(16); C(2)-N(1)-C(1) 108,97(16); N(2)-C(1)-N(1) 111,35(17)

Im Vergleich zu Verbindung (**1**) weist das Imidazolidinon (**3**) sehr ähnliche Bindungslängen auf. Der Abstand N(3)-C(2) mit 1,271(2) Å ist der einer C-N-Doppelbindung; N(2)-C(3) ist mit 1,310(2) Å dagegen etwas aufgeweitet, hat aber einen hohen Doppelbindungscharakter. Mit 1,376(2) Å ist die Bindungslänge N(1)-C(2) im Vergleich zu N(2)-C(3) (1,310(2) Å) deutlich länger, stellt aber noch keine reine C-N-Einfachbindung dar. N(4) der exozyklischen NH-Gruppe hat zu C(3) einen Abstand von 1,332(2) Å, der damit ebenfalls zwischen einer C-N-Doppel- und Einfachbindung liegt. N(1)-C(1) und N(2)-C(1) besitzen mit 1,395(2) bzw. 1,392(3) Å fast den gleichen Bindungsabstand. Wählt man den Fünfring als Bezugsebene, so ist der an N(4)

gebundene Tolytring nur um $5,2^\circ$ aus dieser Ebene herausgedreht und ist damit fast coplanar. Der an N(3) gebundene Arylrest ist zu $28,3^\circ$ aus der Fünfringebene herausgedreht, was vermutlich auf sterischen Gründen beruht, da sich die Wasserstoffsubstituenten an N(1) und am aromatischen Rest ziemlich nahe kommen. Wie bei Verbindung **(1)** bildet die NH-Gruppe des exozyklischen Stickstoffs N(4) eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zu N(3) aus. Im Gegensatz zu **(1)** ist in Verbindung **(3)** der Carbonylsauerstoff an der Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Er geht jeweils zwei Wechselwirkungen zu einer exozyklischen und einer Ring-NH-Funktion ein.

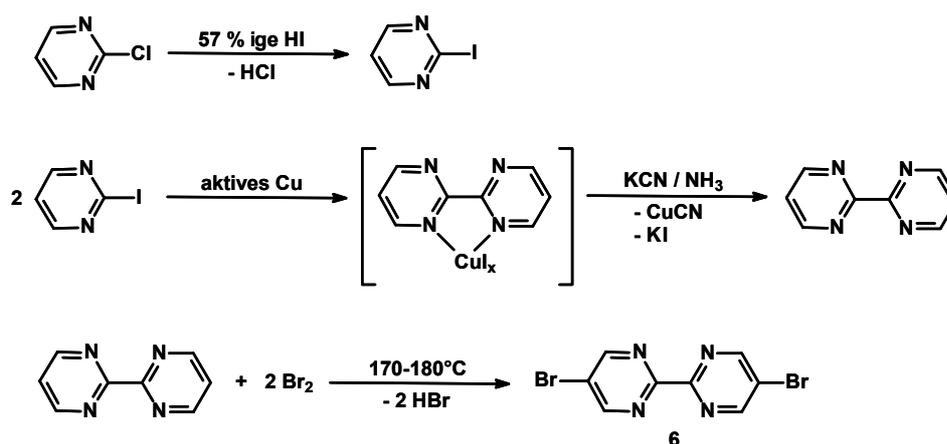
Ebenso wie das Imidazolidinon **(1)** sollte Verbindung **(3)** in der Lage sein, CO_2 zu fixieren – wahrscheinlich aktiviert durch Magnesiumionen. Das Produkt sollte möglicherweise auch sein aktiviertes Kohlendioxid auf organische Substrate übertragen können. Auf diese Versuche musste jedoch auf Grund der unbefriedigenden Ausbeuten bei der Synthese von **(3)** verzichtet werden.

3.2. 5,5'-disubstituierte 2,2'-Bipyrimidine als Komplex- liganden

3.2.1. Ligandsynthesen

3.2.1.1. Synthese von 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (6)

Verbindung (6) stellt einen zentralen Baustein für die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten 5,5'-alkinyl- und alkinyl-aryl-substituierten 2,2'-Bipyrimidine dar, weil die Bromsubstituenten mit Hilfe katalytischer C-C-Knüpfungsreaktionen, wie z.B. der *Sonogashira*-Reaktion und der *Suzuki*-Reaktion, gegen organische Reste ausgetauscht werden können. Die Synthese von (6) ist bereits in der Literatur beschrieben. Der Aufbau dieses Liganden startet mit 2-Chlorpyrimidin, das in 57%iger Iodwasserstoffsäure zum 2-Iodpyrimidin umhalogeniert wird ^[136]. Um zum 2,2'-Bipyrimidin zu gelangen, wird das 2-Iodpyrimidin anschließend in DMF mit aktiviertem Kupferpulver nach Ullmann gekoppelt ^[136]. Die Einführung der Bromfunktionen erfolgt durch Bromierung mit elementarem Brom im Glasautoklaven bei 170-180°C und einer Reaktionsdauer von 72 Stunden ^[25, 26]. Im Gegensatz zur Literaturausbeute von 85%, konnte (6) nur in maximal 25%iger Ausbeute isoliert werden. Schema 18 veranschaulicht die Reaktionssequenz.

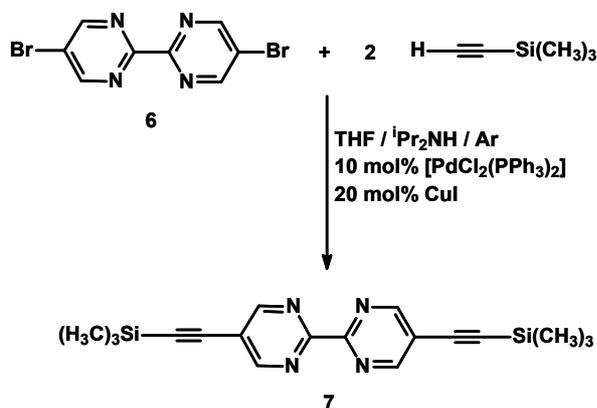


Schema 18: Synthese des 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidins (6) über die Zwischenprodukte 2-Iodpyrimidin und 2,2'-Bipyrimidin

3.2.1.2. Synthese von 5,5'-Diethinyl-2,2'-bipyrimidin (8)

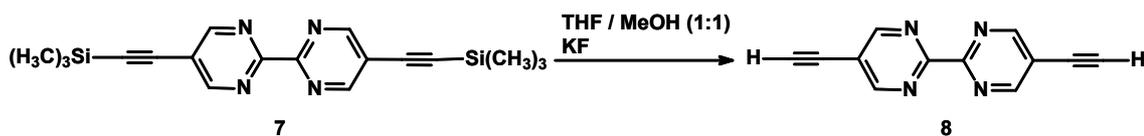
Auch Ligand (8) wurde bereits in der Literatur beschrieben und als Ausgangspunkt für zahlreiche Anwendungen eingesetzt ^[26]. Zum einen eignen sich die vorhandenen zwei 1,4-Diaza-1,3-dien-Koordinationseinheiten zum Aufbau sowohl mononuklearer als auch binuklearer Metallkomplexe, zum anderen können die in 5,5'-Position befindlichen Alkynylgruppen genutzt werden, um das Molekül mittels metallorganischer C-C-Kopplungsreaktionen weiter zu funktionalisieren, den Liganden als Acetylid an Metalle zu binden und in supramolekulare Architekturen einzubauen. So haben z.B. Ziessel et al. 5,5'-Diethinyl-2,2'-bipyrimidin als Substrat verwendet, um an die Alkynylgruppen 2,2':6',2''-Terpyridin-, 2,2'-Bipyridin- und 1,10-Phenanthrolin-einheiten zu koppeln ^[137, 138]. Die resultierenden Moleküle eignen sich als mehrzählige Liganden für polymetallische Systeme.

Zur Synthese von (8) setzt man 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (6) in einer *Sonogashira*-Reaktion in THF mit Trimethylsilylacetylen und Diisopropylamin als Base um. Katalysator ist ein Gemisch aus $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ und CuI ^[26, 139]. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur und damit unter milden Bedingungen. Als Zwischenprodukt erhält man nach chromatographischer Reinigung in 96 %iger Ausbeute das trimethylsilylgeschützte Dialkin (7). Schema 19 zeigt die Reaktion.



Schema 19: Einführung der Trimethylsilylacetylen-Gruppen in das Bipyrimidin über eine *Sonogashira*-Reaktion

Die Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppen (Schema 20) gelingt glatt mit einem Überschuss Kaliumfluorid in einer 1:1 Mischung aus THF und Methanol.

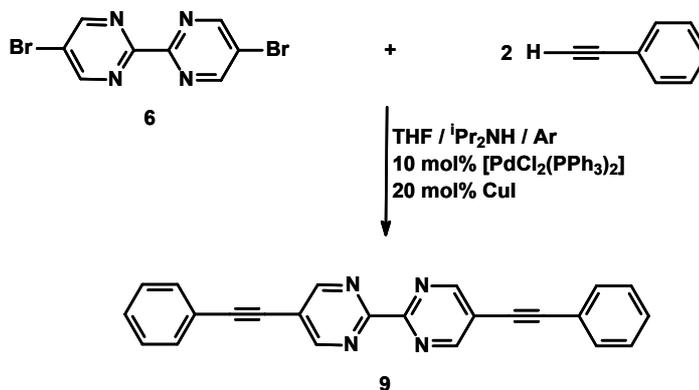


Schema 20: Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppen

Eine säulenchromatographische Aufarbeitung liefert **(8)** als weiße Substanz in 90 %iger Ausbeute.

3.2.1.3. Synthese von 5,5'-Bis(2-phenylethynyl)-2,2'-bipyrimidin (**9**)

Das in 5,5'-Position mit Phenylacetylenresten substituierte 2,2'-Bipyrimidin (**9**) wurde bis jetzt in der Literatur noch nicht beschrieben und stellt somit eine neue Verbindung dar. Aufgrund der im Molekül vorhandenen zwei 1,2-Diimin-Koordinationssphären sollte sich **(9)** ebenso wie das Bipyrimidin **(8)** zum Aufbau mononuklearer, hetero- und homobinuklearer sowie polynuklearer Metallkomplexe eignen. Die Darstellung (Schema 21) erfolgt wiederum ausgehend von 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (**6**) analog zur Synthese von Verbindung **(7)** ^[139].



Schema 21: *Sonogashira*-Reaktion zur Einführung der Phenylacetyleneinheiten in das Bipyrimidin

Nach einer säulenchromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsansatzes lässt sich **(9)** in einer sehr guten Ausbeute von 92 % als hellgelbe Substanz isolieren.

3.2.1.3.1. Struktur des Bipyrimidins (**9**)

Die Struktur von Verbindung **(9)** konnte durch ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Im 400 MHz-¹H-NMR-Spektrum findet man zwei Multipletts für die Phenylprotonen bei $\delta = 7,36 - 7,43$ ppm und $\delta = 7,57 - 7,60$ ppm, und für die aromatischen

Bipyrimidinprotonen erwartungsgemäß eine einzige Resonanz in Form eines Singulett bei $\delta = 9,10$ ppm. Im 100-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum tauchen statt der erwarteten neun Resonanzen nur sieben auf, so dass davon ausgegangen werden muss, dass Signale zusammenfallen. Mit einem HSQC-Experiment ließen sich die protonenträgenden Kohlenstoffatome den entsprechenden Signalen zuordnen.

Das DEI-Massenspektrum zeigt bei $m/z = 358$ den Molekülionenpeak. Röntgenfähige Einkristalle von **(9)** ließen sich durch Diffusion von Pentan in eine Lösung der Verbindung in Chloroform gewinnen. In Abbildung 26 ist die Molekülstruktur dargestellt.

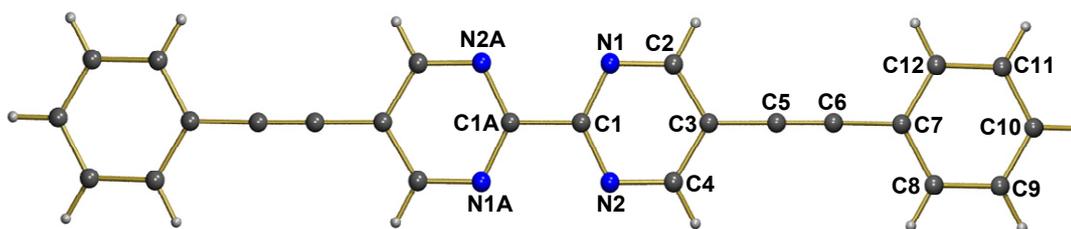


Abbildung 26: Molekülstruktur der Verbindung **(9)** – ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-C(1A) 1,493(3); N(1)-C(1) 1,332(2); C(3)-C(5) 1,428(2); C(5)-C(6) 1,196(2); C(6)-C(5)-C(3) 179,6(4); C(5)-C(6)-C(7) 178,8(4)

Daraus ist ersichtlich, dass es sich bei **(9)** um ein stäbchenförmiges Molekül handelt. Alle aromatischen Ringe liegen exakt in einer Ebene, wodurch über die gesamte Struktur eine hohe Konjugation ermöglicht wird. Die C-C-Bindungsabstände der Phenylringe liegen in einem Bereich von 1,366(3) bis 1,392(3) Å, und die Abstände C(2)-C(3) und C(3)-C(4) des Pyrimidinringes betragen 1,385(2) Å und 1,392(2) Å. Die vier C-N-Bindungen besitzen mit 1,332(2) Å bis 1,3363(19) Å annähernd die gleiche Länge. Alle genannten Werte unterstreichen den hohen Grad an Delokalisierung. Auch die Abstände C(3)-C(5) mit 1,428(2) Å und C(6)-C(7) mit 1,434(2) Å, die beide zwischen einer C-C-Einfach- und einer C-C-Doppelbindung liegen, belegen, dass **(9)** ein vollständig delokalisiertes System ist. Der Abstand C(6)-C(7) hat mit 1,196(2) Å den typischen Wert für eine C-C-Dreifachbindung in einem organischen Molekül^[140].

Im Kristallgitter beobachtet man eine Stapelung der Moleküle, wobei die stäbchenförmigen Moleküle parallel bezüglich ihrer Hauptachse mit einer leichten Versetzung zueinander ausgerichtet sind. Der Abstand zwischen den aromatischen Ringen zweier Moleküle beträgt 3,362 Å und liegt damit in einem Bereich, für den π - π -Wechselwirkungen diskutiert werden^[141]. Die Phenylringe eines Moleküls stehen dabei in räumlicher Nähe zu den Pyrimidinringen eines benachbarten Moleküls. Eine mögliche

Erklärung für diese Anordnung ist die unterschiedliche elektronische Situation der aromatischen Systeme. Die Pyrimidinringe weisen einen Elektronenmangel auf, während die Phenylringe elektronenreicher sind. Daher bestehen zwischen diesen Komponenten die stärksten Wechselwirkungen.

3.2.1.3.2. Spektrale Eigenschaften des Bipyrimidins (9)

In Abbildung 27 sind die Absorptions- und Emissionsspektren von (9) wiedergegeben.

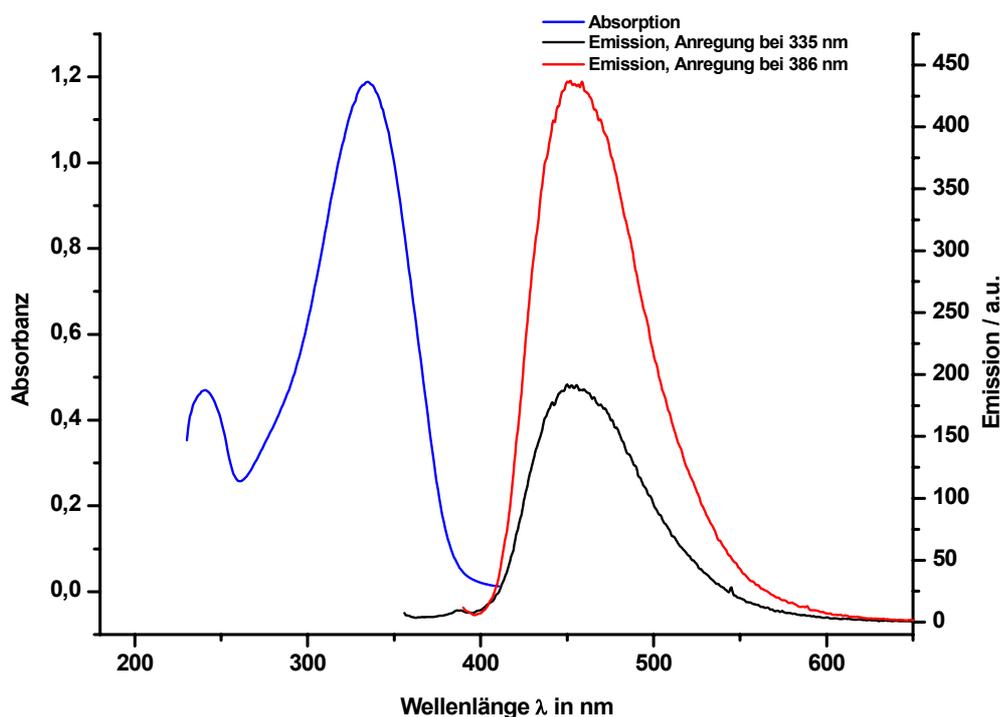


Abbildung 27: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindung (9) in Dichlormethan

Das UV/vis-Spektrum von (9) in Dichlormethan zeigt zwei Absorptionen bei $\lambda = 241$ und 335 nm. Aufgrund der starren Struktur und des durchkonjugierten Charakters erfüllt (9) eine wichtige Voraussetzung für das Auftreten von Fluoreszenz^[142]. Regt man im Absorptionsmaximum bei $\lambda = 335$ nm an, so findet man eine blaue Fluoreszenz bei einer Wellenlänge von $\lambda = 452$ nm. Strahlt man etwas langwelliger in die auslaufende Absorptionsbande bei $\lambda = 386$ nm ein, wird diese Emission in ihrer Intensität um den Faktor 2,3 erhöht.

3.3. Metallkomplexe von 5,5'-disubstituierten 2,2'-Bipyrimidinen

3.3.1. *Bis(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'-diethinyl-2,2'-bipyrimidyl-ruthenium(II)hexafluorophosphat (10)*

Die Herstellung des Rutheniumkomplexes **(10)** (Abb. 28) zielte darauf ab, einen vielseitig einsetzbaren Synthesebaustein für unterschiedliche Anwendungen zu schaffen. Mit der vorhandenen zweiten 1,2-Diiminkoordinationssphäre sollten sich binukleare Metallverbindungen generieren lassen, und die in 5,5'-Position des Bipyrimidins befindlichen Alkynylsubstituenten bieten die Möglichkeit einer weiteren Funktionalisierung. Auch eine „Chemie am Komplex“, d.h. Transformationen des am Ruthenium-Komplexfragment koordinierten Bipyrimidinliganden, sind attraktive Folgereaktionen. Über einen solchen Syntheseweg könnten sowohl organische Reste mit zusätzlichen Koordinationssphären oder auch andere Metallkomplexe, die noch zu einer Kopplungsreaktion befähigte Substituenten tragen, eingeführt werden.

Eine besonders interessante Möglichkeit, **(10)** zu verwenden wäre auch, den Komplex zu einem molekularen Quadrat zu verknüpfen, wie das schematisch in Abbildung 28 dargestellt ist. Für einen solchen Makrozyklus benötigt man vier Moleküle **(10)**, die dann auf geeignete Weise miteinander verbunden werden müssen. Da das Bipyrimidin mit den Alkylsubstituenten eine lineare Struktur besitzt, muss die Ecke des molekularen Quadrates so gewählt werden, dass sie zwei Komplexeinheiten **(10)** in einem 90°-Winkel binden kann. Ein dafür geeigneter Kandidat ist eine planar-quadratische Platinverbindung^[54], an die Komplex **(10)** in Form eines Acetylides gebunden wird. Molekulare Quadrate mit diesem Verknüpfungsmuster, also Platineinheiten als Eckpunkte, die über Acetylide als Brückenliganden miteinander verknüpft sind, wurden in der Literatur bereits beschrieben^[48, 49, 56-58, 143]. Abbildung 28 zeigt schematisch Komplex **(10)** und den daraus möglicherweise generierbaren Makrozyklus **(11)**.

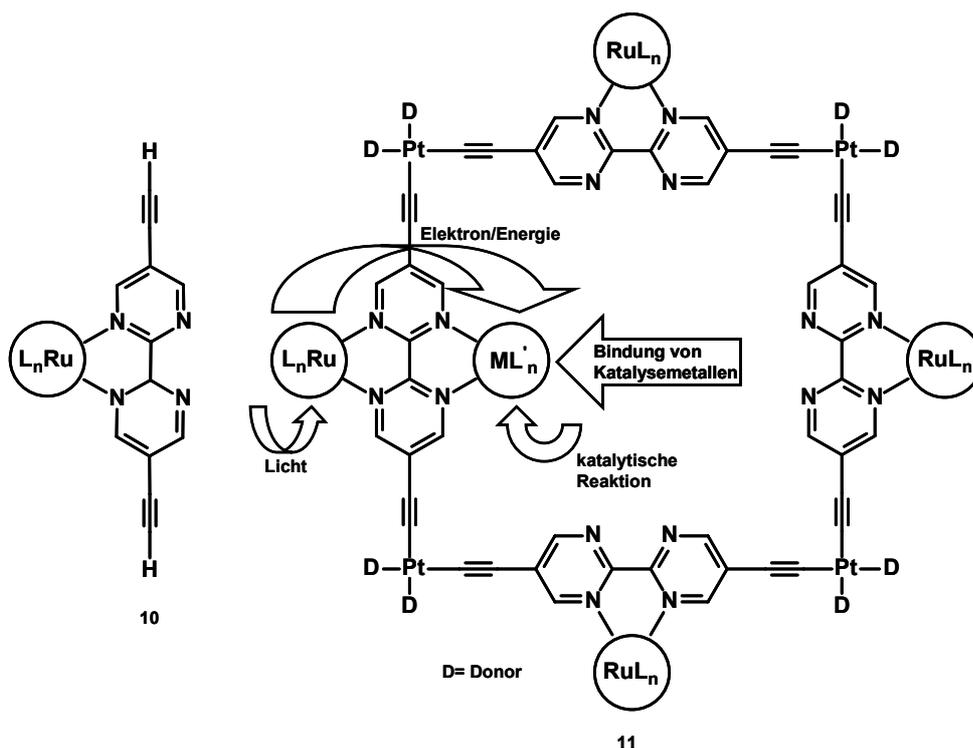
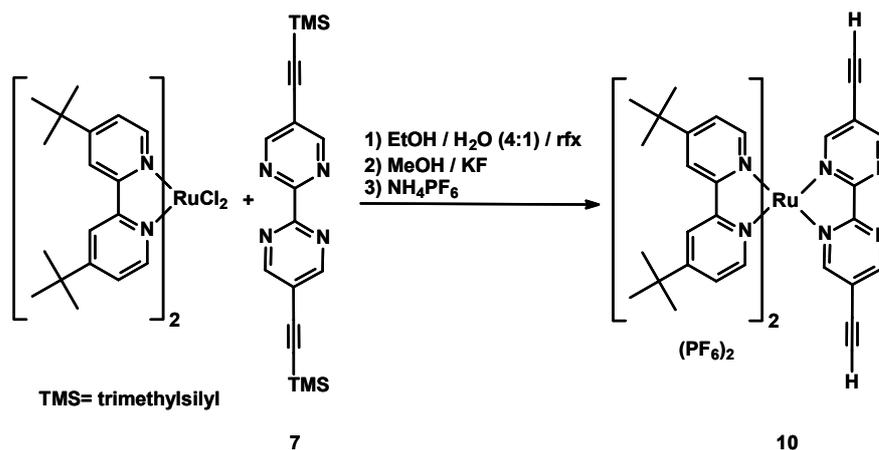


Abbildung 28: Links - Komplex **(10)** als Baustein für den Makrozyklus; rechts – der hypothetische Makrozyklus **(11)**

Im Inneren von **(11)** könnten vier freie 1,2-Diiminkoordinationstaschen zur Komplexierung von weiteren Metallzentren herangezogen werden. An diesen Metallzentren ablaufende Reaktionen würden in einem von der umgebenden Lösung abgeschirmten Reaktionsraum stattfinden und könnten über die an der Peripherie des Makrozyklus gebundenen Rutheniumzentren beeinflusst werden. Eine Steuerung wäre auf elektronischem Wege, über eine Änderung des Oxidationszustandes der Rutheniumzentren und durch Einstrahlung von Licht mit einem daraus resultierenden Elektronen- bzw. Energietransfer über den Brückenliganden möglich. Die Komplexierung von Metallen im Inneren könnte zusätzlich auch über die C-C-Dreifachbindungen erfolgen. In den folgenden Abschnitten werden Synthese, Eigenschaften und Reaktionen des Komplexes **(10)** beschrieben.

3.3.1.1. Synthese des Komplexes **(10)**

Komplex **(10)** wird nach der häufig für Rutheniumkomplexe angewendeten Standardprozedur hergestellt, bei der $[(tbbpy)_2RuCl_2]$ als Ausgangskomplex unter Erhitzen mit dem Liganden in einem Ethanol-Wasser-Gemisch umgesetzt wird (Schema 22).



Schema 22: Herstellung des Komplexes (10)

Zur Komplexierung wird nicht 5,5'-Diethinyl-2,2'-bipyrimidin (**8**) sondern Verbindung (**7**) eingesetzt, da so Nebenreaktionen zurückgedrängt werden und die Ausbeute erhöht wird. Nach der Bildungsreaktion erfolgt *in situ* ein Abspalten der Trimethylsilylschutzgruppen, eine Überführung ins Hexafluorophosphat-Salz und eine Reinigung durch Kristallisation, bei der (**10**) in 70%iger Ausbeute isoliert werden konnte.

3.3.1.2. Struktur des Komplexes (10)

Die Struktur von (**10**) konnte durch verschiedene analytische und spektroskopische Methoden aufgeklärt werden. Im 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum lassen sich alle Resonanzen durch ein H/H-COSY Experiment den entsprechenden Protonen der Bipyridinliganden sowie des Bipyrimidinliganden zuordnen. Die ermittelten Intensitäten der integrierten Signale stimmen mit der Anzahl der Protonen überein. Bei $\delta = 1,37$ ppm und $\delta = 1,42$ ppm erscheinen die *tert*-Butylgruppen mit jeweils einem Singulett. Ebenfalls ein Singulett bei $\delta = 4,42$ ppm geben die beiden Protonen der Alkinfunktionen am Bipyrimidin. Die in 5,5'-Position des tbbpy-Liganden befindlichen Protonen müssten ein Dublett von Dubletts durch *ortho*- und *meta*-Kopplung zeigen, das im Spektrum allerdings nicht aufgelöst wird. Sie ergeben ein einfaches Dublett bei $\delta = 7,56$ ppm. Zwei Dubletts für die 6,6'-Protonen am tbbpy mit einer *ortho*-Kopplung finden sich bei $\delta = 7,80$ ppm und $\delta = 8,22$ ppm. Bei $\delta = 8,83$ ppm und $\delta = 8,84$ ppm liegen die Signale der Protonen in 3,3'-Stellung des tbbpy mit jeweils einer *meta*-Kopplung zur 5,5'-Position. Die dem Rutheniumfragment zugewandten Wasserstoffatome des Bipyrimidins ergeben ein Dublett aufgrund einer *meta*-Kopplung bei $\delta = 8,42$ ppm, und die der Rutheniumseite abgewandten Protonen liefern ebenfalls ein Dublett

bei $\delta = 9,12$ ppm. Im 100-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum konnte eine weitgehende Zuordnung der Signale durch HMBC- und HSQC-Experimente erfolgen.

Auch mittels einer massenspektrometrischen Untersuchung ließ sich **(10)** identifizieren. Das ESI-MS mit Methanol als Lösungsmittel zeigt mit $m/z = 989$ als Basispeak das Komplexeilchen $([\text{M} - \text{PF}_6^-]^+)$, also den Molpeak, nach Verlust eines Hexafluorophosphat-Anions. Weiterhin findet man den Peak $m/z = 843$ (10 % Intensität) für den einfach positiv geladenen Komplex, der nach Abspaltung eines Hexafluorophosphat-Anions und eines Moleküls HPF_6 $([\text{M} - \text{PF}_6^- - \text{HPF}_6]^+)$ entsteht und einen Peak $m/z = 422$ (7 % Intensität) für die zweifach geladene Spezies $([\text{M} - 2\text{PF}_6^-]^{2+})$ nach Abspaltung zweier Hexafluorophosphat. Das für den Komplex mit einem Anion mit der Zusammensetzung $[\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{PF}_6\text{Ru}]$ berechnete Isotopenmuster, stimmt mit dem experimentell gefundenen sehr gut überein.

Auch eine durchgeführte C/H/N-Analyse bestätigt die elementare Zusammensetzung $[\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{P}_2\text{F}_{12}]$.

Einkristalle, die durch Kristallisation aus einem Aceton/Diethylether-Gemisch gewonnen werden konnten, waren einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich. In Abbildung 29 ist die Molekülstruktur des Komplexkations der Verbindung **(10)** dargestellt.

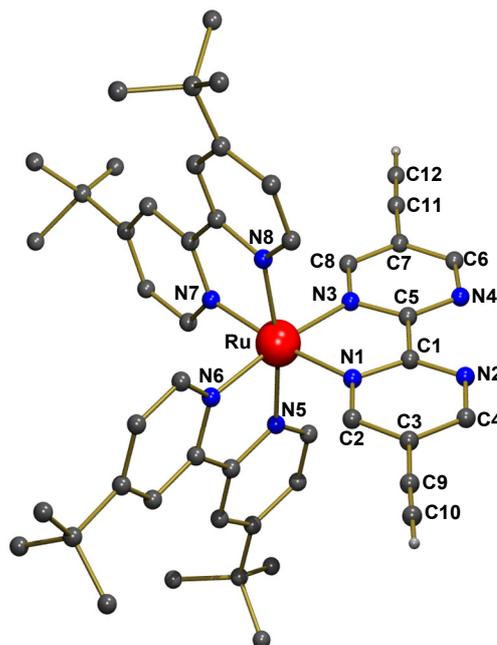


Abbildung 29: Molekülstruktur des Komplexkations (**10**) – ausgewählte Bindungsabstände [Å] und –winkel [°]: Ru-N(1) 2,046(5); Ru-N(3) 2,057(5); Ru-N(5) 2,047(5); Ru-N(6) 2,042(5); Ru-N(7) 2,049(5); Ru-N(8) 2,059(5); C(11)-C(12) 1,158(10); C(12)-C(11)-C(7) 177,3(8); N(1)-Ru-N(3) 78,85(18); N(6)-Ru-N(5) 78,98(19); N(7)-Ru-N(8) 79,09(19); N(3)-Ru-N(8) 91,57(19); N(1)-Ru-N(8) 96,88(19); N(6)-Ru-N(1) 95,90(18); N(6)-Ru-N(7) 89,22(18); N(7)-Ru-N(3) 96,38(18); N(5)-Ru-N(8) 169,74(19); N(1)-Ru-N(7) 173,74(19); N(6)-Ru-N(3) 172,47(19)

Das Rutheniumzentrum befindet sich in der erwarteten oktaedrischen Koordinationsumgebung, wobei eine leichte Verzerrung des Oktaeders zu beobachten ist. Dies verdeutlicht der Winkel N(5)-Ru-N(8), der mit 169,74(19)° signifikant vom idealen 180°-Winkel abweicht. Durch die Koordination des Bipyrimidins an das Ruthenium erhöht sich der sterische Druck am Metallzentrum, insbesondere aufgrund der Wechselwirkung der Protonen an C(2) und C(8) mit den Bipyridinliganden, so dass diese dem Bipyrimidin leicht ausweichen. Die Ru-N-Bindungsabstände, die Werte von 2,042(5) bis 2,059(5) Å annehmen, liegen in dem für ähnliche Ruthenium-Polypyridinkomplexe bekannten Bereich ^[126, 132, 144]. Für diese Abstände existieren auch keine Unterschiede der Liganden untereinander. Alle drei Liganden besitzen mit N(1)-Ru-N(3) = 78,85(18)°, N(6)-Ru-N(5) = 78,98(19)° und N(7)-Ru-N(8) = 79,09(19)° sehr ähnliche Bisswinkel. Die Bindung des Bipyrimidins an das Metall bewirkt eine leichte Deformation desselben bezüglich der C(1)-C(5)-Achse, was in den Winkeln N(3)-C(5)-C(1) und N(1)-C(1)-C(5) mit 114,7(5)° und 114,3(5)° und den Winkeln N(2)-C(1)-C(5) und N(4)-C(5)-C(1) mit 119,4(5)° und 118,8(5)° zu Ausdruck kommt.

3.3.1.3. Spektrale Eigenschaften von (10)

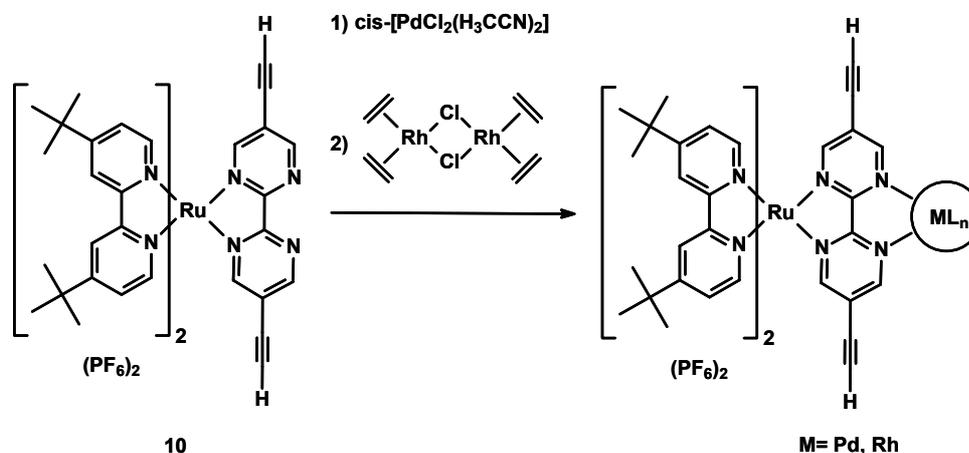
Komplex (10) zeigt in Dichlormethan einen MLCT-Übergang bei $\lambda = 417$ nm und außerdem einen langwelligen MLCT-Übergang bei $\lambda = 536$ nm. Im Unterschied dazu weist die Stammverbindung $[(tbbpy)_2Ru(bpym)](PF_6)_2$ mit einem unsubstituierten Bipyrimidin bei $\lambda = 420$ nm die langwelligste Absorptionsbande auf ^[132]. Auf Grund dieser starken Differenz ordnen wir die Bande bei $\lambda = 536$ nm einem MLCT-Übergang vom Ruthenium(II)-Zentrum auf das 5,5'-diethinylsubstituierte Bipyrimidin zu, da der alternative MLCT-Übergang (Ru(II) \rightarrow tbbpy) durch die Substitution am Bipyrimidin nur viel weniger beeinflusst werden sollte, wenn Bipyrimidin durch Ethinylgruppen substituiert wird. Eine Substitution des Bipyrimidins in 5,5'-Position mit konjugationsfähigen Gruppen erhöht hingegen die Delokalisierung und bewirkt gleichzeitig eine energetische Absenkung des LUMO's dieses Liganden. Damit wird weniger Energie benötigt, um ein Elektron aus einem metallbasierten HOMO (Ru²⁺) in ein ligandbasiertes LUMO (subst. Bipyrimidin) anzuheben.

Regt man Komplex (10) bei $\lambda = 536$ nm an, kann man in Dichlormethan eine ungewöhnlich langwellige Emission bei $\lambda = 758$ nm beobachten. Die Stammverbindung $[(tbbpy)_2Ru(bpym)](PF_6)_2$ weist dagegen eine Emission bei $\lambda = 645$ nm auf ^[132]. Auch daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Emission bei $\lambda = 758$ nm bipyrimidinbasiert ist. Aus elektrochemischen Messungen an verschiedenen stickstoffhaltigen Heterozyklen ist außerdem bekannt, dass 2,2'-Bipyrimidin leichter reduzierbar ist als 2,2'-Bipyridin, d.h. dass im bpym das π^* -Orbital energetisch tiefer liegt ^{[81] [85]}. In einem Komplex, der sowohl 2,2'-Bipyridin als auch 2,2'-Bipyrimidin enthält, sollte also nach einer optischen Anregung ein Ladungstransfer auf den Liganden mit dem niedrigsten LUMO erfolgen, in diesem Falle auf das Bipyrimidin. Von hier aus findet dann die Relaxation in den Grundzustand unter Aussendung von Licht statt.

3.3.1.4. Umsetzungen mit Komplex (10)

Wie bereits erwähnt, sollte sich an der zweiten 1,2-Diiminkoordinationsphäre von (10) ein weiteres Metallzentrum binden lassen. Die resultierenden heterobimetallischen Komplexe mit einerseits dem $[(tbbpy)_2Ru(II)]$ -Fragment als Photo- und Redoxeinheit und andererseits einem katalytisch aktiven Metall, könnten als potentielle Katalysatoren in Frage kommen. Außerdem lassen sich solche Zweikernkomplexe als Modellsysteme für Untereinheiten des im Abschnitt 3.3.1. postulierten Metallamakrozyklus (11) auffassen, der in seinem Inneren mit weiteren Metallen koordiniert ist.

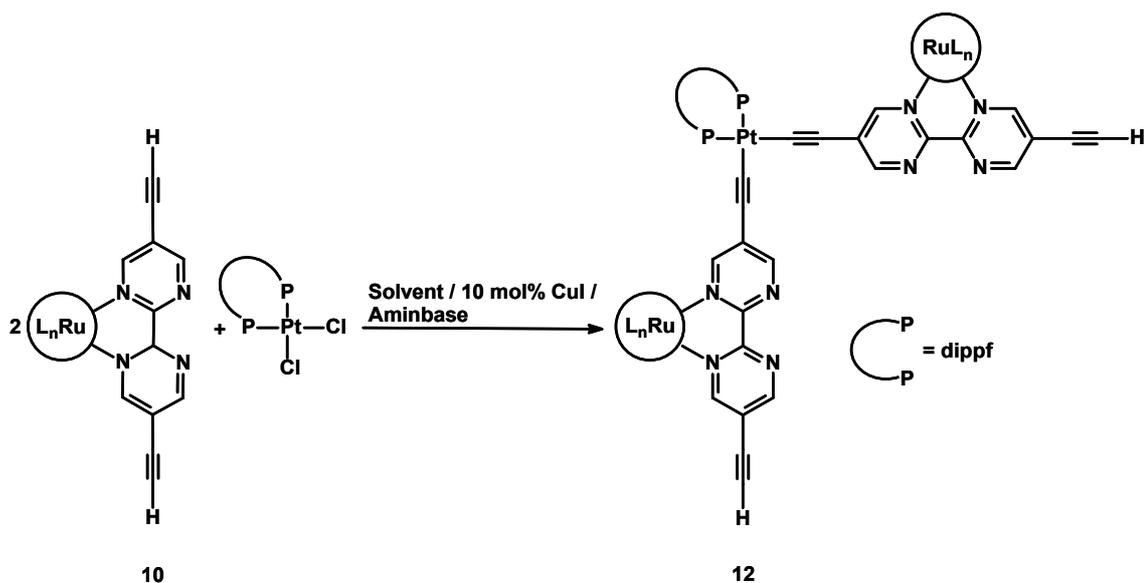
Es wurde daher versucht, ausgehend von **(10)**, einen Ruthenium(II)/Palladium(II)- und einen Ruthenium(II)/Rhodium(I)-Zweikernkomplex herzustellen. Reaktionsschema 23 veranschaulicht für beide Fälle die mögliche Bildungsreaktion.



Schema 23: Versuche zur Darstellung heterobimetallischer Komplexverbindungen

Weder mit *Bis*-acetonitril-palladium(II)chlorid noch mit μ -Dichloro-tetraethylen-dirhodium(I) konnten jedoch durch Reaktion mit **(10)** einheitliche bimetallische Systeme synthetisiert werden. Bei beiden Reaktionen entstand ein Produktgemisch, dessen Bildung wahrscheinlich auf die Anwesenheit der Alkylgruppen zurückzuführen ist, die zu Nebenreaktionen führten. Um das genannte Problem zu umgehen, wurde außerdem versucht, einen Ruthenium-Bipyrimidin-Komplex mit geschützten Alkylgruppen herzustellen, der dann für die Synthese von definierten Zweikernkomplexen einsetzbar ist. Dieser Syntheseweg scheiterte jedoch an der Labilität der Trimethylsilyl- und Triisopropylsilylschutzgruppen. Die Lösung des Problems, die die Bildung eines bimetallichen Systems ermöglichte, wird in einem späteren Abschnitt beschrieben.

Um Verbindung **(10)** als Baustein zur Darstellung des Metallamakrozyklus **(11)** einzusetzen, wurde zunächst ein stufenweiser Aufbau versucht, der über das Zwischenprodukt **(12)** erfolgt. Dabei sollten zwei Rutheniumkomplexe **(10)** an ein Platinzentrum gebunden werden, wie Schema 24 verdeutlicht.



Schema 24: Versuch zur Darstellung von **(12)** als Synthesebaustein für einen Makrozyklus mit peripheren Rutheniumeinheiten

Zur Bindung der Alkinfunktion an das Platin in Form eines Acetylides kann die von Hagihara et al. 1977 ^[145-147] entdeckte Reaktion zur Herstellung von planar-quadratischen Platin-Dialkynylen genutzt werden. Dabei handelt es sich um eine Cu(I)-katalysierte Dehydrohalogenierung von Metallhalogeniden in Anwesenheit einer Aminbase. Die potentielle Verbindung **(12)** könnte nun in einer 2:2-Reaktion mit dem gleichen Platin-Ausgangskomplex und unter den gleichen Reaktionsbedingungen zum Aufbau des Metallamakrozyklus eingesetzt werden. Über die genannte Synthesestrategie sind bereits erfolgreich Metallamakrozyklen synthetisiert worden ^[56-58].

Setzt man Komplex **(10)** mit 1,1'-Diisopropylphosphinoferrocen-platin(II)chlorid im Verhältnis 2:1 in Dichlormethan in Anwesenheit von 10 mol% CuI und Diethylamin um, erhält man ein Produktgemisch, aus dem die Zielverbindung **(12)** nicht isoliert werden konnte. Außerdem kam es vermutlich unter dem Einfluss von Licht zu einer Zersetzungsreaktion des Rohproduktes. Da sich der Aufbau des potentiellen Komplexes **(12)** als eine Komponente, die zur Synthese eines Makrozyklus dienen könnte, nicht verwirklichen ließ, wurde ein anderer Weg beschritten, der im Folgenden beschrieben wird.

3.3.2. Der dinukleare Platin-Eisen-Arylacetylidkomplex (14)

Da der Darstellungsversuch zum Komplex (12) zu einem nicht trennbaren Produktgemisch führte, wurde nunmehr versucht, den Liganden 5,5'-Diethinyl-2,2'-bipyrimidin (8) zunächst ohne koordiniertes Ruthenium an das Platinzentrum zu binden. Analog zum Reaktionschema 24 sollten dabei zwei Bipyrimidineinheiten an ein Platinzentrum gekoppelt werden, das an einen Ferrocenyl-bisphosphinliganden gebunden ist. Die angestrebte Zielverbindung (14) ist in Abbildung 30 dargestellt.

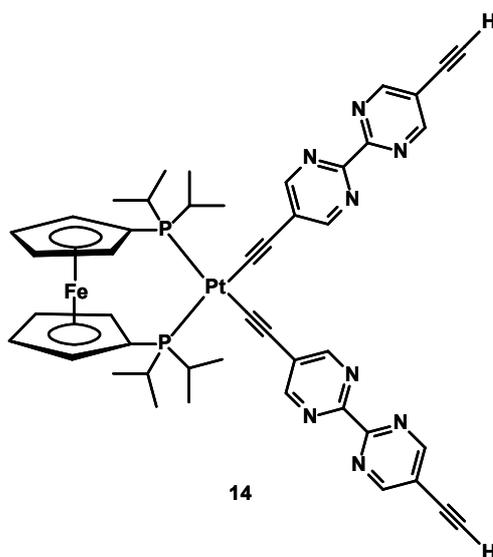
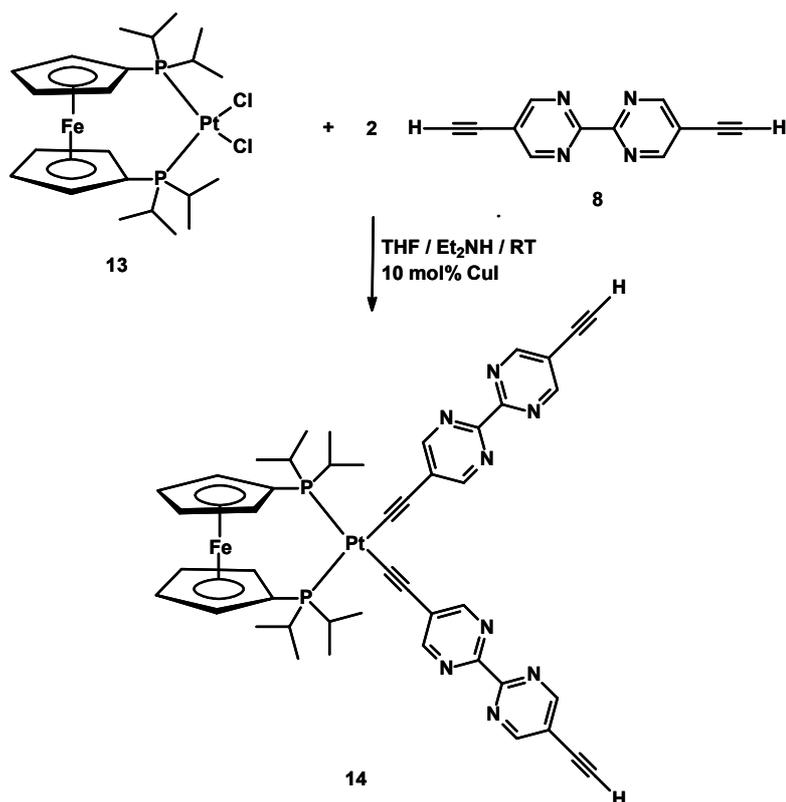


Abbildung 30: Möglicher Baustein (14) für ein molekulares Quadrat

Dazu kann die bereits erwähnte, für die Herstellung von Platinacetylidern üblich angewendete Methode der Cu(I)-katalysierten Reaktion eines Alkyls mit einem Metallhalogenid in Anwesenheit einesamins, verwendet werden^[145-148]. Zur Darstellung von (14) wird der Platin-Ausgangskomplex (13) in trockenem THF zusammen mit 10 mol% Kupferiodid und Diethylamin vorgelegt. Anschließend erfolgt die Zugabe des Dialkyls (8), gelöst in THF. Schema 25 gibt die Reaktionsgleichung wieder.

Um die Bildung des Komplexes (14) gegenüber der konkurrierenden Bildung von Oligomeren zu begünstigen, wurde nicht wie schematisch in der Reaktionsgleichung gezeigt, exakt ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:2 (Platinkomplex (13) : Bipyrimidin (8)), sondern darüber hinaus ein 2,5-facher Überschuss des Liganden (8), eingesetzt.



Schema 25: Syntheseweg zum Komplex (14)

Nach einer säulenchromatographischen Reinigung und der anschließenden Kristallisation konnte Verbindung (14) als hellgelbe Substanz in 15%iger Ausbeute isoliert werden. Die geringe Ausbeute liegt sicherlich darin begründet, dass (8) als bifunktionelles Molekül an beiden Alkynguppen eine Reaktion eingehen kann und dass es deshalb hauptsächlich zur Bildung von Oligo- bzw. Polymeren gekommen ist.

3.3.2.1. Struktur des Platin-Arylacetylid-Komplexes (14)

Die Struktur von Verbindung (14) konnte durch $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse abgesichert werden. Im 400 MHz- $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 geben die Methylgruppen zwei Dubletts von Dubletts, bedingt durch jeweils eine geminale Kopplung zum Proton der Isopropylgruppe und eine geminale Kopplung zum Phosphoratom, bei $\delta = 1,19$ ppm und $\delta = 1,49$ ppm. Bei $\delta = 2,79 - 2,85$ ppm findet man ein Multiplett für die vier Protonen der Isopropylgruppe, die eine Kopplung zu den Methylgruppen und zum Phosphor aufweisen. Die beiden Protonen der Alkyneinheiten und die acht Wasserstoffe an den Cyclopentadienylringen zeigen jeweils ein Singulett bei $\delta = 3,46$ ppm und $\delta = 4,43$ ppm. Im aromatischen Bereich erwartet man zwei Resonanzen für die beiden chemisch nicht äquivalenten

Protonen der Bipyrimidinringe, die bei $\delta = 8,93$ ppm und $\delta = 9,00$ ppm gefunden werden. Eine mögliche *meta*-Kopplung wird im Spektrum nicht aufgelöst. Die Intensitäten der integrierten Signale stimmen mit der im Molekül vorhandenen Anzahl an Wasserstoffatomen überein. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei $\delta = 31,69$ ppm, wobei die Platin-Satelliten bei $\delta = 46,69$ ppm und $\delta = 16,70$ ppm erscheinen und eine ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplung von $J = 1214$ Hz beobachtet wird. Mittels zweidimensionaler C-H-Korrelationsspektren konnten die ^{13}C -NMR-Signale den entsprechenden Kohlenstoffen zugeordnet werden.

Komplex **(14)** lässt sich weiterhin gut massenspektroskopisch charakterisieren. Im ESI-MS findet man einen Peak bei $m/z = 1025$, der dem protonierten Molekülion zuzuordnen ist, sowie den Basispeak bei $m/z = 1047$, der dem Molekülion mit einem koordinierten Natriumion entspricht. Ein Peak bei $m/z = 1062$ entspricht dem Molekülion mit einem gebundenen Kaliumion. Die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung stimmen sehr gut überein.

Röntgenfähige Einkristalle konnten durch langsame Diffusion von Pentan in eine Lösung von **(14)** in 1,2-Dichlorethan gewonnen werden. Abbildung 31 zeigt die Molekülstruktur von **(14)**.

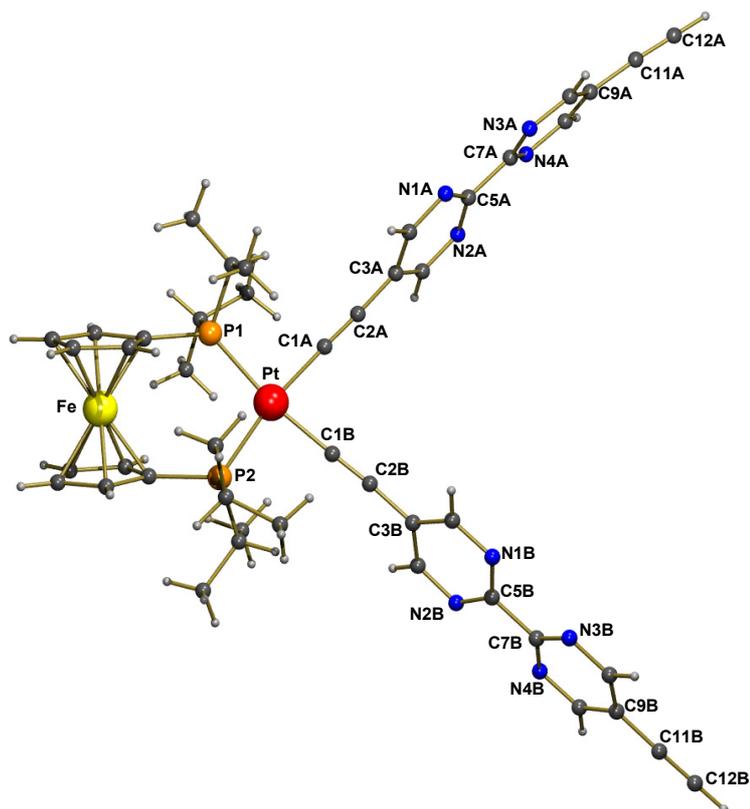


Abbildung 31: Molekülstruktur von **(14)** – ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Pt-P(1) 2,3220(13); Pt-P(2) 2,3207(12); Pt-C(1A) 1,999(5); Pt-C(1B) 1,999(6); C(1A)-C(2A)-C(3A) 176,2(6); C(1B)-C(2B)-C(3B) 176,1(6); C(2A)-C(1A)-Pt 177,3(5); C(2B)-C(1B)-Pt 178,4(5); C(1A)-Pt-C(1B) 85,6(2); C(1B)-Pt-P(2) 85,26(15); C(1B)-Pt-P(1) 171,23(15); C(1A)-Pt-P(2) 170,89(14); C(1A)-Pt-P(1) 85,58(15); P(2)-Pt-P(1) 103,52(4)

Das Platinatom nimmt eine pseudo-planar-quadratische Koordinationsgeometrie ein und wird von P(1) und P(2) des chelatisierenden 1,1'-Diisopropylphosphiniferrocens sowie von C(1A) und C(2B) der zwei Arylacetylidliganden koordiniert. Bedingt durch den großen Bisswinkel des Diphosphins P(1)-Pt-P(2) von 103,52(4)° weichen die anderen drei Bindungswinkel der Ebene, die von P(1), P(2), C(1A) und C(1B) aufgespannt wird, vom idealen 90°-Winkel ab: C(1A)-Pt-P(1) = 85,58(15)°, C(1A)-Pt-C(1B) = 85,6(2)° und P(2)-Pt-C(1B) = 85,26(15)°. Die Abstände Pt-P(1) und Pt-P(2) betragen 2,3220(13) Å und 2,3207(12) Å. Vergleicht man die genannten Bindungsparameter mit denen des Ausgangskomplexes [PtCl₂(dippf)], so stellt man fest, dass dort der gleiche Bisswinkel des Phosphins von 103,78(5)° vorliegt, aber eine etwas kürzere Pt-P-Bindungslänge von 2,2666 Å gefunden wird^[149]. Die Bindungsabstände zu den Arylacetylidliganden, Pt-C(1A) und Pt-C(1B) mit 1,999(5) Å und 1,999(6) Å, sind mit typischen Werten aus der Literatur vergleichbar^[150]. Auch die Bindungsabstände der C-C-Dreifachbindung C(1A)-C(2A) = 1,204(7) Å und C(1B)-C(2B) = 1,200(8) Å decken sich gut mit

literaturbekannten Werten ^[57, 150]. Die Bindungswinkel C(2A)-C(1A)-Pt mit 177,3(5)° und C(2B)-C(1B)-Pt mit 178,4(5)° weichen nur geringfügig von der Linearität ab, während die Winkel zwischen C(1A)-C(2A)-C(3A) mit 176,2(6)° und C(1B)-C(2B)-C(3B) mit 176,1(6)° etwas stärker deformiert sind.

Verbindung **(14)** vereinigt eine Reihe von interessanten Eigenschaften und könnte - wie beabsichtigt - als wertvoller Baustein zur Synthese eines molekularen Quadrates mit Platineinheiten an den vier Ecken eingesetzt werden. Daneben kann **(14)** auch als Vorläufer für heteropolynukleare Komplexe dienen, da vier freie Koordinationsstellen zur Bindung von Metallen zur Verfügung stehen. Da außerdem viele der in der Literatur bekannten Platin-Arylacetylidkomplexe nach photochemischer Anregung Lumineszenz aufweisen ^[48, 49, 58, 150-154], sind für **(14)** auch interessante photophysikalische Eigenschaften zu erwarten. Darüber hinaus ist die im Molekül vorhandene Ferrocen-gruppierung auch prinzipiell als redoxchemische Steuereinheit nutzbar.

3.3.2.2. Spektrale Eigenschaften des Komplexes (14)

Komplex **(14)** zeigt in Dichlormethan drei Absorptionsbanden bei $\lambda = 338, 259$ und 235 nm, von denen die langwelligste Bande die höchste Intensität aufweist. Regt man bei $\lambda = 396$ nm an, also bei der auslaufenden langwelligsten Absorptionsbande, so emittiert **(14)** in Dichlormethan bei $\lambda = 515$ nm. Eine sichere Aussage über den Ursprung der beobachteten Lumineszenz des Platinkomplexes kann allerdings nicht getroffen werden. Vermutlich handelt es sich um eine Emission nach Anregung eines MLCT-Überganges [Pt(II) $\rightarrow \pi^*(C\equiv C)$] ^[148, 151]. Eine Abbildung der Absorptions- und Emissionsspektren von **(14)** ist weiter hinten gezeigt (Abb. 32 und 34). Sie werden zusammen mit den spektroskopischen Untersuchungen zur Wechselwirkung von **(14)** mit Metallverbindungen diskutiert.

3.3.2.3. Reaktionen des Platin-Acetylid-Komplexes (14)

In Abschnitt 3.3.2. wurde erläutert, dass das wesentliche Ziel zur Synthese von **(14)** darin bestand, einen geeigneten Baustein zur Konstruktion eines Metallmakrozyklus, der aus Platineinheiten an den vier Ecken mit verbrückenden Bipyrimidineinheiten besteht, in die Hand zu bekommen. Bei den durchgeführten Synthesen, die mit schwierigen Reinigungsprozeduren verbunden waren, fiel **(14)** nur in sehr geringer Ausbeute an, so dass auf Darstellungsversuche hinsichtlich des Makrozyklus verzichtet

werden musste. Um die Synthese von **(14)** ausbeutestärker zu gestalten, wurde beispielsweise versucht, ein unsymmetrisches Dialkynylbipyrimidin, d.h. ein Bipyrimidin mit einer geschützten und einer ungeschützten Alkinfunktion, zu generieren. Durch dessen Koordination an das Platin(II) sollte sich vielleicht die Bildung von Oligo- und Polymeren unterdrücken lassen. Im Anschluss wären dann die Schutzgruppen am Platin-Acetylidkomplex zu entfernen und man erhielte Komplex **(14)**. Diese Synthesevariante scheiterte jedoch daran, dass das genannte unsymmetrische Dialkin nicht zugänglich gemacht werden konnte.

Obwohl die isolierte Substanzmenge von **(14)** gering war, konnten spektroskopische Untersuchungen der Wechselwirkung von **(14)** mit Metallverbindungen durchgeführt werden. Eine Koordination von Metallkomplexfragmenten an die Diiminbindungs-taschen der Bipyrimidine sollte in einer Änderung der spektralen Eigenschaften, sowohl des Absorptions- als auch des Emissionsverhaltens, zum Ausdruck kommen. In den folgenden Abschnitten werden die spektroskopischen Untersuchungen zur Wechselwirkung von **(14)** mit Metallkomplexfragmenten beschrieben.

3.3.2.3.1. Umsetzung von **(14)** mit *cis*-[PdCl₂(ACN)₂]

Palladium(II) kann mit Liganden, die eine 1,4-Diaza-1,3-dien-Einheit enthalten, stabile Komplexverbindungen bilden. Der Platinkomplex **(14)** enthält vier solcher Koordinationssphären und könnte damit bis zu vier Palladiumzentren aufnehmen. Zur absorptions- und emissionsspektroskopischen Verfolgung der Koordination von einem oder mehreren Metallzentren, wurde sowohl von **(14)** als auch von einem Palladiumkomplex eine Stammlösung in Dichlormethan hergestellt und anschließend zur Lösung des Platinkomplexes sukzessive ein, zwei, drei und vier Äquivalente Palladium(II) zugegeben. Als Palladium(II)-Ausgangskomplex eignet sich *Bis*-acetonitril-dichloropalladium(II), das zwei labile, leicht gegen einen N,N'-Chelatliganden substituierbare Acetonitrilmoleküle enthält. Sofort nach Zusammengeben der beiden Stammlösungen findet deutlich durch Farbänderung sichtbar eine Reaktion bei Raumtemperatur statt. Die Stammlösung von **(14)** sieht schwach gelb, die der Palladiumverbindung schwach gelb-orange aus, während die Reaktionslösung eine intensive Gelbfärbung aufweist. Abbildung 32 zeigt die Absorptionsspektren der entsprechenden Reaktionsmischungen.

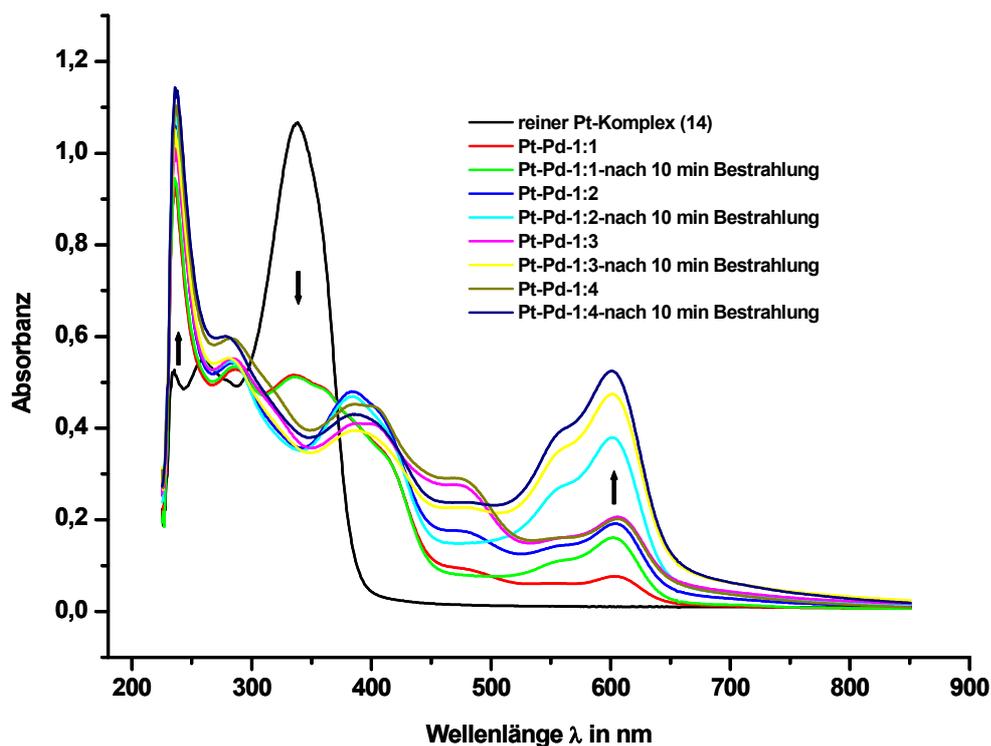


Abbildung 32: Absorptionsspektren der Umsetzungen von (14) mit $cis\text{-}[PdCl_2(ACN)_2]$ in Dichlormethan, $c = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

Daraus geht hervor, dass nach Umsetzung mit der Palladium(II)-Verbindung das Absorptionsspektrum signifikant verändert wird: Die Bande bei $\lambda = 235 \text{ nm}$ nimmt in ihrer Intensität zu und bei 281 nm erscheint eine neue Bande, die möglicherweise eher dem Platinteil zuzuordnen ist (der reine Platinkomplex absorbiert bei 259 nm). Eine Abnahme der Intensität wird für die Bande bei 338 nm nach Zugabe eines Äquivalentes Palladium(II)-Komplex beobachtet. Bei Erhöhung des Palladiumanteils verschwindet diese ganz. Eine weitere Bande taucht bei $\lambda = 383 \text{ nm}$ auf, die trotz unterschiedlicher Palladiumkonzentrationen in ihrer Lage und Intensität relativ konstant bleibt. Die ebenfalls neue Absorptionsbande bei $\lambda = 474 \text{ nm}$, die mit zunehmender Palladiumkonzentration an Intensität gewinnt, ist der Grund für die intensiv gelbe Farbe der Reaktionslösung kurz nach Zusammengeben des Platin- und Palladiumkomplexes.

Während der Bestrahlung der Probe im Emissionsspektrometer (der Begriff Bestrahlung im oben gezeigten Spektrum bezieht sich auf diesen Vorgang) zeigt sich außerdem ein sehr interessanter Effekt. Die anfänglich gelbe Lösung färbt sich innerhalb von Minuten intensiv blau. Dies geht einher mit einer Abnahme der 474 nm -Bande und einem Ansteigen einer neuen Absorptionsbande bei $\lambda = 601 \text{ nm}$, die eine Schulter bei ungefähr

560 nm zeigt. Je höher der Palladiumanteil ist, desto stärker wird die Absorption bei $\lambda = 601$ nm.

Der beschriebene Effekt lässt sich auch durch Bestrahlung einer Reaktionslösung mit einer LED-Lampe bei $\lambda = 470$ nm erreichen. Dazu wurde die Kombination Pt/Pd-1:2 gewählt und die entsprechende Reaktionslösung in der Messküvette der LED-Strahlung ausgesetzt. Die folgende Abbildung 33 zeigt die Absorptionsspektren nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiträumen.

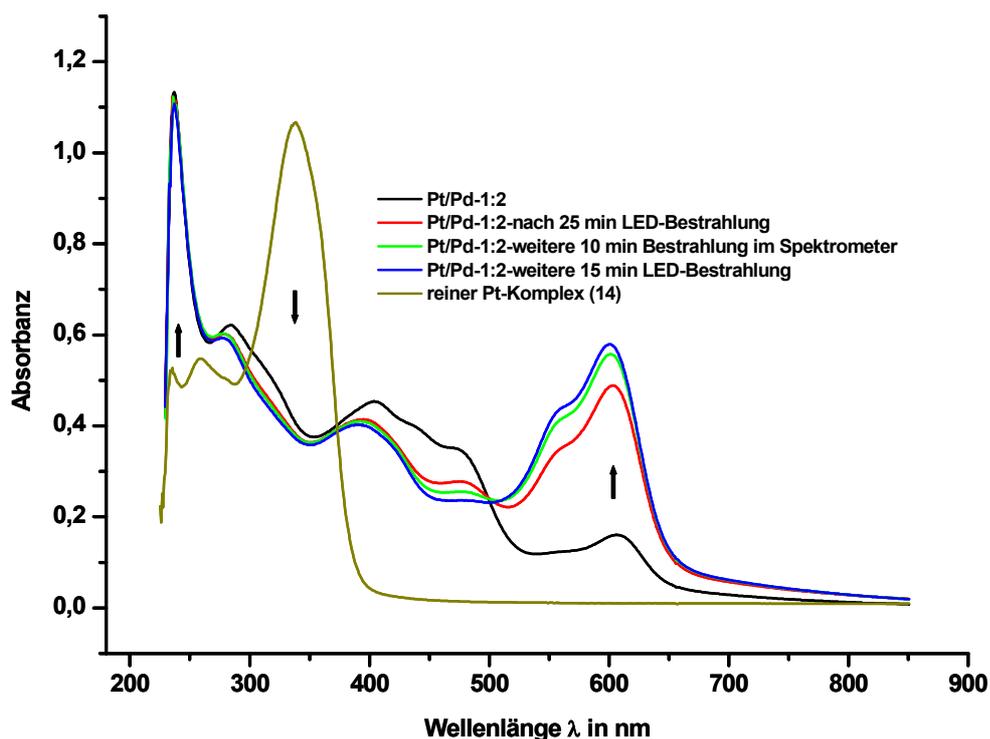


Abbildung 33: Absorptionsspektren in Dichlormethan der Umsetzung von (14) mit zwei Äquivalenten Palladium(II) und nachfolgender LED-Bestrahlung

Nach Mischen der beiden Stammlösungen im Verhältnis Platin/Palladium-1:2 verändert sich wie bereits oben erläutert deutlich das Absorptionsspektrum. Anschließend wurde 25 Minuten mit dem LED-Stab bestrahlt, und man erkennt im Spektrum eine Abnahme der 474 nm-Bande und ein starkes Ansteigen der Bande bei $\lambda = 601$ nm. Eine ca. zehnmünütige Aufnahme der Emissionsspektren und der damit verbundenen Bestrahlung ergibt einen erneuten Anstieg der 601 nm-Bande und ein geringfügiges Absenken der Bande bei 474 nm. Setzt man die LED-Bestrahlung danach fort und zeichnet ein weiteres Spektrum auf, stellt man dann keine spektralen Veränderungen mehr fest.

Eine schlüssige Erklärung für die Veränderungen des Spektrums bei Bestrahlung kann bisher noch nicht gegeben werden. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass bei Anregung mit Licht ein Elektron auf den Bipyrimidinliganden übertragen wird, das dann in ein stabiles Radikalanion übergeht. Ein solches Radikalanion sollte sich prinzipiell ESR-spektroskopisch nachweisen lassen. Zu diesem Zweck wurde eine Mischung des Platin- und Palladiumkomplex im Verhältnis 1:2 25 Minuten mit einer LED-Lampe bei $\lambda = 470$ nm bestrahlt und die entstandene blaue Lösung in einem ESR-Spektrometer vermessen. Im ESR-Spektrum konnte keine radikalische Spezies nachgewiesen werden, so dass eine andere Erklärung für den beobachteten Farbwechsel von Gelb nach Blau während der Bestrahlung gesucht werden muss. Vermutlich bildet sich durch eine photochemische Reaktion in der Lösung eine neue Spezies. Eine abschließende Klärung dieses Sachverhaltes konnte im Rahmen dieser jedoch Arbeit nicht erfolgen.

Die Umsetzung mit Palladium(II) führt neben der Veränderung der Absorptionsspektren auch zu einer deutlichen Änderung des Emissionsverhaltens des Systems. Zur Veranschaulichung sind die Emissionsspektren bei der Anregungswellenlänge $\lambda = 396$ nm in Abbildung 34 dargestellt.

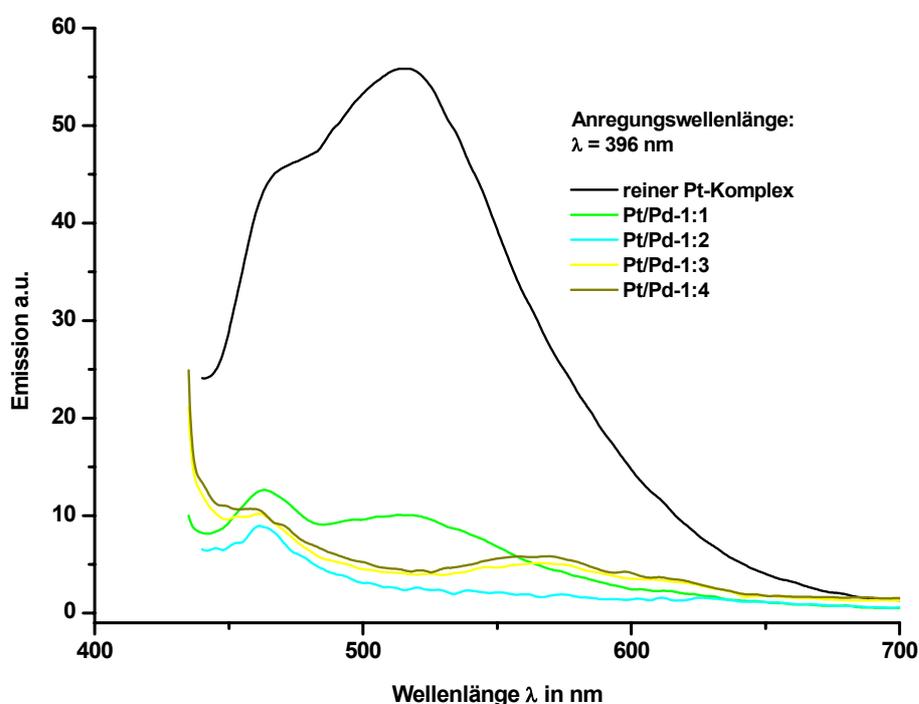


Abbildung 34: Emissionsspektren in Dichlormethan des reinen Pt-Komplexes (14) und der Reaktionsmischungen von (14) mit verschiedenen Äquivalenten Palladium(II) bei der Anregungswellenlänge $\lambda = 396$ nm; $c = 2,5 \times 10^{-5}$ mol/l

Komplex **(14)** emittiert nach Anregung bei $\lambda = 396$ nm in Dichlormethan bei $\lambda = 515$ nm. Die Zugabe eines Äquivalentes Palladium(II)-Komplex bewirkt eine Intensitätsabnahme der Emission um den Faktor 5,6. Wird die Palladiumkonzentration auf zwei Äquivalente erhöht, hat das ein völliges Quenchen der Emission zur Folge. Bei einem Pt/Pd-Verhältnis von 1:3 und 1:4 erscheint im Spektrum eine neue, sehr schwache Emissionsbande bei $\lambda = 565$ nm.

Regt man etwas langwelliger bei 434 nm an, findet man für die Emissionsbande bei $\lambda = 515$ nm prinzipiell das gleiche Verhalten, nur dass hier eine neue Bande bei 606 nm auftaucht, die mit steigendem Palladiumanteil intensiver wird. Abbildung 35 zeigt die Emissionsspektren bei der Anregungswellenlänge $\lambda = 434$ nm.

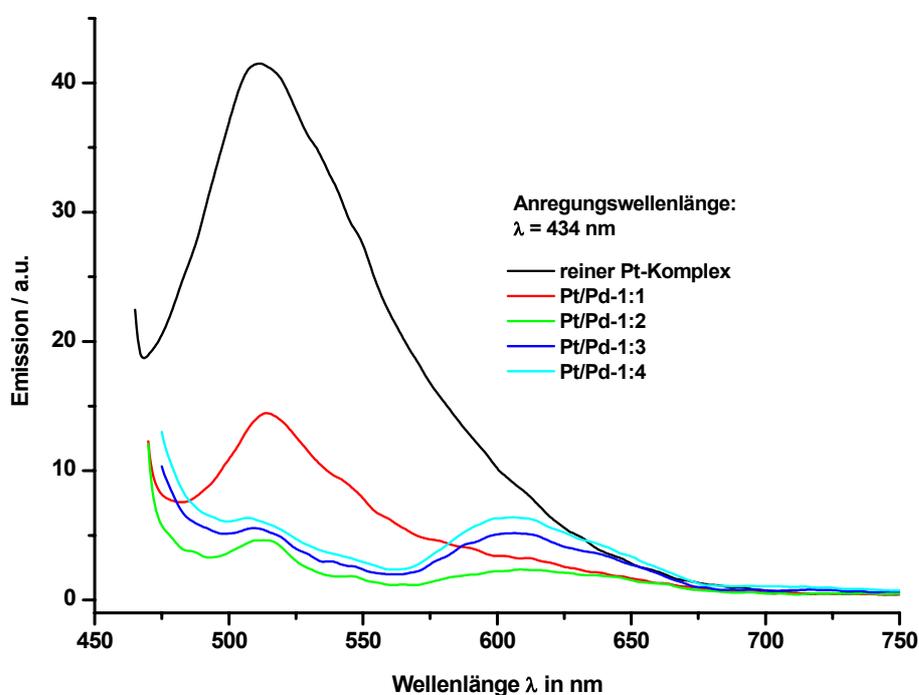


Abbildung 35: Emissionsspektren des reinen Pt-Komplexes **(14)** und der Reaktionsmischungen von **(14)** mit verschiedenen Äquivalenten Palladium(II) bei der Anregungswellenlänge $\lambda = 434$ nm; in Dichlormethan, $c = 2,5 \times 10^{-5}$ mol/l

Strahlt man in die Schulter der langwelligsten Absorptionsbande bei $\lambda = 550$ nm ein, beobachtet man eine schwache neue Emissionsbande. Abbildung 36 zeigt die entsprechenden Spektren.

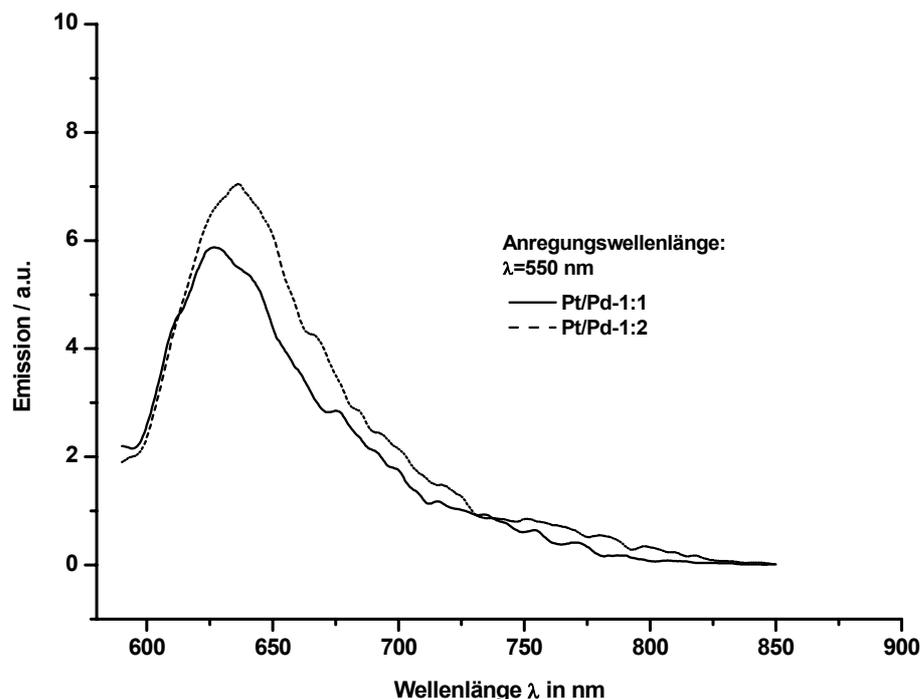


Abbildung 36: Emissionsspektren der Lösungen mit einem Pt / Pd-Verhältnis von 1:1 und 1:2 bei der Anregungswellenlänge $\lambda = 550$ nm; in Dichlormethan, $c = 2,5 \times 10^{-5}$ mol/l

Bei einem Verhältnis Pt/Pd von 1:1 hat die Emission ihr Maximum bei $\lambda = 627$ nm. Eine Erhöhung des Verhältnisses Pt/Pd auf 1:2 führt zu einer leichten Intensitätszunahme und einer bathochromen Verschiebung des Maximums um 10 nm auf $\lambda = 637$ nm. Für die Kombinationen Pt/Pd 1:3 sowie 1:4 registriert man keine Veränderungen mehr hinsichtlich Bandenlage und Intensität, weshalb sie im Spektrum nicht dargestellt sind. Die aufgenommenen Emissionsspektren der Lösungen mit einem Pt/Pd-Verhältnis von 1:2, welche mit 470 nm-Strahlung eines LED-Stabes bestrahlt wurden, sind identisch mit den Spektren von Pt/Pd-1:2-Lösungen, die nur einer Bestrahlung im Emissionsspektrometer ausgesetzt waren.

3.3.2.3.2. Umsetzung von (14) mit μ -Dichloro-tetraethylen-dirhodium(I)

Neben der absorptions- und emissionsspektroskopischen Verfolgung der Wechselwirkung des Platinkomplexes (14) mit Pd(II), wurde außerdem das Koordinationsverhalten von Rh(I) bezüglich (14) spektroskopisch untersucht. Da das an (14) gebundene elektronenarme Bipyrimidin mit seinen freien Koordinationsstellen über gute π -Akzeptoreigenschaften verfügen sollte, lässt sich erwarten, dass Rhodium(I) dadurch gut stabilisiert wird und bereitwillig an das Bipyrimidin bindet.

Von beiden Metallverbindungen wurden jeweils Stammlösungen hergestellt, aus denen dann die Entnahme der für die Umsetzungen erforderlichen Mengen erfolgte. Die aus der Reaktionslösung entnommene Probe wurde verdünnt und anschließend vermessen. Die Reaktion von **(14)** mit μ -Dichloro-tetraethylen-dirhodium(I) geschah in einem stöchiometrischen Verhältnis Pt/Rh 1:2, so dass bei Bindung von zwei Rh(I)-Komplexfragmenten an **(14)** insgesamt ein tetranuklearer Fe/Pt/Rh₂-Komplex entstehen würde. Sofort nach dem Zusammengeben der beiden Metallkomplexlösungen war eine deutliche Farbänderung zu beobachten. Während die Lösung des Platinkomplexes **(14)** eine schwach gelbe und die des Rhodiumkomplexes eine hell-orangene Farbe hatte, nahm die Reaktionsmischung eine rotbraune Färbung an. Abbildung 37 zeigt die in Dichlormethan aufgenommenen Absorptionsspektren.

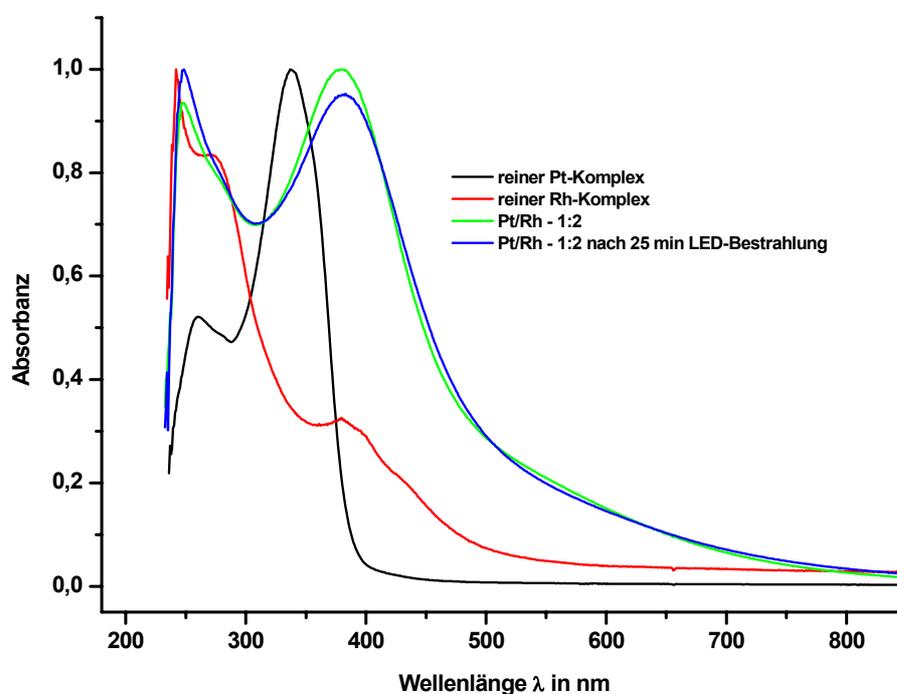


Abbildung 37: Normierte Absorptionsspektren des reinen Pt- und Rh-Komplexes sowie der Umsetzung von **(14)** mit der Rh(I)-Verbindung; in Dichlormethan, $c = 2,5 \times 10^{-5}$ mol/l

Im Absorptionsspektrum ist eine deutliche Veränderung aufgrund der Reaktion der beiden Komponenten erkennbar. Die *in situ* gebildete neue Verbindung zeigt zwei Absorptionen bei $\lambda = 379$ und 247 nm, wovon die langwellige Absorptionsbande sehr breit ist und bis in den roten Bereich des Spektrums ausläuft. Nach Bestrahlung der 1:2-Pt/Rh-Mischung im Spektrometer und einer darauf folgenden 25-minütigen Bestrahlung mit einer LED-Lampe bei $\lambda = 470$ nm konnten im Gegensatz zur Umsetzung von **(14)**

mit Pd(II) keine spektralen Veränderungen mehr festgestellt werden. Aufgrund der Wechselwirkung von **(14)** mit Rh(I) ändern sich auch die Emissionseigenschaften. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 38 die Emissionsspektren in Dichlormethan für den reinen Platin- und Rhodiumkomplex sowie für die Umsetzung von **(14)** mit zwei Äquivalenten der Rhodium(I)-Verbindung dargestellt.

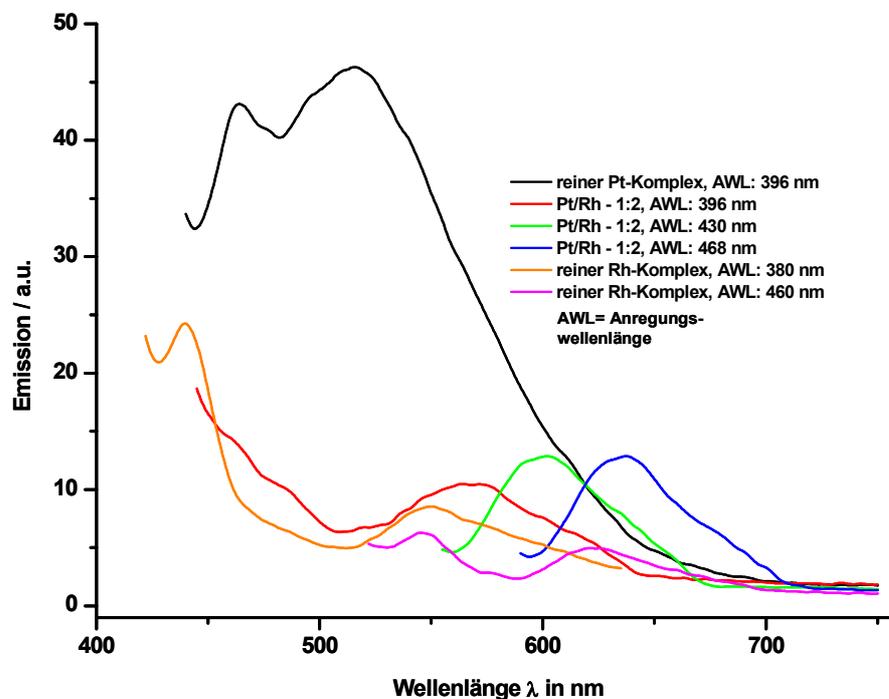


Abbildung 38: Emissionsspektren von **(14)**, μ -Dichloro-tetraethylen-dirhodium(I) und der Umsetzung Pt / Rh im Verhältnis 1:2; in Dichlormethan, $c = 2,5 \times 10^{-5}$ mol/l

Der reine Platinkomplex weist nach Anregung bei $\lambda = 396$ nm zwei Emissionsbanden bei $\lambda = 465$ und 515 nm auf, wovon letzteres Signal das Emissionsmaximum darstellt. Nach Zugabe von zwei Äquivalenten der Rh(I)-Verbindung werden diese Emissionen fast völlig gelöscht. Bei $\lambda = 565$ nm wird bei derselben Anregungswellenlänge eine schwache Signal detektiert, dessen Ursprung schwierig zuzuordnen ist. Ein Vergleich der Spektren bei der Anregungswellenlänge $\lambda = 396$ nm mit denen aus der Umsetzung von **(14)** mit Pd(II) ergibt, dass dort ebenfalls bei $\lambda = 565$ nm eine schwache Emission zu beobachten war. Regt man die Reaktionsmischung Pt/Rh-1:2 langwelliger bei $\lambda = 430$ nm bzw. $\lambda = 468$ nm an, findet man Emissionen bei $\lambda = 600$ nm bzw. $\lambda = 637$ nm. Der reine Rhodiumkomplex emittiert schwach bei $\lambda = 625$ nm nach Anregung bei $\lambda = 460$ nm, so dass es sich bei der 637-nm-Bande der Reaktionsmischung um eine rotverschobene und in der Intensität gestiegene rhodiumbasierte Emission handeln

könnte. Anzumerken ist allerdings, dass der *in situ* generierte Pt/Pd-1:2-Komplex ebenfalls eine Emission bei $\lambda = 637$ nm nach Anregung bei $\lambda = 550$ nm aufweist.

3.3.2.3. Umsetzung von (14) mit *cis*-[PdCl₂(ACN)₂] und μ -Dichloro-tetraethylen-dirhodium(I)

In einem weiteren absorptions- und emissionspektroskopisch verfolgten Experiment wurde Komplex (14) nacheinander mit zwei Äquivalenten Pd(II) und anschließend zwei Äquivalenten Rh(I) zur Reaktion gebracht. Bei Belegung aller vier freien Koordinationsstellen an den Bipyrimidinliganden, würde ein hexanuklearer Fe/Pt/Pd₂/Rh₂-Komplex resultieren. Abbildung 39 zeigt die in Dichlormethan aufgenommenen Absorptionsspektren.

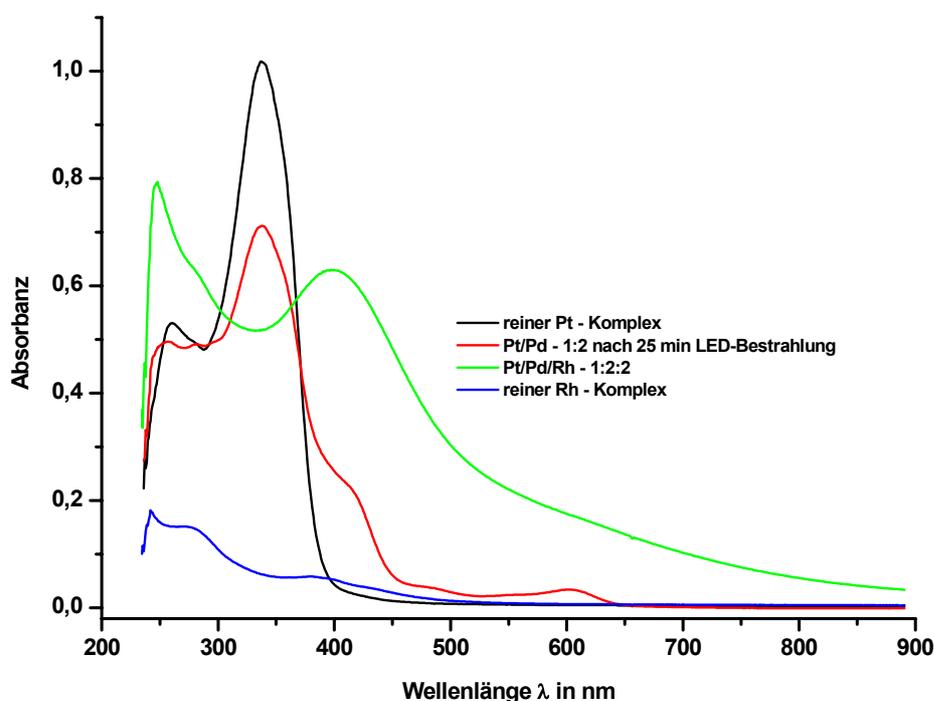


Abbildung 39: Absorptionsspektren von (14), μ -Dichloro-tetraethylen-dirhodium(I) und der Umsetzung (14) / Pd - 1:2 sowie (14) / Pd / Rh - 1:2:2; in Dichlormethan, $c = 2,5 \times 10^{-5}$ mol/l

Wie aus den Spektren ersichtlich ist, verursacht die Reaktion von (14) mit Pd(II) und Rh(I) eine deutliche Veränderung der Absorptionsspektren.

Nach Zugabe der Palladiumverbindung zum Komplex (14) im Verhältnis 1:2 erfolgte zunächst eine 25-minütige Bestrahlung mit einer LED-Lampe bei $\lambda = 470$ nm, wobei die Farbe der Lösung von kräftig-gelb nach türkis wechselte. Die 338 nm – Bande des Platinkomplexes nimmt in ihrer Intensität ab und es tauchen zwei neue

Absorptionsbanden bei ca. 420 nm und $\lambda = 602$ nm auf. Außerdem verschiebt sich die kurzwelligste Bande leicht hypsochrom von $\lambda = 260$ nm nach $\lambda = 255$ nm.

Die weitere Umsetzung der bestrahlten Lösung mit zwei Äquivalenten Rh(I) hat nochmals eine signifikante Änderung des Absorptionsspektrums zur Folge. Die Lösung verfärbt sich durch die Reaktion mit Rh(I) von türkis nach rotbraun. Es lassen sich für die Mischung Pt/Pd/Rh im Verhältnis 1:2:2 zwei Absorptionsbanden beobachten, von denen die langwelligere ihr Maximum bei $\lambda = 398$ nm besitzt und breit bis in den roten Bereich des Spektrums ausläuft. Die kurzwellige Bande mit Maximum bei $\lambda = 247$ nm hat eine höhere Intensität als die UV-Banden des Platin- und Rhodiumkomplexes sowie der Mischung Pt/Pd-1:2. Zum Vergleich ist außerdem das Absorptionsspektrum des reinen Rh-Komplexes dargestellt, das Banden bei $\lambda = 242$, 271 und 378 nm aufweist, aber trotz gleicher Konzentration wie der reine Platinkomplex geringere Absorbanzwerte besitzt. Die Reaktionslösung Pt/Pd/Rh-1:2:2 wurde nach Aufnahme der Spektren wie zuvor die Umsetzung Pt/Pd-1:2 für 25 Minuten mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 470$ nm bestrahlt, um die Lösung anschließend erneut zu vermessen und zu überprüfen ob eine photochemische Reaktion stattfindet. Kurz nach Beginn der Bestrahlung bildete sich ein brauner Niederschlag, der weitere spektroskopische Untersuchungen der Probe verhinderte. Da der Niederschlag erst während der Bestrahlung entstand, handelte es sich dabei wahrscheinlich um eine photoinduzierte Reaktion.

Die aufgezeichneten Emissionsspektren der Umsetzung Pt/Pd/Rh-1:2:2 in Dichlormethan weisen große Ähnlichkeiten zu den Spektren der Reaktionen Pt/Pd-1:2 und Pt/Rh-1:2 auf. Auf eine Darstellung wird deshalb an dieser Stelle verzichtet. Regt man alle drei Kombinationen bei $\lambda = 396$ nm an, so findet man bei Pt/Pd-1:2 sowie Pt/Rh-1:2 eine Emission bei $\lambda = 565$ nm und Pt/Pd/Rh-1:2:2 emittiert bei $\lambda = 569$ nm. Pt/Pd/Rh-1:2:2 und Pt/Rh-1:2 geben ein Emissionssignal bei $\lambda = 634$ nm bzw. $\lambda = 637$ nm, wenn bei $\lambda = 465$ nm bzw. $\lambda = 468$ nm eingestrahlt wird. Dies legt den Schluss nahe, dass die genannten Emissionen platinkomplexbasiert sind.

Insgesamt ist das Absorptions- und Emissionsverhalten der entsprechenden Reaktionsmischungen zu komplex, um eindeutig interpretiert werden zu können. Immerhin können aber folgende Schlüsse gezogen werden:

Komplex **(14)** ist in der Lage Pd(II)- und Rh(I)-Komplexfragmente zu binden, was durch Absorptions- und Emissionsspektroskopie eindeutig nachgewiesen werden konnte. Anhand der verschiedenen Absorptionsspektren kann unterschieden werden,

welches Metall am Platinkomplex koordiniert ist. Im Fall der Koordination des Palladiums(II) findet unter dem Einfluss von Licht eine photochemische Reaktion statt, die bisher nicht aufgeklärt werden konnte. Bei der Reaktion mit Rhodium(I) konnte ein solcher Effekt nicht beobachtet werden. Durch die Bindung eines Metallzentrums wird außerdem die Emission des reinen Platinkomplexes (**14**) teilweise bzw. vollständig gelöscht oder möglicherweise auch bathochrom verschoben und es werden neue Emissionssignale in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge detektiert.

3.3.3. Der tetranukleare Pt_2/Fe_2 -Arylacetylid-Komplex (**15**)

In Abschnitt 3.3.2., der die Herstellung von (**14**) beschreibt, wurde erwähnt, dass zur Reinigung der Verbindung (**14**) präparative Säulenchromatographie und anschließende Kristallisation nötig waren. Beim säulenchromatographischen Trennungsvorversuch, eluierte (**14**) zusammen mit einer zweiten Substanz, die danach durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden konnte und in der sehr geringen Ausbeute von 10 mg anfiel. Die geringe Menge war auch der Grund, weshalb mit (**15**) keine weiteren Umsetzungen vorgenommen werden konnten. Abbildung 40 zeigt das Formelbild der neuen Verbindung (**15**), wobei das an das Platin koordinierende Chelatdiphosphin 1,1'-Diisopropylphosphinoferrocen (dippf) nur schematisch dargestellt ist.

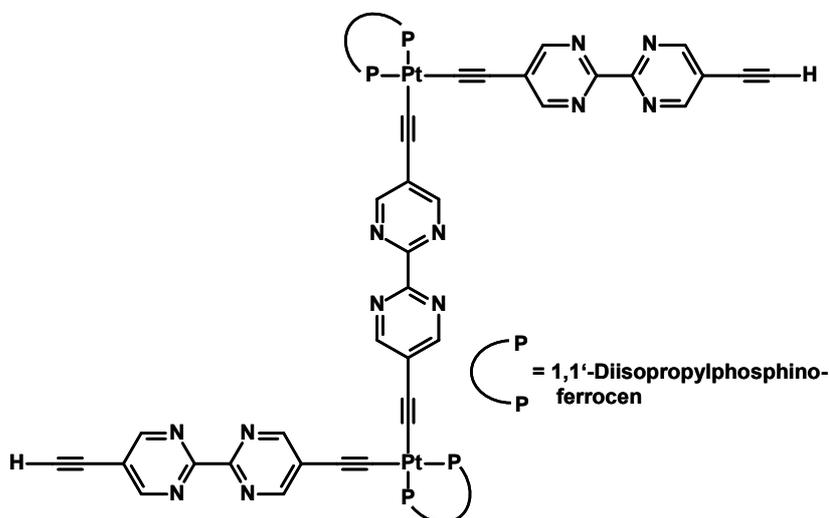


Abbildung 40: Formelbild des tetranuklearen Pt_2/Fe_2 -Arylacetylidkomplexes (**15**)

Es handelt sich dabei um einen dinuklearen Platin-Arylacetylidkomplex, in dem die beiden Platinzentren über einen Bipyrimidyl-Diacetylidliganden verbrückt werden. In der Literatur sind beispielsweise dinukleare Platinkomplexe bekannt, in denen die

Metalle über Acetylen- und Butadiinyleinheiten ^[155] oder über aromatische bzw. heteroaromatische Dialkinyne ^[150, 154-158] verbrückt sind. Eine Verbrückung mittels eines Dialkinyls des 2,2'-Bipyrimidins ist bisher noch nicht bekannt. Verbindung **(15)** enthält sechs freie 1,2-Diimin-Koordinationsphären, die bei Bindung von sechs Metallkomplexfragmenten zur Bildung eines heterodecanuklearen Komplexes führen würde. **(15)** lässt sich außerdem als Zwischenprodukt zur Synthese des angestrebten molekularen Quadrats auffassen. Bei einer Rotation um eine Platin-Kohlenstoffbindung des verbrückenden Liganden und einer damit einhergehenden *cis*-Stellung der beiden Bipyrimidylreste mit freier Alkinfunktion bezüglich des zentralen Dialkinyls, wäre die Voraussetzung für eine Zyklisierung zum Metallmakrozyklus geschaffen.

3.3.3.1. Struktur des Pt₂/Fe₂-Komplexes (15)

Eine strukturelle Charakterisierung von **(15)** gelang mittels ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse. Das Molekül liefert im 200-MHz-¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ insgesamt acht Resonanzen. Bei $\delta = 1,19$ ppm und $\delta = 1,45$ ppm erscheinen die Dubletts von Dubletts der Methylprotonen der Isopropylgruppe, die eine geminale H-H-Kopplung und eine geminale H-P-Kopplung zeigen. Die Protonen der Isopropyleinheit geben ein Multiplett bei $\delta = 2,82$ ppm und weisen einerseits eine vicinale H-P-Kopplung und eine geminale H-H-Kopplung auf. Jeweils ein Singulett zeigen die Protonen der endständigen Alkingruppen bei $\delta = 3,46$ ppm und die Protonen an den Cyclopentadienylingen bei $\delta = 4,44$ ppm. Im aromatischen Bereich erwartet man drei Resonanzen: zwei für die Bipyrimidineinheiten welche die endständigen Alkinfunktionen tragen und eine für die verbrückende Bipyrimidineinheit. Diese Signale finden sich bei $\delta = 8,90$ ppm, $\delta = 8,94$ ppm und $\delta = 9,00$ ppm. Die Intensitäten der einzelnen Resonanzen stimmen mit der Anzahl der entsprechenden Protonen überein. Aufgrund der vorhandenen geringen Substanzmenge konnte eine Charakterisierung durch ¹³C-Kernresonanzmessungen nicht erfolgen.

Alle vier Phosphoratome im Molekül geben im ³¹P-NMR-Spektrum ein einziges Signal bei $\delta = 29,79$ ppm, wobei die Platinsatelliten bei $\delta = 44,76$ ppm und $14,84$ ppm erscheinen, woraus eine ³¹P-¹⁹⁵Pt-Kopplung von 1212 Hz resultiert.

Eine massenspektrometrische Analyse erfolgte mittels ESI-MS in Chloroform/Methanol. Analog zu Verbindung **(14)** lässt sich beobachten, dass das Molekül ein Natriumion koordiniert und man detektiert das Molekülion ($[M + Na]^+$)

als Basispeak bei $m/z = 1864$ ist. Berechnetes und experimentell ermitteltes Isotopenmuster weisen eine sehr gute Übereinstimmung auf. Röntgenfähige Einkristalle der Verbindung **(15)** konnten durch Kristallisation aus einer Mischung aus 1,2-Dichlorethan/Pentan gewonnen werden. Abbildung 41 zeigt die Molekülstruktur von **(15)**.

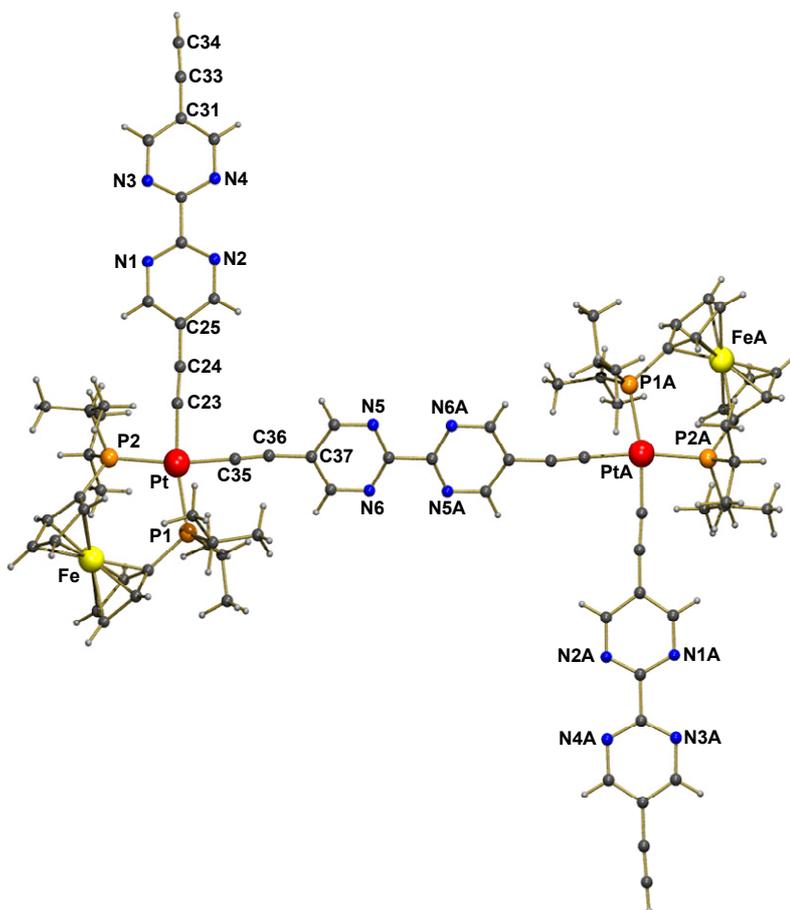


Abbildung 41: Molekülstruktur des Komplexes **(15)** – ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt-P(1) 2,328(3); Pt-P(2) 2,322(2); Pt-C(23) 1,975(9); Pt-C(35) 2,003(9); C(23)-C(24) 1,209(13); C(35)-C(36) 1,169(12); P(1)-Pt-P(2) 103,57(9); P(2)-Pt-C(23) 86,4(2); C(23)-Pt-C(35) 84,8(3); C(23)-C(24)-C(25) 175,3(10); Pt-(23)-C(24) 175,8(8); Pt-C(35)-C(36) 178,0(9); C(35)-C(36)-C(37) 173,3(11)

Beide Platinzentren befinden sich in einer pseudo-planar-quadratischen Koordinationsumgebung und werden jeweils vom chelatisierenden dppf und zwei Arylacetylidliganden koordiniert. Weitere Bindungsparameter werden im Folgenden anhand eines Platinzentrums erläutert. Die genannte Pseudogeometrie kommt durch den großen Bisswinkel des Diphosphins von $103,57(9)^\circ$ zustande, wodurch die anderen drei Bindungswinkel der Ebene, die durch P(1), P(2), C(23) und C(35) aufgespannt wird, mit $P(2)\text{-Pt-C}(23) = 86,4(2)^\circ$, $C(23)\text{-Pt-C}(35) = 85,3(4)^\circ$ und $P(1)\text{-Pt-C}(35) = 84,8(3)^\circ$,

vom idealen 90° -Winkel abweichen. Die Abstände Pt-P(1) und Pt-P(2) mit $2,328(3)$ Å und $2,322(2)$ Å entsprechen denen in Verbindung **(14)**, sind aber wiederum etwas länger als der Pt-P-Abstand im Platin-Ausgangskomplex $[\text{PtCl}_2(\text{dippf})]$ mit $2,2666$ Å^[149]. Betrachtet man die Platin-Acetylid-Abstände, so fällt auf, dass Pt-C(35) mit $2,003(9)$ Å nahezu die gleiche Länge hat wie in Verbindung **(14)** mit durchschnittlich $1,999$ Å und dass demgegenüber Pt-C(23) mit $1,975(9)$ Å kürzer ist als in **(14)**. Die Winkel Pt-C(23)-C(24) mit $175,8(8)^\circ$ und Pt-C(35)-C(36) mit $178,0(9)^\circ$ weichen nur wenig von der linearen Geometrie ab. Besonders auffällig ist aber das „Abknicken“ der Alkylgruppen am verbrückenden Bipyrimidin, was durch den Winkel C(35)-C(36)-C(37) mit $173,3(11)^\circ$ zum Ausdruck kommt.

Bei oberflächlicher Betrachtung der Molekülstruktur in der dargestellten Perspektive könnte man annehmen, dass alle drei Bipyrimidine in einer Ebene liegen, was jedoch nicht der Fall ist. Nur die Bipyrimidinringe, welche die endständigen Alkinfunktionen tragen, weisen zueinander eine Coplanarität auf. Das zentrale, die beiden Platinzentren verbrückende Bipyrimidin, ist aus dieser Ebene herausgedreht.

3.3.3.2. Spektrale Eigenschaften des Komplexes **(15)**

Das Absorptionsspektrum von **(15)** in Acetonitril mit drei Banden bei $\lambda = 219, 252$ und 337 nm ähnelt sehr dem des Platin-Bisacetylid-Komplexes **(14)**, das ebenfalls drei Banden (bei $\lambda = 235, 259$ und 338 nm) aufweist. Abbildung 42 zeigt sowohl das Absorptionsspektrum als auch die Emissionsspektren.

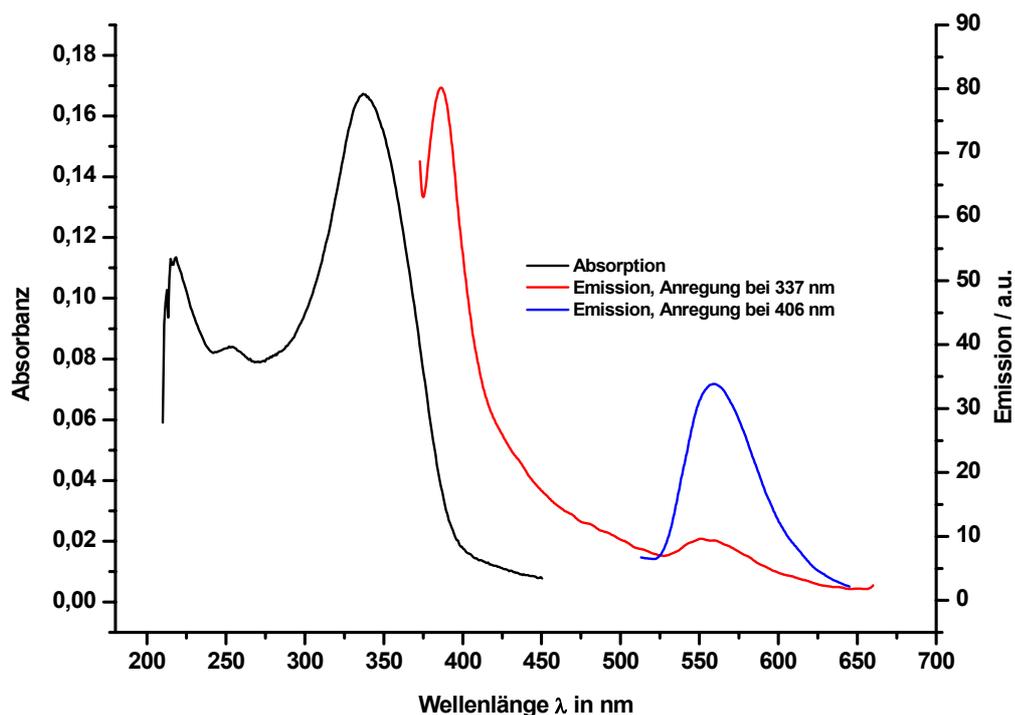


Abbildung 42: Absorptions- und Emissionsspektren des Komplexes (15) in Acetonitril

Regt man (15) bei $\lambda = 337$ nm in Acetonitril an, findet man eine intensive Emission bei $\lambda = 386$ nm, die sich als Fluoreszenz deuten lässt, und eine wesentlich weniger intensive Emission bei $\lambda = 550$ nm. Strahlt man etwas längerwellig in die auslaufende 337-nm-Absorptionsbande bei $\lambda = 406$ nm ein, wird letztere Emission deutlich stärker und bathochrom nach $\lambda = 569$ nm verschoben. Wie bei der Diskussion der spektralen Eigenschaften des Fe/Pt-Arylacetylid-Komplexes (14) bereits erwähnt, könnte es sich bei diesem Emissionssignal um eine Lumineszenz nach Anregung eines $[\text{Pt}(\text{II}) \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{C})]$ -Überganges handeln^[148, 151].

3.3.4. *Bis-(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'-bis(2-phenylethynyl)-2,2'-bipyrimidyl-ruthenium(II)hexafluorophosphat (16)*

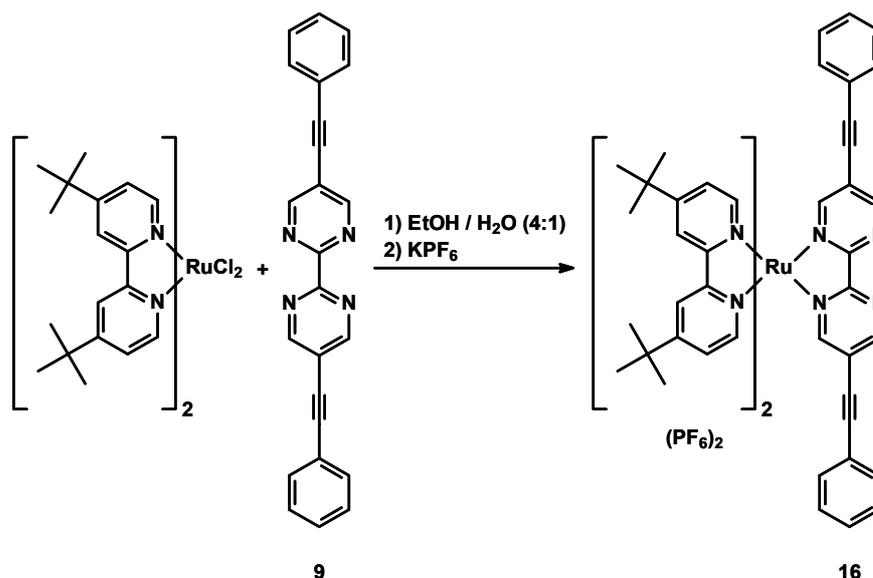
In Abschnitt 3.3.1.4., der sich mit Komplexverbindung (10) beschäftigte, wurden Versuche zur Herstellung heterobimetallischer Systeme ausgehend von (10) und geeigneten Ausgangsverbindungen eines Zweitmetalls beschrieben. Solche Zweikernkomplexe lassen sich unter anderem als katalytische Modellsysteme betrachten, wenn man aus dem hypothetischen Makrozyklus (11), an dessen endotopen Koordinationsstellen Katalysemetalle gebunden sind, eine Bipyrimidineinheit mit zwei Metallen gewissermaßen „herausschneidet“. Mit Komplex (10) scheiterte allerdings der Aufbau

von binuklearen Komplexen, weil vermutlich die im Molekül vorhandenen freien Alkinfunktionen Nebenreaktionen eingehen. Bei einer Substitution des Wasserstoffs am Alkin gegen einen organischen Rest ist hingegen zu erwarten, dass diese Nebenreaktionen unterdrückt werden.

Der Ersatz des Wasserstoffs an den Alkingruppen erfolgte dabei durch Phenylsubstituenten. Mit dem neuen System sollte es dann möglich sein, heterobimetallische Komplexe aufzubauen, um sie später in katalytischen Reaktionen zu testen. In einem solchen binuklearen Katalysatorkomplex kann das Katalysemetall in seiner Reaktivität durch verschiedenen Faktoren beeinflusst werden: Eine elektronische Beeinflussung kann durch die alleinige Anwesenheit des Bisbipyridin-Rutheniumkomplexfragmentes oder durch einen Oxidationsstufenwechsel des Rutheniums über den Brückenliganden 2,2'-Bipyrimidin hinweg erfolgen. Nach photochemischer Anregung des Rutheniums können außerdem Elektronen- und Energietransferprozesse stattfinden, die Einfluss auf den Ablauf von katalytischen Reaktionen nehmen. Mit Hilfe der Rutheniumeinheit sollten sich außerdem die Bindung von Metallen in der zweiten Koordinationssphäre des Brückenliganden oder am katalytisch aktiven Zentrum ablaufende Reaktionen optisch über die Absorptions- und Emissionsspektren anzeigen lassen. Im folgenden Abschnitt wird die Synthese des neuen Komplexes **(16)** beschrieben, der als Metalloligand fungieren soll.

3.3.4.1. Synthese des Ruthenium-Komplexes (16)

Zur Herstellung von **(16)** wurde der Ligand **(9)** in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (4:1) suspendiert, und in der Siedehitze erfolgte ein langsames Zutropfen von $[(tbbpy)_2RuCl_2]$ über einen Zeitraum von ca. 2 Stunden. Damit vermeidet man die Bildung eines binuklearen Rutheniumkomplexes als mögliches Nebenprodukt. Schema 26 gibt die Komplexierungsreaktion wieder.



Schema 26: Synthese des Komplexes (16)

Nach Überführung ins Hexafluorophosphatsalz und anschließender säulenchromatographischer Reinigung konnte (16) in 86 %iger Ausbeute isoliert werden.

3.3.4.2. Struktur des Komplexes (16)

Mittels $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde die Struktur des Komplexes (16) umfassend aufgeklärt. Im 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte eine eindeutige Zuordnung der Protonen zu den einzelnen Resonanzen durch ein H/H-COSY-Experiment vorgenommen werden. Die *tert*-Butylgruppen an den Bipyridinen, die gewöhnlich zwei Signale geben, zeigen nur eine Resonanz bei $\delta = 1,40$ ppm. Für die Phenylprotonen erscheint ein Multiplett im Bereich $\delta = 7,43 - 7,54$ ppm. Ebenfalls ein Multiplett geben die Protonen in 5,5'-Position des Bipyridins bei $\delta = 7,58 - 7,61$ ppm, bei denen eine *ortho*-Kopplung zur 6,6'-Position und eine *meta*-Kopplung zur 3,3'-Position besteht. Die in *ortho*-Position zum Stickstoff des Bipyridins befindlichen 6,6'-Protonen zeigen jeweils ein Signal bei $\delta = 7,84$ ppm und $\delta = 8,28$ ppm und koppeln zu den 5,5'-Protonen. Für die Wasserstoffatome in 3,3'-Position der Bipyridine erwartet man zwei Dubletts aufgrund einer *meta*-Kopplung zu den 5,5'-Protonen. Diese beiden Signale fallen aber zusammen, so dass nur ein Singulett bei $\delta = 8,86$ ppm resultiert. Die aromatischen Protonen am Bipyrimidin müssen zwei unterschiedliche Signale zeigen. Zwei Wasserstoffe auf der dem Ruthenium zugewandten Seite geben auf Grund von Anisotropieeffekten ein hochfeldverschobenes Dublett bei $\delta = 8,42$ ppm mit einer

meta-Kopplung. Die zum Ruthenium abgewandten Bipyrimidinprotonen erscheinen als Dublett bei $\delta = 9,28$ ppm. Die Intensitäten der einzelnen Signale entsprechen der im Molekül vorhandenen Anzahl der Protonen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnten mittels eines HSQC-Experimentes jene Signale, die eine C-H-Kopplung aufweisen, den entsprechenden Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Bei den quartären Kohlenstoffen ließ sich allerdings keine eindeutige Zuordnung vornehmen.

Eine massenspektrometrische Analyse durch Micro-Elektronensprayionisation von **(16)** in Methanol ergab, dass das einfach positiv geladene Komplextteilchens ($[\text{M} - \text{PF}_6^-]^+$) bei $m/z = 1141$ als Basispeak auftritt. Der Vergleich des Isotopenmusters dieses Teilchens mit der berechneten Zusammensetzung weist sehr gute Übereinstimmung auf. Unter Verlust eines Hexafluorophosphat-Anions und eines Moleküls HPF_6 erscheint mit ca. 16 % Intensität das einfach positiv geladene Teilchen ($[\text{M} - 2\text{PF}_6^- - \text{H}^+]^+$) bei $m/z = 995$. Außerdem findet man im Spektrum eine zweifach positiv geladene Molekülspezies ($[\text{M} - 2\text{PF}_6^-]^{2+}$) mit 82 % Intensität bei $m/z = 498$, die sich nach Abspaltung der zwei Hexafluorophosphat-Anionen bildet.

Eine C/H/N-Analyse bestätigt die molekulare Zusammensetzung $[\text{C}_{60}\text{H}_{62}\text{N}_8\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ru}]$.

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **(16)** in Aceton, gelang die Gewinnung von Einkristallen, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren.

Abbildung 43 zeigt die Molekülstruktur des Komplexkations von **(16)**.

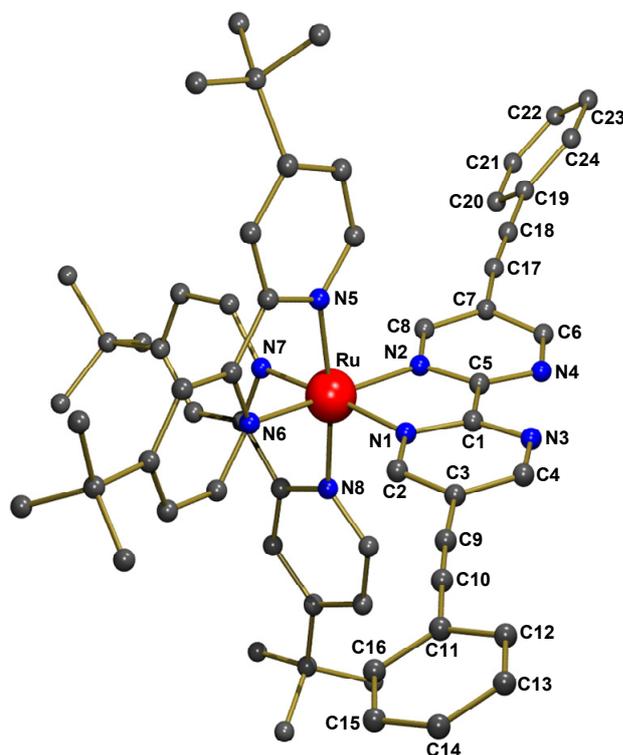


Abbildung 43: Molekülstruktur des Komplexations von **(16)** – ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-N(1) 2,052(4); Ru-N(2) 2,077(4); Ru-N(5) 2,067(4); Ru-N(6) 2,051(4); Ru-N(7) 2,067(4); Ru-N(8) 2,058(4); C(1)-C(5) 1,474(7); N(2)-C(5) 1,351(6); C(5)-N(4) 1,330(6); N(1)-C(1) 1,352(6); C(9)-C(10) 1,194(9); C(3)-C(9) 1,431(8); N(8)-Ru-N(2) 89,44(14); N(5)-Ru-N(8) 172,02(14); N(6)-Ru-N(1) 93,19(15); N(1)-Ru-N(8) 95,95(15); N(1)-Ru-N(5) 90,32(17); N(6)-Ru-N(7) 89,07(15); N(8)-Ru-N(7) 78,59(14); N(6)-Ru-N(8) 96,69(15); N(6)-Ru-N(5) 77,99(16); N(1)-Ru-N(2) 78,97(16); N(5)-Ru-N(2) 96,62(16); N(7)-Ru-N(2) 99,23(15); N(6)-Ru-N(2) 170,55(15); C(3)-C(9)-C(10) 176,2(6); C(7)-C(17)-C(18) 171,9(6)

Der Rutheniumkomplex **(16)** besitzt erwartungsgemäß oktaedrische Symmetrie. Allerdings führt die Koordination des Liganden **(9)** zu einer Verzerrung des Oktaeders. Das kommt besonders deutlich in den Winkeln N(6)-Ru-N(2) mit $170,55(15)^\circ$ und N(7)-Ru-N(2) mit $99,23(15)^\circ$ zum Ausdruck, die deutlich von den Idealwinkeln 180° bzw. 90° abweichen. Alle drei Liganden haben mit N(8)-Ru-N(7) = $78,59(14)^\circ$, N(6)-Ru-N(5) = $77,99(16)^\circ$ und N(1)-Ru-N(2) = $78,97^\circ$ sehr ähnliche Bisswinkel. Die Ru-N-Bindungsabstände zu den Bipyridinliganden variieren von $2,051(4)$ Å bis $2,067(4)$ Å und sind vergleichbar mit denen anderer bekannter bisheteroleptischer Rutheniumkomplexe ^[126, 132, 144].

Der Ru-N(1)-Abstand zum Bipyrimidin mit $2,052(4)$ Å unterscheidet sich nicht von den Ru-N-Abständen der bpy-Liganden, hingegen ist die Länge Ru-N(2) mit $2,077(4)$ Å der längste Ru-N-Abstand im Komplex. Die Bindung des Bipyrimidins an das Ruthenium

bewirkt dessen leichte Deformation bezüglich der C(1)-C(5)-Achse, so dass die Winkel N(1)-C(1)-C(5) und N(2)-C(5)-C(1) mit $115,0(4)^\circ$ und $115,4(4)^\circ$ im Gegensatz zum freien Liganden, in dem die Winkel bei $117,05(16)^\circ$ und $117,00(16)^\circ$ liegen, etwas verkleinert sind. Der sterische Zwang, der durch die Koordination von **(9)** aufgebaut wird, hat außerdem zur Folge, dass die Acetyleneinheiten mit den daran gebundenen Phenylringen von der Linearität abweichen. Die Abweichung an C(9) und C(10) mit dem Winkel C(3)-C(9)-C(10) = $176,2(6)^\circ$ ist relativ gering, während der Winkel C(7)-C(17)-C(18) mit $171,9(6)^\circ$ relativ stark davon abweicht. Eine weitere Folge des sterischen Zwanges ist das Herausdrehen der Phenylsubstituenten aus der Bipyrimidinebene. Der an C(18) gebundene Ring ist um $44,9^\circ$ und der an C(10) gebundene Ring um $16,1^\circ$ aus dieser Ebene herausgedreht.

3.3.4.3. Spektrale Eigenschaften des Komplexes **(16)**

Der in Dichlormethan gelöste Komplex **(16)** weist im UV/vis-Spektrum vier Absorptionsbanden bei $\lambda = 245$ nm, 286 nm, 388 nm und 541 nm auf. Abbildung 44 zeigt im linken Teil das Absorptionsspektrum und im rechten Teil das Emissionsspektrum.

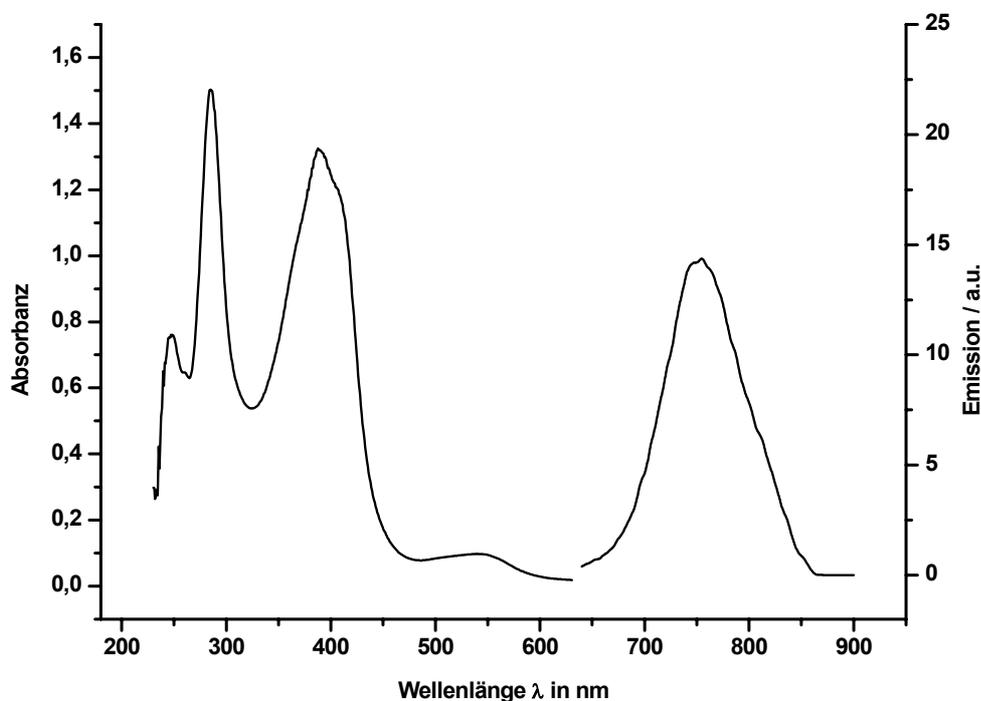


Abbildung 44: Links – Absorptionsspektrum von **(16)**, rechts – Emissionsspektrum (in Dichlormethan)

Mit Hilfe der Resonanz-Raman-Spektroskopie konnten die Absorptionsbanden in Komplex **(16)** den entsprechenden elektronischen Übergängen zugeordnet werden ^[159]. Bei der 286 nm-Absorption handelt es sich um einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang innerhalb des *tert*-Butylbipyridinliganden. Die 388 nm-Bande kann einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Bipyrimidins zugewiesen werden. Eine langwellige Schulter der 388 nm-Bande bei $\lambda = 425$ nm, die im vorliegenden Spektrum nicht aufgelöst ist, in einem UV/vis-Spektrum im Rahmen der Raman-Charakterisierung aber gefunden wurde, bezeichnet einen MLCT-Übergang vom Ru(II)-Zentralion auf den Bipyridinliganden. Die langwelligste Absorption bei $\lambda = 541$ nm ist ein MLCT-Übergang vom Ruthenium(II) auf den koordinierten Bipyrimidinliganden. Nach Anregung im MLCT-Übergang [Ru(II) $\rightarrow \pi^*$ (subst.-bpym)] bei $\lambda = 541$ nm, detektiert man eine schwache Emission im roten Bereich des sichtbaren Lichts bei $\lambda = 755$ nm.

Für den angeregten Zustand in Dichlormethan bei Raumtemperatur wurde eine Lebensdauer von $\tau = 52$ ns bestimmt, womit dieser geringfügig langlebiger ist als der angeregte Zustand des entsprechenden Rutheniumkomplexes des unsubstituierten Bipyrimidins mit einer Lebenszeit von $\tau = 40$ ns ^[132]. Im Gegensatz zum *Tris*(2,2'-bipyridin)ruthenium(II), dem Prototyp der Polypyridin-Ruthenium-Komplexe, mit einer relativ langen Lebensdauer von ~ 1 -10 μ s abhängig von Medium und Temperatur ^[21, 72, 74-76], weist **(16)** eine sehr kurze Lebenszeit des angeregten Zustandes auf. Die Abklingkurve der Lumineszenz lässt sich mit einem monoexponentiellen Ansatz beschreiben.

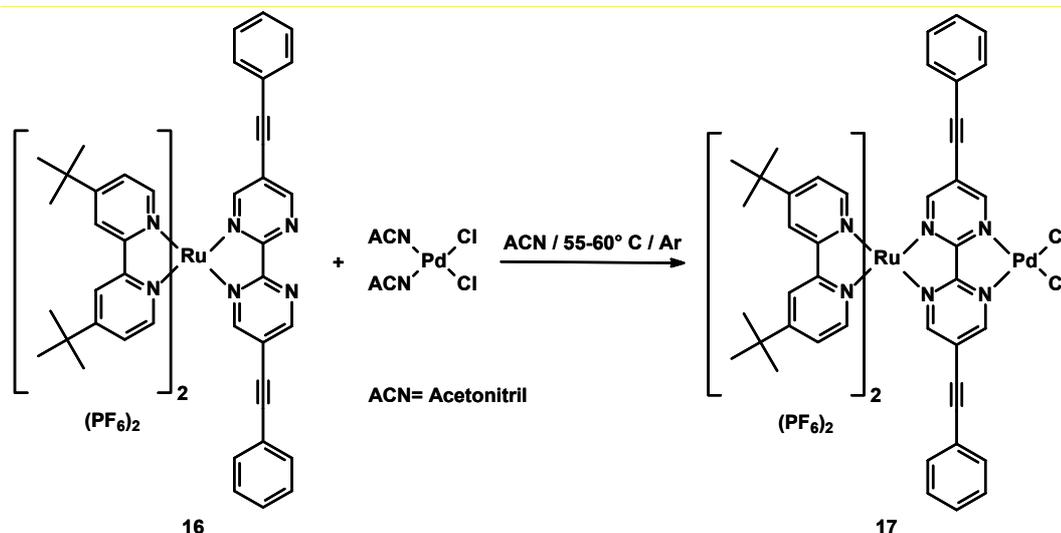
Vergleicht man die Absorptions- und Emissionsdaten mit dem des 5,5'-diethinylsubstituierten Bipyrimidin-Ruthenium-Komplexes **(10)**, so stellt man große Ähnlichkeiten fest. Komplex **(10)** besitzt sein langwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda = 536$ nm und emittiert bei Einstrahlung in diese Bande bei $\lambda = 758$ nm. Aufgrund der Phenylalkineinheiten am Bipyrimidin des Komplexes **(16)**, die prinzipiell das Ausmaß der Delokalisation in diesem Liganden im Vergleich zum diethinylsubstituierten Bipyrimidin **(8)** im Komplex **(10)** erhöhen und damit eine Veränderung der Energieniveaus im Molekül bewirken sollten, würde man deutlich andere photo-physikalische Eigenschaften für **(16)** erwarten, also gravierendere Unterschiede hinsichtlich der Energie der ¹MLCT-Übergänge und des emittierten Lichtes. Bei der Diskussion der Struktur des Komplexes **(16)** wurde erwähnt, dass mit der Koordination des Bipyrimidins **(9)** an das Ruthenium eine Verdrillung der Phenylringe bezüglich der Bipyrimidinebene verbunden ist. Dadurch wird die Konjugation im Liganden **(9)**

verringert und damit ähneln sich das 5,5'-diethinyl- und das 5,5'-phenylethynyl-substituierte Bipyrimidin (**8**) bzw. (**9**), so dass darin die Ursache für die nahezu gleichen Absorptions- und Emissionseigenschaften der beiden Komplexe zu suchen ist.

3.3.5. *Synthese des heterobimetallischen Ru(II)/Pd(II)-Komplexes (17)*

Im Abschnitt 3.3.4. wurde erläutert, dass der Ruthenium-Bipyrimidin-Komplex (**16**) als Metalloligand zum Aufbau heterobimetallischer Systeme geeignet sein sollte. Die entstehenden Zweikernverbindungen sollten dann auf ihr katalytisches Potential sowohl in thermisch induzierten als auch in lichtaktivierten Katalysen untersucht werden.

Im Folgenden wird die Herstellung eines heterobinuklearen Ruthenium(II)-Palladium(II)-Komplexes und dessen Anwendung in katalytischen Reaktionen beschrieben. Um diesen Zweikernkomplex - ausgehend von (**16**) - darzustellen, erhitzt man Komplex (**16**) fünf Stunden mit einem leichten Überschuss *Bis*(acetonitril)-palladium(II)chlorid in Acetonitril als Solvens bei 55-60° C unter einer Argonatmosphäre. Schema 27 veranschaulicht die Umsetzung.



Schema 27: Synthese des heterobinuklearen Ru(II)/Pd(II)-Komplexes (**17**)

Die anfänglich rotbraune Lösung nimmt schon nach kurzem Erhitzen eine intensiv grüne Farbe an. Nach beendeter Reaktion erfolgte ein vollständiges Abdestillieren des Acetonitrils. Der erhaltene Rückstand wurde in wenig Aceton aufgenommen und in stark gerührtem Diethylether ausgefällt. Nach Filtration und mehrmaligem Waschen des Niederschlages mit Diethylether und Pentan konnte (**17**) in 83% Ausbeute als grüner Feststoff isoliert werden.

3.3.5.1. Struktur des binuklearen Komplexes (17)

Verbindung (17) wurde durch ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Im 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum lässt sich die Koordination des Palladiums eindeutig anhand der chemischen Verschiebung der Bipyrimidinsignale nachweisen, und die Zuordnung aller Resonanzen konnte mittels eines H/H-COSY-Experimentes erfolgen. Die beiden Paare von chemisch nicht äquivalenten Protonen am Bipyrimidin weisen im Einkernkomplex (16) zwei Signale bei $\delta = 8,42$ und $\delta = 9,28$ ppm auf. Aufgrund der Koordination des Palladiums erfährt eines der Signale im Zweikernkomplex (17) eine signifikante Tieffeldverschiebung zu $\delta = 8,78$ ppm, während die andere Resonanz mit $\delta = 9,24$ ppm nur geringfügig beeinflusst wird. Wegen einer *meta*-Kopplung der bpym-Protonen untereinander würde man beide Signale als Dubletts erwarten. Man findet jedoch zwei Singulett, da diese Kopplung im Spektrum nicht aufgelöst wird. Die *tert*-Butylgruppen der Bipyridine erscheinen bei $\delta = 1,39$ und $1,41$ ppm. Ein Multipllett bei $\delta = 7,38 - 7,53$ ppm ist den Phenylprotonen zuzuordnen. Die in 5,5'-Stellung der tbbpy-Liganden befindlichen Wasserstoffatome sollten ein Dublett von Dubletts geben, zeigen aber ein Triplet bei $\delta = 7,61$ ppm mit einer *ortho*-Kopplung zur 6,6'-Position. Die 6,6'-Protonen am bpy ergeben jeweils ein Dublett aufgrund der *ortho*-Kopplung zur 5,5'-Position bei $\delta = 7,79$ und $\delta = 8,58$ ppm. Die verbleibenden 3,3'-Protonen liefern nur ein Signal bei $\delta = 8,85$ ppm und zeigen statt zwei Dubletts nur ein Singulett.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnte mittels eines HSQC-Experimentes den Kohlenstoffatomen, die eine C/H-Kopplung aufweisen, das entsprechende Signal zweifelsfrei zugeordnet werden. Bei den quartären Kohlenstoffen der Aromaten konnte allerdings keine eindeutige Zuordnung der Signale zu den einzelnen Liganden erfolgen.

Im ESI-Massenspektrum tritt bei $m/z = 1282$ ein Peak auf, der einer palladiumhaltigen Spezies ($[\text{M}-\text{Cl}-\text{HPF}_6]^+$) zuzuordnen ist, die durch Abspaltung eines Chloridanions und eines Moleküls HPF_6 entsteht. Ein Peak bei $m/z = 1102$ lässt sich durch Abspaltung zweier Moleküle HPF_6 , zweier Chloridanionen und eines Protons erklären. Bei der halben Masse $m/2z = 551$ erscheint die zweifach geladene palladiumhaltige Spezies, die durch Abspaltung von zwei Molekülen HPF_6 und zwei Chlorid entsteht. Daneben wird im Spektrum auch der palladiumfreie Rutheniumkomplex (16) bei $m/z = 1141$ für ($[\text{M}-\text{PdCl}_2-\text{PF}_6]^+$), $m/z = 996$ für ($[\text{M} - \text{PdCl}_2 - \text{PF}_6^- - \text{HPF}_6]^+$) und $m/2z = 498$ für ($[\text{M} - 2 \text{PF}_6^-]^{2+}$) gefunden.

3.3.5.2. Spektrale Eigenschaften des Zweikernkomplexes (17)

Die Koordination des Palladium(II)chlorid-Fragmentes an das Rutheniumchromophor (16) hat eine deutliche Änderung der spektralen Eigenschaften zur Folge. In Abbildung 45 sind zum Vergleich die Absorptionsspektren des mononuklearen Rutheniumkomplexes (16) und des binuklearen Ruthenium-Palladium-Komplexes (17) wiedergegeben.

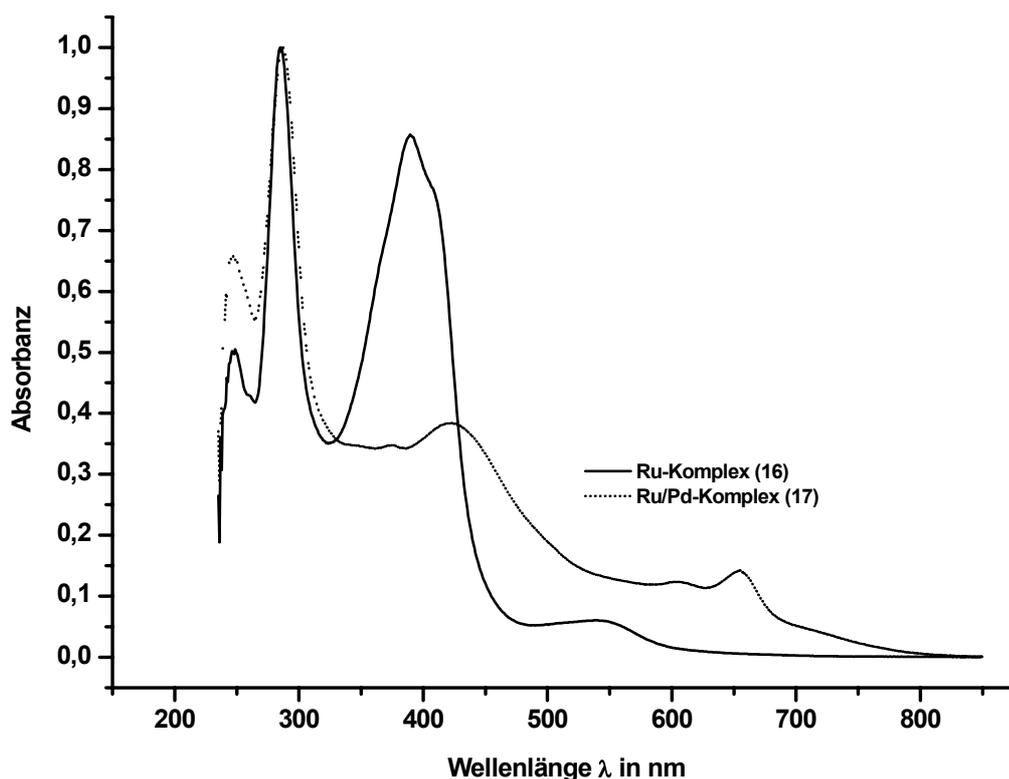


Abbildung 45: Absorptionsspektren der Komplexe (16) und (17) (in Dichlormethan, $c = 8 \times 10^{-6}$ mol/l)

Komplex (17) zeigt Absorptionen bei $\lambda = 248, 287, 420$ und 655 nm, die weitgehend mit Hilfe von Resonanz-Raman-Messungen zugeordnet werden konnten ^[159]. Bei der 287 nm-Bande handelt es sich um den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der *tert*-Butylbipyridinliganden, und man erkennt beim Vergleich der Spektren von (16) und (17), dass dieser Übergang durch die Koordination des Palladiums nicht beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu verschiebt sich der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang innerhalb des Bipyrimidinliganden von $\lambda = 389$ nm beim Ruthenium-Komplex (16) um 31 nm bathochrom auf $\lambda = 420$ nm im Ru/Pd-Komplex (17). Darin zeigt sich deutlich die Auswirkung der Bindung des Palladiumkomplexfragmentes an das Bipyrimidin auf die energetische Lage der Molekülorbitale. Die Intensität des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges im Bipyrimidin der Verbindung (17) ist

wesentlich geringer als im Komplex **(16)**. Aufgrund der Koordination des Palladiums taucht bei $\lambda = 655$ nm eine neue Bande auf, die für die grüne Farbe der Verbindung verantwortlich ist. Bei dieser Absorption handelt es sich vermutlich um einen MLCT-Übergang. Eine abschließende Aufklärung konnte jedoch im Rahmen der Resonanz-Raman-Untersuchungen an Komplex **(17)** nicht mehr erfolgen ^[159]. Im Gegensatz zu Verbindung **(16)** weist der Ru/Pd-Komplex **(17)** keine Lumineszenz auf.

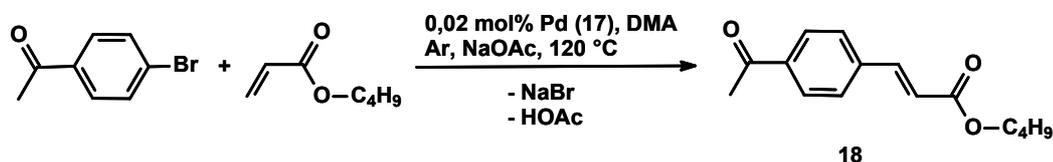
3.3.5.3. Katalytische *Heck*-Reaktion mit **(17)** als Präkatalysator

Die palladiumkatalysierte regio- und stereoselektive Alkenylierung und Arylierung von Olefinen, die allgemein hin als *Heck*-Reaktion bekannt ist, stellt eine der bedeutendsten metallorganischen C-C-Knüpfungsreaktionen in der organischen Synthese dar ^[160-162]. Häufig eingesetzte Präkatalysatoren für die homogenkatalytische Reaktion sind das *Tetrakis*(triphenylphosphin)palladium(0) oder Palladium(II)salze wie z.B. Palladiumacetat, die intermediär im Reaktionsmedium zu Palladium(0) reduziert werden, wobei das Palladium(0) durch zugesetzte monodentate Phosphinliganden stabilisiert wird ^[160, 161]. Daneben sind viele andere Katalysatorsysteme mit neuartigen Steuerliganden entwickelt worden, wie z.B. mit N-heterocyclischen Carbenen ^[163-166], Liganden mit C,P-Koordination ^[167-169], Phosphite ^[170], Phosphoniumsalze ^[171] und Systeme mit P,P-, N,P- und N,N-Koordination ^[172-177].

Im vorliegenden bimetallichen Komplex **(17)** kann die *Bis*-bipyridyl-bipyrimidyl-rutheniumkomplexeinheit die Funktion des Steuerliganden für das Katalysatormetall Palladium übernehmen. Das katalytische Potential der Verbindung in der *Heck*-Reaktion sollte einerseits in einer thermisch induzierten Dunkelreaktion untersucht werden. Andererseits galt es, die interessante Fragestellung zu beantworten, ob dieselbe Reaktion in Form einer lichtaktivierten Katalyse durchgeführt werden kann. Ein Energieeintrag in das System könnte durch Lichtanregung des Rutheniumchromophors und einem damit verbundenen Energie- bzw. Elektronentransfer erfolgen. Das die beiden Metallzentren verbrückende Bipyrimidin könnte dabei eine elektronische Kommunikation der Metalle gewährleisten.

Die thermisch induzierte *Heck*-Reaktion, in der die gut zu koppelnden Substrate 4-Bromacetophenon und Acrylsäure-(n-butyl)ester Verwendung fanden, wurde in Dimethylacetamid als Lösungsmittel bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C unter einer Argonatmosphäre durchgeführt. Vom Präkatalysator **(17)** wurde eine Stammlösung in Acetonitril hergestellt und die für die Katalyse erforderliche Menge

über eine Spritze zur Reaktionslösung gegeben. Um den Einfluss von Licht zunächst auszuschließen, wurde das Reaktionsgefäß mit Aluminiumfolie umwickelt. Die Reaktionsgleichung der *Heck*-Reaktion ist in Schema 28 dargestellt.



Schema 28: Thermisch induzierte *Heck*-Reaktion katalysiert durch den bimetallischen Komplex (17)

Die Ausbeute an Kupplungsprodukt (*E*)-4-Acetyl-zimtsäure(n-butyl)ester (18) wurde mittels GC-Analyse bestimmt. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der thermisch induzierten *Heck*-Reaktion.

Kat	c(Kat) [mol %]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Ausbeute (18) [%]	Selektivität [%]	TON	TOF
17	0,02	0	0	0	-	-	-
		0,5	0	0	-	-	-
		1	7,9	7,9	100	395	395
		2	37,4	37,4	100	1871	936
		3	57,5	57,5	100	2875	958
		4	60	60	100	-	-

Tabelle 1: Ergebnisse der thermisch induzierten *Heck*-Reaktion mit (17) als Präkatalysator; [6,25 mmol 4-Bromacetophenon; 6,75 mmol Acrylsäure-(n-butyl)ester; 7,0 mmol Natriumacetat; n(Kat) = 1,25 μ mol; 9 ml Dimethylacetamid; T = 120 °C; interner Standard: 0,53 g Diethylenglykol-*di*-(n-butyl)ether; Umsatz: Menge umgesetztes 4-Bromacetophenon; Selektivität: bezüglich (*E*)-4-Acetyl-zimtsäure(n-butyl)ester; TON: mol(Produkt) / mol(Katalysator); TOF: [TON / h]

Komplex (17) ist ein selektiver Katalysator in der thermisch induzierten *Heck*-Reaktion für die Synthese des Zimtsäureesters (18), allerdings wurde eine Induktionsperiode beobachtet. Erst nach 60 min Reaktionszeit konnte im GC das Auftreten des Produktes (18) detektiert werden. Nach vier Stunden Reaktionszeit waren dann 60 % des Substrates 4-Bromacetophenon umgesetzt. Das ausschließliche Produkt der Katalyse ist das *E*-Isomer des arylierten Olefins. Vergleicht man die Umsatzzahl von 395 nach einer Stunde Reaktionszeit mit der TON = 4800 eines tetranuklearen Ru₂/Pd₂-System aus der

eigenen Arbeitsgruppe ^[114], in dem Oxalamidinatoliganden als Brückenliganden fungieren, so ist festzustellen, dass **(17)** eine relativ geringe Aktivität in der thermisch induzierten *Heck*-Reaktion aufweist.

Für die Durchführung der *Heck*-Reaktion mit **(17)** als Präkatalysator, bei der untersucht werden sollte, ob der Katalysator durch Bestrahlung mit Licht aktiviert werden kann, wurden die Reaktionsbedingungen im Vergleich zur thermisch induzierten Reaktion modifiziert. Als Lösungsmittel wurde nunmehr THF und als Base Triethylamin an Stelle von Natriumacetat verwendet, da letzteres teilweise ungelöst in der Reaktionsmischung vorliegt, so dass die thermisch induzierte Umsetzung als heterogene Reaktion durchgeführt werden musste. Für eine effiziente Bestrahlung ist jedoch eine homogene Lösung erforderlich, weshalb Triethylamin zum Einsatz kam.

Dazu wurde die Reaktionsmischung, bestehend aus THF, *p*-Bromacetophenon, 0,06 mol % Komplex **(17)** (Verhältnis Katalysator:Substrat = 1:1650), Triethylamin und Acrylsäure(*n*-butyl)ester in einen Photoreaktor eingefüllt, der mit einer Tauchvorrichtung für eine LED-Lampe ausgestattet war. Unter Rühren erfolgte die Bestrahlung der Lösung bei einer Wellenlänge von $\lambda = 470$ nm. Eine konstante Reaktionstemperatur von 30 °C wurde durch Eintauchen des Reaktors in ein Wasserbad und Kühlen des LED-Stabes mit Druckluft gewährleistet. Eine Vergleichsprobe wurde in einem abgedunkelten Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur gerührt. Nach 20 Stunden erfolgte die Entnahme der Proben sowohl aus der bestrahlten Lösung als auch der im Dunklen gerührten Lösung. Eine GC-Analyse zeigte, dass in beiden Fällen kein Umsatz stattgefunden hatte. Die unter den gewählten Reaktionsbedingungen durchgeführte *Heck*-Reaktion mit dem binuklearen Ru/Pd-Komplex **(17)** als Präkatalysator konnte also nicht als lichtaktivierte Katalyse betrieben werden.

Neben den Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von Verbindung **(17)** in der *Heck*-Reaktion, wurde **(17)** außerdem in zwei weiteren Katalysen getestet: der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung und der anaeroben palladiumkatalysierten Alkoholoxidation. Die dazu durchgeführten Experimente werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

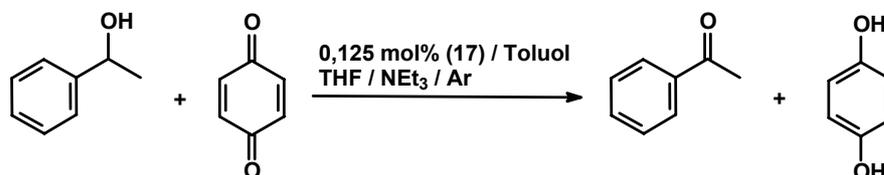
3.3.5.4. Weitere katalytische Testreaktionen mit (17) als Präkatalysator

Von Rau und Schäfer wurde ein heterobimetallischer Ruthenium/Palladium-Komplex synthetisiert, der in der Lage ist, bei Bestrahlung mit Licht in einer Acetonitrillösung in Anwesenheit von Triethylamin photokatalytisch Wasserstoff zu entwickeln ^[178]. Nach Anregung des Rutheniums mit Licht erfolgt dabei wahrscheinlich ein Elektronentransfer über den Brückenliganden hinweg auf das Palladium, das zu Pd(I) reduziert wird. Es steht dann ein Reduktionsäquivalent zur Reduktion eines Protons zur Verfügung, welches vermutlich vom Triethylamin stammt. Auf der Basis dieser Ergebnisse erschien es interessant zu untersuchen, ob Komplex (17) unter den gleichen Bedingungen ebenfalls dazu befähigt ist, photokatalytisch Wasserstoff zu erzeugen. Dazu wurde eine Acetonitrillösung in einem Schlenkgefäß, die den Komplex (17) in einer Konzentration von $c = 5 \times 10^{-5}$ mol/l und Triethylamin in einer Konzentration von $c = 2$ mol/l enthielt, mit einer LED-Lampe bei $\lambda = 470$ nm bestrahlt. Nach drei und vier Stunden erfolgte die Entnahme von Proben aus dem Gasraum über der Lösung, die sofort GC-analytisch untersucht wurden. Im GC konnte die Bildung von Wasserstoff jedoch nicht nachgewiesen werden. Nach Lichtanregung des Rutheniums scheint also kein effizienter Elektronentransfer über den Brückenliganden hinweg auf das Palladium zu erfolgen, da sehr wahrscheinlich andere Desaktivierungsprozesse des angeregten Zustandes bevorzugt sind.

Als eine weitere katalytische Testreaktion für Komplex (17) wurde die palladiumkatalysierte Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen untersucht ^[179]. Bei dieser Reaktion, die sowohl homogen als auch heterogen ablaufen kann, wird ein Alkohol durch einen Palladiumkatalysator oxidiert, welcher seinerseits durch ein Cooxidans wieder reoxidiert wird. Besonders interessant ist dabei die Verwendung von billigem molekularem Sauerstoff, um die oxidierte Form des Katalysators zu regenerieren. Beispiele für Katalysatoren die unter aeroben Bedingungen arbeiten sind das System Palladiumacetat/Stickstoffbase/Molsieb 3A/Toluol/80 °C/O₂ ^[180] und das sogar bei Raumtemperatur funktionierende System Palladiumacetat/Triethylamin/THF/Toluol/RT/Molsieb 3A/O₂ ^[181].

Um die katalytische Aktivität des binuklearen Ru/Pd-Komplexes (17) in einer anaeroben Alkoholoxidation zu testen, wurde die Oxidation von 1-Phenylethanol mit dem stöchiometrisch zugesetzten Cooxidans *p*-Benzochinon in Anwesenheit der Base

Triethylamin gewählt. Wie bei den vorhergehend beschriebenen Katalysen, sollte auch diese Reaktion sowohl als Dunkel- als auch als Lichtreaktion untersucht werden. Schema 29 veranschaulicht die mögliche katalytische Umsetzung mit (17) als Präkatalysator.

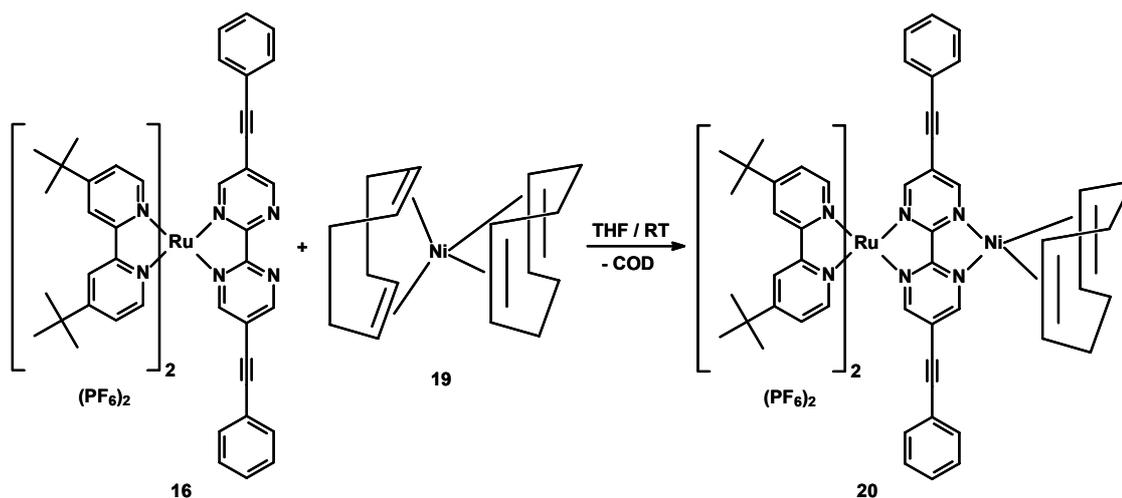


Schema 29: Mögliche katalytische Oxidation von 1-Phenylethanol zu Acetophenon mit (17) als Präkatalysator und *p*-Benzochinon als Cooxidans

Die Dunkelreaktion wurde zunächst bei Raumtemperatur durchgeführt. Da bei dieser Temperatur nach GC-Analyse kein Umsatz festgestellt werden konnte, erfolgte eine Erhöhung der Temperatur auf $T = 80\text{ °C}$. Auch bei dieser Reaktionstemperatur fand keine Umsetzung statt. Ebenso wenig wie die Oxidation thermisch zu aktivieren war, ließ sich die Umsetzung durch Einstrahlung von Lichtenergie initiieren.

3.3.6. Versuch zur Synthese eines heterobimetallischen Ru(II)/Ni(0)-Komplexes

Neben der Synthese des bimetallischen Ruthenium(II)/Palladium(II)-Komplexes (17), wurde außerdem der Versuch unternommen, den heterobimetallischen Ruthenium(II)/Nickel(0)-Komplex (19) durch Umsetzung des Metalloliganden (16) mit *Bis*(cycloocta-1,5-dien)nickel(0) herzustellen. Das Nickel sollte in der Lage sein, am elektronenarmen Bipyrimidin zu koordinieren, da durch π -Rückbindung eine Stabilisierung des elektronenreichen Ni(0)-Zentrums erwartet werden kann. Der entstehende Ru(II)/Ni(0)-Komplex wäre ein interessanter Präkatalysator für katalytische Umsetzungen, da sich das am Nickel gebundene Cycloocta-1,5-dien relativ leicht gegen Substrate ersetzen lassen sollte und das Nickel bereits in der Oxidationsstufe null vorliegt und ohne Induktionsperiode in einen katalytischen Zyklus eintreten könnte. Über den am Nickel koordinierten Metalloliganden ließe sich möglicherweise die Reaktivität des Katalysezentrums elektronisch oder photochemisch beeinflussen. Die mögliche Bildungsreaktion des binuklearen Ru(II)/Ni(0)-Komplexes (20) wird in Schema 30 veranschaulicht.



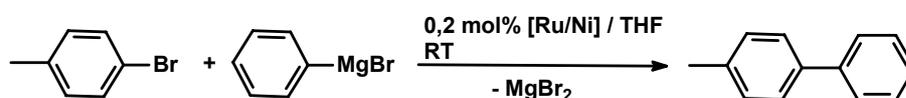
Schema 30: Reaktionsgleichung für die mögliche Bildung des Komplexes (20)

Die Komplexierungsreaktion wurde in THF durchgeführt, worin die Ausgangsverbindung (16) relativ schlecht löslich ist. Sofort nach Zugabe einer THF-Lösung von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (19) zur Suspension des Rutheniumkomplexes (16) resultierte eine klare rote Lösung, woraus gefolgert werden kann, dass eine Bindung des Nickels am Bipyrimidin stattgefunden hat. Die Substanz, die nach Aufarbeitung isoliert wurde, war jedoch einer strukturellen Charakterisierung nicht zugänglich. Es gelang weder ein massenspektroskopischer Nachweis des binuklearen $\text{Ru}(\text{II})/\text{Ni}(0)$ -Komplexes, noch konnte ein auswertbares ^1H -NMR-Spektrum erhalten werden, was vermutlich in der Bildung eines paramagnetischen Komplexes begründet ist. Trotz des Fehlens einer sicheren Strukturinformation sollte das katalytische Potential eines in Lösung *in situ* gebildeten Ruthenium(II)/Nickel(0)-Systems in einer metallorganischen C-C-Kupplungsreaktion, einerseits in einer Dunkelreaktion, andererseits in einer Lichtreaktion, untersucht werden. Im folgenden Abschnitt werden die dazu durchgeführten katalytischen Umsetzungen dargelegt.

3.3.6.1. Katalytische *Kumada-Corriu*-Kreuzkopplung des *in situ* gebildeten $\text{Ru}(\text{II})/\text{Ni}(0)$ -Systems (20)

Als katalytische Testreaktion wurde die *Kumada-Corriu*-Kreuzkopplung ausgewählt, bei der es sich um eine nickel- oder palladiumkatalysierte Alkenylierung und Arylierung von aliphatischen oder aromatischen Grignardverbindungen handelt^[182-184]. Effiziente Katalysatorsysteme enthalten als Steuerliganden beispielsweise zweizählige Phosphine^[185], Oxalamidinato-Liganden^[116], N-heterocyclische Carbene^[166] oder 1,3-Butadiene^[186].

Für die in THF bei Raumtemperatur durchgeführte Kreuzkupplung (Dunkelreaktion) wurde *p*-Bromtoluol als Elektrophil und Phenylmagnesiumbromid als Nukleophil verwendet. Von den beiden Metallkomplexen (**16**) und (**19**) wurde zunächst jeweils eine Stammlösung angesetzt, und im Anschluss erfolgte das Mischen der beiden Komplexlösungen mit einem Stoffmengenverhältnis Ru/Ni 1:1. Aus dieser Mischung wurde die für die Katalyse erforderliche Menge entnommen, zur Reaktionslösung gegeben und damit die katalytische Reaktion gestartet. Um den Einfluss von Licht zunächst auszuschließen, wurde das Reaktionsgefäß mit Aluminiumfolie abgedunkelt. Schema 31 zeigt die Reaktionsgleichung der *Kumada-Corriu*-Kreuzkupplung.



Schema 31: *Kumada-Corriu*-Kreuzkupplung katalysiert durch einen *in situ* generierten 1:1-Ru(II)/Ni(0)-Komplex aus Verbindung (**16**) und Ni(COD)₂ (**19**)

Die nach gewissen Zeitabständen aus der Reaktionsmischung entnommenen Proben, welche mittels GC analysiert wurden, zeigten dass eine katalytische Kreuzkopplungsreaktion stattgefunden hat. Um den Einfluss des Metalloliganden (**16**) auf die Katalyse hinsichtlich Umsatz, Selektivität, Ausbeute, Umsatzzahl und Umsatzfrequenz zu untersuchen, wurden vergleichende katalytische Reaktionen unter den gleichen Bedingungen einmal nur mit Ni(COD)₂ als Katalysator ohne zusätzliche stabilisierende Liganden und einmal mit Ni(COD)₂ unter Zusatz einer äquimolaren Menge des phenylacetylen-substituierten Bipyrimidins (**9**), durchgeführt. Die Ergebnisse aller drei katalytischen Umsetzungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Kat	c(Kat) [mol%]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Tol- Phen [%]	Phen ₂ [%]	Tol ₂ [%]	Selektivität [%]	TON (nach 3h)	TOF [TON/h]
16 + 19 (1:1)	0,2	24	47	19	16	2	40	37	12
19	0,2	24	77	39	22	10	50	175	58
19 + 9 (1:1)	0,2	24	62	32	20	7	51	73	24

Tabelle 2: Kreuzkupplung mit **(16)/(19)**-1:1, **(19)** und **(19)/(9)**-1:1 als Präkatalysatoren; [3,88 mmol 4-Bromtoluol; 3,9 mmol Phenylmagnesiumbromid (1,0 M-Lösung in THF; n(Kat) = 7,8 μ mol; 8 ml THF; T = 20 °C; interner Standard: 0,657 g n-Decan; TON: mol(Produkt) / mol(Katalysator); TOF: TON / h; Umsatz: Menge umgesetztes 4-Bromtoluol; Selektivität: bezüglich 4-Methylbiphenyl; Tol-Phen: 4-Methyl-biphenyl; Phen₂: Biphenyl; Tol₂: 4,4'-Dimethylbiphenyl]

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass Ni(COD)₂ (**19**) ohne die Zugabe eines zusätzlichen stabilisierenden Liganden das aktivste Präkatalysatorsystem in der Kreuzkupplungsreaktion darstellt. Mit diesem Katalysator wurde mit 77 % nach 24 h der höchste Umsatz an 4-Bromtoluol und die höchste Ausbeute mit 39 % an Zielprodukt 4-Methylbiphenyl erzielt. Etwas weniger aktiv als reines Ni(COD)₂ ist das System Ni(COD)₂ + Bipyrimidinligand (**9**). Da (**9**) ein Elektronenmangelaromat ist und über gute π -Akzeptoreigenschaften verfügen sollte, wird vermutlich der erste Schritt des katalytischen Zyklus, die oxidative Addition des Arylhalogenids an das Ni(0)-Zentrum aufgrund einer starken π -Rückbindung zu (**9**) erschwert, was zu einer Verlangsamung der Reaktion führt. Das System **(19)/(9)** zeigte im Vergleich zu den beiden anderen Systemen aber die höchste Selektivität (51 %). Ligand (**9**) eignet sich demnach nicht als effizienter Steuerligand zur selektiven Bildung des Produktes 4-Methylbiphenyl. Erstaunlich ist, dass Ni(COD)₂ (**19**) eine vergleichbare Selektivität aufweist, obwohl als zusätzliche Donorliganden nur Solvensmoleküle in der Reaktionsmischung vorhanden sind.

Am schlechtesten schneidet das aus **(16)** und **(19)** 1:1 *in situ* generierte Ru(II)/Ni(0)-System ab. Nach 24 Stunden wurden weniger als 50 % an 4-Bromtoluol umgesetzt und die Selektivität liegt mit 40 % unter den Werten für die beiden anderen Katalysatorsysteme. **(16)** als Metalloligand scheint die katalytische Reaktion also sogar zu inhibieren. Wie bereits erwähnt, weist das Bipyrimidin einen Elektronenmangel auf. Das koordinierte Rutheniumkomplexfragment zieht zusätzlich Elektronendichte vom

Liganden ab und verstärkt diesen Effekt noch. Die daraus resultierende gute π -Rückbindung des Nickels zum Bipyrimidin erschwert vermutlich daher eine oxidative Addition des Substrates 4-Bromtoluol und verlangsamt damit die Reaktion. Mit allen drei Präkatalysatorsystemen wurden auch erhebliche Mengen an den Homokopplungsprodukten 4,4'-Dimethylbiphenyl und Biphenyl gebildet. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die erzielten Umsatzfrequenzen weit unter denen anderer bekannter Katalysatoren mit Stickstoffdonorliganden liegen^[116].

Um den Einfluss einer Bestrahlung der durch das Ru/Ni-System katalysierten *Kumada-Corriu*-Kreuzkopplung hinsichtlich Verlauf und Selektivität zu untersuchen, wurde eine Reaktionslösung unter analogen Bedingungen im Vergleich zur Dunkelreaktion hergestellt und in einem Photoreaktor mit blauem Licht der Wellenlänge $\lambda = 470$ nm bestrahlt. Die GC-analytische Untersuchung der entnommenen Proben erbrachte das Ergebnis, dass kein Umsatz stattgefunden hatte. Da aber in der Dunkelreaktion bei Raumtemperatur eine Reaktion abläuft, ist entweder der Katalysator zerstört worden oder die Bestrahlung hatte einen inhibierenden Effekt auf die Katalyse.

3.3.7. *Der Synthesebaustein Bis(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'-dibromo-2,2'-bipyrimidyl-ruthenium(II)hexafluorophosphat (21)*

Für die in dieser Arbeit hergestellten Rutheniumkomplexe **(10)** und **(16)**, die neben den beiden 4,4'-*Di-^{tert}*butyl-2,2'-bipyridinen als „Zuschauerliganden“ ein 5,5'-disubstituiertes 2,2'-Bipyrimidin enthalten, wurde für die Darstellung folgende Synthesesequenz durchlaufen: 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin **(6)** musste zunächst mit Trimethylsilylacetylen bzw. mit Phenylacetylen in einer *Sonogashira*-Reaktion gekoppelt werden. Im Anschluss konnten die vorgefertigten Liganden **(7)** oder **(9)** durch Umsetzung mit dem Rutheniumausgangskomplex [(tbbpy)₂RuCl₂] dann unter Bildung der Verbindungen **(10)** bzw. **(16)** komplexiert werden. Denkbar wäre nun allerdings auch, 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin **(6)** zuerst an das Ruthenium zu binden, um anschließend die Bromfunktionen des koordinierten Liganden **(6)** mittels metallorganischer C-C- oder C-Heteroatom-Kopplungsreaktionen gegen andere Reste auszutauschen. Dafür bietet sich eine Vielzahl übergangsmetallkatalysierter Reaktionen an, in denen ein Arylhalogenid mit einem geeigneten Substrat gekoppelt wird. Die auszutauschenden Reste könnten

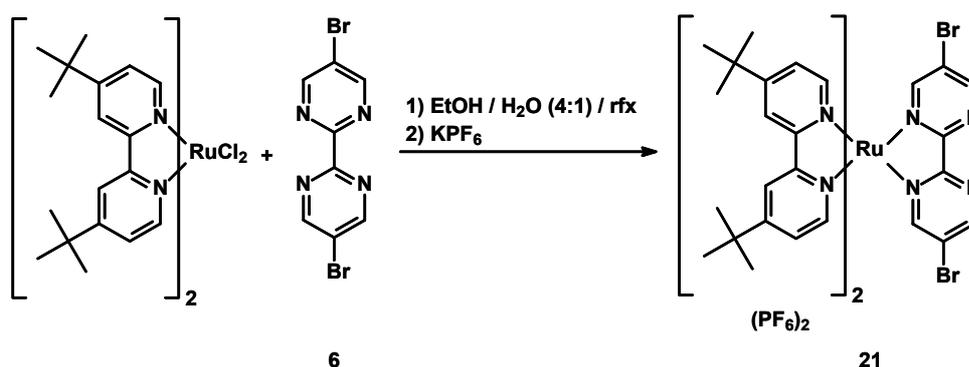
sowohl rein organischer als auch organometallischer Natur sein. In der Literatur ist dieser methodische Ansatz auch als „Chemie am Komplex“ bekannt ^[187].

Besonders reizvoll erscheint dabei die kovalente Verknüpfung von mehreren Metallkomplexen zum Aufbau von homo- und heteropolynuklearen Systemen, die potentiell interessante Anwendungen als molekulare photochemische Maschinen ^[8, 188], Metallodendrimere ^[10], photoaktive molekulare Drähte ^[13, 14] und für die Untersuchung von photoinduziertem Elektronen- und Energietransfer ^[8, 11, 67, 188-190] finden können. Bei den in der Literatur bereits beschriebenen metallorganischen C-C-Kupplungsreaktionen an Rutheniumkomplexen fanden z.B. die *Suzuki*- ^[191-193], die *Negishi*- ^[187], die *Sonogashira*- ^[194] und eine nickelkatalysierte Reaktion ^[195] Anwendung.

Im Folgenden werden zunächst Herstellung und Eigenschaften eines Ruthenium-Dibrombipyrimidin-Komplexes erläutert und im Anschluss wird auf die „Chemie am Komplex“ dieser Verbindung eingegangen.

3.3.7.1. Synthese des Ruthenium(II)-Dibrombipyrimidin-Komplexes (21)

Die Herstellung des Komplexes (21) erfolgte durch mehrstündiges Erhitzen am Rückfluss von $[(\text{tbbpy})_2\text{RuCl}_2]$ mit dem Liganden (6) in einem Ethanol-Wasser-Gemisch, wobei zu Beginn der Reaktion eine Lösung des Ruthenium-Ausgangskomplexes über einen Zeitraum von 1,5 Stunden zur Lösung des Liganden getropft wurde, um die Bildung des Ruthenium-Zweikernkomplexes zu vermeiden. Schema 32 zeigt die Reaktionsgleichung der Komplexbildung.



Schema 32: Komplexbildungsreaktion für Verbindung (21)

Nach abgeschlossener Umsetzung erfolgte eine Überführung des Komplexes (21) in das Hexafluorophosphatsalz und eine nachfolgende säulenchromatographische Reinigung lieferte (21) in einer Ausbeute von 75 %.

3.3.7.2. Struktur des Komplexes (21)

Komplex (21) konnte mittels ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden. Im 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum ließen sich alle Protonen mit Hilfe eines H/H-COSY-Experimentes zuordnen. Die *tert*-Butylgruppen der bpy-Liganden geben zwei Singulets bei $\delta = 1,37$ und $1,39$ ppm. Ein Multiplett bei $\delta = 7,55 - 7,58$ ppm wird den $5,5'$ -Protonen am tbbpy zugeordnet, von denen man zwei Dubletts von Dubletts erwarten würde, die in diesem Spektrum jedoch nur ein Signal liefern. Zwei Dubletts mit einer *ortho*-Kopplung von 6 Hz für die in $6,6'$ -Position der Bipyridine gebundenen Wasserstoffatome werden bei $\delta = 7,78$ und $8,25$ ppm beobachtet. Die $3,3'$ -bpy-Protonen zeigen im Spektrum zwei Dubletts bei $\delta = 8,84$ und $8,85$ ppm mit einer *meta*-Kopplung von 2 Hz zu den $5,5'$ -Protonen. Auch die beiden Paare chemisch nicht äquivalenter Protonen am Bipyrimidin erscheinen jeweils als Dublett mit einer *meta*-Kopplung von 2,4 Hz bei $\delta = 8,48$ und $9,29$ ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man erwartungsgemäß 15 Resonanzen, von denen jene mit C/H-Kopplung mit Hilfe eines HSQC-Experimentes den entsprechenden Kohlenstoffatomen zugeordnet werden konnten.

Das Micro-Elektronensprayionisations-MS einer Lösung des Komplexes in Aceton/Methanol zeigt zwei Peaks. Mit 98 % Intensität erscheint bei $m/z = 1099$ das einfach positiv geladene Komplexeilchen ($[\text{M} - \text{PF}_6]^{+}$), das unter Abspaltung eines Hexafluorophosphat-Anions gebildet wird. Bei $m/z = 477$ liefert der zweifach positiv geladene Rutheniumkomplex ($[\text{M} - 2 \text{PF}_6]^{2+}$), der nach Verlust zweier Hexafluorophosphat entsteht, ein Signal mit 100 % Intensität. Ein durch Abspaltung eines Hexafluorophosphat-Anions und eines Moleküls HPF_6 gebildetes einfach positiv geladenes Komplexeilchen, das man meistens im Massenspektrum von Polypyridin-Ruthenium-Komplexen detektieren kann, wird bei (21) nicht beobachtet.

Eine C/H/N-Analyse der Verbindung bestätigt deren elementare Zusammensetzung $[\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Br}_2\text{Ru}]$. Einkristalle des Komplexes (21) wurden durch Kristallisation aus einem Aceton-Diethylether-Gemisch erhalten, so dass die molekulare Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden konnte. Abbildung 46 zeigt die Molekülstruktur des Ruthenium-Komplexkations (21).

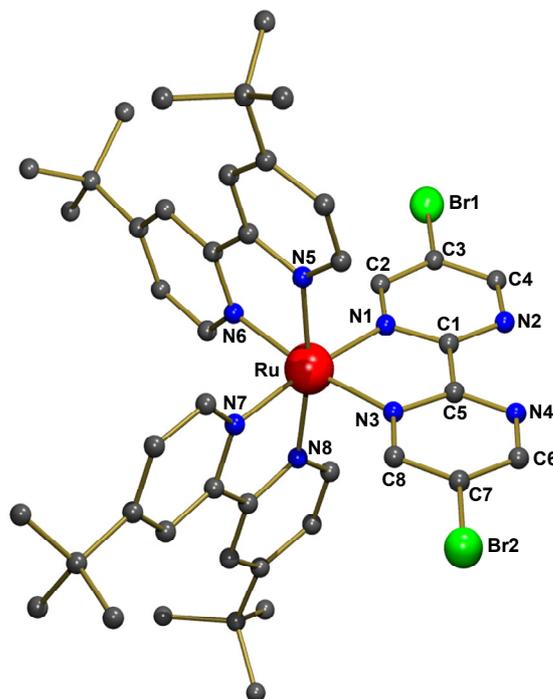


Abbildung 46: Molekülstruktur des Komplexations von **(21)** – ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-N(1) 2,059(6); Ru-N(3) 2,059(6); Ru-N(5) 2,059(5); Ru-N(6) 2,057(6); Ru-N(7) 2,070(6); Ru-N(8) 2,065(6); C(1)-C(5) 1,479(10); Br(1)-C(3) 1,881(7); N(1)-C(1) 1,352(9); N(6)-Ru-N(5) 78,5(2); N(8)-Ru-N(7) 78,6(2); N(1)-Ru-N(3) 79,1(2); N(6)-Ru-N(1) 95,9(2); N(6)-Ru-N(7) 88,5(2); N(3)-Ru-N(7) 97,0(2); N(1)-Ru-N(5) 91,6(2); N(5)-Ru-N(3) 95,5(2); N(5)-Ru-N(7) 93,7(2); N(3)-Ru-N(8) 91,7(2); N(1)-Ru-N(8) 96,6(2); N(5)-Ru-N(8) 170,0(2); N(1)-Ru-N(7) 173,7(2); N(6)-Ru-N(3) 172,2(2)

Das Ruthenium(II)zentrum mit d^6 -Elektronenkonfiguration und drei N,N' -Chelatliganden befindet sich wie erwartet in oktaedrischer Koordinationsumgebung. Durch die Bindung des Bipyrimidins (**6**) wird der Oktaeder allerdings leicht verzerrt, was in den Winkeln, N(3)-Ru-N(7) mit $97,0(2)^\circ$, N(1)-Ru-N(8) mit $96,6(2)^\circ$ und N(5)-Ru-N(8) mit $170,0(2)^\circ$ zum Ausdruck kommt, die von den Idealwinkeln relativ stark abweichen. Die beiden Abstände Ru-N(1) und Ru-N(3) zum Bipyrimidin haben mit $2,059(6)$ Å die gleiche Länge. Ebenso lang sind die Bindungen Ru-N(5) mit $2,059(5)$ Å und Ru-N(6) mit $2,057(6)$ Å. Der zweite Bipyridinligand weist mit $2,070(6)$ Å für Ru-N(7) und mit $2,065(6)$ Å für Ru-N(8) etwas größere Abstände als die übrigen Liganden auf. Alle genannten Ru-N-Bindungslängen liegen im typischen Bereich für Polypyridin-Ruthenium-Komplexe ^[126, 132, 144, 196].

Im Hinblick auf den Bisswinkel unterscheiden sich die verschiedenen Liganden nicht. Für die beiden bpy-Liganden beträgt er N(6)-Ru-N(5) = $78,5(2)^\circ$ und N(8)-Ru-N(7) = $78,6(2)^\circ$ sowie für das Bipyrimidin N(1)-Ru-N(3) = $79,1(2)^\circ$. Wie bereits bei anderen in

dieser Arbeit beschriebenen Ruthenium-Bipyrimidin-Komplexen wird das Bipyrimidin (**6**) durch die Koordination an das Metall leicht deformiert. So sind die Winkel N(1)-C(1)-C(5) mit $115,2(4)^\circ$ und N(3)-C(5)-C(1) mit $114,7(6)^\circ$ etwas kleiner als N(2)-C(1)-C(5) mit $118,3(6)^\circ$ und N(4)-C(5)-C(1) mit $119,9(7)^\circ$.

3.3.7.3. Spektrale Eigenschaften von (**21**)

Abbildung 47 veranschaulicht im linken Teil das Absorptionsspektrum und im rechten Teil das Emissionsspektrum des Komplexes (**21**). Im UV/vis-Spektrum in Acetonitril zeigt (**21**) vier Absorptionsmaxima bei $\lambda = 217, 285, 415$ und 510 nm. Auf der Basis der Erkenntnisse, die aus der Charakterisierung des Komplexes (**16**) mittels Resonanz-Raman-Spektroskopie gewonnen wurden, ordnen wir die langwelligste Bande bei 510 nm einem MLCT-Übergang (Ru(II) \rightarrow subst.-bpym) und die Bande bei $\lambda = 415$ nm einem MLCT-Übergang (Ru(II) \rightarrow tbbpy) zu. Bei der 285 nm-Bande handelt es sich mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit um den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der tbbpy-Liganden, da auch Komplex (**16**) bei derselben Wellenlänge absorbiert und aufgrund der Raman-Spektren von (**16**) die Zuordnung zum genannten Übergang erfolgte. Bei der sehr schwachen 365 nm-Schulter der 415 nm-Bande könnte es sich um den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Bipyrimidinliganden handeln. Zwei weitere Absorptionen, eine Schulter bei ca. 255 nm der 285 nm-Bande und die Bande bei $\lambda = 220$ nm können nicht zweifelsfrei einem bestimmten Übergang zugewiesen werden, besitzen aber als Ursprung sicherlich einen LC-Übergang.

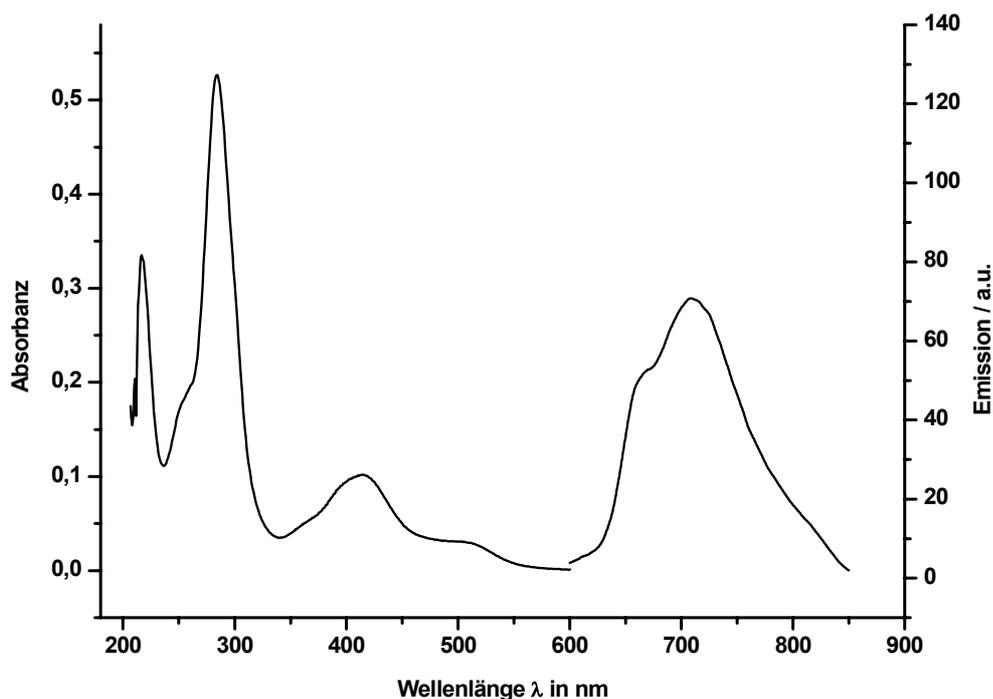
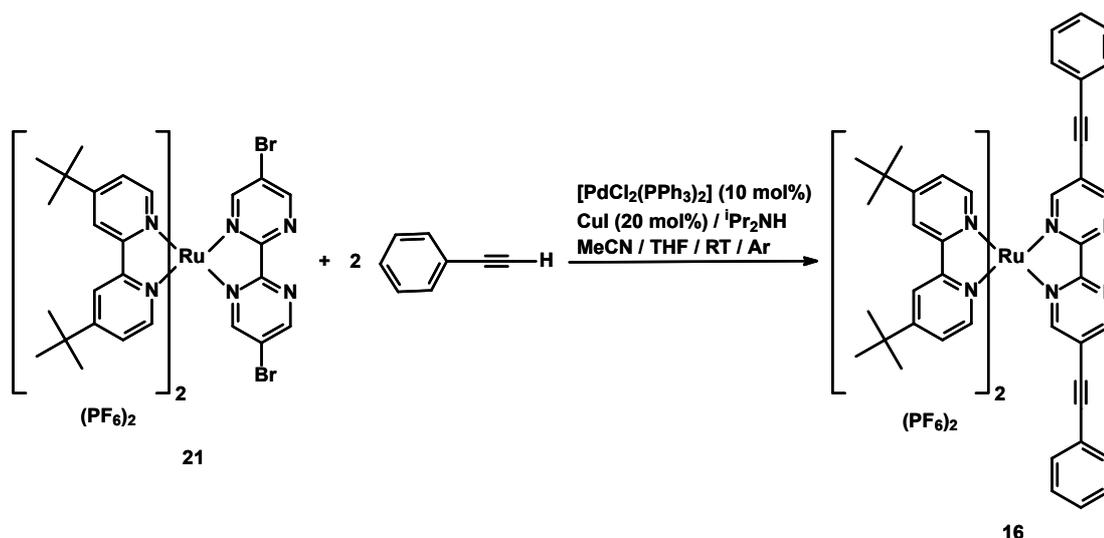


Abbildung 47: Links – Absorptionsspektrum von **(21)** in Acetonitril ($c = 1 \times 10^{-5}$ mol/l); rechts – Emissionsspektrum von **(21)** in Dichlormethan, $c = 1,35 \times 10^{-4}$ mol/l

Bei Anregung von **(21)** in der langwelligsten Absorptionsbande bei $\lambda = 510$ nm detektiert man in Dichlormethan ein Emissionssignal bei $\lambda = 709$ nm, das einem bipyrimidinbasierten Übergang zugeordnet wird.

3.3.8. „Chemie am Komplex“ – Synthese von *Bis(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'-bis(4-^{tert}butylphenyl)-2,2'-bipyrimidyl-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (22)*

Im einleitenden Abschnitt zur Verbindung **(21)** wurde dargelegt, dass dieser Komplex zu dem Zweck hergestellt wurde, um daran metallorganische C-C-Knüpfungsreaktionen vorzunehmen. In einem ersten Versuch wurde getestet, ob sich mittels der *Sonogashira*-Reaktion der in dieser Arbeit bereits auf einem anderen Wege hergestellte Komplex **(16)** synthetisieren lässt. Dazu erfolgte in einem Acetonitril-THF-Gemisch bei Raumtemperatur die Umsetzung von **(21)** mit Phenylacetylen in Anwesenheit von 10 mol % $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, 20 mol % CuI sowie einem Überschuss Diisopropylamin und damit unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie für die Herstellung der Liganden **(7)** und **(9)**. Die beabsichtigte Transformation von **(21)** zu Komplex **(16)** mittels einer *Sonogashira*-Reaktion ist in Schema 33 abgebildet.

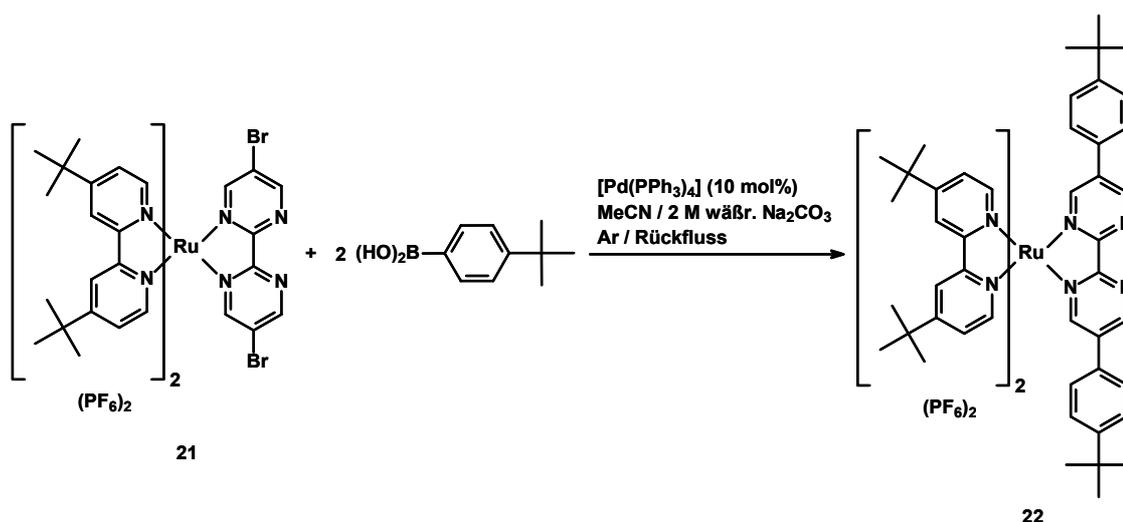


Schema 33: *Sonogashira*-Reaktion am Komplex (**21**)

Aufgrund der Koordination des Bipyrimidins (**6**) am elektronenziehenden Rutheniumkomplexfragment, sollten die 5,5'-Positionen des Liganden für eine Reaktion im Vergleich zum freien Liganden (**6**) zusätzlich aktiviert sein. Daher ist zu erwarten, dass die Bromfunktionen leicht gegen Phenylacetylenreste substituiert werden können. Eine massenspektrometrische Analyse des erhaltenen Rohproduktes lieferte den Nachweis, dass die *Sonogashira*-Reaktion am Komplex unter Bildung von (**16**) stattgefunden hat. Neben dem Zielprodukt (**16**) wurde im Massenspektrum allerdings eine Vielzahl weiterer nicht identifizierbarer Reaktionsprodukte detektiert, von denen Komplex (**16**) nicht sauber abgetrennt werden konnte. Damit ist die *Sonogashira*-Reaktion nicht geeignet, um selektiv Funktionalisierungen am Komplex (**21**) vorzunehmen.

Die zweite auf den Komplex (**21**) angewendete metallorganische C-C-Kupplungsreaktion war die *Suzuki-Miyaura*-Reaktion, bei der es sich um eine palladiumkatalysierte Arylierung und Alkenylierung von Bororganyleen handelt ^[162]. Alkenylierungen lassen sich mit Alkenyltriflaten, -bromiden oder -iodiden realisieren. Eine Arylierung ist analog mit Aryltriflaten, -bromiden oder -iodiden möglich. Als Bororganyle eignen sich Alkenylboronsäureester und -boronsäuren sowie Arylboronsäureester und -boronsäuren.

Für die Testreaktion wurde Komplex (**21**) in Acetonitril unter Argon mit 4-^{tert}Butylphenylboronsäure in Anwesenheit von 10 mol% des Katalysators [Pd(PPh₃)₄] und entgaster wässriger 2 M Na₂CO₃ – Lösung umgesetzt ^[193, 197]. Schema 34 zeigt die Reaktionsgleichung der *Suzuki*-Reaktion.



Schema 34: Suzuki-Reaktion am Komplex (21) zur Herstellung der Verbindung (22)

Nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes und einem säulenchromatographischen Reinigungsschritt konnte Komplex (22) in 88 % Ausbeute isoliert werden. Für die vorgestellte Umsetzung hat sich somit die *Suzuki*-Reaktion als ein geeignetes Werkzeug erwiesen, um am Rutheniumkomplex (21) eine C-C-Kopplungsreaktion durchzuführen. Es ist daher anzunehmen, dass sich C-C-Knüpfungen auch mit anderen Bororganyle erfolgreich auf Komplex (21) anwenden lassen.

3.3.8.1. Struktur des Komplexes (22)

Eine strukturelle Charakterisierung der Verbindung (22) konnte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse erfolgen. Mit Hilfe eines H/H-Korrelationsexperimentes ließen sich alle Resonanzen im 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum eindeutig den jeweiligen Protonen zuordnen und die Signalintensitäten stimmten mit der Anzahl der Protonen überein. Die *tert*-Butylsubstituenten der Phenylringe geben ein Singulett bei $\delta = 1,43$ ppm und die beiden *tert*-Butylgruppen der Bipyridine zeigen ebenfalls jeweils ein Singulett bei $\delta = 1,31$ und 1,36 ppm. Für die Phenylprotonen findet man nicht den erwarteten Signalsatz für das AA'XX'-Spinsystem sondern ein Multiplett bei $\delta = 7,50 - 7,55$ ppm. Die in 5,5'-Position der tbbpy-Liganden befindlichen Wasserstoffatome erscheinen als Dubletts von Dubletts bei $\delta = 7,57$ ppm sowie bei $\delta = 7,65$ ppm und weisen eine *ortho*- und *meta*-Kopplung auf. Bei $\delta = 7,99$ und 8,31 ppm zeigen die 6,6'-Protonen am tbbpy jeweils ein Dublett aufgrund der *ortho*-Kopplung zur 5,5'-Stellung. Die verbleibenden 3,3'-Protonen am tbbpy geben ebenfalls zwei Dubletts bei $\delta = 8,84$ sowie 8,90 ppm und koppeln *meta* zur 5,5'-Position. Die beiden Paare chemisch nicht äquivalenter Wasserstoffe des bpm-

Liganden ergeben jeweils ein Dublett als Folge einer *meta*-Kopplung bei $\delta = 8,27$ und $9,48$ ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ließen sich mit Hilfe eines HSQC-Experimentes jene Signale den entsprechenden Kohlenstoffen zuordnen, die eine C/H-Kopplung aufweisen. Bei den quartären Kohlenstoffatomen konnte allerdings keine eindeutige Zuordnung vorgenommen werden.

Für die massenspektrometrische Analyse des Komplexes wurde die Elektrosprayionisationsmethode verwendet. Der bei $m/z = 1205$ mit 86 % Intensität gefundene Peak, konnte als das einfach positiv geladene Komplextelchen ($[\text{M} - \text{PF}_6]^{+}$) identifiziert werden, das durch Verlust eines Hexafluorophosphats entsteht. Mit nur 2 % Intensität erscheint bei $m/z = 1059$ das einfach positiv geladene Molekülion, das durch Abspaltung eines Hexafluorophosphat-Anions und eines Moleküls HPF_6 gebildet wird. Das zweifach positiv geladene Molekülion ($[\text{M} - 2 \text{PF}_6]^{2+}$) gibt bei $m/2z = 530$ den Basispeak des Spektrums. Der Vergleich der theoretisch berechneten Isotopenverteilung mit der experimentell ermittelten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

Die in der Elementaranalyse gefundenen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffwerte bestätigen die elementare Zusammensetzung $[\text{C}_{64}\text{H}_{78}\text{N}_8\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ru}]$ des Komplexes.

3.3.8.2. Spektrale Eigenschaften des Komplexes (22)

Absorptions- und Emissionsspektrum von (22) sind in Abbildung 48 wiedergegeben. Der in Dichlormethan gelöste Komplex zeigt im UV/vis-Spektrum insgesamt fünf Absorptionen bei $\lambda = 241, 287, 360, 425$ und 508 nm.

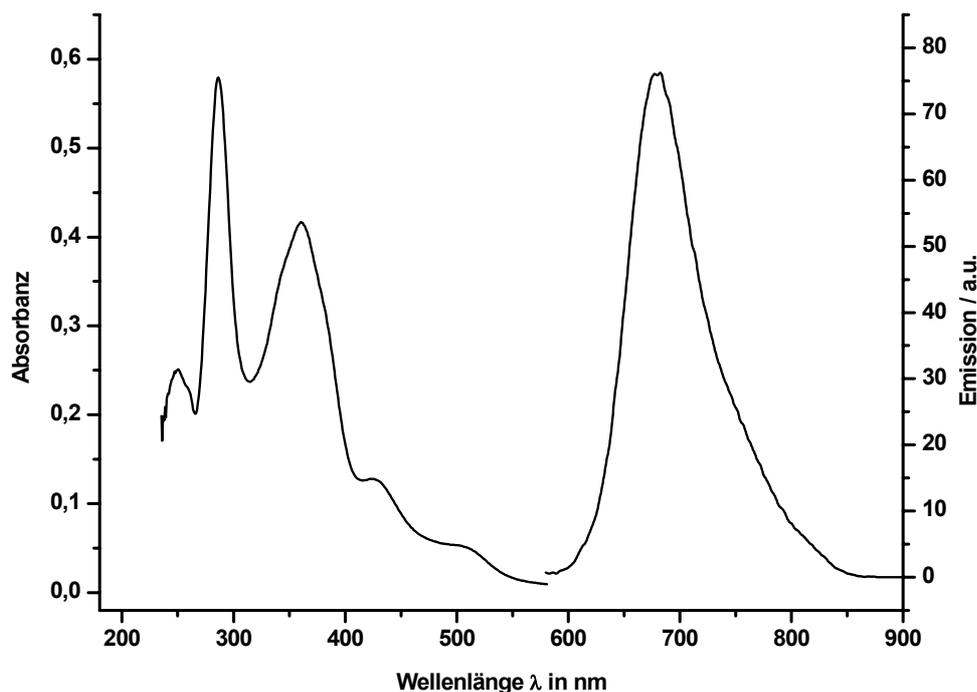


Abbildung 48: Links – Absorptionsspektrum von **(22)**; rechts – Emissionsspektrum des Komplexes **(22)**; beides in Dichlormethan, $c = 1 \times 10^{-5}$ mol/l

Wie bereits bei der Diskussion der spektralen Eigenschaften von **(21)** erwähnt, können für die Zuordnung der Banden zu bestimmten elektronischen Übergängen die Ergebnisse der Resonanz-Raman-Messungen am Komplex **(16)** zum Vergleich herangezogen werden^[159]. Die schmale und intensive Absorption bei $\lambda = 287$ nm wird einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang innerhalb der tbbpy-Liganden zugeordnet, während die breite Absorptionsbande bei $\lambda = 360$ nm einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des substituierten Bipyrimidins zugerechnet wird. Zum Vergleich mit Komplex **(16)** sei erwähnt, dass dessen bipyrimidinbasierter $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 388 nm liegt. Die beiden Komplexe **(16)** und **(22)** absorbieren bei der gleichen Wellenlänge von $\lambda = 425$ nm, wobei es sich bei **(16)** um einen MLCT-Übergang ($\text{Ru(II)} \rightarrow \text{tbbpy}$) handelt. Aufgrund dieses Befundes wird die 425-nm-Bande des Komplexes **(22)** dem gleichen Vorgang zugeordnet. Die Absorption bei 508 nm ist sehr wahrscheinlich ein MLCT-Ladungstransfer vom Ruthenium(II)-Zentralion auf das substituierte Bipyrimidin. Nach Anregung des Komplexes **(22)** in der 508 nm-Bande, beobachtet man eine wahrscheinlich bipyrimidinbasierte Emission bei $\lambda = 681$ nm.

Komplex	λ_{\max} [nm]	λ_{em} [nm]
Ref.^(a)	480	645
(10)	536	758
(16)	541	755
(21)	510	709
(22)	508	681

Tabelle 3: Photophysikalische Daten der Komplexe $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ – **Ref.^(a)** ^[132], **(10)**, **(16)**, **(21)** und **(22)**; λ_{\max} : längstwelliges Absorptionsmaximum; λ_{em} : Emission

Auf der Grundlage der Resonanz-Raman-Messungen am Komplex **(16)**, bei der das längstwellige Absorptionsmaximum von **(16)** bei $\lambda = 541$ nm einem MLCT-Übergang (Ru(II) \rightarrow subst.-bpym) entspricht ^[159], wird für alle anderen Komplexe angenommen, dass es sich bei diesen Absorptionen ebenfalls um eine elektronische Anregung vom Ruthenium(II) auf das substituierte Bipyrimidin handelt. Aus den Daten ist klar ersichtlich, dass durch die Substitution des Bipyrimidins in 5,5'-Position der Singulett-MLCT-Übergang und die Emissionswellenlänge stark beeinflusst werden. Mit dem Ersatz der 5,5'-Protonen gegen andere Reste, die die Delokalisierung im Liganden erhöhen oder einen elektronenziehenden Charakter besitzen, wird Einfluss auf die energetische Lage des LUMO's des Bipyrimidins genommen. Beide Faktoren tragen zu einer Stabilisierung des Ligand- π^* -Molekülorbitals bei, so dass in den Komplexen **(10)**, **(16)**, **(21)** und **(22)** mit substituiertem Bipyrimidin weniger Energie benötigt wird, um ein Elektron aus einem nichtbindenden Orbital mit hohem Metallcharakter in ein ligandbasiertes π^* -Orbital anzuheben als für die Stammverbindung $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$. Bei den Komplexen **(10)** und **(16)** wird beispielsweise durch die Ethinylreste bzw. die Phenylacetylenreste das π -System im Liganden erweitert, wobei man für den letztgenannten Fall eine stärkere Delokalisierung erwartet und damit auch deutlich andere photophysikalische Eigenschaften als für Komplex **(10)**.

Entgegen diesen Erwartungen besitzen beide Verbindungen jedoch sehr ähnliche Energien für den ¹MLCT-Übergang und die Emission. Das lässt sich dadurch erklären, dass die Phenylringe der Phenylacetyleneinheit auch in Lösung aus der Bipyrimidinebene herausgedreht sind – so wie das im Festkörper der Fall ist, wie die Kristallstrukturanalyse belegt. Das hat zur Folge, dass die Delokalisierung sich nicht mehr

vollständig auf die Phenylsubstituenten erstreckt. Die π^* -MO's der Bipyrimidinliganden in **(10)** und **(16)** werden durch die Substitution in 5,5'-Position allerdings derart stabilisiert, dass man die sehr langwelligen Emissionen von 758 nm bzw. 755 nm detektieren kann.

Die Komplexe **(21)** und **(22)** unterscheiden sich kaum hinsichtlich des $^1\text{MLCT}$ -Übergangs, obwohl bei **(22)** die konjugationsfähigen 4-*tert*-Butylphenylsubstituenten vorhanden sind. Vermutlich wird auch hier die Konjugation zwischen Phenyl- und Bipyrimidinsystem durch eine Verdrillung der 4-*tert*-Butylphenylsubstituenten aus der Bipyrimidinebene verringert. Beide Komplexe **(21)** und **(22)** zeigen aber eine größere Differenz in der energetischen Lage der $^3\text{MLCT}$ -Niveaus, was sich in den unterschiedlichen Emissionen von 709 nm bzw. 681 nm äußert.

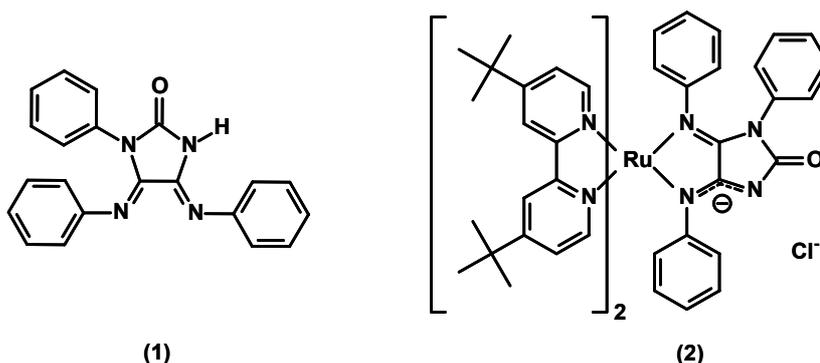
Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Energie des längstwelligen Absorptionsmaximums und der Emission durch die Wahl geeigneter Substituenten am Bipyrimidin den gewünschten Erfordernissen entsprechend beeinflusst werden kann. Dieser Befund ist z.B. für das Design von polymetallischen Systemen als „photochemical molecular devices“ (PMD's) bedeutsam ^[92, 95, 188] oder auch für die Entwicklung chromophorer Modellsysteme für die artifizielle Photosynthese ^[21, 22, 198], in denen nach Lichtanregung ein gerichteter Energietransfer im Molekül oder einem supramolekularen Aggregat ablaufen soll.

4. Zusammenfassung

Anliegen der Arbeit war es, unterschiedliche Brückenliganden mit sp^2 -hybridisierten Stickstoffdonoratomen im Hinblick auf ihr komplexchemisches Verhalten zu untersuchen und ausgewählte Metallkomplexe zu synthetisieren, die besondere photo-physikalische Eigenschaften besitzen, als Katalysatoren fungieren können oder CO_2 fixieren. So wurde an Imidazolidinonen, die dem Biotin strukturell verwandt und zusätzlich mit einer 1,2-Diiminkoordinationssphäre ausgestattet sind, untersucht, ob am freien Liganden oder in der mit einer photoaktiven Rutheniumeinheit komplexierten Form die Fixierung von CO_2 und der Transfer des aktivierten CO_2 auf organische Substrate möglich ist – in Analogie zu biotinkatalysierten CO_2 -Aktivierungsreaktionen. Ein 5,5'-diethinylsubstituiertes 2,2'-Bipyrimidin wurde als Baustein für die Synthese lumineszenter supramolekularer Einheiten mit Platin-2,2'-Bipyrimidin-Koordination eingesetzt und 5,5'-disubstituierte 2,2'-Bipyrimidine wurden zur Herstellung von mononuklearen Rutheniumkomplexen verwendet, die als Metalloliganden für ein Zweitmetall fungieren.

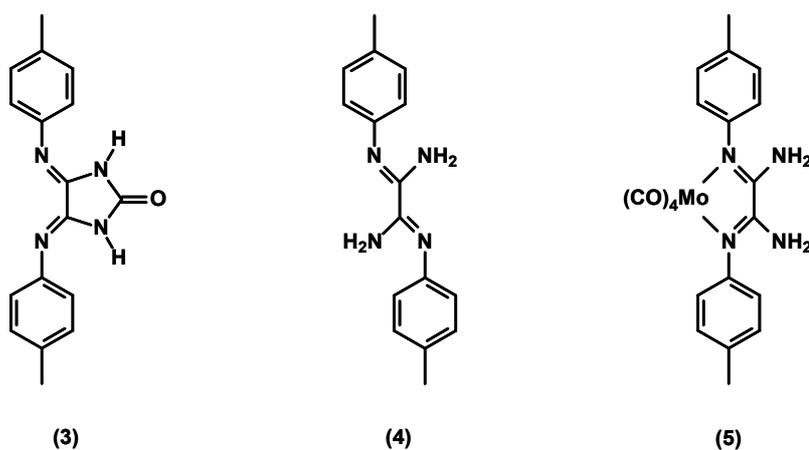
Im Einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

- 1) Das zum Biotin strukturell ähnliche Imidazolidinon (**1**) ist in der Lage, nach Deprotonierung mit Methylmagnesiumbromid CO_2 zu fixieren, was massenspektrometrisch und ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Die CO_2 -Fixierung simuliert damit den ersten Schritt biotinabhängiger Reaktionen. Es gelang jedoch nicht, ein einheitliches, strukturell charakterisierbares CO_2 -Fixierungsprodukt zu isolieren. Aufgrund der Schwerlöslichkeit des CO_2 -Fixierungsproduktes in organischen Lösemitteln musste auf geplante Carboxylierungsreaktionen von C-H-aktiven organischen Substraten verzichtet werden.
- 2) Durch Umsetzung von (**1**) mit $[(tbbpy)_2RuCl_2]$ gelang die Synthese und Charakterisierung des Komplexes (**2**), der als biotinanaloge Verbindung mit einer photoaktiven Rutheniumeinheit aufgefasst werden kann. Die Koordination des biorelevanten Metalls Magnesium am Ruthenium-Imidazolidinatokomplex (**2**) ließ sich emissionspektroskopisch nachweisen. Der spektroskopische Nachweis einer CO_2 -Fixierung am gebildeten Ru/Mg-Komplex konnte jedoch nicht geführt werden.



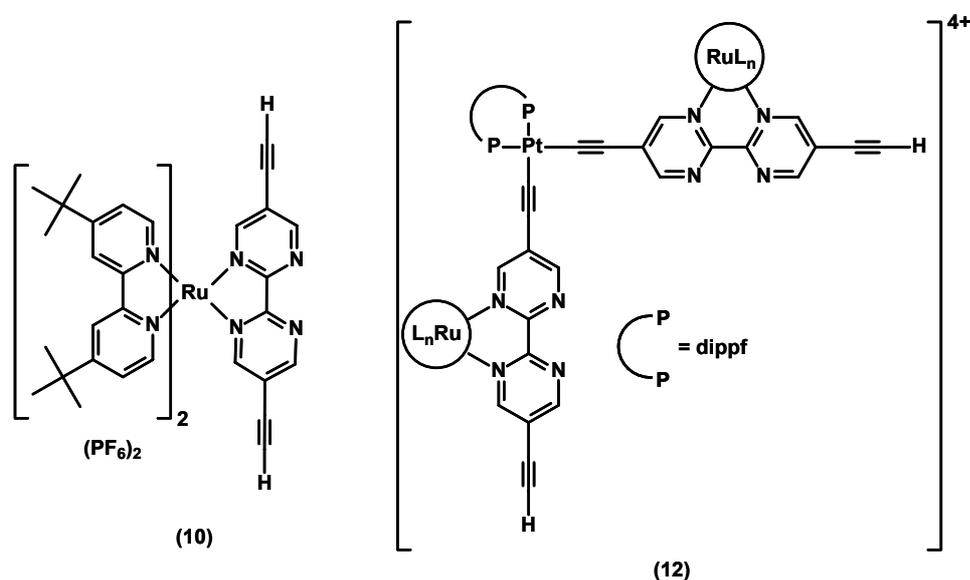
Der biotinanaloge Ligand 1-Phenyl-2-oxo-4,5-bis(phenylimino)imidazolidinon **(1)** und der Ruthenium-Imidazolidinatokomplex **(2)**

- 3) Um ein Imidazolidinon mit zwei NH-Funktionen zugänglich zu machen und sich damit im Vergleich zu Verbindung **(1)** dem Biotin strukturell noch weiter anzunähern, wurde versucht, das Oxalamidin **(4)** zu einem Imidazolidinon **(3)** zu zyklisieren. Die dazu erforderliche *cis*-Stellung der Aminogruppen an **(4)** konnte durch eine Koordination von **(4)** an einem Molybdänkomplexrumpf erzwungen werden. Der durch Umsetzung von **(4)** mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oder $\text{Mo}(\text{nbd})(\text{CO})_4$ gebildete Molybdänkomplex **(5)** wurde in reiner Form und in guten Ausbeuten isoliert sowie strukturell charakterisiert. Eine Zyklisierungsreaktion mit 1,1'-Carbonyldiimidazol am Molybdänkomplex **(5)** lieferte das Imidazolidinon **(3)** mit zwei NH-Funktionen. Aufgrund der unbefriedigenden Ausbeuten von **(3)**, musste jedoch auf die mit **(3)** geplanten CO_2 -Fixierungsversuche und eine Komplexierung mit Ruthenium allerdings verzichtet werden.



Die Liganden 2-Oxo-4,5-bis(4'-methylphenylimino)imidazolidinon **(3)** und N,N' -(4-Methylphenyl)oxalamidin **(4)**, sowie der Komplex N,N' -Di(4-methylphenyl)oxalamidin-tetracarbonyl-molybdän(0) **(5)**

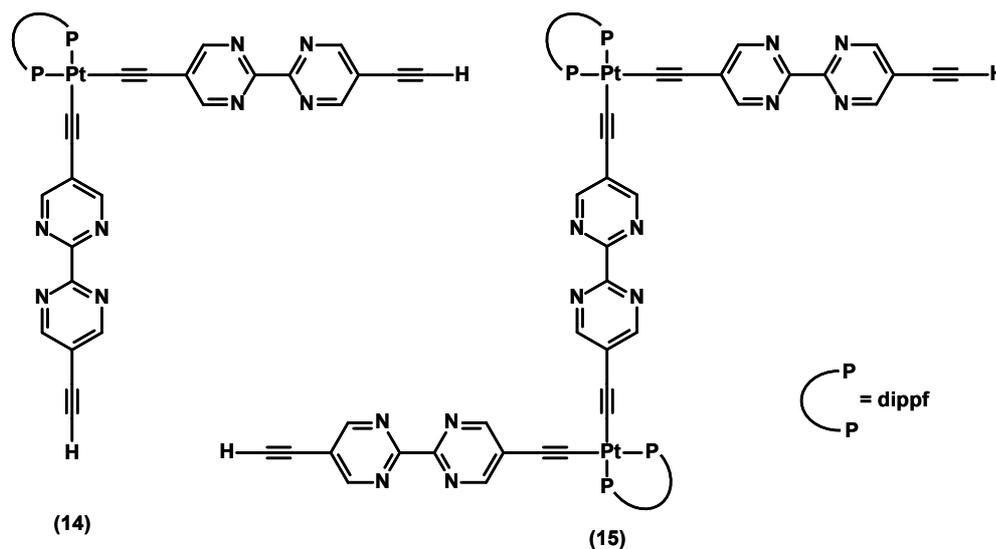
- 4) Durch Umsetzung von $[(tbbpy)_2RuCl_2]$ mit dem geschützten Dialkin (**7**) und anschließender Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppen wurde der Ruthenium-Bipyrimidin-Komplex (**10**) mit terminalen Alkineinheiten synthetisiert und umfassend analytisch sowie spektroskopisch charakterisiert. Das Ziel, heterobimetallische Ru(II)/Pd(II)- und Ru(II)/Rh(I)-Komplexe ausgehend von (**10**) als lumineszente Metalloliganden aufzubauen, ließ sich aber nicht realisieren, da die Alkingruppen Nebenreaktionen eingingen. Beim Versuch, zwei Moleküle des Komplexes (**10**) an ein planar-quadratisches Platinzentrum in Form von Acetylid zu binden, um den hypothetischen Komplex (**12**) als Baustein für ein molekulares Quadrat zu generieren, wurde ein nicht trennbares Produktgemisch erhalten.



Der Ruthenium-Bipyrimidinkomplex (**10**) und der hypothetische Platin-Arylacetylidkomplex (**12**)

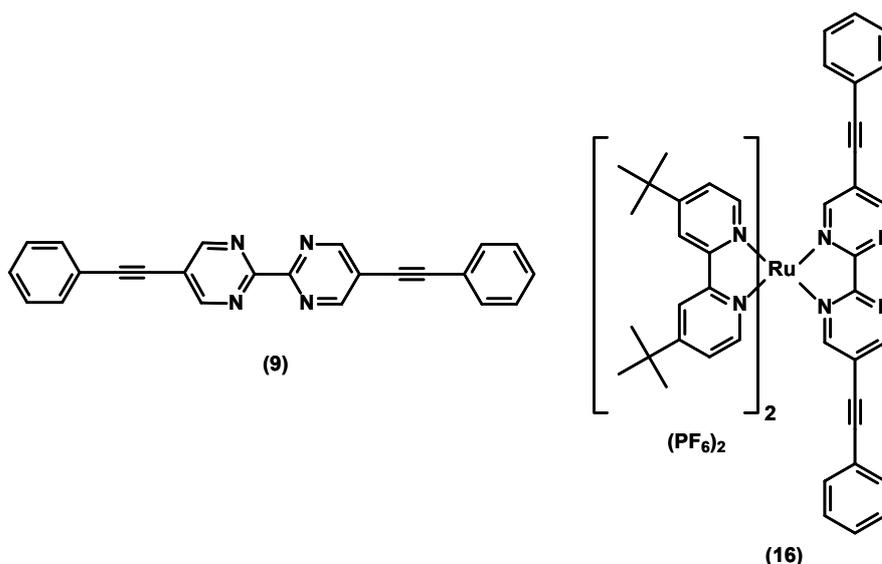
- 5) Der Platin-Arylacetylidkomplex (**14**) wurde durch Reaktion von $[PtCl_2(dippf)]$ (**13**) mit dem Dialkin (**8**) in einer kupferkatalysierten Dehydrohalogenierung hergestellt. Die Struktur von (**14**) konnte neben verschiedenen Charakterisierungsmethoden auch mit einer Röntgenstrukturanalyse abgesichert werden. Der lumineszente Komplex (**14**) ist aufgrund der freien 1,2-Diiminkoordinationsstellen an den Bipyrimidinliganden dazu befähigt, mit Pd(II)- und Rh(I)-Verbindungen hetero-oligonukleare Metallkomplexe zu bilden, was mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie nachgewiesen wurde. Wegen der sehr geringen Ausbeuten von (**14**), ließ sich der geplante Aufbau eines molekularen Quadrates mit (**14**) als Baustein nicht umsetzen.

- 6) Bei der Synthese von **(14)** wurde auch der tetranukleare Pt₂Fe₂-Arylacetylidkomplex **(15)**, in dem beide Platinzentren über einen Bipyrimidin-Diacetylidliganden verbrückt werden, als Nebenprodukt isoliert. Der Komplex zeigt Lumineszenz in Dichlormethan bei Raumtemperatur und kann als Zwischenstufe für die Zyklisierung zu einem molekularen Quadrat betrachtet werden. Auch **(15)** wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse im Festkörper charakterisiert.



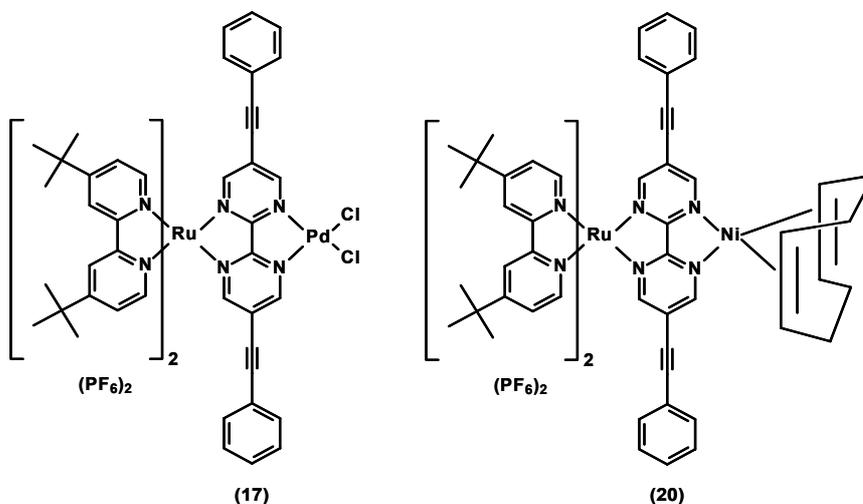
Der als Baustein für ein molekulares Quadrat geplante Platin-Arylacetylidkomplex **(14)** und der binukleare Platin-Arylacetylidkomplex **(15)**

- 7) Durch *Sonogashira*-Reaktion von 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin **(6)** mit Phenylacetylen wurde das in 5,5'-Position disubstituierte Bipyrimidin **(9)** erhalten. Es weist nach Lichtanregung eine blaue Emission auf und geht im Festkörper π/π -Wechselwirkungen ein. Komplextiert man **(9)** mit dem (tbbpy)₂Ru(II)-Fragment, kann der mononukleare Ruthenium-Bipyrimidinkomplex **(16)** in guten Ausbeuten synthetisiert werden, der als Metalloligand für den Aufbau heterobimetallischer Komplexe geeignet ist. **(16)** konnte umfassend analytisch sowie spektroskopisch charakterisiert werden. **(16)** zeigt in Dichlormethan eine langwellige Emission bei 755nm.



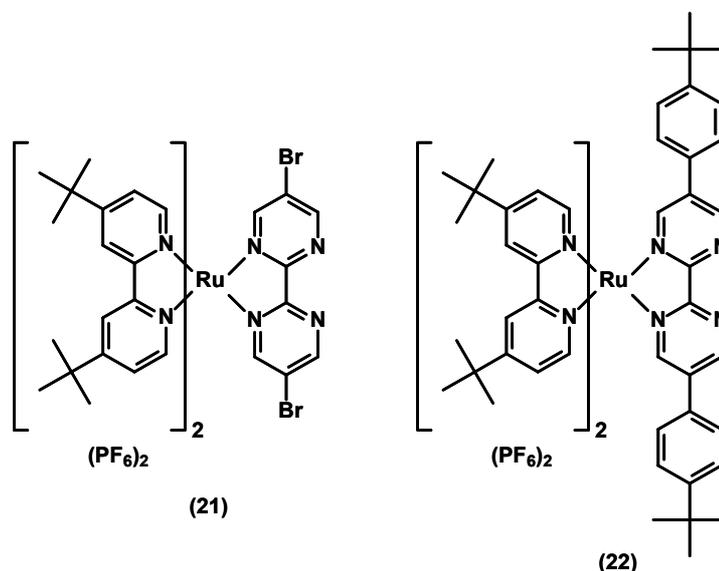
5,5'-Bis(2-phenylethynyl)-2,2'-bipyrimidin (**9**) und der korrespondierende Ruthenium-Bipyrimidinkomplex (**16**)

- 8) Ausgehend vom Metalloliganden (**16**) ließ sich durch Umsetzung mit *Bis*-acetonitril-palladium(II)chlorid der heterobimetallische Ru(II)/Pd(II)-Komplex (**17**) in sehr guten Ausbeuten herstellen. (**17**) ist ein aktiver Katalysator in der thermisch induzierten *Heck*-Reaktion. Beim Versuch die *Heck*-Reaktion als lichtaktivierte Katalyse zu betreiben, wurde kein Umsatz verzeichnet. Der aus (**16**) und Ni(COD)₂ hergestellte binukleare Ru(II)/Ni(0)-Komplex (**20**) wurde zum Zweck katalytischer Untersuchungen *in situ* generiert und als Katalysator in der *Kumada-Corriu*-Kreuzkopplung sowohl in einer Dunkel- als auch in einer Lichtreaktion getestet. Auch bei dieser katalytischen Reaktion konnte kein Effekt einer Lichtbestrahlung auf den Verlauf der Katalyse beobachtet werden.



Der heterobinukleare Ru(II)/Pd(II)-Komplex (**17**) und das für katalytische Reaktionen *in situ* hergestellte Ru(II)/Ni(0)-System (**20**)

- 9) Durch Umsetzung von $[(tbbpy)_2RuCl_2]$ mit 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (**6**) wurde der lumineszente Ruthenium-Bipyrimidinkomplex (**21**) dargestellt. Mit Verbindung (**21**) bietet sich die Möglichkeit eine „Chemie am Komplex“ durchzuführen, d.h. die Bromsubstituenten in 5,5'-Position des Bipyrimidins in metallorganischen Kopplungsreaktionen gegen andere Reste auszutauschen. In einer *Sonogashira*-Reaktion an (**21**) mit Phenylacetylen konnte gezeigt werden, dass diese Umsetzung am Komplex (**21**) prinzipiell möglich ist. Der hergestellte Zielkomplex (**16**) ließ sich von den gebildeten Nebenprodukten jedoch nicht abtrennen. Wendet man dagegen die *Suzuki*-Kopplung auf Komplex (**21**) an und setzt mit 4-*tert*-Butylphenylboronsäure um, lässt sich das entsprechende Kupplungsprodukt (**22**) in sehr guter Ausbeute in reiner Form isolieren. Ebenso wie (**21**) weist auch Komplex (**22**) Lumineszenz auf.



Der zur „Chemie am Komplex“ befähigte Komplex (**21**) und das Kupplungsprodukt (**22**) aus der *Suzuki*-Reaktion

- 10) Da sich die Rutheniumkomplexe (**10**), (**16**), (**21**) und (**22**) lediglich in der Substitution in 5,5'-Stellung des Bipyrimidinliganden unterscheiden, lässt sich ein Vergleich ihrer Absorptions- und Emissionseigenschaften anstellen. Dieser zeigt, dass die Energie des längstwelligsten Absorptionsmaximums und der Emission durch die Wahl geeigneter Substituenten am Bipyrimidin den gewünschten Erfordernissen entsprechend beeinflusst werden kann.

5. Experimenteller Teil

5.1. Arbeitstechnik

Einige der Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, so dass die damit durchgeführten Synthesen und katalytischen Reaktionen unter Argon durchgeführt wurden. Das erfolgte, soweit nicht anders vermerkt, mittels Schlenk- und Kanülentechnik unter Argon als Schutzgas ^[199]. Die als Lösungsmittel verwendeten Kohlenwasserstoffe, sowie Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über festem Natriumhydroxid gelagert und anschließend ketylgetrocknet. Acetonitril, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Dimethylformamid, Diethylamin und Diisopropylamin wurden über Calciumhydrid getrocknet und destilliert. Triethylamin wurde über Natrium getrocknet und destilliert. Dimethylacetamid, n-Decan und Diethylenglykol-*di*(n-butyl)ether wurden über Molsieb A4 getrocknet und danach im Vakuum frisch destilliert. Acrylsäure-(n-butyl)ester wurde über Molsieb A4 getrocknet und anschließend lichtgeschützt unter Argon aufbewahrt.

5.2. Verwendete Reagenzien

Die meisten der verwendeten Ausgangsstoffe und die metallorganischen Reagenzien Methylmagnesiumbromid (1,4 M in Toluol/THF 1:1), Phenylmagnesiumbromid (1,0 M in THF) sowie μ -Dichloro-tetraethylen-dirhodium(I) wurden über die Chemikalienhandelsfirmen Aldrich, Acros, Merck, Fluka und Lancaster bezogen und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

2-Iodpyrimidin ^[136], 2,2'-Bipyrimidin ^[136], N,N'-*Di*(4-methylphenyl)oxalamidin ^[135], 4,4'-*Di-tert*-butyl-2,2'-bipyridin ^[200] und 1,1'-Diisopropylphosphinoferrocen ^[201, 202] wurden nach Methoden aus der Literatur synthetisiert.

Die Ausgangskomplexe [(tbbpy)₂RuCl₂] ^[132], Ni(COD)₂ ^[199], [PdCl₂(PPh₃)₂], [Pd(PPh₃)₄] ^[203], *cis*-[PdCl₂(ACN)₂], *cis*-[PtCl₂(ACN)₂] ^[204], *cis*-[PtCl₂(dippf)] ^[149], [MgBr₂(Dioxan)_{1,67}] ^[199], [RuCl₂(COD)]_n ^[205] und [Mo(nbd)(CO)₄] ^[206] wurden entsprechend den Literaturmethoden dargestellt und analysiert. Das verwendete Kohlendioxid hatte die Reinheit 5.0 (99,9990 %).

5.3. Analysenmethoden

Die NMR-Spektren wurden an den Geräten AC 200 (^1H -NMR: 200 MHz, ^{13}C -NMR: 50,3 MHz) und AC 400 (^1H -NMR: 400 MHz, ^{13}C -NMR: 100,6 MHz, ^{31}P -NMR: 81 MHz) der Firma Bruker im Institut für Anorganische und Analytische Chemie Jena aufgenommen. Als Standard diente die chemische Verschiebung des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels.

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

Die Röntgenstrukturanalysen wurden unter Verwendung eines Nonius-Kappa CCD-Diffraktometers mit einer Mo-K α -Quelle mit $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ bei $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Daten wurden mit Lorentz- und Polarisationskorrektur korrigiert ^[207], eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS) ^[208] und die erhaltenen vorläufigen Strukturmodelle im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F_0^2 verfeinert (Least-Square-Verfahren) (SHELXL-97) ^[209].

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

Die Aufnahme der UV-vis-Spektren erfolgte am Gerät SPECORD S600 der Firma Analytik Jena. Die verwendeten Messküvetten waren vom Typ HELMA QF 110 (Material: Quarz, Schichtdicke 10 mm), als Referenz diente das entsprechende Lösungsmittel der Probe.

Emissionsspektren wurden mit dem Gerät LS50B von PERKIN-ELMER, unter Verwendung der Softwareversion 3.0, mit unterschiedlichen Spaltbreiten zwischen 5 nm und 15 nm und einer Scangeschwindigkeit von 500 nm/min aufgenommen. Die verwendeten Messküvetten waren vom Typ HELMA QF 110.

Lumineszenzkinetiken wurden mit einem CD900LP-Spektrometer (Edinburgh Instruments) untersucht. Die Probe wurde mit einem direkten Puls eines N_2 -Lasers ($\lambda = 337 \text{ nm}$, 800 kW, Pulsbreite (FWHM) = 0,5 ns) angeregt, um die Lumineszenz zu

beobachten. Der Instrument-Antwortpuls hatte eine Pulsbreite von 20 ns. Die Signale wurden über mindestens 100 Pulse gemittelt. Der Detektor, ein Photomultiplier M11FVC520 (RFT, Berlin), war verbunden mit einem 50 MHz Digitaloszilloskop (TDS310, Tektronix). Eine Analyse der Abklingkurven wurde mit „exponential least square fitting software“ durchgeführt, die in der CD900LP-Software implementiert ist.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Chromatographen vom Typ CP 9000 der Firma CHROMPACK unter Verwendung von Wasserstoff als Trägergas und einem FID als Detektor durchgeführt. Für GC-MS-Untersuchungen wurde Helium als Trägergas und das Massenspektrometer vom Typ MAZ 95 XL der Firma FINNIGAN verwendet. Für alle gaschromatographischen Messungen wurden Säulen vom Typ CP-Sil-5 mit einem Innendurchmesser von $d_{\text{innen}} = 0,25$ mm verwendet. Die Proben aus Heck-Reaktion, Kumada-Corriu-Kreuzkopplung und Alkoholoxidation wurden auf einer 25 m langen Säule mit einer Schichtdicke von $d_f = 0,25$ μm und einem Vordruck von 50 kPa analysiert. Das zur Analyse der Proben aus den katalytischen Reaktionen verwendete Temperaturprogramm lautet: 40 °C: 2 min isotherm, Heizrate: 20 °C/min, Endtemperatur: 300 °C.

5.4. Synthese der biotinanalogen Verbindungen

5.4.1. *Bis(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-1-phenyl-2-oxo-4,5-bis(phenylimino)-imidazolidinato-ruthenium(II)chlorid (2)*

[(tbbpy)₂RuCl₂] (131,4 mg, 0,185 mmol) und 1-Phenyl-2-oxo-4,5-bis(phenylimino)-imidazolidin (**1**) (69,5 mg, 0,204 mmol) werden in einem 250 ml-Einhalskolben in 70 ml trockenem DMF in einer Mikrowelle erhitzt (Mikrowellen-Setup: 30 s – 600 W, 220 min – 134 W, 10 min – Ventilation). Nach beendeter Reaktion wird bis zur Trockne eingengt. Es schließt sich eine säulenchromatographische Reinigung mit Aluminiumoxid als stationärer Phase und einer Mischung Acetonitril/Methanol (20:1) als mobiler Phase an. Die Fraktionen, die den Komplex als Hauptanteil enthalten, werden durch Diffusion von Diethylether in eine acetonische Lösung der Verbindung rekristallisiert. Röntgenfähige Einkristalle können durch die gleiche Kristallisationsmethode gewonnen werden.

Ausbeute: 50 mg; 0,0494 mmol (27 %)

¹H-NMR [ppm] (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 1,25 (s, 9 H, ^{tert}Butyl); 1,29 (s, 9 H, ^{tert}Butyl); 1,50 (s, 9 H, ^{tert}Butyl); 1,55 (s, 9 H, ^{tert}Butyl); 6,40 – 6,43 (m, Phenyl); 6,58 – 6,62 (m, Phenyl); 6,82 – 6,92 (m, Phenyl); 6,99 (s, Phenyl); 7,09 – 7,11 (m, 2 H, bpy); 7,48 (d, 1 H, ³J_{H-H} = 6 Hz, bpy); 7,55 (d, 1 H, ³J_{H-H} = 6 Hz, bpy); 7,73 (dd, 1 H, ³J_{H-H} = 5,8 Hz, ⁴J_{H-H} = 2,2 Hz, bpy); 7,76 (d, 1 H, ⁴J_{H-H} = 2 Hz, bpy); 7,80 (d, 1 H, ⁴J_{H-H} = 1,6 Hz, bpy); 7,81 (dd, 1 H, ³J_{H-H} = 6 Hz, ⁴J_{H-H} = 2 Hz, bpy); 8,04 (d, 1 H, ⁴J_{H-H} = 2 Hz, bpy); 8,08 (d, 1 H, ⁴J_{H-H} = 2 Hz, bpy); 9,04 (d, 1 H, ³J_{H-H} = 6 Hz, bpy); 9,11 (d, 1 H, ³J_{H-H} = 6 Hz, bpy)

¹³C-NMR [ppm] (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 35,78; 120,85; 121,15; 124,23; 124,61; 125,07; 125,33; 125,48; 125,80; 127,65; 127,99; 128,39; 128,54; 134,59; 143,22; 147,06; 152,50; 152,55; 153,62; 153,84; 158,59; 158,91; 158,99; 161,39; 161,98; 162,06; 167,68; 173,28

MS [m/z] (Micro-ESI in Methanol): 977 ([M – Cl]⁺)

Das berechnete Isotopenmuster stimmt mit dem gefundenen überein.

UV-vis [nm] (THF): 221; 295; 364; 489

Emission [nm] (THF): 582; 646 (293 K)

Kristalldaten:

Summenformel	C ₅₇ H ₆₃ N ₈ POF ₆ Ru
Molekulargewicht (ber.) [g/mol]	1114,68
a [Å]	19,1213(3)
b [Å]	12,0776(2)
c [Å]	26,5026(4)
α [°]	90,00
β [°]	90,00
γ [°]	90,00
V [Å ³]	6120,5(2)
Messtemperatur [K]	183(2)
Z	4
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,210
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pca2(1)
Kristallfarbe	rot
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	3,42
min.-max. Transmission	0,9898-0,9932

gemessener Bereich [°]	2,28 < Θ < 27,48
gemessene Reflexe	30765
unabhängige Reflexe	13116
beobachtete Reflexe $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$	10613
verf./fixe Parameter	639/1
GOOF	1,072
R1 _{obs}	0,0711
wR2 _{obs}	0,1951
Vollständigkeit Θ_{\max} [%]	99,7
R1 _{all}	0,0897
wR2 _{all}	0,2083
Restelektronendichte (max/min) [$e\text{\AA}^{-3}$]	1,677/-1,069

5.4.1.1. Rutheniumkomplex (2) + [MgBr₂(Dioxan)_{1,67}] + CO₂

Die mögliche Bildung eines Ruthenium-Magnesium-Komplexes bzw. eines Magnesium-Carbamates am Rutheniumkomplex wurde absorptions- und emissionspektroskopisch verfolgt. Von Komplex (2) und Magnesiumbromid-Dioxanaddukt werden jeweils Stammlösungen hergestellt. Verbindung (2) (7,9 mg, $7,8 \times 10^{-3}$ mmol) wird in einem Schlenkgefäß in 27 ml THF unter Argon aufgenommen, wobei der Komplex nicht vollständig in Lösung geht. [MgBr₂(Dioxan)_{1,67}] (5,5 mg, 0,017 mmol) wird in 22 ml THF unter Argon gelöst. 5 ml der Stammlösung des Rutheniumkomplexes und 6 ml der Stammlösung der Magnesiumverbindung werden zusammengegeben und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht eine klare, rote Lösung. Zur Umsetzung mit Kohlendioxid wird die Reaktionslösung vorsichtig kurz evakuiert und anschließend unter CO₂-Atmosphäre (Reinheitsstufe 5.0, 99,9990 %) 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Zur Messung der UV-vis- und Emissionsspektren des reinen Ruthenium-Komplexes (2), des Ruthenium-Komplexes (2) - versetzt mit Magnesiumbromid-Dioxanaddukt - und der Reaktionsmischung nach Umsetzung mit CO₂ entnimmt man eine Probe und verdünnt in der Meßküvette mit THF, wobei die Konzentration in der Messküvette $c = 5 \times 10^{-5}$ mol/l beträgt.

UV-vis Ru-Komplex (2) [nm]: 221; 295; 364; 489 (293 K)

Emission Ru-Komplex (2) [nm]: 582; 646 (293 K)

UV-vis Ru-Komplex (2) + Mg-Verbindung [nm]: 293; 362; 488 (293 K)

Emission Ru-Komplex (2) + Mg-Verbindung [nm]: keine (293 K)

UV-vis Ru-Komplex (**2**) + Mg-Verbindung + CO₂ [nm]: 293; 365; 488 (293 K)

Emission Ru-Komplex (**2**) + Mg-Verbindung + CO₂ [nm]: keine (293 K)

5.4.2. *N,N'*-Di(4-methylphenyl)oxalamidin-(tetracarbonyl)-molybdän(0) (**5**)

N,N'-Di(4-methylphenyl)oxalamidin (**4**) (511,4 mg, 1,92 mmol) wird in ein Schlenkgefäß eingewogen, mit Argon gespült und in 30 ml THF gelöst. Tetracarbonyl-2,5-norbornadien-molybdän(0) (576 mg, 1,92 mmol) wird in einem anderen Schlenkgefäß in 15 ml absolutem THF gelöst und mittels einer Kanüle bei Raumtemperatur zur Lösung des Oxalamidins (**4**) getropft. Nach ca. 15 min tritt eine Rotfärbung der Reaktionsmischung ein, und man rührt insgesamt 3,5 h bei Raumtemperatur unter Argon. Anschließend filtriert man über im Vakuum ausgeheiztes Kieselgur, überschichtet die Lösung mit 40 ml n-Hexan und bewahrt das Schlenkgefäß über Nacht in der Tiefkühltruhe (-24 °C) auf. Das auskristallisierte Produkt wird über eine Schlenkfritte filtriert, zweimal mit n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 774 mg; 1,63 mmol (85 %)

¹H-NMR [ppm] (THF-d₈, 200 MHz): δ = 2,34 (s, 6 H, Methyl); 6,50 (s, 4 H, NH₂); 7,03 (d, 4 H, Phenyl); 7,23 (d, 4 H, Phenyl)

¹³C-NMR [ppm] (THF-d₈, 50,3 MHz): δ = 21,54 (p-CH₃); 123,00 (CH_{Aromat}); 130,80 (CH_{Aromat}); 135,17 (C_{Aromat}); 147,27 (C_{Aromat}); 153,62 (CN_{Oxalamidin}); 205,75 (CO); 222,72 (CO)

MS [m/z] (FAB in nba): 499 ([M + Na⁺]⁺); 476 ([M + H⁺]⁺); 448 ([M - CO + H⁺]⁺); 420 ([M - 2 CO + H⁺]⁺); 394 ([M - 3 CO + H⁺]⁺); 364 ([M - 4 CO + H⁺]⁺)

5.4.3. *2-Oxo-4,5-bis(4'-methylphenylimino)-imidazolidin (3)*

N,N'-Di(4-methylphenyl)oxalamidin-(tetracarbonyl)-molybdän(0) (**5**) (154,2 mg, 0,325 mmol) wird in einem Schlenkgefäß unter Argon in 20 ml THF gelöst. 1,1'-Carbonyldiimidazol (69,6 mg, 0,429 mmol) wird separat in einem Schlenkgefäß in 10 ml THF gelöst und anschließend zur Lösung des Molybdänkomplexes mittels einer Kanüle hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 24 h bei Raumtemperatur gerührt und danach bis zur Trockne eingengt. Es schließt sich eine säulenchromatographische Aufarbeitung mit Aluminiumoxid als stationärer und einem

Gemisch aus Toluol/Aceton im Verhältnis 7:1 als mobiler Phase an. Man isoliert einen hellgelben Feststoff dessen Kristallisation aus THF röntgenfähige Einkristalle liefert.

Ausbeute: 18,7 mg; 0,064 mmol (20 %)

¹H-NMR [ppm] (200 MHz, THF-d₈): δ = 2,04 (Methyl); 2,20 (Methyl); 2,32 (Methyl); 6,92 (Phenyl); 6,96 (Phenyl); 7,17 (Phenyl); 7,25 (Phenyl); 7,93 (Phenyl); 9,50 (NH); 9,75 (NH); 10,81 (NH)

MS [m/z] (DEI): 291 ([M]⁺); 277 ([M – CH₃]⁺); 264 ([M – CO]⁺); 250 ([M – CNO]⁺); 236 ([M – CN₂O]⁺)

Kristalldaten:

Summenformel	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O
Molekulargewicht (ber.) [g/mol]	292,34
a [Å]	7,0895(2)
b [Å]	12,7829(3)
c [Å]	32,8742(7)
α [°]	90,00
β [°]	90,00
γ [°]	90,00
V [Å ³]	2979,20(13)
Messtemperatur [K]	183(2)
Z	8
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,304
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Kristallfarbe	gelb
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	0,85
min.-max. Transmission	-
gemessener Bereich [°]	3,13 < Θ < 27,51
gemessene Reflexe	17428
unabhängige Reflexe	3415
beobachtete Reflexe F ₀ ² > 2σ (F ₀ ²)	2239
verf./fixe Parameter	207/0
GOOF	1,014
R1 _{obs}	0,0592
wR2 _{obs}	0,1358

Vollständigkeit Θ_{\max} [%]	99,6
R _{1all}	0,1039
wR _{2all}	0,1571
Restelektronendichte (max/min) [$e\text{\AA}^{-3}$]	0,261/-0,210

5.5. Synthese der 5,5'-disubstituierten-2,2'-Bipyrimidin-liganden

5.5.1. 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (6)

2,2'-Bipyrimidin (4,5 g, 28,5 mmol) und Brom (9,1 g, 57 mmol) werden in einen Mörser gegeben und innig miteinander verrührt. Die erhaltene Masse gibt man in einen Glasautoklaven und erhitzt in einem Ölbad 72 h bei 170 – 180° C. Nach beendeter Reaktion lässt man den gebildeten Bromwasserstoff entweichen, nimmt den Feststoff in Wasser auf und behandelt mit festem Natriumsulfit, um restliches Brom zu entfernen. Mit einer 20 %igen Natriumhydroxidlösung stellt man den pH-Wert auf 9 - 10 ein und extrahiert die wässrige Phase mit Chloroform (5 x 250 ml). Einengen zur Trockne ergibt ein gelbes Rohprodukt. Weißes 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (**6**) erhält man durch präparative Säulenchromatographie mit Silicagel 60 als stationärer Phase und Chloroform/Ethanol (50:1) als Eluenten.

Ausbeute: 2 g; 6,3 mmol (22 %)

¹H-NMR [ppm] (CDCl₃, 200 MHz): δ = 9,03 (s, 4 H, Aryl)

MS [m/z] (DEI): 316 (M⁺); 158 ([M – C₄H₂N₂Br]⁺); 210 ([M – C₂HBr]⁺); 184 ([M – C₃H₂NBr]⁺); 78 ([M – C₄H₂N₂Br₂]⁺)

UV-vis [nm] (THF): 262 nm

Emission [nm] (THF): 301 nm (293 K)

5.5.2. 5,5'-Bis(2-trimethylsilyl-ethinyl)-2,2'-bipyrimidin (7)

5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (**6**) (199,6 mg, 0,63 mmol) wird in einem Schlenkgefäß unter Argon in 60 ml THF suspendiert. Über eine Spritze erfolgt die Zugabe von Trimethylsilylacetylen (148,5 mg, 1,51 mmol, 0,21 ml). [PdCl₂(PPh₃)₂] (44,2 mg, 0,063 mmol, 10 mol % bezogen auf 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (**6**)) und CuI (24 mg, 0,126 mmol, 20 mol % bezogen auf 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (**6**)) werden als Feststoffe dem Reaktionsgemisch zugefügt. Man startet die Katalyse anschließend durch Zugabe von trockenem Diisopropylamin (1,8 ml, 12,6 mmol), das über eine Spritze

hinzugegeben wird. Nach 24 h Rühren unter Argon bei Raumtemperatur erfolgt das Abdestillieren des Lösungsmittels und eine chromatographische Reinigung auf Kieselgel 60 mit einem Gemisch Hexan/Essigester (3:1) als Eluenten.

Ausbeute: 213 mg; 0,61 mmol (96 %)

¹H-NMR [ppm] (CD₂Cl₂, 200 MHz): δ = 0,3 ppm (s, 18 H, Methyl); 8,98 (s, 4 H, Aryl)

MS [m/z] (DEI): 351 ([M]⁺); 335 ([M - CH₃]⁺); 305 ([M - C₃H₉]⁺); 277 ([M - C₃H₉Si]⁺); 263 ([M - C₄H₁₂Si]⁺)

5.5.3. 5,5'-Diethinyl-2,2'-bipyrimidin (8)

5,5'-Bis(2-trimethylsilyl-ethinyl)-2,2'-bipyrimidin (**7**) (442,2 mg, 1,26 mmol) wird in 70 ml eines 1:1 Gemisches aus THF und Methanol, welches eine Spur Wasser enthält, gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe von festem Kaliumfluorid (220 mg, 3,78 mmol), und es wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit Dichlormethan behandelt und filtriert. Eine säulenchromatographische Reinigung auf Silicagel 60 mit CHCl₃ als Eluenten liefert das saubere Produkt.

Ausbeute: 235 mg; 1,14 mmol (90 %)

¹H-NMR [ppm] (CDCl₃, 200 MHz): δ = 3,52 (s, 2 H, Ethinyl); 9,06 (s, 4 H, Aryl)

MS [m/z] (DEI): 206 (M⁺); 129 ([M - C₅H₃N]⁺); 103 ([M - C₆H₃N₂]⁺)

UV-vis [nm] (THF): 281 nm

Emission [nm] (THF): 351 nm (293 K)

5.5.4. 5,5'-Bis(2-phenyl-ethinyl)-2,2'-bipyrimidin (9)

5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (**6**) (227,2 mg, 0,72 mmol) wird in ein Schlenkgefäß gegeben, das anschließend sekuriert wird. Man suspendiert in 70 ml THF und gibt der Reihe nach Phenylacetylen (176,5 mg, 1,73 mmol, 0,19 ml), [PdCl₂(PPh₃)₂] (50,5 mg, 0,072 mmol, 10 mol %), CuI (27,5 mg, 0,144 mmol, 20 mol %) und Diisopropylamin (1,45 g, 14,4 mmol, 2 ml) zu. Die Reaktionsmischung wird unter Argon bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt wird. Nach beendeter Reaktion erfolgt das Abdestillieren des Lösungsmittels und eine säulenchromatographische Aufarbeitung des Rohproduktes auf Silicagel 60 mit Toluol/Essigester (4:1) als Eluenten. Man erhält ein hellgelbes Produkt. Röntgenfähige Einkristalle lassen sich durch Diffusion von Pentan in eine Lösung der Verbindung in Chloroform gewinnen.

Ausbeute: 237 mg; 0,66 mmol (92 %)

¹H-NMR [ppm] (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7,36 – 7,43 (m, 6 H, Phenyl); 7,57 – 7,60 (m, 4 H, Phenyl); 9,1 (s, 4 H, bpym)

¹³C-NMR [ppm] (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 82,68 (Ethinyl); 98,36 (Ethinyl); 121,67 (Aromat); 128,61 (Phenyl); 129,61 (Phenyl); 131,92 (Phenyl); 159,63 (bpym)

MS [m/z] (DEI): 358 (M⁺); 205 ([M – C₁₁H₇N]⁺); 179 ([M – C₁₂H₇N₂]⁺); 126 ([M – C₁₄H₈N₄]⁺)

Elementaranalyse [%]: C₂₄H₁₄N₄ (358,38 g/mol)

ber.:	C 80,43	H 3,94	N 15,63
gef.:	C 79,18	H 4,03	N 15,22

UV-vis [nm] (CH₂Cl₂): 241; 336

Emission [nm] (CH₂Cl₂): 452 nm (293 K)

Kristalldaten:

Summenformel	C ₁₃ H ₇ N ₂ * 2 CHCl ₃
Molekulargewicht (ber.) [g/mol]	298,5
a [Å]	19,654(4)
b [Å]	6,7264(13)
c [Å]	11,242(2)
α [°]	90,00
β [°]	111,31(3)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	1384,7(5)
Messtemperatur [K]	183(2)
Z	4
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,432
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2
Kristallfarbe	gelb
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	6,44
min.-max. Transmission	0,9747-0,9747
gemessener Bereich [°]	2,22 < Θ < 27,47
gemessene Reflexe	4922
unabhängige Reflexe	2999
beobachtete Reflexe F ₀ ² > 2σ (F ₀ ²)	2394

verf./fixe Parameter	190/1
GOOF	1,008
R1 _{obs}	0,0513
wR2 _{obs}	0,1338
Vollständigkeit Θ_{\max} [%]	99,1
R1 _{all}	0,0665
wR2 _{all}	0,1498
Restelektronendichte (max/min) [$e\text{\AA}^{-3}$]	0,240/-0,288

5.6. Synthese der bipyrimidinhaltigen Metallkomplexe

5.6.1. *Bis(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'-di-ethinyl-2,2'-bipyrimidyl-ruthenium(II)hexafluorophosphat (10)*

Bis(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl-dichloro-ruthenium(II) (107 mg, 0,151 mmol) und *5,5'-Bis(2-trimethylsilyl-ethinyl)-2,2'-bipyrimidin (7)* (79,4 mg, 0,226 mmol) werden in 25 ml eines Ethanol/Wasser – Gemisches (4:1) 5 h am Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in 25 ml Methanol aufgenommen und mit Kaliumfluorid (53 mg, 0,91 mmol) umgesetzt, um die Trimethylsilylschutzgruppen zu entfernen. Nach Einengen zur Trockne erfolgt die Aufnahme in etwas Ethanol und die Ausfällung des Komplexes als Hexafluorophosphatsalz mit einer NH_4PF_6 -Lösung. Nach Filtration und Waschen des Rückstandes mit Wasser wird in Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockne eingengt. Die saubere Verbindung erhält man durch Diffusion von Diethylether in eine acetonische Lösung des Komplexes. Röntgenfähige Einkristalle können durch die gleiche Prozedur gewonnen werden.

Ausbeute: 120,5 mg; 0,106 mmol (70 %)

$^1\text{H-NMR}$ [ppm] (Aceton- d_6 , 400 MHz): δ = 1,37 (s, 18 H, ^{tert}Butyl); 1,42 (s, 18 H, ^{tert}Butyl); 4,42 (s, 2 H, Ethinyl); 7,56 (d, 4 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6$ Hz, bpy); 7,80 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6$ Hz, bpy); 8,22 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6$ Hz, bpy); 8,42 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 2,4$ Hz, bpym); 8,83 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 2$ Hz, bpy); 8,84 (d, 2H, $^3J = 2$ Hz, bpy); 9,12 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 2,4$ Hz, bpym)

$^{13}\text{C-NMR}$ [ppm] (Aceton- d_6 , 100,6 MHz): δ = 30,38; 36,27; 76,50; 90,52; 121,69; 122,72; 125,73; 125,87; 152,14; 153,21; 157,86; 158,06; 160,56; 162,23; 162,75; 163,97; 164,06

MS [m/z] (Micro-ESI in Methanol): 989 ($[M - PF_6]^-$); 843 ($[M - 2 PF_6 - H]^+$); 422 ($[M - 2 PF_6]^{2+}$)

Das gefundene Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten überein.

Elementaranalyse [%]: $C_{48}H_{54}N_8P_2F_{12}Ru$ (1133,95 g/mol)

ber.:	C 50,83	H 4,80	N 9,88
gef.:	C 50,53	H 4,76	N 9,72

UV-vis [nm] (CH_2Cl_2): 231; 286; 417; 536

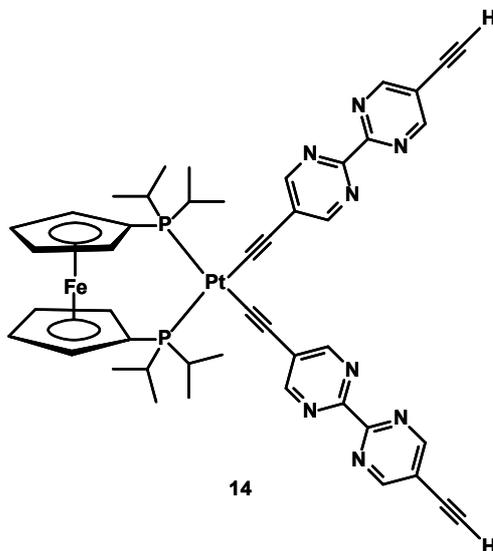
Emission [nm] (CH_2Cl_2): 758 (293 K)

Kristalldaten:

Summenformel	$C_{51}H_{60}F_{12}N_8OP_2Ru$
Molekulargewicht (ber.) [g/mol]	1192,08
a [Å]	11,5868(7)
b [Å]	16,2161(10)
c [Å]	18,6532(8)
α [°]	65,196(3)
β [°]	76,390(3)
γ [°]	75,826(3)
V [Å ³]	3049,4(3)
Messtemperatur [K]	183(2)
Z	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,298
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Kristallfarbe	rotbraun
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	3,86
gemessener Bereich [°]	$2,65 < \Theta < 27,43$
gemessene Reflexe	21003
unabhängige Reflexe	13705
beobachtete Reflexe $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$	8561
verf./fixe Parameter	669/0
GOOF	1,068
$R1_{obs}$	0,0863
$wR2_{obs}$	0,2000
Vollständigkeit Θ_{max} [%]	98,6

R1 _{all}	0,1504
wR2 _{all}	0,2416
Restelektronendichte (max/min) [eÅ ⁻³]	1,048/-0,651

5.6.2. Der Platin(II)-Komplex (14)



Die Reaktion wurde mit Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. [PtCl₂(dippf)] (**13**) (62,3 mg, 0,091 mmol) wird in einem Schlenkgefäß vorgelegt und in 25 ml THF suspendiert. Danach erfolgt die Zugabe von Kupferiodid (1,7 mg, 9,1 x 10⁻³ mmol) und 5 ml Diethylamin. 5,5'-Diethynyl-2,2'-bipyrimidin (**8**) (93,8 mg, 0,455 mmol) löst man separat in einem Schlenkgefäß in 20 ml THF und gibt diese Lösung über eine Kanüle zur Suspension des Platinkomplexes. Man rührt 24 h bei Raumtemperatur unter Argon, wobei die Suspension eine grün-gelb fluoreszierende Farbe annimmt. Im Anschluss filtriert man über Kieselgur, engt zur Trockne ein und reinigt säulenchromatographisch mit Kieselgel 60 als stationärer Phase und Aceton als Eluenten. Die eluierte gelbe Hauptbande enthielt neben dem Produkt noch eine zweite Substanz, die durch fraktionierte Kristallisation in 1,2-Dichlorethan/Pentan abgetrennt werden konnte. Verbindung (**14**) wird als hellgelber Feststoff isoliert. Röntgenfähige Einkristalle lassen sich durch Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes in 1,2-Dichlorethan gewinnen.

Ausbeute: 14,5 mg; 0,0145 mmol (15 %)

¹H-NMR [ppm] (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1,19 (dd, 12 H, ³J_{1,H-H} = 6,8 Hz, ³J_{2,H-H} = 7,2 Hz, ³J_{H-P} = 15 Hz, Methyl); 1,49 (dd, 12 H, ³J_{1,H-H} = 6,8 Hz, ³J_{2,H-H} = 7,2 Hz, ³J_{H-P} =

15,8 Hz, Methyl); 2,79 – 2,85 (m, 4 H, Isopropyl); 3,46 (s, 2 H, Ethinyl); 4,43 (s, 8 H, Cyclopentadienyl); 8,93 (s, 4 H, bpym); 9,00 (s, 4 H, bpym)

¹³C-NMR [ppm] (CDCl₃, 50,3 MHz): δ = 19,23; 19,59; 25,86; 43,41; 71,58; 73,28; 85,63; 118,18; 124,08; 156,67; 158,99; 160,29

³¹P-NMR [ppm] (CDCl₃, 81 MHz): δ = 31,69 (s, ¹J_{Pt-P} = 1241 Hz)

MS [m/z] (Micro-ESI in Chloroform/Methanol): 1025 ([M + H]⁺); 1047 ([M + Na]⁺)

Das berechnete Isotopenmuster stimmt mit dem gefundenen überein.

UV-vis [nm] (CH₂Cl₂): 235; 259; 338

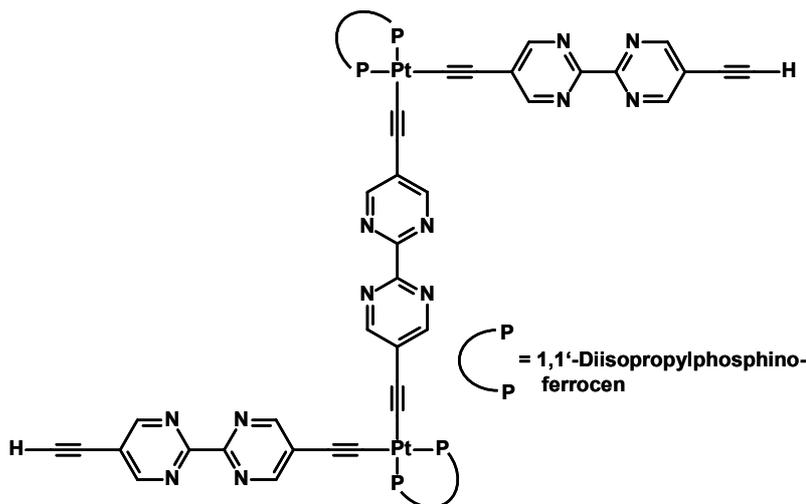
Emission [nm] (CH₂Cl₂): 515 (293 K)

Kristalldaten:

Summenformel	C ₅₁ H ₅₆ C ₁₅ FeN ₈ P ₂ Pt
Molekulargewicht (ber.) [g/mol]	1271,17
a [Å]	19,4915(2)
b [Å]	21,1014(2)
c [Å]	27,6555(3)
α [°]	90,00
β [°]	90,00
γ [°]	90,00
V [Å ³]	11374,6(2)
Messtemperatur [K]	183(2)
Z	8
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,485
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Kristallfarbe	gelb
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	30,44
min.-max. Transmission	0,7115-0,7506
gemessener Bereich [°]	2,30 < Θ < 27,50
gemessene Reflexe	65538
unabhängige Reflexe	12682
beobachtete Reflexe F ₀ ² > 2σ (F ₀ ²)	8982
verf./fixe Parameter	618/4
GOOF	1,007
R _{1obs}	0,0430

wR2 _{obs}	0,1069
Vollständigkeit Θ_{\max} [%]	97,1
R1 _{all}	0,0746
wR2 _{all}	0,1242
Restelektronendichte (max/min) [$e\text{\AA}^{-3}$]	1,527/-1,042

5.6.3. Der Platin(II)-Komplex (15)



Verbindung (15) bildete sich bei der Synthese von Komplex (14) als Nebenprodukt. Beim säulenchromatographischen Reinigungsversuch von (14) auf Kieselgel 60 mit Aceton als Laufmittel, eluierte (15) gemeinsam mit (14) und konnte von diesem durch fraktionierte Kristallisation aus einem Gemisch 1,2-Dichlorethan/Pentan abgetrennt werden.

Ausbeute: 10 mg; $5,43 \times 10^{-3}$ mmol

$^1\text{H-NMR}$ [ppm] (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1,19$ (dd, 24 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,2$ Hz, $^3J_{2, \text{H-H}} = 6,6$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 14,6$ Hz, Methyl); 1,52 (dd, 24 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ Hz, Methyl); 2,82 (m, 8 H, Isopropyl); 3,46 (s, 2 H, Ethinyl); 4,44 (s, 16 H, Cyclopentadienyl); 8,90 (s, 4 H, bpym); 8,94 (s, 4 H, bpym); 9,00 (s, 4 H, bpym)

$^{31}\text{P-NMR}$ [ppm] (CDCl_3 , 81 MHz): $\delta = 29,79$ (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 1212$ Hz)

MS [m/z] (Micro-ESI in Chloroform/Methanol): 1864 ($[\text{M} + \text{Na}^+]^+$)

Das berechnete Isotopenmuster stimmt mit dem gefundenen überein.

UV-vis [nm] (CH_2Cl_2): 255, 342

Emission [nm] (Acetonitril): 569 (293 K)

Kristalldaten:

Summenformel	$C_{88}H_{94}Cl_{24}Fe_2N_{12}P_4Pt_2$
Molekulargewicht (ber.) [g/mol]	2796,31
a [Å]	10,0803(7)
b [Å]	11,4855(8)
c [Å]	26,0308(12)
α [°]	77,939(4)
β [°]	80,941(3)
γ [°]	76,609(3)
V [Å ³]	2848,2(3)
Messtemperatur [K]	183(2)
Z	1
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,630
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Kristallfarbe	gelb
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	33,63
min.-max. Transmission	0,8772-0,9358
gemessener Bereich [°]	$2,09 < \Theta < 27,47$
gemessene Reflexe	14903
unabhängige Reflexe	11613
beobachtete Reflexe $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$	7982
verf./fixe Parameter	596/0
GOOF	1,060
R _{1obs}	0,0721
wR _{2obs}	0,1430
Vollständigkeit Θ_{\max} [%]	89,2
R _{1all}	0,1210
wR _{2all}	0,1664
Restelektronendichte (max/min) [eÅ ⁻³]	1,488/-0,891

5.6.4. Bis(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'-(2-phenylethynyl)-2,2'-bipyrimidyl-ruthenium(II)hexafluorophosphat (16)

5,5'-Bis(2-phenylethynyl)-2,2'-bipyrimidin (**9**) (90,7 mg, 0,253 mmol) wird in 30 ml eines Ethanol/Wasser-Gemisches (4:1) suspendiert, und die Suspension wird danach zum Sieden erhitzt. [(tbbpy)₂RuCl₂] (149,5 mg, 0,211 mmol) wird in 10 ml des Ethanol/Wasser-Gemisches gelöst und über einen Zeitraum von 2 h zugetropft, wobei die Lösung eine rotbraune Farbe annimmt. Die gesamte Reaktionsdauer beträgt 7 h. Die Lösung wird für 2 h in der Tiefkühltruhe (T = -26 °C) gelagert und auskristallisierter überschüssiger Ligand abfiltriert. Nach Einengen der verbleibenden Reaktionslösung erfolgt ein Ausfällen mit überschüssigem KPF₆, gelöst in 15 ml Wasser. Nach Filtration des Hexafluorophosphatsalzes wird mehrmals mit Wasser gewaschen, und anschließend wird der Rückstand getrocknet. Der Komplex wird durch Säulenchromatographie mit desaktiviertem Aluminiumoxid (Brockmann-Stufe 5) als stationärer Phase und einem Gemisch aus Toluol/Acetonitril (2:1) gereinigt. Röntgenfähige Einkristalle erhält man durch Diffusion von Diethylether in eine acetonische Lösung des Komplexes.

Ausbeute: 234 mg; 0,182 mmol (86 %)

¹H-NMR [ppm] (Aceton-d₆, 400 MHz): δ = 1,40 (s, 36 H, ^{tert}Butyl); 7,43 – 7,54 (m, 10 H, Phenyl); 7,58 – 7,61 (m, 4 H, bpy); 7,84 (d, 2 H, ³J_{H-H} = 6 Hz, bpy); 8,28 (d, 2 H, ³J_{H-H} = 6 Hz, bpy); 8,42 (d, 2 H, ⁴J_{H-H} = 2,4 Hz, bpym); 8,86 (s, 4 H, bpy); 9,28 (d, 2 H, ⁴J_{H-H} = 2,4 Hz, bpym)

¹³C-NMR [ppm] (Aceton-d₆, 100,6 MHz): δ = 36,29; 82,57; 101,14; 121,70; 122,58; 122,74; 125,81; 125,92; 129,85; 131,38; 132,71; 152,20; 153,21; 157,89; 158,11; 159,83; 161,22; 162,18; 164,00

MS [m/z] (Micro-ESI in Methanol): 1141 ([M – PF₆]⁺); 995 ([M – 2 PF₆⁻ – H]⁺); 498 ([M – 2 PF₆⁻]²⁺)

Das gefundene Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten überein.

Elementaranalyse [%]: C₆₀H₆₂N₈P₂F₁₂Ru (1286,14 g/mol)

ber.: C 56,03 H 4,86 N 8,71

gef.: C 56,24 H 5,16 N 8,50

UV-vis [nm] (CH₂Cl₂): 246; 286; 390; 541

Emission [nm] (CH₂Cl₂): 755 (293 K)

Kristalldaten:

Summenformel	$C_{60}H_{62}F_{12}N_8P_2Ru \cdot 0,5 C_3H_6O \cdot 0,5 C_4H_{10}O$
Molekulargewicht (ber.) [g/mol]	1352,28
a [Å]	12,1266(5)
b [Å]	17,1789(5)
c [Å]	18,3195(7)
α [°]	66,832(2)
β [°]	83,600(2)
γ [°]	82,699(2)
V [Å ³]	3472,2(2)
Messtemperatur [K]	183(2)
Z	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,293
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Kristallfarbe	rotbraun
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	3,48
min.-max. Transmission	0,9896-0,9896
gemessener Bereich [°]	$2,09 < \Theta < 27,47$
gemessene Reflexe	23198
unabhängige Reflexe	15273
beobachtete Reflexe $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$	11642
verf./fixe Parameter	820/0
GOOF	1,035
R1 _{obs}	0,0815
wR2 _{obs}	0,2217
Vollständigkeit Θ_{\max} [%]	95,9
R1 _{all}	0,1089
wR2 _{all}	0,2545
Restelektronendichte (max/min) [eÅ ⁻³]	1,805/-0,935

5.6.5. Bis(4,4'-di^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'-bis(2-phenylethynyl)-2,2'-bipyrimidyl-ruthenium(II)hexafluorophosphat-palladium(II)chlorid-Komplex (17)

Komplex (16) (58,7 mg, 0,0456 mmol) und *cis*-[PdCl₂(ACN)₂] (11,8 mg, 0,0456 mmol) werden in ein Schlenkgefäß eingewogen. Anschließend wird das Schlenkgefäß sekuriert. Man löst die Feststoffe in Acetonitril und erhitzt die Lösung 5 h unter Argon bei 55 – 60° C, wobei die Reaktionsmischung eine grüne Farbe annimmt. Nach Erkalten engt man zur Trockne ein (an der Luft), nimmt in wenig Aceton auf und fällt den Komplex in stark gerührtem Diethylether aus. Es wird filtriert, mit etwas Ether und Pentan nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Man isoliert einen grünen Feststoff.

Ausbeute: 55,5 mg; 0,0379 mmol (83 %)

¹H-NMR [ppm] (Aceton-d₆, 400 MHz): δ = 1,39 (s, 18 H, ^{tert}Butyl); 1,41 (s, 18 H, ^{tert}Butyl); 7,38 – 7,53 (m, 10 H, Phenyl); 7,61 (t, 4 H, ³J_{1,H-H} = 5,6 Hz, ³J_{2,H-H} = 6 Hz, bpy); 7,79 (d, 2 H, ³J_{H-H} = 6 Hz, bpy); 8,58 (d, 2 H, ³J_{H-H} = 6 Hz, bpy); 8,78 (s, 2 H, bpym); 8,85 (s, 4 H, bpy); 9,24 (s, 2 H, bpym)

¹³C-NMR [ppm] (Aceton-d₆, 100,6 MHz): δ = 30,36; 36,28; 82,03; 105,03; 120,91; 122,61; 122,81; 124,24; 125,94; 129,85; 132,04; 132,99; 152,39; 155,16; 156,24; 157,49; 158,08; 163,57; 164,46; 164,53

MS [m/z] (Micro-ESI in Methanol): 1282 ([M – Cl⁻ – PF₆⁻ – H⁺]⁺); 1141 ([M – PF₆⁻ – PdCl₂]⁺); 1102 ([M – 2 PF₆⁻ – 2 Cl⁻ – 3 H⁺]⁺); 996 ([M – 2 PF₆⁻ – PdCl₂ – H⁺]⁺); 551 ([M – 2 PF₆⁻ – 2 Cl⁻ – 2 H⁺]²⁺); 498 ([M – 2 PF₆⁻ – PdCl₂]²⁺)

UV-vis [nm] (Acetonitril): 220; 245; 280; 424; 649

5.6.6. Bis(4,4'-di^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'-dibromo-2,2'-bipyrimidyl-ruthenium(II)hexafluorophosphat (21)

5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (6) (109,5 mg, 0,347 mmol) wird in 25 ml eines Ethanol/Wasser-Gemisches (4:1) suspendiert und die Suspension wird zum Sieden erhitzt. Über einen Zeitraum von 1,5 h gibt man [(tbbpy)₂RuCl₂] (153,7 mg, 0,217 mmol), gelöst in 10 ml des Ethanol/Wasser-Gemisches, portionsweise über eine Pipette hinzu. Die Reaktionsmischung färbt sich rasch ziegelrot, und man erhitzt insgesamt 7 h. Nach Beendigung der Reaktion lagert man die Lösung einige Stunden in der Tiefkühltruhe (T = -26° C), um überschüssigen Liganden auszukristallisieren, der anschließend abfiltriert wird. Danach wird das Hexafluorophosphatsalz des Komplexes mit einem Überschuß

von KPF_6 , gelöst in 15 ml Wasser, ausgefällt. Man filtriert den Niederschlag, wäscht mit Wasser und trocknet den Feststoff. Zur Reinigung chromatographiert man über desaktiviertes Aluminiumoxid (Brockmann-Stufe 5) mit Toluol/Acetonitril (2,5:1) als Eluenten. Röntgenfähige Einkristalle können durch Diffusion von Diethylether in eine acetonische Lösung der Verbindung erhalten werden.

Ausbeute: 203,4 mg; 0,164 mmol (75 %)

$^1\text{H-NMR}$ [ppm] (Aceton- d_6 , 400 MHz): $\delta = 1,37$ (s, 18 H, *tert*Butyl); 1,39 (s, 18 H, *tert*Butyl); 7,55 – 7,58 (m, 4 H, bpy); 7,78 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6$ Hz, bpy); 8,25 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6$ Hz, bpy); 8,48 (d, 2 H, $^4J_{\text{H-H}} = 2,4$ Hz, bpym); 8,84 (dd, 4 H, $^3J_{\text{H-H}} = 2$ Hz, bpy); 9,29 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 2,4$ Hz, bpym)

$^{13}\text{C-NMR}$ [ppm] (Aceton- d_6 , 100,6 MHz): $\delta = 30,39$; 36,26; 122,70; 123,52; 125,67; 125,82; 152,14; 153,27; 157,81; 158,03; 159,55; 160,89; 162,60; 164,09

MS [m/z] (Micro-ESI in Methanol): 1099 ($[\text{M} - \text{PF}_6]^{+}$); 477 ($[\text{M} - 2 \text{PF}_6]^{2+}$)

Das gefundene Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten überein.

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{Br}_2\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ru}$

ber.: C 42,49 H 4,21 N 9,01

gef.: C 42,95 H 4,26 N 8,96

UV-vis [nm] (Acetonitril): 217; 285; 415; 510

Emission [nm] (Acetonitril): 709 (293 K)

Kristalldaten:

Summenformel	$\text{C}_{47}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{F}_{12}\text{N}_8\text{OP}_2\text{Ru}$
Molekulargewicht (ber.) [g/mol]	1301,84
a [Å]	11,5911(6)
b [Å]	16,2471(11)
c [Å]	18,7944(14)
α [°]	64,433(2)
β [°]	75,446(4)
γ [°]	71,991(4)
V [Å ³]	3007,6(3)
Messtemperatur [K]	183(2)
Z	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,438
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1

Kristallfarbe	rotbraun
Absorptionskoeffizient μ [cm^{-1}]	17,19
gemessener Bereich [$^{\circ}$]	$2,07 < \Theta < 27,47$
gemessene Reflexe	20254
unabhängige Reflexe	13256
beobachtete Reflexe $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$	7748
verf./fixe Parameter	709/0
GOOF	1,033
$R1_{\text{obs}}$	0,0812
$wR2_{\text{obs}}$	0,1939
Vollständigkeit Θ_{max} [%]	96,3
$R1_{\text{all}}$	0,1477
$wR2_{\text{all}}$	0,2285
Restelektronendichte (max/min) [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	0,912/-0,813

5.6.7. *Bis(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'-bis(4-^{tert}butylphenyl)-2,2'-bipyrimidyl-ruthenium(II)hexafluorophosphat (22)*

Komplex (21) (61,9 mg, 0,0498 mmol) und 4-^{tert}Butylphenylboronsäure (21,3 mg, 0,1195 mmol) werden in einem Schlenkgefäß unter Argon in 10 ml entgastem Acetonitril gelöst. Über eine Spritze erfolgt die Zugabe von 1 ml einer wäßrigen 2-molaren Natriumcarbonatlösung, welche zuvor 4 h durch Einleiten von Argon entgast wurde. Den Präkatalysator für diese *Suzuki*-Kopplung, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (5,8 mg, 5×10^{-3} mmol, 10 mol% bezogen auf die Dibromkomponente), löst man in 4 ml entgastem THF und gibt diese Lösung über eine Kanüle zur Reaktionsmischung. Anschließend wird 24 h am Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten der Lösung filtriert man vom Natriumcarbonat und engt zur Trockne ein. Das Kopplungsprodukt wird mittels Säulenchromatographie auf desaktiviertem Aluminiumoxid (Brockmann-Stufe 5) mit Toluol/Acetonitril (2,5:1) als Eluenten gereinigt.

Ausbeute: 59 mg; 0,0437 mmol (88 %)

¹H-NMR [ppm] (Aceton-d₆, 400 MHz): δ = 1,31 (s, 18 H, ^{tert}Butyl-bpy); 1,36 (s, 18 H, ^{tert}Butyl-bpy); 1,43 (s, 18 H, ^{tert}Butyl-Phenyl); 7,50 – 7,55 (m, 8 H, Phenyl); 7,57 (dd, 2 H, ³J_{H-H} = 6 Hz, ⁴J_{H-H} = 2 Hz, bpy); 7,65 (dd, 2 H, ³J_{H-H} = 5,8 Hz, ⁴J_{1,H-H} = 2 Hz, ⁴J_{2,H-H} = 1,6 Hz, bpy); 7,98 (d, 2 H, ³J_{H-H} = 6 Hz, bpy); 8,27 (d, 2 H, ⁴J_{H-H} = 2,4 Hz, bpym); 8,31

(d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6$ Hz, bpy); 8,84 (d, 2 H, $^4J_{\text{H-H}} = 2$ Hz, bpy); 8,90 (d, 2 H, $^4J_{\text{H-H}} = 1,6$ Hz, bpy); 9,48 (d, 2 H, $^4J_{\text{H-H}} = 2,8$ Hz, bpym)

$^{13}\text{C-NMR}$ [ppm] (Aceton- d_6 , 100,6 MHz): $\delta = 30,39; 31,30; 35,38; 36,22; 36,35; 122,69; 122,72; 125,80; 125,84; 127,37; 127,95; 129,82; 132,60; 136,42; 152,52; 153,07; 154,85; 156,00; 156,31; 157,87; 158,32; 162,53; 163,74; 163,86$

MS [m/z] (Micro-ESI in Methanol): 1205 ($[\text{M} - \text{PF}_6^-]^+$); 530 ($[\text{M} - 2 \text{PF}_6^-]^{2+}$)

Das gefundene Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten überein.

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{64}\text{H}_{78}\text{N}_8\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ru}$

ber.: C 56,92 H 5,82 N 8,30

gef.: C 57,04 H 6,30 N 7,80

UV-vis [nm] (CH_2Cl_2): 241; 287; 360; 425; 508

Emission [nm] (CH_2Cl_2): 681 (293 K)

5.7. Katalytische Reaktionen

5.7.1. Allgemeine Vorschrift zur Heck-Reaktion (Dunkelreaktion)

In einem typischen Experiment wird eine Stammlösung des Katalysatorkomplexes angefertigt, die 1,25 μmol Katalysator pro 1 ml Acetonitril enthält. *p*-Bromacetophenon (1,244 g, 6,25 mmol) und Natriumacetat (574 mg, 7,0 mmol) werden in ein Schlenkgefäß (mit seitlichem Schliffansatz für die Probennahme) eingewogen. Danach wird mit Argon gespült. Über ein Septum werden 10 ml DMA (N,N-Dimethylacetamid), 0,96 ml (6,75 mmol) Acrylsäure-(*n*-butyl)ester und Diethylenglykol-*di*(*n*-butyl)ether (415 mg) als interner Standard zugegeben. Das Schlenkgefäß mit der Reaktionslösung wird mit Aluminiumfolie umwickelt, mit einem Rückflußkühler versehen und in ein auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebrachtes ($T = 120$ °C) Ölbad getaucht. Nach 5 min erfolgt die Zugabe von 1 ml (1,25 μmol) der Katalysatorstammlösung. Proben mit einem Volumen von 0,5 ml werden nach den erforderlichen Zeitintervallen entnommen, mit 1 ml halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert und mit 1 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden über Kaliumcarbonat getrocknet und bis zur gaschromatographischen Analyse bei 4 °C aufbewahrt. Die Bestimmung der Ausbeuten und Umsätze erfolgt durch GC und GC-MS-Analyse.

5.7.2. *Allgemeine Vorschrift zur Kumada-Corriu-Kreuzkopplung (Dunkelreaktion)*

p-Bromtoluol (664 mg, 3,88 mmol) wird in ein Schlenkgefäß eingewogen und mit Argon gespült. Über ein Septum erfolgt die Zugabe von 8 ml THF, *n*-Decan (657 mg) als interner Standard und 3,9 ml Phenylmagnesiumbromid (3,9 mmol) als 1,0 M Lösung in THF. Vom Präkatalysator wird in THF eine Stammlösung hergestellt, aus der die erforderliche Menge (0,2 mol % Präkatalysator bezogen auf das Substrat *p*-Bromtoluol, 7,76 μ mol) über eine Spritze entnommen und der Reaktionslösung zugegeben wird. Das Reaktionsgefäß wird zur Abdunkelung mit Aluminiumfolie umwickelt. Alle Kreuzkopplungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt. Proben mit einem Volumen von 0,5 ml werden nach den entsprechenden Zeitintervallen entnommen, mit 1 ml halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert und mit 1 ml Toluol extrahiert. Anschließend werden die organischen Phasen über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Bestimmung der Umsätze und Ausbeuten erfolgt mittels GC und GC-MS-Analyse.

Literaturverzeichnis

- [1] W.E. Embry, G.H. Ayres, *Anal. Chem.*, **1968**, *40* (10), 1499-1501
- [2] M.J. Janmohamed, G.H. Ayres, *Anal. Chem.*, **1972**, *44* (14), 2263-2268
- [3] N. Akkus, J.C. Campbell, J. Davidson, D.K. Henderson, H.A. Miller, A. Parkin, S. Parsons, P.G. Plieger, R.M. Swart, P.A. Tasker, L.C. West, *Dalton Trans.*, **2003**, 1932-1940
- [4] S.D. Ittel, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1169-1203
- [5] E. Drent, P.H.M. Budzelaar, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 663-681
- [6] R.v. Asselt, C.J. Elsevier, *Organometallics*, **1992**, *11* (6), 1999-2001
- [7] S. Swavey, K.J. Brewer, *Polyatomic Bridging Ligands*, in *Comprehensive Coordination Chemistry II - From Biology To Nanotechnology*, Elsevier Pergamon, **2004**, 135-157
- [8] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.*, **1996**, *96* (2), 759-833
- [9] W.R. Browne, N.M. O'Boyle, J.J. McGarvey, J.G. Vos, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 641-663
- [10] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31* (1), 26-34
- [11] V. Balzani, A. Juris, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *211*, 97-115
- [12] I. Willner, E. Kaganer, E. Joselevich, H. Dürr, E. David, M.J. Günter, M.R. Johnston, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *171*, 261-285
- [13] A. Harriman, R. Ziessel, *Chem. Comm.*, **1996**, 1707-1716
- [14] A. Harriman, R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *171*, 331-339
- [15] A.P.d. Silva, H.Q.N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A.J.M. Huxley, C.P. McCoy, J.T. Rademacher, T.E. Rice, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 1515-1566
- [16] A.P.d. Silva, B. McCaughan, B.O.F. McKinney, M. Querol, *Dalton Trans.*, **2003**, 1902-1913
- [17] J.E. Moser, P. Bonnote, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *171*, 245-250
- [18] M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44* (20), 6841-6851
- [19] A. Inagaki, S. Edure, S. Yatsuda, M. Akita, *Chem. Comm.*, **2005**, 5468-5470
- [20] T.J. Meyer, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, *22* (5), 163-170
- [21] J.H. Alstrum-Acevedo, M.K. Brennaman, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44* (20), 6802-6827
- [22] L. Sun, L. Hammarström, B. Akermark, S. Styring, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, *30*, 36-49
- [23] R. Beckert, M. Gruner, *J. Prakt. Chem.*, **1990**, *332* (1), 65-82
- [24] P.F.H. Schwab, F. Fleischer, J. Michl, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67* (2), 443-449
- [25] F.M. Romero, R. Ziessel, *Tetrahedr. Lett.*, **1995**, *36* (36), 6471-6474
- [26] R. Ziessel, C. Stroh, *Tetrahedr. Lett.*, **2004**, *45*, 4051-4055
- [27] J.M. Berg, J.L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, **2003**
- [28] J.R. Knowles, *Annu. Rev. Biochem.*, **1989**, *58*, 195-221

- [29] P.V. Attwood, J.C. Wallace, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35 (2), 113-120
- [30] D. Walther, M. Ruben, S. Rau, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 182, 67-100
- [31] R. Kluger, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 1151-1169
- [32] F. Lynen, J. Knappe, E. Lorch, G. Jütting, E. Ringelmann, *Angew. Chem.*, **1959**, 71 (15/16), 481-486
- [33] S. Berger, A. Braune, W. Buckel, U. Härtel, M.L. Lee, *Angew. Chem.*, **1996**, 108 (18), 2259-2261
- [34] D. Walther, *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, 79, 135-174
- [35] M. Caplow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87 (24), 5774-5785
- [36] F.J. Lihs, M.T. Caudle, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124 (38), 11334-11341
- [37] H. Kondo, D. Horiguchi, S. Ikeda, J. Sunamoto, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44 (24), 4430-4435
- [38] J. Clarkson, P.R. Carey, *J. Phys. Chem A*, **1999**, 103 (15), 2851-2856
- [39] M. Caplow, M. Yager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89 (17), 4513-4521
- [40] S.I. Zav'yalov, L.L. Zheleznaya, *Izvestia Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **1972**, 10, 2308-2312
- [41] R. Kluger, B. Tsao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115 (5), 2089-2090
- [42] Y. Musashi, T. Hamada, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117 (45), 11320-11326
- [43] T. Tsuda, Y. Chujo, T. Hayasaki, T. Saegusa, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1979**, 797-798
- [44] J. Rahil, S. You, R. Kluger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118 (50), 12495-12498
- [45] N. Matsumura, N. Asai, S. Yoneda, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1983**, 1487-1488
- [46] M. Ruben, D. Walther, R. Knake, H. Görls, R. Beckert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1055-1060
- [47] D. Walther, U. Ritter, R. Kempe, J. Sieler, B. Undeutsch, *Chem. Ber.*, **1992**, 125, 1529-1536
- [48] C.H.M. Amijs, G.P.M.v. Klink, G.v. Koten, *Dalton Trans.*, **2006**, 308-327
- [49] F. Würthner, C.-C. You, C.R. Saha-Möller, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 133-146
- [50] G.F. Swiegers, T.J. Malefetse, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3483-3537
- [51] J. Manna, C.J. Kuehl, J.A. Whiteford, P.J. Stang, D.C. Muddiman, S.A. Hofstadler, R.D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119 (48), 11611-11619
- [52] C.J. Jones, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 289-299
- [53] S. Leininger, B. Olenyuk, P.J. Stang, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 853-908
- [54] S.R. Seidel, P.J. Stang, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35 (11), 972-983
- [55] M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 417-425
- [56] M.I. Bruce, K. Costuas, J.-F. Halet, B.C. Hall, P.J. Low, B.K. Nicholson, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 383-398
- [57] M. Janka, G.K. Anderson, N.P. Rath, *Organometallics*, **2004**, 23 (19), 4382-4390
- [58] S.J. Lee, C.R. Luman, F.N. Castellano, W. Lin, *Chem. Comm.*, **2003**, 2124-2125
- [59] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5645-5647

- [60] S.M. ALQaisi, K.J. Galat, M. Chai, D.G. Ray, P.L. Rinaldi, C.A. Tessier, W.J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120* (46), 12149-12150
- [61] P.G. Hoertz, T.E. Mallouk, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44* (20), 6828-6840
- [62] J.L. Dempsey, A.J. Esswein, D.R. Manke, J. Rosenthal, J.D. Scoper, P.G. Nocera, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44* (20), 6879-6892
- [63] D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*, 198-205
- [64] D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 40-48
- [65] D.B. MacQueen, J.D. Petersen, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29* (12), 2313-2320
- [66] F.R. Keene, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, *166* (121-159),
- [67] M.D. Ward, F. Barigelletti, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *216-217*, 127-154
- [68] K. Kalyanasundaram, M.K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29* (10), 1888-1897
- [69] A. Juris, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *84*, 85-277
- [70] F.H. Burstall, *J. Chem Soc.*, **1936**, 173
- [71] J.P. Paris, W.W. Brandt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 5001
- [72] G.A. Crosby, W.G. Perkins, D.M. Klassen, *J. Chem. Phys.*, **1965**, *43* (5), 1498-1503
- [73] R.J. Watts, *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60* (10), 834-842
- [74] T.J. Meyer, *Pure Appl. Chem.*, **1986**, *58*, 1193
- [75] C. Hicks, G. Ye, C. Levi, M. Gonzales, I. Rutenburg, J. Fan, R. Helmy, A. Kassis, H.D. Gafney, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *211*, 207
- [76] B.-Z. Shan, Q. Zhao, N. Goswami, D.M. Eichhorn, D.P. Rillema, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *211*, 117
- [77] J. Reedijk, *Heterocyclic Nitrogen-donor Ligands*, in *Comprehensive Coordination Chemistry – The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds*, Pergamon Press, Oxford, **1987**, 73-98
- [78] K.A. Goldsby, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23* (19), 3002-3010
- [79] R.R. Ruminski, J.D. Petersen, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21* (10), 3706-3708
- [80] M. Hunziker, A. Ludi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99* (22), 7370-7371
- [81] D.P. Rillema, G. Allen, T.J. Meyer, D. Conrad, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22* (11), 1617-1622
- [82] R.A. Pavinato, J.A. Walk, M.E. McGuire, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32* (22), 4982-4984
- [83] W. Matheis, W. Kaim, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1991**, *593*, 147-159
- [84] N.C. Thomas, J. Cox, *Polyhedron*, **1988**, *7* (9), 731-735
- [85] E.C. Dose, L.J. Wilson, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17* (8), 2660-2666
- [86] L. DeCola, M. Ciano, F. Barigelletti, M.P. Garcia, L.A. Oro, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *172*, 181-184
- [87] C. Vogler, H.-D. Hausen, W. Kaim, S. Kohlmann, H.E.A. Kramer, J. Rieker, *Angew. Chem.*, **1989**, *101* (12), 1734-1735
- [88] S. Lanza, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, *75*, 131-133
- [89] J.M. Herrera, D. Armentano, G.d. Munno, F. Lloret, M. Julve, M. Verdaguer, *New J. Chem.*, **2003**, *27* (128-133),

- [90] V.W.-W. Yam, V.W.-M. Lee, K.-K. Cheung, *Organometallics*, **1997**, *16* (13), 2833-2841
- [91] R. Sahai, D.P. Rillema, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, *118*, L35-L37
- [92] S. Swavey, Z. Fang, K.J. Brewer, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41* (9), 2598-2607
- [93] R. Sahai, D.P. Rillema, R. Shaver, S.V. Wallendaël, D.C. Jackman, M. Boldaji, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28* (6), 1022-1028
- [94] G.A. Brewer, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23* (16), 2532-2537
- [95] G.N.A. Nallas, S.W. Jones, K.J. Brewer, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35* (24), 6974-6980
- [96] S.E. Ronco, D.W. Thompson, S.L. Gahan, J.D. Petersen, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37* (8), 2020-2027
- [97] S. Swavey, K.J. Brewer, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41* (15), 4044-4050
- [98] L.M. Toma, R. Lescouezec, L.D. Toma, F. Lloret, M. Julve, J. Vaissermann, M. Andruh, *Dalton Trans.*, **2002**, 3171-3176
- [99] R. Sahai, L. Morgan, D.P. Rillema, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27* (20), 3495-3500
- [100] C. Kaes, A. Katz, M.W. Hosseini, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3553-3590
- [101] B. Gholamkhash, H. Mametsuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue, O. Ishitani, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44* (7), 2326-2336
- [102] S. Encinas, A.M. Barthram, M.D. Ward, F. Barigelletti, S. Campagna, *Chem. Comm.*, **2001**, 277-278
- [103] M. Haga, T. Takasugi, A. Tomie, M. Ishizuya, T. Yamada, M.D. Hossain, M. Inoue, *Dalton Trans.*, **2003**, 2069-2079
- [104] M. Haga, M.M. Ali, S. Koseki, K. Fujimoto, A. Yoshimura, K. Nozaki, T. Ohno, K. Nakajima, D.J. Stufkens, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35* (11), 3335-3347
- [105] T. Ohno, K. Nozaki, M. Haga, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31* (4), 548-555
- [106] X.-L. Bai, X.-D. Lin, M. Wang, C.-Q. Kang, L.-X. Gao, *Synthesis*, **2005**, (3), 458-464
- [107] S. Ott, M. Borgström, L. Hammarström, O. Johansson, *Dalton Trans.*, **2006**, 1434-1443
- [108] M. Hissler, R. Ziessel, *New J. Chem.*, **1995**, *19*, 751-759
- [109] D. Walther, T. Döhler, N. Theyssen, H. Görls, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, *8*, 2049-2060
- [110] D. Walther, M. Stollenz, L. Böttcher, H. Görls, *Z. anorg. allg. Chem.*, **2001**, *627* (7), 1560-1570
- [111] K. Lamm, M. Stollenz, M. Meier, H. Görls, D. Walther, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *681* (1-2), 24-36
- [112] M. Stollenz, D. Walther, L. Böttcher, H. Görls, *Z. anorg. allg. Chem.*, **2004**, *630* (15), 2701-2708
- [113] C. Rode, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, **2002**
- [114] L. Böttcher, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, **2003**
- [115] S. Rau, L. Böttcher, S. Schebesta, M. Stollenz, H. Görls, D. Walther, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2800-2809
- [116] K. Lamm, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, **2004**
- [117] S. Rau, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, **2000**

- [118] J. Blumhoff, *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, **2004**
- [119] A. Grüßing, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, **2004**
- [120] M. Döring, H. Görls, R. Beckert, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1994**, 620, 551-560
- [121] T.J. Andrew, G.H. Lorimer, N.E. Tolbert, *Biochem.*, **1973**, 12 (1), 11-18
- [122] E. Papavil, *Anal. Stiint. Univ. Jasi*, **1964**, 110, 115
- [123] W.E. Hofman, *Proc. Indiana Acad. Sci.*, **1969**, 79 (129),
- [124] S. Rau, K. Lamm, H. Görls, J. Schöffel, D. Walther, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689 (22), 3582-3592
- [125] P. Fehling, M. Döring, F. Knoch, R. Beckert, H. Görls, *Chem. Ber.*, **1995**, 128, 405-412
- [126] M. Ruben, S. Rau, A. Skirl, K. Krause, H. Görls, D. Walther, J.G. Vos, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 303 (2), 206-214
- [127] M. Döring, P. Fehling, H. Görls, W. Imhof, R. Beckert, D. Lindauer, *J. Prakt. Chem.*, **1999**, 341 (8), 748-755
- [128] L. Böttcher, D. Walther, H. Görls, *Z. anorg. allg. Chem.*, **2003**, 629 (7-8), 1208-1216
- [129] L. Böttcher, A. Scholz, D. Walther, N. Weisbach, H. Görls, *Z. anorg. allg. Chem.*, **2003**, 629 (12-13), 2103-2112
- [130] J. Wuckelt, M. Döring, H. Görls, P. Langer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 3, 805-811
- [131] J. Dupont, G. Ebeling, M.R. Delgado, C.S. Consorti, R. Burrow, D.H. Farrar, A.J. Lough, *Inorg. Chem. Comm.*, **2001**, 4 (9), 471-474
- [132] S. Rau, B. Schäfer, A. Grüßing, S. Schebesta, K. Lamm, J. Vieth, H. Görls, D. Walther, M. Rudolph, U. Grummt, E. Birckner, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357 (4), 4496-4503
- [133] A.R. Todd, N. Whittaker, *J. Chem. Soc., Abstracts*, **1946**, 628-633
- [134] C. Käßlinger, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, *Liebigs Ann./Recueil*, **1997**, 617-622
- [135] D. Müller, R. Beckert, H. Görls, *Synthesis*, **2001**, (4), 601-606
- [136] G. Vlad, I.T. Horvath, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67 (18), 6550-6552
- [137] R. Ziessel, V. Grosshenny, M. Hissler, C. Stroh, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43 (14), 4262-4271
- [138] G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69 (6), 2070-2083
- [139] V. Grosshenny, F.M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62 (5), 1491-1500
- [140] F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Organische Chemie – Ein weiterführendes Lehrbuch*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1995**
- [141] E.A. Meyer, R.K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.*, **2003**, 115 (11), 1244-1287
- [142] H.G.O. Becker, H. Böttcher, F. Dietz, D. Rehorek, G. Roewer, K. Schiller, H.-J. Timpe, *Einführung in die Photochemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**
- [143] J.A. Whiteford, P.J. Stang, S.D. Huang, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37 (21), 5595-5601

- [144] S. Rau, M. Ruben, T. Büttner, C. Temme, S. Dautz, H. Görls, M. Rudolph, D. Walther, A. Brodkorb, M. Duati, C. O'Connor, J.G. Vos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3649-3657
- [145] K. Sonogashira, T. Yatake, Y. Tohda, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1977**, 291
- [146] K. Sonogashira, N. Hagihara, S. Takahashi, *Macromolecules*, **1977**, *10*, 879
- [147] K. Sonogashira, Y. Fujikura, T. Yatake, N. Toyoshima, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *145*, 101
- [148] N.J. Long, C.K. Williams, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 2690-2722
- [149] J.H.L. Ong, C. Nataro, J.A. Golen, A.L. Rheingold, *Organometallics*, **2003**, *22* (24), 5027-5032
- [150] M.S. Khan, M.K. Al-Suti, M.R. Al-Mandhary, B. Ahrens, J.K. Bjernemose, M.L. Male, P.R. Raithby, R.H. Friend, A. Köhler, J.S. Wilson, *Dalton Trans.*, **2003**, 65-73
- [151] V.W.-W. Yam, K.K.-W. Lo, K.M.-C. Wong, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *578*, 3-30
- [152] T.J. Wadas, R.J. Lachicotte, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42* (12), 3772-3778
- [153] J.E. McGarragh, Y.-J. Kim, M. Hissler, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40* (18), 4510-4511
- [154] E.E. Silverman, T. Cardolaccia, X. Zhao, K.-Y. Kim, K. Haskins-Glusac, K.S. Schanze, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1491-1500
- [155] K. Onitsuka, N. Ose, F. Ozawa, S. Takahashi, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *578*, 169-177
- [156] J.S. Wilson, N. Chawdhury, M.R.A. Al-Mandhary, M. Younus, M.S. Khan, P.R. Raithby, A. Köhler, R.H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123* (38), 9412-9417
- [157] A. Cecon, S. Santi, L. Orian, A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 683-724
- [158] N. Chawdhury, A. Köhler, R.H. Friend, M. Younus, N.J. Long, P.R. Raithby, J. Lewis, *Macromolecules*, **1998**, *31* (3), 722-727
- [159] S. Tschierlei, *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, **2006**
- [160] W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28* (1), 2-7
- [161] A.d. Meijere, F.E. Meyer, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 2473-2506
- [162] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2457-2483
- [163] W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G.R.J. Artus, *Angew. Chem.*, **1995**, *107* (21), 2602
- [164] D.S. McGuinness, K.J. Cavall, *Organometallics*, **2000**, *19* (5), 741
- [165] D.S. McGuinness, M.J. Green, K.J. Cavall, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *565*, 165
- [166] W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 1342
- [167] A. Schnyder, A.F. Indolese, M. Studer, H.U. Blaser, *Angew. Chem.*, **2002**, *114* (19), 3820
- [168] W.A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.*, **1995**, *107* (17), 1989
- [169] W.A. Herrmann, M. Beller, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3* (8), 1357

- [170] M. Beller, A. Zapf, *Synlett*, **1998**, 792
- [171] M.T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.*, **1998**, *110* (4), 492
- [172] R.v. Asselt, J. Cornelius, *Tetrahedron*, **1994**, *50* (2), 323-334
- [173] W. Cabri, I. Candiani, A. Bedeschi, R. Santi, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 7421
- [174] W. Cabri, I. Candiani, A. Bedeschi, R. Santi, *Synlett*, **1992**, 871
- [175] S. Sjövall, M.H. Johannsson, C. Andersson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2907
- [176] K. Reddy, K. Surekha, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics*, **2000**, *19*, 2637
- [177] C. Mazet, L.H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1161
- [178] B. Schäfer, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, **2006**
- [179] S.S. Stahl, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 3480-3501
- [180] T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64* (18), 6750-6755
- [181] M.J. Schultz, C.C. Park, M.S. Sigman, *Chem. Comm.*, **2002**, 3034-3035
- [182] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94* (12), 4374
- [183] R.J.P. Corriu, J.P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1972**, 144
- [184] A.F. Littke, G.C. Fu, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 4350
- [185] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, **2003**
- [186] J. Terao, H. Watanabe, A. Ikumi, H. Kuniyasu, N. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124* (16), 4222-4223
- [187] Y.-Q. Fang, M.I.J. Polson, G.S. Hanan, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42* (1), 5-7
- [188] V. Balzani, L. Moggi, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Reidel, Dordrecht, The Netherlands, **1987**
- [189] P. Piotrowiak, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, *28*, 143-150
- [190] J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 993-1019
- [191] C.J. Aspley, J.A.G. Williams, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 1136-1147
- [192] K.J. Arm, J.A.G. Williams, *Chem. Comm.*, **2005**, 230-232
- [193] W. Frank, T. Pautzsch, E. Klemm, *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, *202* (12), 2535-2537
- [194] P.J. Connors, D. Tzalis, A.L. Dunnick, Y. Tor, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37* (5), 1121-1123
- [195] K.O. Johannsson, J.A. Lotoski, C.C. Tong, G.S. Hanan, *Chem. Comm.*, **2000**, 819-820
- [196] M.I.J. Polson, N.J. Taylor, G.S. Hanan, B. Hasenknopf, R. Thouvenot, *Chem. Comm.*, **2004**, 1314
- [197] T. Pautzsch, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, **2002**
- [198] M.D. Ward, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, *26*, 365-375
- [199] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorganische Synthesechemie - Ein integriertes Praktikum*, Springer Verlag, Heidelberg, **1990**
- [200] T.B. Hadda, H.L. Bozec, *Polyhedron*, **1988**, *7*, 575

- [201] I.R. Butler, W.R. Cullen, T.J. Kim, S.J. Rettig, J. Trotter, *Organometallics*, **1985**, 4 (6), 972-980
- [202] A.R. Elsagir, F. Gaßner, H. Görls, E. Dinjus, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 597, 139-145
- [203] D.R. Coulson, *Inorg. Synth.*, **1972**, 13, 121
- [204] D. Fraccarolla, R. Bertani, M. Mozzon, U. Belluco, R.A. Michelin, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 201, 15-22
- [205] M.A. Bennett, G. Wilkinson, *Chem. Ind.*, **1959**, 1516
- [206] M.A. Bennett, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem Soc.*, **1961**, 2037-2044
- [207] Z. Otwinowsky, W. Minor, *Methods of Enzymology*, in "*Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode*", Academic Press, San Diego, **1997**, 307
- [208] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1990**, 46, 467
- [209] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, **1993**

Anhang

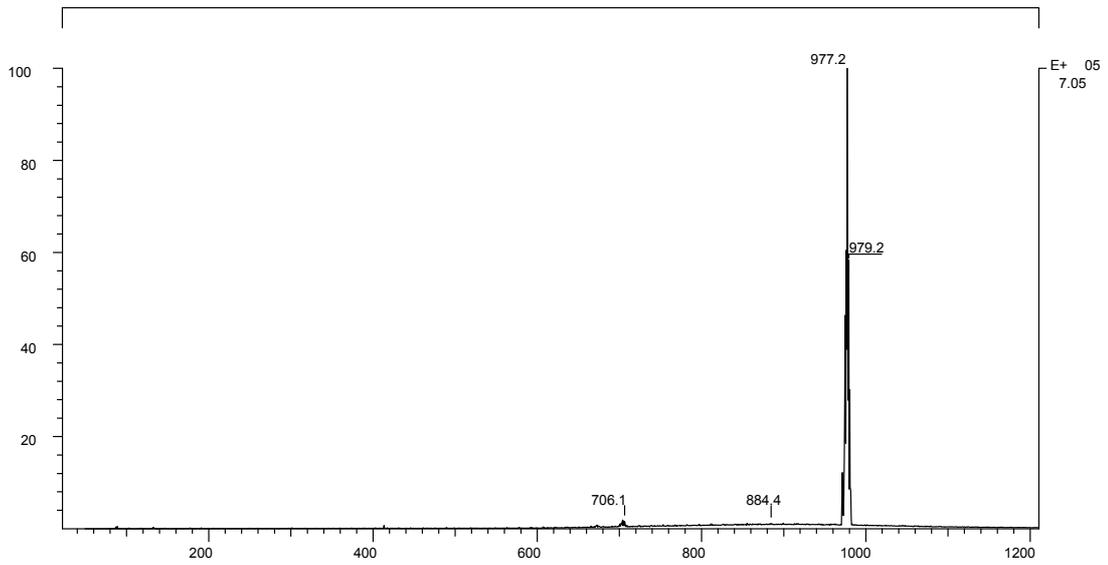
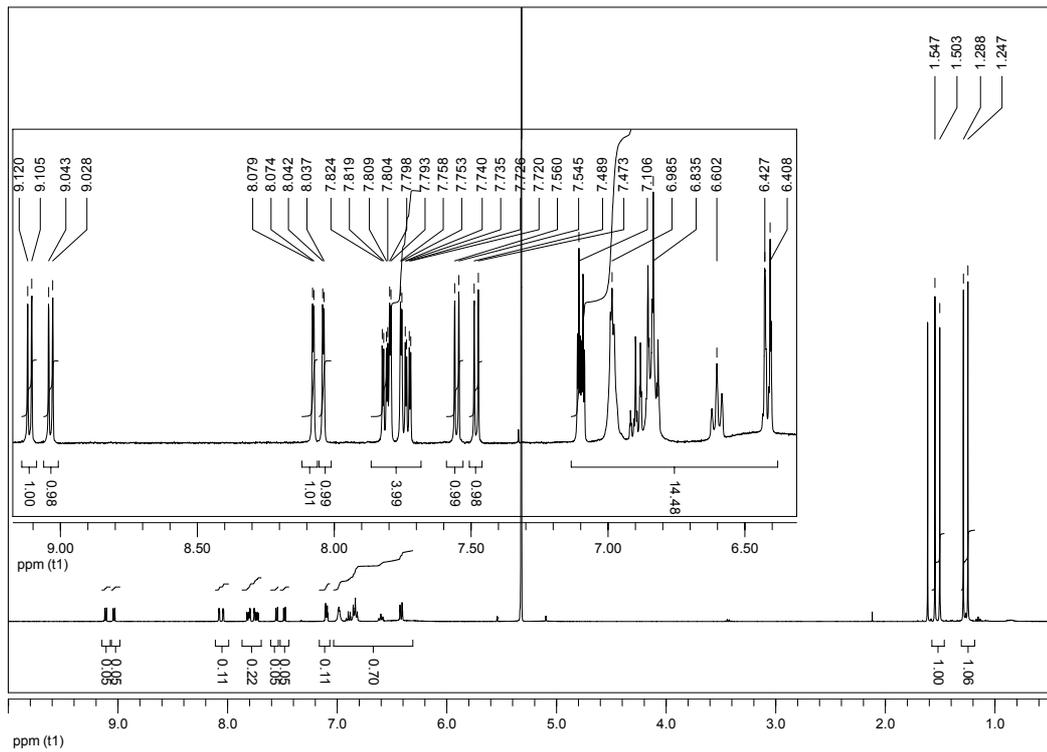
$^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren ausgewählter Verbindungen

Abbildung A 1: Micro-ESI-Massenspektrum des Rutheniumkomplexes (2) in Methanol

Abbildung A 2: 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung (2) in CD_2Cl_2

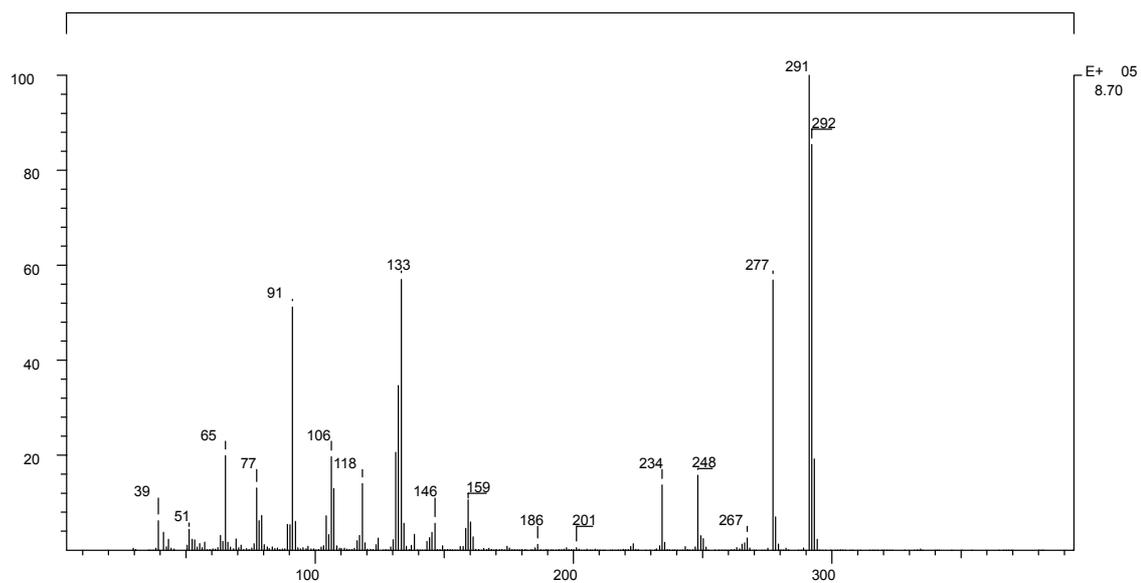
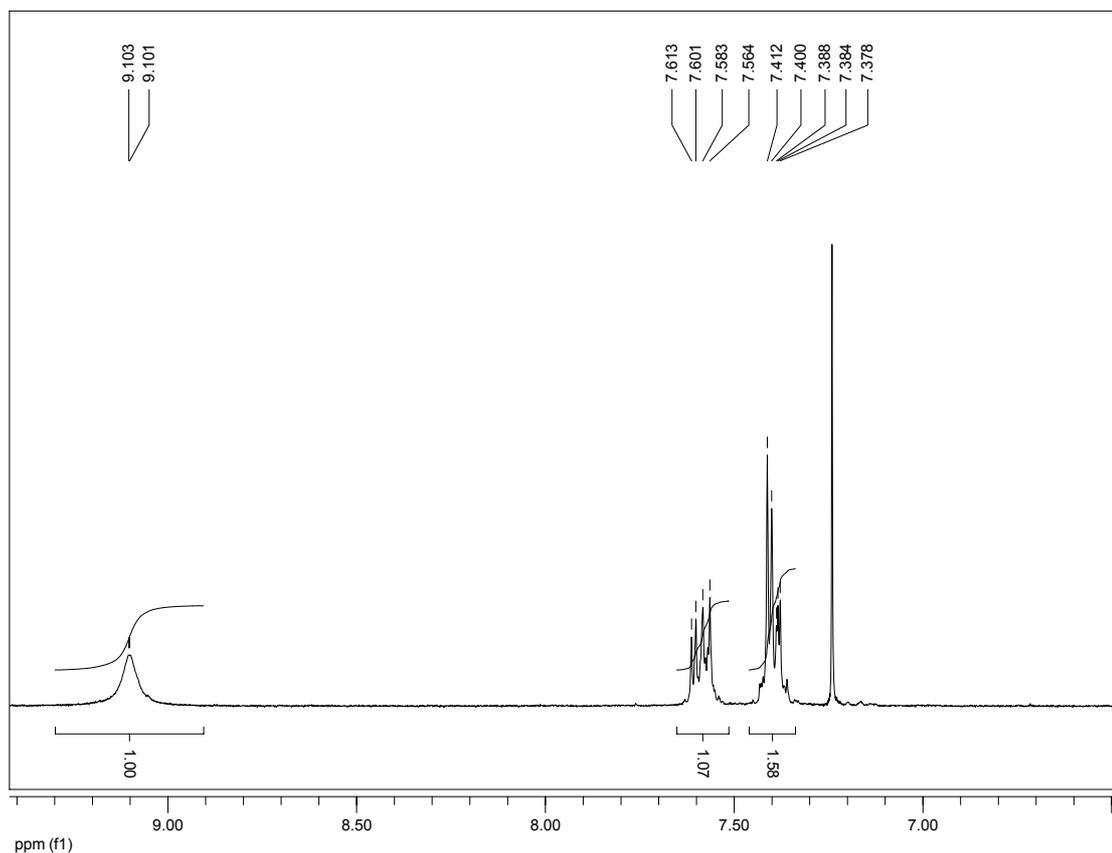


Abbildung A 3: DEI-Massenspektrum des Imidazolidinons (3)

Abbildung A 4: 200-MHz-¹H-NMR-Spektrum des Bipyrimidins (9) in CDCl₃

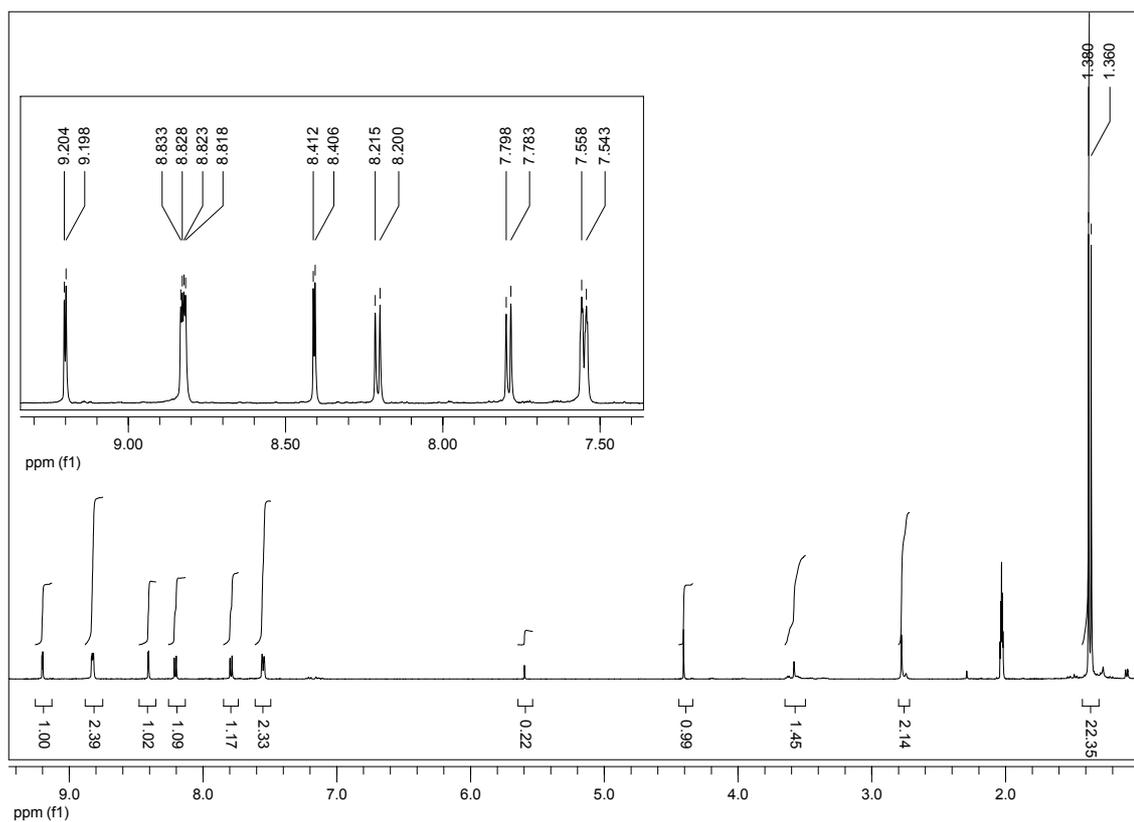


Abbildung A 5: 200-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rutheniumkomplexes (10) in Aceton-d_6

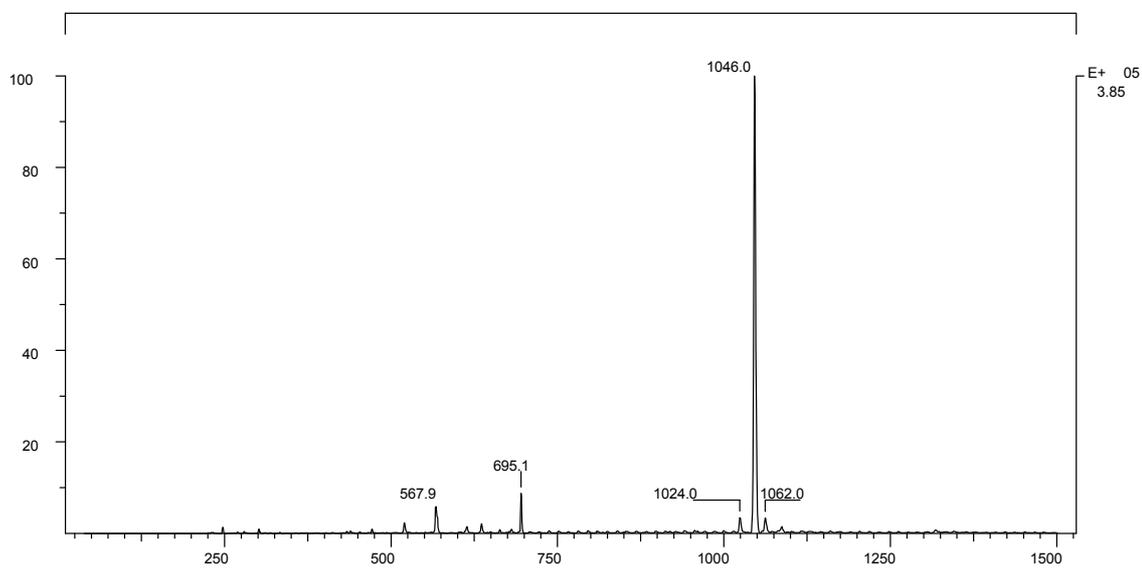


Abbildung A 6: Micro-ESI-Massenspektrum des Pt/Fe-Arylacetylidkomplexes (14) in $\text{Methanol/CH}_2\text{Cl}_2$

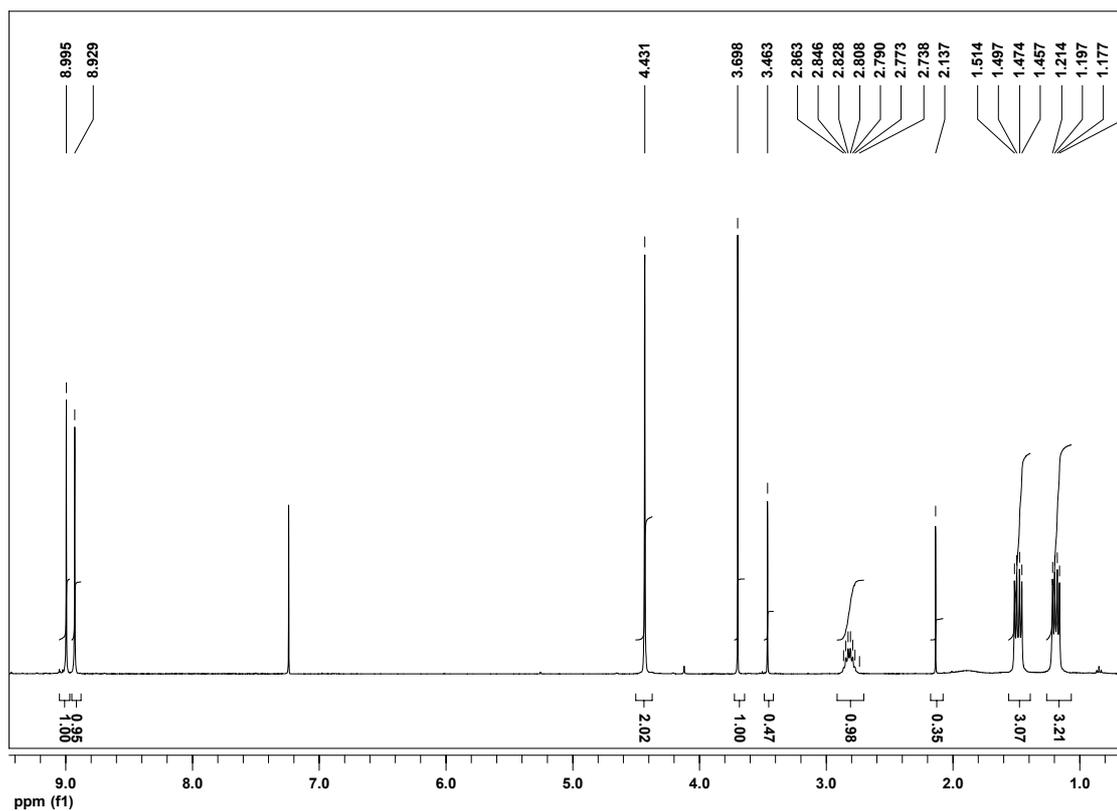


Abbildung A 7: 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum des Pt/Fe-Arylacetylidkomplexes (**14**) in CDCl_3

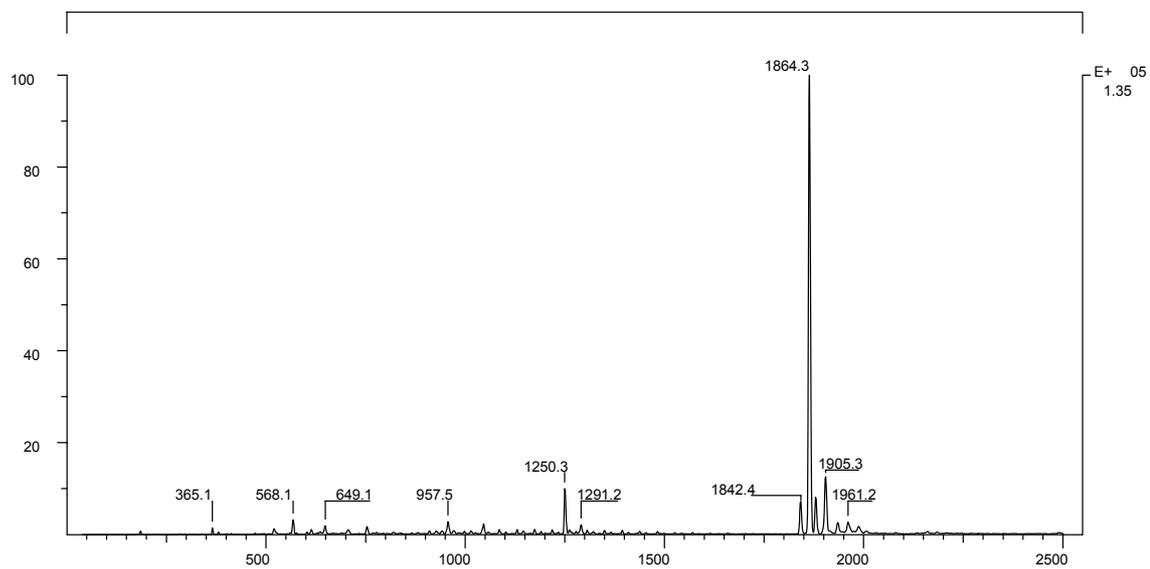


Abbildung A 8: Micro-ESI-Massenspektrum des Pt_2/Fe_2 -Arylacetylidkomplexes (**15**) in $\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$

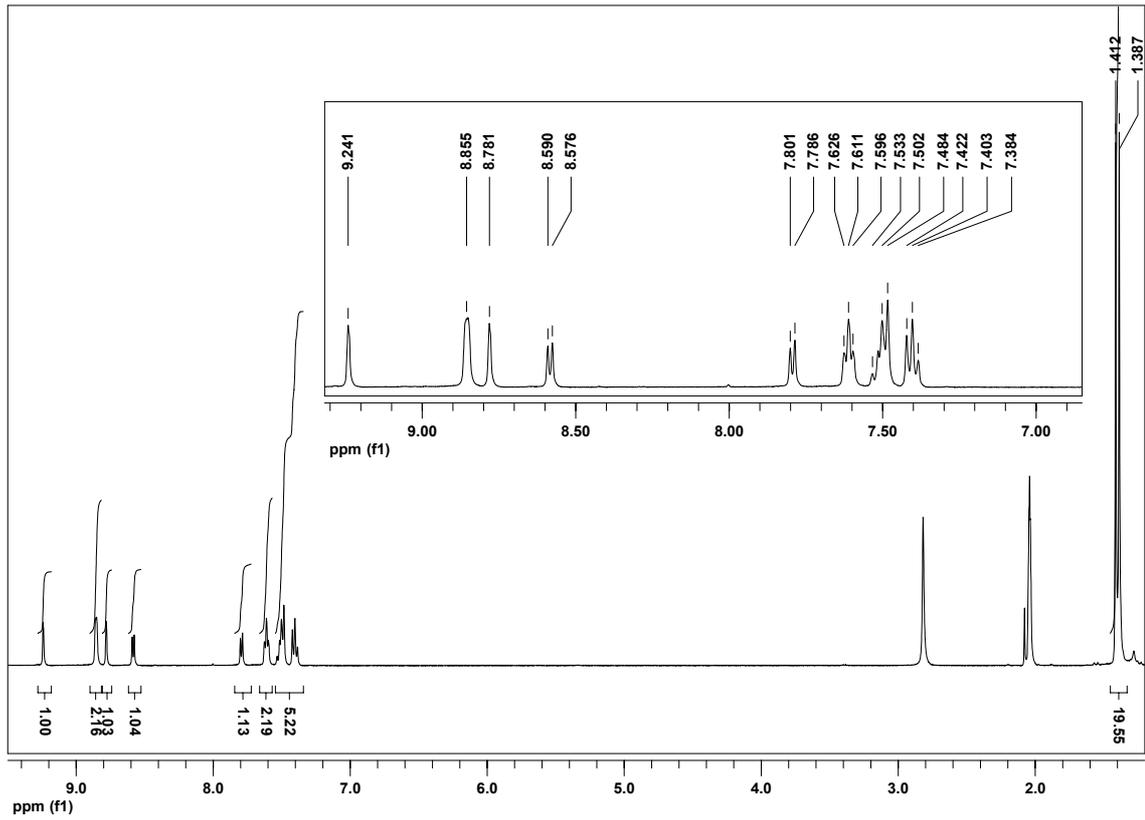


Abbildung A 11: 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum des binuklearen Ru(II)/Pd(II)-Komplexes (**17**) in Aceton- d_6

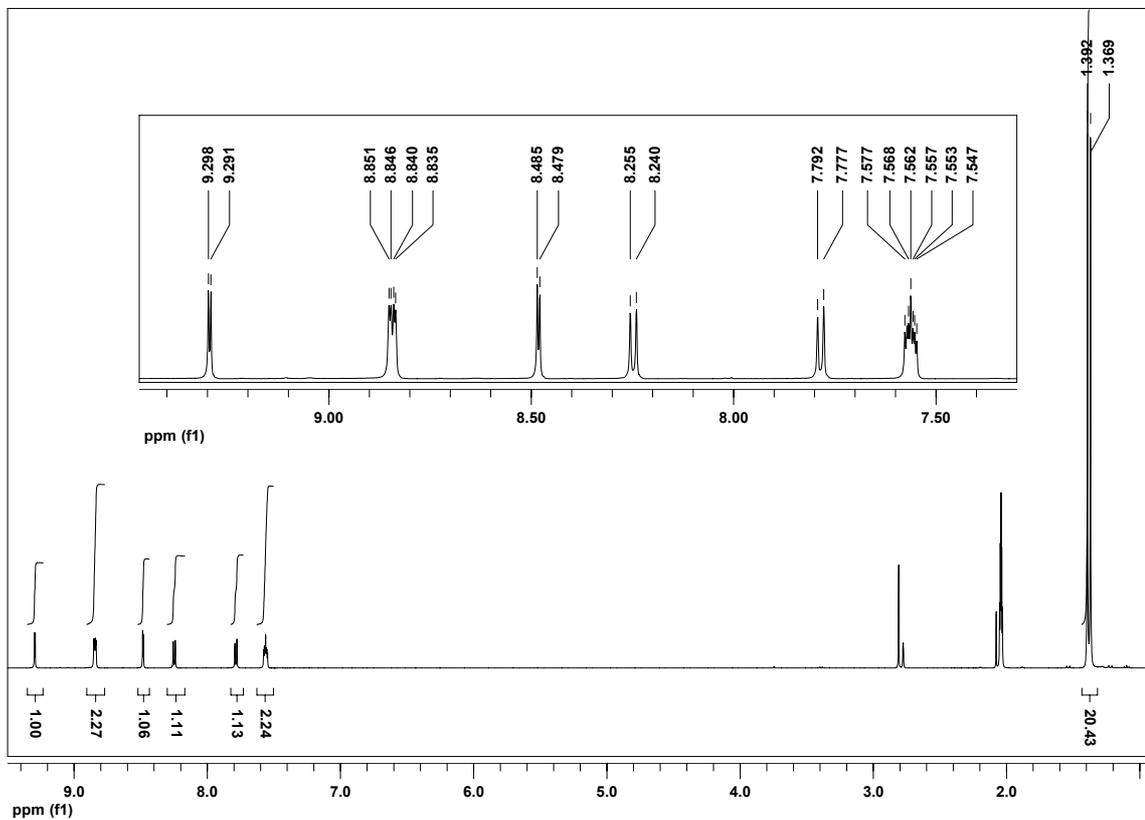
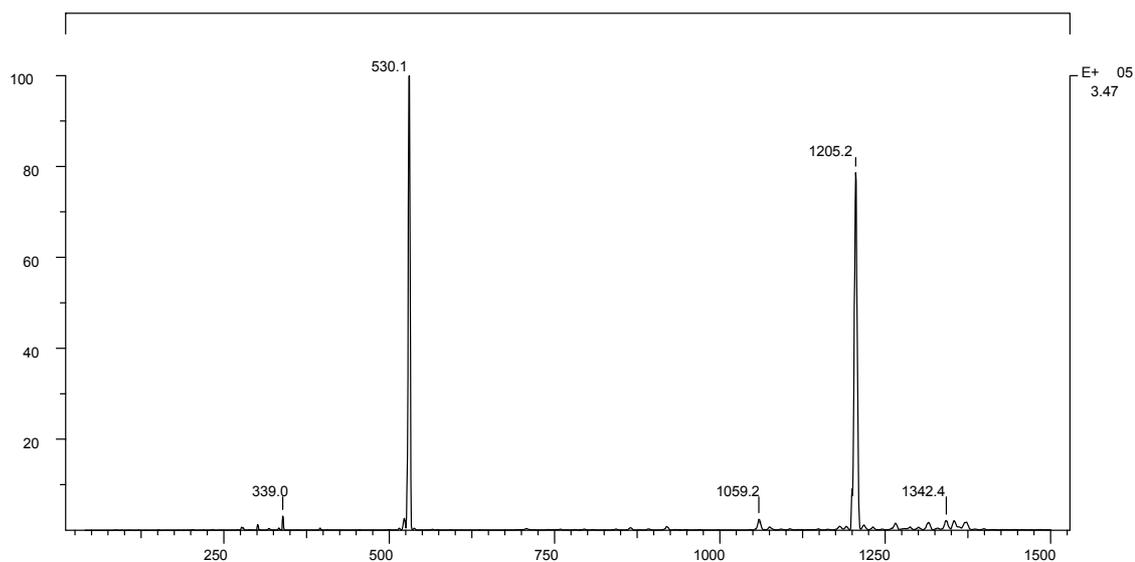
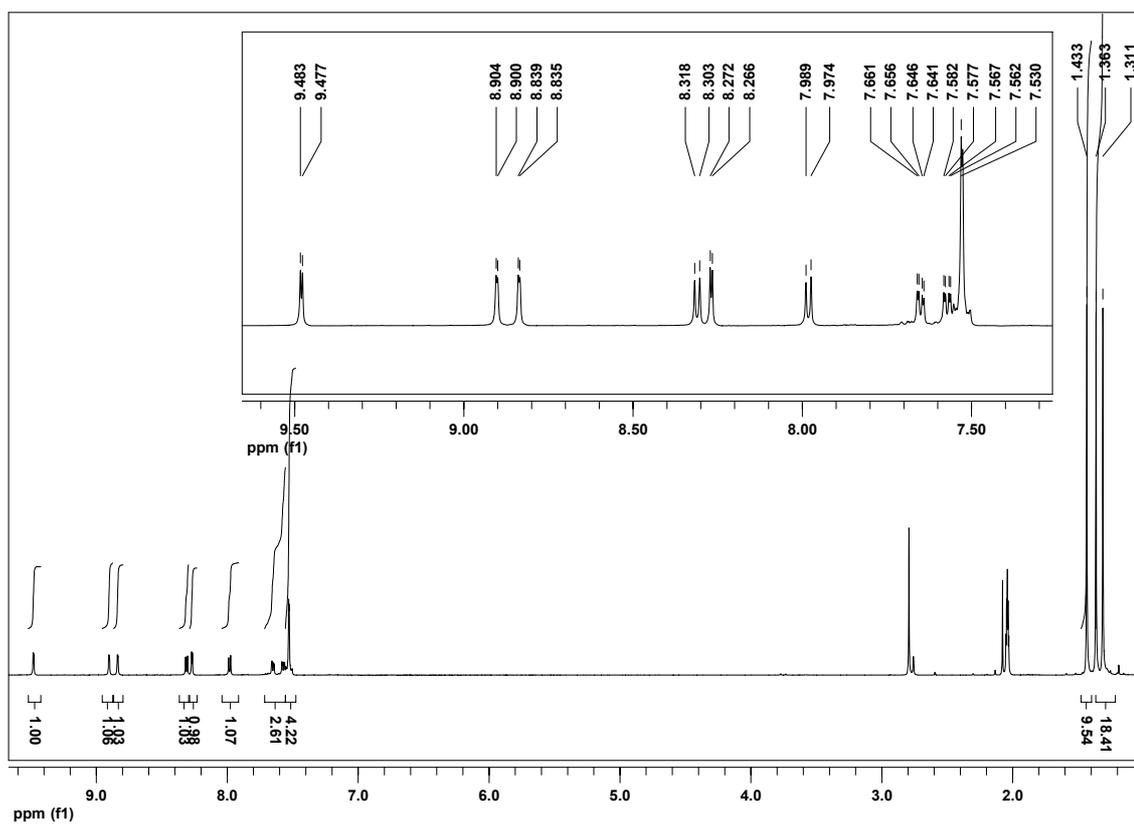


Abbildung A 12: 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum des Rutheniumkomplexes (**21**) in Aceton- d_6

Abbildung A 13: Micro-ESI-Massenspektrum des Rutheniumkomplexes (**22**) in MethanolAbbildung A 14: 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum des Rutheniumkomplexes (**22**) in Aceton- d_6

Abkürzungsverzeichnis

aromat.	aromatisch
a.u.	arbitrary unit (Messgröße bei Emissionsmessungen)
Abb.	Abbildung
ACN	Acetonitril
ADP	Adenosindiphosphat
Ar	Aryl
ATP	Adenosintriphosphat
ber.	berechnet
bpy	2,2'-Bipyridin
bpym	2,2'-Bipyrimidin
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
CoA	Coenzym A
COD	<i>cis, cis</i> -Cycloocta-1,5-dien
COSY	correlation spectroscopy (zweidimensionale NMR-Messtechnik)
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
dippf	1,1'-Diisopropylphosphinoferrocen
δ	chemische Verschiebung (NMR)
D	Donor
DEI	direct electron impact (Ionisierungsmethode MS)
DMA	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
et al.	et alii
ESI	electrospray ionisation (Ionisierungsmethode MS)
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
FAB	fast atom bombardment (Ionisierungsmethode MS)
FID	Flammenionisationsdetektor
gef.	gefunden
GC	Gaschromatographie
h	Stunde

HMBC	heteronuclear multiple bond coherence (zweidimensionale NMR-Messtechnik)
HOMO	highest occupied molecular orbital
HSQC	heteronuclear single quantum coherence (zweidimensionale NMR-Messtechnik)
J	Kopplungskonstante (NMR)
Kat	Katalysator
L/L _n	Ligand/-en
LC	ligand-centered
LMCT	ligand-to-metal-charge-transfer
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	Multipllett
min	Minute
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
MC	metal-centered
Me	Methyl
MLCT	metal-to-ligand-charge-transfer
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie; Massenspektrum
nba	3-Nitrobenzylalkohol
nbd	2,5-Norbornadien
NMR	nuclear magnetic resonance
OAc	Acetat
p-	para
ppm	parts per million
Phen ₂	Biphenyl
P _i	anorganisches Phosphat
rfx	reflux; Rückfluss
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
S	Selektivität
t	Triplett
tbbpy	4,4'-Di- ^{tert} butyl-2,2'-bipyridin

<i>tert</i>	tertiär
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TOF	turnover frequency
Tol ₂	4,4'-Dimethylbiphenyl
Tol-Phen	4-Methylbiphenyl
TON	turnover number
UV/vis	ultravioletter und sichtbarer Bereich des Lichtes

Lebenslauf

Name: Mirko Meier
Geburtsdatum: 21.07.1974
Geburtsort: Burgstädt

Ausbildung

1981 – 1990 Besuch der Polytechnischen Oberschule „Johann Wolfgang von Goethe“ in Burgstädt
1990 – 1992 Besuch der Erweiterten Oberschule in Burgstädt
1992 – 1993 Besuch des Gymnasiums Burgstädt
29.06.1993 Abschluss: Abitur
08/1993 – 06/1996 Berufsausbildung zum Kaufmann im Groß- und Außenhandel bei der Firma Thyssen Schulte GmbH in Chemnitz
09/1996 – 06/1997 Wehrdienst
04/1998 – 09/2002 Grund- und Hauptstudium Chemie (Diplom) an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
11/2002 – 08/2003 Anfertigung der Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Walther am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
07.08.2003 Hochschulabschluss: Diplomchemiker
seit 10/2003 Anfertigung der Promotionsarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Walther am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Jena, 23.05.2006

Mirko Meier

Selbständigkeitserklärung

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

Jena, 23.05.2006

Mirko Meier