

**Polypyridophenazin-Komplexe als artifizielle Modelle
für photosynthetische Reaktionszentren**

Dissertation

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

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

von Diplomchemiker Bernhard Schäfer
geboren am 02.07.1977 in Jena

Gutachter:

- 1. Prof. D. Walther**
- 2. Prof. R. Beckert**
- 3. Prof. J. G. Vos**

Tag der öffentlichen Disputation: 03.05.2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zur Praxis und Theorie von photochemischen Prozessen	3
2.1	Photosynthese	3
2.2	Photokatalyse	7
2.3	Elektronentransfers.....	9
2.3.1	Hintergrund und Geschichte	9
2.3.2	Photoinduzierter Elektronentransfer	10
2.3.3	Die MARCUS-Theorie.....	12
3	Oligonukleare Übergangsmetallverbindungen	15
3.1	Rutheniumpolypyridylkomplexe als Steuereinheiten	16
3.1.1	Photophysik und Elektrochemie von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	16
3.2	Brückenliganden	19
3.2.1	Pyridophenazine	21
3.2.1.1	Einfluss der chemischen Umgebung der Phenazineinheit auf das Phosphoreszenzverhalten von $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dppz})]^{2+}$	23
3.2.2	Tetrapyridophenazin – Brückenligand und Elektronenakzeptor	27
3.3	Metallkatalysierte Reaktionen.....	33
3.3.1	Selektive Hydrierung von Dreifachbindungen an Pd-Katalysatoren	35
3.3.2	Homogenkatalytische Wasserstoffbildung.....	37
3.3.2.1	Intermolekulare Systeme	38
3.3.2.2	Intramolekulare Systeme	41
3.4	Funktionskonzepte eines heterodinuklearen Photokatalysators.....	42
4	Phenanthrolinsysteme als Liganden	46
4.1	3,5,6,8-Tetrabromophenanthrolin als Ausgangsstoff für mehrfach substituierte Phenanthroline	46
4.2	Synthese von Phenanthrolinliganden mit erweitertem π -System	48
4.3	Strukturelle Charakterisierung der Phenanthrolinsysteme	50
4.4	Photochemische Eigenschaften der phen-Liganden und der Ru-phen-Komplexe	51
5	Polypyridophenazinsysteme	55
5.1	Dipyridophenazinsysteme.....	55
5.1.1	Synthese von Halogenid-funktionalisierten Dipyridophenazin-Systemen.....	55

5.1.2	Strukturelle Charakterisierung der Halogen-Dipyridophenazin-Systeme	58
5.1.3	Synthese von Dipyridophenazin-Systemen mit erweitertem π -System	64
5.1.4	Strukturelle Charakterisierung von arylierten Dipyridophenazin-Systemen.....	66
5.1.5	Photochemische Eigenschaften der dppz-Systeme	68
5.2	Dinukleare Übergangsmetallkomplexe mit Tetrapyridophenazin	73
5.2.1	Synthese und Strukturaufklärung	73
5.2.2	NMR-Spektroskopie von tpphz-Systemen.....	77
5.2.3	Elektrochemie einiger tpphz-Komplexe	80
5.2.4	Photophysikalische Eigenschaften von Ru(tpphz)-Systemen	83
5.2.5	Charakterisierung des photoinduzierter Elektronentransfers.....	86
5.2.5.1	UV-vis-Spektroskopische Untersuchungen	86
5.2.5.2	ESR-spektroskopische Untersuchungen	91
5.2.5.3	Vergleich der Festkörperstrukturen von Ru(tpphz)-Komplexen.....	97
5.2.5.4	NMR-Experimente unter Bestrahlung.....	103
5.3	Photoschaltbare Wasserstoffentwicklung mit Ru(tpphz)Pd als Katalysator	106
5.3.1	Die Protonenquelle	106
5.3.2	Der Versuchsaufbau	107
5.3.3	Der Einfluss verschiedener Parameter auf die H ₂ -Entwicklung	108
5.3.4	Theoretische Untersuchungen.....	118
5.4	Ru(tpphz)Pd als Katalysator in weiteren Reaktionen	119
5.4.1	Ru(tpphz)Pd als Katalysator in der <i>HECK</i> -Reaktion	120
5.4.2	Ru(tpphz)Pd als Katalysator in Hydrierungsreaktionen ungesättigter Substrate.....	122
5.4.3	Untersuchung von Ru(tpphz)Pd in der Hydrosilylierung	126
6	Zusammenfassung	129
7	Experimenteller Teil.....	136
7.1	Arbeitstechnik	136
7.2	Analysenmethoden	136
7.2.1	NMR-spektroskopische Methoden.....	136
7.2.2	Massenspektroskopische Untersuchungen	136
7.2.3	Infrarotspektroskopische Untersuchungen	137
7.2.4	Röntgenkristallstrukturanalyse.....	137
7.2.5	Gaschromatographische Methoden.....	137
7.2.6	UV-vis-Spektroskopie	137
7.2.7	Lumineszenzspektroskopie	138

7.2.8	Bestimmung der Lumineszenzhalbwertszeit	138
7.2.9	Elementarzusammensetzung	138
7.2.10	Elektrochemie	138
7.2.11	ESR-Spektroskopie	139
7.3	Verwendete Reagenzien	139
7.4	Synthese.....	140
7.4.1	Synthese der Liganden.....	140
7.4.1.1	4,4'-Di- <i>tert.</i> butyl-2,2'-bipyridin ^[204]	140
7.4.1.2	1,10-Phenanthrolin-5,6-dion ^[201]	140
7.4.1.3	5-Nitro-1,10-Phenanthrolin	141
7.4.1.4	1,10-Phenanthrolin-5,6-diamin ^[84]	141
7.4.1.5	N,N'-Di- <i>p</i> -tosyl- <i>o</i> -phenylendiamin	142
7.4.1.6	4,5-Dibrom-N, N'-di- <i>p</i> -tosyl- <i>o</i> -phenylendiamin	142
7.4.1.7	N,N,N'-Tri- <i>p</i> -tosyl- <i>o</i> -phenylendiamin	142
7.4.1.8	3,5-Dibrom-N,N,N'-tri- <i>p</i> -tosyl- <i>o</i> -phenylendiamin.....	143
7.4.1.9	3,5-Dibrom- <i>o</i> -phenylendiamin	143
7.4.1.10	Vorschrift L1: Kondensation substituierter Dipyridophenazine	143
7.4.1.11	11,12-Difluordipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i>]phenazin (dppzF ₂)	143
7.4.1.12	11,12-Dichlordipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i>]phenazin (dppzCl ₂)	144
7.4.1.13	11,12-Dibromdipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i>]phenazin (dppzBr ₂).....	144
7.4.1.14	10,12-Dibromdipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i>]phenazin (dppz-mBr ₂).....	144
7.4.1.15	Vorschrift L2: SUZUKI-Reaktion an 11,12-Dibromdipyridophenazin	145
7.4.1.16	11,12-Diphenyldipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i>]phenazin (dppzPh ₂).....	145
7.4.1.17	11,12-Di-biphenyl-dipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i>]phenazin (dppz(BPh) ₂).....	145
7.4.1.18	11,12-Di- <i>p</i> - <i>tert.</i> butylphenyl-dipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i>]phenazin (dppz(TPh) ₂)	146
7.4.1.19	Vorschrift L3: SUZUKI-Reaktion an 3,5,6,8-Tetrabromophenanthrolin	146
7.4.1.20	3,5,6,8-Tetra-4- <i>tert.</i> butylphenyl-phenanthrolin.....	147
7.4.1.21	3,5,6,8-Tetraphenylphenanthrolin.....	147
7.4.1.22	3,5,6,8-Tetra-(biphenyl)-phenanthrolin	147
7.4.2	Synthese der Komplexverbindungen.....	148
7.4.2.1	Vorschrift K1: Rutheniumkomplexe des Typs [(tbbpy) ₂ Ru(L)](PF ₆) ₂	148
7.4.2.2	Vorschrift K2: Rutheniumkomplexe des Typs [(tbbpy) ₂ Ru(L)](PF ₆) ₂	148
7.4.2.3	Vorschrift K3: Suzuki-Reaktion am Komplex	148
7.4.2.4	[(tbbpy) ₂ Ru(phenO ₂)](PF ₆) ₂	149
7.4.2.5	[(tbbpy) ₂ Ru(dppzBr ₂)](PF ₆) ₂	149

7.4.2.6	$[(tbbpy)_2Ru(dppz-mBr_2)](PF_6)_2$	149
7.4.2.7	$[(tbbpy)_2Ru(dppzCl_2)](PF_6)_2$	150
7.4.2.8	$[(tbbpy)_2Ru(dppzF_2)](PF_6)_2$	151
7.4.2.9	$[(tbbpy)_2Ru(dppzPh_2)](PF_6)_2$	151
7.4.2.10	$[(tbbpy)_2Ru(dppz(TPh)_2)](PF_6)_2$	152
7.4.2.11	$[(tbbpy)_2Ru(dppz(BPh)_2)](PF_6)_2$	153
7.4.2.12	$[(tbbpy)_2Ru(phen(TPh)_4)](PF_6)_2$	153
7.4.2.13	$[Ru(phen(TPh)_4)_3](PF_6)_2$	154
7.4.2.14	$[(tbbpy)_2Ru(phen(Ph)_4)](PF_6)_2$	155
7.4.2.15	$[(tbbpy)_2Ru(phen(BPh)_4)](PF_6)_2$	155
7.4.2.16	$[(tbbpy)_2Ru(tpphz)](PF_6)_2$	156
7.4.2.17	$[[(tbbpy)_2Ru]_2(tpphz)](PF_6)_2$	157
7.4.2.18	$[(tbbpy)_2Ru(tpphz)PdCl_2](PF_6)_2$	158
7.4.2.19	[Bis-4,4'- <i>tert.</i> butyl-2,2'-bipyridyl-allyl-palladium(II)]-chlorid.....	159
7.4.2.20	[4,4'- <i>tert.</i> Butyl-2,2'-bipyridin-allyl-palladium(II)]-tetrafluoroborat.....	159
7.4.2.21	$[(tbbpy)_2Ru(tpphz)Pd(allyl)](PF_6)_2(BF_4)$	160
7.4.2.22	$[(tbbpy)_2Ru(tpphz)PtCl_2](PF_6)_2$	160
7.4.2.23	Triethylammoniumtetrafluoroborat (HTEABF ₄).....	161
7.5	Zeitabhängige UV/ <i>vis</i> -Messungen.....	161
7.6	Katalytische Reaktionen.....	162
7.6.1	Allgemeine Vorschrift zur Heck-Reaktion.....	162
7.6.2	Allgemeine Vorschrift der Experimente zur H ₂ -Entwicklung.....	162
7.6.3	Allgemeine Vorschrift zur Hydrierung: Tolanreduktion.....	163
7.6.4	NMR-Untersuchungen zur Photostabilität von Ru(tpphz)Pd unter photokatalytischen Bedingungen.....	163
8	Literaturverzeichnis.....	164

Abkürzungsverzeichnis

Anhang

Danksagung

Lebenslauf

Selbständigkeitserklärung

1 Einleitung

Der begrenzte Vorrat an fossilen Kohlenstoffträgern, insbesondere von Erdöl, und die steigende Nachfrage nach Energie haben bereits heute zu einem Problem geführt, das die weitere wirtschaftliche Entwicklung weltweit hemmt. Dieses Problem wirkt langfristig und wird noch durch eine weitere unerwünschte Entwicklung verschärft: Durch die Verbrennung großer Mengen fossiler Kohlenstoffverbindungen steigt der CO₂-Gehalts in der Atmosphäre an - mit der möglichen Folge einer globalen Klimaänderung.

Angesichts dieser Problematik ist die Suche nach der Verwendbarkeit alternativer Energiequellen ein dringendes Gebot, das sowohl aus ökonomischen als auch aus ökologischen und politischen Erwägungen heraus hohe Priorität hat. So wird beispielsweise die Abhängigkeit der Europäischen Union von Öleinfuhren bis zum Jahr 2020 von ca. 50% auf schätzungsweise 90 % steigen. Mit der Ratifizierung des Klimaprotokolls von Kyoto hat die EU sich verpflichtet, den Treibhausgasausstoß im Zeitraum von 2008-2012 im Vergleich zu 1990 um 8 % zu senken. Unter anderem wird beabsichtigt, den Anteil erneuerbarer Energien von jetzt 6 % bis 2010 auf 12 % zu verdoppeln.^[1] Die Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische oder chemische Energie ist dabei besonders interessant - auch wenn festgestellt werden muss, dass die gegenwärtig existierenden Systeme zur Sonnenenergiewandlung noch keinesfalls wirtschaftlich konkurrenzfähig sind. Die Erzeugung von Wasserstoff mittels solarer Energie z. B. wäre dann attraktiv, wenn es gelänge, Katalysatorsysteme zu entwickeln, die bei hohen Umwandlungsraten und langer Lebensdauer effizient Lichtenergie zur Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff umwandeln können. Hier besteht gegenwärtig ein erhebliches Defizit, das als eine erhebliche Herausforderung an die Grundlagenforschung verstanden werden muss, mit neuen Konzeptionen und Strategien dazu beizutragen, besser geeignete Katalysatoren zu generieren, und in dieses Gebiet ordnen sich die Untersuchungen ein, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

Prinzipielles Ziel war, neue supramolekulare heterodinukleare Metallkomplexe herzustellen und systematisch zu untersuchen, ob sie in der Lage sind, photokatalytische Reaktionen, wie die Generierung von Wasserstoff oder die Hydrierung ungesättigter Substrate zu aktivieren. Die neu aufzubauenden Metallkomplexe sollten aus folgenden drei Teilelementen bestehen:

- einem photoaktiven Polypyridyl-Ruthenium(II)-Fragment, das bekannt ist für seine Eigenschaft, als Lichtsammler zu fungieren und das an der Peripherie des Komplexes angebracht ist,
- einer katalytisch aktiven Palladium(II)-Einheit, die am anderen Ende des Komplexes koordiniert ist,

- einem Brückenliganden, der die beiden Metallzentren durch ein konjugiertes π -Elektronensystem miteinander verknüpft und so konstruiert ist, dass ein Photoelektronentransfer vom Ruthenium-Zentrum auf das katalytisch aktive Metall möglich wird.

Diese Funktionseinheit arbeitet also im Grunde nach den Prinzipien, die auch bei der natürlichen Photosynthese wirken – also „nach dem Vorbild der Natur“.

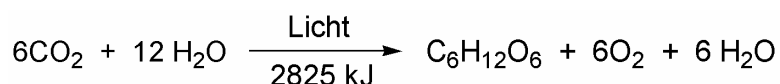
Bevor die experimentellen Ergebnisse im Einzelnen vorgestellt und diskutiert werden, soll zunächst ein zusammenfassender Überblick über den Stand der Forschung auf zwei für unsere Untersuchungen besonders wichtigen Gebieten gegeben werden: Im nächsten Kapitel werden photochemische Theorien und experimentelle Ergebnisse vorgestellt; im darauf folgenden 3. Kapitel wird eine Übersicht über die synthetischen Strategien zur Herstellung von heterodinuklearen Übergangsmetallkomplexen gegeben und deren prinzipiellen Funktionen diskutiert.

2 Zur Praxis und Theorie von photochemischen Prozessen

Photochemische Reaktionen spielen sowohl in der Natur als auch in der Technik eine große Rolle für eine Vielzahl von Prozessen, die hier nicht alle eingehend betrachtet werden können. Der Rahmen dieser Arbeit soll daher nur auf kleine Teilgebiete beschränkt bleiben. Zum einen wird als natürliches Vorbild für die angestrebten supramolekularen Funktionseinheiten die Photosynthese näher beleuchtet werden. Einen weiteren Schwerpunkt bildet die Photokatalyse. Die Charakterisierung des Elektronentransfers als fundamentalen Prozess für viele lichtgetriebene Reaktionen und seine Theorie sollen diesen Ausschnitt der photochemischen Prozesse komplettieren.

2.1 Photosynthese

Die gesamte freie Energie, die von biologischen Systemen konsumiert wird, hat ihren Ursprung in der Sonnenenergie, die durch Photosynthese (PS) bei Stoffwechselreaktionen chlorophyllhaltiger Organismen gespeichert wird. Die photosynthetischen Vorgänge können summiert in folgender, vereinfachter Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Bei der PS wird also Kohlendioxid zu Kohlenhydraten reduziert, und als Nebenprodukt entsteht der lebensnotwendige Sauerstoff. Die Reaktion ist in der angegebenen Richtung endergonisch. Damit die Reaktion trotzdem stattfindet, muss Energie zugeführt werden. Das geschieht durch Sonnenlicht im als „Lichtreaktion“ bezeichneten Teilschritt der Photosynthese.

Grüne Pflanzen, Algen und einige Bakterien besitzen die für die Photosynthese notwendige Ausstattung. Die Photosynthese der grünen Pflanzen findet in den Chloroplasten statt, die Thylakoidmembranen enthalten, in denen die Systeme zur Energieumwandlung integriert sind.

Der erste photosynthetische Schritt ist die Absorption eines Lichtquants durch ein Chlorophyllmolekül, einem Magnesium-Porphyrinkomplex. In lichtsammelnden Anordnungen sind zahlreiche Chlorophyllmoleküle so zueinander angeordnet, dass ein effizienter Energietransfer von einem Chlorophyllmolekül zum nächsten stattfindet, bis ein Chlorophyllpaar mit speziellen Eigenschaften erreicht ist. In diesem Reaktionszentrum wird die Energie eines durch Licht angeregten Elektrons zur Ladungstrennung verwendet. Damit wird durch die lichtinduzierten Prozesse ein Potential erzeugt, das^[2] einerseits zur Oxidation von Wasser, andererseits als Elektronenquelle und zur Reduktion von NADP genutzt wird.

Die Photosynthese der grünen Pflanzen erfolgt durch zwei verschiedene Lichtreaktionen. Das Photosystem II (PSII, mit einer Masse > 600 kd) überträgt die Elektronen des Wassers auf ein Chinon und entwickelt gleichzeitig O_2 . Das Photosystem I (PSI) bildet Reduktionsäquivalente in Form von NADPH. Der zwischen den zwei Photosystemen stattfindende Elektronenfluss erzeugt einen transmembranalen Protonengradient, der die ATP-Synthese antreibt.^[2]

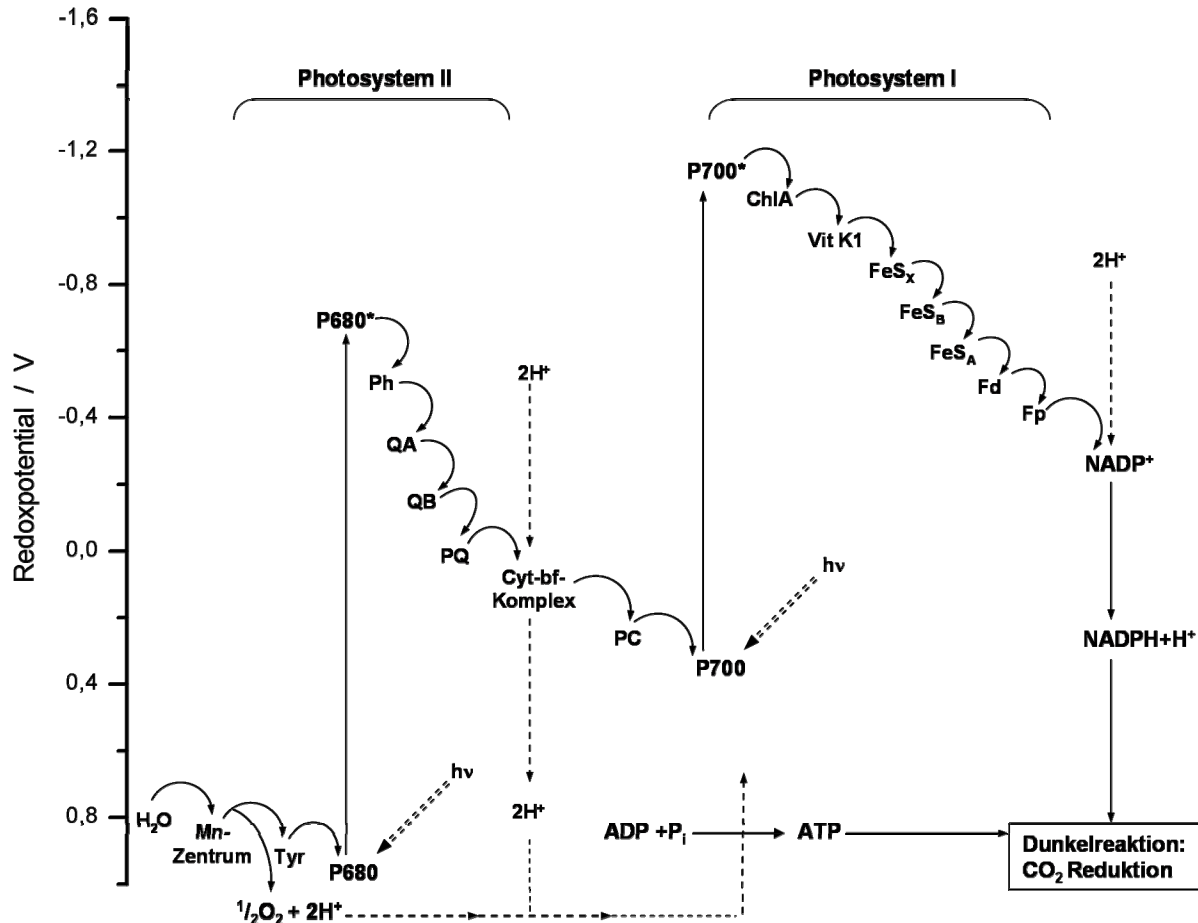


Abb. 1 Weg des Elektronenflusses vom H_2O zum $NADP^+$ bei der Photosynthese^[3]

Das in der Lichtreaktion der PS entstehende ATP und NADPH wird dann in der Dunkelreaktion zur Reduktion von CO_2 verwendet. Während der Fixierung des Kohlendioxids beim Aufbau von Kohlenhydraten im CALVIN-Zyklus ist kein Licht mehr notwendig. Im Folgenden sollen essentielle Teilschritte der Lichtreaktion näher beschrieben werden.

Kernstück des photosynthetischen Apparates in den Thylakoidmembranen sind Proteinkomplexe, welche die miteinander gekoppelten Photosysteme I und II enthalten. Nach Lichtabsorption wird die aufgenommene Energie – wie in Abb. 1 gezeigt – zum Chlorophyll P680 weitergeleitet. Diese Energie regt ein Elektron in P680 an, das in einer schnellen Reaktion anschließend zum ersten Akzeptor Phaeophytin (Ph, Abb. 1) übertragen wird. Die entstandene

Elektronenlücke besetzt ein anderes Elektron, das während der Wasserspaltung an einem Mangan-Cluster (Abb. 1) in einem Protein frei wird. In diesem wasserspaltenden Protein werden zunächst vier Manganatome in einem Zyklus reduziert, bevor Sauerstoff und Protonen freigesetzt werden (Abb. 2).

Das energiereiche Elektron des PSII, das von Phaeophytin (einem Chlorophyll ohne Magnesium) akzeptiert wurde, wird in einer Folge von Redoxreaktionen über verschiedene Chinone (Menachinon = QA, Ubichinon = QB) zum löslichen Plastochinon (PQ) und von dort zum Cytochrom-*bf*-Komplex transportiert (Abb. 1).

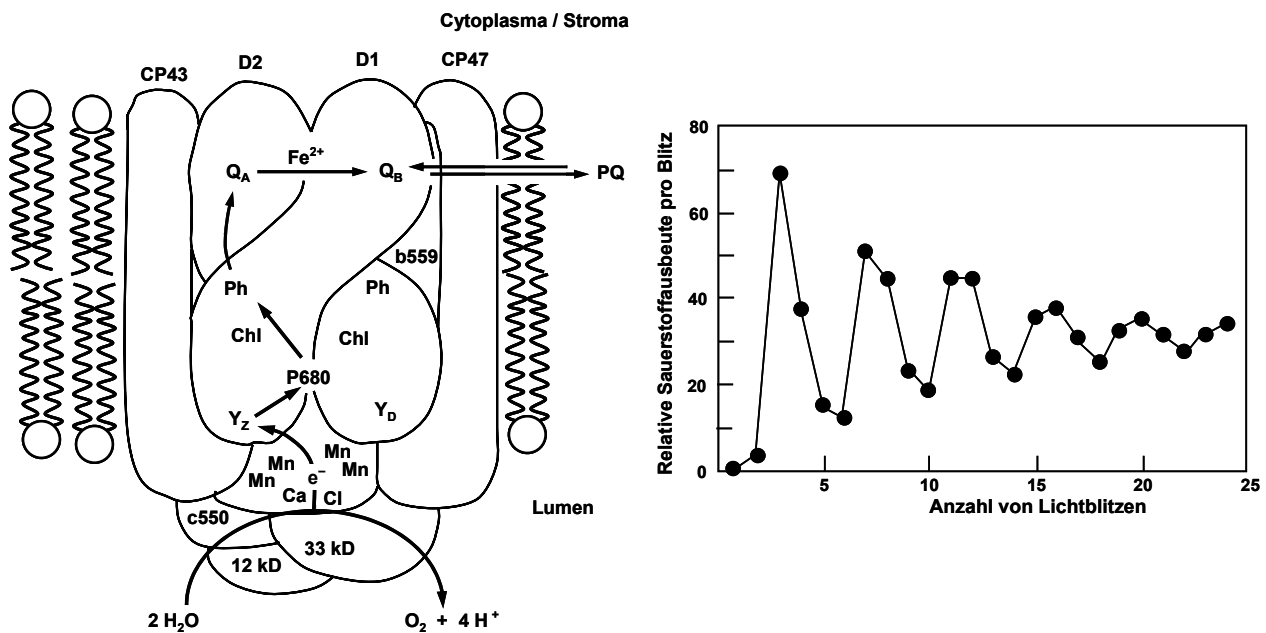


Abb. 2 Links: Schematischer Aufbau des Photosystems II, einschließlich des O_2 -entwickelnden Zentrums: Proteinuntereinheiten, elektronenübertragende Komponenten und Elektronenfluss.^[5] Rechts: Freisetzung von Sauerstoff aus photosynthetischen Membranen, die einer Serie von kurzen Lichtblitzen ausgesetzt waren, als eine Funktion der Zahl der Lichtblitze. Nach jedem vierten Lichtblitz durchläuft die Sauerstofffreisetzung ein Maximum. Das Auftreten von Peaks bei jedem vierten Blitz steht im Zusammenhang mit der Wasseroxidation – vier Elektronen müssen von zwei Wassermolekülen entfernt werden, um ein Sauerstoffmolekül zu erhalten.^[6]

Dieses komplexe redoxaktive Protein gibt das Elektron an ein Plastocyanin (PC, ein Kupferprotein), das die Elektronenlücke im PSI damit auffüllt (Abb. 1). Die Lücke entsteht im zentralen Chlorophyll P700 nach der Abgabe eines durch Lichtabsorption angeregten energiereichen Elektrons an ein Chlorophyll A. In einer weiteren Redoxreaktion übernimmt als sekundärer Akzeptor Vitamin K, der das Elektron über verschiedene Eisen-Schwefel-Proteine

(u.a. Ferredoxin) zum NADP^+ weiterleitet. Zwei energiereiche Elektronen reduzieren NADP^+ , das durch zwei Protonen stabilisiert wird, zu $\text{NADPH} + \text{H}^+$. Mit den Redoxreaktionen findet also gleichzeitig ein Protonentransport über die Thylakoidmembranen statt, dadurch entsteht ein transmembranaler Protonengradient.^[4]

Das PSII ist der einzige bekannte wasseroxidierende Proteinkomplex, der Sauerstoff freisetzt. Energetisch ist Wasser ein schlechter Elektronendonator ($E_{m,7}(\text{H}_2\text{O}) = +0,82 \text{ V}$). Die Oxidation von zwei Wassermolekülen zu Sauerstoff unter Freisetzung von Protonen in den Stromaraum erfolgt im PSII über eine Folge von vier univalenten Redoxschritten an einer manganhaltigen Einheit, dem wasseroxidierenden Komplex (WOC). Diese Folge wird durch das stark oxidierende photochemisch erzeugte Kationenradikal P680^{++} ($E_{m,7}(\text{P680}/\text{P680}^{++}) = +1,12 \text{ V}$) energetisch angetrieben, wobei ein Tyrosin aus dem Polypeptid D1 als intermediäre Redoxkomponente dient.^[7] Der Reaktionsmechanismus des WOC wird noch diskutiert. Es existieren experimentelle Hinweise, dass die Metallzentren des tetranuklearen Manganclusters funktionell verschieden sind. Danach findet der O_2 -freisetzende Redoxzyklus nur an zwei der vier Manganzentren statt. Für den Aufbau eines funktionell intakten WOC ist neben dem Mangan auch die Bindung eines Ca^{2+} essenziell; seine Bindungsstelle ist allerdings noch nicht eindeutig identifiziert.

Die wichtigste Funktion der Lichtumwandlung in photosynthetischen Organismen ist die Aufrechterhaltung der Lebensfunktion, dafür verbraucht ein Organismus etwa 99 Prozent der Lichtenergie. Dagegen wird zum Aufbau organischer Masse und damit zum Wachstum und zur Vorratshaltung nur weniger als ein Prozent der Lichtenergie verwendet. Die Biosynthese des organischen Materials (Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße) findet hauptsächlich mit Bausteinen aus der Bruttoreaktion und den dort aufgebauten Energieträgern wie z. B. ATP statt.

In der chemischen Industrie wird Biomasse bisher aufgrund ihrer komplexen Zusammensetzung nur begrenzt als Rohstoff eingesetzt. Die fossilen Folgeprodukte aus Biomasse (Erdöl, Erdgas, Kohle) spielen jedoch eine große Rolle sowohl als Rohstoff- als auch als Energielieferanten, auf denen die heutige Wirtschaft aufbaut.

Weltweit steigt der Bedarf an Rohstoffen und Energie ständig, dagegen sind die Lagerstätten fossiler Rohstoffe begrenzt. Daher stellt sich für die chemische Forschung die herausfordernde Aufgabe, artifizielle Systeme zu entwickeln, mit deren Hilfe Licht in chemische Energie und energiereiche Wertstoffe umgewandelt werden kann. Ein prominentes Beispiel dafür ist die *photokatalytische* Produktion des Energieträgers Wasserstoff, die im Folgenden *beschrieben* werden soll.

2.2 Photokatalyse

Was ist Photokatalyse? PLOTKINOW bezeichnete in seinem Lehrbuch alle chemischen Reaktionen, die durch den Einfluss von Licht beschleunigt werden, als photo-katalytisch. Diese Definition war der Ausgangspunkt für alle Diskussionen über diese Art von Reaktionen.^[8] Da aber jede photochemische Reaktion von dieser Definition erfasst wird, muss sie weiter differenziert werden. Der Vorschlag BALZANIS, jede durch Licht beschleunigte endergone Reaktion als photokatalytisch zu bezeichnen, ist allerdings auch eine zu allgemeine Definition.^[9] Während der letzten 30 Jahre haben verschiedene Autoren dazu beigetragen, den Begriff klarer zu definieren.

Veröffentlichungen, in denen detaillierte mechanistische Reaktionsverläufe zur Einordnung photochemischer Reaktionen in verschiedene Klassen erschienen, waren Ausgangspunkt für weitere ausführliche Diskussionen.^{[10]-[24]} Diese Diskussionen führten sowohl CHANON und SCHIAVELLO^{[18],[19]} als auch KISCH und HENNIG^{[17],[20]} zu folgender exakteren Begriffsbestimmung:

„Eine photokatalytische Reaktion liegt dann vor, wenn katalytische Mengen an Photonen oder chemischer Substanz (verglichen mit der umgesetzten Menge an Substrat) ausreichen, um die photochemische Umwandlung des Substrats S in das Produkt P zu beschleunigen oder zu ermöglichen“.

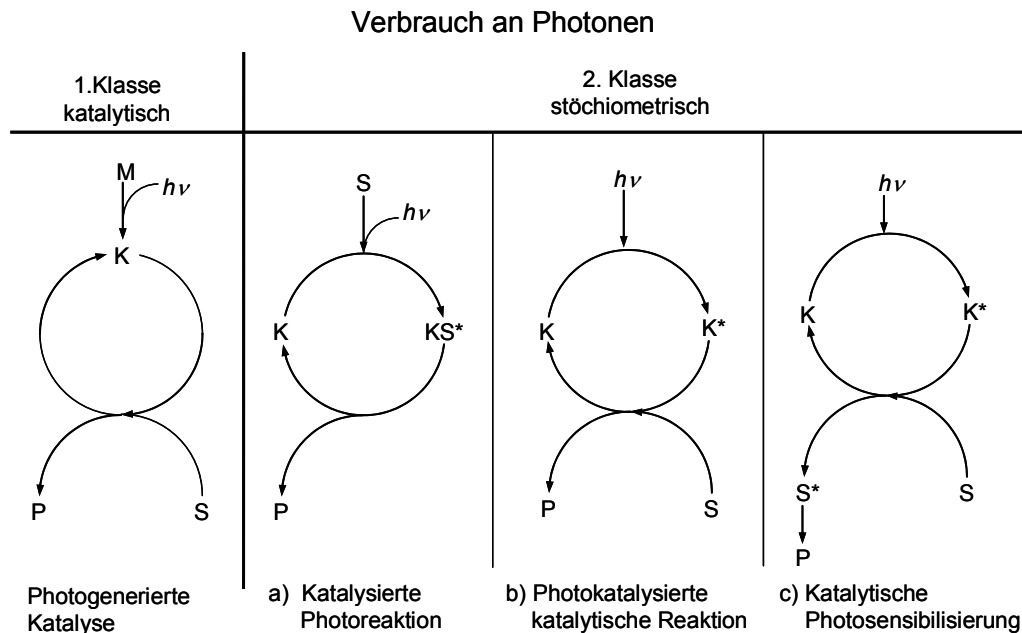


Abb. 3 Klassifizierung photokatalytischer Reaktionen (S: Substrat; P: Produkt; K: Katalysator, der Stern (*) zeigt den angeregten Zustand an; M: Übergangsmetallkomplex)

Die so definierten photokatalytischen Reaktionen können in zwei große Klassen unterteilt werden:^{[18],[19],[23],[24]} Reaktionen, die zu der ersten Klasse gehören, verbrauchen Photonen nur in katalytisch geringen Mengen. Durch die Lichtabsorption bildet sich aus der Katalysatorvorstufe M der aktive Katalysator K. Es handelt sich daher um eine photogenerierte oder photoinduzierte Katalyse (Abb. 3, links).

Die zweite Klasse fasst Reaktionen zusammen, die Photonen in stöchiometrischen Mengen verbrauchen. In diesem Fall kommt die Reaktion sofort zum Erliegen, wenn die Lichtquelle abgeschaltet wird. In der zweiten Klasse lassen sich drei Untergruppen unterscheiden (Abb. 3, rechts):

- a. Bei katalysierten Photoreaktionen wird ein Substrat durch Licht angeregt, bevor es in den katalytischen Zyklus eintritt. Die Anregung des Substrats durch das Photon kann auch erst eintreten, wenn das Substrat bereits an den Katalysator gebunden ist (in Abb. 3 nicht gezeigt).
- b. Bei photoassistierten katalytischen Reaktionen wird der Katalysator durch ein Photon in die Form K^* angeregt, und nach der Umwandlung des Substrats S in das Produkt P fällt er wieder in den Grundzustand K zurück.
- c. Katalytische Photosensibilisierung liegt vor, wenn durch den angeregten Katalysator K^* das Substrat S in den angeregten Zustand S^* überführt wird, und erst dieses zum Produkt P reagiert.

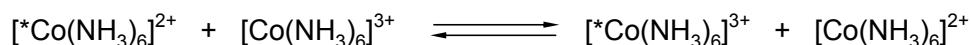
In vielen photokatalytischen Reaktionen und Abläufen, aber auch in der biologischen Photosynthese, spielt der photoinduzierte Elektronentransfer (PET) eine bedeutende Rolle.^[17] Deswegen soll im Weiteren genauer auf die Theorie des Elektronentransfers eingegangen werden.

2.3 Elektronentransfers

2.3.1 Hintergrund und Geschichte

Der Elektronentransfer (eT) ist einer der zentralen Prozesse in der Photosynthese, der Photographie und bei vielen anderen photochemischen Reaktionen. Das Studium von photoinduzierten Elektronentransferprozessen in strukturell gut definierten Systemen kann einen essenziellen Beitrag zum besseren Verständnis der Primärprozesse in biologischen Abläufen leisten. Von fundamentaler Bedeutung ist dabei die lichtgetriebene Umwandlung von Kohlendioxid und Wasser zu Kohlenhydraten in der PS und damit die Akkumulation von Biomasse, die letztlich zur Entstehung der fossilen Energieträger, wie Öl, Kohle und Gas geführt hat.

Die ersten Elektronentransferreaktionen, die untersucht wurden, waren Selbstaustauschreaktionen von anorganischen Ionen in wässriger Lösung, wie z.B. die Intervallenzabsorption von Metallkomplexen in Lösung.



Mitte des vorigen Jahrhunderts wuchs das Verständnis organischer Charge-Transfer-Komplexe durch die Publikationen von BENESI und HILDEBRAND,^[25] die neue Absorptionsbanden von Kohlenwasserstoffen und Iod in Lösung beobachteten, und durch die von BRACKMAN vorgetragene Idee des partiellen Ladungstransfers im Grundzustand.^[26] Im gleichen Maße wesentlich waren das Modell für Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe von MULLIKEN (1952) und die von FÖRSTER (1954) entdeckte Eximerbildung.^{[27],[28],[29]} Erste Beispiele für Donoren, die kovalent mit Akzeptoren verbunden sind, wurden von VERHOEVEN 1969 vorgestellt.^[30] Einen entscheidenden Schritt zum besseren Verständnis von Elektronentransferprozessen stellten Untersuchungen von Donor-Akzeptor-Paaren mit kovalenter Verbrückung dar.

In den letzten 20 Jahren sind zahlreiche Donor-Akzeptor-Systeme untersucht worden, die zwei Chromophore durch aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Steroide, Norbornyl- oder Cyclohexylbausteine verbrücken. Die dabei erhaltenen Informationen über den Einfluss von Entfernung, Symmetrie, Art der Brücke und der Energie haben die Kenntnisse über Energietransferprozesse noch weiter vertieft.

MARCUS' These (1960) über die „invertierte Region“ des Elektronentransfers konnte durch solche Systeme, bestehend aus einem Donor, einer Brücke und einem Akzeptor, bestätigt

werden.^[33] Diese Untersuchungen haben außerdem gezeigt, dass Donor und Akzeptor durch die angeführten gesättigten Brücken bis zu 15 Å voneinander getrennt werden können. Dabei liegt die Bedeutung der Brücke nicht nur in der Einstellung der chromophoren Entfernung, sie gewährleistet außerdem die elektronische Kopplung, die für den eT benötigt wird: Dabei werden σ - und σ^* -Orbitale der Brücke mit Donor- und Akzeptor- π -Orbitalen gemischt, was in einer Mischung der Wellenfunktionen von Donor und Akzeptor und damit in einer elektronischen Kopplung zwischen diesen beiden resultiert.

2.3.2 Photoinduzierter Elektronentransfer

Elektronentransfer bedeutet im Allgemeinen die Übertragung eines Elektrons von einem Donor (D) zu einem Akzeptor (A). Wird eine der beiden Komponenten durch Licht angeregt und erfolgt die Elektronenübertragung aus einem angeregten Zustand des Donors oder des Akzeptors, so handelt es sich um photoinduzierten Elektronentransfer (PET, Abb. 4).

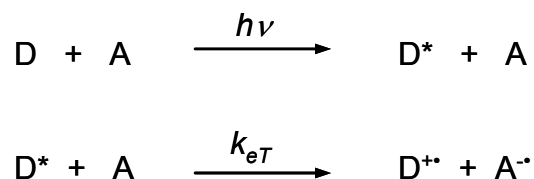


Abb. 4 Anregung des Donors (D) durch Licht gefolgt von Elektronentransfer (k_{eT}) zum Akzeptor (A)

Donor und Akzeptor können voneinander unabhängig und frei beweglich oder kovalent verbunden sein. Für den Fall, dass keine Verknüpfung zwischen D und A besteht, spielt die Geschwindigkeit, mit der D und A „zusammenkommen“ bzw. nach einem eT-Ereignis wieder auseinander diffundieren, eine entscheidende Rolle für die beobachtete eT-Geschwindigkeit. Unter Umständen zeigt sich in solchen Fällen nur die Diffusionsgeschwindigkeit von D und A als bestimmende Größe für die beobachtete eT-Geschwindigkeit.^[31]

Sind D und A hingegen fixiert, können die Geschwindigkeitskonstanten für Ladungsseparation bzw. Ladungsrekombination direkt gemessen werden. Daher wird im Folgenden dieser Fall näher betrachtet. Um noch weiter einzuschränken, wird der häufiger auftretende Prozess der Elektronenübertragung vom angeregten Donor auf den Akzeptor im Grundzustand fokussiert.

Bei PET-Reaktionen wird Lichtenergie in chemische Energie umgewandelt. Durch den Elektronentransfer wird ein ladungstrennender Zustand (CT in Abb. 5) erzeugt, welcher aus dem

Radikalkation des Donors ($D^{\bullet+}$) und dem Radikalanion des Akzeptors ($A^{\bullet-}$) besteht und ein hohes Dipolmoment aufweist.

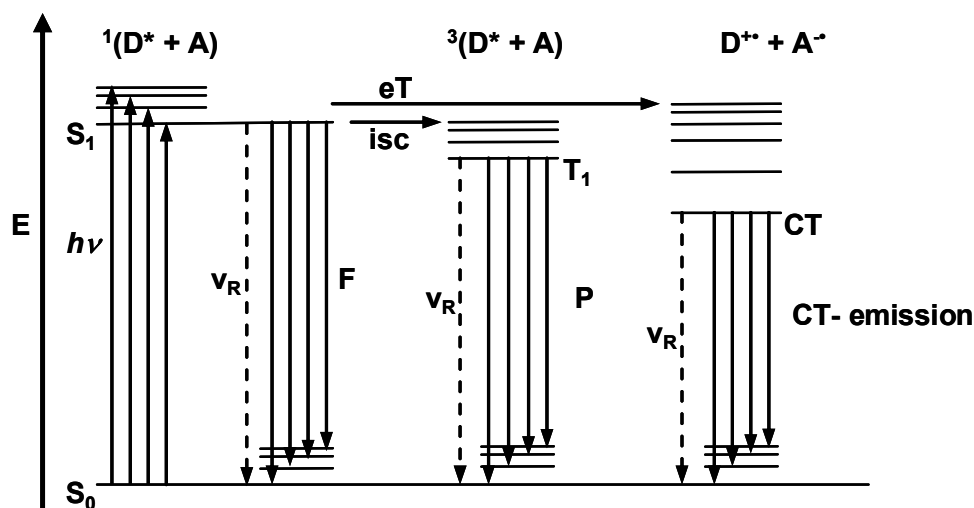


Abb. 5 Jablonski-Diagramm der relevante Prozesse eines Systems, mit Elektronentransfer als einem Desaktivierungsweg des ersten Singulett-Zustandes

Dieser ladungsseparierte Zustand als Folge eines eT-Prozesses steht in direkter Konkurrenz mit deaktivierenden photochemischen und photophysikalischen Prozessen, die in zwei Gruppen eingeteilt werden können (Abb. 5): Unter strahlungslosen Prozessen versteht man Energietransfer (ET), interne Konversion (IC), Intersystemcrossing (ISC), Elektronentransfer (eT) und Schwingungsrelaxation (ν_R). Die andere Gruppe der Strahlungsprozesse umfasst Fluoreszenz (F) und Phosphoreszenz (P).

Diese Prozesse führen zur Entvölkerung des angeregten Zustands des Donors oder des Akzeptors. Dabei ist der eT ein zusätzlicher Desaktivierungskanal des angeregten Donors. Das Verhältnis von Ladungstrennung und Rekombination wird als Effizienz der Ladungstrennung bezeichnet und hängt von den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Prozesse ab.

2.3.3 Die MARCUS-Theorie

Eine erste quantitative theoretische Beschreibung des eT wurde in den sechziger Jahren von MARCUS formuliert.^{[32],[33],[34],[35],[36],[37],[38]} Sie wurde anfangs ablehnend aufgenommen und konnte erst Mitte der achtziger Jahre experimentell verifiziert werden. MARCUS wurde 1992 für seine Arbeiten mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.^[38] Dabei handelt es sich um eine universelle Theorie, die bei lichtinduzierten Elektronentransferreaktionen und genauso bei Grundzustandsreaktionen angewandt werden kann.

Chemische Reaktionen werden oft über die Bewegung der beteiligten Atome auf einer Potentialhyperfläche beschrieben. Mit Hilfe der Potentialhyperfläche kann man die elektronische Energie des gesamten Systems als Funktion relevanter Atompositionen beschreiben. Bei eT-Reaktionen ist die potentielle Energie des Ausgangssystems aus Reaktanden und dem Lösungsmittel eine Funktion von vielen einzelnen Koordinaten (Bindungswinkel, Bindungslängen, Ort und Orientierung der Solvensmoleküle).

MARCUS fasste dieses vieldimensionale Problem in einer eindimensionalen Betrachtung zusammen. Alle auftretenden Größen werden zu einer Koordinate q , der so genannten effektiven Solventscoordinate, zusammengefasst. Anstelle der potentiellen Energie wird die Lösungsmittel und Reaktanden umfassende GIBBS-Energie (freie Enthalpie) des Systems verwendet.

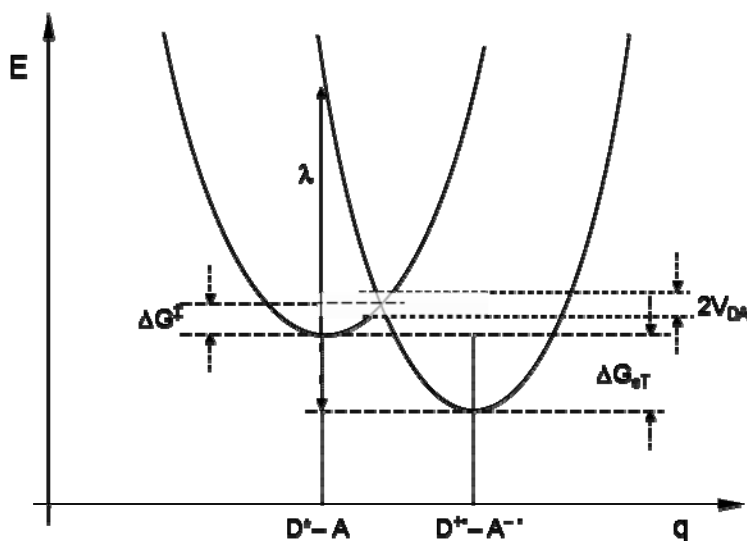


Abb. 6 Freie Energie über der effektiven Solventscoordinate der Edukte (D^*-A , angeregter Donor) und der Produkte (D^+-A^- , ladungsseparierter Zustand)

Damit gelingt es, die freien Enthalpien der Reaktanden und der Produkte als einfache quadratische Funktionen der effektiven Solventscoordinate q zu beschreiben.

Möglich ist Elektronentransfer nur am gemeinsamen Schnittpunkt der Potentialkurven, wo die Kernkoordinaten des angeregten Ausgangszustands und des ladungstrennten Zustands gleich sind (Abb. 6). An allen anderen Stellen findet der eT nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip nur als vertikaler Übergang zwischen den Potentialen unter Absorption eines Photons statt. Die Lage der Parabeln wird durch drei Größen gekennzeichnet (Abb. 6):

Erstens durch die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger , die angibt, mit welcher Energie die Kernschwingungen des Ausgangszustandes angeregt werden müssen, damit der Kreuzungspunkt erreicht wird, zweitens durch die freie Reaktionsenthalpie ΔG_{eT} und drittens durch die Reorganisationsenergie λ .

Dabei ist λ diejenige Energie, die aufgewendet werden müsste, um den Produktzustand auf die Konformation des Potentialminimums des Ausgangszustandes anzuheben (Abb. 6). Damit ist sie ein Maß für die absolute Änderung der Struktur des Gesamtsystems durch den eT-Prozess. Für den in Abb. 6 dargestellten eT ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante k_{eT} , abgeleitet nach EYRING und entsprechend der Theorie des Übergangszustandes, als:^[37]

$$k_{eT} = \kappa \nu \exp \left[\frac{-\Delta G^\ddagger}{k_B T} \right] \quad \text{Gl. 1}$$

ν ist die Frequenz der Kernbewegung durch den Übergangszustand. κ bezeichnet den elektronischen Transmissionskoeffizienten, der die Wahrscheinlichkeit des eT beschreibt. Der Transmissionskoeffizient ist in der klassischen MARCUS-Theorie eins. Man kann außerdem ΔG^\ddagger mit Hilfe von ΔG_{eT} und λ beschreiben:

$$\Delta G^\ddagger = (\Delta G_{eT} + \lambda)^2 / 4\lambda \quad \text{Gl. 2}$$

Setzt man nun ΔG^\ddagger in die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit (Gl. 1) ein, erhält man die klassische MARCUS-Gleichung:

$$k_{eT} = \kappa \nu \exp \left(\frac{-(\Delta G_{eT} + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right) \quad \text{Gl. 3}$$

Diese Gleichung macht infolge des quadratischen Zusammenhangs von ΔG^\ddagger und ΔG_{eT} in Gl. 2 eine unerwartete Aussage über die Geschwindigkeitskonstante des eT (Abb. 7). Es ist nicht zu vergessen, dass ΔG_{eT} die Triebkraft der Reaktion darstellt. Zuerst steigt k_{eT} , wie auch $|\Delta G_{eT}|$ anwächst, da die Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger abnimmt (normale Region der MARCUS-Kurve). Ist $-\Delta G_{eT} = \lambda$ ergibt sich für $\Delta G^\ddagger = 0$, und k_{eT} weist ein Maximum auf (idealer Fall). Bewegt man sich

weiter zu höheren $|\Delta G_{eT}|$ Werten, sinkt k_{eT} wieder ab. Die Ursache dafür ist ein erneutes Zunehmen von ΔG^\ddagger .

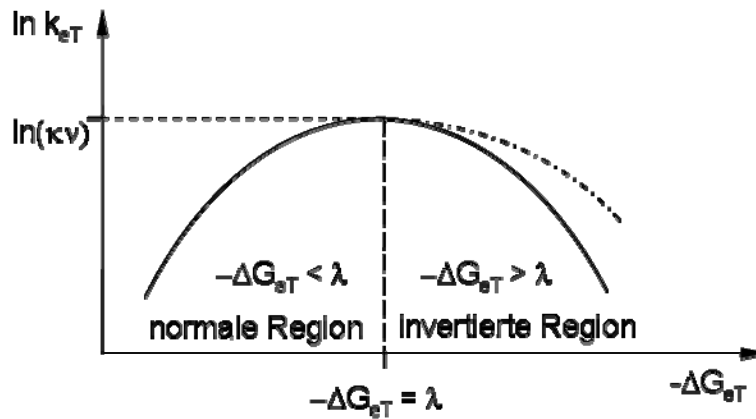


Abb. 7 Auftragung des natürlichen Logarithmus von k_{eT} gegen die freie Reaktionsenthalpie ΔG_{eT}

Dieser Bereich wird als „invertierte Region“ bezeichnet, weil dort trotz steigender Triebkraft $|\Delta G_{eT}|$ die Reaktionsgeschwindigkeit k_{eT} wieder abnimmt. Der Zusammenhang aus Gl. 3 ist in Abb. 7 und Abb. 8 dargestellt. Erst zwei Jahrzehnte nachdem ihre Existenz postuliert wurde, konnte die invertierte Region für einen photochemisch induzierten eT durch Experimente in starren Donor-Akzeptor-Systemen nachgewiesen werden.^{[39],[40]}

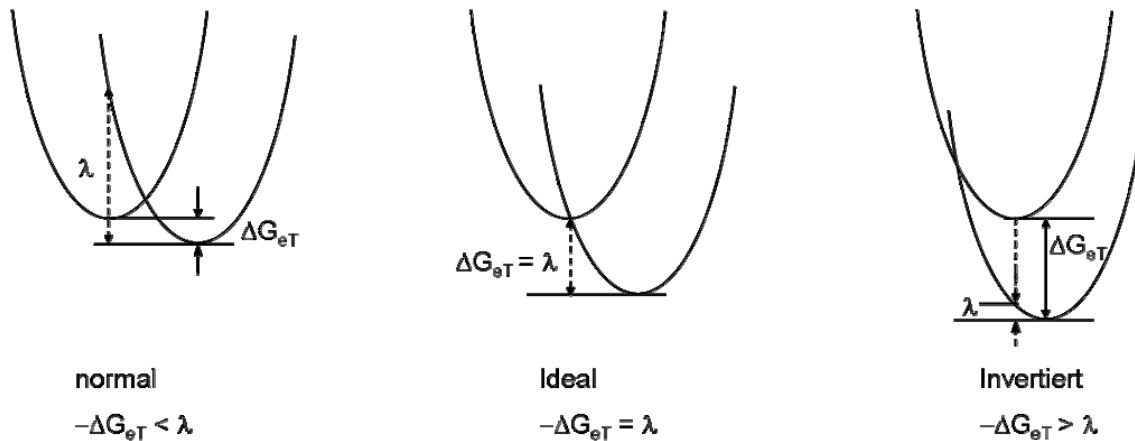


Abb. 8 Darstellung der drei verschiedenen Fälle einer eT-Reaktion nach der Marcustheorie; links: normaler aktivierter eT ($-\Delta G_{eT} < \lambda$); in der Mitte: idealer aktivierungsloser eT ($-\Delta G_{eT} = \lambda$); rechts: invertierter Fall ($-\Delta G_{eT} > \lambda$);

3 Oligonukleare Übergangsmetallverbindungen

Eine zunehmende Anzahl von Arbeitsgruppen beschäftigt sich mit der Synthese und den Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen, die mehrere Metallzentren besitzen.^[41] Die Reaktivität eines Metallzentrums durch einen metallhaltigen Liganden zu steuern, erweist sich dabei als eine interessante Herausforderung. Das steuernde Metall kann als Donor oder als Akzeptor in eT-Reaktionen fungieren, wobei häufig der Einfluss des Brückenliganden nicht zu vernachlässigen ist.

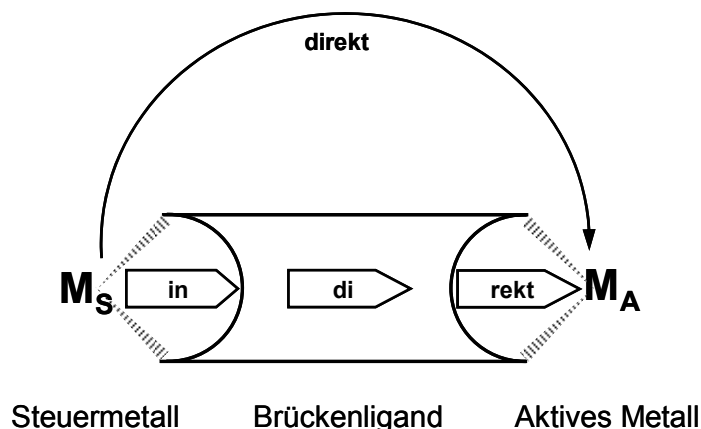


Abb. 9 Direkte bzw. indirekte metallvermittelte Steuerung der Reaktivität eines Metallzentrums M_A durch ein anderes Metall M_S

Die folgenden zwei grundlegenden metallvermittelten Steuerungsmöglichkeiten sind zu betrachten (Abb. 9): Zum einen der direkte Einfluss auf das aktive Metall durch intramolekulare Redoxreaktionen^[42] und zum anderen die indirekte Beeinflussung durch Strukturvariationen des Brückenliganden bzw. dessen σ -Donor-Wirkung.^[43] Das sich so andeutende Prinzip des Feintunings der Aktivität von M_A durch M_S könnte – bei Verwendung einer höheren Anzahl von Metallzentren – eine feinere Einstellung ermöglichen, aber auch mehrstufige Katalysen am selben Katalysatormolekül sind vorstellbar.^[44]

Die Realität zeigt jedoch, dass die Synthese der Liganden und der oligonuklearen Komplexe oft an Grenzen stößt, weil der schrittweise Aufbau der Verbindungen nicht praktikabel ist.^[45]

Im Folgenden sollen die einzelnen Bestandteile solcher oligonuklearen Übergangsmetallkomplexe näher besprochen werden, um die resultierenden Eigenschaften für das gesamte Aggregat besser zu verstehen. Dabei soll im Interesse der Aufgabenstellung besonders auf das „Steuermetall“ Ruthenium, die außergewöhnlichen Eigenschaften von Pyridophenazin-Liganden und auf katalytische Reaktionen mit Palladium als aktivem Metall eingegangen werden.

3.1 Rutheniumpolypyridylkomplexe als Steuereinheiten

Rutheniumpolypyridylfragmente sind als „Steuereinheiten“ besonders geeignet, da diese Komplexverbindungen sowohl in der Oxidationsstufe II als auch III eine hohe Stabilität besitzen und relativ inert gegenüber Ligandsubstitutionsreaktionen sind; außerdem weisen sie eine einzigartige Kombination von photochemischen Eigenschaften im Grund- und im angeregten Zustand auf (Abb. 11).^[46] Der Prototyp dieser oktaedrischen, low spin, d^6 -Komplexe ist das gut bekannte $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Dieses wird als photolumineszierende Verbindung, im angeregten Zustand als Reaktand in Energie- und Elektronentransferprozessen und in Chemolumineszenz- und Elektrochemolumineszenzreaktionen eingesetzt.

3.1.1 Photophysik und Elektrochemie von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

Die Absorptionsspektren von Rutheniumpolypyridinkomplexen werden im sichtbaren Bereich von einem Metall-Ligand-Ladungsübergang (MLCT) dominiert (Abb. 10). Das Absorptionsmaximum von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ liegt bei 450 nm, Übergänge innerhalb der bindenden π - und antibindenden π^* -Orbitale des Liganden liegen normalerweise bei höheren Energien (185, 285 nm) und haben hohe Extinktionskoeffizienten. Zusätzliche Übergänge wie die eines Elektrons von einem t_{2g} -Orbital in ein e_g -Orbital sind möglich. Solche spinverbotenen d-d- oder metallzentrierten Übergänge ergeben schwache Absorptionsbanden bei 322, 344 nm.^[47]



Die drei 2,2'-Bipyridinliganden im $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ besitzen σ -Donor-Orbitale an den N-Atomen und – delokalisiert an den aromatischen Pyridinringen – π -Donor- und π^* -Akzeptor-Orbitale. Die ligandenzentrierten π^* -Orbitale sind energieärmer als die metallzentrierten σ^* -(e_g)-Orbitale. Darum wird nach Anregung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ein Elektron aus einem Ruthenium- π_M -Orbital des Grundzustandes in ein Ligand- π_L^* -Orbital angehoben, das an den Bipyridinringen lokalisiert ist. Dieser Ladungsübergang wird als „metal to ligand charge transfer“ bezeichnet und besitzt Singulett-Charakter (MLCT). Das angeregte Molekül weist aufgrund des Ladungstransfers ein hohes Dipolmoment auf und zeigt eine beträchtliche Redoxkraft von 2,1 eV: Bei pH = 8 ist $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ thermodynamisch befähigt, Wasser zu oxidieren ($E^0_{(\text{pH}=8)} = -0,76 \text{ V}$) und CO_2 ($E^0 = -0,67 \text{ V}$) zu reduzieren.^[48]

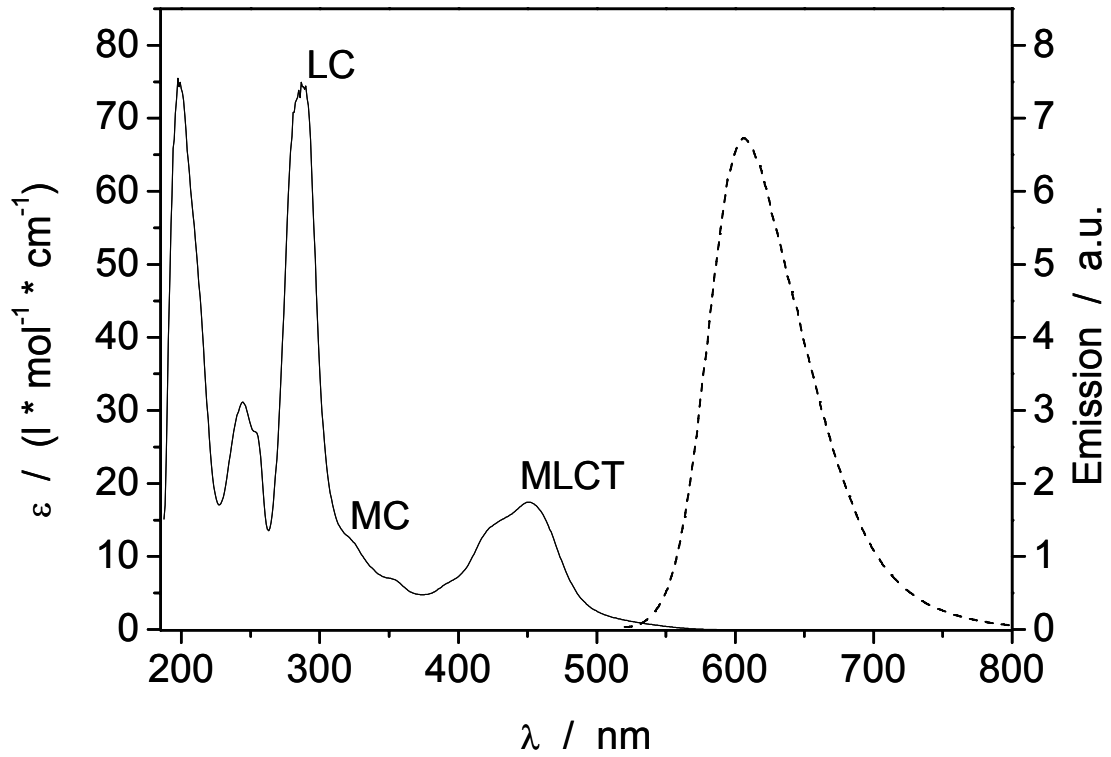


Abb. 10 Absorptionsspektrum (schwarz) und Emissionsspektrum (gestrichelt) von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in Acetonitril.

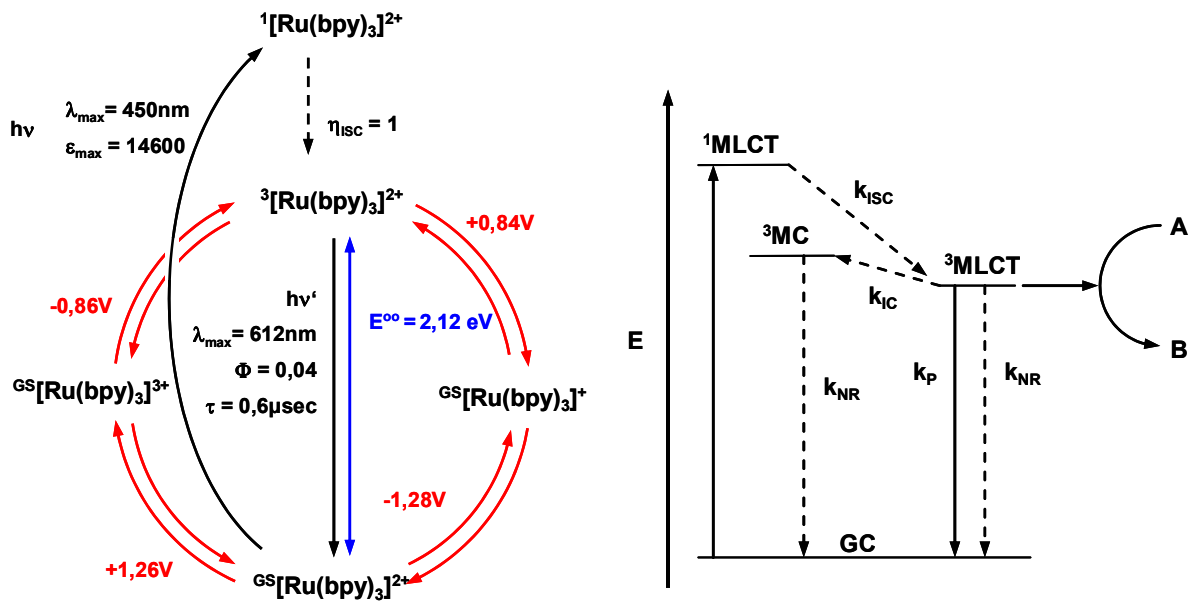


Abb. 11 Links – Photophysikalische und Redoxprozesse von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$; rechts – Jablonski Diagramm der photochemischen Prozesse von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Das Intersystemcrossing vom angeregten $^1\text{MLCT}$ zum niedrigsten angeregten Zustand – einem $^3\text{MLCT}$ – findet sehr schnell und mit einer Intersystemcrossing-Effizienz (η_{ISC} , Abb. 11 - links) von eins (CROSBY-Gesetz)^[49] statt.^[50] Der angeregte Zustand bleibt einige Mikrosekunden bestehen, also lang genug, um Reaktionen einzugehen (Abb. 11, rechts). Die Relaxierung des angeregten $^3\text{MLCT}$ -Zustands zum Grundzustand kann durch strahlende Desaktivierung (Phosphoreszenz, k_{P}) oder strahlungslose Prozesse (k_{NR}) stattfinden. Außerdem ist es möglich, den $^3\text{MLCT}$ -Zustand thermisch durch „internal conversion“ (k_{IC}), die Populierung des „energienahen“ ^3MC -Zustandes zu desaktivieren. Dies kann jedoch zur Photozerersetzung unter Liganddissoziation führen.

Die Einführung eines anderen Liganden am Ruthenium kann jedoch die Photostabilität des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ erhöhen. Durch sorgfältige Auswahl des neuen Liganden ist es möglich, die $^3\text{MLCT}$ - ^3MC -Energilücke zu vergrößern und überdies die positiven photophysikalischen Eigenschaften von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ zu erhalten. Es existieren viele Komplexe des Typs $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{bpy})_2(\text{L})]^{n+}$, bei denen es gelungen ist, die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften durch die elektronische Struktur der Liganden L einzustellen.^[51]

Der Übergang eines Elektrons von einem Metall-d-Orbital in ein Ligand- π^* -Orbital ist ein lichtinduzierter Elektronentransferprozess. Dieser Ladungstransfer führt zu einem oxidierten Metall und einem reduzierten Liganden. Reaktionen, die im angeregten $^3\text{MLCT}$ -Zustand stattfinden können, sind die strahlungslose und strahlende Desaktivierung (Phosphoreszenz), Energietransfer, die oxidative Löschung durch einen Elektronenakzeptor bzw. die reduktive Löschung durch einen Elektronendonator (Abb. 12).

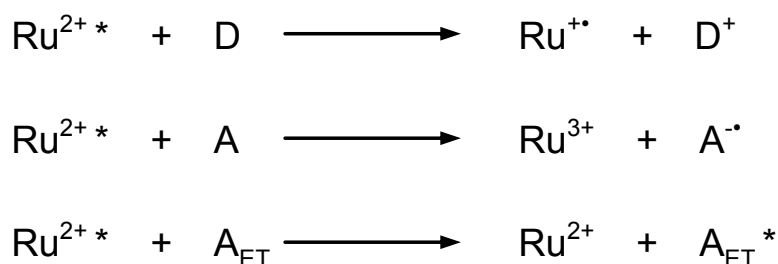


Abb. 12 Reaktionen, die aus dem angeregten $^3\text{MLCT}$ -Zustand stattfinden können (von oben): Reduktive Löschung durch einen Elektronendonator (D), oxidative Löschung durch einen Elektronenakzeptor (A) und Energietransfer zu einem Energieakzeptor (A_{ET}).

3.2 Brückenliganden

In oligonuklearen Komplexen können die Metallzentren durch Brückenliganden miteinander verbunden werden (Abb. 13). Die koordinierenden Einheiten dieser Brückenliganden sind in vielen Fällen durch Spacer voneinander getrennt. Die Größe des Spacers bestimmt die Entfernung der zwei Koordinationssphären und damit viele Eigenschaften der entsprechenden oligonuklearen Komplexe. Ist der Spacer zwischen zwei Koordinationssphären nicht starr (z.B. wenn er aus Methylengruppen besteht), dann ist es unmöglich die Geometrie des Systems genau zu definieren. Folglich ist die Diskussion der experimentellen Ergebnisse in mancher Hinsicht vage (z.B. Raten von Energie- und Elektronentransferprozessen).

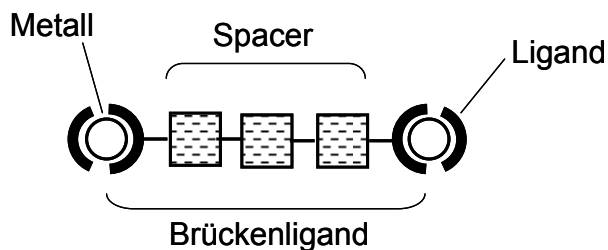


Abb. 13 Schematische Darstellung eines dinuklearen Metallkomplexes

Die Brückenliganden sind ein wichtiger Bestandteil der supramolekularen Einheit:

- Sie tragen durch ihre Koordinationssphäre dazu bei, die spektroskopischen und Redox Eigenschaften der Metall-Liganden-Einheiten zu bestimmen.
- Die Spacer und die Verbindungen zwischen Spacer und Koordinationssphäre bestimmen die Struktur des supramolekularen Systems.
- Die chemische Natur des Brückenliganden (Koordinationssphäre und Spacer) kontrolliert die elektronische Kommunikation zwischen den Metallzentren.

Um polynukleare Komplexe zu konstruieren, die als Voraussetzung für photoinduzierte Energie- und Elektronentransferprozesse bestimmte photo- und elektrochemische Eigenschaften besitzen, ist es notwendig, einen genau passenden Brückenliganden auszuwählen. Außerdem spielt der Brückenligand eine bestimmende Rolle für die elektronische Wechselwirkung: Die Länge und die elektronische Struktur des Brückenliganden beeinflusst den Grad an Delokalisation zwischen den Metallkomplex-Fragmenten. Als Folge dieser Delokalisation steigt

die elektronische Wechselwirkung der verbundenen Metallkomplex-Komponenten, im Vergleich zur elektronische Wechselwirkung der metallischen Komponenten ohne Brückenliganden bei gleichem Abstand zwischen den Zentren.

Die Tatsache, dass Brückenliganden die elektronische Kopplung zwischen den Metallfragmenten in einem supramolekularen System verstärken, lässt sich mit der Superaustausch-Theorie beschreiben.^[52] Diese Theorie erklärt die Wechselwirkung zwischen Orbitalen der Metalleinheiten (über das Bindungsgerüst) durch die Überlappung der jeweiligen Metallorbitale mit den Orbitalen des Brückenliganden. Die durch die Vermittlung des Brückenliganden mögliche Wechselwirkung zwischen den beiden Metalleinheiten findet entweder durch Elektronentransfer (unter Beteiligung der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale des Brückenliganden) oder durch Loch-Transfer (unter Beteiligung der höchsten besetzten Molekülorbitale des Brückenliganden) statt. Das Ausmaß der Wechselwirkung ist abhängig von der Überlappung sowie der Energiedifferenz zwischen den relevanten Metallorbitalen und den LUMO/HOMO-Orbitalen des Brückenliganden. Brückenliganden mit energiearmen, leeren π^* -Orbitalen nutzen diese für Elektronentransfer, während in Brückenligandensystemen mit energiereichen, besetzten π -Orbitalen Lochtransfer-Mechanismen auftreten. In anionischen Brückenliganden (z.B. bbz, Abb. 14) werden Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren oft mit solchen Loch-Transfer-Mechanismen beschrieben.

Abb. 14 zeigt einige Brückenliganden mit N-Chelatsphären, die in der Literatur zum Aufbau binuklearer Komplexe verwendet wurden.

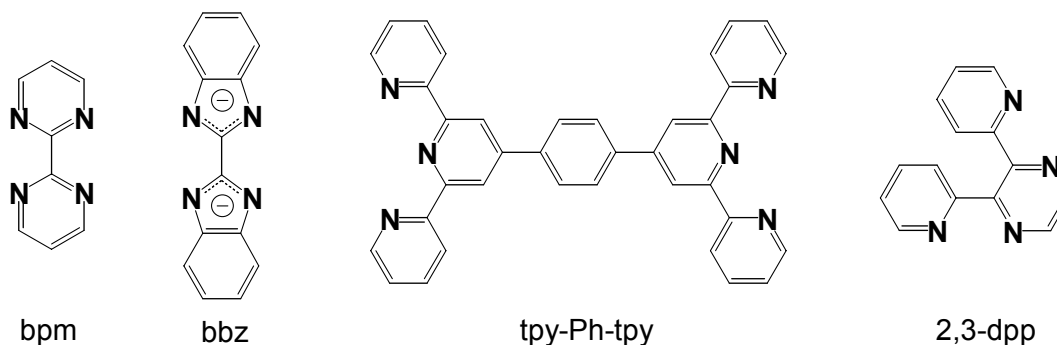


Abb. 14 Brückenliganden mit N-Donor-Funktionen

In der vorliegenden Arbeit wird ein Brückenligand eingesetzt, der aus zwei 2,2'-Bipyridin-Koordinationssphären besteht, die durch einen 1,4-Phenazin-Spacer verbunden sind. Die wesentlichen aus der Literatur bekannte Eigenschaften solcher Polypyridophenazinsysteme werden im folgenden Kapitel behandelt.

3.2.1 Pyridophenazine

Aus der Verknüpfung einer Phenazin- (pz) und einer 2,2'-Bipyridineinheit kann ein Ligand gebildet werden, der eine interessante, aber untypische elektronische Struktur aufweist.^[53] Die tiefliegenden unbesetzten π^* -Molekülorbitale des dppz-Liganden (dppz = Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]-phenazin) können sowohl dem Phenazintyp $b_1(\text{pz})$ oder dem Bipyridintyp $a_2(\chi)$ und $b_1(\psi)$ zugeordnet werden (Abb. 15).^{[54],[55]} Das LUMO von dppz besitzt laut HÜCKEL-MO-Berechnungen eine $b_1(\text{pz})$ Form.^[56]

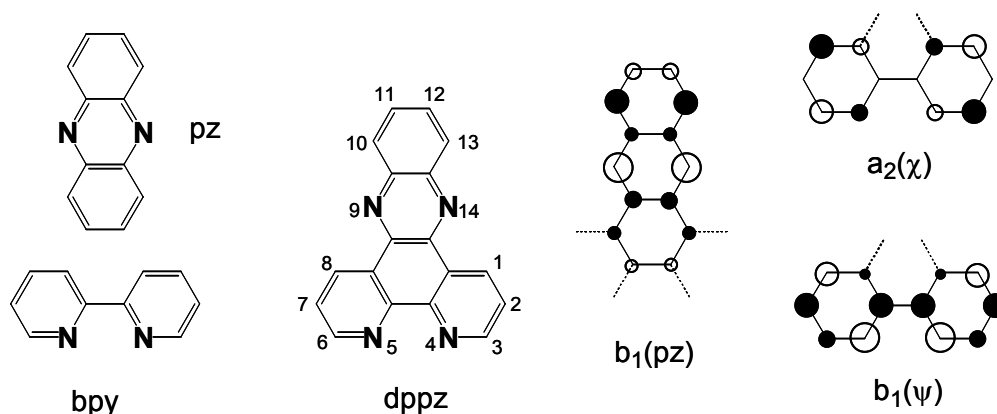


Abb. 15 Struktur des dppz-Liganden und seiner zwei struktureller Komponenten, bpy und pz (links) und die der unbesetzten π^* -Molekülorbitale der Untereinheiten (rechts).

Untersuchungen von $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dppz})]^{2+}$ -Komplexen deuten darauf hin, dass diese aus zwei „elektronisch unabhängigen“ Einheiten, einem $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -artigen Chromophor und einem phenazinartigen Elektronenakzeptor, bestehen.^{[52],[56],[57]} Das dppz wird auf Grund der geringeren Energie des π^* -Orbitals der Phenazineinheit leichter als bpy reduziert. Der Vergleich des ersten Reduktionspotentials von $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dppz})]^{2+}$ und $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ zeigt, dass der dppz-Ligand ein um ca. 0,3 V besserer Elektronenakzeptor als das gebundene bpy ist. Die Phenazineinheit ist elektronisch nur schwach mit dem Rutheniumzentrum gekoppelt: Das ergibt sich einerseits aus der geringen Potentialverschiebung zwischen dem freien und dem koordinierten dppz-Liganden um 0,3 V (diese Verschiebung liegt für die meisten $[(\text{bpy})_2\text{RuL}]^{2+}$ -Komplexe, in welchen L ein stärkerer π -Akzeptor als bpy ist, zwischen +0,5V und +0,1V)^{[58],[59]} und andererseits aus der fehlenden Rotverschiebung in der MLCT-Absorption von $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dppz})]^{2+}$, verglichen mit $[\text{Ru}(\text{dppz})_3]^{2+}$.^[52] Außerdem hat $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dppz})]^{2+}$ fast das gleiche Oxidationspotential wie $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

$[(bpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$ weist somit keine lineare Korrelation zwischen dem Maximum der Absorptionsenergie und $\Delta E = E_{1/2}(ox) - E_{1/2}(red)$ auf und bildet infolgedessen eine Ausnahme unter den Komplexen des Typs $[(bpy)_2RuL]^{2+}$.^[58] Das heißt, die in den lichtinduzierten Ladungstransfer involvierten „optischen“ Orbitale sind von den in den ersten elektrochemischen Reduktionsschritt involvierten „redox“-Orbitalen innerhalb des Komplexes räumlich und energetisch getrennt.^{[60],[61],[62]} Die „optischen“ Orbitale befinden sich an der bpy-Einheit, während die „redox“-Orbitale dem Phenazinteil des Moleküls zuzuordnen sind. Dieses Verhalten steht in drastischem Gegensatz zu der charakteristischen Ähnlichkeit von „redox“- und „optischen“ Orbitalen im $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.^[61]

Diese Ergebnisse werden durch Untersuchung des Emissionsverhaltens bekräftigt. Anders als bei anderen Komplexen, die Akzeptorfunktionen tragen,^[63] befindet sich das Lumineszenzmaximum von $[(bpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$ bei Raumtemperatur bei gleicher Energie wie das von $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Dies bestätigt die oben gemachte Aussage, da die Energien der Emissionsmaxima nicht linear mit ΔE korrelieren.^[58] Daraus folgt, dass die Emission von $[(bpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$ von einem angeregten Zustand an der Bipyridineinheit und nicht vom Phenazinteil ausgeht.

Die Lebenszeit des angeregten Zustands (270 ns) und die Quantenausbeute von $[(bpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$ in Ethanol (0,02) sind etwa halb so groß wie die von $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ in Wasser.^[52] Die Emission von $[(bpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$ in stark basischer wässriger Lösung ist schwach und wird im sauren oder neutralen Bereich gelöscht. Der emittierende Zustand besitzt Triplettcharakter, was durch Quenchen mit Sauerstoff aufgezeigt wird.

Zusammenfassend bedeutet das, dass der Phenazinteil in $[(bpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$ als starker π -Akzeptor nur schwach elektronisch mit dem Rutheniumzentrum gekoppelt ist.

3.2.1.1 Einfluss der chemischen Umgebung der Phenazineinheit auf das Phosphoreszenzverhalten von $[(bpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$

Der dppz-Ligand ist nahezu ideal planar. Da die Phenazin-Einheit an der Peripherie des oktaedrischen Komplexrumpfs liegt, kann sie gut mit der chemischen Umgebung in Wechselwirkung treten oder davon beeinflusst werden. Die planare Struktur der dppz-Einheit ermöglicht z. B. die Wechselwirkung mit DNA, was durch den so genannten „light switch“-Effekt angezeigt wird: In Wasser gelöst, zeigt $[(bpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$ keine Lumineszenz; interkaliert aber der Ru-Komplex mit seiner Phenazin-Einheit in wässriger Lösung in DNA, emittiert er hingegen stark. Es wurden Gleichgewichtsbindungskonstanten für [Ru]-DNA von bis zu $10^6 M^{-1}$ gefunden.^{[68],[69],[70],[71],[72],[73]}

Die Löschung des 3MLCT -Zustands von $[(bpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$ in Wasser wird damit erklärt, dass das Lösungsmittel H-Brückenbindungen zu den durch die negative Ladung hinreichend basischen Phenazinstickstoffen des angeregten dppz-Anionenradikals ausbildet. Die Phenazinstickstoffe des im Grundzustand neutralen dppz-Liganden sind nur sehr schwach basisch, weshalb keine Wasserstoffbrückenbindungen auftreten.^{[56],[57],[64],[65],[66],[67]}

Der Einfluss der Kernbasensequenz der DNA, des sterischen Anspruchs der peripheren Liganden (bpy, phen und dmbpy) und der chiralen Information von Λ - und Δ -Enantiomer auf die Ausbildung eines Ru-DNA-Aduktes ist mehrfach untersucht worden.^{[73],[74],[75],[76]} Dabei hat sich unter anderem gezeigt, dass das Enantiomer Δ - $[(dmbpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$ in DNA interkaliert und diese sich dabei entwindet. Dagegen bindet sich das Λ - $[(dmbpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$ -Enantiomer weniger selektiv, und das Plasmid entwindet sich nicht vollständig.^[76]

Mehrere Arbeitsgruppen haben die für den „light switch“-Effekt ursächlichen Prozesse eingehend untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind jedoch nicht einheitlich:

OLOFSSON et. al untersuchten den Lösungsmechanismus, um die Sensibilität des „light-switch“-Effekts zu erklären. Dazu wurde die Emission von $[(phen)_2Ru(dppz)]^{2+}$ in Alkoholen und Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur, zwischen 10 und 150 °C, gemessen.^{[77],[78]}

Bei der Auswertung der Messergebnisse konnten zwei emittierende Zustände und ein dritter, nicht-emittierender angeregter Zustand festgestellt werden. Es wurde abgeleitet, dass im Fall des nicht-emittierenden Zustands beide Phenazinstickstoffe durch H-Brücken mit Lösungsmittelmolekülen verbunden sind, während die emittierenden Zustände keine oder nur eine Wasserstoffbrückenbindung zu ihren Phenazinstickstoffen aufweisen (Abb. 16).

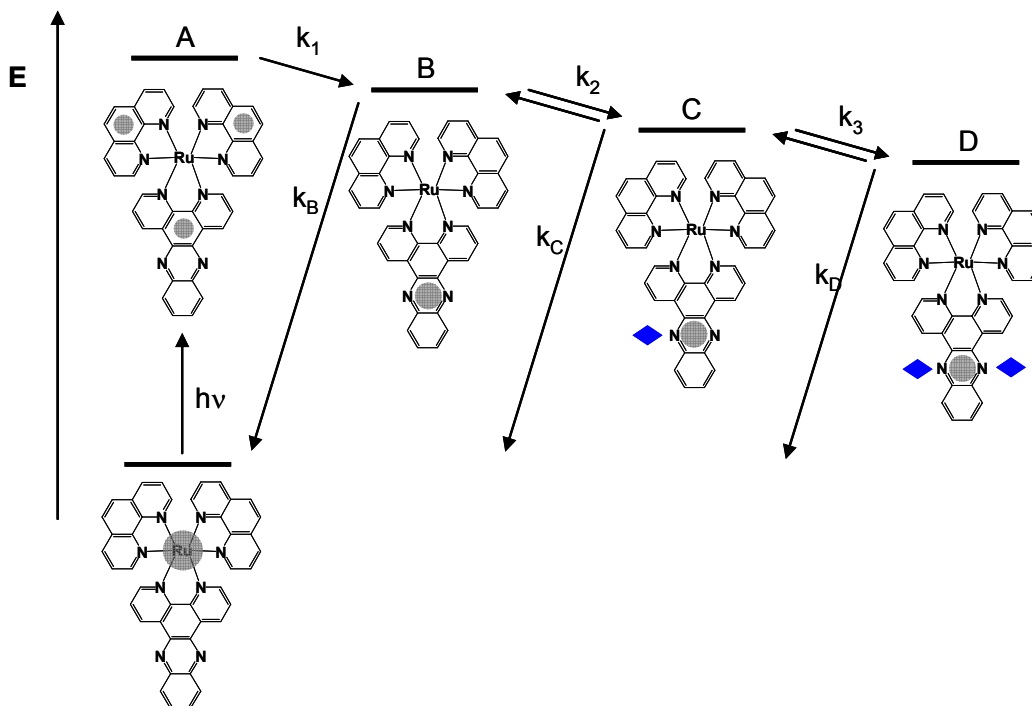


Abb. 16 Lichtanregung führt nach OLOFSSON zu den MLCT-Zuständen A, B (ohne H-Brückenbindung), C und D (ein bzw. zwei Lösungsmittelmoleküle über H-Brücken an die pz-Stickstoffe gebunden)^[77]

Methylsubstitution (in der 10- bzw. der 11- und der 12-Position, Abb. 17) am freien Phenyling der Phenazineinheit der Ru-dppz-Komplexe führt dazu, dass die LM-H-Brückenbindung zum angeregten Zustand entropie- und weniger enthalpiebedingt verringert wird.

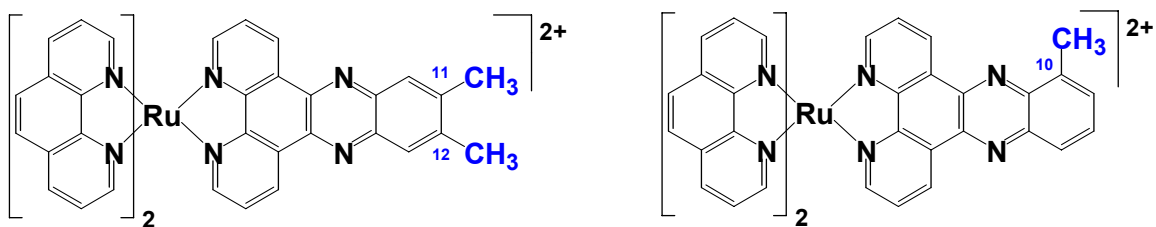


Abb. 17 Struktur von Methyl-substituierten Ru-dppz-Komplexen.^[79]

Die Beobachtung, dass sowohl zum 10-Methyl- als auch zum 11,12-Dimethyl-Derivat weniger Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, lässt vermuten, dass es sich um eine „sterische Unruhe“ des gesamten Lösungsmittelkäfigs um den Komplex handelt. Die Effekte der Methylgruppen sind bei Interkalation in DNA kleiner. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass

Wassermoleküle auf dppz-Stickstoffe über die Interkalationsfurche des Rutheniums zugreifen können.^[79]

OLSON et al. schlagen zwei MLCT-Zustände am dppz-Liganden vor, einen „hellen“ (lumineszierenden) bpy-zentrierten Zustand und einen „dunklen“ (nicht-lumineszierenden) hauptsächlich pz-zentrierten Zustand.^[81] Hierbei soll der helle Zustand in aprotischen Lösungsmitteln und der dunkle Zustand in protischen Lösungsmitteln energieärmer sein.

BRENNAMAN et al. greifen die Arbeiten von OLSON et al. mit zwei MLCT-Zuständen am dppz-Liganden auf, ziehen aber andere Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen der eigenen temperaturabhängigen Messungen (Abb. 18):^[80]

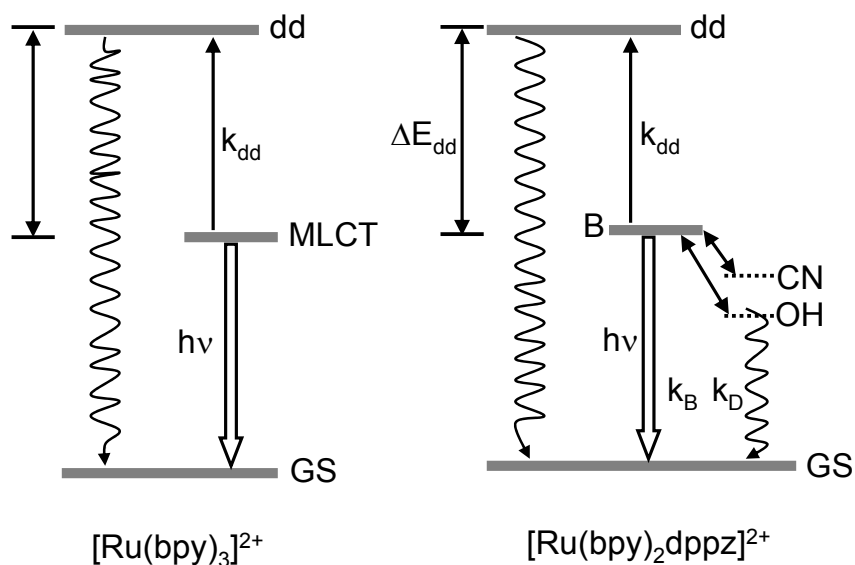


Abb. 18 Energieniveaudiagramm von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dppz})]^{2+}$. B beschreibt den hellen Zustand, und OH bzw. CN beziehen sich auf den dunklen Zustand (OH präsentiert diesen für protische und CN für aprotische Lösemittel). Alle drei sind MLCT-Zustände assoziiert mit dem dppz-Liganden. B ist entropisch bevorzugt und bei hohen Temperaturen populiert, während der dunkle enthalpie-begünstigte Zustand bei niedrigen Temperaturen besetzt wird. k_B bzw. k_D sind die Relaxationsgeschwindigkeiten vom hellen bzw. dunklen Zustand.^[80]

Danach ist der so genannte „dunkle“ Zustand immer energieärmer und der „light switch“-Mechanismus daher Ergebnis eines dynamischen Gleichgewichts zwischen einem enthalpie-begünstigten „dunklen“ Zustand und einem entropisch favorisierten „hellen“ Zustand. Dieses dynamische Gleichgewicht steht also im Zusammenhang mit einem Ladungstransfer des durch

Licht angeregten Elektrons zwischen dem inneren Teil (bpy) und dem äußeren Teil (pz) des dppz-Liganden.

Die erst kürzlich publizierten Ergebnisse von MCGOVERN et al. belegen, dass bei der Bestrahlung von dppz in alkoholischer Lösung eine Reduktion zu 9,14-Dihydrodipyridophenazin stattfindet (Abb. 19).

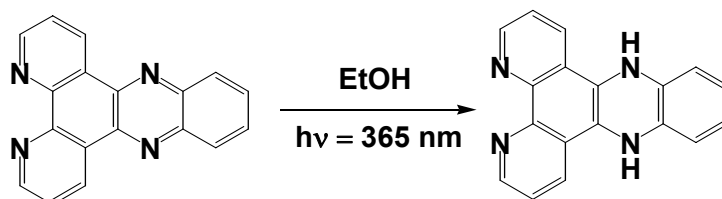
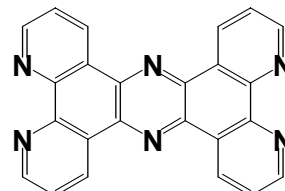


Abb. 19 Reduktion von dppz zu dppzH₂ in Ethanol unter Bestrahlung

Während der Reduktion verändert sich das Absorptionsspektrum. Es entsteht ein neues Absorptionsmaximum bei 485 nm, das in einer Farbänderung der Lösung von farblos zu rot sichtbar wird. NMR-Experimente zeigen eine Signalverschiebung bei der Reaktion von dppz zu dppzH₂, zusätzlich tritt für die reduzierte 1,4-Dihydropyrazineinheit ein neues Resonanzsignal auf.^[82] Analoge Experimente wurden auch mit Re^I-(dppz)-Komplexen durchgeführt.^[82]

3.2.2 Tetrapyridophenazin – Brückenligand und Elektronenakzeptor

Der Ligand Tetrapyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*:3'',2''-*h*:2''',3'''-*j*]phenazin (tpphz), der 1995 von BOLGER et al. erstmals beschrieben wurde, besitzt 4 Pyridinringe, die mit der zentralen Phenazineinheit verbunden sind.^[83] Damit stehen zwei bpy-Sphären zur Koordination von Metallzentren zur Verfügung. Zwischen den zwei gegenüberliegenden Stickstoffpaaren der Brücke liegt eine Distanz von 9,61 Å. Der vollständig konjugierte Charakter von tpphz und die damit verbundene Rigidität haben eine hohe Stabilität und eine wohldefinierte Konformation der auftretenden Komplexe zur Folge.



Der Hauptnachteil des tpphz-Liganden ist seine Schwerlöslichkeit. Das planare durchkonjugierte Gerüstsystem von tpphz bildet tendenziell starke intermolekulare π - π -Wechselwirkungen aus, die die Solvatisierung durch Lösungsmittel verhindern.

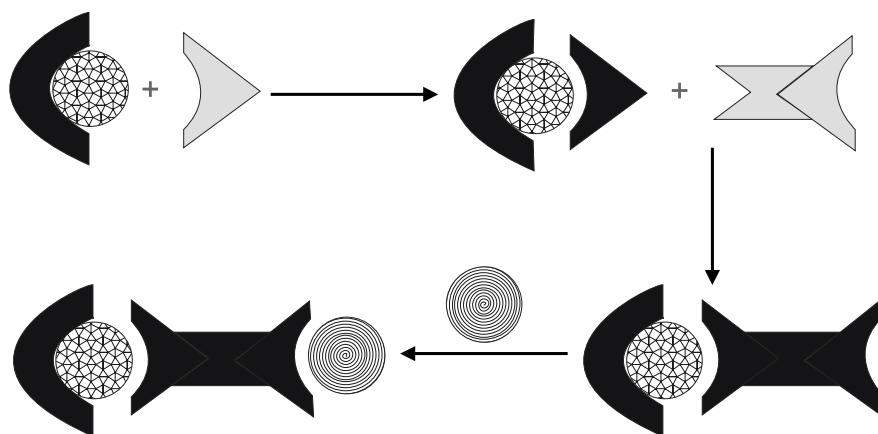


Abb. 20 Schrittweiser Aufbau eines heterodinuklearen Metallkomplexes

Folglich muss zur Koordination von zwei verschiedenen Metallen die tpphz-Einheit schrittweise aufgebaut werden (Abb. 20). Nachdem bereits das erste Metall mit löslichkeitsvermittelnden Funktionalitäten an einem Teil der Ligandbrücke koordiniert ist, wird eine weitere Koordinationssphäre erzeugt (Abb. 21). Erst dann wird das zweite Metall eingeführt. Homo- und heterodinukleare Ru-Ru-, Os-Os-, Ru-Os-, Ru-Pt und Ru-Co-Komplexe^{[83],[84],[86]} können mit dieser Strategie genauso aufgebaut werden wie Rutheniumdendrimere mit bis zu 10 Rutheniumzentren^{[88],[89],[90],[91],[92]} oder Hexagonstrukturen (Abb. 23), die zwölf Metallzentren (Ru, Os, Pd) enthalten.^[93]

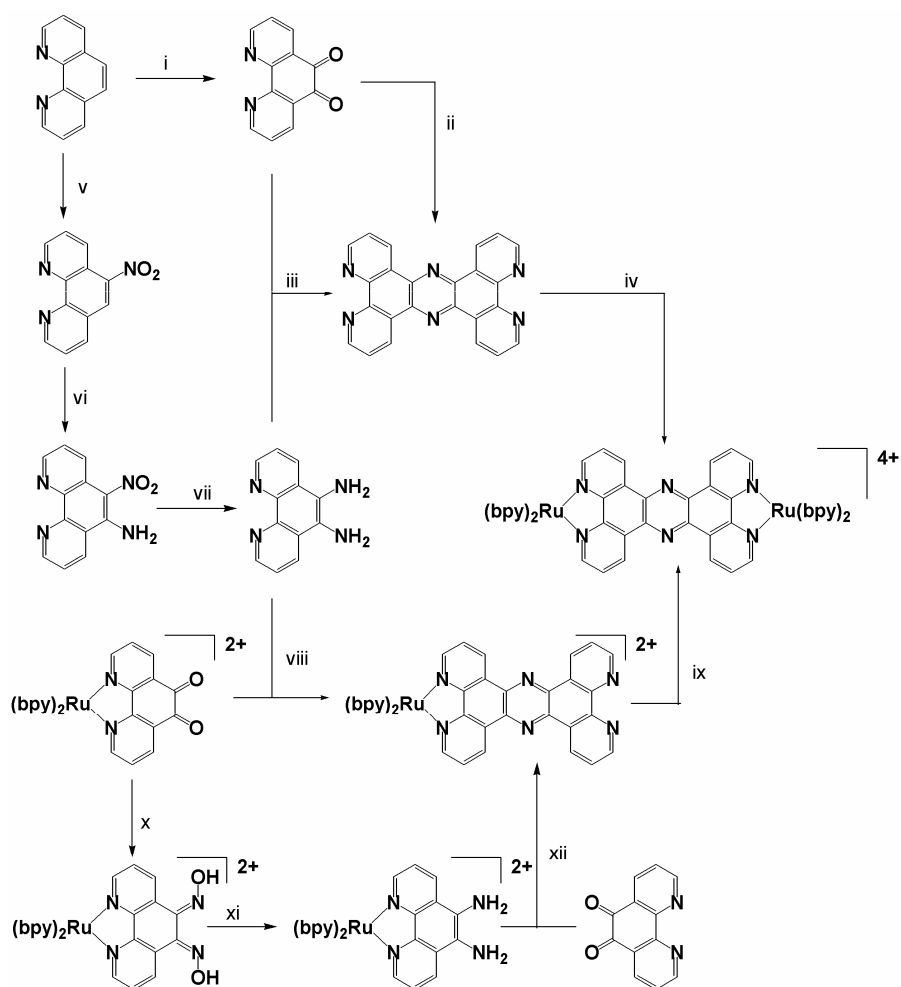


Abb. 21 Wege zur Synthese von tpphz, [(bpy)₂Ru(tpphz)] und [(bpy)₂Ru]₂(tpphz): [i] KBr/HNO₃/H₂SO₄, Δ, 2h; ii) (NH₄)(CH₃COO), Na₂S₂O₄, 180°C; iii) DMF; iv) [(bpy)₂RuCl₂], EtOH, H₂O, Δ; v) HNO₃/H₂SO₄, Δ, 2h; vi) NH₂OH·HCl, KOH, EtOH, HNO₃/H₂SO₄, Δ, 1h; vii) NH₂NH₂·H₂O, Pd/C, EtOH, Δ; viii) CH₃CN/MeOH oder CH₃CN/H₂O; ix) [(bpy)₂RuCl₂], EtOH/H₂O; x) ; xi) NH₂OH·HCl, BaCO₃, EtOH, 5h; xii) NH₂NH₂·H₂O, Pd/C, EtOH, Δ, 3h;]^{[83],[84],[85]}

Allen diesen Komplexen ist jedoch gemein, dass beide Metallzentren jeweils vollständig mit Polypyridinliganden abgesättigt sind. Eine Ausnahme bildet lediglich der Komplex [(tbbpy)₂Ru(tpphz)PtCl₂](PF₆)₂,^[87] der jedoch nur als Zwischenstufe isoliert wurde, um zum Toluol-3,4-dithiolat-Addukt umgesetzt zu werden (Abb. 22).

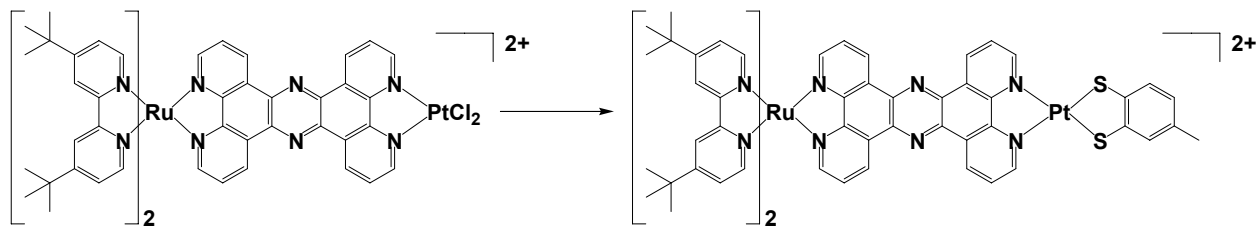


Abb. 22 Synthese des $[(tbbpy)Ru(tpphz)Pt(tdt)]^{2+}$ -Komplexes (tdt = Toluol-3,4-dithiolat).^[87]

Ru(tpphz)-Monomere können auch zu Koordinationspolymeren mit Molmassen zwischen 40000 – 50000 aggregieren,^[94] Abb. 23 zeigt ein cyclisches Oligomeres, in dem Pd-Zentren die verknüpfenden Elemente darstellen.

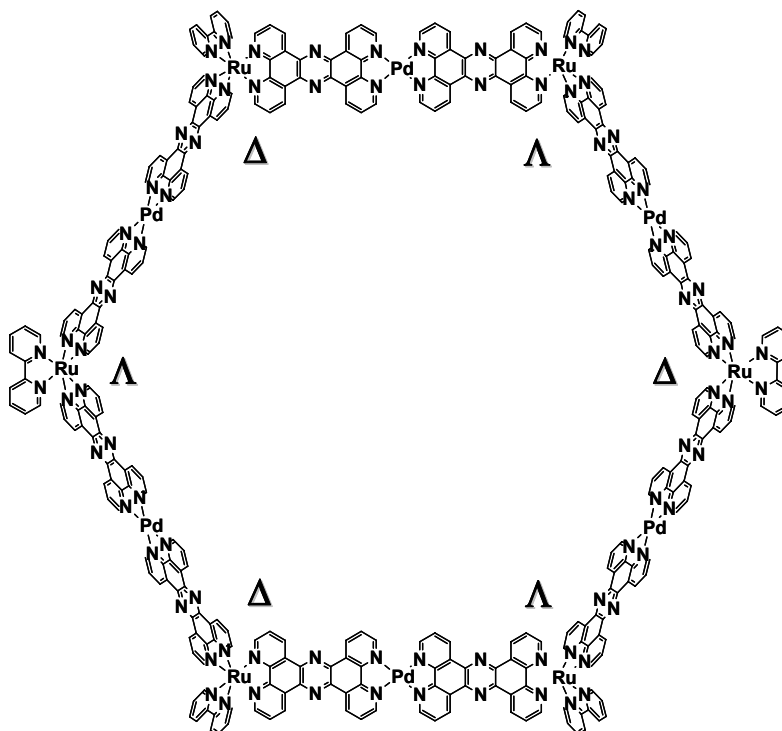


Abb. 23 Hexagone Struktur: Die Seiten werden durch Pd-kordinierte tpphz-Einheiten determiniert, während die Ecken aus enantiomerenreinen $[Ru(tpphz)_2(bpy)]^{2+}$ Bausteinen bestehen^[93]

Der phenazin-abhängige „light switch“-Effekt ist auch bei $[(bpy)_2Ru(tpphz)]^{2+}$ zu beobachten.^[95] Die Lumineszenz, die nach der Interkalation von $[(bpy)_2Ru(tpphz)]^{2+}$ in DNA auftritt, kann durch Zugabe von Cu(II)-, Zn(II)- und Ni(II)-Ionen wieder ausgeschaltet werden.^[96] Die Zugabe des starken Komplexbildners EDTA, der die Metallionen aus ihren komplexen Bindungen verdrängt, bewirkt dann das erneute Auftauchen eines Lumineszenzsignals, verursacht durch die Umkomplexierung der vorher am tpphz koordinierten Ionen. Erneute Zugabe von Metallionen

bzw. von EDTA hat das Aus- bzw. Einschalten der Emission des $[(bpy)_2Ru(tpphz)]^{2+}$ -Komplexes zur Folge, wobei es möglich ist, mehrere Zyklen zu durchlaufen.^[97]

Verschiedene Arbeitsgruppen haben $[(bpy)_2M(tpphz)M(bpy)_2]^{4+}$ ($M = Ru, Os$) mit Methoden der zeitaufgelösten Spektroskopie, der Elektrochemie und mit photophysikalischen Standardmethoden untersucht.^{[84],[90],[99]} Diese Untersuchungen lassen erkennen, dass die Zweikernkomplexe im Grundzustand eine schwache Kopplung zwischen den zwei Metallen aufweisen. Außerdem liegt der niedrigste emittierende MLCT-Zustand jeweils auf der tp-phz-Brücke.

Dabei gibt es zwei Typen dieser tp-phz-MLCT-Zustände (Abb. 24): Der $MLCT_1$ -Zustand befindet sich an der bpy-Einheit von tp-phz, dagegen betrifft der $MLCT_0$ -Zustand hauptsächlich die Pyrazineinheit von tp-phz.^{[81],[98]} Die Zustände vom $MLCT_1$ -Typ sind in Absorptionsprozesse involviert, während bei Raumtemperatur die Emission aus $MLCT_0$ -artigen Zuständen erfolgt.

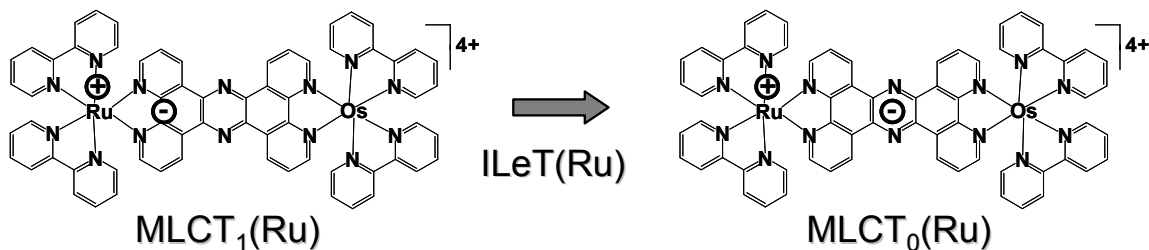


Abb. 24 $MLCT_1$ - und $MLCT_0$ -Zustand des Rutheniums in einem Ru-tp-phz-Os-Komplex

In polaren Lösungsmitteln sind diese $MLCT_0$ -Zustände stabilisiert, was zu einer Rotverschiebung der Emission und der Verkürzung der Lebenszeit des angeregten Zustands führt. Die aromatische tp-phz-Brücke fungiert als effizienter Mediator von Energie- und Elektronentransfer zwischen den Metallchromophoren.

Die zwei tief liegenden π^* -Orbitale, die am Bipyridin- bzw. am Pyrazinteil von tp-phz lokalisiert sind (ähnlich zu dppz, Abb. 15), führen zu nachfolgenden Besonderheiten:

- $MLCT_1$ - und $MLCT_0$ -Zustände befinden sich an jedem Chromophor,
- Es existieren verschiedene lösungsmittelabhängige Reaktionswege für intramolekularen Energietransfer,
- Es gibt einen schrittweisen Weg für photoinduzierten Elektronentransfer (electron hopping).

CHIORBOLI et al. untersuchten eT und ET in homo- und heterodinuklearen Ru- und Os-Komplexen in verschiedenen Lösungsmitteln (CH_3CN , CH_2Cl_2) mittels ultraschneller

spektroskopischer Methoden^[100] und fanden, dass im homodinuklearen Komplex $[(bpy)_2M(tpphz)M(bpy)_2]^{4+}$ ($M = Ru, Os$) der energieärmste $MLCT_0$ -Zustand vom energiereicheren $MLCT_1$ -Zustand via Intraligandelektronentransfer (ILeT) erreicht wird (Abb. 25). Die Kinetik dieser Vorgänge ist stark lösungsmittelabhängig.

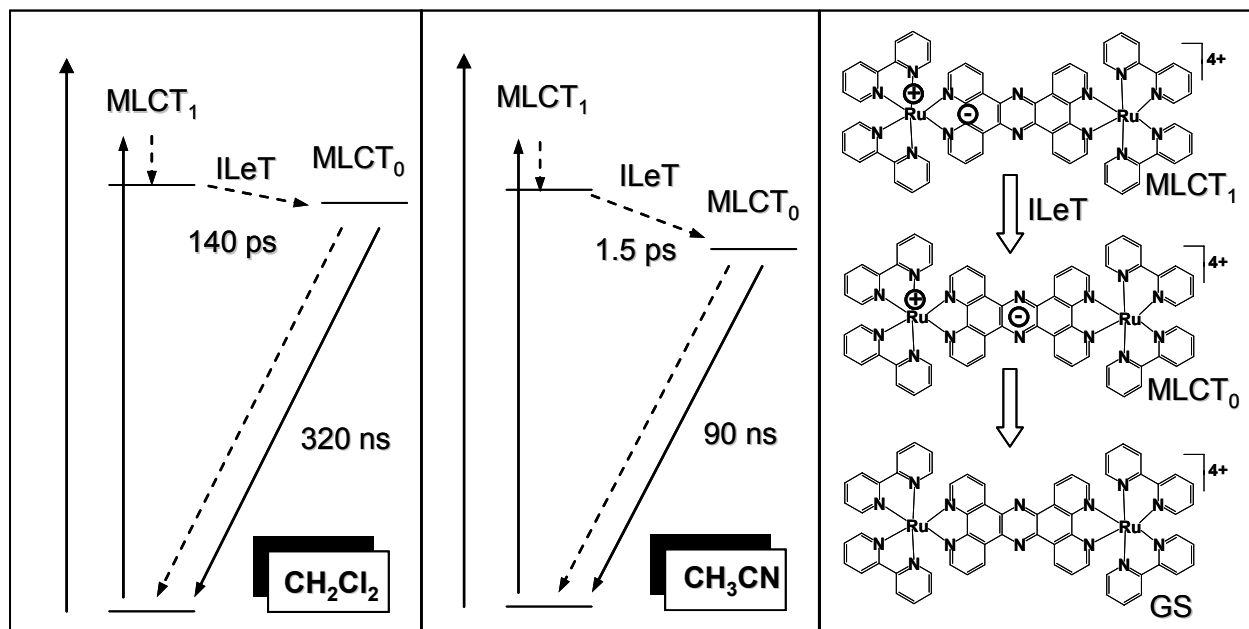


Abb. 25 Photophysikalischer Mechanismus für $[(bpy)_2Ru^{II}(tpphz)Ru^{II}(bpy)_2]^{4+}$ in CH_2Cl_2 (links) und CH_3CN (zentral); Schema zur Änderung der Ladungsverteilung entlang des photophysikalischen Reaktionsweges (rechts).^[100]

Im heterodinuklearen $[(bpy)_2Ru^{II}(tpphz)Os^{II}(bpy)_2]^{4+}$ -Komplex findet der Energietransfer vom $MLCT_1$ des Ru-Teils zu dem $MLCT_0$ des Os-Teils statt (Abb. 26). Dieser Energietransferprozess kann auf zwei verschiedene Arten ablaufen:

- In Methylenchlorid vom Ru- $MLCT_1$ - zum Os- $MLCT_1$ -Niveau – gefolgt von einer ILeT-Relaxation in $MLCT_0$ -Zustand des Os-Chromophors
- oder in Acetonitril: zunächst ILeT-Relaxation im Rutheniumchromophor von $MLCT_1$ zu $MLCT_0$ gefolgt von einem Os \rightarrow Ru MMeT (Metall zu Metall Elektronentransfer).

Das Umschalten zwischen beiden Mechanismen wird durch die Lösungsmittelsensibilität der ILeT-Kinetik bestimmt. Diese Ergebnisse zeigen, dass das tpphz nicht nur die Funktion eines Brückenliganden inne hat, sondern vielmehr eine molekulare Komponente darstellt, deren

spezifische elektronische Energieniveaus an Elektronen- oder Energietransferprozessen aktiv teilnehmen.

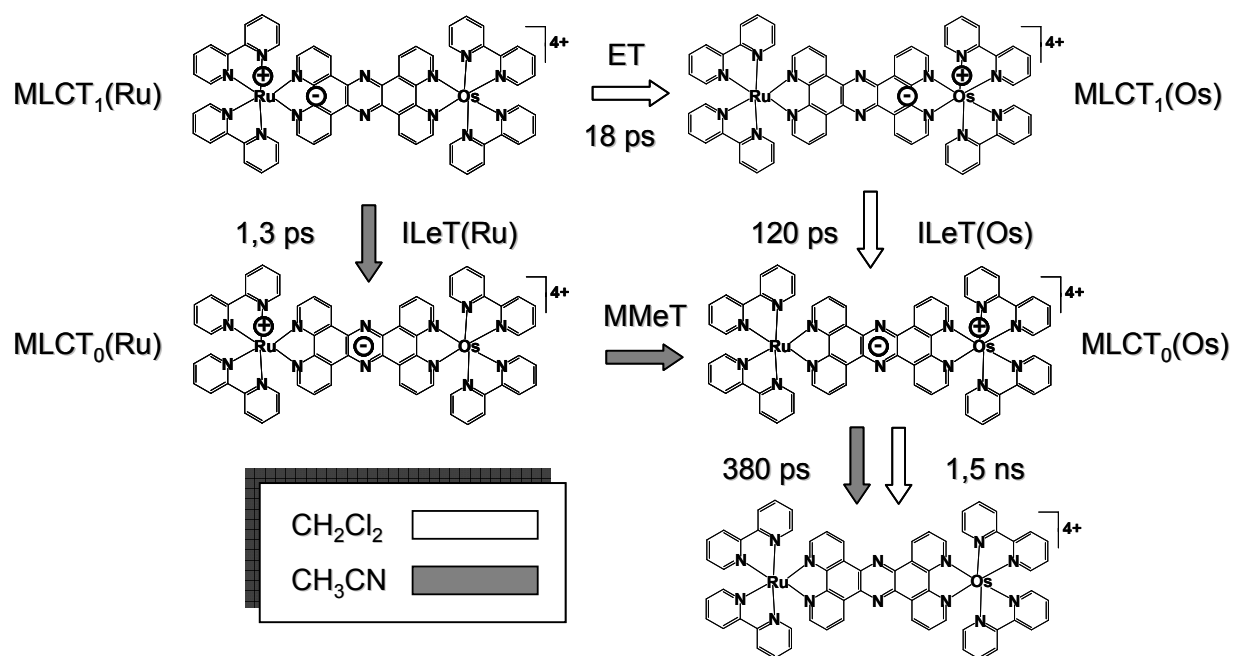


Abb. 26 Photophysikalische Prozesse in $[(bpy)_2Ru^{II}(tpphz)Os^{II}(bpy)_2]^{4+}$ - Verlauf in CH_3CN (dunkle Pfeile) und CH_2Cl_2 (helle Pfeile) – jeder individuelle Teilschritt wurde zeitaufgelöst untersucht;^[100]

3.3 Metallkatalysierte Reaktionen

Katalytische Reaktionen sind für die Herstellung von Grund- und Wirkstoffen von entscheidender Bedeutung. Bis heute ist es noch nicht annähernd gelungen, das Leistungsvermögen der Katalyse voll auszuschöpfen. Die Möglichkeit, neue Reaktionstypen zu entwickeln, ist deshalb neben der Verbesserung von Selektivität und Ausbeute bekannter Verfahren von großer Bedeutung.

Die ersten metallorganischen Verbindungen wurden im 18. und 19. Jahrhundert entdeckt und untersucht. Erst relativ spät – nämlich in den ersten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts – wurde auch ihr möglicher Einsatz in Katalysen erforscht. Wichtige Beispiele dafür sind ROELENS Hydroformylierung (1938)^[104] und REPPEs Oligomerisierung von Alkinen (1939).^[105] In der folgenden Zeit sind viele dieser Prozesse in die großtechnische industrielle Nutzung überführt worden, wie z. B. die ZIEGLER-NATTA-Polymerisation von Ethylen und Propylen (1955),^[106] der SHOP-Prozess zur Gewinnung von Oligomeren aus Ethylen,^[107] die Hydrierung ungesättigter Substrate^[108] und die asymmetrische Katalyse.^{[109],[110]} Die Verleihung des Nobelpreises an Pioniere der metallorganischen Katalyse - 2002 an KNOWLES, NOYORI und SHARPLESS, 2005 an CHAUVIN, GRUBBS, SCHROCK beweist,^{[108],[109],[110],[111]} dass das Potential dieser Prozesse längst nicht ausgeschöpft ist. Ziel der Forschung ist es dabei, die Katalysatorsysteme hinsichtlich ihrer Reaktionsvielfalt und der Reaktionsbedingungen zu verbessern und dabei hohe Produktselektivität sowie geringe Katalysatorverluste zu realisieren. Damit im Labor entwickelte Katalysatoren auch industriell angewendet werden können, sollen Temperatur, Feuchtigkeit bzw. Substratverunreinigungen möglichst keinen Einfluss auf ihre Wirkung haben.

Die katalytische Kopplung eines Elektrophils und eines Nucleophils gehören zu den wichtigsten Werkzeugen des Synthesechemikers. Dabei spielt die Vielseitigkeit der verwendbaren Substrate genauso eine Rolle, wie die tolerierten zusätzlichen Funktionalitäten.

In dieser Arbeit werden Katalysatoren in palladiumkatalysierten Kopplungsreaktionen zur Knüpfung von C-C-Bindungen verwendet, daher soll kurz auf deren Ablauf eingegangen werden.

Diese Reaktionen lassen sich mechanistisch in zwei Gruppen einteilen: a) in die Klasse der Kreuzkopplungsreaktionen und b) in die der *HECK*-Reaktion verwandten C-C-Knüpfungsreaktionen. Als Elektrophile setzt man häufig Triflate, Iodide und Bromide ein. Erst in den letzten Jahren ist es gelungen, die technisch besser zugänglichen und billigeren Arylchloride einzusetzen.^[112] Daneben existieren nur wenige Beispiele für die Aktivierung von organischen Fluoriden in Kreuzkopplungsreaktionen.^{[113],[114]} Als eingesetzte Nucleophile können

metallorganische Reagenzien wie z. B. Bor-, Zinn-, Silizium-, Zink- und Magnesiumorganyle, oder auch C-H-acide Verbindungen, wie terminale Alkine verwendet werden.^[112]

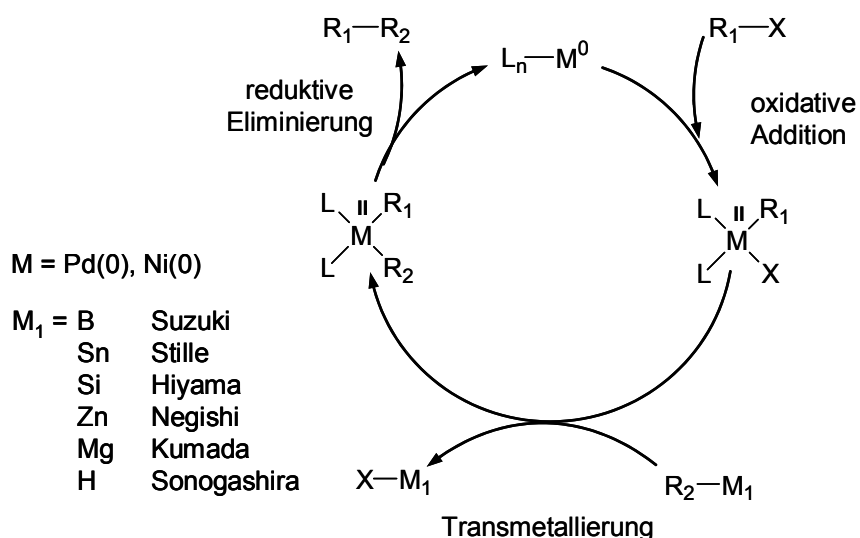


Abb. 27 Schematische Darstellung des Mechanismus von Kreuzkopplungsreaktionen

Im ersten Schritt wird die aktive Katalysatorspezies aus dem eingesetzten Metallkomplex gebildet, der in der Oxidationsstufe +2 oder 0 auftreten kann. Dieser Vorgang kann durch Ligandaustausch verbunden mit Reduktionsprozessen stattfinden. Die Koordination der Liganden der aktiven Spezies muss so stark sein, dass die niedrigen Oxidationsstufen des elektronenreichen M(0)-Zentrums durch π -Rückbindungen stabilisiert werden können. Auf der anderen Seite müssen Substrate an freien Koordinationsstellen koordiniert werden können, was eine gewisse Labilität der Koordination von Liganden auf Platzhalterstellen voraussetzt.

Am aktiven Metall(0)-Zentrum findet zunächst die oxidative Addition des organischen Halogenids statt (Abb. 27). Dabei bildet sich ein Organyl-Metall(II)-Halogenidkomplex mit einer M(II)-C- σ -Bindung. Der Oxidationsstufenwechsel am Metallzentrum muss durch die strukturellen Eigenschaften der Liganden begünstigt werden. Der Zyklus wird mit einer Transmetallierung der metallorganischen bzw. C-H-aciden Reagenz fortgesetzt; dabei erfolgt der Austausch zwischen dem Halogenidliganden und dem organischen Rest, verbunden mit der Ausbildung einer weiteren M(II)-C- σ -Bindung (Abb. 27). Die meisten magnesium-, zinn- und zinkhaltigen Reagenzien sind ausreichend reaktiv für den Transmetallierungsschritt. Bei den Bor-Verbindungen und bei terminalen Alkinen muss eine Base zur Aktivierung zugegeben werden. Die reduktive Eliminierung des Kopplungsproduktes schließt den katalytischen Kreislauf unter Rückbildung der Metall(0)-Spezies. Die mechanistischen Vorstellungen zum Katalysezyklus

werden durch verschiedene Untersuchungen gestützt. Jedoch gelingt es bisher nicht, alle Reaktionen befriedigend zu erklären, und es bleibt offen, welche anderen Abläufe stattfinden. Diese Unklarheiten in speziellen mechanistischen Fragen sind bei fast allen Arten von katalytischen C-C-Kopplungsreaktionen Gegenstand von aktuellen Untersuchungen.^[115]

3.3.1 Selektive Hydrierung von Dreifachbindungen an Pd-Katalysatoren

Eine attraktive Methode in der Synthesechemie ist die selektive Umsetzung von Alkinen zu *cis*-Alkenen. Diese scheinbar einfache Hydrierungsreaktion kann an einer Vielzahl von Katalysatoren stattfinden, von denen Heterogenkatalysatoren wie der LINDLAR-Katalysator,^[116] Nickelborid,^[117] der „P₂Ni“-Katalysator^[118] und an Ton immobilisiertes Palladium^[119] die bekanntesten und effektivsten sind. Bei der Durchführung der Reaktion, z.B. mit dem LINDLAR-Katalysator können jedoch Schwierigkeiten wie die partielle Isomerisierung der *cis*-Alkene zu *trans*-Alkenen, die mögliche Verschiebung der Doppelbindung und die Weiterreduktion zu Alkanen oder die generelle Schwierigkeit der Reproduzierbarkeit auftreten.

Beispiele für homogene Katalysatorsysteme, die eine hohe Selektivität für einen breiten Substratbereich zeigen, sind selten: Es handelt sich dabei um Rhodium-^[120] und [Cr(CO)₃]-Systeme.^[121] Für Palladium als Katalysatormetall sind nur wenige homogene Katalysatorsysteme vorgestellt worden, die Pd(0)^{[124],[125],[126],[127],[128]} oder Pd(II) (mit dreizähligen Liganden)^{[122],[123]} in Präkatalysatoren enthalten. Die Verwendung der Palladium(0)-Präkatalysatoren führt teilweise zu ähnlichen Problemen wie bei die Verwendung von Heterogenkatalysatoren, wie „Überreduktion“, niedrige Stabilität des Katalysators und resultierende schlechte Reproduzierbarkeit. Der von STERN et al. untersuchte Pd(0)-Komplex [Pd₂(dppm)₃] hydriert Propin schnell zu Propylen und dann langsam weiter zu Propan. Im Gegensatz dazu verläuft die Reduktion von 2-Butin selektiv aber langsam zu *cis*-2-Buten.^[124]

Beispiele für homogene Transferhydrierungen sind von TANI und TROST vorgestellt worden, die als Präkatalysatoren [Pd₂(dba)₃]-PBu₃ bzw. [Pd₂(dba)₃]-CHCl₃/Tri-*o*-tolylphosphin verwendeten und Triethylammoniumformiat bzw. Tetramethyldihydrodisiloxan als Wasserstoffdonor eingesetzt haben.^{[125],[126]} In der Arbeitsgruppe von ELSEVIER sind verschiedene homogene Palladiumkatalysatoren in selektiven Hydrierungsreaktionen zahlreicher Alkinsubstrate untersucht worden.^{[127],[128],[129]} Als Liganden wurden Derivate von Bis(arylimino)acenaphthen (Abb. 28)^[127] oder unsymmetrischen zweizähligen Stickstoffliganden^[128] sowie N-heterozyklische Carbene mit sterisch anspruchsvollen N-Aryl- Substituenten eingesetzt (Abb. 28).^[129]

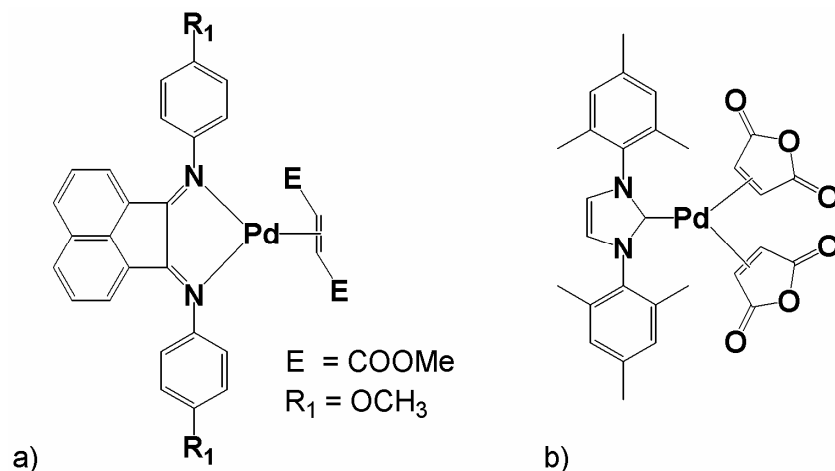
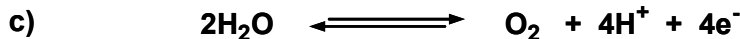
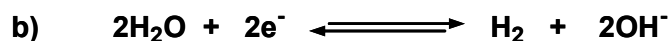


Abb. 28 Katalysatoren für die selektive Pd-katalysierte homogene Hydrierung von Alkinen zu *cis*-Alkenen

Die hier vorgestellten Katalysatoren zeigen, dass Palladiumkomplexe Wasserstoff auf Substrate übertragen können. Die nächsten Abschnitte behandeln dagegen Systeme, die durch homogene Photokatalyse Wasserstoff entwickeln können. Dabei wird näher auf die limitierenden Faktoren und die Leistungsfähigkeit solcher Systeme eingegangen, um sie später mit den in dieser Arbeit untersuchten Photokatalysatoren vergleichen zu können.

3.3.2 Homogenkatalytische Wasserstoffbildung

Aus ökologischen Gründen ist die Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser die unumstritten „sauberste“ Art Energie zu gewinnen, weil das Reaktionsprodukt Wasser selbst in allen natürlichen Systemen auftritt. Wasserstoff kommt in der Natur nur in kleinen Mengen vor und muss erst unter dem Einsatz von Energie erzeugt werden. Dazu wird zur Zeit Energie aus fossilen oder atomaren Quellen benutzt, da alternativ gewonnene Energien bisher nur einen Anteil von **ca. 6%** an der insgesamt erzeugten Energie ausmachen. Deshalb ist Wasserstoff als Energieträger umstritten.^[130]



Wenn die Wasserspaltung (die Umkehrung von Gleichung a)) durch Lichtenergie – wie in der natürlichen Photosynthese – angetrieben werden könnte, wäre es möglich, den entstehenden Wasserstoff in einem Kreisprozess ohne jedes Abfallprodukt zu verbrennen. Das Hauptproblem dabei ist, dass beiden Teilreaktionen Multielektronenprozesse zugrunde liegen. Die Wasserstoffreduktion benötigt zwei Elektronen und die Oxidation von Wasser setzt vier Elektronen frei.^{[131],[132]} Das Standardpotential für Gleichung b) beträgt -0,41 V (vs. NHE) und +0,81 V für c) bei einem pH-Wert von 7. Die Lichtenergie, die man theoretisch zur Wasserspaltung benötigen würde, entspricht einer Wellenlänge von ca. 1010 nm. Da aber Wasser im sichtbaren Bereich nicht absorbiert und Multielektronentransferprozesse bei dieser Reaktion gleichzeitig ablaufen müssten, existiert eine große Überspannung, so dass diese Photoreaktion nicht unter Standardbedingungen abläuft.^[133] Eine angestrebte supramolekulare Anordnung von katalytisch aktiven Zentren zur Oxidation bzw. Reduktion von Wasser müsste beide Teilprozesse berücksichtigen: Ein chromophores photoaktives Zentrum wird benötigt, um Lichtenergie zu sammeln und die Reduktions- bzw. Oxidationsäquivalente zu einem passenden Katalysator zu transportieren, der über zwei Elektronen für die Reduktion bzw. vier „Elektronenlöcher“ für die Oxidation verfügt. Ein molekulares System, das beide Teilreaktionen katalysiert, ist bisher unbekannt. Es existieren aber Modellsysteme für die Teilreaktionen. Für die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff liegen zwei verschiedene Lösungsansätze vor: Die Lichtsammlereinheit und das katalytisch aktive Zentrum können kovalent miteinander verknüpft sein, oder die einzelnen Komponenten liegen nebeneinander vor und reagieren durch Bildung von Stoßkomplexen.

3.3.2.1 Intermolekulare Systeme

Allererste Berichte von Systemen, in denen die nötigen Komponenten in Lösung miteinander in Beziehung treten, erschienen Ende der siebziger Jahre des 20. Jahrhunderts.^[134] Dabei wird ein durch ein Photon angeregter Photosensibilisator (S, Abb. 29) befähigt, einen Elektronenakzeptor zu reduzieren, welcher dann an der Oberfläche eines Katalysators Wasser zu Wasserstoff reduziert und dabei selbst wieder in seine ursprüngliche Form zurückoxidiert. Der Photosensibilisator wird durch einen Elektronendonator regeneriert.

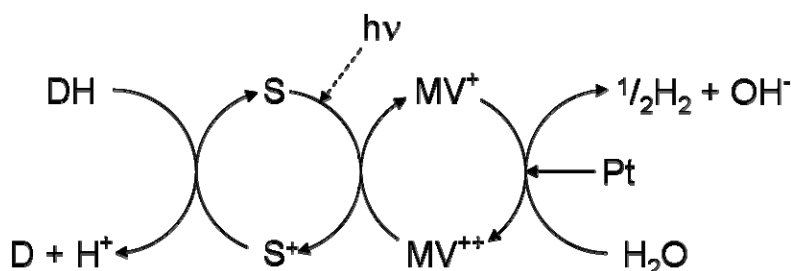


Abb. 29 Photoreduktion von Wasser in einem Dreikomponenten-System.^[135]

Im Beispiel von Abb. 29 handelt es sich beim Sensibilisator um das $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Komplexkation. Methylviologen (MV, Abb. 29) fungiert als Elektronenakzeptor, der die Reduktionsäquivalente trägt und den Rutheniumkomplex oxidativ löscht. TEOA oder Cystein wirken als Elektronendonator und reduzieren Ru(III) zu Ru(II).^[135] An der Oberfläche von PtO_2 (ADAMS-Katalysator) findet die Reaktion zwischen dem Elektronenakzeptor und Wasser statt. Es gibt auch Systeme, bei denen auf die Pt-Komponenten verzichtet wurde (Tab. 1, [140], [143], [144]). Andere Elektronenakzeptoren neben Methylviologen sind Rh(III)- bzw. Co(II)-Polypyridinkomplexe.^{[136],[137],[138],[139],[140]} Bei den letzten beiden verläuft die Wasserstoffentstehung über ein niedervalentes Metallhydrid (Abb. 30); als mögliches Intermediat wurde z. B. $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{H}]^{2+}$ vorgeschlagen.^[141]

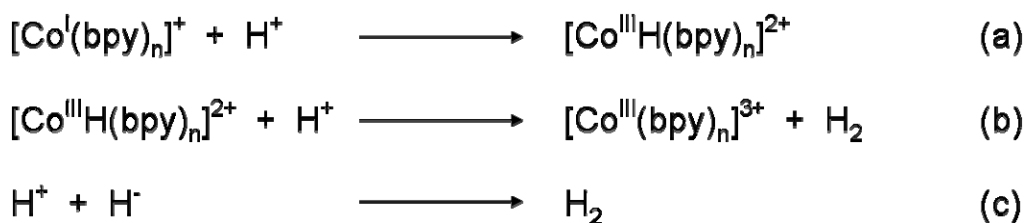


Abb. 30 Entwicklung von H_2 ^[140]

Tab. 1 Photoinduzierte Wasserstoffproduktion von Mehrkomponentensystemen

*) wie in der Zelle links, PS (Photosensibilisator), ER (Elektronenrelay), TON (Turnover-number), PP (Phosphatpuffer, $c = 5E-3$ M), TEOA (Triethanolamin), ACS (Ascorbinsäure), MV (Methylviologen), dmphen (2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin), Fm (5-methyl-2-(4-fluor)phenylpyridin); a) Pt-CW: Carbowax20M ist ein Blockcopolymer, das die kolloiden Pt-Partikel (ca. 30 Å) stabilisiert; b) gesättigt mit CO₂ (160ml); c) Annahme: jedes EDTA ermöglicht ein H₂-Molekül, System läuft stabil bis > 90° Donor verbraucht sind (hier 95% angenommen); d) 0,4 ml HCl (12M); LiCl 0,27 M;

Nr. - Referenz	1 - [144]	2 - [144]	3 - [138]	4 - [138]	5 - [142]	6 - [145]	7 - [145]	8 - [146]
Lösungs- mittel	PP/H ₂ O pH = 4,5	*)	H ₂ O pH = 7	*)	DMF/TEOA (2:1) b)	H ₂ O/ACN (1:1), d)	*)	PP/H ₂ O pH = 4,6
Volumen / l	0,035	*)	0,006	*)	0,03	0,02	*)	0,005
PS	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	*)	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	*)	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	[Ir(Fm) ₂ (bpy)] ⁺	[Ru(bpy) ₃] ²⁺
c(PS) / M	4,00E-05	*)	3,03E-04	*)	4,70E-04	5,00E-04	*)	1,30E-04
Donor	EDTA	*)	TEOA*H ₂ SO ₄	*)	TEOA	TEOA	*)	ACS
c(Donor) / M	1,00E-02	1,00E-01	4,20E-01	*)	2,51	5,70E-01	*)	7,00E-01
ER	MV	*)	[Rh(bpy) ₃] ³⁺	*)	CoCl ₂	[Co(bpy) ₃] ²⁺	*)	[PdH(PEt ₃) ₃]
c(ER) / M	2,00E-03	*)	1,95E-03	*)	1,50E-03	2,50E-03	*)	1,16E-02
n(ER) / mol	7,00E-05	*)	1,17E-05	*)	4,50E-05	5,00E-05	*)	5,80E-05
Ligand	-	-	-	bpy	dmphen	-	-	-
c / M				3,10E-03	4,50E-03			
Katalysator	Pt-CW a)	*)	K ₂ PtCl ₄	*)	-	-	-	-
mg/L	1-10	*)	117	*)				
Bestrahlung	XBO 450W	*)	XBO 1 kW	*)	*)	LED 0,5W	*)	W-Lampe 500W
cut-off-Filter	400nm	*)	*)	*)	*)	-	-	-
T(Lösung)	25°C	*)	15±0,5°C	*)	30°C	RT	*)	25°C
Zeit / h	-	-	45	32	15	< 24h	*)	ca. 24h
n(H ₂) / mol	3,33E-04	3,33E-03	9,47E-04	1,38E-03	7,60E-04	4,90E-05	4,60E-04	4,90E-05
TON(ER)	4,75 c)	47,5 c)	80	110	16,9	2	18	0,85

FISHER et al. stellten 1984 ein System vor, in dem ein Palladiumhydridkomplex als Elektronenrelay zur H₂-Entwicklung eingesetzt wurde (Tab. 1, Spalte 8 - [144]).^[144]

In Tab. 1 sind einige publizierte intermolekulare Systeme aufgelistet. Die Systeme mit den besten TON des Elektronenrelays wurden tabelliert.

Die höchste TON weist das System aus Spalte 4 von KIRCH et al.^[136] auf. Im Vergleich mit einem ähnlichen System der selben Referenz aus Spalte 3 zeigt sich, dass durch Zugabe von bpy-Ligand die Stabilität des aktiven Elektronenrelays bzw. des Photosensibilisators gesteigert wird und in kürzerer Zeit mehr Wasserstoff entsteht.

BRUGGER et al. stabilisierten das kolloide Platin, das zur Oxidierung des MV nötig ist, mit einem Carbowax20M-Polymer.^[142] Das System arbeitet stabil bis ca. 90% des Elektronendonors verbraucht sind. Die Autoren geben daneben die Raten der Wasserstoffentwicklung an, jedoch nicht die Dauer des Experiments. Aus der Stoffmenge des Elektronendonors kann nach diesen Angaben die Menge an gebildetem Wasserstoff berechnet werden.

Die Beispiele aus Tab. 1 verdeutlichen, dass die Wasserstoffentwicklung durch Faktoren beeinflusst wird, die eine Wirkung auf die Funktion einer der nötigen Komponenten besitzen. Die Systeme ohne Platinkatalysator aus den Referenz [140] und [143] (Tab. 1) setzten deutlich weniger Wasserstoff frei. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass die Reaktionszeit, die Temperatur, das Lösungsmittel, die Art des Elektronendonors, des Elektronenrelays und der Strahlungsquelle, sowie der Intensität der Strahlung und das bestrahlte Lösungsmittelvolumen der verschiedenen Experimente unterschiedlich sind.

Der Nachteil intermolekularer Systeme besteht darin, dass für den erfolgreichen photoinduzierten Elektronentransfer ein Stoßkomplex auszubilden ist. Um die Ereigniswahrscheinlichkeit zu erhöhen, muss eine bestimmte Konzentration der Reaktanden in Lösung vorliegen. Trotzdem muss weiterhin die optische Durchlässigkeit für Licht gewährleistet sein. Dabei finden Stöße nicht nur mit erwünschten sondern auch zwischen unerwünschten Reaktionspartnern statt. In optimalen Systemen, deren Komponenten stabil in ihren Teilprozessen funktionieren, limitiert der Opferelektronendonator die Reaktion, wenn er aufgebraucht ist. Ein Donor, der sich in einem Teilprozess der Reaktion wieder regeneriert, wäre ideal. Aber gerade durch die irreversible Reaktion des Donors wird Rückelektronentransfer vom Elektronenrelay zum Photosensibilisator verhindert.

Das Verständnis für die in intermolekularen Systemen auftretenden Stoßvorgänge ist sehr wenig entwickelt. Eine genauere Kontrolle der Wechselwirkung könnte daher in einem intramolekularen System erreicht werden, das Photosensibilisator und Elektronenrelay in einem Molekül vereint.

3.3.2.2 Intramolekulare Systeme

Der Ansatz intramolekularer Systeme ist, die lichtsammlende Einheit und das katalytisch aktive Zentrum miteinander zu verknüpfen. Der Vorteil dieser Systeme liegt in der prädefinierten räumlichen Anordnung von photoaktiver Einheit und katalytisch aktivem Zentrum. So kann die Konzentration an photoaktiver Einheit und Katalysator im Vergleich zu intermolekularen Systemen möglicherweise gesenkt werden.

BREWER et al. synthetisierten verschiedene supramolekulare Aggregate, in denen mehrere Ru-Einheiten kovalent über Brückenliganden mit einer koordinierten IrCl₂- bzw. RhCl-Einheit verbunden wurden.^{[145],[146],[147]} Die Gegenwart eines „irreversiblen“ Elektronendonors sollte zur Photoreduktion der zwei Brückenliganden führen und so die Zweielektronenreduktion eines Substrates ermöglichen. Der Nachteil dieser Systeme ist die niedrige Quantenausbeute, die als Hinweis auf andere Quenchingprozesse, wie etwa bimolekulare Desaktivierung der angeregten Zustände bzw. einen schnellen Rückelektronentransfer genommen wird.^[146]

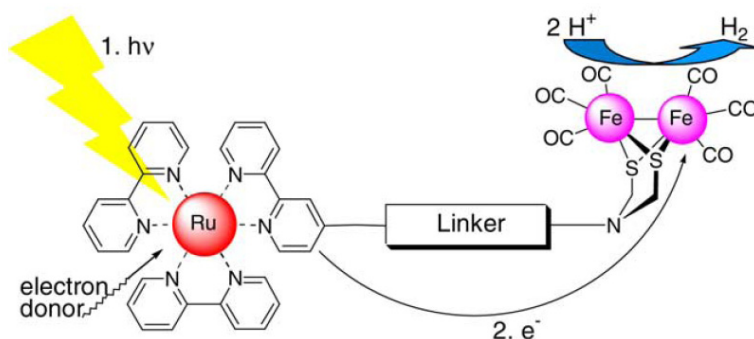


Abb. 31 Schema der lichtgetriebenen Protonenreduktion an einem nachgebildeten Hydrogenaseaktivzentrum^[150]

Åkermark et al. untersuchen Systeme, die das biomimetische Modell des Aktivzentrums der Eisenhydrogenase^[148] kovalent mit einem [Ru(bpy)₃]²⁺-Komplex verknüpfen (Abb. 31).^[149] Der lichtangeregte Ru-Komplex soll durch das dinukleare Eisenzentrum oxidativ gelöscht werden, dabei entsteht eine reduzierte Eisenspezies. Um ein zweites Elektron an der Eisenhydrogenaseeinheit zu akkumulieren, soll sich dieser Prozess nach der Regeneration des Ru-Photosensibilisators durch einen externen Elektronendonator wiederholen.^[150] Die Synthese und die ersten Untersuchungen der photophysikalischen Eigenschaften dieser Aggregate sind publiziert.^{[148],[149],[150]} Eine potentielle Schwachstelle der Systeme liegt in der stabilen Koordination der Carbonylliganden am Aktivzentrum. In der Eisenhydrogenase, dem natürlichen

Vorbild, bleibt dagegen eine Koordinationsstelle unbesetzt, damit das Substrat angreifen kann. Es bleibt abzuwarten, was katalytische Untersuchungen dieses Aggregats zeigen werden. Die bisher vorgestellten intramolekularen Systeme sind nicht katalytisch aktiv, sondern Modellverbindungen. Sie lassen jedoch Schlussfolgerungen für die Konstruktion eines heterodinuklearen Photokatalysators zu. Diese werden im Folgenden noch einmal zusammengefasst.

3.4 Funktionskonzepte eines heterodinuklearen Photokatalysators

Heterodinukleare Photokatalysatoren (Abb. 32, sowie Kapitel 3 und Abb. 9) – bestehend aus einem durch Licht anregbaren photoaktiven Metallzentrum, einem katalytisch aktiven Metall und einem Brückenliganden, der beide Metallzentren miteinander verknüpft – müssen ganz bestimmte Eigenschaften aufweisen, um photoinduziert Reaktionen am Katalysezentrum zu ermöglichen.

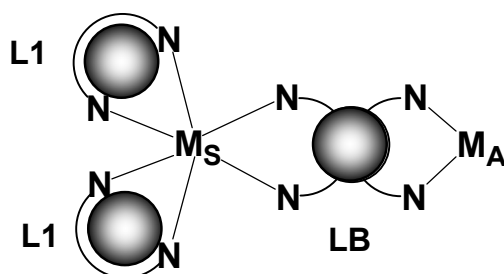


Abb. 32 Heterodinuklearen Photokatalysator (M_S – steuernde chromophore Komplexeinheit, M_A – aktives Metallzentrum, LB – Ligandbrücke, L1 – peripherer Ligand)

Dabei ist für Reduktionsreaktionen der schrittweise Photoelektronentransfer vom Chromophor zum katalytisch aktiven Metall (Abb. 33, oberer Zyklus) wichtig. Ein Elektronendonator (eD) reduziert während des MLCT-Prozesses die steuernde Rutheniumeinheit und ein neuer Zyklus kann beginnen.

Finden hingegen Oxidationsreaktionen am Katalysezentrum statt (Abb. 33, unterer Zyklus), müssen Elektronen entgegengesetzt zur photoaktiven Einheit bewegt werden. Bedingung dafür ist der photoinduzierte MLCT-Übergang eines Elektrons auf einen peripheren Liganden. Während der Lumineszenzlebensdauer des MLCT-Übergangs, muss ein Elektronenakzeptor (eA) das Elektron aufnehmen, so dass eine oxidierte Ru(III)-Spezies entsteht. Durch nachgelagerte Elektronentransferprozesse ausgehend vom Katalysezentrum kann das oxidierte Ru-Zentrum wieder ein Elektron aufnehmen. Das reaktive Metall kann wieder Oxidationsreaktionen katalysieren.

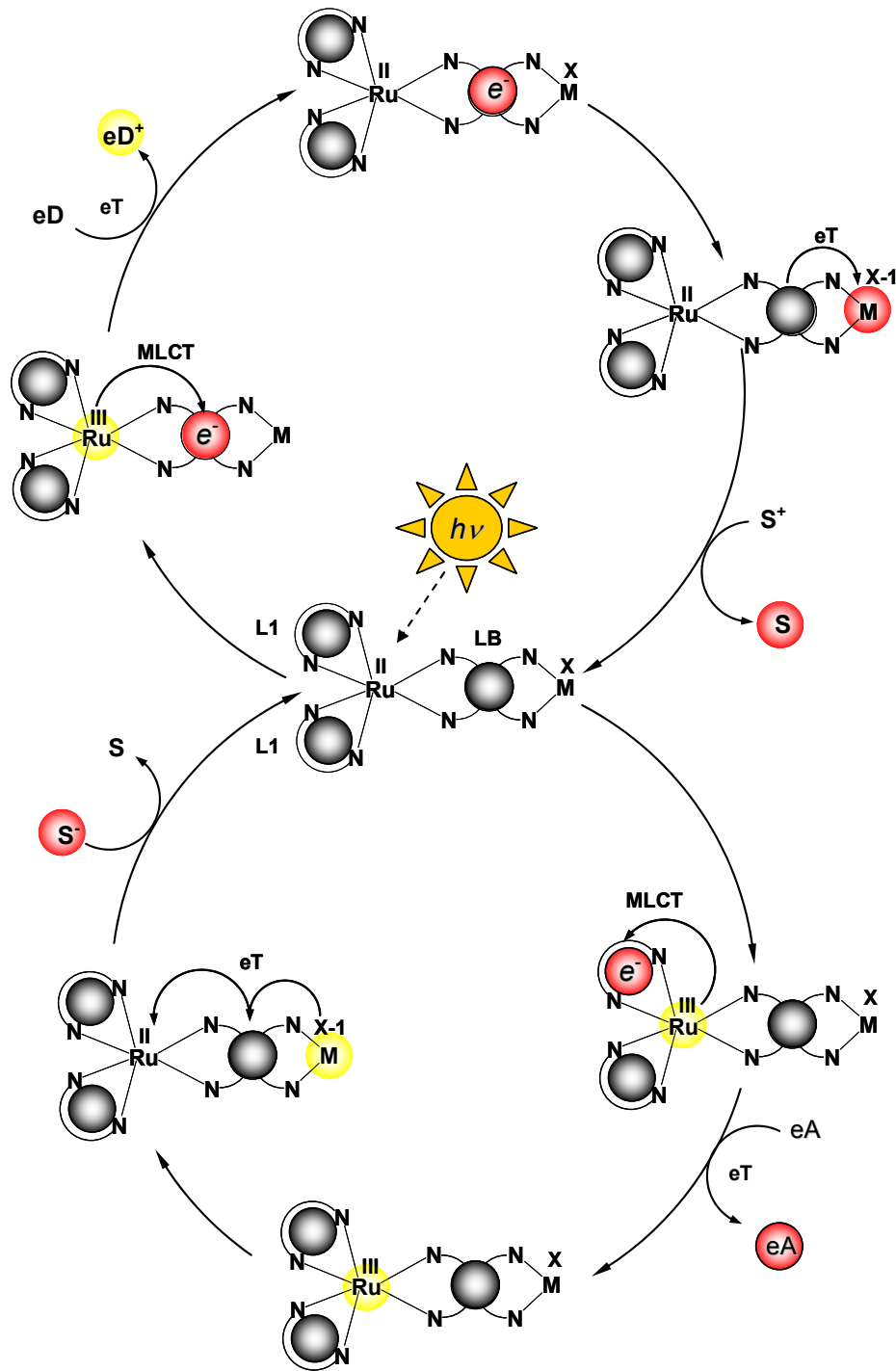


Abb. 33 Schematischer Aufbau eines Ru-Komplexes, der über eine Ligandbrücke (LB) mit dem katalytisch aktiven Metall (M) verbunden ist. In den Katalysezyklen werden zwei Fälle deutlich, wobei im oberen eine Reduktion und im unteren eine Oxidation an M ablaufen. Beide Reaktionen beginnen mit einem photoinduzierten MLCT-Übergang, jedoch auf verschiedenen Liganden. Wird das Elektron auf den Brückenliganden transferiert (oben), kann M reduziert werden und dann selbst ein Substrat (S) reduzieren.

Der photoinduzierte Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer kann also ein Elektron entweder auf den Brückenliganden oder auf einen peripheren Liganden transportieren, je nachdem welcher von beiden das energieärmere unbesetzte Orbital (LUMO) aufweist. Die Auswahl bzw. das Design der peripheren Liganden der Ru-Einheit sollten es ermöglichen, die Richtung des Elektronentransfers zu bestimmen und damit auch Einfluss auf die Reaktionen am aktiven Metallzentrum zu nehmen. Erfolgt der MLCT-Übergang auf einen peripheren Liganden, muss der angeregte Zustand durch einen Elektronenakzeptor gelöscht werden. Solche Akzeptoren können in homogenen Systemen z. B. Methylviologen^[101] oder Co(III)-Polypyridin-Komplexe^[140] sein.

Bei der selektiven Umsetzung von Substraten spielen häufig Mehrelektronenprozesse eine Rolle. Ein photoinduzierter Elektronentransfer verursacht aber nur Einelektronenprozesse – deswegen ist es nötig, dass das Katalysezentrum mehrere stabile aufeinander folgende Oxidationsstufen besitzt, die sukzessive mindestens zwei Elektronen akkumulieren und wieder abgeben können. Eine komplizierte aber elegante Möglichkeit liegt in der Elektronendepotfunktion eines anderen Molekülbestandteils, z. B. des Brückenliganden. Dieser Ansatz birgt neben seinen hohen synthetischen Anforderungen zugleich hohe Ansprüche an die inhärenten Eigenschaften solcher Systeme bzw. an die daraus resultierende Feinabstimmung der Komponenten. Um eine Funktion zu erreichen, müssen alle Teilschritte konsequent nacheinander ablaufen und Rückreaktionen dürfen gewissermaßen nicht stattfinden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Ansatz als Ausgangspunkt gewählt. Im Einzelnen ergab sich folgende Zielstellung:

1. Es sollten heterodinukleare Metallkomplexe aufgebaut werden, die aus folgenden drei Teilelemente bestehen:
 - a) einem Polypyridyl-Ruthenium(II)-Fragment als photoaktive Einheit an der Peripherie,
 - b) einem katalytisch aktiven Metall und
 - c) dem Brückenliganden Tetrapyridophenazin, der beide Metallfragmente über sein konjugiertes π -Elektronensystem miteinander verbindet.

Die neuen Komplexe sollten strukturell charakterisiert und ihr photophysikalisches Verhalten sollte untersucht werden.

2. Experimentelle Untersuchungen sollten zeigen, ob die neuen Komplexverbindungen photoschaltbare Katalysatoren für die Erzeugung von Wasserstoff sind oder Hydrierreaktionen ungesättigter Substrate katalysieren.

3. Um zu untersuchen, in welcher Weise sich die Variation von Substituenten auf die HOMO-LUMO-Lagen von 1,10-Phenanthrolin- und Dipyridophenazinliganden und auf die photochemischen Eigenschaften von Ruthenium(II)-Komplexen auswirkt, sollten neue Liganden dieses Typs hergestellt, ihre Ru-Komplexe synthetisiert und die photochemischen Eigenschaften in Abhängigkeit von den Substituenten ermittelt werden.

4 Phenanthrolinsysteme als Liganden

4.1 3,5,6,8-Tetrabromophenanthrolin als Ausgangsstoff für mehrfach substituierte Phenanthroline

Die vier Bromsubstituenten von 3,5,6,8-Tetrabromophenanthrolin („phenBr₄“) lassen sich stufenweise gegen andere Substituenten austauschen. Daher stellt die Verbindung ein wertvolles Startprodukt dar, das zu einer Vielzahl funktionalisierter Phenanthroline umgesetzt werden kann.

Um zu 3,5,6,8-Tetrabromophenanthrolin zu gelangen, ist die von DÉNES et al. beschriebene Bromierung von 1,10-Phenanthrolin allerdings ungeeignet.^[151] Sie führt zu einer schwer zu trennenden Mischung von verschiedenen Mono- und Polybromophenanthrolinen. Ausgehend von der erst kürzlich in unserer Arbeitsgruppe weiterentwickelten selektiven Einschrittssynthese für phenBr₄,^[199] die Ausbeuten im 5-Gramm-Maßstab ermöglicht, sind zusätzlich Untersuchungen durchgeführt worden, die sich mit der gezielten Funktionalisierung der 3,8-, der 5,6- oder aller vier Positionen beschäftigen. Die durchgeführten Reaktionen können klassisch organischer oder metallorganischer Natur sein und am freien Liganden bzw. am Rutheniumkomplex vorgenommen werden:

So gelingt die Substitution von Bromid in den 3,8-Positionen am Ruthenium-komplexierten Phenanthrolin durch Methoxyfunktionen unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur (Abb. 34).^[199]

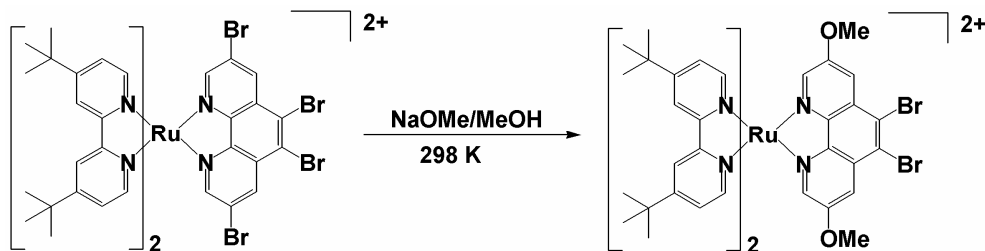


Abb. 34 Regioselektive nukleophile Substitution von Ru-komplexiertem phenBr₄ mit Natriummethanolat führt zu einem (tbbpy)₂Ru-komplexierten 5,6-Dibromo-3,8-Dimethoxy-phenanthrolin^[199]

LAMM und SCHÖFFEL^{[152],[153],[154]} gelang die vierfache Substitution von Bromid im phenBr₄ durch Phenylacetylid (PA) bzw. Triisopropylsilylacetylid (TIPSA) in *NEGISHI*-Reaktionen am unkomplexierten Liganden (Abb. 35 und Abb. 36).

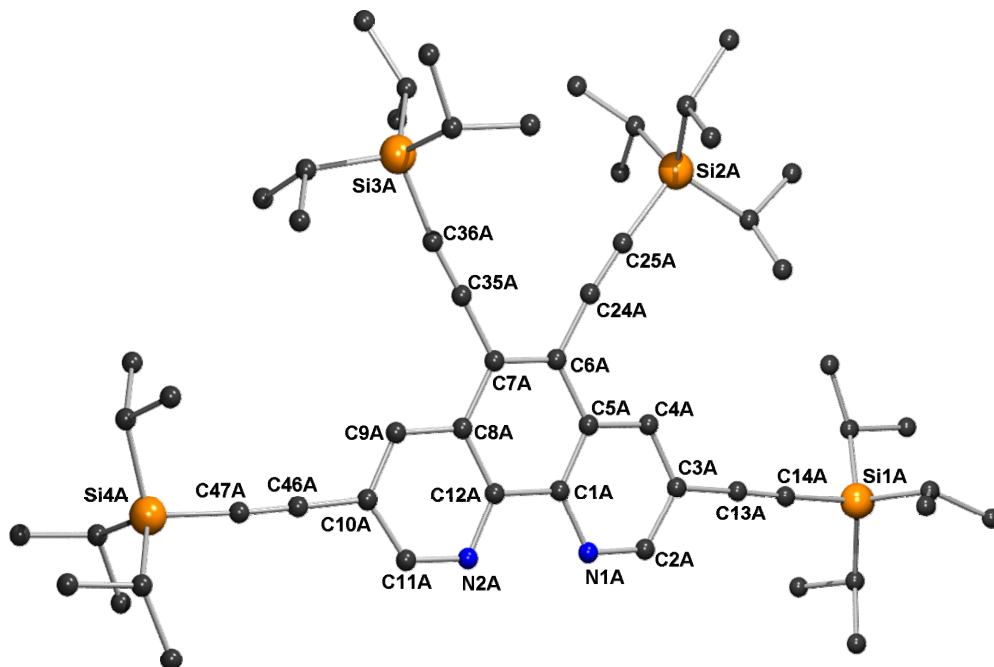


Abb. 35 Festkörperstruktur von 3,5,6,8-Tetra(tri-isopropyl-silylethynyl)phenanthrolin, Synthese und Kristallisation – Diplomarbeit SCHÖFFEL^[153]

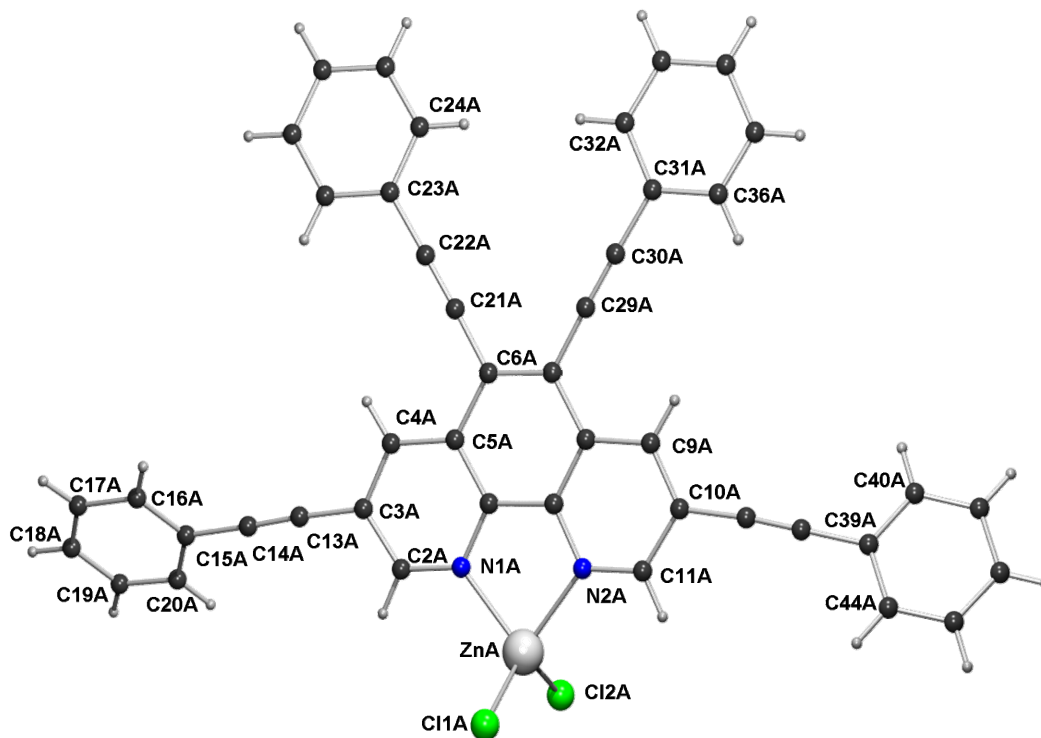


Abb. 36 Molekülstruktur des ZnCl_2 -Komplexes mit 3,5,6,8-Tetra(phenylethynyl)-phenanthrolin, $[(\text{phen}(\text{PA})_4)\text{ZnCl}_2]$, Synthese und Kristallisation – Dissertation LAMM.^[154]

4.2 Synthese von Phenanthrolinliganden mit erweitertem π -System

Im Folgenden sollen die Synthese und die Eigenschaften von vierfach Phenyl-, *p*-Biphenyl- und 4-*tert*-Butylphenyl-substituierten Phenanthrolinen und deren Rutheniumpolypyridyl-Komplexen vorgestellt werden. Das delokalisierte Phenanthrolin- π -system wurde erweitert, um zu untersuchen, in welcher Weise sich diese Substitution auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften der Ru-Komplexe auswirkt. Es stellt sich die Frage, ob – wie bei den alkylierten Systemen^[153] – eine bathochrome Verschiebung der Phosphoreszenz und damit möglicherweise eine Stabilisierung des MLCT-Zustandes auftritt.

Die Derivatisierung der vier Bromfunktionen des phenBr₄-Liganden wurde mittels *SUZUKI*-Reaktion ausgeführt (Abb. 37). Als Präkatalysator wurde der langzeitstabile Komplex [Pd(PPh₃)₄] verwendet. Um die vollständige Substitution aller vier Bromfunktionen in hohen Ausbeuten zu erreichen, kann man nach 36 Stunden Reaktionszeit zusätzlich ein mol% Katalysator zugeben und weitere 36 Stunden reagieren lassen.

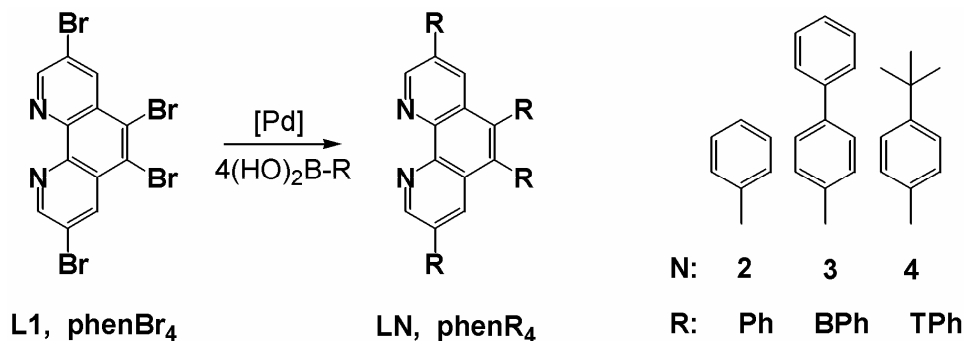


Abb. 37 Synthetischer Zugang zu 3,5,6,8-substituierten 1,10-Phenanthrolinen (71-82% Ausbeute)

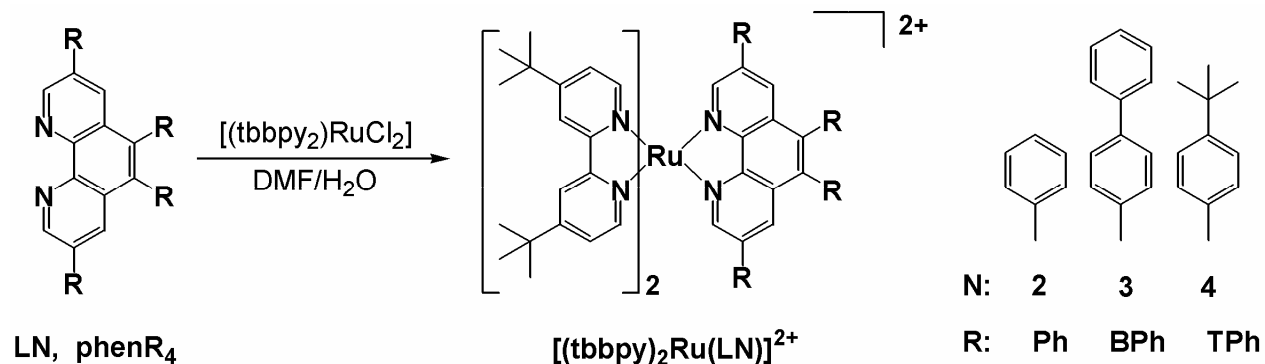


Abb. 38 Mikrowellen-assistierte Darstellung der Rutheniumkomplexe der phenR₄-Liganden (Ausbeute 70 – 89 %)

Die mikrowellen-assistierte Komplexierung ^[203] der neuen Liganden an $[(tbbpy)_2RuCl_2]$ führte zu den gewünschten Komplexen in guten Ausbeuten (70 - 90 %, Abb. 38). Die hergestellten Komplexe tragen alle zwei 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine als „Hilfsliganden“, welche die Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln erheblich erhöhen. Der Ligand L4 löst sich aufgrund der vierfachen 4-*tert*-Butylphenyl-Substitution ebenfalls gut in unpolaren Lösungsmitteln. Der resultierende homoleptische Rutheniumkomplex (Abb. 39) konnte durch Reaktion von $[Ru(COD)Cl_2]$ -Polymer mit $phen(TPh)_4$ im Verhältnis eins zu drei hergestellt werden. Als Nebenprodukte entstanden eine violette und eine braune Fraktion, die durch Säulenchromatographie mit einem Eluenten aus Chloroform und Heptan vom roten Produkt abgetrennt werden konnte. Die Untersuchung der roten Hauptfraktion mit Hilfe von HPLC zeigte, dass zwar noch Spuren des Liganden vorhanden waren, dafür jedoch keine weitere Rutheniumspezies.

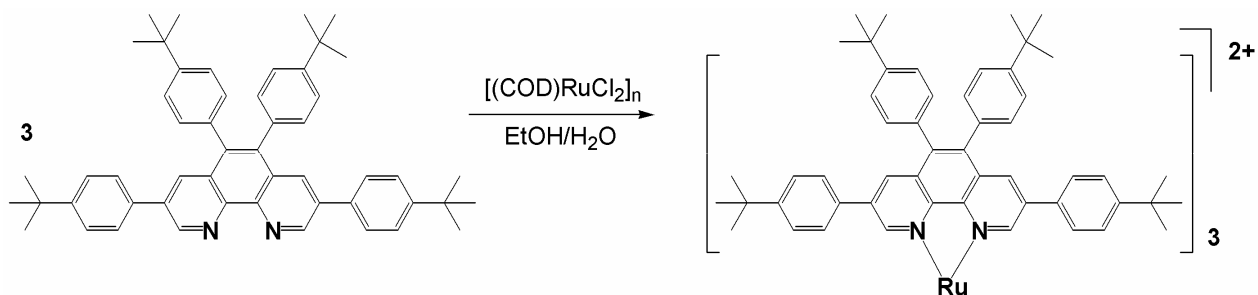


Abb. 39 Synthese des homoleptischen Tris-3,5,6,8-tetra-(4-*tert*-butylphenyl)-phenanthrolin-Ru(II)-Komplexes $[Ru(phen(TPh)_4)_3]^{2+}$

Homoleptische Rutheniumkomplexe von $phenBr_4$ sind nicht isolierbar, wie in unserer Arbeitsgruppe von SCHÖFFEL gezeigt wurde.^[153] Es gibt Anzeichen aus MS-spektroskopischen Untersuchungen, dass die Br-Funktionen von Komplexen mit mehreren $phenBr_4$ -Liganden unter den Synthesebedingungen angegriffen werden oder instabil sind, und dass sich deswegen kein sauberes Produkt isolieren lässt. Leichter erscheint daher eine Derivatisierung am freien Liganden, um anschließend homoleptische oder bis-heteroleptische Ru-phen-Komplexe zu synthetisieren.

4.3 Strukturelle Charakterisierung der Phenanthrolinsysteme

Die Molekülstruktur des phenyl-substituierten Liganden phen(Ph)₄, L2, konnte durch Röntgenbeugung an Einkristallen gelöst werden (Abb. 40). Ein hervorstechendes Merkmal ist die starke Verdrehung der Phenylsubstituenten in 5- und 6-Position des Phenanthrolins in Bezug zum Phenanthrolingerüst um 82 und 71 Grad, was dazu führt, dass die Delokalisierung nahezu komplett aufgehoben wird. Der geringere sterische Druck auf die Phenylgruppen in 3- und 8-Position führt zu kleineren Torsionswinkeln von 29 und 33 Grad (Tab. 2).

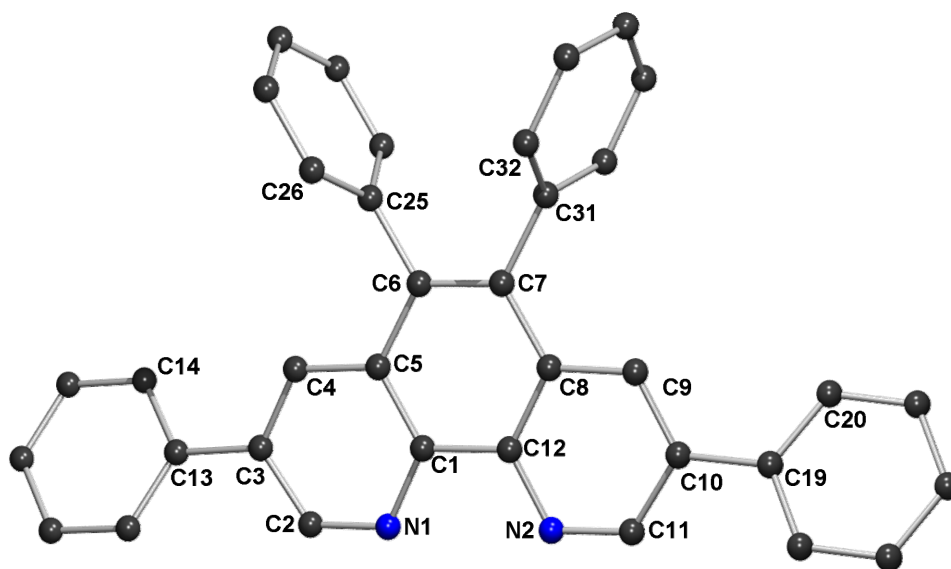


Abb. 40 Molekülstruktur von phen(Ph)₄, L2, kristallisiert aus Chloroform.

Tab. 2 Torsionswinkel der Phenylsubstituenten zur Phenanthrolineinheit von [(phen(PA)₄)ZnCl₂] und phen(Ph)₄, L2, (PA = Phenylacetylen).

phen(Ph) ₄ , [°], Abb. 33		[(phen(PA) ₄)ZnCl ₂], [°], Abb. 29	
C4-C3-C13-C14:	29,05	C9A-C10A-C39A-C40A	24,59
C9-C10-C19-C20:	33,11	C4A-C3A-C15A-C16A	42,94
C5-C6-C25-C26:	81,69	C6A-C7A-C31A-C32A	0,17
C6-C7-C31-C32:	71,14	C7A-C6A-C23A-C24A	9,47

Der Strukturvergleich von 3,5,6,8-Tetraphenylphenanthrolin mit 3,5,6,8-Tetra(phenylethynyl)-phenanthrolin-zink(II)-Chlorid [(phen(PA)₄)ZnCl₂], Abb. 36) zeigt, dass die Alkylgruppen eine

nahezu planare Ausrichtung der Phenylacetylen substituente in 5 und 6 Position ermöglichen. Die Verdrillung des Phenylacetylene in 3-Position von $[(\text{phen}(\text{PA})_4)\text{ZnCl}_2]$ ist ausgeprägter als bei $\text{phen}(\text{Ph})_4$, L2. Die Ursache dafür liegt in einer π - π -Wechselwirkung zweier Phenylringe, die beide über Acetylen-spacer mit den C3A-Atomen von zwei verschiedenen Phenanthrolinen verbunden sind. Diese beiden Phenylringe sind zueinander parallel ausgerichtet und so verschoben, dass der Zentroid des einen Rings über dem Mittelpunkt der Bindung zwischen C16A und C17A des anderen Rings liegt (Abb. 36). Die Entfernung zwischen dem Phenylzentroiden und der Ebene des anderen Phenylrings beträgt 3,41 Å. Das Auftreten einer solchen Anordnung (wie im Kristall) ist in Lösung unwahrscheinlich, deswegen müssten dann auch die PA-Einheiten in 3- und 8-Position planar zu der restlichen Phenanthrolinebene ausgerichtet sein, was wiederum zu einer besseren Delokalisierung des π -Systems von $[(\text{phen}(\text{PA})_4)\text{ZnCl}_2]$ führen sollte.

4.4 Photochemische Eigenschaften der phen-Liganden und der Ru-phen-Komplexe

Das längstwellige Absorptionsmaximum der Liganden L2-4 verschiebt sich von 290 nm für $\text{phen}(\text{Ph})_4$ über 300 nm für $\text{phen}(\text{TPh})_4$ nach 308 nm für $\text{phen}(\text{BPh})_4$, das jedoch eine Schulter zwischen 350 und 365 nm aufweist (Abb. 41). Die Emissionswellenlängen liegen für die drei Liganden in Methylchlorid zwischen 400 und 408 nm (Abb. 41, Tab. 3).

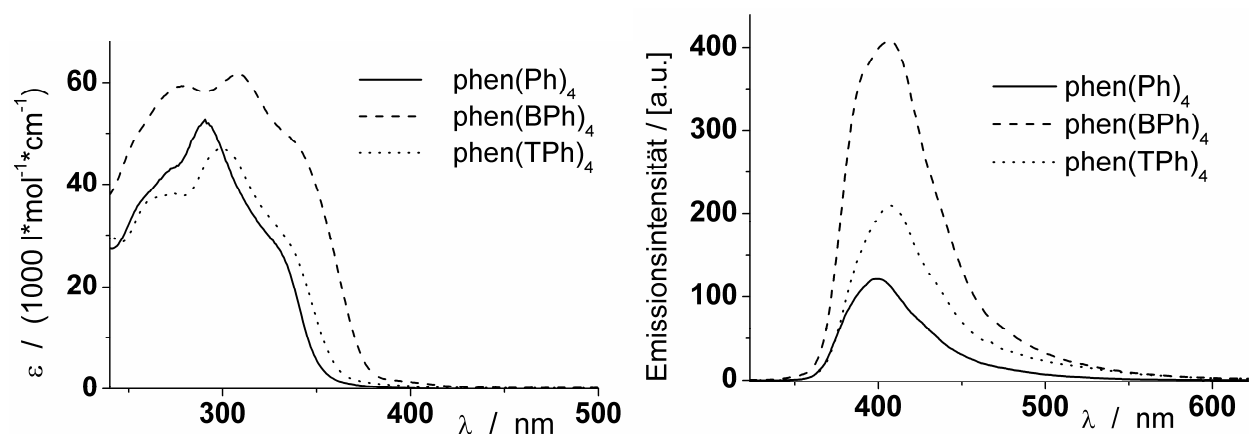


Abb. 41 Absorptions- und Emissionsspektren der 3,5,6,8-tetraarylsubstituierten Phenanthroline in Methylchlorid.

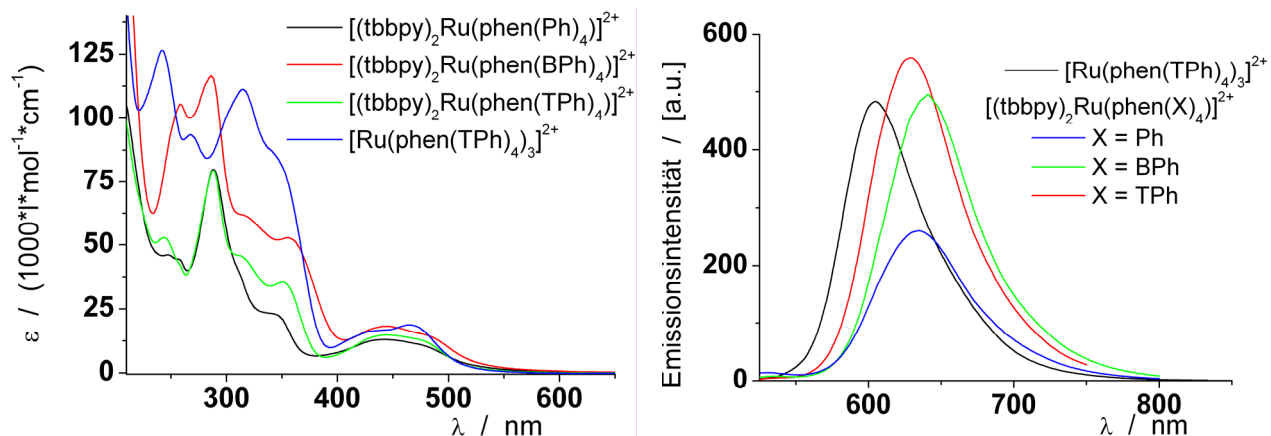


Abb. 42 Absorptions- und Emissionsspektren einiger Rutheniumkomplexe mit 3,5,6,8-tetraaryl-substituierten Phenanthrolinen in Acetonitril

Die Absorptionsspektren der synthetisierten Komplexe sind in Abb. 42 dargestellt. Das längstwellige Absorptionsmaximum der Komplexe $[(tbbpy)_2Ru(phenX_4)]^{2+}$ ($X = Ph, BPh, TPh$) liegt zwischen 442 und 444 nm und ist damit dem Maximum von $[(tbbpy)_2Ru(phen)]^{2+}$ sehr ähnlich. Dagegen befindet sich das Maximum für den homoleptischen $[Ru(phenTPh_4)_3]^{2+}$ -Komplex leicht bathochrom verschoben bei 465 nm.

Die nächste energiereichere Bande liegt für den tetraphenyl-substituierten Komplex bei 347 nm und verschiebt sich für $[(tbbpy)_2Ru(phenTPh_4)]^{2+}$ und $[(tbbpy)_2Ru(phenBPh_4)]^{2+}$ wieder leicht bathochrom zu 351 und 355 nm. Im Fall von $[Ru(phenTPh_4)_3]^{2+}$ ist das Maximum bei 351 nm intensiver und kann dadurch einem $\pi-\pi^*$ -Übergang im Liganden zugeordnet werden. Die Absorption bei 242 nm kann ebenfalls als phen(TPh)-Übergang eingeordnet werden, weil sich die Intensität vom bisheteroleptischen $[(tbbpy)_2Ru(L_4)]^{2+}$ - zum homoleptischen $[Ru(L_4)_3]^{2+}$ -Komplex nahezu verdoppelt.

Das Phosphoreszenzmaximum der Rutheniumkomplexe $[(tbbpy)_2Ru(phenX_4)]^{2+}$ ($X = Ph, BPh, TPh$) in ACN verschiebt sich, bezogen auf $[(tbbpy)_2Ru(phen)]^{2+}$ mit $\lambda_{max} = 610$ nm, bathochrom, das Maximum von $[Ru(phenTPh_4)_3]^{2+}$ hingegen leicht hypsochrom (Abb. 42). Die Rotverschiebung der Phosphoreszenz steigt von $[(tbbpy)_2Ru(phenTPh_4)]^{2+}$ mit 628 nm über $[(tbbpy)_2Ru(phenPh_4)]^{2+}$ mit 633 nm bis zu $[(tbbpy)_2Ru(phenBPh_4)]^{2+}$ mit 640 nm.

Vergleiche z. B. mit dem tetraalkin-substituierten $[(tbbpy)_2Ru(phen(TIPSA)_4)]^{2+}$ -Komplex von SCHÖFFEL zeigen, dass dieser ein langwelliges Absorptionsmaximum bei 430 nm aufweist und eine Schulter sich noch bis ca. 520 nm erstreckt.^[153] Das Emissionsmaximum von 695 nm ist ebenfalls – bezogen auf die tetraaryl-substituierten Ruthenium-Phenanthrolin-Komplexe – mindestens um 55 nm bathochrom verschoben. Die Alkylgruppen bewirken also eindeutig eine

bessere Planarisierung der Aryleinheiten und ermöglichen damit eine stärkere Delokalisierung des π -Systems.

Die Lebenszeiten der angeregten Zustände für $[(tbbpy)_2Ru(phenTPH_4)]^{2+}$ und $[Ru(phenTPH_4)_3]^{2+}$ unterscheiden sich in Acetonitril nicht signifikant, dagegen existiert in Methylenchlorid der angeregte Zustand von $[(tbbpy)_2Ru(phenTPH_4)]^{2+}$ hingegen etwa doppelt so lang wie der von $[Ru(phenTPH_4)_3]^{2+}$ (Tab. 3).

Tab. 3 Photophysikalische Eigenschaften von phenyl-substituierten Phenanthrolinen und deren Rutheniumkomplexen. Die Liganden L2, L3 und L4 wurden in DCM vermessen. Die Absorptionsspektren der Komplexe in ACN, bei Emission und Lumineszenzlebenszeiten wird das entsprechende Lösungsmittel angegeben (1 = ACN, 2 = DCM). Die Daten für $[(tbbpy)_2Ru(phen)]^{2+}$ wurden aus Referenz [203] entnommen.

Verbindung	Absorption λ_{max} / nm ($\epsilon / (1000 l/(mol*cm))$)	Emission λ_{max} / nm	τ / ns
phen(Ph) ₄ , L2	290 (52,7), sh 271 (42,7)	400	-
phen(BPh) ₄ , L3	308 (61,6), 279 (59,3)	406	-
phen(TPh) ₄ , L4	300 (46,9), 265 (37,4)	408	-
$[(tbbpy)_2Ru(phen)]^{2+}$	444	610 (1)	-
$[(tbbpy)_2Ru(L2)]^{2+}$	442 (13), sh 347(22,4), 288 (80), 248 (46,38)	633 (1)	-
$[(tbbpy)_2Ru(L3)]^{2+}$	444 (18,2), 355 (52,8), sh 316 (61,7) 286 (117), 258 (105,3)	640 (1)	-
$[(tbbpy)_2Ru(L4)]^{2+}$	444 (14,8), 351 (35,5), sh 313 (45,6), 288 (79,5), 243 (52,7)	628, (1) 613, (2)	153 (1) 468 (2)
$[Ru(L4)_3]^{2+}$	465 (18,8), sh 435 (16,4), sh 348 (82,6), 315 (111), 268 (93,4), 242 (126)	604, (1) 594, (2)	151 (1) 198 (2)

Die Arylsubstituenten in 3- und 8- Position (Torsionswinkel < 35 °) sollten im Gegensatz zu denen in 5- und 6- Position (Torsionswinkel > 70 °) immer noch einen merklichen Beitrag zur Delokalisierung des Phenanthrolin- π -Systems liefern (Abb. 40). Die geringe bathochrome Verschiebung (20 – 30 nm) der Lumineszenzmaxima – bezogen auf $[(tbbpy)_2Ru(phen)]^{2+}$ – macht deutlich, dass die Tetraaryl-Substitution von Phenanthrolin anscheinend nur einen geringen Einfluss auf die Stabilisierung des MLCT-Zustands in den Rutheniumkomplexen

ausübt. Dabei liegt vermutlich der größere Beitrag bei den Substituenten in 3-, 8-Position, die im Vergleich zu denen in 5-, 6-Position eine geringere Verdrillung aufweisen und damit eine bessere Planarisierung der 3,8-Arylsubstituenten im Bezug auf die Phenanthrolinebene bewirken.

5 Polypyridophenazinsysteme

5.1 Dipyridophenazinsysteme

In diesem Kapitel wird über die Synthese und die spektroskopische Charakterisierung von verschiedenen substituierten Dipyridophenazin-Rutheniumkomplexen des Typs $[(tbbpy)_2Ru(dppzR_2)]^{2+}$ berichtet. Bei R handelt es sich um Substituenten in 11- und 12-Position von dppz (siehe Kapitel 3.2, Abb. 15). Die Kapitel 5.1.1 und 5.1.2 beschäftigen sich mit der Synthese und der strukturellen Charakterisierung halogenid-substituierter dppz-Systeme und ihrer Eigenschaften. In den Kapiteln 5.1.3 und 5.1.4 werden die durch metallorganische Kreuzkopplungsreaktionen an halogenid-substituierten dppz-Systemen zugänglichen Aryl-derivatisierten dppz-Systeme und deren strukturelle Charakterisierung diskutiert. Die photochemischen Eigenschaften dieser aryl-derivatisierten dppz-Systeme werden in Kapitel 5.1.5 behandelt. Dabei soll untersucht werden, ob die Arylsubstitution in 11-,12-Position das MLCT-Verhalten, das heißt den „light-switch“-Effekt dieser nun zugänglichen $[(tbbpy)_2Ru(dppz(aryl))]^{2+}$ -Komplexe beeinflusst.

5.1.1 Synthese von Halogenid-funktionalisierten Dipyridophenazin-Systemen

Die Synthese der neuen Liganden ist an die Verfügbarkeit von 4,5-Dibromo-*ortho*-phenylendiamin^[200] geknüpft (Abb. 44), der in einer Kondensationsreaktion mit 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (phenO₂) zum neuen 11,12-Dibromo-dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppzBr₂, L1) umgesetzt wird (Abb. 43).

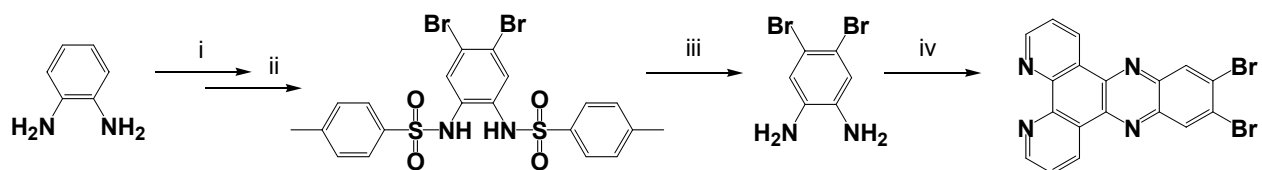


Abb. 43 Synthese von dppzBr₂: i) 2,1 TosylCl, Pyridin; ii) Br₂, Eisessig, CH₃COONa; iii) H₂SO₄ (20VT) / H₂O (1VT); iv) phenO₂, EtOH, RF;

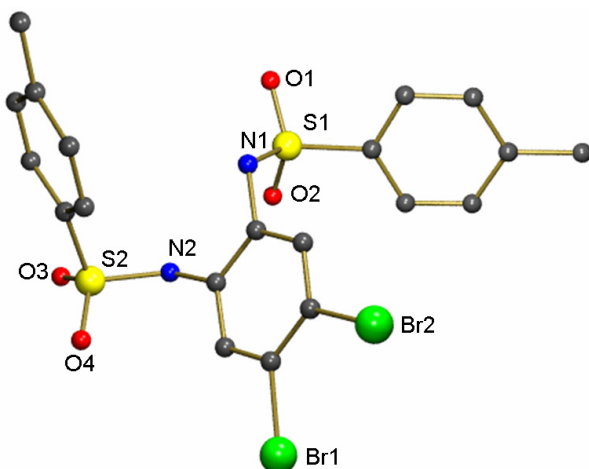


Abb. 44 Molekülstruktur von 4,5-Dibrom-N,N'-di-*p*-tosyl-*o*-phenyldiamin (s. Abb. 43)^[200]

Setzt man beim ersten Reaktionsschritt, der Tosylierung von *o*-Phenyldiamin, vier statt zwei Äquivalente *p*-Tosylchlorid ein, erhält man N,N,N'-Tri-*p*-tosyl-*o*-phenyldiamin, das in farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 162 °C kristallisiert.

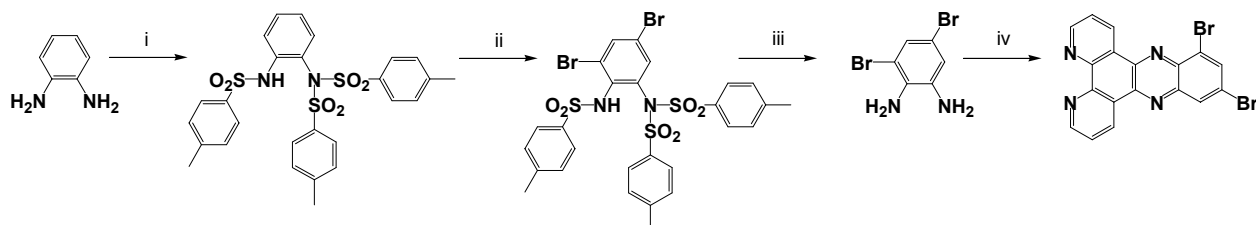


Abb. 45 Synthese von dppz-mBr₂: i) 4 TosylCl, Pyridin; ii) Br₂, Eisessig, CH₃COONa; iii) H₂SO₄ (20VT) / H₂O (1VT); iv) phenO₂, EtOH, RF;

Erstaunlicherweise werden durch Bromierung dieser Vorstufe (unter Bedingungen analog zu CHEESEMAN)^[200] zwei Bromsubstituenten in 3 und 5 Position eingeführt (Abb. 46). Die Entschützung führt selektiv zu 3,5-Dibrom-*o*-phenyldiamin, welches dann mit phenO₂ zum neuen 10,12-Dibrom-dppz-Liganden (dppz-mBr₂) kondensiert werden kann.

Auch der zum dppzBr₂ homologe dppzCl₂-Ligand sowie der entsprechende dppzF₂-Ligand konnten synthetisiert werden. Da 4,5-Dichloro-*o*-phenyldiamin kommerziell zur Verfügung steht, wird die Synthese weniger aufwendig. Bemerkenswert ist, dass der dppzCl₂-Ligand bisher in der Literatur nur im Zusammenhang mit Re(I)- und Cu(I)-Komplexen Erwähnung gefunden hat. Dabei wurden die lichtinduzierte Bildung der radikal-anionischen Ligandspezies mittels Spektroelektrochemie, Resonanz-Raman-Spektroskopie und zeitaufgelöster IR-Spektroskopie, einer Kombination von UV-Blitzphotolyse und schneller IR-Spektroskopie, untersucht.^{[157],[158]}

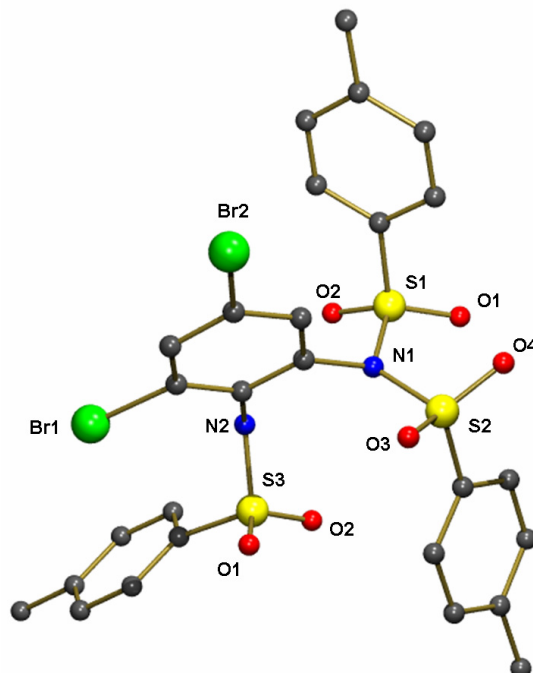


Abb. 46 Molekülstruktur von 3,5-Dibrom-N,N,N'-tri-*p*-tosyl-*o*-phenyldiamin (s. Abb. 45)

CHEN et al. berichten über die Eigenschaften des Fluor-Derivates $[(\text{phen})_2\text{Ru}(\text{dppzF}_2)]^{2+}$, sowie des Komplexes $[(\text{phen})_2\text{Ru}(\text{dppz})]^{2+}$ und anderen verwandten Komplexen bei der DNA-Interkalation. Dabei gehen CHEN et al. näher auf die Ergebnisse von Resonanz-Raman-Untersuchungen ein.^[159] DUPUREUR et al. behandeln in diesem Zusammenhang die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie.^[160] Weder CHEN et al. noch DUPUREUR et al. geben Details zur Synthese und zur Strukturcharakterisierung an. Diese Angaben fehlen auch in der zitierten älteren Literatur.^[161] DUPUREUR et al. weisen lediglich auf die Synthese des 4,5-Difluoro-*o*-phenyldiamins hin,^[162] welches dann wie die anderen dppz-Vorstufen mit 1,10-Phenathrolindion umgesetzt wurde.

Die Rutheniumkomplexe der Formel $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppzR}_2)](\text{PF}_6)_2$ mit $\text{R} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$ und $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppz-mBr}_2)](\text{PF}_6)_2$ konnten mikrowellen-assistiert mit hohen Ausbeuten und in kurzer Zeit synthetisiert werden.^[203] Sie tragen alle zwei 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine (tbbpy) als Liganden; dadurch kann ihre Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln stark erhöht werden. Die Löslichkeit der Komplexe in diesen Lösungsmitteln macht ihre Umsetzung in metallorganischen Reaktionen, wie z. B. Kreuzkopplungen möglich.^{[155],[156]}

5.1.2 Strukturelle Charakterisierung der Halogen-Dipyridophenazin-Systeme

Die Molekülstrukturen von $[(tbbpy)_2Ru(dppz-mBr_2)](PF_6)_2$ (Abb. 48) sowie die der drei homologen Komplexe $[(tbbpy)_2Ru(dppzR_2)](PF_6)_2$ mit den Resten (R = Br, Cl und F) (Abb. 47) konnten durch Röntgenkristallstrukturanalyse von Einkristallen aufgeklärt werden.

Dabei unterscheiden sich in den Strukturen – wie erwartet – nur die Kohlenstoff-Halogen-Bindungs-längen signifikant (Tab. 4). Die Abweichung der planaren Anordnung des $dppzBr_2$ -Liganden in der Festkörperstruktur des $[(tbbpy)_2Ru(dppzBr_2)]^{2+}$ -Komplex beträgt 0,038 Å und ist damit vernachlässigbar klein. Im Festzustand existiert eine charakteristische π - π -Wechselwirkung zwischen den $dppzR_2$ -Einheiten benachbarter Komplexeinheiten (Abb. 47, oben rechts). Die zwei assoziierten Komplexe sind bezüglich ihrer $dppzR_2$ -Liganden komplett koplanar zueinander ausgerichtet. Dabei beträgt der interplanare Abstand der $dppz$ -Ebenen im Fall von $dppzBr_2$ 3,615 Å. $[(tbbpy)_2Ru(dppz-mBr_2)](PF_6)_2$ bildet ebenfalls solche Dimere aus. Diese Anordnungen sind sehr ähnlich zu der von 11,12-Dicyano-dppz-Rutheniumkomplexen.^[165]

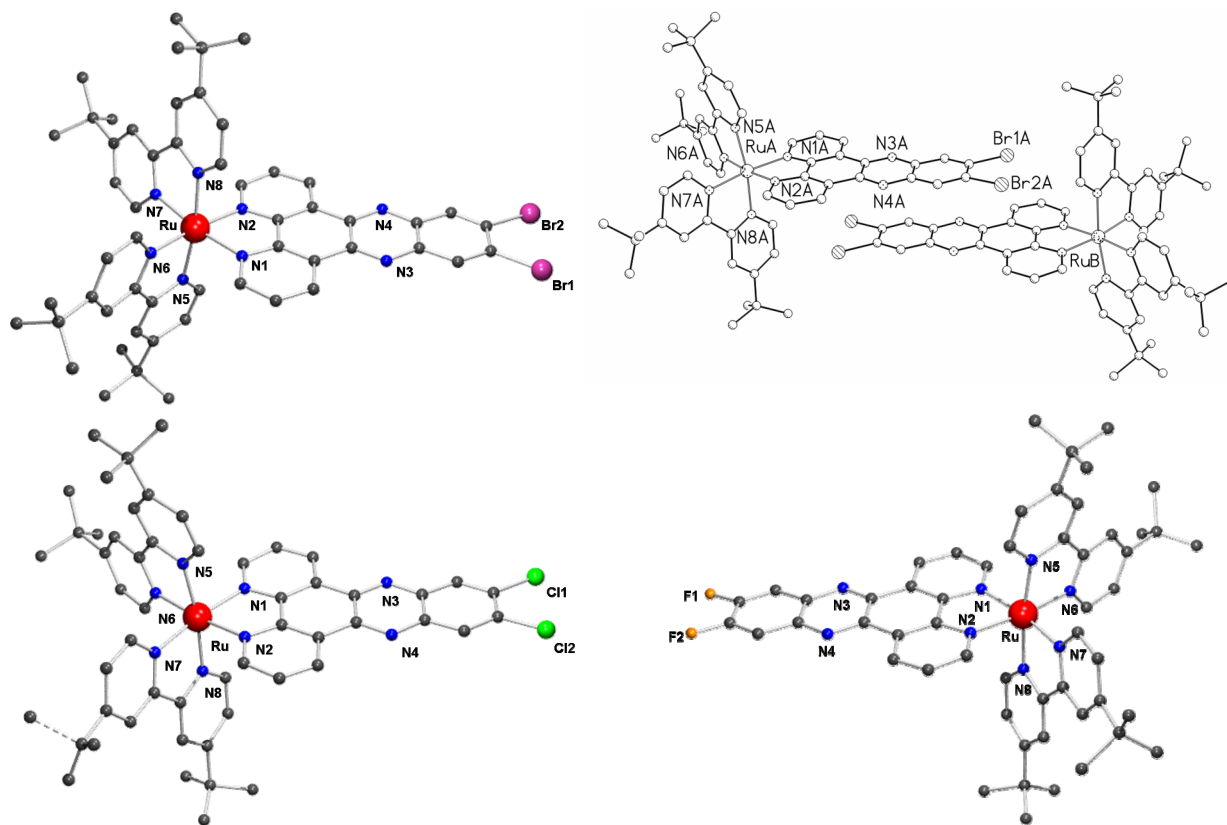


Abb. 47 Molekülstruktur von $[(tbbpy)_2Ru(dppzBr_2)]^{2+}$ (oben links), $[(tbbpy)_2Ru(dppzCl_2)]^{2+}$ (unten links), $[(tbbpy)_2Ru(dppzF_2)]^{2+}$ (unten rechts) und der Anordnung eines „Komplex-Paares“ (oben rechts)

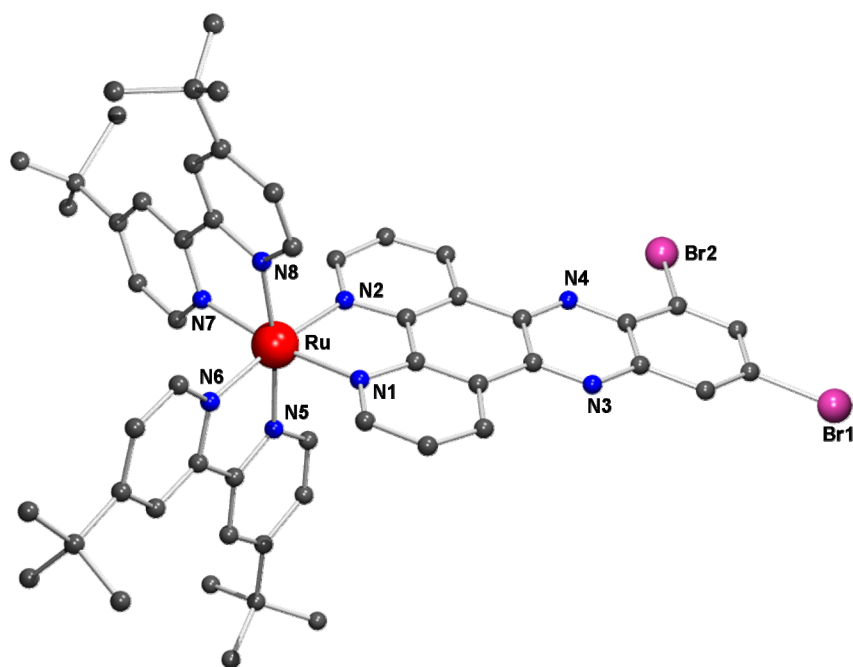


Abb. 48 Festkörperstruktur von $[(tbbpy)_2Ru(dppz-mBr_2)](PF_6)_2$

Abb. 48 zeigt die durch Kristallstrukturanalyse erhaltene Festkörperstruktur von $[(tbbpy)_2Ru(dppz-mBr_2)](PF_6)_2$.

Tab. 4 Charakteristische Abstände in isostrukturellen Dimeren von $[(tbbpy)_2Ru(dppzX_2)]$ -Komplexen.

¹⁾ Der Mittelwert der 24 dppzX₂-Atome (ohne H-Atome) von der aus ihnen gebildeten Ebenen;

²⁾ Abstand der zwei Pyrazin-Zentroiden des Dimers (Abb. 49); ³⁾ Abstand des dppzX₂-Zentroiden

(ohne H-Atome) der einen dppzX₂-Einheit zur dppz-Ebenen der anderen dppzX₂-Einheit;

	X = Br	X = Cl	X = F	X = m-Br
R1 _{all} / %	9,63	8,2	7,83	c
C-X-Abstand / Å	1,887	1,728	1,357	1,885
Abweichung der Planarität ¹⁾ / Å	0,038	0,035	0,036	0,049
Zentroidabstand ²⁾ / Å	4,599	4,501	4,227	3,669
Ebenen-Abstand ³⁾ / Å	3,615	3,558	3,470	3,511

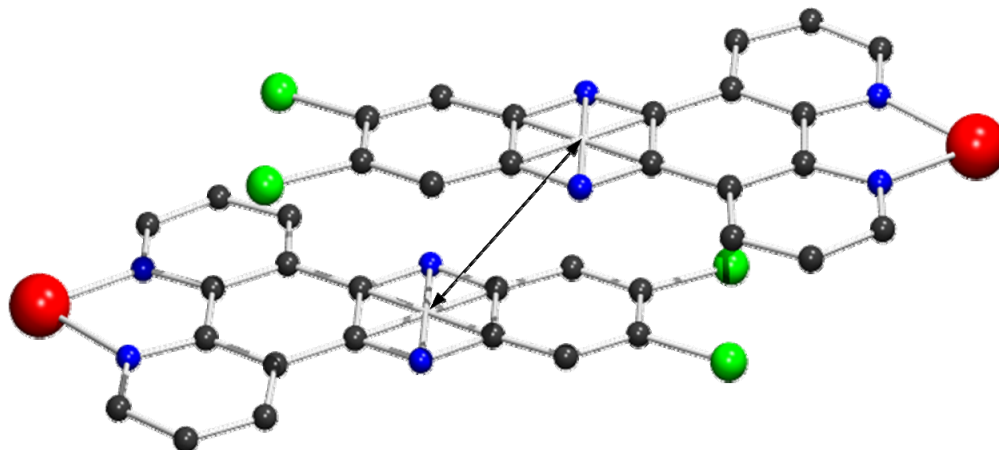


Abb. 49 Der schwarze Pfeil markiert den Abstand der Pyrazin-Zentroide am Beispiel eines Ausschnitts der Festkörperstruktur eines $[(tbbpy)_2Ru(dppzCl_2)]^{2+}$ -Dimers

Die C_2 -Symmetrie von $[(tbbpy)_2Ru(dppzBr_2)](PF_6)_2$ wird im 1H -NMR-Spektrum (Solvens) bestätigt. Die Signale konnten mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie (H,H-cosy) den zwei tbbpy-Liganden und dem dppzBr₂ zugeordnet werden. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass sich in Lösung bei hohen Konzentrationen die 1H -NMR-Signale des dppzBr₂-Liganden verschieben. In der Literatur für verwandte tpphz-Systeme wird dieses Phänomen mit einem Gleichgewicht zwischen isolierten und durch π - π -Wechselwirkungen assoziierten Komplexen in Lösung erklärt.^[89] Die größten Änderungen der elektronischen Umgebung erfährt dabei das Singulett für H₁₀ und H₁₃, in der Nachbarschaft der Bromfunktionen, sowie das Dublett für H₁ und H₈, jeweils in *para*-Stellung zu den Stickstoffatomen der Phenanthrolinuntereinheiten von dppzBr₂ (Abb. 50, Abb. 51).

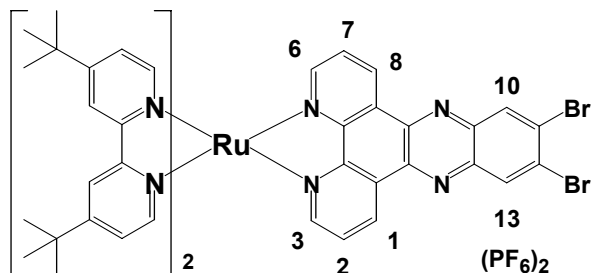


Abb. 50 Strukturformel für $[(tbbpy)_2Ru(dppzBr_2)](PF_6)_2$

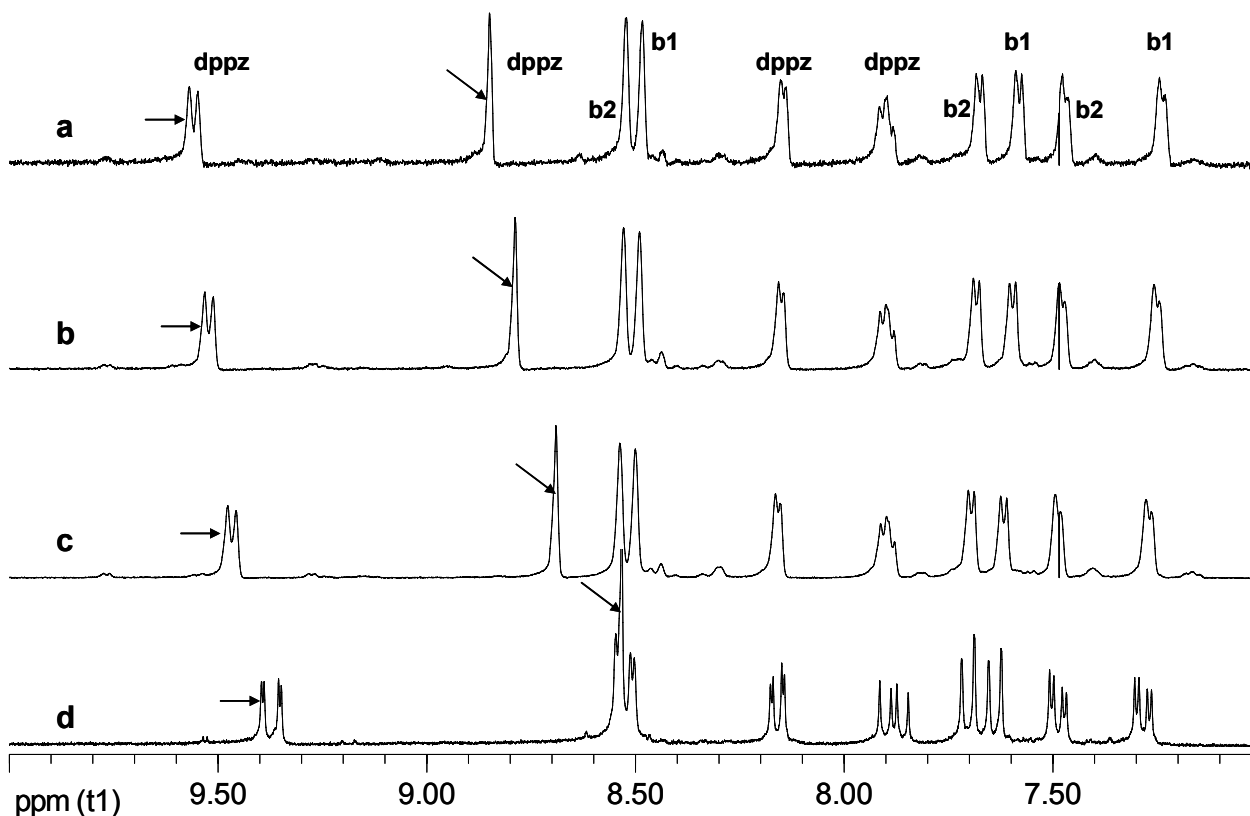


Abb. 51 ^1H -NMR Spektren von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppzBr}_2)]^{2+}$ in CD_3CN ; die Konzentration der Lösungen steigt vom obersten bis zum untersten Spektrum an: a) $2,2 \text{ E-3 mol/l}$, b) $7,3 \text{ E-3 mol/l}$, c) $14,6 \text{ E-3 mol/l}$, d) $36,5 \text{ E-3 mol/l}$. (b1 und b2 stehen für die zwei unterschiedlichen tbbpy-Sphären)

Zur Untersuchung von in DNA interkalierten $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppzF}_2)]^{2+}$ -Komplexen kann neben der ^1H - (Abb. 52) auch die ^{19}F -NMR-Spektroskopie genutzt werden. Die Wasserstoff-Substituenten in 10- und 13-Position des dppz-Rings koppeln mit dem Kernspin des Fluors. Dadurch ergibt sich anstelle eines Singuletts – wie es in Abb. 51 für die Cl- und Br-Homologen wiedergegeben ist – ein Doppeldublett, welches zu einem visuellen Triplet überlappt (siehe Pfeil, Abb. 52).

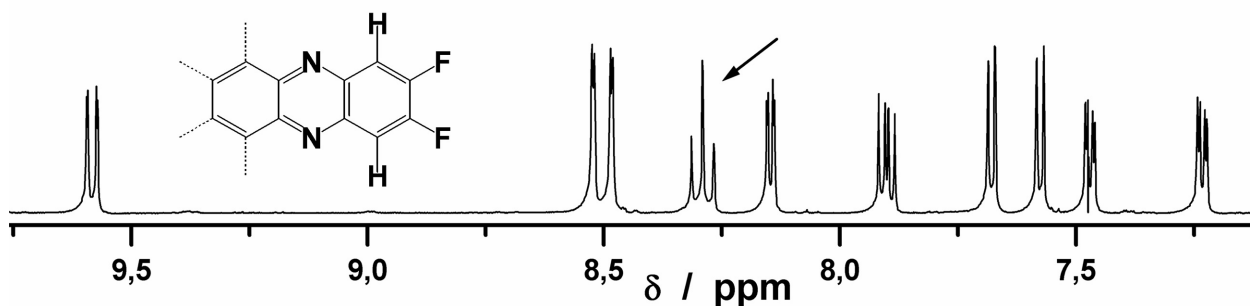


Abb. 52 Aromatenbereich des ^1H -NMR Spektrums von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppzF}_2)]^{2+}$, der Pfeil weist auf das Resonanzsignal der zu den Fluorsubstituenten ortho-ständigen Wasserstoffen

Die ^1H -NMR-Signale von DNA-gebundenen Komplexen können mit den Aromatensignalen der DNA überlappen und damit eine Interpretation bzw. Lokalisation schwierig machen. Von diesen Problemen sollten die ^{19}F -Signale nicht betroffen sein. Dadurch kann z. B. die spektrenvereinfachende aber aufwändige Deuterierung der Bipyridine oder der dppz-Einheit vermieden werden.^[160]

Die metaständigen Brom-Funktionen am dppz-Liganden des $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppz-mBr}_2)](\text{PF}_6)_2$ -Komplexes (Abb. 48) erniedrigen die Symmetrie. Streng genommen sollte jedes H-Atom ein eigenes Signal im ^1H -NMR-Spektrum aufweisen. Die Entfernung der unsymmetrischen Br-Substitution zu den Bipyridin-Wasserstoffen führt zu einer geringen Verschiebung der Bipyridinresonanzen. Diese unterschiedliche elektronische Umgebung äußert sich in der geringfügigen Verschiebung der Signale zueinander. Für die H(5)-Wasserstoffe der Bipyridine ergibt sich deshalb kein Dublett mit Feinkopplung zu H(3), wie in C_2 -symmetrischen Komplexen, sondern ein visuelles Triplet (Abb. 53). Dabei bleibt die Feinkopplung der nicht überlappenden Teile des „Triplets“ zu den jeweiligen H(3)-Wasserstoffen erkennbar. Im Gegensatz dazu treten für die dppz-mBr₂-Wasserstoffe H(d1) und H(d8) zwei deutlich voneinander separierte Signale auf. Die Unsymmetrie kommt ebenfalls durch das leichte Aufspalten eines Singulett-Signals der *tert.* Butyl-Gruppen zum Vorschein (0,005 ppm, siehe Spektrenanhang).

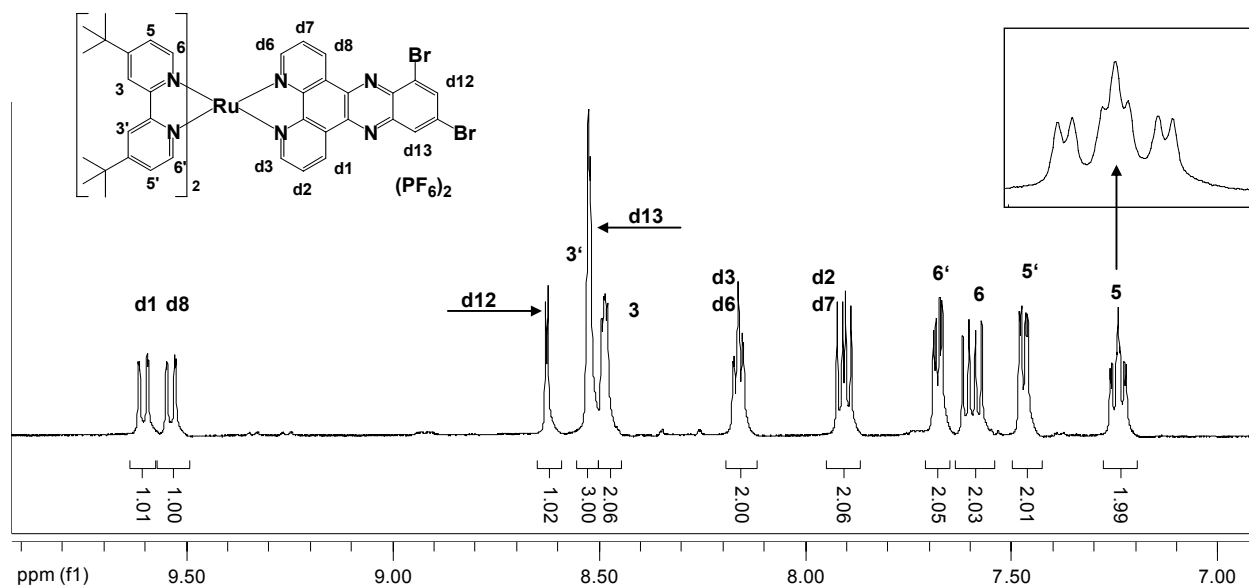


Abb. 53 ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppz-mBr}_2)](\text{PF}_6)_2$ in CD_3CN .

Am Beispiel des unsymmetrischen $[(tbbpy)_2Ru(dppz-mBr_2)](PF_6)_2$ -Komplexes lässt sich gut erkennen, welche Bedeutung den zweidimensionalen NMR-Techniken zukommt. In Abb. 54 kann man anhand der Quadrate zuordnen, welche Signale im H,H-cosy-Spektrum zu den einzelnen tbbpy-Sphären und dem dppz-mBr₂-Liganden gehören.

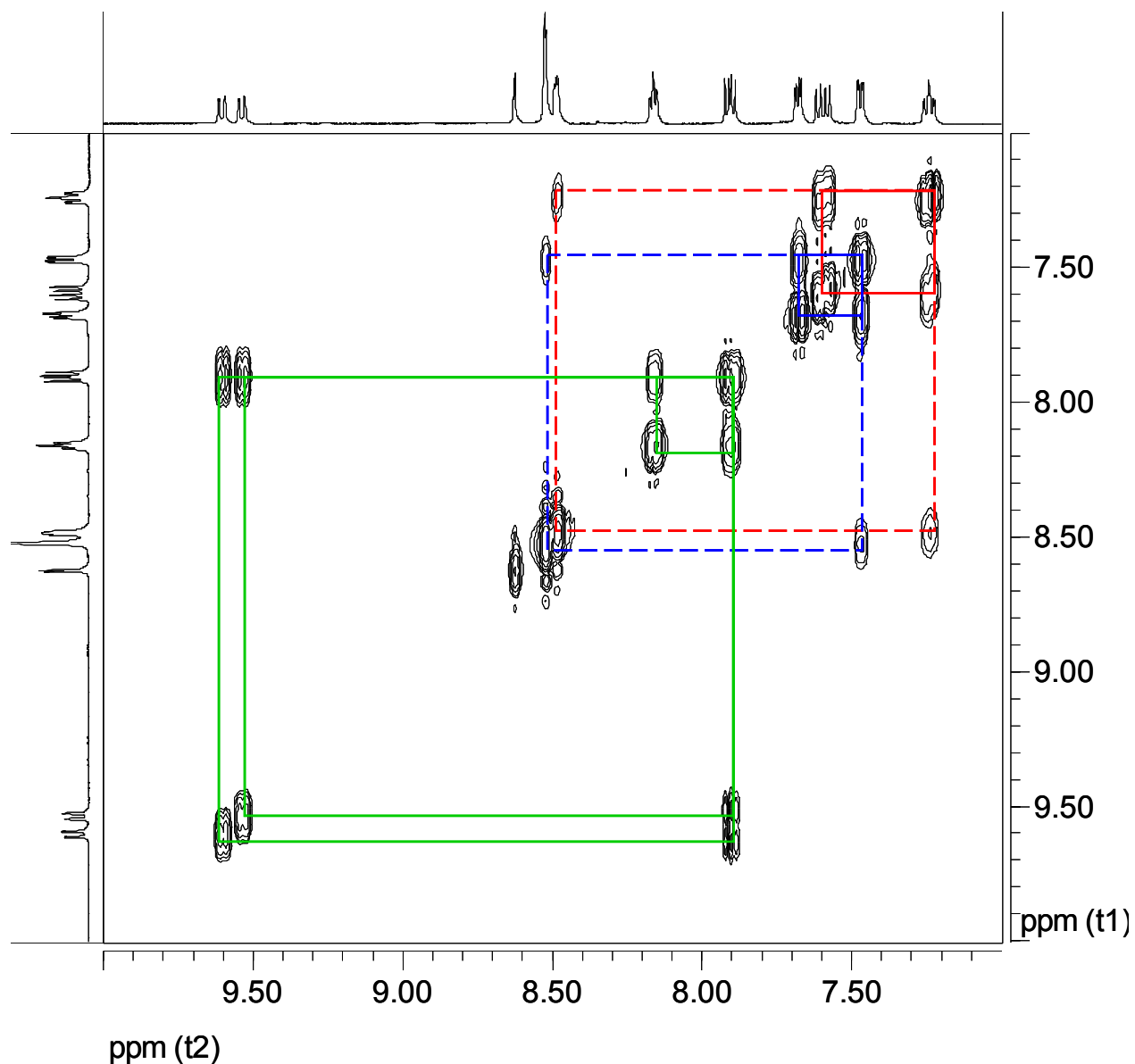


Abb. 54 H,H-cosy-Spektrum von $[(tbbpy)_2Ru(dppz-mBr_2)](PF_6)_2$ in CD_3CN ; rote Quadrate – Signale für tbbpy1, blaue Quadrate – Signale für tbbpy2 und grünen Quadrate für die Kopplung in dppz-mBr₂

5.1.3 Synthese von Dipyridophenazin-Systemen mit erweitertem π -System

Beide Bromfunktionen von L1 können leicht mittels *SUZUKI*-Reaktionen durch Aromaten substituiert werden. Auf diesem Weg werden die Liganden L2, L3 und L4 (Abb. 55) synthetisiert.

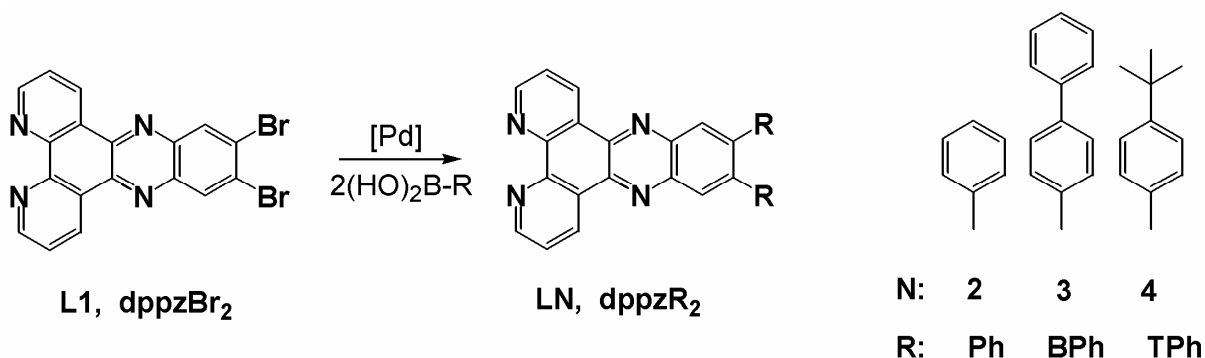


Abb. 55 Synthetischer Zugang zu substituierten dppz-Liganden (Ausbeute 60 – 80 %);

Neben der Möglichkeit, den freien Liganden L1 zu substituieren, lässt sich die Reaktion auch am Komplex $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppzBr}_2)](\text{PF}_6)_2$ durchführen. Dabei können auch Boronsäuren eingesetzt werden, die bei der Umsetzung mit dppzBr_2 schon nach einfacher Substitution schwerlösliche Produkte bilden und folglich aus dem Reaktionsgleichgewicht nahezu völlig verschwinden würden. Der $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}]$ -Rumpf hat den Vorteil eine bessere Löslichkeit zu vermitteln. Andererseits ist es oft günstiger, die Liganden darzustellen und sie später nach ausreichender Reinigung mit $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{Cl})_2]$ zu Komplexen des Typs $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{L})]\text{X}_2$ umzusetzen, da die häufig notwendige chromatographische Reinigung der entstehenden Ru-Komplexe oft nicht trivial ist. Wie bereits für andere Liganden beschrieben, liefert die mikrowellen-assistierte Komplexierung der Liganden an die $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}]$ -Einheit die Komplexe $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{X})](\text{PF}_6)_2$ (X = L1 bis L4) in hohen Ausbeuten (80 - 90 %).^[203]

Im Fall der hier vorgestellten *SUZUKI*-Reaktionen mit Phenyl-, Biphenyl- und *tert.* Butylphenylboronsäuren waren sowohl Umsetzungen am Liganden als auch am Komplex möglich.

Die Reaktivität der in der *SUZUKI*-Reaktion als Elektrophil eingesetzten Arylhalogenide sinkt bekanntlich von den Iodiden über die Bromide bis hin zu den Chloriden.^[112] Dabei setzen herkömmliche Pd/Triarylphosphan-Katalysatoren nur bestimmte aktivierte Arylchloride um (z. B. Heteroarylchloride und Substrate mit elektronenziehenden Gruppen), nicht aber Arylchloride generell. Besonders interessant ist die Aktivierung durch stark elektronenziehende Gruppen –

wobei z. B. durch eine η^6 -Bindung an $\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}$ gebundene Arylchloride auffallend reaktive Kupplungspartner bei *SUZUKI*-Kupplungen werden.^{[163],[164]} Durch die Koordination von dppzCl_2 am Ruthenium werden die Chloridfunktionen offensichtlich ebenfalls aktiviert, da die Umsetzungen der Phenylboronsäuren mit $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppzCl}_2)](\text{PF}_6)_2$ genauso gut wie mit $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppzBr}_2)](\text{PF}_6)_2$ ablaufen.

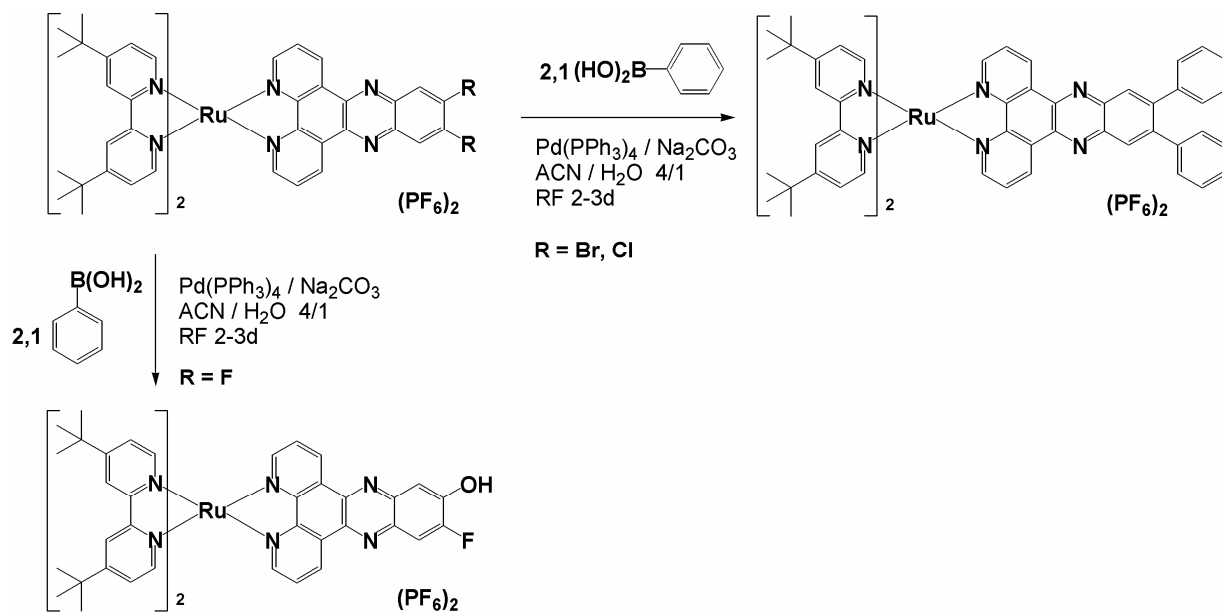


Abb. 56 *SUZUKI*-Reaktionen an am Ruthenium komplexierten dppzBr_2 , dppzCl_2 und dppzF_2 (Ausbeute für $\text{R} = \text{Br}$ und Cl ca. 83%)

Von Böhm et al. wurde gezeigt, dass die katalytische C-C-Bindungsknüpfung durch selektive Aktivierung von C-F-Bindungen möglich ist.^[113]

Beim Einsatz von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppz-F}_2)](\text{PF}_6)_2$ unter den hier beschriebenen *SUZUKI*-Bedingungen am Komplex konnte das gewünschte arylierte Reaktionsprodukt allerdings nicht erhalten werden (Abb. 56). Aus dem Massenspektrum des Rohproduktes wurde ein Molpeak für einen Komplex identifiziert, bei dem eine OH-Substitution an einem Fluor stattgefunden hat.

5.1.4 Strukturelle Charakterisierung von arylierten Dipyridophenazin-Systemen

Die erfolgreiche Reaktion von dppzBr_2 mit Biphenylboronsäure konnte durch analytische Standardmethoden und Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls belegt werden (Abb. 57). Die dppz -Einheit ist beinahe ideal planar – es besteht eine Abweichung von $0,038 \text{ \AA}$ – aus dieser Ebene sind die zwei Biphenylsubstituenten um 47° (C16, 17, 19, 24) bzw. 39° (C17, 16, 31, 36) Grad herausgedreht.

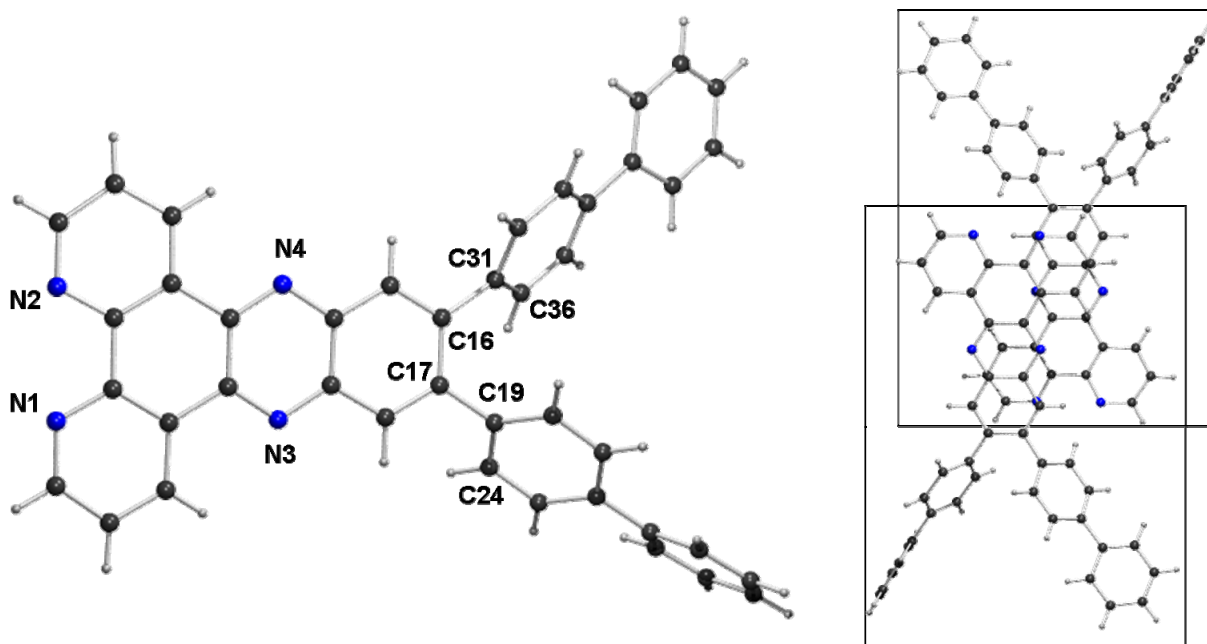


Abb. 57 Derivatisierung von dppzBr_2 mit Biphenylboronsäure via *SUZUKI*-Reaktion führt zum Liganden dppz(BPh)_2 ; links – Strukturmotiv, rechts – senkrechter Blick auf die Anordnung eines Dimers im Festkörper

Die Kristallisation funktionalisierter dppz-Ru -Komplexe war aufgrund der verschiedenen Freiheitsgrade und der damit verbundenen Fehlernungen der Substituenten und der *tert.*Butyl-Gruppen zwar schwierig, trotzdem konnten Einkristalle erhalten werden, deren Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt wurde. Danach ist die Festkörperstruktur des phenylsubstituierten Ru-Komplexes anders als bei den oben beschriebenen „Mutterkomplexen“.

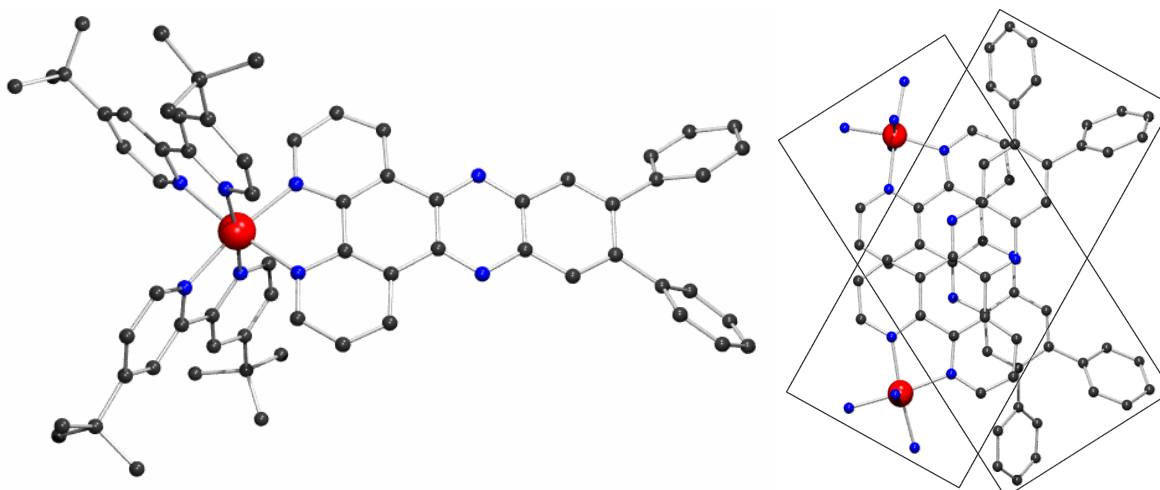


Abb. 58 Strukturmotiv von $[(tbbpy)_2Ru(dppzPh_2)]^{2+}$ (links) und π -Stapelung des Dimers im Festkörper (rechts, dort sind aus Platzgründen nur die Stickstoffatome der tbbpy-Liganden dargestellt).

Abb. 58 zeigt das erhaltene Strukturmotiv mit den koplanar zueinander ausgerichteten dppz-Ebenen. Da die Phenylsubstituenten aus der dppz-Ebene um ca. 45 bis 50 ° herausgedreht sind, wird eine Stapelung der ebenen dppz-Einheiten nur möglich, wenn sich die Komplexe so anordnen, dass die Phenylsubstituenten über den dppz-Rumpf des „Partner“-Komplexes hinausragen. Im vorliegenden Strukturmotiv sind die Komplexe zueinander um etwa 60 Grad verdreht (Abb. 58). Jeder der beiden zu einem Dimer gehörenden Komplexe ist so ausgerichtet, dass einer der zwei Pyrazinstickstoffe eines Komplexes über einem der zwei Pyrazinstickstoffe des anderen Komplexes liegt. Das jeweils zweite Pyrazinstickstoffatom befindet sich nahezu zentral über dem zur Pyrazineinheit benachbarten Ring der Phenanthrolineinheit des „Nachbar“-dppz (Abb. 58, rechts). Daraus resultiert auch die Nähe zwischen den zwei Rutheniumzentren. Die Ursache für diese Anordnung liegt dabei in der π - π -Wechselwirkungen zwischen Teilen der dppz-Einheiten.

Die *ortho*-ständigen Substituenten verhindern in den vorgestellten Liganden und Komplexen eine weitgehende Planarisierung der Phenylsubstituenten durch die Wechselwirkung der ortho-ständigen Wasserstoffatome der benachbarten Ringe untereinander und der damit verbundenen Verdrehung aus der Ebene. Damit ist auch die Delokalisierung in den erweiterten π -Systemen nicht besonders groß. Eine Möglichkeit, die Planarität der Phenylsubstituenten in Bezug auf den dppz-Grundkörper weiter zu erhöhen, kann wahrscheinlich durch die Verwendung eines 10,12-Dibromo-dppz erreicht werden, da der sterische Druck durch benachbarte Substitution dabei geringer ausfällt.

5.1.5 Photochemische Eigenschaften der dppz-Systeme

Alle vier Liganden (L1-L4, Abb. 55) zeigen Absorptionsmaxima um 400 nm und einen deutlichen Einfluss des peripheren Substitutionsmusters auf die Form des längstwelligen Absorptionsmaximums. 11,12-Dibrom-dipyridophenazin (L1) weist z. B. zwei Maxima bei 393 nm und 374 nm (mit einer Schulter bei 381 nm) auf. Die Absorptionseigenschaften von L1 und von unsubstituiertem dppz ähneln sich stark.^[166] Der Ersatz von H durch aromatische Substituenten hat eine leichte Rotverschiebung der Absorptionsmaxima und das Verschwinden der Bande um 370 nm zur Folge. Die bathochrome Verschiebung ist am stärksten bei dem biphenylsubstituierten Liganden dppz(BPh) (L3), der lediglich eine deutliche Absorption bei 408 nm besitzt. Die drei aromatisch substituierten Liganden (L2, L3 und L4) zeigen in Methylenchlorid zwischen 433 nm (L2) und 470 nm (L3) sehr starke Emissionen, wohingegen dppzBr₂ (L1) nur eine schwache Emission mit einem Maximum bei 420 nm aufweist. Die größte STOKES-Verschiebung (> 60 nm) wird beim Biphenyl-substituierten L3 beobachtet.

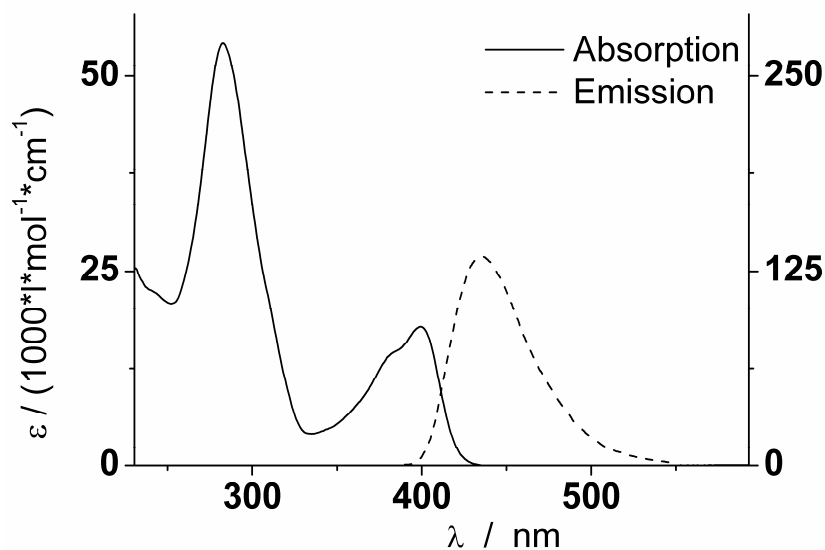


Abb. 59 Absorptions- und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{ems}} = 436\text{nm}$, Anregung bei 400 nm) von dppzPh₂ ($c = 8,6\text{E-}6\text{ mol/l}$) in DCM. Die Emissions- und das Anregungsspektrum wurden mit einem Anregungs- und Emissionsslit von 10 aufgenommen. Wegen zu großer Signalintensität wurde ein 1 % Transmissionsfilter verwendet, der die ursprüngliche Emissionsintensität am Detektor auf 1 % senkt.

Die Lebenszeiten der angeregten Zustände für die Liganden L2 bis L4 sind in Tab. 5 wiedergegeben. Sie betragen zwischen 0,6 und 2 ns. Ein Vergleich der Absorptions- und

Emissionseigenschaften von L1, L2, L3 und L4 (Tab. 5, S. 71) zeigt, dass die Substitution der dppz-Einheit durch aromatische Reste die elektronischen Eigenschaften dieser Liganden signifikant verändert. Hervorzuheben ist, dass sich die elektronischen Übergänge der Liganden – beeinflusst durch die Arylsubstitutionen – zumindest teilweise im sichtbaren Bereich des Spektrums befinden – also dort, wo auch die Ru-polypyridyl-MLCT-Übergänge auftreten. Als Konsequenz könnte der energieärmste Übergang signifikanten π - π^* -Charakter aufweisen. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass sich bei Arylsubstitution an Phenanthrolin- und Dipyridophenazin-Systemen die Absorptions- und Emissionsbanden bathochrom verschieben.

Alle besprochenen Komplexe der Formel $[(tbbpy)_2Ru(dppzX_2)]^{2+}$ (mit X = Br, Cl, F, mBr, Ph, BPh und TPh) besitzen Absorptionseigenschaften, die nicht außergewöhnlich für diese Klasse von Rutheniumkoordinationsverbindungen sind. Die Oxidationspotentiale dieser Komplexe werden nicht von der peripheren Substitution am dppz-Liganden beeinflusst und liegen bei 0,82 V versus Fc/Fc^+ . Die Absorptionsspektren in Acetonitril sind in Abb. 60 und Abb. 61 dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die Rotverschiebung der Absorptionsmaxima der arylsubstituierten Liganden L2 bis L4 die Absorptionseigenschaften der korrespondierenden Komplexe im sichtbaren Bereich beeinflusst, in dem die MLCT-Übergänge auftreten.

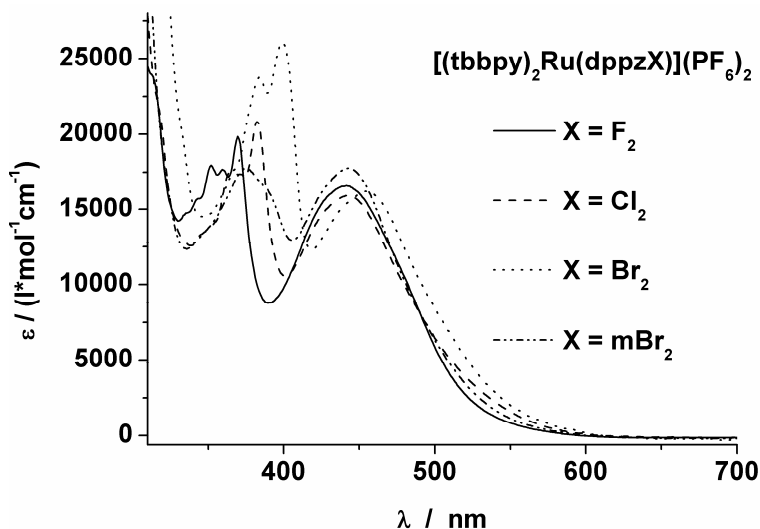


Abb. 60 Absorptionsspektren in Acetonitril, von $[(tbbpy)_2Ru(dppzX_2)]^{2+}$ (X = F, Cl, Br, mBr).

Die Absorptionsspektren von $[(tbbpy)_2Ru(dppzX_2)]^{2+}$ (mit X = Br, Cl, F, Abb. 60) und des verwandten $[(bpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$ sind sehr ähnlich. In Acetonitril tritt für diese drei Spezies eine gut separierte MLCT-Absorptionsbande mit einem Maximum zwischen 441-444 nm auf (siehe Abb.

61), zusätzlich findet ein dppz-basierter π - π^* -Übergang unterhalb von 400 nm statt. Dabei unterscheiden sich $[(tbbpy)_2Ru(dppzBr_2)]^{2+}$ ($\lambda_{max} = 387$ nm) und $[(tbbpy)_2Ru(dppzCl_2)]^{2+}$ ($\lambda_{max} = 383$ nm) hinsichtlich der Maxima nicht signifikant; hingegen wird der Übergang in $[(tbbpy)_2Ru(dppzF_2)]^{2+}$ bei 370 nm eine Blauverschiebung aufweist. Diese Zuordnung der Banden basiert auf der eines verwandten einfach bromsubstituierten Ru-dppz-Komplexes, die von LUNDIN et al. publiziert wurde.^[167] Das Absorptionsspektrum von $[(tbbpy)_2Ru(dppz-mBr_2)]^{2+}$ zeigt nicht den typischen „gezackten“ π - π^* -Übergang, sondern eine ausgesprochen runde Absorptionsbande unterhalb von 400 nm.

Die Einführung der aromatischen Substituenten bewirkt eine Rotverschiebung des π - π^* -Übergangs, wie bei den Liganden L1 bis L4. Dabei kommt es zu einer ansteigenden Überlappung mit der Ru- π^* -MLCT-Bande. Infolgedessen steigt die Extinktion in der MLCT-Region von 17000 l/(mol·cm) für das Absorptionsmaximum von $[(tbbpy)_2Ru(dppzBr_2)]^{2+}$ bei 444 nm zu 26000 l/(mol·cm) für das Absorptionsmaximum von $[(tbbpy)_2Ru(dppzBPh)]^{2+}$ bei 414 nm.

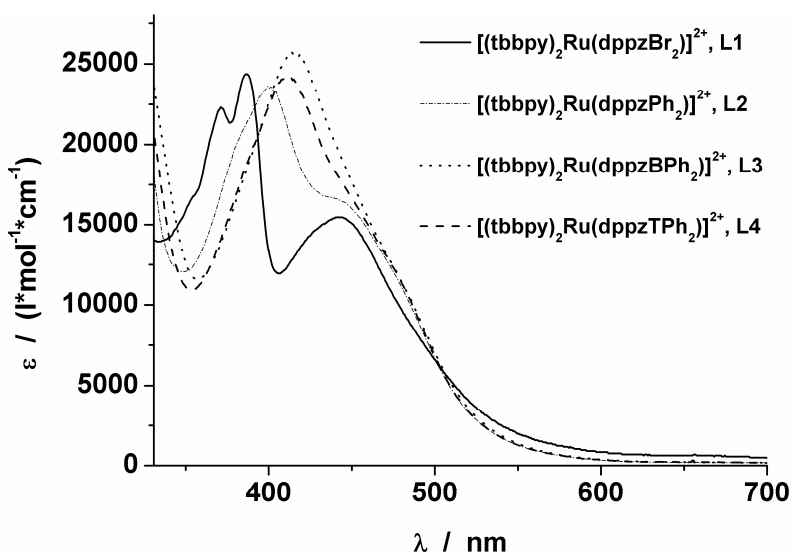


Abb. 61 Absorptionsspektren von $[(tbbpy)_2Ru(dppzX_2)]^{2+}$ in Acetonitril (X = Br, Ph, BPh, TPh)

Dieser Effekt hat zwei wichtige Konsequenzen: Bei der Anwendung der Ruthenium-dppz-Komplexe als Lumineszenzsensor bewirkt der erhöhte Extinktionskoeffizient des Ru-Komplexes im sichtbaren Bereich ein besseres Verhältnis zwischen Sensor (Ru-Komplex) und Analyt (DNA). Der andere Effekt betrifft die Beeinflussung des so genannten „dark state“ von Ru-dppz-Komplexen (siehe Kapitel 3.2.1.1) durch die Substitutionsänderungen.^[80] Der Intra-Ligand-Elektronentransfer vom anfangs populierten bpy 1MLCT zum phenazinzentrierten 3MLCT stellt,

wie kürzlich von MARTIN et al. betont wurde, eine mögliche Erklärung des ungewöhnlichen „Lichtschalter-Effekts“ der Ru-dppz-Komplexe dar.^[168] Es ist wahrscheinlich, dass die vorgenommene Erweiterung des aromatischen Gerüsts in L2, L3 und L4 die Geschwindigkeitskonstanten der eT-Prozesse beeinflussen wird und deshalb zu neuen Effekten und neuen Erkenntnissen dieser Prozesse führen wird.

Tab. 5 Photophysikalische Eigenschaften einiger Liganden und Komplexe mit dppz-Gerüst

Verbindung	Solvens	$\lambda_{\text{max,abs.}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max,ems.}}$ [nm]	τ [ns] (O ₂ haltig)	τ [ns] (O ₂ frei)
dppzBr ₂ , L1	CH ₂ Cl ₂	237 (sh297), 373, 392	418		
dppzPh ₂ , L2	CH ₂ Cl ₂	374, 394	433	0,59	
dppzBPh ₂ , L3	CH ₂ Cl ₂	233, 297, 408	473	2,22	
dppzTPH ₂ , L4	CH ₂ Cl ₂	229, 286, 406	455	1,65	
[(tbbpy) ₂ Ru(L1)] ²⁺	CH ₂ Cl ₂	287, 374, 390, 444	643	258	453
	CH ₃ CN	287, 370, 386, 442	-		
[(tbbpy) ₂ Ru(dppz-mBr ₂)] ²⁺	CH ₃ CN	374, 444	-		
[(tbbpy) ₂ Ru(dppzCl ₂)] ²⁺	CH ₂ Cl ₂		642		
	CH ₃ CN	365, 383, 442	-		
[(tbbpy) ₂ Ru(dppzF ₂)] ²	CH ₂ Cl ₂		632		
	CH ₃ CN	352, 359, 370, 441	-		
[(tbbpy) ₂ Ru(L2)] ²⁺	CH ₂ Cl ₂	290(sh320), 405(sh450)	628	406	779
	CH ₃ CN	288(sh317), 399(sh 440)	646	129	201
[(tbbpy) ₂ Ru(L3)] ²⁺	CH ₂ Cl ₂	291, 424 (sh480)	628	452	807
	CH ₃ CN	288, 414 (sh480)	649	118	180
[(tbbpy) ₂ Ru(L4)] ²⁺	CH ₂ Cl ₂	290 (sh338), 418 (sh 475)	621	502	929
	CH ₃ CN	288(sh328), 411 (sh468)	643	129	245

Die Lumineszenz der Komplexe wurde in Acetonitril und Methylenchlorid untersucht. Ein deutlicher Lösungsmiteleinfluss auf die Emissionswellenlänge ist durch eine Rotverschiebung von ca. 20 nm beim Wechsel von Methylenchlorid zu Acetonitril zu erkennen. Dieser Befund steht im Einklang mit den von NAIR et al. vorgestellten Daten über den Lösungsmiteleinfluss auf die Lumineszenz.^[169] Dabei ist die Emissionsintensität der arylsubstituierten Liganden hoch

(Abb. 59). Der deutlichste Substitutionseffekt am dppz-Gerüst wurde für $[(tbbpy)_2Ru(dppzBr_2)]^{2+}$ gefunden, welches in Acetonitril (über CaH_2 destilliert) nicht emittiert. Im Unterschied dazu tritt in Methylenchlorid eine relativ starke Lumineszenz auf. Diese Beobachtungen wurden auch bei Chlor- und Fluor-substituierten Homologen sowie den verwandten $[(tbbpy)_2Ru(dppz-mBr_2)]^{2+}$ -Komplex gemacht.

Ferner ist ein genereller Trend zu längeren Lebenszeiten der angeregten Zustände der arylsubstituierten Komplexe zu erkennen. Die längste Lumineszenzlebenszeit hat dabei $[(tbbpy)_2Ru(dppzTPH_2)]^{2+}$ mit 929 ns in Methylenchlorid. Die Rutheniumkomplexe der in Abb. 55 vorgestellten arylsubstituierten dppz-Liganden zeigen bei Lebenszeituntersuchungen der angeregten Zustände in beiden Lösungsmitteln eine starke Lösungsmittelabhängigkeit. Die Lebenszeiten in Acetonitril sind etwa vier Mal kleiner als die in Methylenchlorid gefundenen Werte. Die Lebenszeit des angeregten Zustands von $[(tbbpy)_2Ru(dppzBr_2)]^{2+}$ in Methylenchlorid ist vergleichbar mit den Literaturwerten für den Monobrom-dppz-Rutheniumkomplex.^[167] Die Lumineszenzintensität von allen Komplexen in Acetonitril ist stark abhängig von der Wasserkonzentration. Die Zugabe von 5 % Wasser ergibt eine Abnahme der Emissionsintensität um ca. 30 %.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch Substitution der Phenazineinheit die Absorptions- und Emissionseigenschaften der resultierenden Rutheniumkomplexe stark beeinflusst werden. Die Funktionalisierung mit elektronenziehenden Halogensubstituenten wirkt sich in den Absorptionsspektren nur schwach auf die Lage der dppz-zentrierten $\pi-\pi^*$ -Übergänge aus. Dagegen zieht die Einführung von Arylsubstituenten eine bathochrome Verschiebung der $\pi-\pi^*$ -Übergänge, die sich schon in den Liganden angedeutet hatte, bis in den sichtbaren Bereich nach sich. Durch die Überlappung von $\pi-\pi^*$ - und MLCT-Übergängen werden hohe Extinktionskoeffizienten von $26000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ erreicht. Besonders stark wird aber das Phosphoreszenzverhalten von der Substitution beeinflusst. In halogen-substituierten Ru-dppz-Systemen findet eine Stabilisierung des „dark state“ statt, da in Acetonitril keine Emission auftritt. In aryl-substituierten Systemen kommt es durch die verdrehten Arylreste zum einen nicht zur maximal möglichen Delokalisation im erweiterten π -System der dppz-Einheit, zum anderen zeigt der elektronenschiebende Effekt der Aryl-Substituenten einen destabilisierenden Effekt auf den „dark state“ und damit eine Begünstigung des „bright state“. Das äußert sich durch deutliche Phosphoreszenz in Acetonitril. In unpolarerem Methylenchlorid emittieren alle dppz-Ru-Systeme.

5.2 Dinukleare Übergangsmetallkomplexe mit Tetrapyridophenazin

Die im letzten Kapitel untersuchten dppz-Systeme weisen strukturelle und funktionelle Verwandtschaft mit den im Folgenden behandelten tpphz-Systemen auf. Beiden Systemen gemeinsam ist der im Liganden eingebettete Phenazinring, welcher entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften dieser Systeme hat.

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Synthese, der Strukturaufklärung, den Eigenschaften und der Reaktivität von homo- und heterodinuklearen Übergangsmetallkomplexen, die Tetrapyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*:3'',2''-*h*:2''',3''']phenazin (tpphz) als verbrückende Einheit enthalten. Wie schon angedeutet, sollen dabei Komplexe erhalten werden, die aus einer photoredoxaktiven Komponente und einer potentiell katalytisch aktiven Metall-Einheit bestehen, die das Potential besitzen, in lichtgetriebenen Redoxprozessen katalytische Reaktionen „anzutreiben“.

5.2.1 Synthese und Strukturaufklärung

Die Synthese des Grundbausteins $[(tbbpy)_2Ru(tpphz)]^{2+}$ („Ru(tpphz)“), dessen von BOLGER beschriebenes Homologes $[(bpy)_2Ru(tpphz)]^{2+}$ schon im Kapitel 3.2.2 beschrieben wurde, verläuft über mehrere Stufen (S. 28, Abb. 21). Ursache dafür ist die ausgesprochene Schwerlöslichkeit des tpphz-Liganden, die einen sequentiellen Aufbau des Liganden am Ru-Rumpf nötig macht. Die starken π - π -Wechselwirkungen zwischen den tpphz-Stapeln können jedoch aufgebrochen werden, wenn Ethylenglykol als Lösungsmittel verwendet wird. Unter dem Einfluss von Mikrowellenenergie können in diesem Lösungsmittel „größere“ Mengen tpphz, d. h. eine Menge zwischen 0,4 und 1 g in Lösung gebracht werden. Dazu wird mindestens ein dreifacher Überschuss (bezogen auf Ru(tpphz)) an tpphz in einem Liter Ethylenglykol, das durch Mikrowellenstrahlung am Sieden gehalten wird, für 30 Minuten erhitzt. Obwohl der Ligand dann immer noch nicht vollständig gelöst ist, tropft man zu dieser Suspension sehr langsam über ca. 8 Stunden ein Äquivalent $[(tbbpy)_2RuCl_2]$ zu, das in ca. 80 ml Ethylenglykol gelöst vorliegt (Abb. 62; Zugabe von einigen Millilitern Aceton senkt die Viskosität der Ru-Lösung und verhindert Kapillarstau im Tropftrichter).

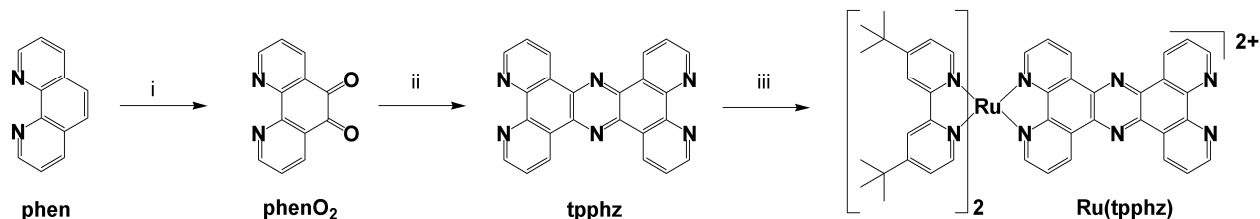


Abb. 62 Dreistufensynthese von Ru(tpphz); i) H₂SO₄/HNO₃/KBr (Ausbeute 95 %), ii) NH₄CH₃COO, 180°C, 3h (Ausbeute 47%), iii) (tbbpy)₂RuCl₂, Ethylenglykol, 190°C, 9h (Ausbeute, 75%);

Die Anwendung des Verdünnungsprinzips garantiert, dass immer nur eine geringe Stoffmenge von Ru-Precursor in die gut gerührte Reaktionslösung gelangt. Die Ansätze dürfen jedoch nicht zu groß gewählt werden, da sonst der Verdünnungseffekt aufgehoben wird. Jedes gebildete $[(tbbpy)_2Ru(tpphz)]^{2+}$ -Molekül bleibt in Lösung und ist ebenso potentieller Reaktionspartner wie die Menge an $tpphz$, die im Ethylenglykol gelöst vorliegt. Das heißt, auch bei den letzten Mengen an Ru-Komplex, sollte noch so viel $tpphz$ vorhanden sein, dass es im Überschuss gegenüber $Ru(tpphz)$ vorliegt. Der Vorteil der hier vorgestellten Synthese gegenüber der von BOLGER et al. publizierten, liegt in der Möglichkeit, den $tpphz$ -Liganden in einem Schritt im $Ru(tpphz)$ -Komplex einzuführen. Damit kann die Anzahl der Reaktionsschritte von sechs auf drei halbiert werden (Abb. 62), was bessere Ausbeuten und Zeitersparnis zur Folge hat.

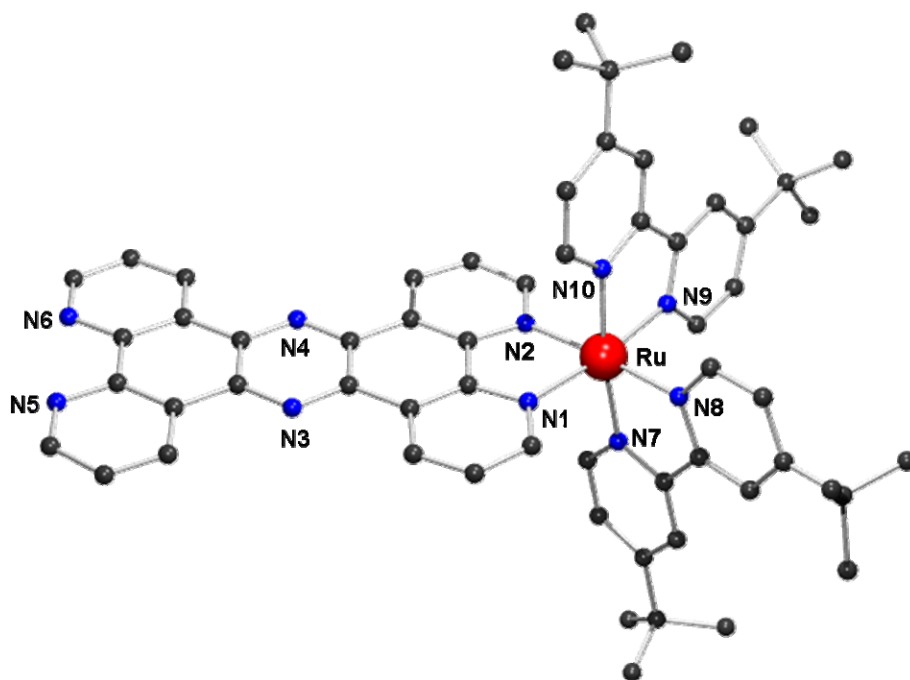


Abb. 63 Festkörperstruktur von $[(tbbpy)_2Ru(tpphz)]^{2+}$

Der $Ru(tpphz)$ -Komplex zeigt im 1H -NMR-Spektrum eine konzentrationsabhängige Signalverschiebung für die $tpphz$ -Wasserstoffe, was auf Aggregation in Lösung hinweist.^[84] Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, erstmals Kristallstrukturanalysen hoher Qualität von $[(tbbpy)_2Ru(tpphz)]^{2+}$ durchzuführen. Die Molekülstruktur (Abb. 64) zeigt, dass jeweils zwei Monomere zu einem Dimer „verbunden“ sind – und zwar durch π - π -Wechselwirkungen zwischen den im Abstand von 3,397 Å parallel zueinander angeordneten $tpphz$ -Einheiten.

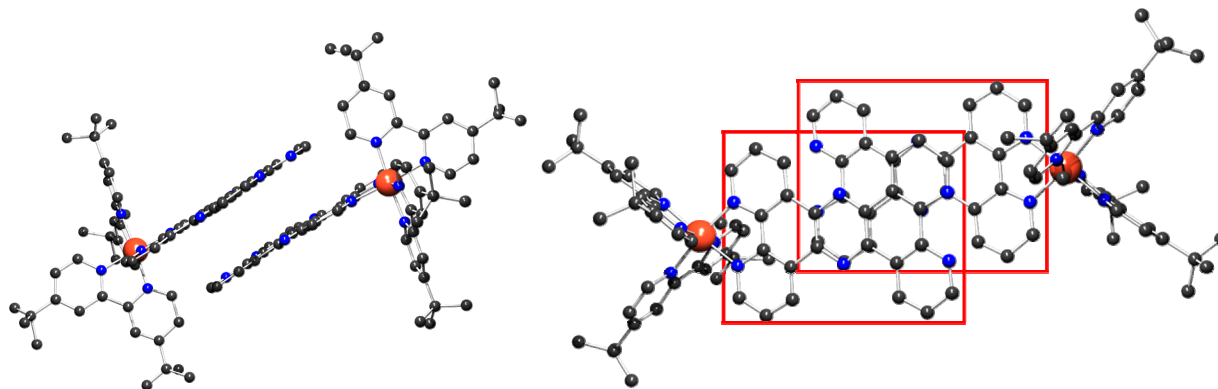


Abb. 64 Links – seitliche Ansicht, rechts – Ansicht von oben: Zwei Ru(tpphz)-Komplexe bilden im Festkörper ein Dimer, dabei schieben sich die tpphz-Liganden übereinander, entscheidend dabei ist die nahezu völlige Planarität der koordinierten tpphz-Einheiten

Die intramolekularen Bindungswinkel und Abstände sind vergleichbar mit anderen untersuchten Rutheniumpolypyridylkomplexen. Die mittlere Abweichung des tpphz-Liganden von der Planarität ist mit 0,026 Å viel kleiner als der von BOLGER et al. erhaltene Wert von 0,570 Å für den bpy-substituierten homodinuklearen Komplex.^[83]

Die Synthese des Zweikernkomplex $\{[(tbbpy)_2Ru]_2(tpphz)\}^{2+}$, der im Folgenden nunmehr als Ru(tpphz)Ru bezeichnet wird, kann nach BOLGER^[83] aus tpphz und zwei Äquivalenten oder aus Ru(tpphz) und einem Äquivalent $[(tbbpy)_2RuCl_2]$ erfolgen. Dieser homodinukleare Ru(tpphz)Ru-Komplex stellt eine wichtige Referenzsubstanz dar.

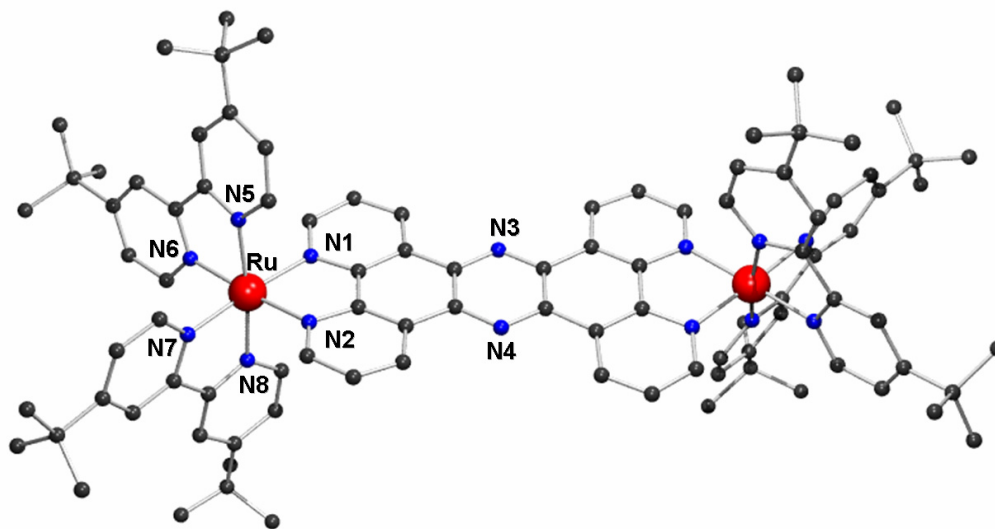


Abb. 65 Die Molekülstruktur von Ru(tpphz)Ru im Festkörper

Die Röntgenstrukturanalyse von Ru(tpphz)Ru ergab für die Abweichung des tp-phz-Liganden von der Ebene einen Wert von 0,114 Å. Ru(tp-phz)Ru bildet – wie erwartet – keine Dimere aus: Beide Seiten des tp-phz-Liganden sind durch die sterisch anspruchsvollen [(tbbpy)₂Ru]-Reste „blockiert“. Dabei ist die tp-phz-Einheit in Ru(tp-phz)Ru so verdrillt, als würde die eine der Koordinationssphären in die Papierebene und die andere aus ihr heraus gedreht werden (Abb. 66). Die intramolekulare Entfernung der zwei Rutheniumzentren beträgt 12,789 Å.

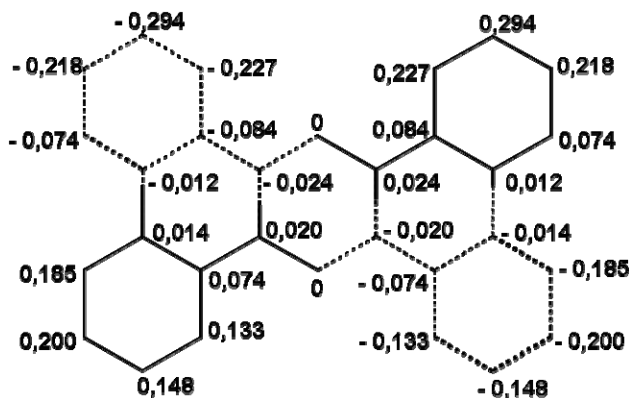


Abb. 66 Die Krümmung von tp-phz in Ru(tp-phz)Ru: Aus den 30 tp-phz-Atomen (ohne die H-Atome) wurde eine Ebene berechnet. Dabei befinden sich die gestrichelten Teile, des hier nur schematisch – ohne die zwei [(tbbpy)₂Ru]-Reste – dargestellten tp-phz-Gerüsts, unter der berechneten Ebene, die durchgezogenen Linien bedeuten darüber. Angegeben ist außerdem die kürzeste Entfernung der Atome von der Ebene (negativer Wert bedeutet unter der Ebene).

Durch Umsetzung von Ru(tp-phz) mit [(CH₃CN)₂PdCl₂] in Methylchlorid bzw. mit K₂PtCl₄ in einem Zweiphasensystem aus Methylchlorid und Wasser lassen sich die heterodinuklearen Komplexe in hohen Ausbeuten (88-93%) isolieren (Abb. 67).

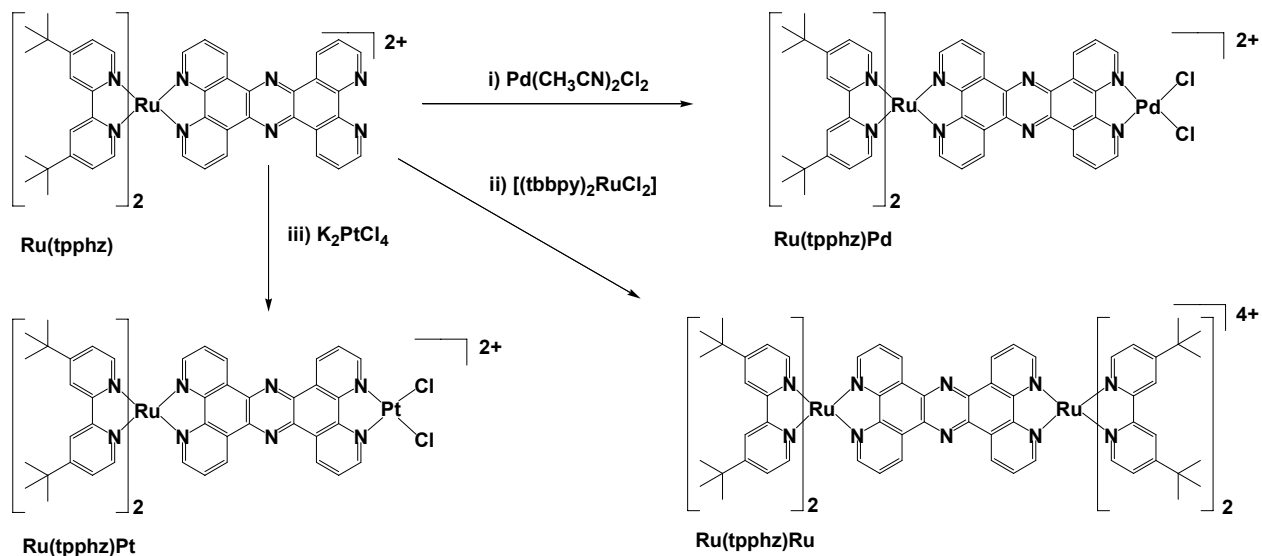


Abb. 67 Reaktionsschema zur Synthese von $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$, $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pt}$ und $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Ru}$:

i) $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$, DCM, 10 h; ii) $[(\text{tbbpy})_2\text{RuCl}_2]$, EtOH/ H_2O , 2h; iii) K_2PtCl_4 , DCM/ H_2O , 11 d;

5.2.2 NMR-Spektroskopie von tpphz-Systemen

Die ^1H -NMR-Spektren von $\text{Ru}(\text{tpphz})$, $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Ru}$ und $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$ zeigen, dass es sich um C_2 -symmetrische Komplexe handelt. Als einziger dieser drei besitzt der $\text{Ru}(\text{tpphz})$ -Einkernkomplex ein konzentrationsabhängiges ^1H -NMR-Spektrum. Als Erklärung für dieses Phänomen wird in der Literatur für verwandte bpy-substituierte Systeme ein Gleichgewicht zwischen isolierten und durch π - π -Wechselwirkungen der tpphz-Liganden assoziierten Komplexen in Lösung diskutiert.^[89]

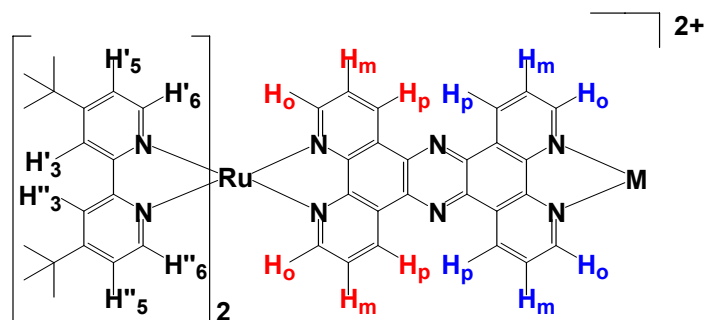


Abb. 68 Strukturformel eines $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{-M}$ -Komplexes ($\text{Ru}(\text{tpphz})$: $\text{M} = \text{frei}$; $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Ru}$: $\text{M} = \text{Ru}(\text{tbbpy})_2$; $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$: $\text{M} = \text{PdCl}_2$).

Allgemein kann man folgende Signale in einem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für $\text{Ru}(\text{tpphz})$ erwarten: Zwei Signalsätze für jeweils zwei Bipyridinringe der zwei tbbpy -Liganden – wobei jedes tbbpy einen Ring besitzt, der eine äquatoriale Position am Koordinationsoktaeder einnimmt (in Abb. 69 mit einem Strich gekennzeichnet). Der jeweils zugehörige Pyridinring nimmt eine Position an den Spitzen des Oktaeders ein (in Abb. 69 mit jeweils zwei Strichen gekennzeichnet).

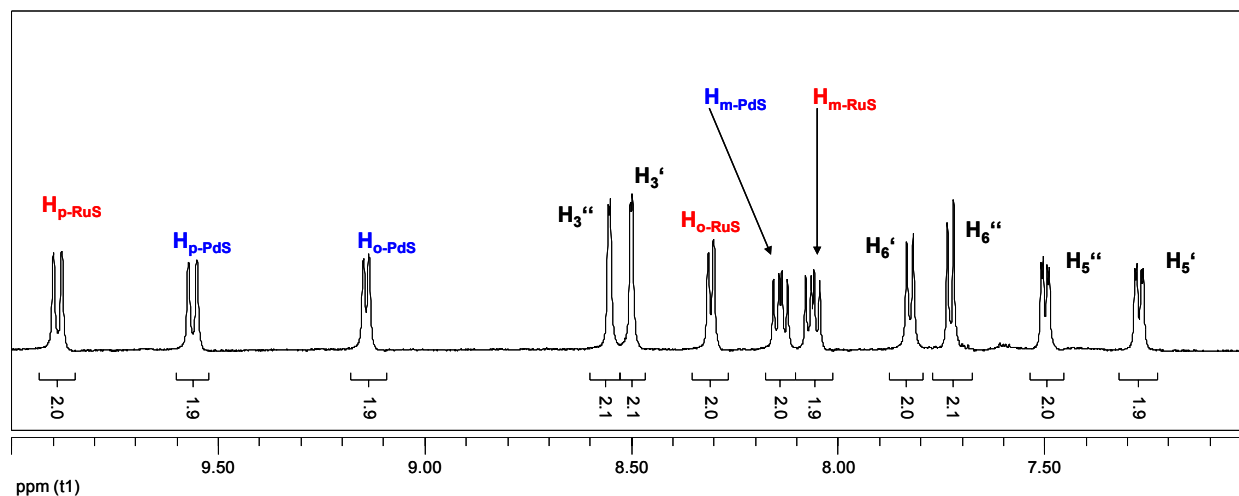


Abb. 69 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$ in CD_3CN (zur Zuordnung der Wasserstoffsignale siehe Abb. 68)

Die dadurch unterschiedliche chemische Umgebung führt zu den zwei Signalsätzen für jeden Bipyridinliganden. In zweidimensionalen H,H-cosy -Spektren können diese zwei Signalsätze aufgrund der auftretenden Kreuzsignale leicht zugeordnet werden. H_5 und H_6 kann man durch auftretendes long-range-coupling über vier Bindungen zwischen H_3 und H_5 unterscheiden. Dabei sollte das Dublett von H_5 eine Hyperfeinkopplung mit der gleichen Hyperfeinkopplungskonstante wie das Singulett von H_3 zeigen.

Der koordinierte tpphz -Ligand zeigt für $\text{Ru}(\text{tpphz})$ und $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$ ebenfalls zwei Signalsätze. Es handelt sich für jede der zwei Phenanthrolinsphären des tpphz um jeweils ein Dublett von einem Dublett für H_m und um zwei Dubletts mit Hyperfeinkopplung, verursacht durch Kopplung über vier Bindungen für H_o und H_p (Abb. 68). Für den symmetrischen Komplex $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Ru}$ überlagern sich die Signale der zwei tpphz -Hälften, so dass nur ein Signalsatz auftritt.

Eine eindeutige Zuordnung der zwei tpphz -Hälften, der Ru -Hälfte bzw. der freien Hälfte (für $\text{Ru}(\text{tpphz})$) oder der Pd -Hälfte (für $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$) kann auf zwei Wegen erfolgen. Erstens durch Aufnahme von H,H-cosy -Spektren verschiedener Konzentration für $\text{Ru}(\text{tpphz})$ – dabei verschiebt sich der Signalsatz der freien Seite, während die chemische Verschiebung der Signale der Ru -koordinierten Seite konstant bleibt. Und zweitens durch Vergleich der Spektren von $\text{Ru}(\text{tpphz})$

oder Ru(tpphz)Pd mit denen von Ru(tpphz)Ru, wobei die Signale der Ru-Seiten keine signifikanten Unterschiede der chemischen Verschiebungen aufweisen.

Die Unterscheidung der Dubletts für die H-Funktionen, die in *ortho*- (H_o) und *para*-Stellung (H_p) zu den Stickstoffen jeder tpphz-Hälfte stehen ist mittels NOESY-NMR-Spektroskopie möglich. Bei dieser NMR-Technik entstehen Kreuzsignale im zweidimensionalen Spektrum zwischen zueinander räumlich nahen H-Atomen. Folglich sieht man wieder zwei Signalsätze für die zwei tpphz-Hälften, jetzt tritt jedoch ein neues Kreuzsignal zwischen den zueinander räumlich nahen *para*-Wasserstoffen jeder tpphz-Hälfte auf.

5.2.3 Elektrochemie einiger tp-phz-Komplexe

BOLGER et al. berichteten über Probleme bei den elektrochemischen Untersuchungen in Acetonitril, vor allem über das unkontrollierbare Auftreten von Adsorptionsphänomenen der reduzierten Spezies an der Oberfläche der Platinelektroden, was gelegentlich auch bei den hier beschriebenen Experimenten beobachtet werden konnte.^[84] In unseren Untersuchungen war es jedoch möglich, durch den Einsatz von verschiedenen Arbeitselektroden, wie z. B. einer Quecksilbertropfenelektrode oder einer rotierenden Platinscheibenelektrode („rotating disc electrode“) und unterschiedlicher elektrochemischer Verfahren, wie z. B. Cyclovoltammetrie oder Square-Wave-Voltammetrie, interpretierbare Spektren zu erhalten. BOLGER et al. nutzten für die Messung der Reduktionspotentiale getrocknetes DMF; danach traten die Adsorptionsphänomene nicht mehr auf. Aus Zeitgründen konnten Messungen in getrocknetem DMF vor dem Ende dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Es sollen jedoch hier die Ergebnisse aus den Messungen der Komplexe Ru(tp-phz), Ru(tp-phz)Ru und Ru(tp-phz)Pd in mit Argon entgastem Acetonitril vorgestellt werden (Tab. 6). Die Potentiale dieser Komplexe für die Oxidation von Ru(II) zu Ru(III) und die der korrespondierenden, analogen $[(bpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$ - und $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ -Komplexe ähneln sich sehr, wobei der Einfluss des starken π -Akzeptorcharakters des tp-phz-Liganden gering ist. Das ist mit der Tatsache vereinbar, dass der Phenazinteil nur einen geringen Beitrag am HOMO hat. Die Koordination des Zweitmetalls zeigt keinen Einfluss auf das Oxidationspotential der dinuklearen Komplexe.

In symmetrischen Zweikernkomplexen ist bekanntlich die Differenz der Oxidationspotentiale abhängig von der durch den Brückenliganden vermittelten elektronischen Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren.^[170] Ist diese elektronische Kommunikation zwischen den Zentren stark, treten zwei Metalleinelektronenoxidationen auf; bei geringer Wechselwirkung treten hingegen die zwei Einelektronenoxidationen bei gleichem Potential auf. Die Voltamogramme des homodinuklearen Komplexes Ru(tp-phz)Ru zeigen nur eine Oxidationswelle mit zwei reversiblen Einelektronenprozessen bei gleichem Potential, was auf eine nur geringe elektronische Wechselwirkung zwischen den Metallen schließen lässt. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit dem des beschriebenen $[(bpy)_2Ru(tp-phz)Ru(bpy)_2]^{4+}$ -Komplexes.^[84] Das bedeutet jedoch nicht, dass keinerlei Wechselwirkung zwischen den Chromophoren auftritt oder dass interchromophore Prozesse verboten wären. Kleine elektronische Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren verursacht durch geringe spektrale Überlappung (der Absorptions- und Emissionsspektren der verschiedenen Chromophore) mit einem Wert von wenigen reziproken Zentimetern können – obwohl sie vom elektrochemischen Standpunkt vernachlässigbar sind – schnelle Elektronen- oder Energietransferprozesse ermöglichen.^{[90],[171]}

Die nacheinander auftretenden Reduktionsprozesse sind reversibel. Im Gegensatz zu den Oxidationsvorgängen zeigt das $E_{1/2}$ für die erste Reduktionsstufe, dass die Ru-tpphz-Komplexe bessere Elektronenakzeptoren als $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ darstellen, z. B. ist $E_{1/2}^{(\text{red})}$ für Ru(tpphz) um 0,4 V positiver als für $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, weil das LUMO der tpphz-Komplexe, das am Phenazinteil lokalisiert ist, deutlich niedriger liegt. Dabei werden die Komplexe $\text{Ru}(\text{tpphz}^-)$, $\text{Ru}(\text{tpphz}^-)\text{Ru}$ und $\text{Ru}(\text{tpphz}^-)\text{Pd}$ gebildet. Es kann erwartet werden, dass das π^* -LUMO des mononuklearen Komplexes durch Komplexierung einer zweiten $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2]^{2+}$ -Einheit stabilisiert und damit auch gesenkt wird. Unsere Messungen ergaben eine Erniedrigung des tpphz- π^* -Orbitales von Ru(tpphz)Ru im Vergleich zu Ru(tpphz) von 280 mV. BREWER et al. beschreiben für ihre strukturell ähnlichen Systeme anodische Verschiebungen des ersten Reduktionssignals von 300-400 mV, BOLGER et al. erhielten für bpy-derivatisierte Ru-tpphz-Komplexe ca. 160 mV.^{[84],[172]}

Tab. 6 Potentiale E (in V vs. Fc/Fc⁺) für die Oxidation (^{ox}E) und die Reduktion (^IE) der Komplexe in ACN / 0,1M Bu₄NBF₄: a) Referenz [59] b) in ACN, 293 K, Referenz [175]; c) in ACN, 293 K; d) in getrocknetem DMF, 293 K, [84];

Komplex		^{ox} E	^I E	^{II} E	^{III} E	^{IV} E	^V E
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	a	0,84	-1,84	-2,03	-2,3		
$[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dppz})]^{2+}$	b	0,85	-1,44	-1,87	-2,07	-2,29	-2,55
Ru(tpphz)	c	0,83	-1,44	-1,91	-2,13	-2,31	-2,59
$[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{tpphz})]^{2+}$	d	0,85	-1,35	-1,81	-1,99	-2,21	
Ru(tpphz)Ru	c	0,83	-1,16	-1,88	-2,08	-2,31	
$[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{4+}$	d	0,86	-1,19	-1,79	-1,99	-2,20	
Ru(tpphz)Pd	c	0,80	-1,42	-1,88	-2,07	-2,22	

Die zweiten Reduktionspotentiale für Ru(tpphz) mit ^{II}E = -1,91 V bzw. Ru(tpphz)Pd mit ^{II}E = -1,88 V besitzen einen ähnlichen Wert wie das Reduktionspotential für $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, so dass daraus geschlossen werden kann, dass das zweite Elektron in das LUMO des bpy-Liganden eingebaut wird. Dabei ist zu bemerken, dass diese Potentiale auffällig weniger negativ sind als das zweite Reduktionspotential der meisten α -Diiminkomplexe des Typs $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{L})]^{2+}$.^[172] Das deutet auf eine vergleichsweise geringe oder fehlende Wechselwirkung mit dem ersten Elektron hin, anderenfalls sollten die Potentiale zu negativeren Werten verschoben sein. Für viele andere Brückenliganden erfolgt die zweite Reduktion im bimetallicen Komplex bei einem Potential, das vergleichbar mit dem ersten

Reduktionspotential des korrespondierenden Einkernkomplexes ist. Diese zweite Reduktion wird in diesen Fällen einer zweiten Reduktion des Brückenliganden zugeordnet.^[172] Für die $(tbbpy)_2Ru(tpphz)$ -Komplexe ist es daher äußerst wahrscheinlich, dass dieses zweite Elektron auf einem der zwei $tbbpy$ -Liganden lokalisiert ist, was zur Spezies $[(tbbpy)(tbbpy^{\cdot-})Ru(tpphz^{\cdot-})]$ führt.

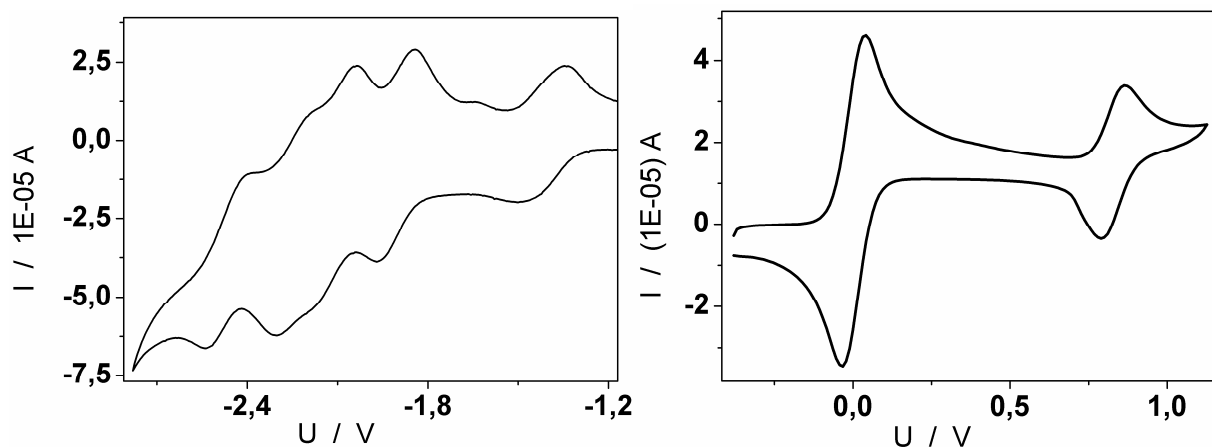


Abb. 70 Cyclovoltammogramm (CV) der Reduktion von $Ru(tpphz)$ (links, $c = 1 \text{ mmol/l}$) und der Oxidation von $Ru(tpphz)Ru$ (rechts, $c = 1 \text{ mmol/l}$) in ACN mit $TBABF_4$ (Potentiale bezogen auf $Fc/Fc^+ = 0 \text{ V}$)

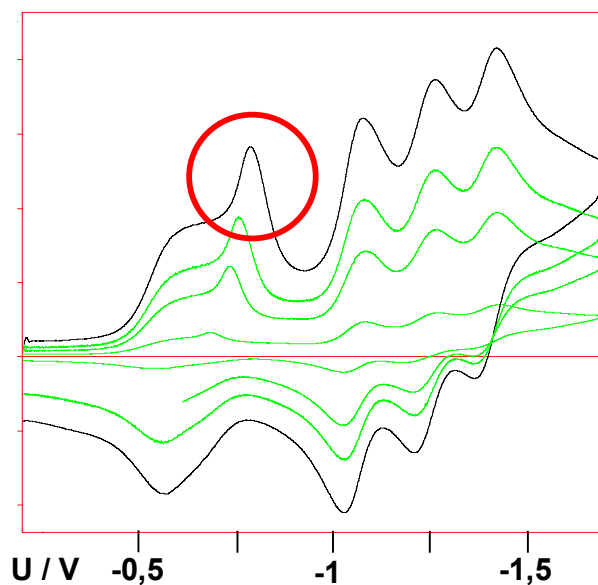


Abb. 71 Cyclovoltammogramm der Reduktion von $Ru(tpphz)Pd$, der rote Kreis markiert eine irreversible Reduktion, die einer Pd -Reduktion zugeordnet werden konnte;^[176]
(vs. $Ag/AgCl$, $E(Fc/Fc^+) = +0,827 \text{ V}$, mit Scannfrequenzen von 100, 200, 400 und 800 Hz; E^{red} : -1,077 V, -1,263 V, -1,422 V; Rückreaktion: 1,027 V, 1,208 V, 1,364 V)

Eine ähnliche Argumentation ist für das dritte Reduktionspotential möglich (siehe Tab. 6), dessen Werte für Ru(tpphz) und Ru(tpphz)Pd nur ca. 0,2 V höher als die des zweiten Reduktionspotentials für $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ liegen. Mit anderen Worten: Das dritte Elektron wird in den tp-phz-Systemen vom LUMO des zweiten bpy-Liganden aufgenommen. Das vierte Reduktionspotential bei ca. -2,3 V wurde von BOLGER et al. der zweiten Reduktion des tp-phz-Brückenliganden zugeordnet. Der Differenzbetrag von ca. 0,9 V zwischen der ersten und der zweiten Reduktion von tp-phz bei Ru(tp-phz) und Ru(tp-phz)Pd hat etwa den gleichen Wert wie der von dppz-Komplexen^[174] und ist vergleichbar mit den Werten für Phenazin selbst (was diese Zuordnung unterstützt).^[174]

In Gegenwart von Wasserspuren werden anodische Verschiebungen der Reduktionspotentiale beobachtet, die in Zusammenhang mit den außerordentlich basischen Phenazinstickstoffen der doppelt geladenen dppz^{2-} - bzw. tp-phz^{2-} -Spezies stehen,^{[84],[175]} welche leicht H-Brückenbindungen ausbilden können.

Der Ru(tp-phz)Pd-Komplex zeigt, neben dem bei allen tp-phz-Komplexen zu erwartenden „normalen“ Reduktionsverhalten, eine irreversible Stufe bei ca. -1,61 V ($\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 0$ V), die mit der Reduktion des Phenazin-Anteils des tp-phz überlappt. Durch Vergleich mit Literaturdaten^[176] kann dieses Signal einer irreversiblen Reduktion des Palladiums zugeordnet werden (Abb. 71).

In Rutheniumpolypyridyl-Komplexen ist der durch Licht anregbare MLCT-Zustand immer auf dem am leichtesten reduzierbaren Liganden lokalisiert. Außerdem überlagert in unserem System das dem Pd-Zentrum zugeordnete Reduktionspotential das des Pyrazinrings des tp-phz-Liganden. Folglich kann durch Licht geeigneter Wellenlänge ein Ladungstransferprozess auf die Ligandbrücke in Richtung des Zweitmetalls ausgelöst werden, dessen Reduktionspotential dem der Phenazineinheit ähnlich ist (Abb. 71).

5.2.4 Photophysikalische Eigenschaften von Ru(tp-phz)-Systemen

Die Absorptionseigenschaften von Ru(tp-phz), Ru(tp-phz)Ru, Ru(tp-phz)Pd und Ru(tp-phz)Pt in Acetonitril sind in Abb. 72 dargestellt. Die längstwelligen Absorptionsbanden der Rutheniumzentren sind in allen vier tp-phz-Komplexen nahezu identisch. Die phenazinbasierten $\pi-\pi^*$ -Übergänge verschieben sich nur unwesentlich von 382 nm für Ru(tp-phz) zu 378 nm für Ru(tp-phz)Pd bis hin zu 371 nm bei Ru(tp-phz)Ru. Nur der einkernige Ru(tp-phz)-Komplex zeigt eine intensive Emission bei Raumtemperatur. Die Emission der bimetallischen Komplexe ist von viel geringerer Intensität (Abb. 73), was mit literaturbekannten Werten übereinstimmt.^[84]

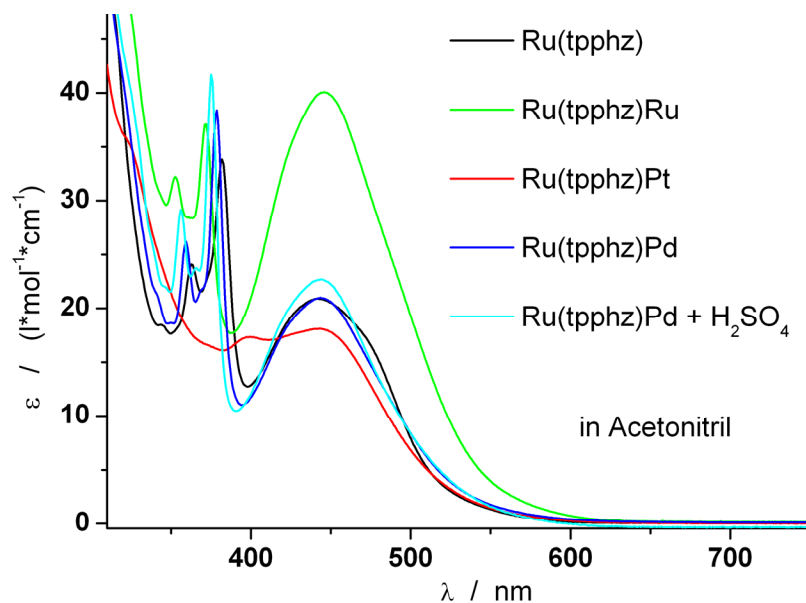


Abb. 72 Absorptionsspektren von Ru-tpphz-Komplexen in Acetonitril

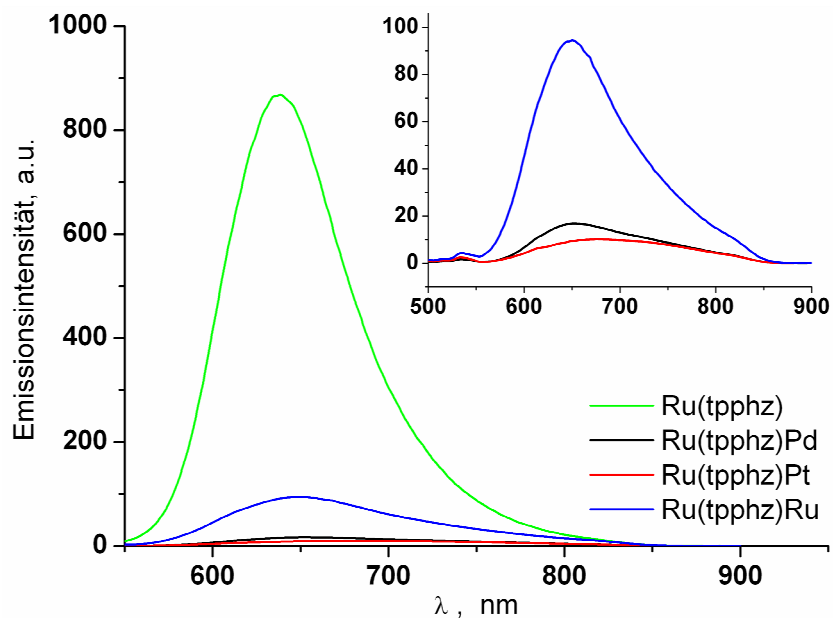


Abb. 73 Emissionsspektren von Ru-tpphz-Komplexen ($c = 1,6E-05$ mol/l in Acetonitril durch Anregung bei 450 nm)

Die Lebenszeiten der angeregten Zustände verschiedener Ru-tpphz-Komplexe sind in Tab. 7 aufgelistet. Dabei wurde bei Raumtemperatur für Ru(tpphz) in Acetonitril eine längere Lebenszeit als für Ru(tpphz)Pd gefunden. Die Tieftemperaturmessungen bei 77 K in einem

Ethanol-Methanol-Glas, bei denen Lösungsmiteleinfluss und Elektronentransferprozesse eine untergeordnete Rolle spielen sollten, zeigen Lebenszeiten der gleichen Größenordnung für beide Spezies.

Überraschend sind die Ergebnisse für den Ru(tpphz)Ru-Komplex. Es wurde eine duale Emission gefunden, wobei in sauerstoffhaltigem Methylenchlorid eine Komponente eine Lebenszeit von 100 ns und die andere sehr langlebige Komponente eine von 2,9 μ s aufweist.

Eine Erklärung für dieses Phänomen könnte die außerordentlich gute Abschirmung des auf dem Pyrazinring lokalisierten angeregten Zustands von Ru(tpphz)Ru durch die voluminösen tbbpy-Reste an beiden Seiten sein (Abb. 84, S. 96).

Tab. 7 Photophysikalische Eigenschaften der untersuchten Ru(tpphz)-artigen Komplexe.

(^a) T = 293 K, (^b) T = 77 K, EtOH:MeOH 4:1)

Komplex	Solvens	$\lambda_{\text{max, abs.}}$ [nm] ^a	$\lambda_{\text{max, em.}}$ [nm] ^a	$\lambda_{\text{max, em.}}$ [nm] ^b	τ_{aer} [ns] ^a	$\tau_{77\text{K}}$ [μ s] ^b
Ru(tpphz)	ACN	445	638	600 ^b	154	3.8
Ru(tpphz)Pd	ACN	445	652	640 ^b	27	2.23
	DCM	-	650	-	15 / 151	-
Ru(tpphz)Pt	ACN	442	676	-	-	-
Ru(tpphz)Ru	ACN	445	650	-	27 / 130	-
	DCM	448	645	-	100 / 2910	-

5.2.5 Charakterisierung des photoinduzierter Elektronentransfers

5.2.5.1 UV-vis-Spektroskopische Untersuchungen

Die elektrochemischen Untersuchungen haben gezeigt, dass das Redoxpotential für die Reduktion des phenazinbasierten Pyrazinrings und des benachbarten Palladiumzentrums in Ru(tpphz)Pd sehr ähnlich sind. Im photoangeregten Zustand der Ru-tpphz-Komplexe ist das Elektron auf diesem Pyrazinring lokalisiert,^[100] so dass eine Stabilisierung dieses Zustands potentiell zur Reduktion des Palladiums führen kann. Aus Arbeiten von CAMPAGNA und MACDONNELL ist bekannt, dass durch reduktive Löschung photoangeregter Ruthenium-Pyridophenazin-Komplexe mit Triethylamin (TEA) eine Photoreduktion des Phenazinteils des tpphz erreicht werden kann (Abb. 74).^[177]

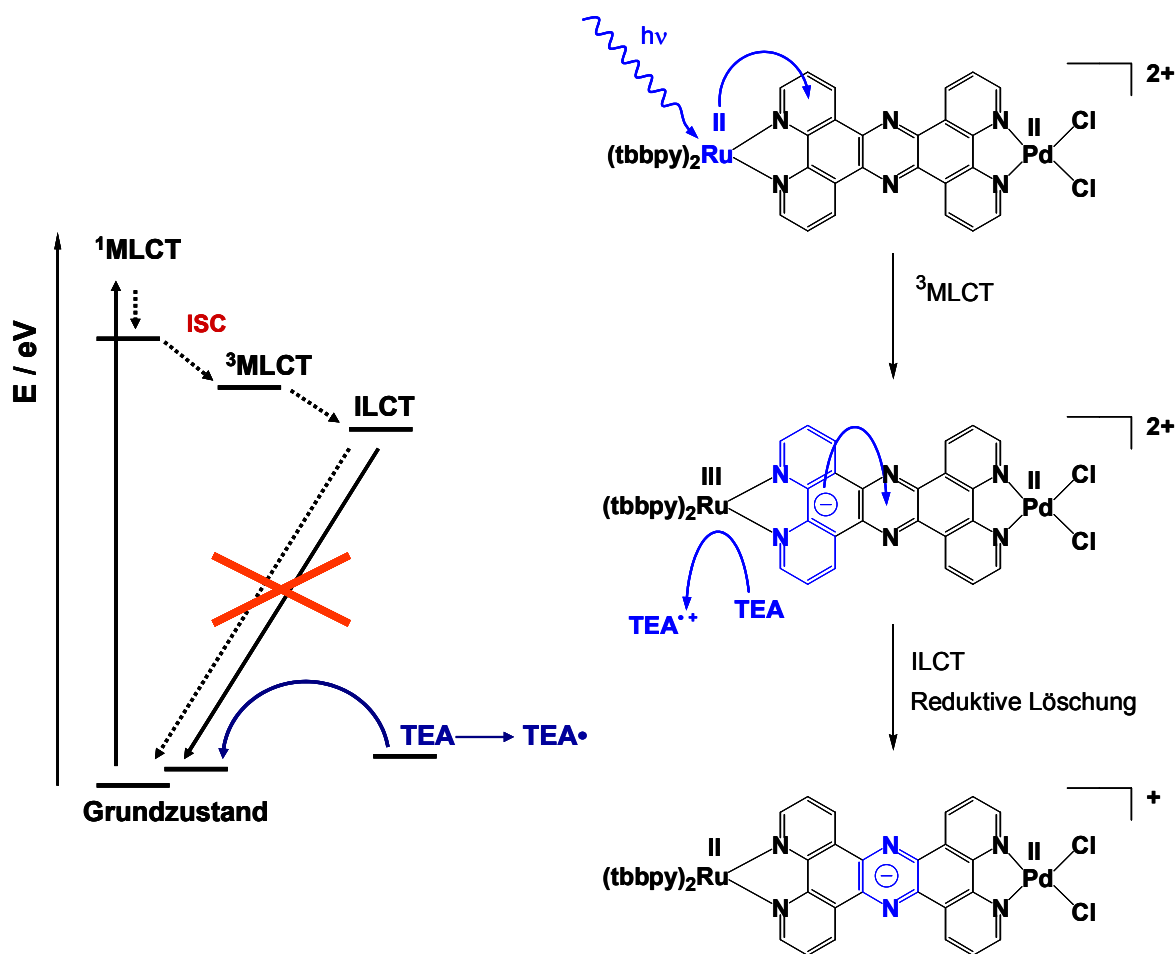


Abb. 74 Jablonski-Diagramm (links) und Reaktionsschema (rechts) für den photoinduzierten Ladungstransfer auf die tpphz-Einheit und die Reduktion des Ru^{III} durch Triethylamin (TEA)

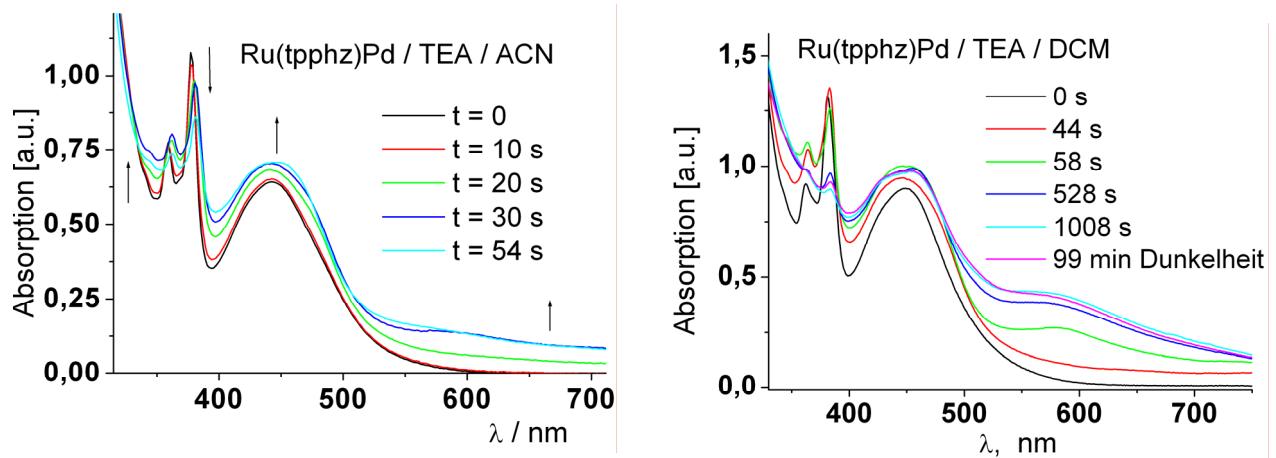


Abb. 75 Änderung der Absorptionsspektren bei Bestrahlung einer Lösung von Ru(tpphz)Pd (5×10^{-5} M) mit TEA (17,8 mM) als Elektronendonator in Acetonitril (ACN) links und in Methylenchlorid (DCM) rechts mit lichtemittierenden Dioden als Strahlungsquelle ($\lambda(\text{ems}) = 470 \pm 20$ nm).

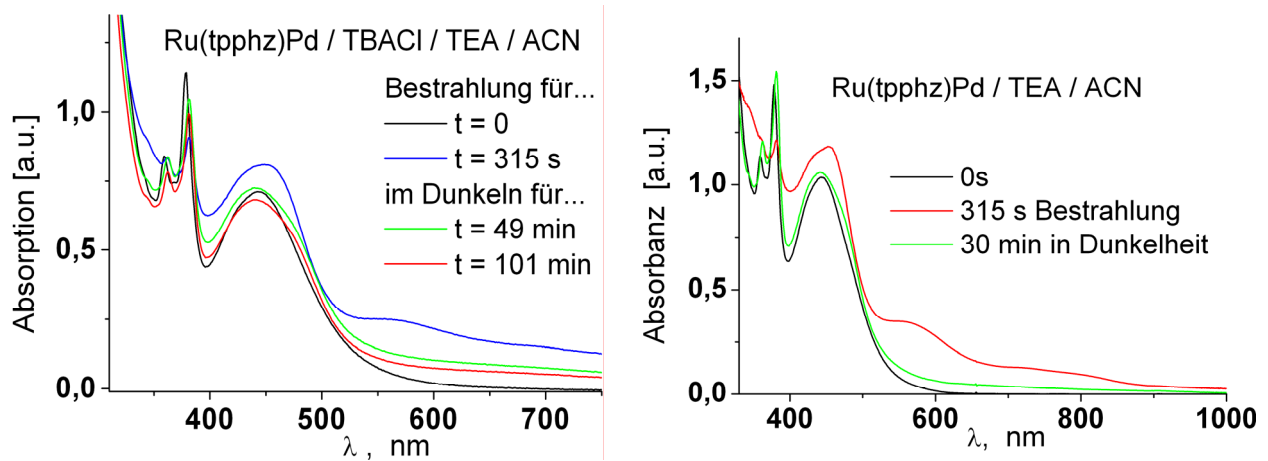


Abb. 76 Änderung der Absorptionsspektren bei Bestrahlung einer Lösung von Ru(tpphz)Pd (5×10^{-5} M) mit TEA (17,3 mM) als Elektronendonator in Acetonitril (ACN): links – mit TBACl (74 mM) als auxillare Chloridionenquelle; rechts – Verhalten des Absorptionsspektrums in Dunkelheit nach 315 s Bestrahlung;

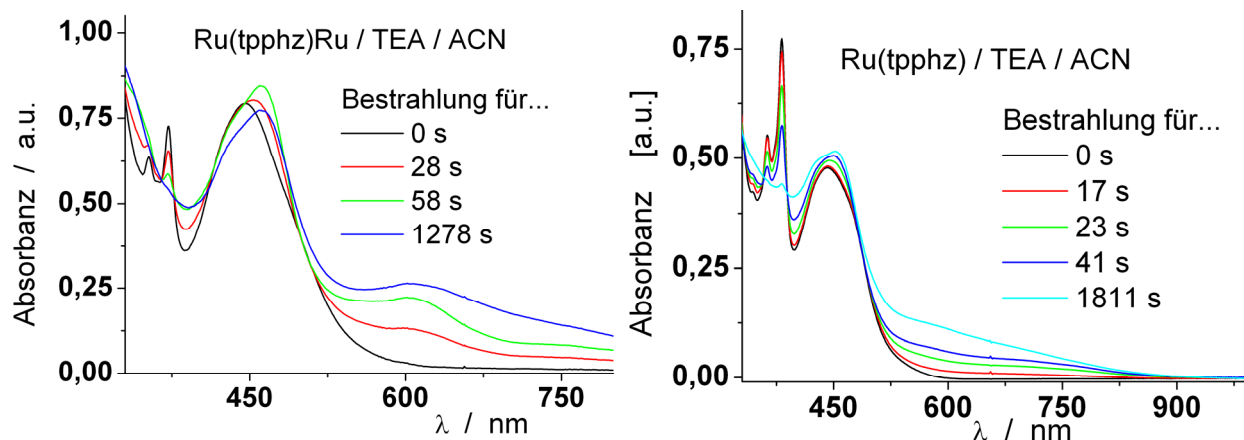


Abb. 77 Änderung der Absorptionsspektren von Ru(tpphz)Ru ($c = 2,3E-5$ M, links) und Ru(tpphz) ($c = 2,6E-5$ M rechts) bei Bestrahlung einer Lösung in ACN mit TEA ($c = 20$ mM) als Elektronendonator

Dieser Prozess ist mit einer signifikanten Änderung des UV-*vis* Spektrums verbunden.^[177] Die Untersuchung von Ru(tpphz), Ru(tpphz)Ru und Ru(tpphz)Pd unter analogen Bedingungen zeigt ein Absinken der Intensität der Absorptionsbande bei 380 nm (Phenazin- π - π^* -Übergang) und ein Anwachsen im Bereich um 600 nm (Abb. 75 links) – analog zu den Ergebnisse der Experimente von CAMPAGNA und MACDONNELL. Erst kürzlich wurden von KELLY et al. Untersuchungen publiziert (siehe Kapitel 3.2.1.1, Abb. 19), bei denen verwandte Rhenium(I)-Dipyridophenazin-Komplexe durch photoinduzierte Oxidation von Alkoholen zu Dihydrophenazin-Komplexen reduziert wurden. Die Bildung eines vollständig reduzierten Pyrazinrings konnte mittels NMR- und UV-*vis*-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden. Außerordentlich interessant erscheint die Beobachtung, dass während der Photoreaktion des Rhenium-Komplexes eine Veränderung der Absorptionsspektren registriert werden konnte, die denen der zuvor besprochenen Ru-Komplexe sehr ähnlich ist.^[82] Nicht zuletzt gibt es Parallelen zu den Arbeiten von DAVIS et al. aus dem Jahr 1971, die die photoreduktive Umwandlung von Phenazin zu 5,10-Dihydrophenazin untersuchten und das Verschwinden der phenazintypischen Absorptionsbande bei 365 nm beobachteten.^[179] Sowohl die photoreduzierten Systeme von KELLY als auch diejenigen von MACDONNELL waren unter Luftausschluss stabil, und ihre Absorptionsspektren veränderten sich nur nach Zugabe von Sauerstoff. Die Absorptionsspektren der photoreduzierten Komplexe Ru(tpphz), Ru(tpphz)Ru (beide in Acetonitril, Abb. 77) und Ru(tpphz)Pd in Dichlormethan (Abb. 75, rechts) waren ebenfalls über mehrere Stunden stabil. Das Absorptionsspektrum des photoreduzierten Ru(tpphz)Pd in Acetonitril wandelt sich hingegen bereits innerhalb von 30 min komplett in das Ausgangsspektrum zurück (Abb. 76 rechts). Gibt man Tetrabutylammoniumchlorid als

zusätzliche Chloridionenquelle zu, um Prozesse, wie z. B. die Chloriddissoziation am Palladiumdichloro-Zentrum zu beeinflussen, führt dies zu einer Stabilisierung des Absorptionsspektrums des photoreduzierten Komplexes (Abb. 76 links): Die unter Bestrahlung entstandene Spezies benötigt eine längere Zeitspanne, um wieder zur „Ausgangsspezies“ zurückzureagieren. Das lässt die Vermutung zu, dass Chloriddissoziation am Palladiumzentrum mit diesem Prozess einhergeht.

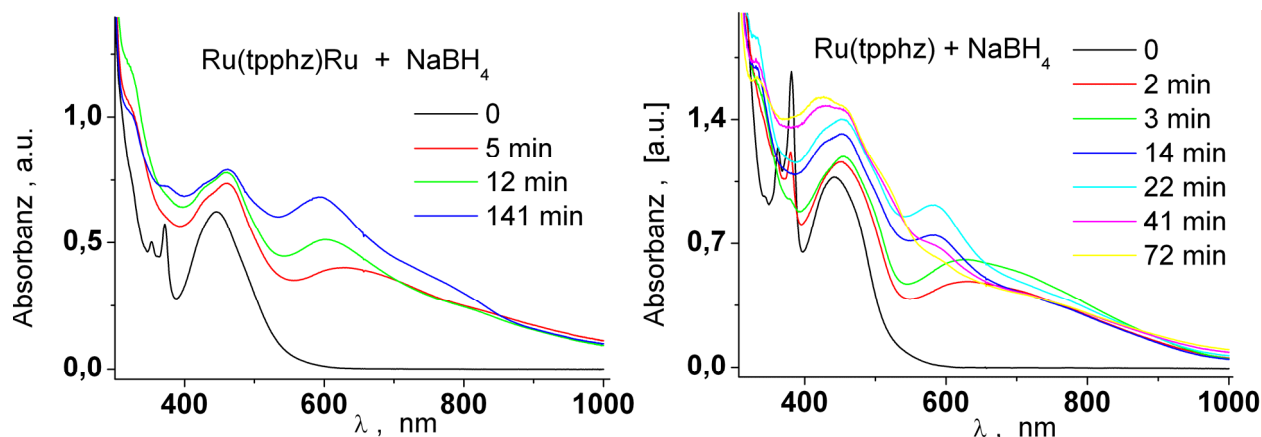


Abb. 78 Chemische Reduktion von Ru(tpphz)Ru (links, 1,5E-5 mol/l) und Ru(tpphz) (rechts, 4,5E-5 M) in Acetonitril durch Zugabe von einem Überschuss an NaBH₄

Der Vergleich der UV-*vis*-Spektren, die unter Bestrahlung gewonnenen wurden, mit den Spektren, die durch chemische Reduktion mit NaBH₄ (ohne Bestrahlung)^[178] erhalten wurden, sollte zu mehr Informationen über die reduzierte Spezies führen. Dazu wurde zu einer argongesättigten Lösung von Ru(tpphz) bzw. Ru(tpphz)Ru, ein Überschuss an NaBH₄ als Reduktionsmittel zugegeben, und nachfolgend die spektroskopischen Veränderungen gemessen. In beiden Fällen (Abb. 78) entsteht eine Absorptionsbande bei 650 nm. Im weiteren Verlauf verschiebt sich das Maximum dieser Bande zu einer Wellenlänge von etwa 610 nm. Bei Ru(tpphz)Ru erscheint damit die erschöpfende Reduktion erreicht zu sein. Im Fall von Ru(tpphz) sinkt jedoch die Intensität des Maximums bei 610 nm, im Gegenzug nimmt die Intensität der Absorption zwischen 390 und 440 nm zu und ändert dabei auch ihre Form. Der Unterschied zwischen Ru(tpphz) und Ru(tpphz)Ru besteht darin, dass die periphere bpy-Sphäre in Ru(tpphz) nicht koordiniert ist und daher zusätzlich reduziert werden kann, während diese Sphäre im Ru(tpphz)Ru durch Ru-Koordination für eine weitere Reduktion infolge Komplexbildung mit dem kinetisch inerten Ru(II) nicht mehr zur Verfügung steht (Abb. 79). Damit ergibt sich

möglicherweise die Erklärung für die weitere Veränderung des Absorptionsspektrums von Ru(tpphz) im Vergleich zu Ru(tpphz)Ru.

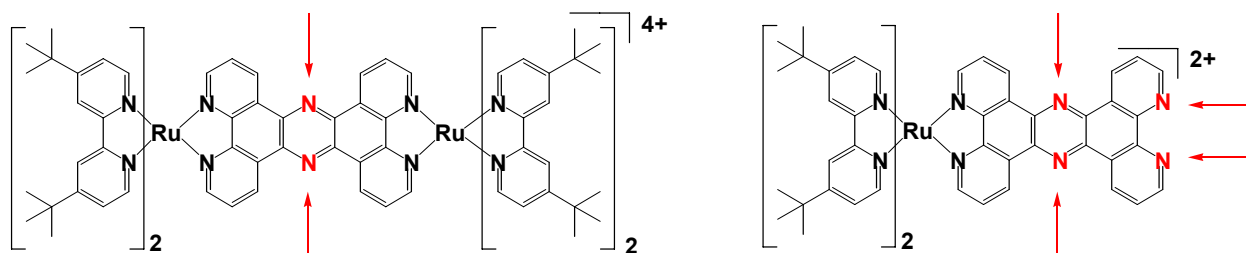


Abb. 79 Möglichkeiten des reduktiven Angriffs von NaBH₄ bei Ru(tpphz)Ru, links, und Ru(tpphz), rechts

Zusammenfassend kann man sagen, dass die UV-*vis* Spektren von photochemisch erzeugten reduzierten Ru-tpphz-Spezies mit den UV-*vis* Spektren von Ru-tpphz-Spezies, die durch chemische Reduktion mit NaBH₄ erhalten wurden, weitgehend übereinstimmen. Somit können sie einer am Pyrazinring zweifach reduzierten Rutheniumtetrapyridophenazinspezies zugeordnet werden.

5.2.5.2 ESR-spektroskopische Untersuchungen

Um weitere Informationen über die in diesen Systemen ablaufenden photoinduzierten Prozesse zu erhalten, wurden $\text{Ru}(\text{tpphz})$, $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Ru}$ und $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$ in Dichlormethan mit Triethylamin als reduktivem Quencher unter Bestrahlung mittels ESR-Spektroskopie untersucht. KAIM et al. haben bereits ESR-Untersuchungen an verwandten elektrochemisch reduzierten Ruthenium-dipyridophenazin-Komplexen durchgeführt und konnten ein Radikalanion auf dem Pyrazinring identifizieren.^[175] Durch den für die beschriebenen Untersuchungen entwickelten experimentellen Aufbau gelang es erstmalig, eine nahezu identische ESR-aktive Spezies photochemisch bei Raumtemperatur für alle drei Komplexe zu erzeugen (Abb. 80). Da ohne Triethylamin kein Signal erhalten wurde, kann das in Anwesenheit von Triethylamin erzeugte Signal einem photochemisch gebildeten Radikalanion zugeordnet werden.

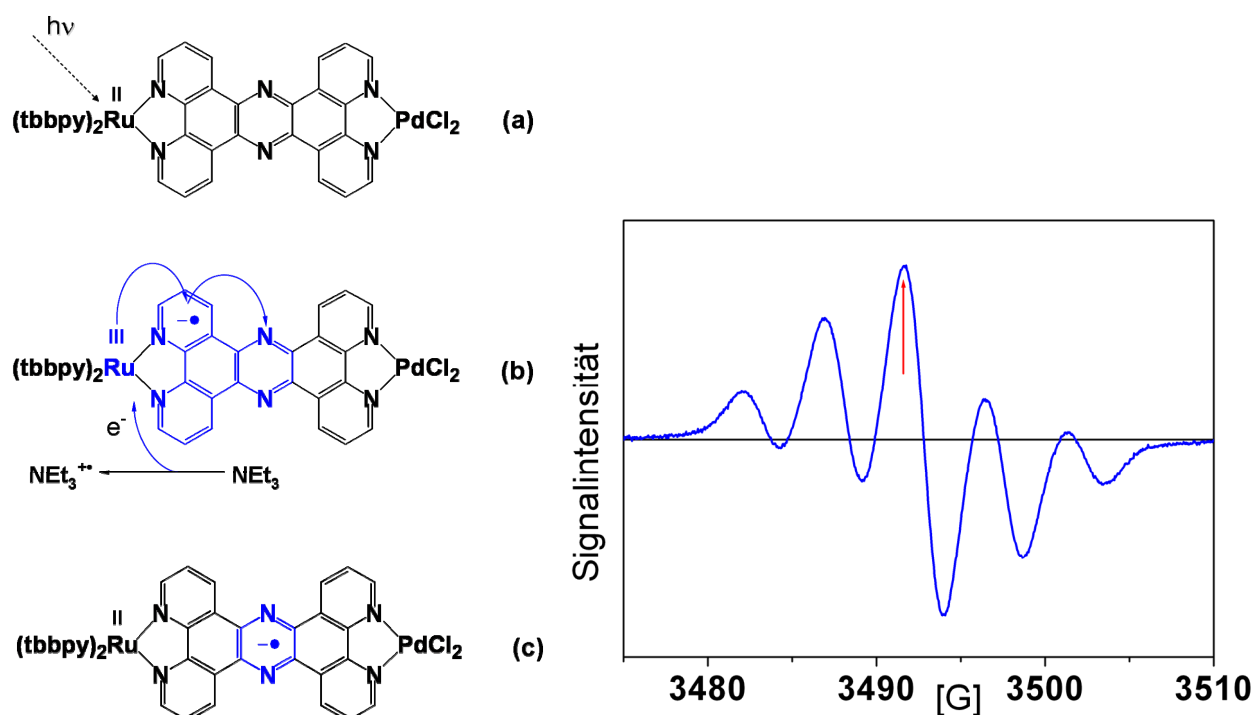


Abb. 80 links) Photoinduzierter Ladungstransfer (a) vom Ru-Zentrum auf den Pyrazinring von tpphz gefolgt von Reduktion des Rutheniums durch TEA (b) führt zum Radikalanion (c), welches ein charakteristisches ESR-Spektrum aufweist (rechts);

Um einen detaillierteren Einblick in die während der Bestrahlung ablaufenden Prozesse zu gewinnen, wurden zeitabhängige ESR-Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurde eine Küvette mit der entsprechenden Komplexlösung in Methylenechlorid zwischen den Polschuhen des ESR-

Gerätes positioniert und als Bestrahlungsquelle eine HBO-Lampe mit einem Filter und einer strahlfokussierenden Optik verwendet, so dass das Licht aus der 436-nm-Linie der HBO-Lampe auf die Probe gelenkt wurde. Das Signal wurde schließlich auf das in Abb. 80 rechts durch den roten Pfeil markierte Maximum eingelogggt.

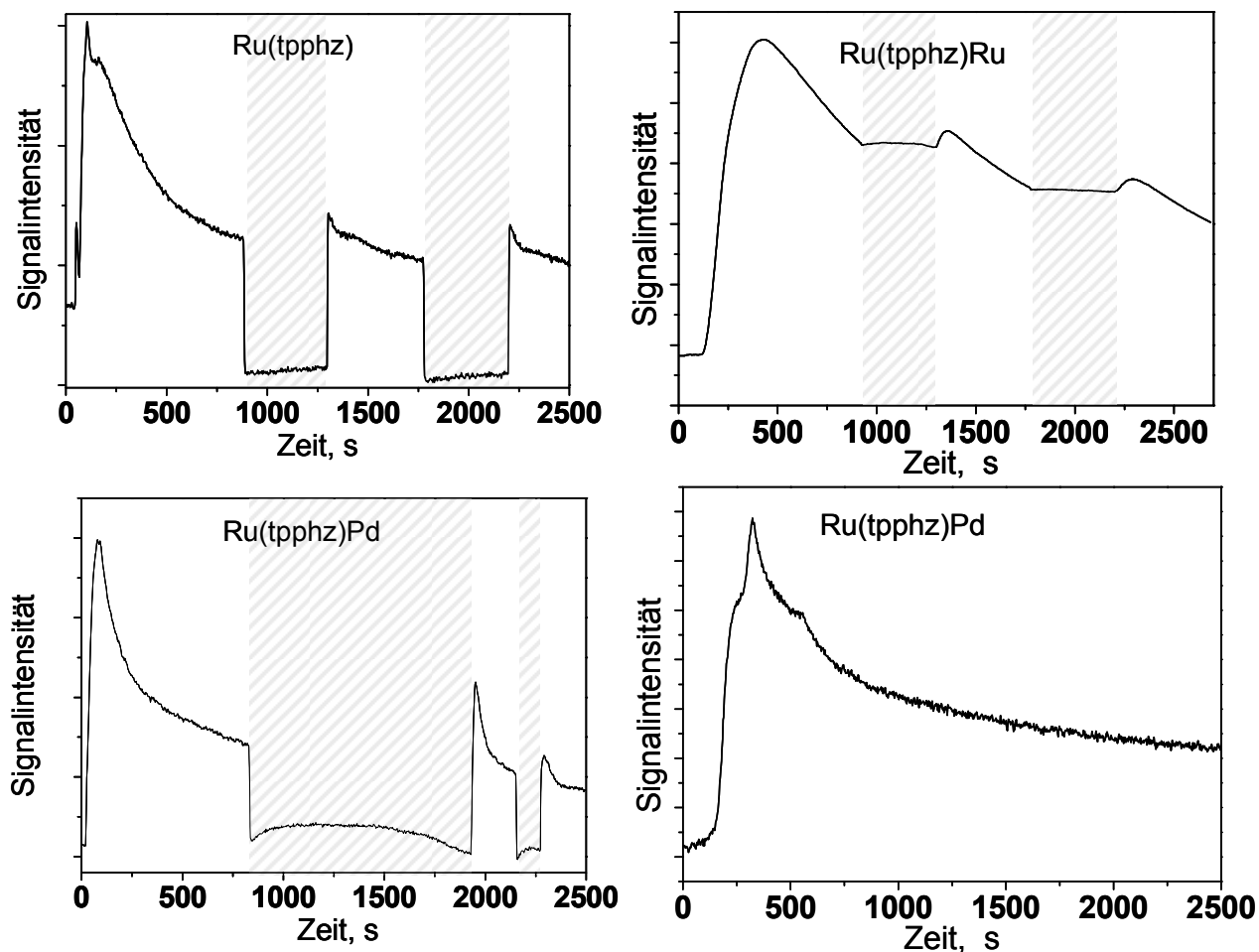


Abb. 81 Zeitabhängige ESR-Spektroskopie von Ru-tpphz-Komplexen in CH_2Cl_2 unter Bestrahlung mit einer HBO-Lampe (Grau unterlegt sind Perioden der Dunkelheit);

1. Oben links: Ru(tpphz) ($c = 2,6 \text{ E-}04 \text{ mol/l}$), TEA ($c = 14,4 \text{ E-}3 \text{ mol/l}$).
2. Oben rechts: Ru(tpphz)Ru ($c = 2,4 \text{ E-}04 \text{ mol/l}$), TEA ($c = 14,4 \text{ E-}3 \text{ mol/l}$).
3. Unten links: Ru(tpphz)Pd ($c = 2 \text{ E-}04 \text{ mol/l}$), TEA ($c = 18 \text{ E-}3 \text{ mol/l}$).
4. Unten rechts: Ru(tpphz)Pd ($c = 1,2 \text{ E-}04 \text{ mol/l}$), TEA ($c = 14,4 \text{ E-}3 \text{ mol/l}$).

Die Darstellung in Abb. 81.1 zeigt das Verhalten des Ru(tpphz)-Komplexes unter Bestrahlung. Die grau unterlegten Bereiche sind die Zeitintervalle, in denen die Beleuchtung unterbrochen wurde. Man kann beobachten, dass nach dem Einschalten des Lichts die Signalintensität der

Radikalspezies steil ansteigt, ein Maximum durchläuft und dann wieder abfällt. Nach Unterbrechung der Bestrahlung bricht das Signal steil ab und im Folgenden können im Dunkeln keine radikalischen Zustände mehr detektiert werden. Erst bei erneuter Bestrahlung steigt die Konzentration der Radikalspezies wieder steil an, durchläuft ein Maximum und sinkt danach wieder ab – die maximale Signalintensität, die nach jeder Dunkelphase durchlaufen wird, ist dabei jedoch jedes Mal geringer.

Das Verhalten des Ru(tpphz)Pd-Komplexes unter Bestrahlung ist in Abb. 81.3 dargestellt. Man beobachtet nach dem Einschalten des Lichts ein Ansteigen der Signalintensität der Radikalspezies. Anschließend durchläuft die Signalintensität ein Maximum, danach fällt sie – wie bei Ru(tpphz) – wieder ab. Nach Unterbrechung der Bestrahlung fällt die Signalintensität ab, erhöht sich dann langsam über einen längeren Zeitraum und fällt dann langsam wieder ab (Abb. 81.3, die Dunkelphase ist wiederum grau unterlegt). Anders als für Ru(tpphz) kommt es bei Ru(tpphz)Pd zu einer „Repopulierung“ von radikalischen Zuständen in der Dunkelphase. Dieses Verhalten kann unter Berücksichtigung der UV-vis-spektroskopischen und elektrochemischen Untersuchungen in den Kapiteln 5.2.5.1 und 5.2.3 folgendermaßen interpretiert werden: Durch die Bestrahlung von Ru(tpphz)Pd wird die in Abb. 80c dargestellte Spezies gebildet. Nach wenigen Minuten sinkt die Konzentration dieser Spezies unter Bestrahlung wieder ab, d. h. sie wandelt sich in eine andere Spezies um. Die Lösung in der Küvette zeigte während der Experimente eine Farbänderung von gelborange nach grün, was mit den UV-vis-Untersuchungen übereinstimmt, die die Bildung einer reduzierten (Di)hydrophenazinspezies nahe legen. Abb. 81.4 zeigt das Verhalten von Ru(tpphz)Pd unter kontinuierlicher Bestrahlung. Die Radikalkonzentration sinkt zwar nach dem Überschreiten des Maximums, erreicht aber während des Messintervalls nicht den Ausgangswert. Dieses generelle Verhalten – die photochemische Reduktion der Phenazineinheit zum (Di)hydrophenazin (Abb. 82) – kann in allen untersuchten Spezies Ru(tpphz)Pd (Abb. 81.3 und Abb. 81.4), Ru(tpphz) (Abb. 81.1) und Ru(tpphz)Ru (Abb. 81.2) beobachtet werden.

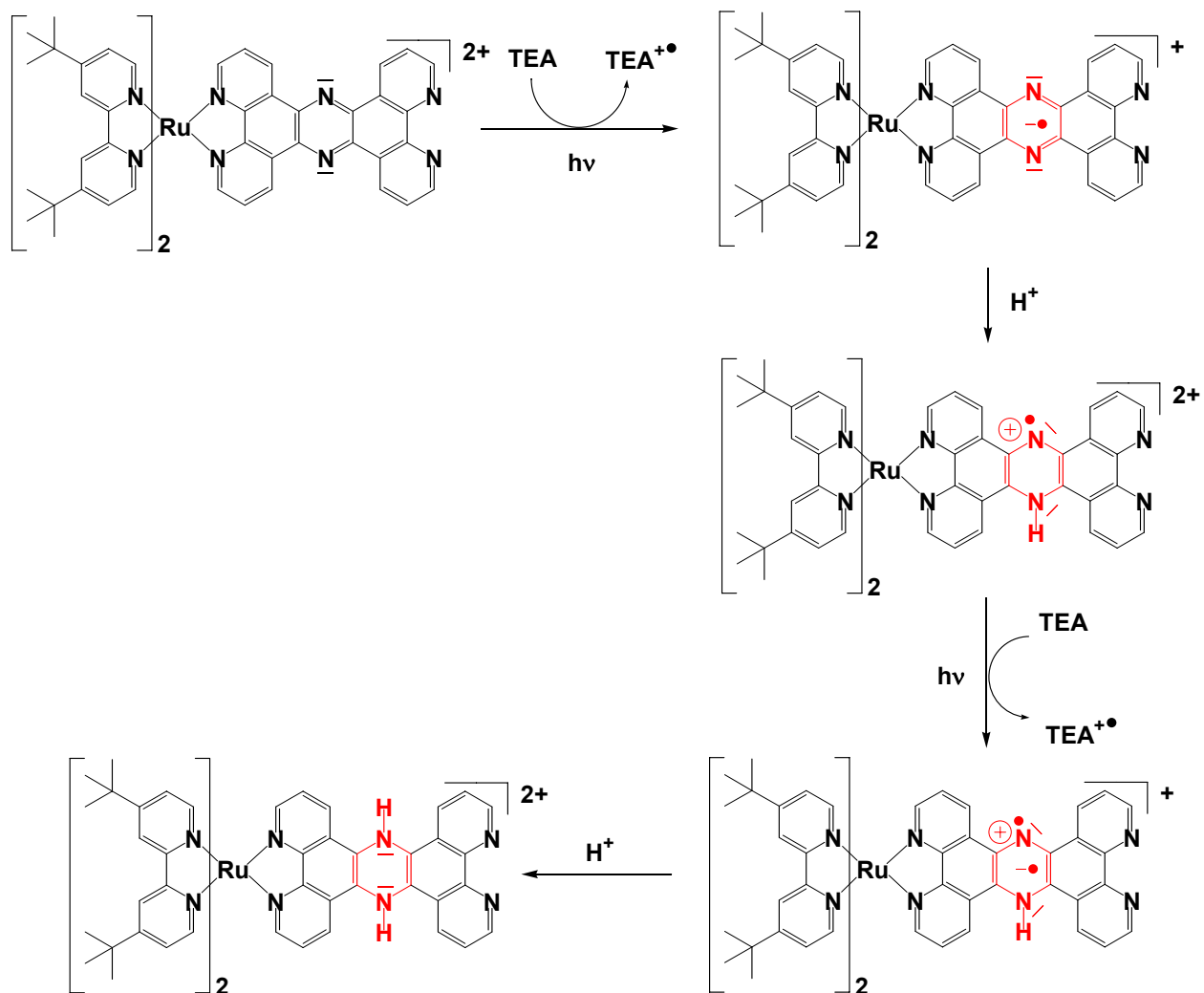


Abb. 82 Postulierter photoreduktiver Reaktionsweg von Ru(tpphz) zu Ru(tpphz)H₂

Unterschiedlich ist das Verhalten dieser Spezies jedoch während der „Dunkelphase“: Der bei Ru(tpphz)Pd und Ru(tpphz) beobachtete steile Signaleinbruch könnte mit einer „Abreaktion“ der Radikalspezies mit anderen Spezies der Lösung und der fehlenden photochemischen Regenerierung im Zusammenhang stehen. Doch warum im Fall von Ru(tpphz)Pd im Gegensatz zu Ru(tpphz) wieder ESR-aktive Spezies in Dunkelheit regeneriert werden, bedarf noch einer Klärung. Die Reduktionspotentiale der Pyrazineinheit von tpphz und des Pd-Zentrums liegen im gleichen Potentialbereich, wie die elektrochemischen Messungen gezeigt haben. Es wäre somit möglich, dass das Palladiumzentrum von Reduktionsäquivalenten, die auf dem Pyrazinring lokalisiert sind, zu einer niedervalenten Palladiumspezies umgewandelt werden kann (Abb. 83 A). Anschließend kann der Pyrazinring wieder durch photoinduzierte MLCT-Prozesse reduziert werden. In der Dunkelheit reagieren andererseits die Pyrazinradikalzustände, wie oben

postuliert, schnell ab. Danach könnte eine Reoxidation des Palladiums zur Oxidationsstufe II erfolgen – verbunden mit einem Elektronentransfer in das pyrazinzentrierte LUMO, was erneut zu ESR-aktiven Spezies führen würde (Abb. 83 A).

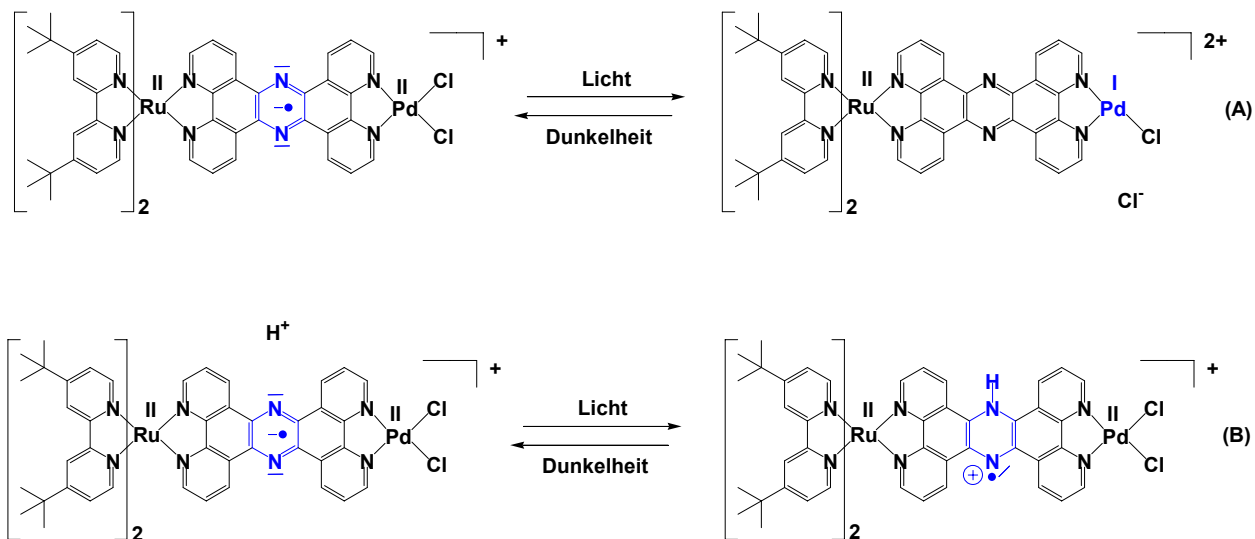


Abb. 83 Mögliche Erklärungen für die Rückbildung eines ESR-Signals eines Pyrazin-Radikal-Anions in Dunkelheit

Eine andere mögliche Ursache dieses Effekts könnte ein Gleichgewicht zwischen einer Ru^{II}(tpphz⁻)Pd^{II}-Spezies und einer einfach protonierten, einfach reduzierten Ru^{II}(tpphzH)Pd^{II}-Spezies sein (Abb. 83 B). Unter Lichteinfluss findet die schrittweise Photoreduktion der Pyrazinsphäre statt (Abb. 82). In Gegenwart von Protonen sind die basischen Pyrazinstickstoffe der einfach- bzw. zweifachreduzierten Pyrazineinheit sicherlich protoniert. Eine einfach reduzierte, protonierte Pyrazineinheit (Abb. 83 B, rechts) wird unter Lichteinfluss durch photoinduzierte MLCT-Prozesse ein weiteres Mal reduziert (Abb. 82). In Dunkelheit wird der Pyrazinring nicht weiter reduziert. Wenn in diesem einfach reduzierten, einfach protonierten Zustand des Pyrazinrings ein Protonierungsgleichgewicht besteht, wäre das eine Erklärung für die Rückbildung von radikalischen Spezies (Abb. 83 B, links), die im ESR-Spektrum erkennbar ist (Abb. 81, links unten).

Der Ru(tpphz)Ru-Komplex verhält sich dem Ru(tpphz)-Komplex vergleichbar – in den Dunkelphasen fällt die Signalintensität jedoch nicht ab. Das Fehlen dieses Signalabfalls beim Beginn der Dunkelphase von Ru(tpphz)Ru ist unter Umständen der Raumerfüllung durch die zweite [(tbbpy)₂Ru]-Einheit geschuldet (Abb. 84). Der Raum über und unter der tpphz-Ebene ist

durch die sterisch anspruchsvollen tbbpy-Liganden abgeschirmt. Um die zentrale Pyrazineinheit anzugreifen, ist im Gegensatz zu Ru(tpphz)Ru bei Ru(tpphz) bzw. Ru(tpphz)Pd der Raum ober- bzw. unterhalb der tpphz-Ebene wenigstens von einer Seite, nämlich der freien bzw. der palladiumkoordinierenden Seite aus gut zu erreichen.

Durch die größere Stabilität von Ru(tpphz⁻)Ru sinkt die ESR-Signalintensität nur durch die Umwandlung in die einfach reduzierte, einfach protonierte Spezies, wohingegen im Dunkeln die Konzentration von Ru(tpphz⁻)Ru nahezu konstant bleibt. Dabei ist der Angriff von Protonen auf die überaus basischen Pyrazinstickstoffe von Ru(tpphz⁻)Ru nur von oben oder unten möglich.

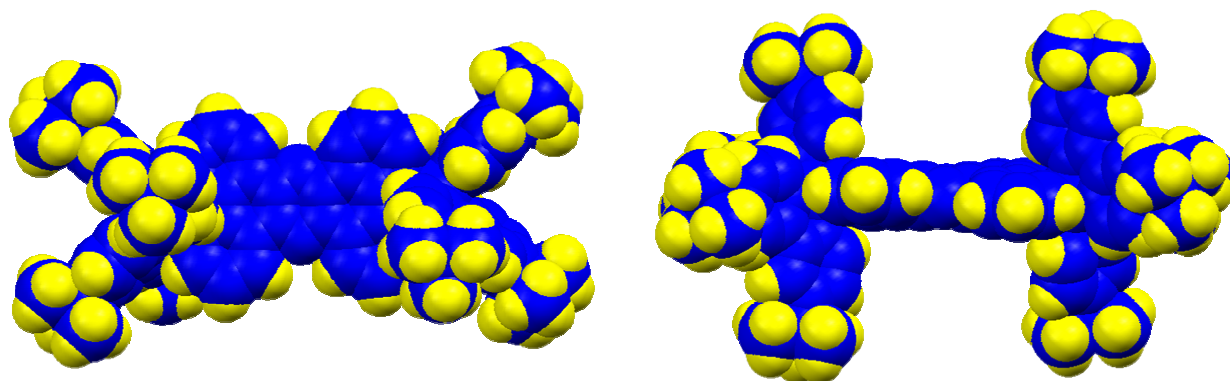


Abb. 84 Raumerfüllende Darstellung der Festkörperstruktur von Ru(tpphz)Ru; links – Ansicht von oben, rechts – Seitenansicht.

5.2.5.3 Vergleich der Festkörperstrukturen von Ru(tpphz)-Komplexen

Die ESR-spektroskopischen und die UV-vis-spektroskopischen Experimente sind beide zeitabhängig durchgeführt worden und geben Hinweise auf die photochemische Bildung einer zentralen 1,4-Dihydropyrazineinheit in tpphz-Komplexen. Der Ru(tpphz)-Komplex hat neben den Pyrazinstickstoffen auch noch freie Phenanthrolinstickstoffe, die potentiell reduzierbar wären. Im Folgenden sollen die erhaltenen Molekülstrukturen und Struktur motive im Zusammenhang mit den im Kristall möglichen H-Brückenbindungsmustern und dem Einfluss von Protonierung und Reduktion des tpphz-Liganden auf die Ligandgeometrie im Komplex diskutiert werden.

Eine Vielzahl von Kristallisationsversuchen führte zum Teil zu Einkristallen hoher Qualität. Dazu wurden unter anderem die Lösungsmittel variiert. In Tab. 8 sind Details zu den auf verschiedene Art und Weise gewonnenen Kristallen des Ru(tpphz) aufgelistet.

Alle kristallisierten Ru(tpphz)-Komplexe bilden eine dimere Struktur im Festkörper aus. Die Strukturen A und B enthalten Lösungsmittelmoleküle und Hexafluorosphatanionen, die weder mit den Stickstoffen der Pyrazineinheit noch mit denen der freien Phenanthrolinsphäre wechselwirken. In den Strukturen C, D und E, die unter annähernd gleichen Bedingungen aus Toluol, Ethanol und einem Tropfen Schwefelsäure kristallisiert werden konnten, sind über den Pyrazinringen und in der Nähe der freien Phenanthrolinsphären der Dimere Sulfat- und Ethylsulfatanionen zu finden (Tab. 8). Die Abstände von den Sulfat- und Ethylsulfatsauerstoffen zu Pyrazin- bzw. Phenanthrolinstickstoffen lassen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Stickstoffatomen und den Ethylsulfat- bzw. Sulfatanionen vermuten.

Tab. 8 Der Ru-tpphz-Komplex konnte unter verschiedenen Bedingungen kristallisiert werden.

	Komplex	Wasserstoffbrückenpartner		Lösungsmittel
		Pyrazin	Freies Phenanthrolin	
A	Ru(tpphz)	-	-	ACN, Benzen
B	Ru(tpphz)	-	-	Aceton, Toluol
C	Ru(tpphz)	EtOSO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Toluol, EtOH, H ₂ SO ₄
D	Ru(tpphz)	0,5*EtOSO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Toluol, EtOH, H ₂ SO ₄
E	Ru(tpphz) ^[red]	EtOSO ₃ ⁻	EtOSO ₃ ⁻	Toluol, EtOH, H ₂ SO ₄

In Struktur E war es möglich, ein Wasserstoffatom an einem Stickstoff der freien Koordinationsseite des Brückenliganden aus der Differenzfouriersynthese zu lokalisieren und isotrop zu verfeinern. Die Lokalisierung von Wasserstoffatomen mittels Röntgenbeugung ist jedoch aufgrund der geringen Elektronendichte ein prinzipielles Problem. Daher wird im Folgenden nur das H-Brückenbindungssystem des tp₃hz-Liganden diskutiert, das sowohl aus N-H···O als auch N···H-O Wechselwirkungen resultieren kann.

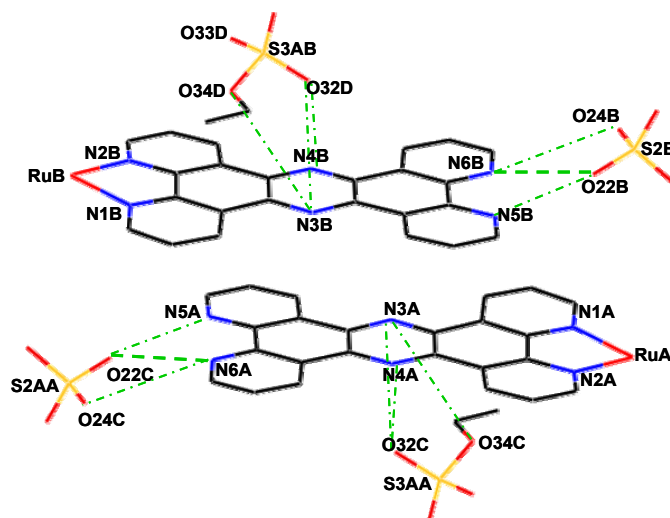


Abb. 85 Strukturmotiv C – Ru(tp₃hz) ordnet sich zu Dimeren, dabei befinden sich über den tp₃hz-Ebenen jeweils ein Ethylsulfat und in der Nähe der freien Phenanthrolinsphären je ein Sulfat. Potentielle H-Brückenbindungen sind grün eingezeichnet: stark – Strich-Strich; schwach – Strich-Punkt.

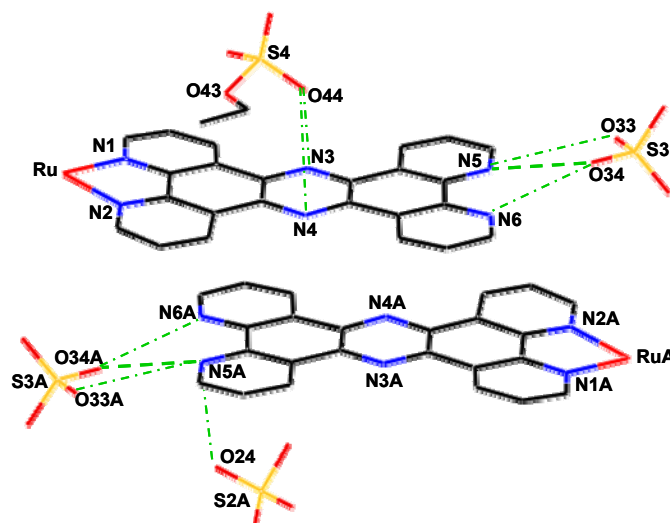


Abb. 86 Strukturmotiv D – Ru(tp₃hz) ordnet sich zu Dimeren, dabei befindet sich über einer tp₃hz-Ebene ein Ethylsulfat und in der Nähe der freien Phenanthrolinsphären je ein Sulfat. Potentielle H-Brückenbindungen sind grün eingezeichnet: stark – Strich-Strich; schwach – Strich-Punkt.

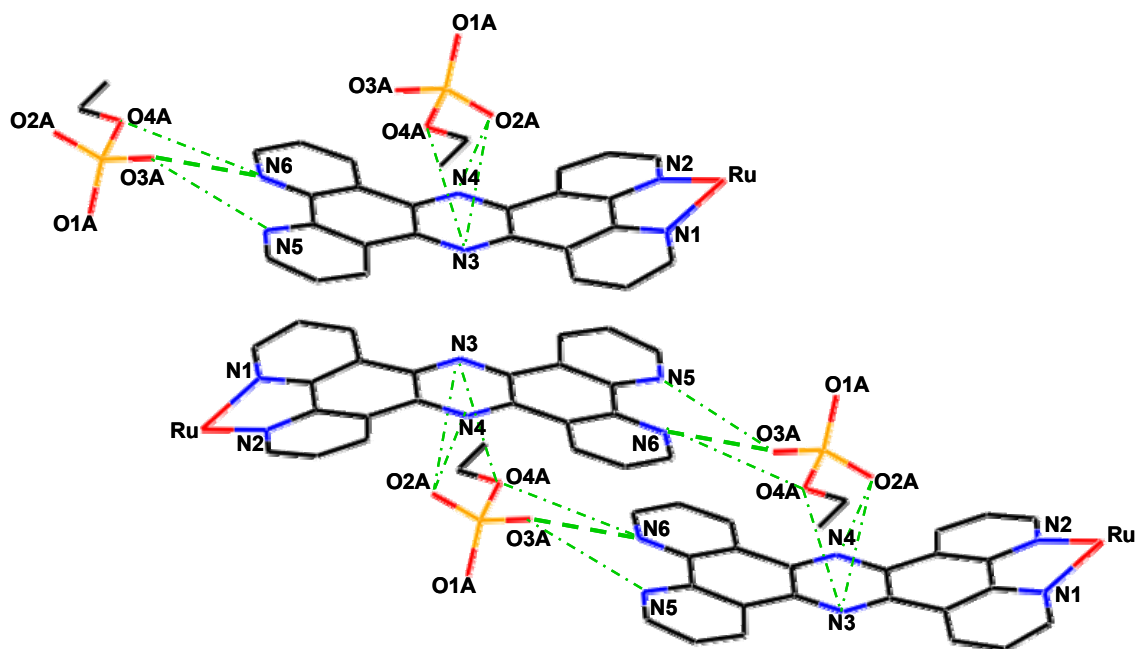


Abb. 87 Überstruktur von $\text{Ru}(\text{tpphz})^{[\text{red}]}$ (Struktur E): Es bilden sich $\text{Ru}(\text{tpphz})^{[\text{red}]}$ -Dimere aus. Diese sind so zueinander ausgerichtet, dass sich in der Nähe jedes Ethylsulfates jeweils N5 und N6 von einer ersten sowie N3 und N4 von einer zweiten $\text{Ru}(\text{tpphz})^{[\text{red}]}$ -Einheit befinden. Potentielle H-Brückenbindungen sind grün eingezeichnet: stark – Strich-Strich; schwach – Strich-Punkt.

Der kurze Abstand zwischen dem Sulfat-Sauerstoff O22B und dem Phenanthrolin-Stickstoff N6B von 2,728 Å in Strukturmotiv C und zwischen dem Sulfat-Sauerstoff O34 und dem Phenanthrolin-Stickstoff N5 von 2,712 Å in Strukturmotiv D lässt die Schlussfolgerung zu, dass zwischen diesen Phenanthrolinstickstoffen N6B bzw. N5 und den korrespondierenden Sulfatsauerstoffen Wasserstoffbrückenbindungen existieren. Über dem zentralen Pyrazinring jeder $\text{Ru}(\text{tpphz})$ -Einheit des Dimers in Struktur C konnte ein Ethylsulfat gefunden werden. Die Bildung von Ethylsulfat findet unter diesen Kristallisationsbedingungen anscheinend leicht statt, da neben Strukturmotiv C auch in allen anderen, unter Zugabe von Schwefelsäure kristallisierten Ansätzen (D und E), Ethylsulfat in der Elementarzelle lokalisiert werden konnte. In Struktur E befindet sich in der Umgebung der freien Phenanthrolinsphäre ein Ethylsulfatmolekül. Die Entfernung zwischen Ethylsulfatsauerstoff O3A und dem tpphz-Stickstoff N6 beträgt 2,750 Å. Sie ist damit den kürzesten Abständen zwischen den Sulfationen und der freien tpphz-Phenanthrolinsphäre in C und D sehr ähnlich (Tab. 9).

In C, D und E befindet sich über den Phenazinzentren ein Molekül Ethylsulfat, dessen Lage variiert. Dabei befindet sich immer ein Ethylsulfatsauerstoff über dem Pyrazinring des Brückenliganden.

Die Position des „Ethylsulfatrupfs“ ist unterschiedlich: In C und D befindet sich dieser über der am Ruthenium koordinierten tppez-Hälfte, während in Struktur E der Ethylsulfatrest über der freien Phenanthrolinsphäre liegt (siehe Abb. 85 und Abb. 87).

Tab. 9 Abstände zwischen potentiellen H-Brücken-Donoren und Akzeptoren der verschiedenen Festkörperstrukturen von Ru-tppez-Komplexen. Grau unterlegt sind Abstände, die „starken“ H-Brückenbindungen zugeordnet werden können. Alle anderen können als „schwach“ eingestuft werden.

Ansatz	Komplex	Stickstoff	Abstand / Å	
C	Ru(tppez)	Pz	N3A – O32C	3,493
		Pz	N4A – O32C	3,299
		Pz	N3A – O34C	3,983
		Phen	N6A – O22C	2,728
		Phen	N5A – O22C	3,500
		Phen	N6A – O24C	3,859
D	Ru(tppez)	Pz	N3 – O44	3,258
		Pz	N4 – O44	3,263
		Phen	N5 – O34	2,712
		Phen	N6 – O34	3,555
		Phen	N5A – O34A	2,712
		Phen	N6A – O34A	3,555
		Phen	N5A – O24A	3,010
		Phen	N5A – O33A	3,787
		Phen	N5 – O33	3,787
E	Ru(tppez) ^[red]	Pz	N3 – O2A	3,273
		Pz	N4 – O2A	3,184
		Phen	N5 – O3A	3,564
		Phen	N6 – O3A	2,750

Die erhaltenen Festkörperstrukturen von A, B, C und D zeigen, dass der Brückenligand im Komplex nahezu eben vorliegt (Abb. 88). Dabei sind die Stickstoffatome in C und D in ein Wasserstoffbrückenbindungssystem involviert. Außerordentlich überraschend ist jedoch, dass

der Ligand in Struktur E, der ebenfalls an einem solchen System aus H-Brückenbindungen beteiligt ist, nicht eben vorliegt (Abb. 88).

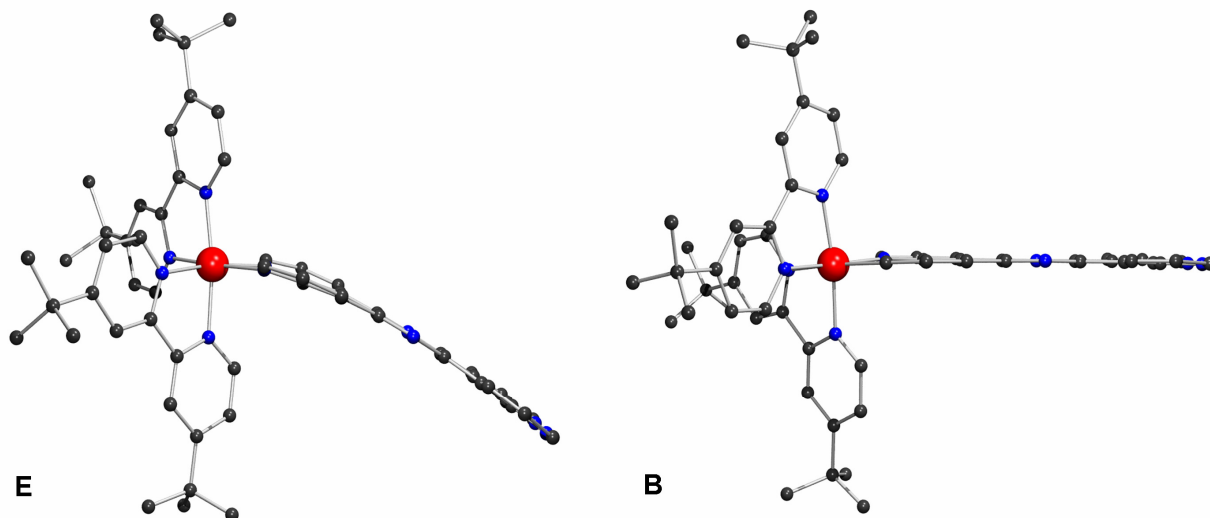
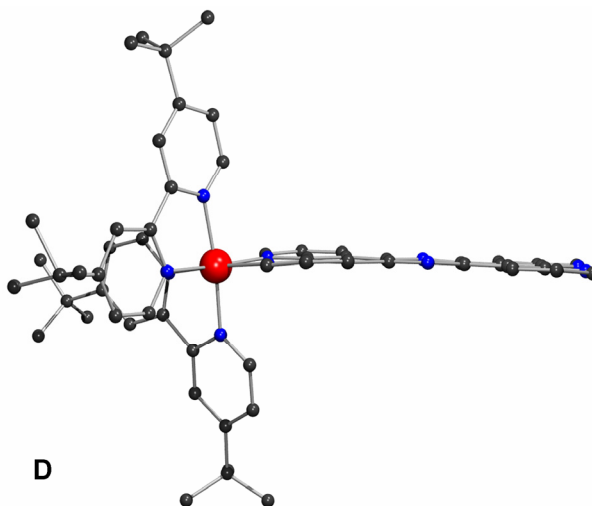


Abb. 88 Festkörperstruktur von $\text{Ru}(\text{tpphz})^{[\text{red}]}$ (Struktur E) und $\text{Ru}(\text{tpphz})$ (Struktur B) und $\text{Ru}(\text{tpphz})$ (Struktur D)



Die Strukturen C und D zeigen, dass die Krümmung des Brückenliganden in E nicht durch Protonierung zustande kommt. In der Struktur des reduzierten Komplexes – $\text{Ru}(\text{tpphz})^{[\text{red}]}$ – ist eine eindeutige Bestimmung der Lage von weiteren Wasserstoffatomen an Stickstofffunktionen nicht möglich. Unseres Erachtens kann man davon ausgehen, dass es sich bei Struktur E (Abb. 88, links) um einen Komplex mit reduziertem tpphz-Liganden handelt.

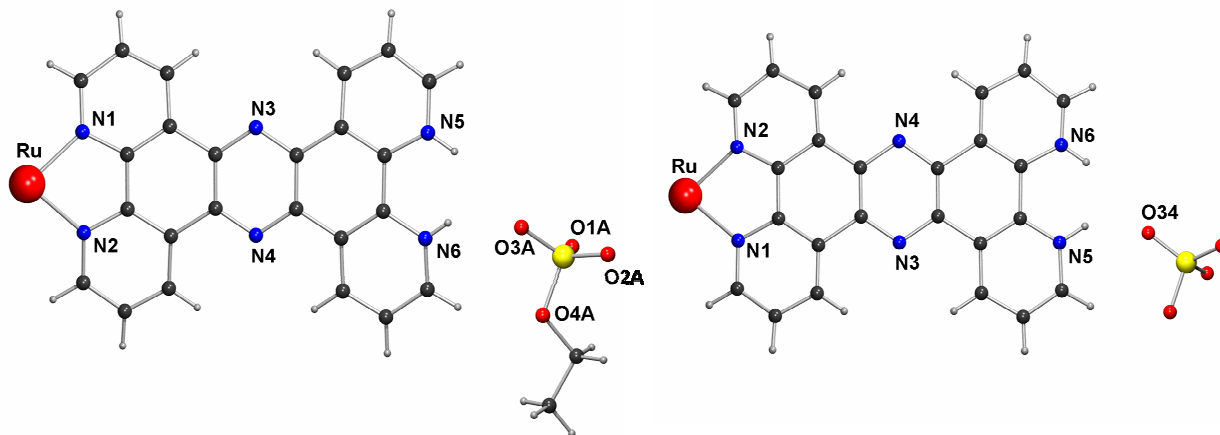


Abb. 89 Perspektivischer Blick von oben auf die Ru-tpphz-Einheit von Struktur E (links) mit Ethylsulfat in der Nähe von N6 und von Struktur D (rechts) mit Sulfatsauerstoff O34 in der Nähe von N5 (tbbpy-Liganden wurden weggelassen)

Tab. 10 Abstandsbeziehungen in Ru-tpphz-Komplexen. ¹⁾ Der Mittelwert der Abstände der 30 dppzX₂-Atome (ohne H-Atome) zu den aus ihnen gebildeten Ebenen; ²⁾ Abstand des tpphz-Zentroiden (ohne H-Atome) der einen tpphz-Einheit zur tpphz-Ebenen der anderen tpphz-Einheit eines Dimers; ³⁾ zwischen der tpphz-Ebenen (30 Atome) und der (N₁N₂Ru)-Ebenen;

Komplex	R-Wert R _{1,all} /%	Δ -Planarität ¹⁾ / Å	Ebenen-Abstand ²⁾ / Å	Winkel ³⁾ / °
Ru(tpphz), A	9,56	0,021	3,37	5,9
Ru(tpphz), B	11,6	0,023	3,39	4,9
Ru(tpphz), C	14,8	0,033	3,34	6,5
Ru(tpphz), D	23,2	0,042	3,37	7,4
Ru(tpphz) ^[red] , E	8,3	0,152	3,71	26,1
Ru(tpphz)Ru	16,9	0,114	-	7,2

Tab. 10 zeigt, dass bei der reduzierten Struktur E die mittlere Abweichung von der Planarität der tpphz-Ebenen – generiert aus den 30 tpphz-Atomen (ohne H-Atome) – signifikant höher ist als bei allen anderen kristallisierten Ru(tpphz)-Spezies. Theoretische Untersuchungen von GLEICH an tpphz haben gezeigt, dass durch Reduktion des Liganden eine Auslenkung der Pyridinringe aus der Ebene hervorgerufen wird, was unsere Annahme bestätigt.^[180]

Der Abstand zwischen den Ru(tpphz)-Dimeren reicht von 3,34 bis 3,4 Å und ist bei der reduzierten Spezies Ru(tpphz)^[red] mit ca. 3,7 Å etwas größer. Durch den Winkel zwischen der tpphz-Ebenen und der Ru-N1-N2-Ebenen kann man eine Aussage über die Biegung der tpphz-

Struktur machen. Der Winkel von 26° in der reduzierten $\text{Ru}(\text{tpphz})^{\text{[red]}}$ kennzeichnet den Unterschied zu den nicht reduzierten $\text{Ru}(\text{tpphz})$ -Strukturen mit Winkeln von ca. 6° .

5.2.5.4 NMR-Experimente unter Bestrahlung

Um die Reaktivität des bereits mittels UV-vis- und Photo-ESR-Methoden studierten photoreduzierten Komplexes zu untersuchen, wurden Triethylamin-haltige Lösungen gleicher Konzentration von $\text{Ru}(\text{tpphz})$ und $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$ in CD_3CN eine Stunde mit einem LED-Stab bestrahlt und NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei traten neue Signale im aromatischen Bereich auf, die auf eine zumindest partielle Reduktion des zentralen Pyrazinrings unter Erhaltung der Koordinationsgeometrie am tpphz hindeuten (Abb. 91).

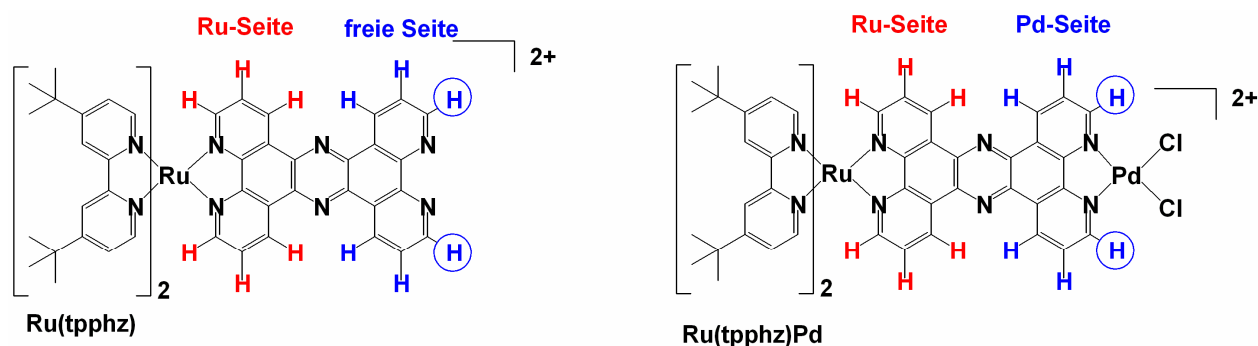


Abb. 90 Strukturformel von $\text{Ru}(\text{tpphz})$ und $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$ – dabei sind die Wasserstoffatome der zwei verschiedenen tpphz-Hälften rot bzw. blau dargestellt. Die chemische Verschiebung der umkreisten Wasserstoffe sollte anzeigen, ob die Koordinationsphäre Pd enthält oder nicht.

Durch Betrachtung und Vergleich der ^1H -NMR-Spektren konnten die Signale für $\text{Ru}(\text{tpphz})$ und $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$ mit Hilfe der entsprechenden H,H-cosy-Spektren den zwei Phenanthrolinseiten des koordinierten tpphz-Liganden zugeordnet werden (Tab. 11).

Tab. 11 Chemische Verschiebung der tpphz-Wasserstoffe in $\text{Ru}(\text{tpphz})$ und $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$ vor und nach der Bestrahlung in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{TEA}$.

		$\delta(\text{Ru-Seite}) / \text{ppm}$	$\delta(\text{Freie Seite} / \text{Pd-Seite}) / \text{ppm}$
$\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$	Unbestrahlt	9,90; 8,30; 8,06	9,68; 9,26 ; 8,18
	Bestrahlt	9,84; 8,21; 7,97	9,83; 9,20 ; 7,97
$\text{Ru}(\text{tpphz})$	Unbestrahlt	9,66; 8,22; 7,96	9,77; 8,91 ; 7,88
	Bestrahlt	9,65; 8,23; 7,97	9,74; 8,95 ; 7,85

Charakteristisch für die Koordination des Palladiums am tpphz ist die Signallage der zwei zu den Pd-koordinierenden Stickstoffen *ortho*-ständigen, benachbarten Wasserstoffen (Abb. 90, umkreiste H-Atome). Durch die Auswertung und den Vergleich von H,H-cosy- und NOESY-NMR-Spektren von Ru(tpphz)Pd, Ru(tpphz)Ru und Ru(tpphz) konnten diese Indikatorensignale (Abb. 91, rote Kreise) als die zu den koordinierenden Stickstoffen *ortho*-ständigen Wasserstoffen identifiziert und eindeutig zugeordnet werden. Die chemischen Verschiebungen dieser Signale sind in Tab. 11 **fett** und *kursiv* hervorgehoben.

Wenn tatsächlich eine Abspaltung des Pd aus der tpphz-Koordinations-sphäre während der Bestrahlung auftreten würde, sollten die chemischen Verschiebungen der „indikativ“ Wasserstoffresonanzen sehr ähnlich werden (Tab. 11). Die stattfindende Reduktion verursacht eine geringe chemische Verschiebung von Signalen vor und nach der Bestrahlung von bis zu 0,14 ppm. Davon sind die Bipyridinsignale kaum betroffen.

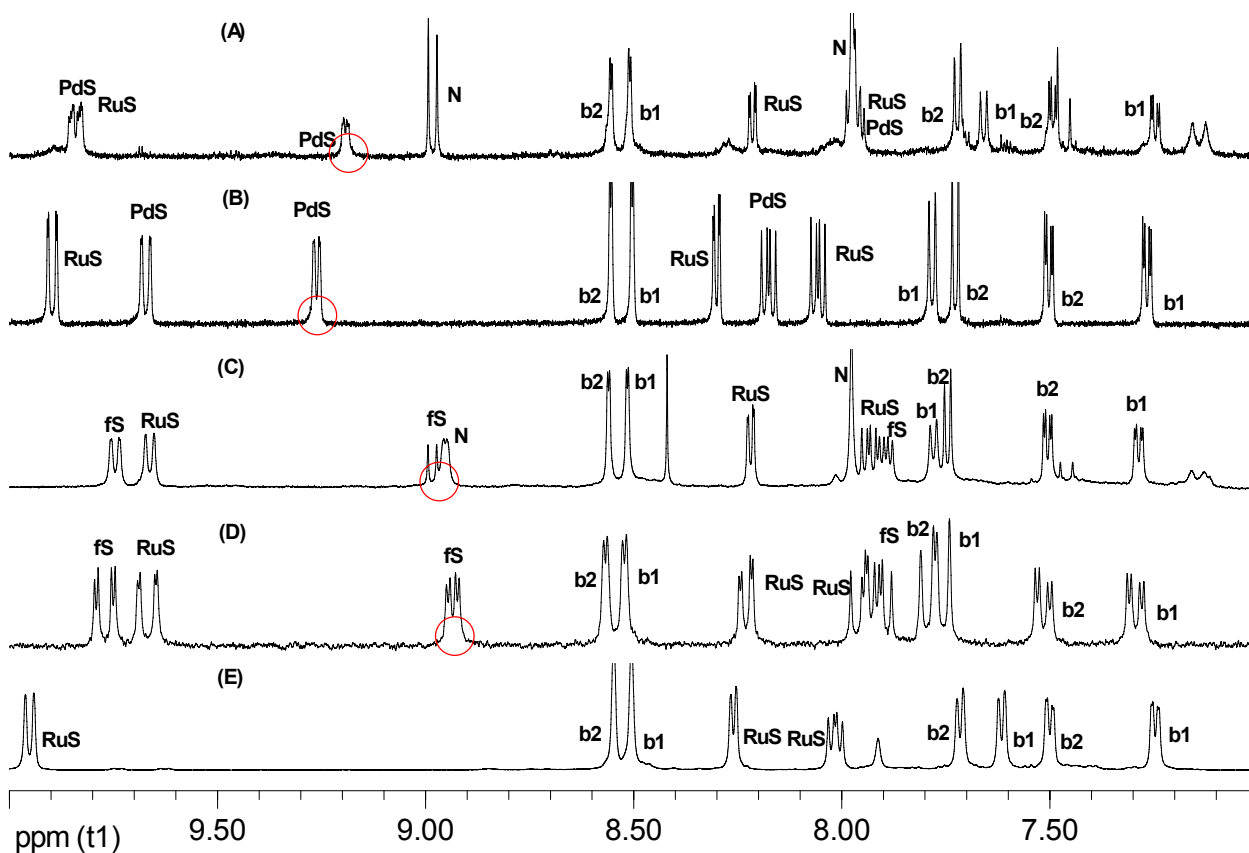


Abb. 91 ^1H -NMR-Spektren von Ru(tpphz)Pd, Ru(tpphz) und Ru(tpphz)Ru in CD_3CN . Ru(tpphz)Pd ($c = 1,5 \text{ mmol/l}$, $c(\text{TEA}) = 1,4 \text{ mol/l}$) (A) bestrahlt (B) unbestrahlt; Ru(tpphz) ($c = 1,5 \text{ mmol/l}$, $c(\text{TEA}) = 1,4 \text{ mol/l}$) (C) bestrahlt (D) unbestrahlt; Ru(tpphz)Ru ohne TEA unbestrahlt (Die Abkürzungen stehen für: fS = freie Seite, RuD = Ru-Seite, PdS = Pd-Seite, b1 und b2 = Bipyridin1 und 2, N = neues Signal nach Bestrahlung). Der rote Kreis markiert die indikativen *ortho*-Wasserstoffe.

Der Vergleich der für die Pd-Koordination „indikativen“ Signale von Ru(tpphz) und Ru(tpphz)Pd nach der Bestrahlung (Abb. 91, A und C) zeigt einen relativ großen Unterschied der chemischen Verschiebungen von ca. 0,3 ppm. Das lässt die Schlussfolgerung zu, dass kein Palladium aus dem reduzierten Komplex abgespalten wird.

Vergleicht man nun die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Ru(tpphz)Pd vor und nach der Bestrahlung (Abb. 91), zeigt sich hingegen nur eine geringe Verschiebung dieser Wasserstoffresonanzen der CH-Gruppen, die in *ortho*-Stellung zu den Pd-koordinierenden Stickstoffen stehen. Diese geringe Verschiebung von 0,06 ppm spricht ebenfalls gegen die Abspaltung des Palladiums.

Aus den beschriebenen Experimenten kann zusammenfassend gefolgert werden, dass die Photoreduktion in Acetonitril in Gegenwart von TEA als Elektronendonator zur Bildung von symmetrischen reduzierten Ru(tpphz)- und Ru(tpphz)Pd-Komplexen führt. Dabei ergeben sich aus den UV-*vis*- und ESR-spektroskopischen Untersuchungen Hinweise auf die Bildung einer 1,4-Dihydropyrazin-Einheit im tpphz-Liganden. Die Frage nach dem Ursprung der Protonen, die zur Reduktion des am Pyrazinring gebildeten Radikalanions benötigt werden, bleibt allerdings vorerst noch offen.

5.3 Photoschaltbare Wasserstoffentwicklung mit Ru(tpphz)Pd als Katalysator

Um zu überprüfen, ob die in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Befunde zur Reduktion des Phenazinteils der tpphz-Komplexe dazu genutzt werden können, um Protonen photokatalytisch in Wasserstoff umzuwandeln bzw. um diese zur katalytischen Hydrierung ungesättigter Substrate zu verwenden, wurden systematische Untersuchungen durchgeführt, die in Tab. 12 zusammengefasst sind. Als Reduktionsmittel und Quelle für Protonen wurde Triethylamin eingesetzt, von dem bekannt ist, dass es als Quencher für die Oxidationsstufe Ru(III) dienen kann, das nach der Bestrahlung von Polypyridyl-Ru(II)-Komplexen entsteht. Im folgenden Kapitel soll zunächst die Funktion von Triethylamin („TEA“) näher erläutert werden.

5.3.1 Die Protonenquelle

Die Photooxidation von Triethylamin führt zur Bildung von radikalischen Folgeprodukten (Abb. 92), die unter Deprotonierung weiterreagieren und dabei auch Protonen liefern.^{[181],[182],[183]}

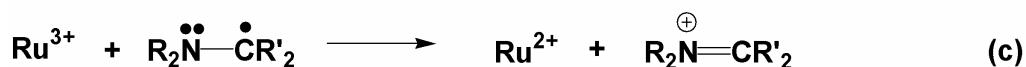
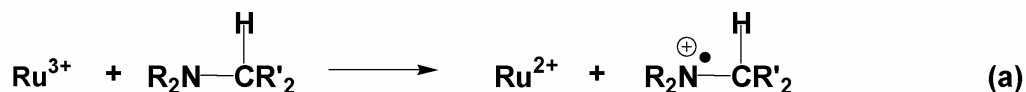


Abb. 92 Verhalten von TEA als Opferelektronendonator. a) Reduktion des Ru(III) unter Bildung eines Triethylammoniumkations; b) Deprotonierung am α -C-Atom, resultierend in einem Aminoalkylradikal; c) erneute Reduktion eines Ru(III) unter Oxidation eines Radikals zu einem Iminiumsalz. Bei Gegenwart von H₂O kommt es zur Hydrolysierung zu dealkyliertem Amin und einer Carbonylverbindung.^[181]

Die Tatsache, dass die Absorptionsbanden des am Pyrazinring reduzierten Ru(tpphz)Pd-Komplexes in der Dunkelheit in der Intensität wieder abnehmen (Abb. 76 rechts, Seite 87), steht im Gegensatz zum Verhalten der anderen tpphz-Komplexe in Acetonitril als Lösungsmittel. Andererseits kann die Stabilität der am Pyrazinring reduzierten Ru(tpphz)Pd-Spezies durch die

Anhebung der Chloridionenkonzentration erhöht werden. Aus diesen Befunden lässt sich schlussfolgern, dass das PdCl₂-Zentrum – wie auch schon im Kapitel 5.2.5.1 betrachtet – am Reoxidationsprozess der photoreduzierten zentralen Pyrazineinheit beteiligt ist. Die Bildung von reduzierten Palladiumzentren in Gegenwart von Protonen kann zur Bildung von Wasserstoff führen.^[142] Daher wurde die Gasphase oberhalb der bestrahlten Lösung mittels GC auf Spuren von Wasserstoff untersucht und dieser auch nachgewiesen. Im folgenden sind die zu dieser Problematik durchgeführten Untersuchungen beschrieben.

5.3.2 Der Versuchsaufbau

Diese Experimente sind in einem eigens zu diesem Zweck entwickelten Schlenktauchreaktor (Abb. 93) durchgeführt worden. Die Temperierung des Aufbaus erfolgte durch ein kryostatgesteuertes Wasserbad. Während der Experimente konnte so die Innentemperatur im Bereich von 25±1 °C gehalten und durch ein Innenthermometer überprüft werden. Als Bestrahlungsquelle diente eine Stablampe mit 30 LEDs, die bei 470±20 nm Licht emittieren.

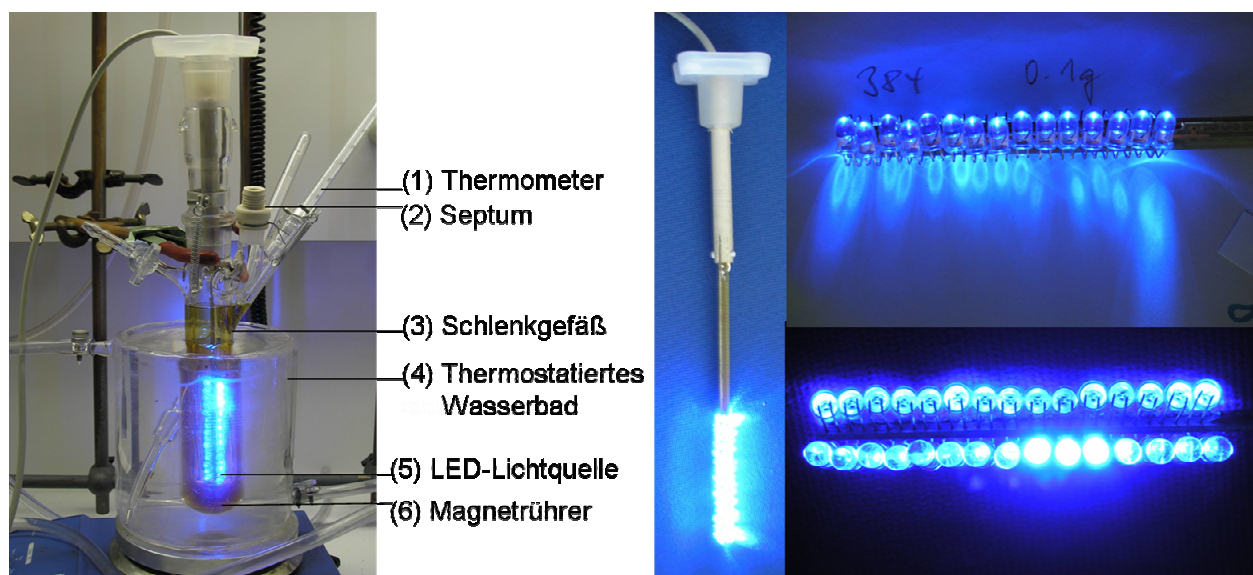


Abb. 93 Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der photokatalytischen Aktivität. Über das Septum (2) können Gasproben für GC-Untersuchungen entnommen werden. Die LED-Lampe wird in einem Glasmantel in die Lösung getaucht. Die Wärmeentwicklung bei Bestrahlung ist gering, durch das temperierbare Wasserbad kann eine Temperatur von 25±1°C im Schlenkgefäß eingestellt und mit dem Thermometer kontrolliert werden. Rechts: Nahaufnahme LED-Lampe.

5.3.3 Der Einfluss verschiedener Parameter auf die H₂-Entwicklung

Die Ergebnisse systematischer Untersuchungen (Tab. 12) zeigen, dass das Ru(tpphz)Pd-System in Acetonitril in Gegenwart von TEA als Elektronendonator ein Photokatalysator zur Erzeugung von Wasserstoff ist. Die höchste turnover number (TON) von 64 Molekülen Wasserstoff pro Katalysatormolekül Ru(tpphz)Pd konnte im Versuch 5c (Tab. 12) ermittelt werden. Das bedeutet für einen Mechanismus, bei dem pro Katalysatorzyklus ein H⁺ zu H reduziert wird, eine TON von ca. 128; im Fall, dass 2H⁺ pro Zyklus zu H₂ reagieren, wäre die TON 64.

Aus der Tabelle geht hervor, dass

- a) der palladium-freie Komplex Ru(tpphz) katalytisch keinen Wasserstoff erzeugt (Versuch 4).
- b) ohne Elektronendonator Triethylamin keine H₂-Entwicklung beobachtet wurde (Versuch 7).
- c) ohne Bestrahlung unter sonst gleichen Bedingungen kein Wasserstoff entstand („Dunkelreaktion“, Versuch 8).
- d) die Reaktion unter H₂-Entwicklung in den Lösungsmitteln Acetonitril und Methanol ablief (Versuch 2e und 1g).
- e) in Methylenchlorid (Versuch 1a) und Ethanol (Versuch 1e) kein Wasserstoff erzeugt wurde.

Daraus folgt, dass für die Entstehung von Wasserstoff die Gegenwart von Ru(tpphz)Pd als Katalysator, Triethylamin (TEA), Acetonitril als Lösungsmittel und Licht essentiell ist.

Nach Beginn der Bestrahlung in Gegenwart von TEA bilden sich reduzierte Ru(tpphz)-Spezies, wobei die Farbe von orange in einen dunklen grünstichig-braunen Mischton umschlägt.

Um diesen Befund weiter interpretieren zu können, soll noch einmal an die photo- und elektrochemischen Eigenschaften der tpphz-Komplexe erinnert werden, die in den Kapiteln 5.2.3 und 5.2.5 ausführlich diskutiert worden sind:

- Die Absorptionsbanden der photoreduzierten Ru(tpphz)Pd-Spezies relaxieren in Dunkelheit zum Ausgangsspektrum des unbestrahlten Ru(tpphz)Pd-Komplexes zurück (Abb. 76, rechts). Da dies bei Ru(tpphz) und Ru(tpphz)Ru nicht der Fall ist, hängt der Effekt mit der PdCl₂-Einheit von Ru(tpphz)Pd zusammen.
- Einen weiteren Hinweis erhält man aus den zeitaufgelösten ESR-Experimenten. Dort werden in Dunkelheit, nachdem nach Bestrahlungsende das Signal für die Konzentration an Ru(tpphz^{•-})Pd schnell abfällt, wieder langsam radikalische Zustände populiert (Abb. 81, links unten). Das kann als Hinweis auf eine niedervalente Pd-Spezies gewertet werden, die im

Dunkeln, wenn die Phenazineinheit nicht kontinuierlich photoinduziert mit Elektronen populiert wird, selbst zu Pd(II) zurückoxidiert wird und den Phenazinring wieder reduziert (Abb. 83).

- Das Reduktionspotential des Palladiums liegt in der Nähe des Potentials des Pyrazinrings von Ru(tpphz)Pd (Abb. 71, Seite 82).

Aus diesen drei Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass es sich bei Ru(tpphz)Pd um eine Funktionseinheit handelt, in der der Rutheniumpolypyridyl-Rumpf als lichtgetriebene Elektronenpumpe, das Palladium als Reaktionszentrum und der tpphz-Ligand als verbrückende Einheit und zusätzlich als „Elektronendepot“ fungiert, das Elektronen reversibel speichern kann. Zur genaueren Beschreibung der Experimente wird im Folgenden die Durchführung des Experiments 2e (Vorbereitung 7.6.2) beschrieben: Nach einschalten der LEDs werden in regelmäßigen Abständen mit einer gasdichten Spritze Proben aus dem Gasraum entnommen, die durch GC-Analyse zeitnah untersucht werden. Die erhaltenen Peakwerte rechnet man anhand einer Kalibrationsfunktion auf eine Stoffmenge an Wasserstoff zurück. In Abb. 94 wurden die dabei erhaltenen Stoffmengen über der Zeit aufgetragen. Die Menge an produziertem Wasserstoff nimmt bis zu einer Zeit von etwa 1800 Minuten kontinuierlich zu, danach flacht die Kurve ab und erreicht ein Plateau. Aus diesem Kurvenverlauf resultieren zwei Fragen, die später diskutiert werden sollen:

1. Warum und wie läuft die Wasserstoffentwicklung ab?
2. Warum verläuft die Wasserstoffbildung verhältnismäßig langsam?
3. Was ist die Ursache für das Ende der Wasserstoffbildung?

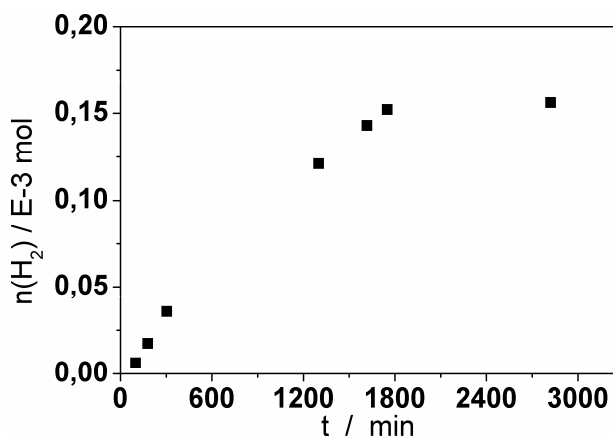


Abb. 94 Verlauf eines H₂-Experiments (Experiment 2e, Tab. 12, 111)

Ein weiteres Experiment, das sich mit der Funktion der PdCl_2 -Einheit beschäftigt, ist in Zeile 3a und 3b der Tab. 12 zu finden.

Wie beschrieben, muss, damit das Pd(II) -Zentrum zu Pd(I) reduziert werden kann, vorher eine Chloriddissoziation stattfinden. Wenn man die Chloridionenkonzentration durch Zugabe von Tetrabutylammoniumchlorid (TBACl) erhöht, sollte diese Dissoziation erschwert werden. Bei einem solchen Experiment mit TBACl (siehe Zeile 3a und 3b in Tab. 12) konnte auch zuerst keine und später nur eine geringe Wasserstoffentwicklung detektiert werden.

Wenn vom Palladium ein Chloridligand dissoziiert, wird die Koordinationsstelle von einem Lösungsmittelmolekül, hier Acetonitril, besetzt. In nichtkoordinierenden unpolaren Lösemitteln wie Methylenchlorid besitzt die Chloriddissoziationsenergie einen höheren Betrag, so dass der Vorgang weniger begünstigt ist. Führt man das H_2 -Entwicklungsexperiment in Methylenchlorid durch, wird kein Wasserstoff entwickelt (Tab. 12, Versuch 1a). Dieser experimentelle Befund ist dann auch nicht überraschend, wenn die Chloriddissoziation einen wahrscheinlich entscheidenden Schritt bei diesem Vorgang darstellt. Die Ergebnisse der Experimente zur H_2 -Entwicklung stehen in gutem Einklang mit Ergebnissen der UV-*vis*-Untersuchungen der photoreduzierten $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$ -Spezies, die in Anwesenheit von zusätzlichen Chloridionen oder in DCM als Lösungsmittel eine hohe Stabilität aufweisen.

Im weiteren Verlauf wurden auch Versuche mit DMF und THF als Lösungsmittel durchgeführt (Tab. 12, Versuch 1b und 1c). Dabei entstanden nur geringe nichtkatalytische Mengen an Wasserstoff. Es besteht also die Möglichkeit, dass der $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$ -Katalysator über bestimmte vom Lösungsmittel zu stabilisierende Zwischenstufen aktiviert werden muss.

Das Auftreten von nichtkatalytischen Mengen an Wasserstoff (Tab. 12, Versuche 1b, 1c und 4) lässt die Vermutung zu, dass radikalische und oder sich abbauende TEA-Spezies unter bestimmten Bedingungen in einer Art „Untergrundreaktion“ geringste Mengen an H_2 freisetzen können. Dies könnte auch das halbe Äquivalent H_2 aus dem Experiment mit $\text{Ru}(\text{tpphz})$ erklären (Tab. 12, Versuch 4). Selbst diese „Untergrundreaktion“ scheint in Methylenchlorid nicht abzulaufen. Durch Zugabe von Silbersalzen (z. B. AgBF_4) müsste es allerdings möglich sein, eine Chloriddissoziation zu erzwingen. Aus diesem Experiment ließe sich einfach erkennen, ob z. B. Lösungsmittelkoordination am katalytischen Zentrum während des Zyklus relevant ist. Aus Zeitgründen wurde dieses Experiment bisher nicht durchgeführt.

Tab. 12 Experimente zur Wasserstoffentwicklung unter Bestrahlung

Versuch	Komplex	C_{KOMPLEX} [mol/l]	Solvens	C_{TEA} [mol/l]	C_{MP} [mol/l]	C_{TBACl} [mol/l]	C_{HTEABF_4} [mol/l]	η_{H_2} : η_{Komplex}	t [min]
1a	Ru(tpphz)Pd	5,1E-05	CH ₂ Cl ₂	2,04	0	0	0	0	300
1b	Ru(tpphz)Pd	5,2E-05	THF	2,08	0	0	0	1,54	960
1c	Ru(tpphz)Pd	5,2E-05	DMF	2,08	0	0	0	0,25	960
1d	Ru(tpphz)Pd	3,5E-05	EtOH	0	0	0	0	0	300
1e	Ru(tpphz)Pd	5,5E-05	EtOH	2,12	0	0	0	0	920
1f	Ru(tpphz)Pd	3,6E-05	(CH ₃) ₂ CHOH	0	0	0	0	0	310
1g	Ru(tpphz)Pd	5,2E-05	MeOH	2,16	0	0	0	46,8	925
1j	Ru(tpphz)Pd	5,5E-05	CH ₃ CN / O ₂	2,08	0	0	0	0	300
2a	Ru(tpphz)Pd	5,0E-05	CH ₃ CN	0.014	0	0	0	0.16	45
2b	Ru(tpphz)Pd	5,0E-05	CH ₃ CN	0.14	0	0	0	0.75	45
2c	Ru(tpphz)Pd	5,0E-05	CH ₃ CN	0.14	0	0	0	6.5	310
2d	Ru(tpphz)Pd	5,2E-05	CH ₃ CN	1.91	0	0	0	33	960
2e	Ru(tpphz)Pd	5,3E-05	CH ₃ CN	2.08	0	0	0	56,4	1750
3a	Ru(tpphz)Pd	5,0E-05	CH ₃ CN	0.16	0	0.16	0	0	45
3b	Ru(tpphz)Pd	5,0E-05	CH ₃ CN	0.16	0	0.16	0	0.04	150
4	Ru(tpphz)	5,1E-05	CH ₃ CN	2.08	0	0	0	0.56	1550
5a	Ru(tpphz)Pd	5,2E-05	CH ₃ CN	2,04	0	0	0,1	38,3	322
5b	Ru(tpphz)Pd	5,2E-05	CH ₃ CN	2,04	0	0	0,1	51,4	443
5c	Ru(tpphz)Pd	5,2E-05	CH ₃ CN	2,04	0	0	0,1	63,9	1576
6	Ru(tpphz)Pd	8 E-05	CH ₃ CN	0	0,2	0	0	0,21	192
7	Ru(tpphz)Pd	5,2E-05	CH ₃ CN	0	0	0	0	0	360
8*)	Ru(tpphz)Pd	5,2E-05	CH ₃ CN	2,04	0	0	0	0	360

*) Dunkelexperiment ohne Bestrahlung; TEA = Triethylamin; TBACl = Tetrabutylammoniumchlorid; TEABF₄ = Triethylammoniumtetrafluorborat; MP = N-Methylpyrrolidon;

Erste orientierende Versuche haben gezeigt, dass Wasserstoff auch in einer Acetonitrillösung von Ru(tpphz)Pd und TEA mit einem Wassergehalt von 20 % erzeugt wird. Diese Versuche müssen aber noch reproduziert und quantitativ ausgewertet werden.

Ein weiteres Lösungsmittel, das photokatalytische Wasserstoffentwicklung ermöglichte, war getrocknetes argongesättigtes Methanol (Zeile 1g). Experimente mit dem relativ polaren und protischen Ethanol führten nicht zu H₂(-Spuren) in der Gasphase (Zeile 1e).

Die Photoreduktionsexperimente von dppz in Alkoholen von KELLY, die zu einer reduzierten Pyrazineinheit führten, waren ausschlaggebend für unsere Versuche in Ethanol bzw.

Isopropanol ohne zusätzlichen Elektronendonor TEA Wasserstoff zu generieren (Zeilen 1d und 1f). In diesen Experimenten wurde jedoch keine H₂-Entwicklung festgestellt.

Weil in sauerstoffhaltigem Acetonitril keine H₂-Entwicklung zu beobachten war (Tab. 12, Versuch 1j), wurde in den anderen Versuchen stets mit unter Argon destilliertem Lösungsmittel gearbeitet. Der negative Einfluss von Sauerstoff könnte durch die Bildung von stabilen Pd- η^2 -peroxo-Komplexen bedingt sein. Ein Beispiel dafür ist die von STAHL et al. vorgestellte Reaktion von O₂ mit einem Bathocuproin-Palladium(0)-Komplex zu einem strukturell gesichertem Pd(II)- η^2 -peroxo-Komplex (Abb. 95).^[184]

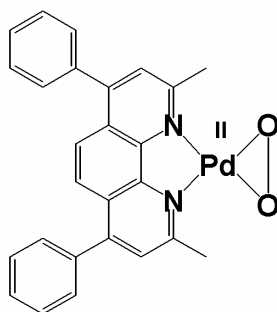


Abb. 95 Strukturformel des Pd(II)- η^2 -peroxo-Komplex von STAHL et al.^[184]

Damit sind nahezu alle Schlussfolgerungen, die sich aus den Experimenten (Tab. 12) ableiten lassen genannt, nun sollten die beiden Fragen diskutiert werden, die bei der Beschreibung des Verlaufs eines typischen Experiments zur H₂-Entwicklung (Abb. 94, S. 109) aufgeworfen wurden:

1. Warum und wie läuft die Wasserstoffentwicklung ab?

Zur Bildung von Wasserstoff ist, wie schon erläutert wurde, ein Zwei-Elektronen-Prozess notwendig. Abb. 96 zeigt einen postulierten Katalysezyklus, der folgenden Ablauf vorschlägt:

- Zunächst findet ein lichtinduzierter Ladungstransfer vom Ru-Zentrum auf den Brückenliganden unter Bildung von B statt.
- Die Reduktion des Ru(III)-Zentrums durch Triethylamin führt zu einem Radikalkomplex C mit einem ungepaarten Elektron am Pyrazinring des Brückenliganden, sowie TEA⁺, das beim Zerfall Protonen freisetzt.
- Die Protonierung eines stark basischen Pyrazinstickstoffs kann dann zu einer Stabilisierung des reduzierten Brückenliganden in D führen.

- Der photoinduzierte MLCT-Prozess vom Ru-Zentrum auf den Brückenliganden und eine erneute Reduktion des Ru(III)-Zentrums durch TEA könnten dann die weiteren Reaktionsschritte sein.
- Das dabei gebildete noch nicht identifizierte Intermediat E, kann anschließend (z. B. nach Protonierung) Wasserstoff freisetzen.

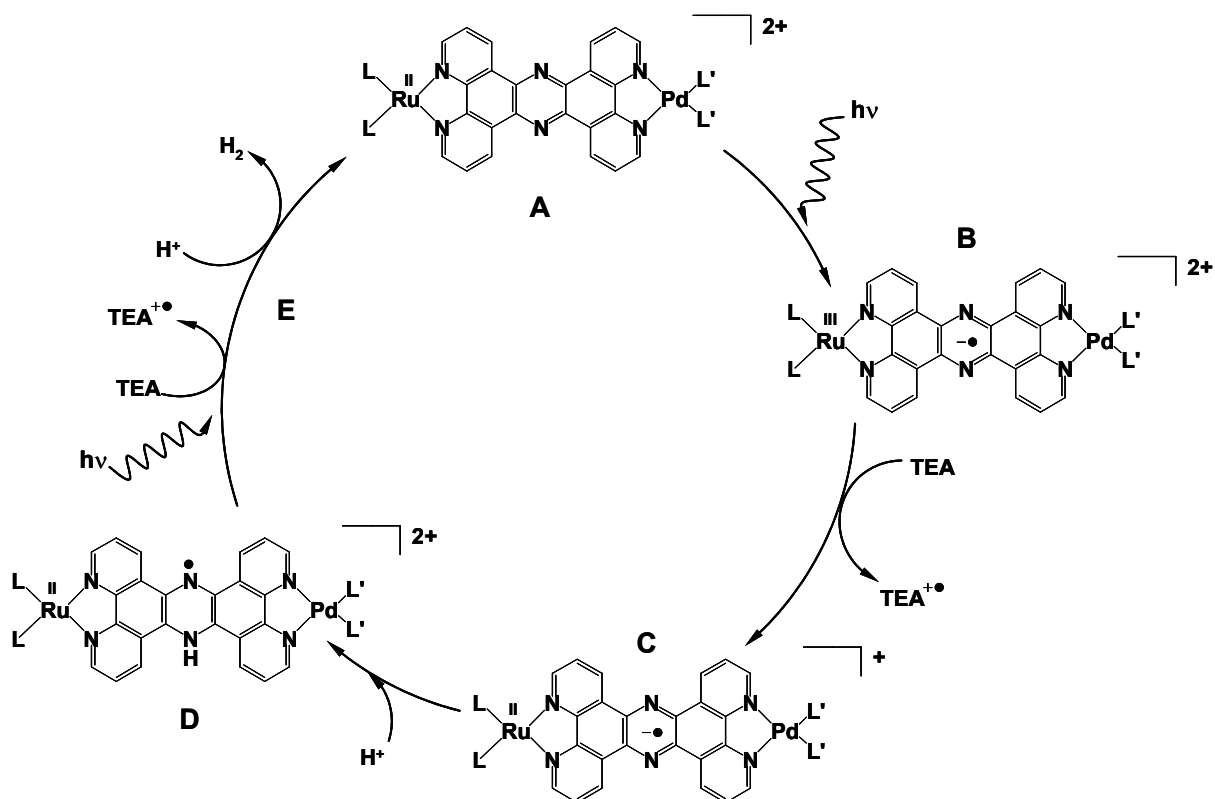


Abb. 96 Postulierter Katalysezyklus zur photokatalytischen Bildung von Wasserstoff (L = tbbpy, L' = Cl')

Denkbare Reaktionswege, die zu einem Intermediat E führen könnten, sind in Abb. 97 dargestellt und beginnen dort mit Spezies C des Katalysezyklus aus Abb. 96:

- Diese Spezies C wird im ersten Weg an einem der zwei Pyrazinstickstoffe unter Bildung von D protoniert. Anschließend könnte ein photoinduzierter MLCT-Prozess den zentralen Hydropyrazinring von D zunächst noch einmal reduzieren (Triethylamin reduziert das dabei entstandene Ru(III)-Zentrum) und dann durch Protonierung in die Spezies E1 überführen. Diese Spezies E1, die eine zweifach reduzierte, zweifach protonierte 1,4-Dihydropyrazin-Einheit besitzt, setzt nun möglicherweise ein H_2 -Molekül frei und bildet so die Spezies A zurück.

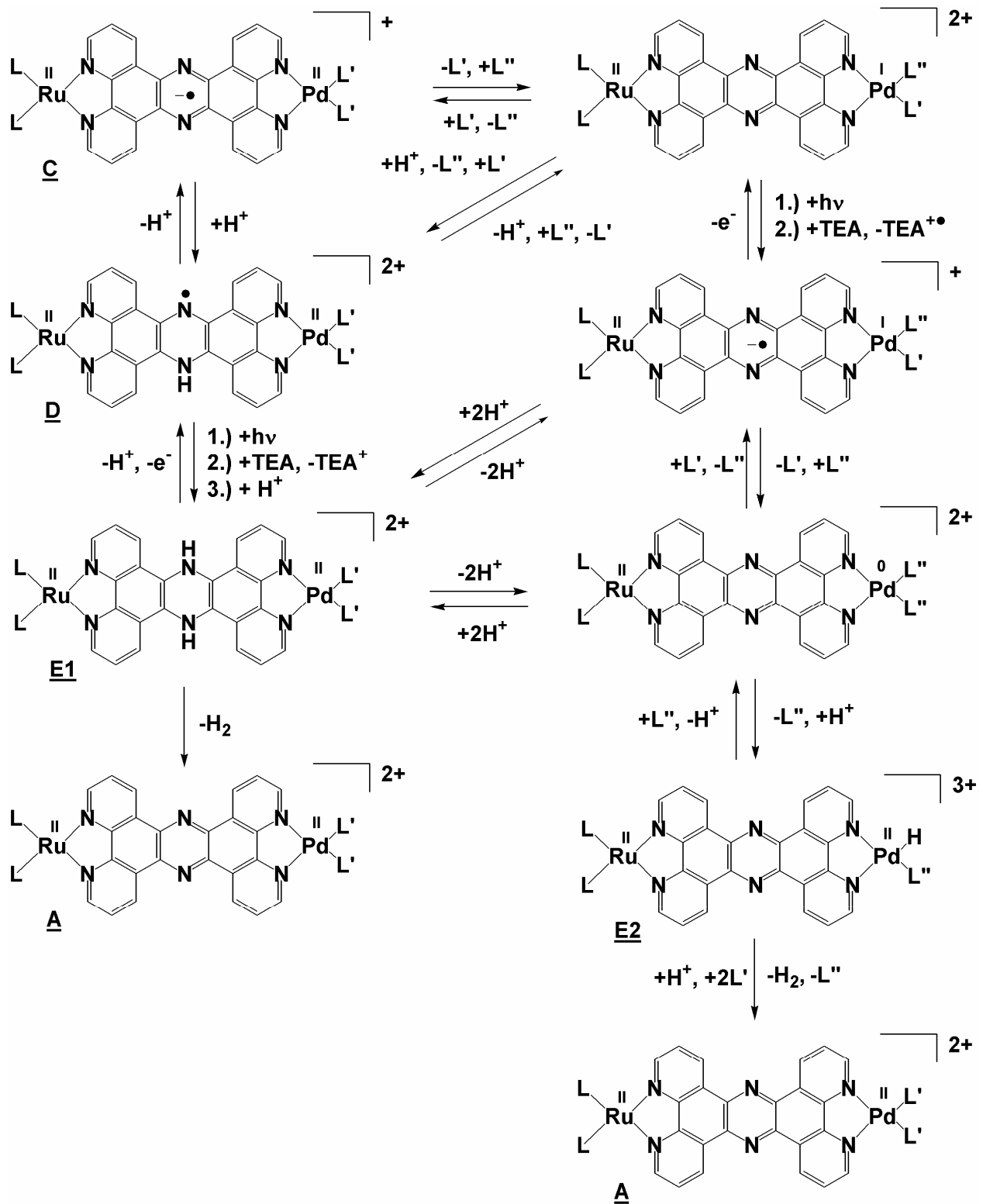


Abb. 97 Mögliche Reaktionswege zur photokatalytischen Bildung von Wasserstoff (L = tbbpy, L' = Cl⁻ oder ein anderer anionischer Ligand, L'' = Neutralligand, z. B. CH₃CN oder TEA)

- Im zweiten Reaktionsweg, der von Spezies C ausgeht, wird das Pd(II)-Zentrum von dem einfach reduzierten zentralen Ring zu Pd(I) reduziert. Anschließend kann der zentrale Pyrazinring erneut photoinduziert durch einen MLCT-Prozess reduziert werden (Triethylamin reduziert das dabei entstandene Ru(III)-Zentrum). Nun könnte das Pd-Zentrum – wie schon vorher beschrieben – durch das Radikalanion auf dem zentralen Ring des Brückenliganden reduziert werden. Die so entstehende Ru(II)-tpphz-Pd(0)-Spezies bildet durch Angriff eines Protons zunächst einen Ru(II)-tpphz-Pd(II)-Hydrid-Komplex E2 aus, der nach Angriff eines Protons und unter der Rückbildung von A Wasserstoff freigesetzt kann.

Ob die Bildung von Wasserstoff durch photoinduzierte Einelektronenschritte über einen zweifach reduzierten, zweifach protonierten Dihydro-tpphz-Brückenliganden in E1 oder über die schrittweise Reduktion des Pd(II)-Zentrums zu einem Pd(0)-Zentrum in E2 führt, ist nicht sicher – da auch ein Zyklus mit Spezies beider Wege denkbar wäre.

2. Warum läuft die Wasserstoffproduktion relativ langsam ab?

Aus den Experimenten lässt sich nicht ableiten, dass eine Dissoziationshemmung oder eine fehlende koordinative Stabilisierung am Palladium der alleinige Grund für die geringe Geschwindigkeit ist. Vielmehr kann angenommen werden, dass die Reaktionskaskade des Elektronendonors TEA die Hauptursache ist (Abb. 92, Seite 106): Im besten Fall wird bei jeder zweiten Reduktion von Ru^{3+} zu Ru^{2+} ein Proton freigesetzt. Nur wenn genügend Protonen in der Lösung zur Verfügung stehen, können diese auch am Katalysator reduziert werden. In der Lösung liegen die Protonen wahrscheinlich basengebunden z. B. als Triethylammonium-Spezies vor. Ein relativ einfaches Experiment mit wird in Versuch 5 (Tab. 12) vorgestellt, bei dem in Anwesenheit von HBF_4 gearbeitet wurde, so dass $[\text{HTEA}]\text{BF}_4$ gebildet wurde (Abb. 98). Um Dissoziationsprobleme am Palladiumzentrum zu umgehen, wird als Anion das nichtkoordinierende Tetrafluoroborat eingesetzt.

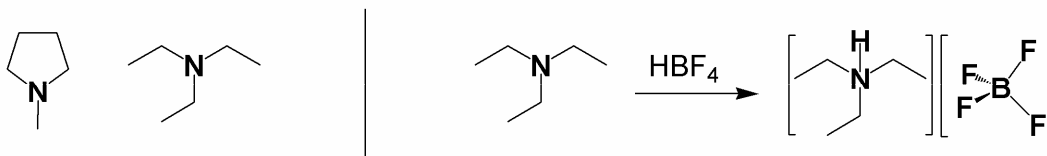


Abb. 98 links: Elektronendonoren: Methylpyrrolidon und TEA; rechts: Reaktion von TEA mit HBF_4 zu $[\text{HTEA}]\text{BF}_4$

Dieses Experiment zeigt, dass die Wasserstoffentwicklung in Gegenwart von $[\text{HTEA}]\text{BF}_4$ schneller abläuft (Abb. 99). Nach einer Reaktionszeit von 304 Minuten, lässt sich bei Experiment 2e eine Menge von 13 H_2 -Molekülen pro $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$ ermitteln, während bei Experiment 5 (mit $[\text{HTEA}]\text{BF}_4$) nach 322 Minuten 38 H_2 -Moleküle pro $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$ freigesetzt wurden.

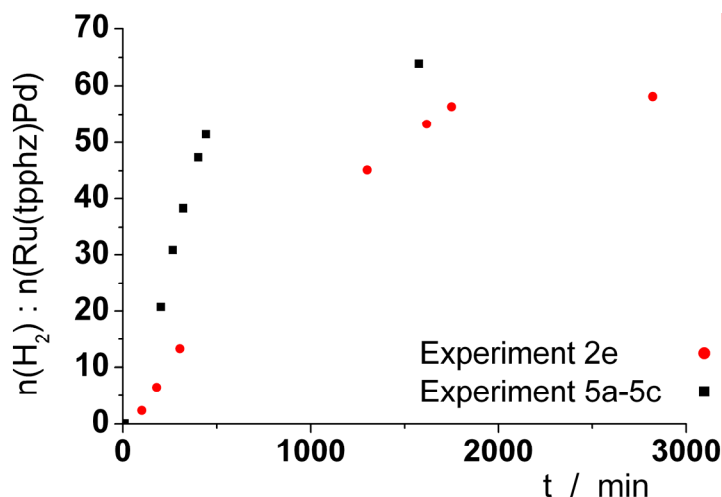


Abb. 99 Wasserstoff-Katalysator-Verhältnis als Funktion der Zeit, schwarze Quadrate: in Gegenwart von $[\text{HTEA}]\text{BF}_4$; rote Kreise: ohne zusätzliches $[\text{HTEA}]\text{BF}_4$;

Die Wasserstoffproduktion verlief also unter den Bedingungen von Experiment 5 im Bereich zwischen 304 und 322 Minuten im Vergleich zu Experiment 2e etwa dreimal schneller. Es wurde mit ca. 64 Molekülen H_2 pro $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$ die höchste TON aller Experimente festgestellt.

3. Was ist die Ursache für das Ende der H_2 -Bildung?

Eine erwartete eindeutige Zunahme der insgesamt gebildeten H_2 -Menge wurde in Versuch 5 trotz zusätzlichem Angebots an Protonen nicht beobachtet. Damit wird die Frage nach dem Grund für die Beendigung der H_2 -Bildung wieder aufgeworfen. Mögliche Ursachen sind:

- Eine Vergiftung des Katalysators während der Photokatalyse durch Reaktionen mit Bestandteilen der TEA-Kaskade.
- Es existiert ein Gleichgewicht zwischen freiem und am $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$ -„koordiniertem“ Wasserstoff so dass das gebildete Reaktionsprodukt einen inhibierenden Einfluss auf die Katalyse ausübt. (Der Gasraum des Photoreaktors wird durch das Septum konstant gehalten, deshalb ist anzunehmen, dass im Verlauf des Experiments ein leichter Überdruck entsteht.) Diese Ursache ist allerdings relativ unwahrscheinlich.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist jedoch noch unklar was die Ursachen sind.

In einem weiteren orientierenden Experiment wurde Methylpyrrolidon (Abb. 98) als Elektronendonator eingesetzt (Experiment 6, Tab. 12), dabei entwickelte sich ebenfalls Wasserstoff, allerdings steht eine weitere Quantifizierung der Untersuchung aus.

Weiterführende Zielstellung im Sinne einer effizienten Photokatalyse bestehen z. B. darin, einen Elektronendonator zu finden, der selektiv zu einem stabilen Oxidationsprodukt und nicht wie TEA zu vielen „Reaktionsprodukten“ abreagiert, weil dadurch reaktive radikalische Zwischenstufen vermieden würden, die in ihrer Reaktionskaskade möglicherweise ein Katalysatorgift produzieren, oder durch die Wahl eines geeigneten Amins eine relativ stabile primäre Radikalspezies zu erzeugen, die sich dann mit einem anderen Substrat (z. B. dem Lösungsmittel) möglichst selektiv zu einem stabilen unreaktiven Wertprodukt umsetzt.

5.3.4 Theoretische Untersuchungen

Um detailliertere Aussagen über mögliche Zwischenstufen machen zu können, die zur photokatalytischen Wasserstoffbildung führen, wurden in Zusammenarbeit mit GLEICH aus der Arbeitsgruppe von ANDERS in Jena Untersuchungen an Modellsystemen für Ru(tpphz) und Ru(tpphz)Pd ohne *tert.* Butylgruppen an den peripheren Liganden (Ru(tpphz)-m bzw. Ru(tpphz)Pd-m) mittels DFT-Rechnungen durchgeführt. Im ersten Schritt wurde eine Strukturoptimierung für beide Komplexe vorgenommen, deren Ergebnis sehr gut mit den durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten Daten für Ru(tpphz) übereinstimmt. Die Koordination des PdCl₂-Fragments verursacht nur geringfügige Änderungen. In beiden Fällen befindet sich das LUMO erwartungsgemäß nahezu ausschließlich auf dem Pyrazinring des tpphz-Liganden. Die photoreduzierten Komplexe wurden durch die Erniedrigung der Gesamtladung des Systems um jeweils 1 simuliert. Bei beiden Modellsystemen ähnelt die Form des einfach besetzten Molekülorbitals (SOMO) stark derjenigen des LUMOs im jeweiligen Ausgangskomplex, was mit den experimentellen Befunden hervorragend übereinstimmt. Spindichte-Berechnungen (MULLIKEN- und natürliche Populationsanalyse) weisen den beiden Stickstoffen des Pyrazins den größten radikalischen Anteil (knapp 60 %) zu.

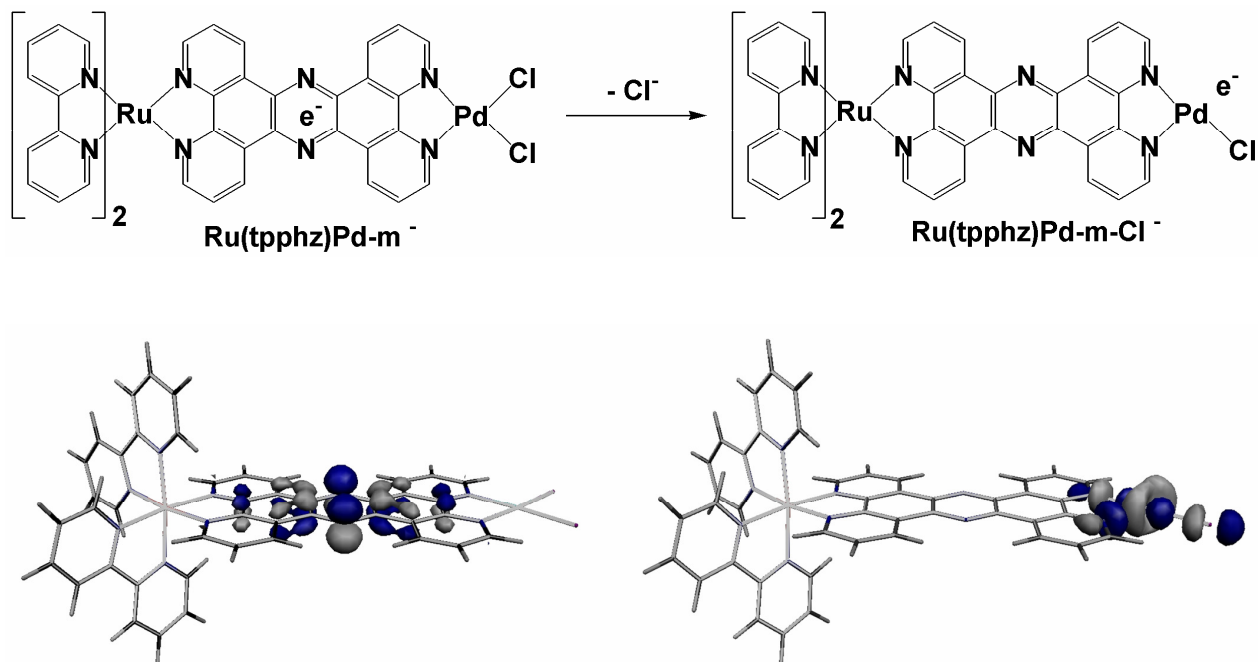


Abb. 100 SOMO von Ru(tpphz)Pd-m⁻ (links) und Ru(tpphz)Pd-m-Cl⁻ (rechts)

Da die Zugabe von Chloridionen sowohl die Umwandlungsprozesse der photoreduzierten Ru(tpphz)Pd-Spezies als auch die Wasserstoffherstellung beeinflusst, wurde am entsprechenden photoreduzierten Modellkomplex Ru(tpphz)Pd- m^- ein Chloridion vom Palladium entfernt. Dies führt zu einer Verlagerung des SOMOs auf das PdCl₂-Fragment (Abb. 100). Der radikalische Anteil des Palladiums beträgt dabei 80 %. Dieser Befund zeigt, dass sich das SOMO durch Chloriddissoziation vom zentralen Pyrazinring zum Pd-Zentrum verschieben kann.

Weitere Berechnungen beschäftigen sich damit, das SOMO nach dem Angriff eines Lösungsmittelmoleküls an der freien Koordinationsstelle des Palladiums zu lokalisieren: Bei einem solchen Angriff verlagert sich das SOMO zurück auf die Pyrazinstickstoffe. Außerdem konnte festgestellt werden, dass ein Proton am zentralen Ring angreift. Die Energien der dabei entstehenden Spezies sind unterschiedlich und hängen vom angegriffenen Stickstoff ab. Auch wenn die vorgestellten einzelnen Befunde die erzielten experimentellen Ergebnisse sehr gut bestätigen, müssen gegenwärtig noch weitere Spezies berechnet werden, um einen Katalysezyklus begründen zu können, der theoretische Berechnungen und experimentell gewonnene Ergebnissen in sich vereinigt.

5.4 Ru(tpphz)Pd als Katalysator in weiteren Reaktionen

Die erfolgreiche photokatalytische Produktion von Wasserstoff über *in situ* erzeugte niedervalente Palladiumspezies führt sofort zu der Frage, ob sich bei Einsatz dieses Katalysatorsystems auch andere katalytische Reaktionen durch Licht beeinflussen lassen. Um diese Problematik innerhalb dieser Arbeit einzugrenzen, sollten nun Reaktionen gefunden und betrachtet werden, in denen Ru(tpphz)Pd die Rolle eines Katalysators übernehmen kann.

Für Katalysen mit einem Palladiumzentrum in einer Bipyridin-, Phenanthrolin- oder ganz allgemein 1,4-Diaza-1,3-dien-Umgebung gibt es verschiedene Beispiele in der Literatur, von denen im Folgenden einige aufgezählt werden sollen: Die Oligomerisierung von Ethylen,^[184] die CO/Styren – Copolymerisation,^[186] die *HECK*-Reaktion,^[187] die Hydrosilylierung,^[188] die aerobe Oxidation von Alkoholen in Wasser,^[189] die Oxidation von terminalen Alkenen zu Methylketonen in Wasser,^[190] die Zweiphasensynthese von Wasserstoffperoxid aus H₂O, CO (oder Alkoholen) und O₂,^[191] die Carbonylierung von Nitrobenzen zu Methylphenylcarbamaten,^[192] die Carbonylierung von Ketonen,^[193] die C-H Bindungsaktivierung und die oxidative Kopplung von Arenen.^[194]

Folgende Überlegungen und Befunde führten zu den unter 5.4.1 und 5.4.2 beschriebenen Experimenten:

Die Untersuchung von Ru(tpphz)Pd in der Polymerisation von Ethylen erwies sich als schwierig, da das erhaltene Polymer nur in siedendem Toluol gelöst werden konnte und damit eine Untersuchung der Polymerstruktur nicht möglich war. Außerdem sind Reaktionen, die im Stahlautoklaven auszuführen sind, wenig geeignet, da hier der Einfluss von Licht nicht gut untersucht werden kann. Eine andere Möglichkeit ist jedoch die Testung solcher Reaktionen unter niedrigerem oder sogar Normaldruck.

Das einzige Literaturbeispiel, in welchem Katalysatoren eines ähnlichen Konzeptes untersucht wurden, kommt von einer japanischen Gruppe.^[102] Sie erforschte den Einfluss eines steuernden (photoaktiven) Metalls M_S auf ein katalytisch aktives Metall M_A (analog zu Kapitel 3).

Dabei wurden Zinkporphyrine mit zwei Phosphindonorfunktionen hergestellt, die mit Pt(II), Pd(II), Rh(I) oder Ir(I) heterodinukleare Komplexe bilden. Die Zn-Rh- und Zn-Ir-Komplexe wurden in Hydrosilylierungsreaktionen von Ketonen getestet, wobei auch der steuernde Einfluss von Licht untersucht wurde. Die Bestrahlung mit einer 450W HBO-Lampe hatte keinerlei Auswirkung auf die Geschwindigkeit der Reaktion.

Die Ursachen könnten dort zum einen in der Geometrie und den Eigenschaften der bimetallichen Komplexe oder zum anderen auch in der HBO-Lampe als Bestrahlungsquelle liegen, die „unselektiv“ in das System einkoppelt. Dies könnte zu einer Beeinflussung bzw. Zerstörung von Substrat und/oder Katalysator führen. Ähnliche Erfahrungen wurden von BLUMHOFF in unserer Arbeitsgruppe gemacht: Die Bestrahlung einer *HECK*-Reaktion mit einer Lampe, deren Emissionsspektrum kleine UV-Anteile aufwies, führte wahrscheinlich zur Oligo- oder Polymerisierung des Acrylsäure-*n*-butylesters.^[103] Bei Tests mit den in den beschriebenen Experimenten genutzten hier annähernd monochromatischen LEDs die nur im sichtbaren Bereich emittieren, konnte dieser Effekt vermieden werden.

5.4.1 Ru(tpphz)Pd als Katalysator in der *HECK*-Reaktion

Untersuchungen von Katalysatoren z. B. in der *HECK*-Reaktion sind auch im eigenen Arbeitskreis mit zahlreichen Pd-Katalysatoren durchgeführt worden.^[154] Als standardisierte Testreaktion wurde häufig die Umsetzung von *p*-Bromacetophenon und Acrylsäure-(*n*-butyl)ester in *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) ausgeführt. Als Base in dieser Reaktion wurde Natriumacetat, als Standard Diethylenglykol-di(*n*-butyl)ether verwendet.

Für die Untersuchungen in der Pd-katalysierten *HECK*-Reaktion wurde als Vergleichssystem ein Pd(phen)Cl₂-Komplex synthetisiert. In Abb. 101 ist der Verlauf der *HECK*-Reaktion mit diesem und dem Ru(tpphz)Pd-Katalysator dargestellt. Es wird deutlich, dass die Induktionsphase von Ru(tpphz)Pd im Vergleich zu der von Pd(phen)Cl₂ kürzer ist. Der Anstieg der Ausbeute-Zeit-

Funktion für Ru(tpphz)Pd ist steiler als für den Palladium-Einkernkomplex. Nach etwa 180 Minuten Reaktionszeit erreichen beide Kurven ein Plateau, wobei sich mit Ru(tpphz)Pd als Katalysator das ganze *p*-Bromacetophenon umgesetzt hat. Im Gegensatz dazu wird mit dem Pd(phen)Cl₂-Komplex nur eine Ausbeute von etwa 38% erreicht.

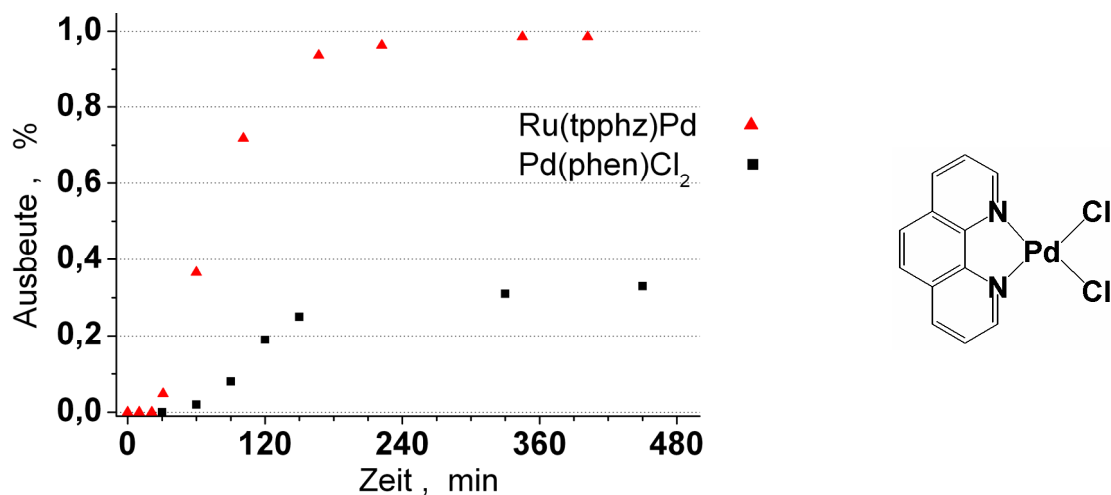


Abb. 101 Ausbeute-Zeit-Diagramm der *HECK*-Reaktion für Ru(tpphz)Pd und Pd(phen)Cl₂ (Strukturformel rechts)

Die *HECK*-Reaktion läuft üblicherweise bei 120 °C ab. Diese Temperatur ist für die in einem Tauchmantel platzierten LEDs zu hoch ($T_{\max} = 80$ °C). Selbst bei ausreichender Luftkühlung der Bestrahlungseinheit würde die Temperatur im Reaktionsraum zu stark schwanken. Tests der *HECK*-Reaktion unter mildereren Bedingungen bei einer Temperatur von 80 °C zeigten keine Reaktivität der Katalysatoren. In weiteren Versuchen wurden nach einer Vorschrift von CABRI et al. aktivere Substrate wie Naphthyltriflat bzw. Naphthyljodid mit Acrylsäure-(*n*-butyl)ester umgesetzt, um bei niedrigeren Temperaturen arbeiten zu können.^[187] Nach dieser Vorschrift wurde das Verhältnis der Reaktionsprodukte nicht mittels Gaschromatographie aufgeklärt, sondern es wurde säulenchromatographisch die Ausbeute an isoliertem Produkt bestimmt. Die eingesetzten Substrate waren nicht mit den Standardaufarbeitungsprotokollen für die Gaschromatographie in Eichreihen zu erfassen. Da sich die Substrate unter diesen Bedingungen als nicht stabil erwiesen und nicht reproduzierbare Gemische lieferten, wurden die Versuche mit diesem negativen Ergebnis beendet.

Nach jeder *HECK*-Kopplung von Arylhalogenid und Olefin kommt es zur Freisetzung von jeweils einem Äquivalent Säure, das dann von der zugesetzten Base „neutralisiert“ wird. Das entstehende Salz reichert sich immer weiter an, dabei bleibt es fraglich, ob die Erhöhung der Bromidionenkonzentration, in unserem Fall, Einfluss auf die Reaktivität hat. Viel bedeutender

erscheint jedoch die Tatsache, dass die entstehenden Salze nicht vollständig gelöst werden können, und es folglich zu einer Trübung der Reaktionslösung kommt. Das bedeutet, dass die Lichtdurchlässigkeit der Probe während der Reaktion abnimmt. Das führt zu einer schlechten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und erschwert deren Interpretation. Aus diesen Gründen erschien es günstiger, Reaktionen zu testen, bei denen keine Salze als Nebenprodukte entstehen.

Beispiele für solche Reaktionen sind die Hydrosilylierung^[188] und die Hydrierung von ungesättigten Substraten.^[129]

5.4.2 Ru(tpphz)Pd als Katalysator in Hydrierungsreaktionen ungesättigter Substrate

Der Ru(tpphz)Pd-Komplex kann photokatalytisch Wasserstoff erzeugen. Dabei muss das aktive Pd-Zentrum im Katalysezyklus Protonen reduzieren bzw. einen Palladiumhydrid-Komplex bilden. Aufgrund dieser Überlegungen wurde untersucht, ob Ru(tpphz)Pd in der Lage ist, photokatalytisch Wasserstoff auf Substrate zu übertragen, also als Hydrierkatalysator zu wirken. In ersten orientierenden Experimenten wurden Cyclohexen und Tolan in Testreaktionen umgesetzt, die in Aufbau und Durchführung den Bestrahlungsexperimenten analog sind, die in Abschnitt 5.3 beschrieben wurden. Dazu wurden in ein Schlenkgefäß Substrat und Ru(tpphz)Pd im Verhältnis von 500:1 in einer Mischung aus TEA und ACN gelöst. Die Lösung wurde gerührt und mit dem bereits beschriebenen LED-Stab bestrahlt. Nach dem Ende der Reaktion erfolgte eine Untersuchung der Gasatmosphäre und der Lösung mittels GC.

Während Cyclohexen nicht hydriert wurde, konnte festgestellt werden, dass Diphenylacetylen (Tolan) katalytisch zu *cis*-Stilben umgesetzt werden konnte (Abb. 102). Der Umsatz von Tolan zu *cis*-Stilben wurde nach dem Ende der Reaktion mittels Gaschromatographie sowie GC-MS-Untersuchungen analysiert. In Tab. 13 sind die durchgeführten Experimente detaillierter vorgestellt.

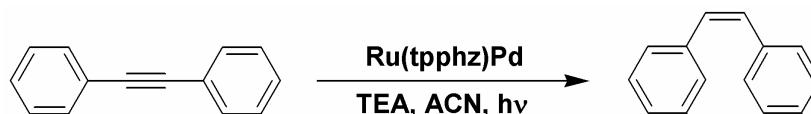


Abb. 102 Photokatalytische Reduktion von Tolan zu *cis*-Stilben mit Ru(tpphz)Pd als Präkatalysator

Die maximal erreichten Ausbeuten an *cis*-Stilben in dieser photochemisch angetriebenen Reduktion (63 mol pro mol Ru(tpphz)Pd, Tab. 13, Versuch 1A) korrelieren gut mit den

maximalen Ausbeuten an photokatalytisch hergestelltem Wasserstoff der Experimente aus Tab. 12. Die Verwendung von Ru(tpphz) führte nicht zur Hydrierung von Tolan (Tab. 13, Versuch 2A und 2B). Es konnten jedoch – wie schon bei den H₂-Entwicklungsexperimenten mit Ru(tpphz) (s. Tab. 12, S. 111) – Spuren von Wasserstoff in der Gasphase nachgewiesen werden (Tab. 13, Versuch 2A und 2B, rechte Spalte). Bei Versuchen mit Triethylamin ohne Bestrahlung wurde kein *cis*-Stilben gefunden (Tab. 13, Versuch 5A und 5B).

Die Reaktionsbedingungen der Versuche 3A und 3B stimmen mit denen von 1A und 1B nahezu überein. Außerdem wurde als zusätzliche Protonenquelle noch [HTEA]BF₄ zugegeben (Tab. 13, Versuch 3A und 3B) – dabei wurden 15 Moleküle *cis*-Stilben pro Ru(tpphz)Pd gebildet. Zwei identische Kontrollversuche (zu 3A und 3B) in absoluter Dunkelheit lieferten nur 1,3 Moleküle *cis*-Stilben pro Ru(tpphz)Pd (Tab. 13, Versuch 4A und 4B).

Durch die Zugabe von [HTEA]BF₄ als zusätzlicher Protonendonator bzw. -träger hätte es – nach den Ergebnissen der Wasserstoffexperimente – möglich sein können, deutlich höhere Reaktionsraten zu erzielen. Um dazu aber präzise Aussagen machen zu können, müssten alle Reaktionen in der gleichen Reaktionszeit durchgeführt werden. Wenn man das Ergebnis von Versuch 3A auf Versuch 1A hochrechnet, indem man annimmt, dass die Reaktion mit gleicher Geschwindigkeit weiter läuft, und einfach mit einem Faktor multipliziert, um die Reaktionszeit von Versuch 1A zu erreichen, würde man einen um 30% erhöhten Umsatz erhalten. Dies muss jedoch in einem weiteren Experiment noch überprüft werden.

Es stellt sich außerdem die Frage, ob zunächst Wasserstoff gebildet wird, der dann mit Tolan weiter reagiert. Diese Möglichkeit ist unwahrscheinlich, da bei GC-Untersuchungen der Gasphase (Tab. 13, Versuch 1A und 1B, rechte Spalte) nicht die geringste Menge Wasserstoff gefunden wurde.

Ru(tpphz)Pd kann bei Zugabe von Wasserstoff, d. h. wenn die aus Argon bestehende Gasphase über der Reaktionslösung gegen H₂ (0,4 mbar Überdruck) ausgetauscht wird, Tolan sowohl unter Bestrahlung als auch in Dunkelheit katalytisch zu *cis*-Stilben umsetzen (Tab. 13, Versuch 8A, 8B, 9A, 9B). Es handelt sich hier also nicht um eine photogetriebene Reaktion. Sie ist auch nicht an die Gegenwart von Triethylamin gebunden, wie Tab. 13 (Versuch 6A, 6B, 7A und 7B) ausweist.

Tab. 13 Hydrierung von Tolan zu *cis*-Stilben in ACN unter verschiedenen photokatalytischen Bedingungen

Ver- such	h _v ^(I)	H ₂ - Zugabe ^(II)	Kat	c(Kat) / (mol/l)	c(TEA) / (mol/l)	n(Tolan): n(Kat)	c(<i>cis</i> -Stilben): c(Kat)	Umsatz / %	Zeit ^(III)	Gefäß ^(IV)	H ₂ ^(V)
1A	X	-	Ru(tpphz)Pd	4,2E-05	3,6	500	63	12	4d20h	S	N
1B	X	-	Ru(tpphz)Pd	5,2E-05	2,1	300	50	16	2d20h	TR	N
2A	X	-	Ru(tpphz)	4,2E-05	3,6	500	0	0	4d20h	S	J
2B	X	-	Ru(tpphz)	4,7E-05	3,6	500	0	0	1d18h	S	J
3A	X	-	Ru(tpphz)Pd	4,7E-05	3,3*	500	15	3	12h	S	%
3B	X	-	Ru(tpphz)Pd	4,7E-05	3,3*	500	16	3,2	12h	S	%
4A	-	-	Ru(tpphz)Pd	4,7E-05	3,3*	500	1,3	0,3	12h	S	%
4B	-	-	Ru(tpphz)Pd	4,7E-05	3,3*	500	1,4	0,3	12h	S	%
5A	-	-	Ru(tpphz)Pd	4,9E-05	3,6	500	0	0	4d4h	S	%
5B	-	-	Ru(tpphz)Pd	4,9E-05	3,6	500	0	0	4d3h	S	%
6A	X	X	Ru(tpphz)Pd	5,2E-05	2,1	500	502	100	3d3h	S	%
6B	X	X	Ru(tpphz)Pd	4,9E-05	2,1	500	495	99	3d3h	S	%
7A	-	X	Ru(tpphz)Pd	4,7E-05	2,1	500	498	99	3d3h	S	%
7B	-	X	Ru(tpphz)Pd	5,2E-05	2,1	500	500	100	3d3h	S	%
8A	X	X	Ru(tpphz)Pd	5,2E-05	0	500	506	100	3d8h	S	%
8B	X	X	Ru(tpphz)Pd	5,3E-05	0	500	501	100	3d8h	S	%
9A	-	X	Ru(tpphz)Pd	5,3E-05	0	500	488	97	3d8h	S	%
9B	-	X	Ru(tpphz)Pd	5,2E-05	0	500	505	100	3d8h	S	%

(I) X = Bestrahlung mit LED-Stab; (II) X = 0,4 bar Überdruck bei ca. 50 ml Gasraum; (III) d = Tag, h = Stunde; (IV) S = Schlenk, TR = Tauchreaktor; (V) = H₂ in der Gasphase detektiert, N = nein, J = ja; % nicht bestimmt; * in Gegenwart von HTEABF₄ (c = 0,15 mol/l)

Bei den Reaktionen mit zusätzlichem H_2 -Gas zeigen sich außerdem folgende Effekte:

- In Gegenwart von Triethylamin bildet sich unter Bestrahlung eine reduzierte dunkle braungrün gefärbte $Ru(tpphz)Pd$ -Spezies (Versuch 6A, 6B).
- Für Reaktionen in Dunkelheit wurde das Reaktionsgefäß mit zwei Lagen Aluminiumfolie umwickelt. Zur Probenentnahme wurde die Folie entfernt, darunter konnte die ursprüngliche orange-rote Farbe einer unreduzierten, „frischen“ Lösung von $Ru(tpphz)Pd$ -Komplex beobachtet werden (Versuch 7A, 7B).

Eine andere Beobachtung wurde bei Versuch 8A gemacht: Da diese Probe bestrahlt werden sollte, wurde sie nach dem Austausch der Argon-Gasphase gegen Wasserstoff nicht vor Licht geschützt. Nach ca. 15 Minuten konnte eine Dunkelfärbung an der Phasengrenze zwischen Gasraum und Acetonitrillösung beobachtet werden. Der untere, von der Phasengrenze weiter entfernte Bereich war noch immer orangerot gefärbt.

Die Löslichkeit von Wasserstoff in Acetonitril bei Raumtemperatur ist nach Literaturangaben gering. Trotzdem verläuft die Tolanreduktion bei Zugabe von H_2 unter leichtem Überdruck quantitativ. Entscheidend für die Experimente zur Wasserstoffentwicklung könnte der Einfluss eines Gleichgewichts zwischen gelöstem und gasförmigen Wasserstoff sein: Die H_2 -Entwicklung wird langsamer, sobald die Lösung mit H_2 gesättigt ist.

Diese aus den einzelnen Experimenten resultierenden Aussagen zeigen, dass die photokatalytische Hydrierung von Tolan mit $Ru(tpphz)Pd$ zukünftig systematisch weiter untersucht werden muss.

5.4.3 Untersuchung von Ru(tpphz)Pd in der Hydrosilylierung

Nach der Diskussion von Ru(tpphz)Pd als Katalysator in der Hydrierung von Tolan zu *cis*-Stilben im Kapitel 5.4.2 wird im Folgenden auf Untersuchungen von Ru(tpphz)Pd in der Hydrosilylierung eingegangen.

LAPointe et al. berichteten über die katalytische Aktivität von $[(\text{phen})\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{L})]^+$ in der Hydrosilylierung von Ethylen, *tert*-Butylethylen, 1-Hexen, Styren und Cyclohexen durch HSiR_3 ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) (s. Abb. 103).^[188] Diese Reaktionen wurden bei milden Temperaturen von 25 °C durchgeführt.

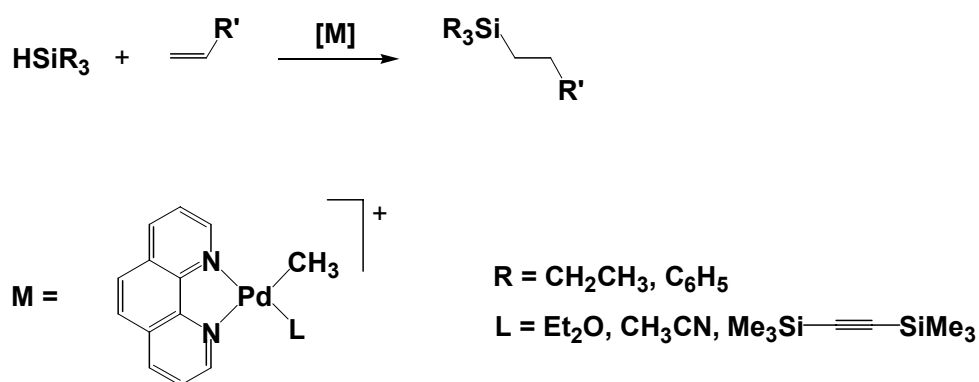


Abb. 103 Hydrosilylierung von Olefinen durch einen Pd-Phenanthrolin-Katalysator nach LAPointe^[188]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde, nach der von LAPointe et al. publizierten Vorschrift, Ru(tpphz)Pd in der Hydrosilylierung von Cyclohexen mit Triethylsilan bei 25 °C zunächst ohne Bestrahlung zweimal getestet. Leider konnte nach der Aufarbeitung kein Produkt durch ¹H-NMR oder GC-MS-Untersuchungen nachgewiesen werden. Gründe dafür könnten sein, dass die Chloridliganden nicht labil genug sind bzw. dass der von LAPointe verwendete Präkatalysator schon eine Metall-Kohlenstoffbindung aufweist.

Diese Schlussfolgerung führte zur Synthese eines Ru-tpphz-Pd-Komplexes, der am Palladiumzentrum neben einem Allylliganden nur ein nichtkoordinierendes Tetrafluoroboratanion aufweist.

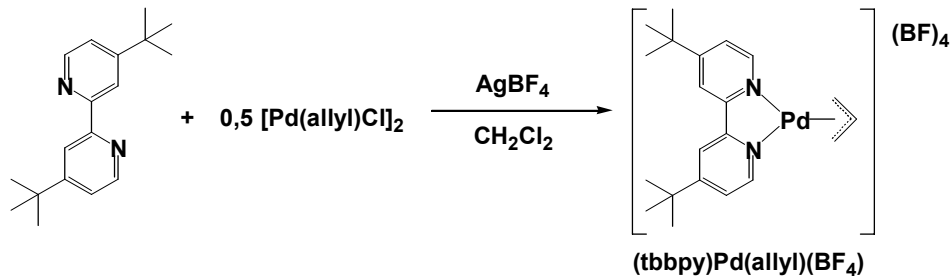


Abb. 104 Synthese von $[(tbbpy)Pd(allyl)](BF_4)$ (Ausbeute 95%).

Dabei wurde diese Synthese erst mit dem tbbpy-Liganden und Allylpalladiumchlorid getestet (Abb. 104), um bei gelungener Umsetzung später Ru(tpphz) einzusetzen. In Abb. 105 ist das 1H -NMR-Spektrum der Testverbindung $[(tbbpy)Pd(allyl)](BF_4)$ in getrocknetem CD_2Cl_2 gezeigt.

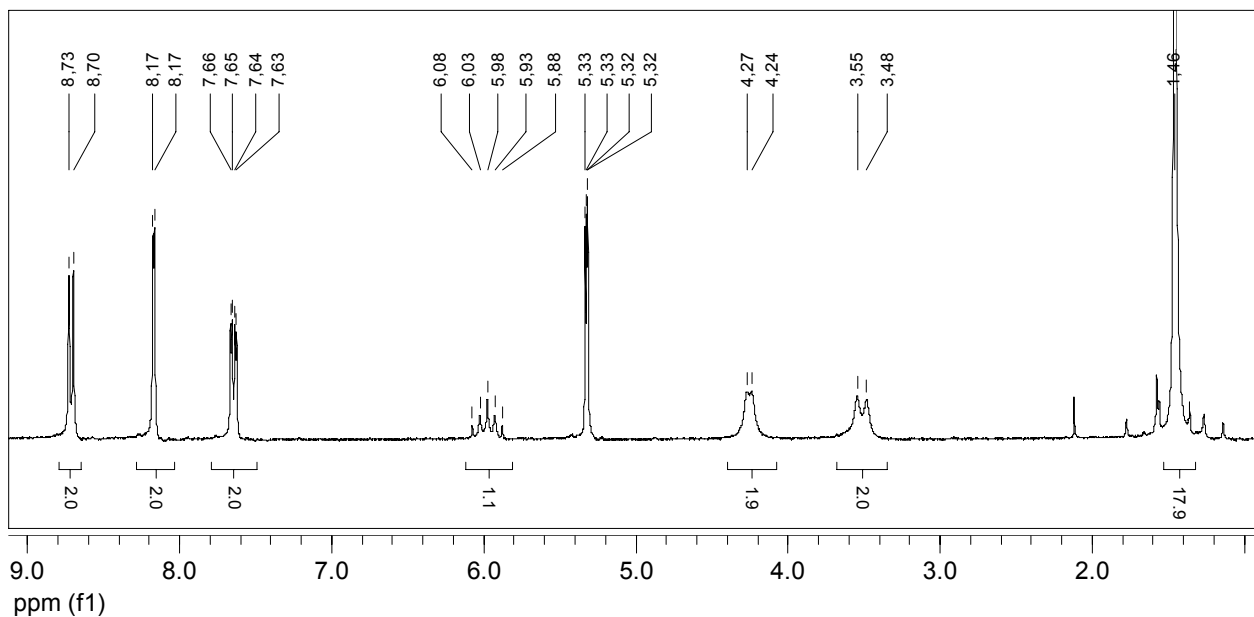


Abb. 105 1H -NMR-Spektrum von $[(tbbpy)Pd(allyl)](BF_4)$ in CD_2Cl_2 .

Nach der erfolgreichen Darstellung von $[(tbbpy)Pd(allyl)](BF_4)$ wurde die Synthese mit Ru(tpphz) in analoger Weise ausgeführt (Abb. 106), was zu einem laut dem 1H -NMR-Spektrum sauberen Komplex der Formel $[(tbbpy)_2Ru(tpphz)Pd(allyl)](BF_4)(PF_6)_2$ (kurz: Ru(tpphz)Pd(allyl)) führte.

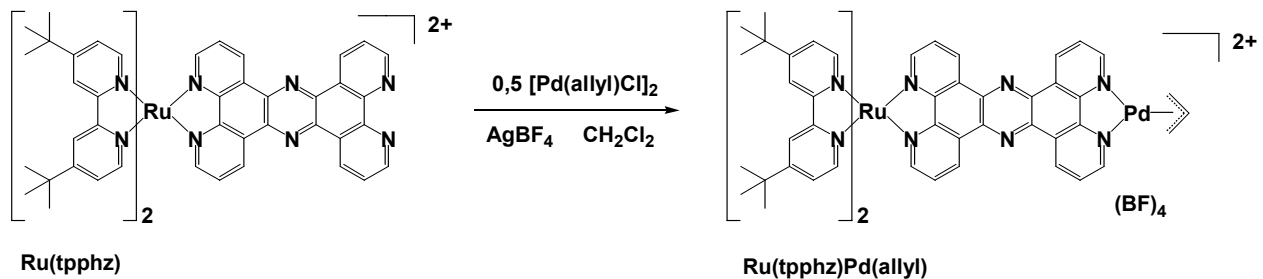


Abb. 106 Synthese von $[(tbbpy)_2Ru(tpphz)Pd(allyl)](BF_4)(PF_6)_2$ (Ausbeute 95%).

Das Absorptionsspektrum von $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}(\text{allyl})$ ist in Abb. 107 dargestellt. Die unterschiedlichen Liganden am Palladiumzentrum zeigen keinen Einfluss auf die Form des UV-*vis*-Spektrums, das heißt, dass die chromophore Rutheniumeinheit elektronisch nicht mit der Palladiumseite wechselwirkt. Die Emission von $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}(\text{allyl})$ stammt möglicherweise von $\text{Ru}(\text{tpphz})$ -Spuren, die in trockenem, sauerstofffreiem Acetonitril vergleichsweise hohe Emissionsintensitäten zeigen.

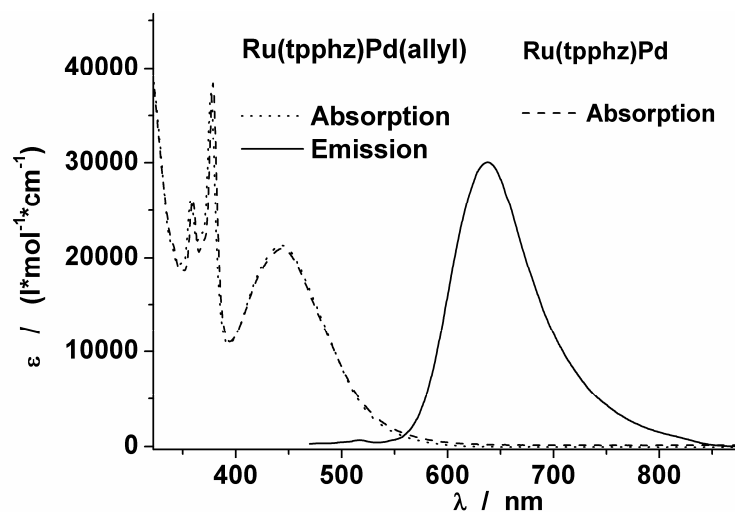


Abb. 107 Absorptions- und Emissionsspektrum von $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}(\text{allyl})$ in getrocknetem argongesättigtem Acetonitril.

Mit diesem Komplex sollte es nunmehr möglich sein, sowohl die Hydrosilylierung von ungesättigten Substraten als auch andere Reaktionen durchzuführen.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden heterodinukleare Metallkomplexe bestehend aus einer photoaktiven Ru-Einheit, einem Tetrapyridophenazin-Brückenliganden und einer Pd- oder Pt-Einheit synthetisiert, strukturell charakterisiert und in ihren katalytischen Eigenschaften untersucht. Ziel der Untersuchungen war dabei, die Reaktivität des katalytisch aktiven Metallzentrums durch gerichtete photoinduzierte Elektronentransferprozesse, ausgehend von der Ru-Einheit, über den Brückenliganden in Richtung des Katalysezentrums zu steuern.

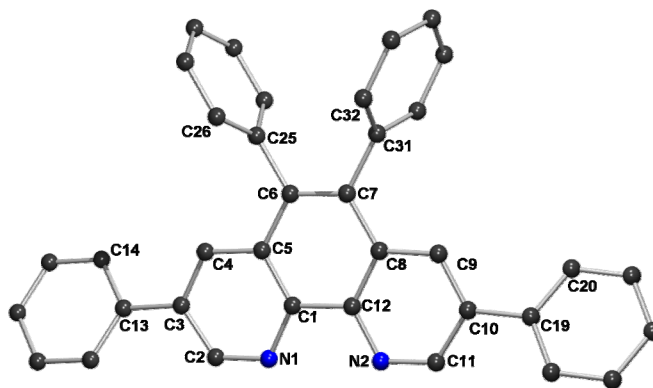
Der Tetrapyridophenazin-Brückenligand besitzt in den photoinduzierten MLCT-Prozessen eine entscheidende Bedeutung, weil die zentrale Pyrazineinheit als Elektronenspeicher dient. Es konnte gezeigt werden, dass sie Elektronen vom Ruthenium aufnehmen und am Palladium für Reaktionen zur Verfügung stellen kann. Die einzelnen Stufen des photoinduzierten Elektronentransfers wurden mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht. Daneben wurden neue Liganden des Phenanthrolin- und des Dipyridophenazin-Typs synthetisiert, um den Einfluss der Substitution auf das MLCT-Verhalten der korrespondierenden Ru-Komplexe festzustellen. Die Erweiterung des π -Systems dieser Liganden zeigte, dass die Lage der HOMO- und der LUMO-Energien und die daraus resultierenden photochemischen Eigenschaften der entsprechenden Rutheniumkomplexe so beeinflusst wurden, dass diese als Sensoren, z.B. für DNA, Einsatz finden können. Die Erkenntnisse aus der Untersuchung dieser neuen Liganden und ihrer Ru-Komplexe wurden bei der Synthese und der Untersuchung der heterodinuklearen Übergangsmetallkomplexe eingesetzt.

Die schaltbare photokatalytische Aktivität wurde in zwei Reaktionen nachgewiesen:

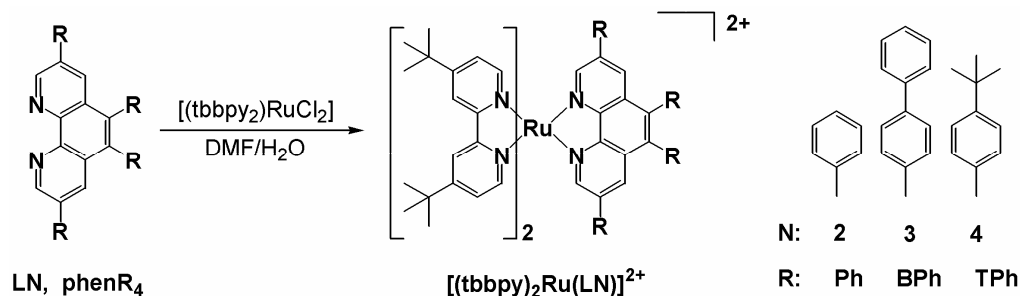
- Der Generierung von Wasserstoff und
- Der selektiven Hydrierung von Tolan zu *cis*-Stilben.

Außerdem wurden verschiedene Parameter überprüft, die Einfluss auf diese Reaktionen nehmen. Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

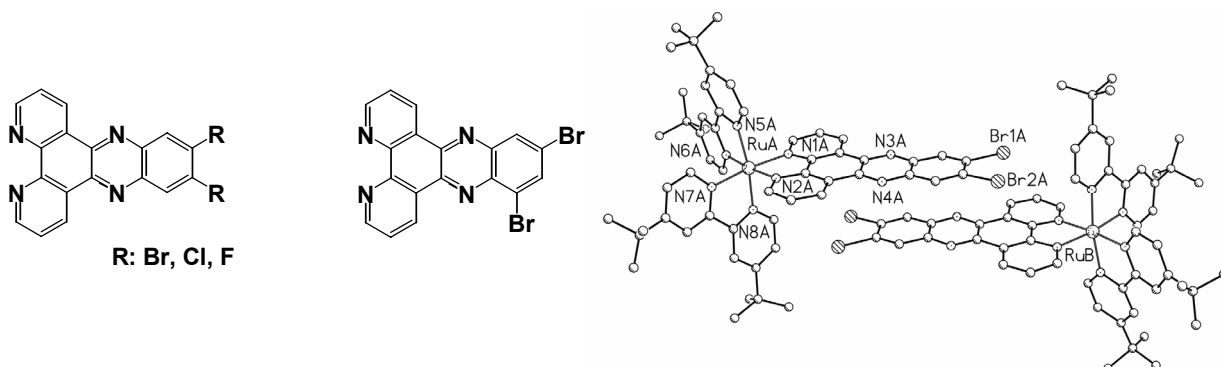
1. Durch die *SUZUKI*-Kreuzkopplungsreaktion von 3,5,6,8-Tetrabromophenanthrolin konnten neue 3,5,6,8-tetraarylsubstituierte Phenanthroline dargestellt und mittels NMR-, MS-, UV-*vis*-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalyse komplett charakterisiert werden.



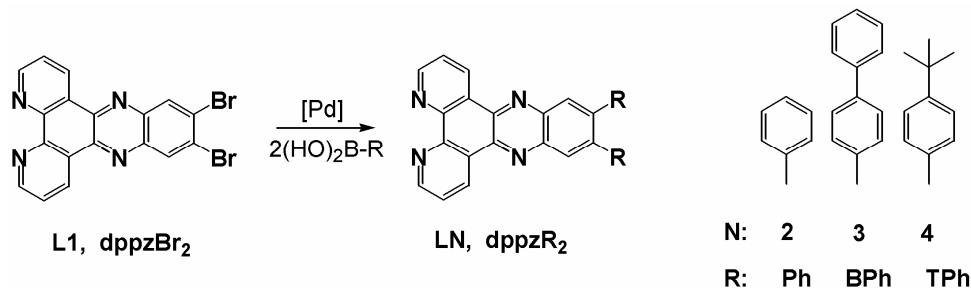
Die Vierfachsubstitution des Phenanthrolins beeinflusst seine photophysikalischen Eigenschaften stark. Die Absorptionsbanden des erweiterten aromatischen Phenanthrolinsystems sind intensiver und verschieben sich bathochrom. Die resultierenden Rutheniumkomplexe zeigen im Vergleich zu $[(tbbpy)_2Ru(phen)]^{2+}$ einen starken Einfluss der Substituenten auf das MLCT-Verhalten, das sich in der bathochromen Verschiebung der Emissionsmaxima um bis zu 30 nm äußert.



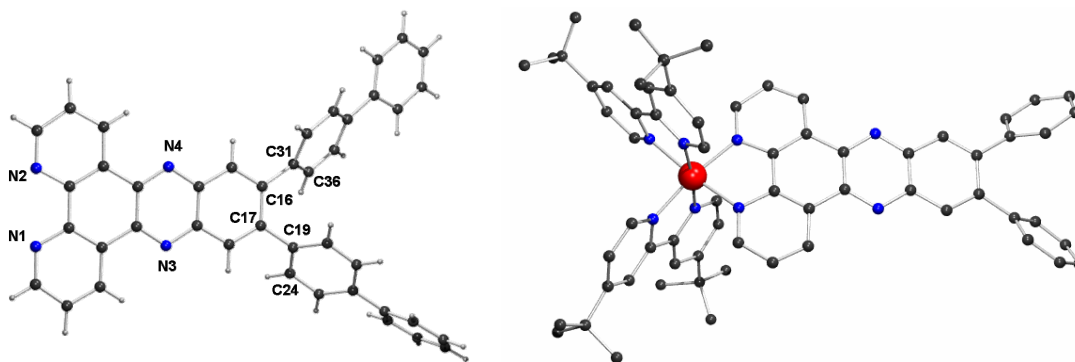
2. Die Kondensation von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion mit substituierten *ortho*-Phenylendiaminen führt zu neuen F-, Cl- und Br-substituierten Dipyridophenazin-Liganden (dppz), aus denen Rutheniumkomplexe synthetisiert und vollständig durch analytische Standardmethoden und Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert wurden. In konzentrierten Lösungen und im Festkörper treten starke π - π -Wechselwirkungen zwischen den planaren dppz-Einheiten der Ru-Komplexe auf, die zur Ausbildung von Dimeren führen.



3. Der Br-substituierte Dipyridophenazin-Ligand konnte in der *SUZUKI*-Reaktion mit guten Ausbeuten in die arylierten Liganden und darauf folgend in deren Rutheniumkomplexe überführt werden.



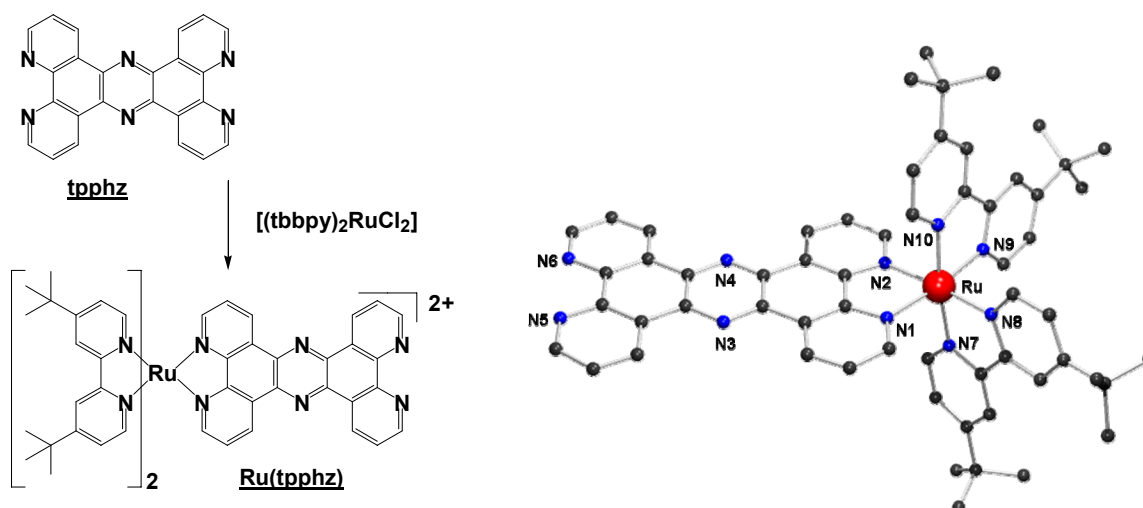
Ein weiterer Zugang zu den 11,12-Di(aryl)-substituierten $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppz})]$ -Komplexen wurde über *SUZUKI*-Reaktionen an Ru-komplexierten dppzBr_2 - und dppzCl_2 -Liganden möglich.



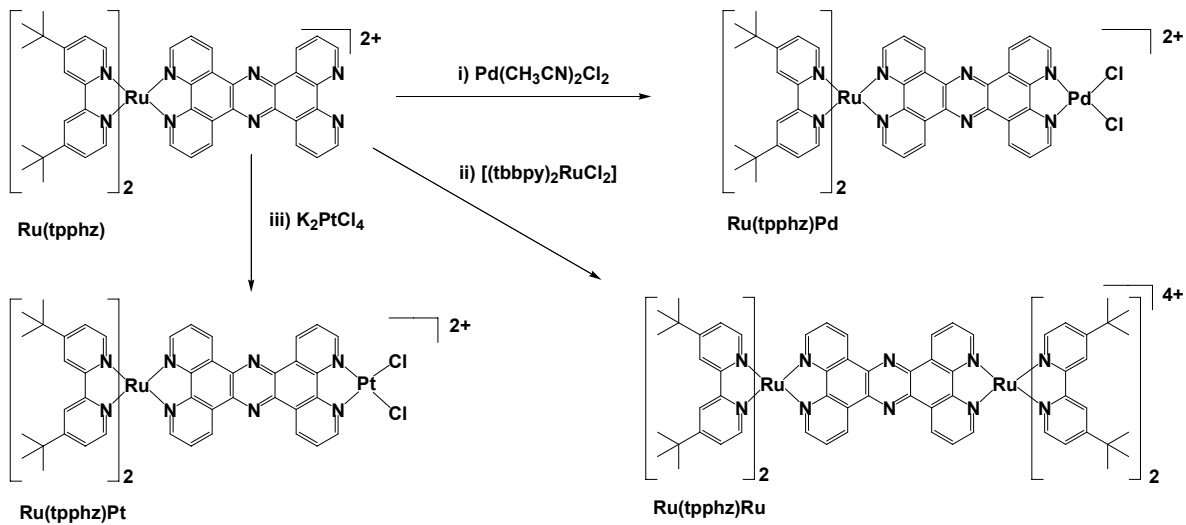
4. Die neuen Dipyridophenazinliganden und die entsprechenden Komplexe zeigten interessante photophysikalische Eigenschaften. Bei den Liganden lässt sich der Einfluss des peripheren Substitutionsmusters auf die Form der längstwelligen Absorptionsbande deutlich erkennen: Die elektronischen Übergänge werden dabei durch die Arylsubstitution so beeinflusst, dass diese sich zumindest teilweise im sichtbaren Bereich des Spektrums befinden, in dem auch die Ru-Polypyridyl-MLCT-Übergänge auftreten. Die Untersuchung der resultierenden Rutheniumkomplexe zeigt, dass es durch die Substitution zu einer bathochromen Verschiebung der π - π^* -Übergänge und damit zu deren Überlagerung mit der Ru- π^* -MLCT-Bande kommt. Als Folge steigt die Extinktionsintensität der Absorptionsmaxima dieser neuen Rutheniumkomplexe. Das Phosphoreszenzverhalten der $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppzX}_2)]^{2+}$ -Komplexe ist aufgrund der im dppz-Liganden inkorporierten Phenazineinheit stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Durch die

verschiedenen Substituenten können entweder strahlende oder strahlungslose Übergänge stabilisiert werden. Dabei kommt es bei Halogensubstitution des $[(tbbpy)_2Ru(dppzX_2)]^{2+}$ ($X = Br, Cl, F$) zu einer Destabilisierung des strahlenden MLCT-Zustands in polarem Acetonitril und damit zu keiner Phosphoreszenz. Die arylsubstituierten Ru-dppz-Komplexe zeigen im Gegensatz dazu eine deutliche Emission.

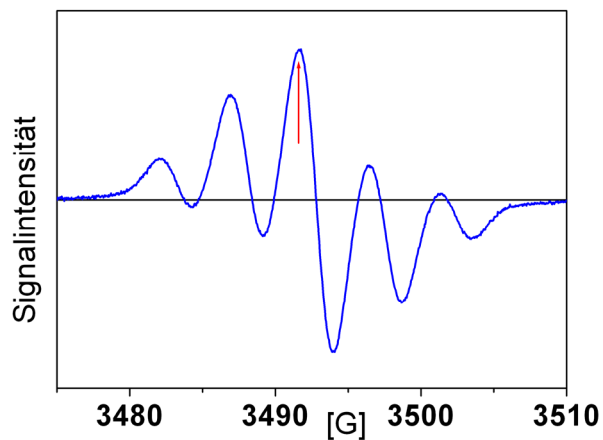
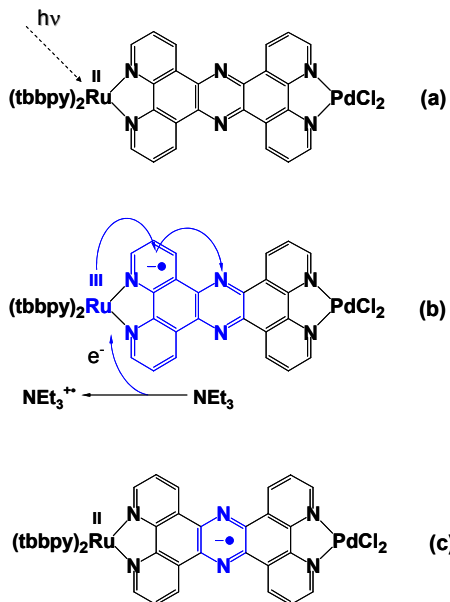
5. Der Brückenligand Tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3''''-]phenazin (tpphz) stellt unter Beibehaltung der strukturellen Merkmale von Dipyrindophenazin mittels zweier zusätzlicher Pyridinringe am Phenazinteil eine weitere Koordinationssphäre zur Verfügung. Auf verschiedene Weise konnten $[(tbbpy)_2Ru(tpphz)]$ -Einkernkomplexe ($Ru(tpphz)$) zugänglich gemacht und durch Röntgenkristallstrukturanalyse, NMR-, MS- und UV-vis-Spektroskopie charakterisiert werden.



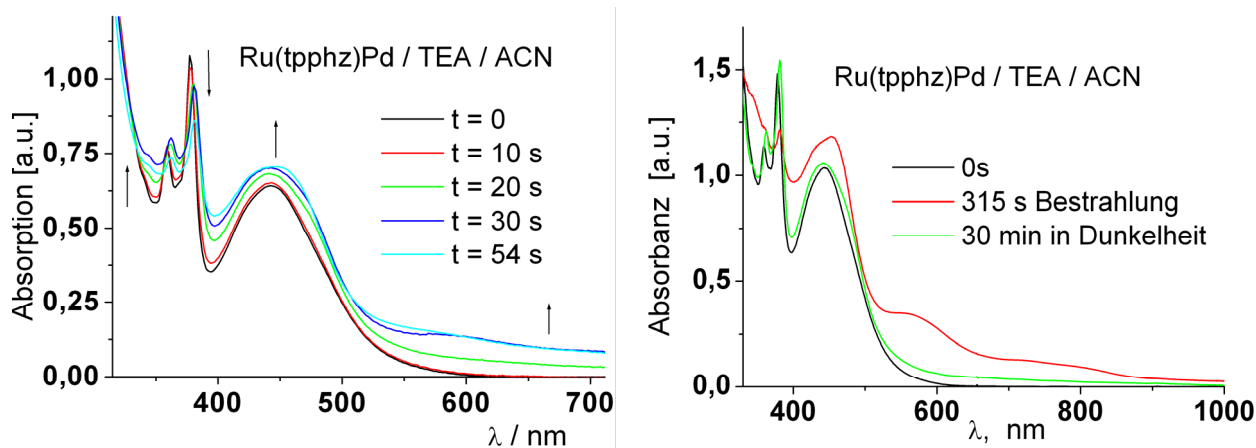
6. Zudem gelang es, aus $Ru(tpphz)$ heterodinukleare Ru-Pt- und Ru-Pd- und homodinukleare Ru-Ru-Komplexen herzustellen. Die vollständige Charakterisierung der Komplexe gelang durch die eindeutige Zuordnung aller aromatischen Wasserstoffsignale mittels NMR-Spektroskopie. Es existiert ein beträchtlicher Einfluss des Zweitmetalls auf die Emissionseigenschaften des $Ru(tpphz)M$ -Komplexes.



7. Der photoangeregte MLCT-Zustand der Ru(tpphz)-Komplexe kann durch einen geeigneten Donor reduziert werden. Untersuchungen am Ru(tpphz)Pd-Komplex konnten den schrittweisen photoinduzierten Elektronentransfer von Ruthenium auf die Pyrazinsphäre des tpphz-Liganden mittels UV-vis-Spektroskopie und ESR-Spektroskopie nachweisen. Zudem konnte die photoinduzierte Reduktion der Pyrazineinheit mittels zeitaufgelöster UV-vis-Spektroskopie verfolgt werden.

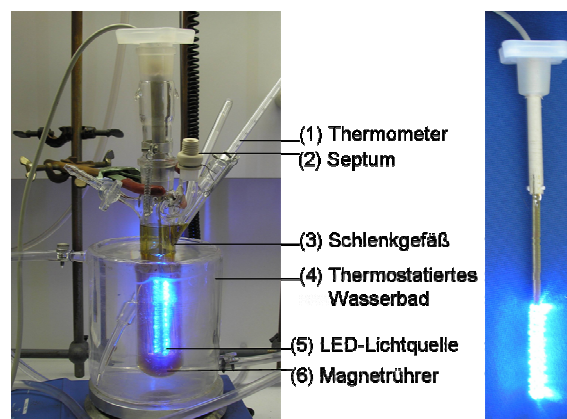
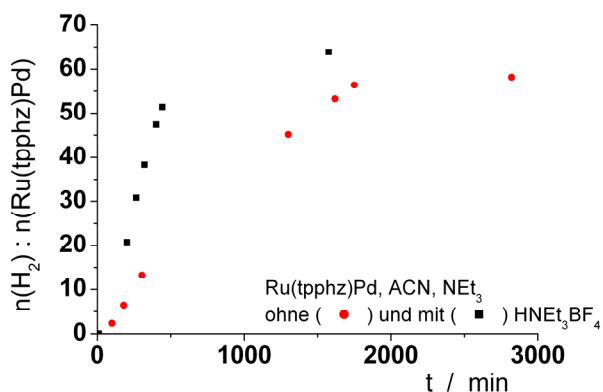


8. Die photoreduzierte Ru(tpphz)Pd-Spezies reagiert (in Acetonitril), im Gegensatz zu Ru(tpphz) und Ru(tpphz)Ru, im Dunklen wieder zum Ru(tpphz)Pd-Ausgangschromophor zurück. Dabei ist die Stabilität der photoreduzierten Ru(tpphz)Pd-Spezies abhängig vom Lösungsmittel.

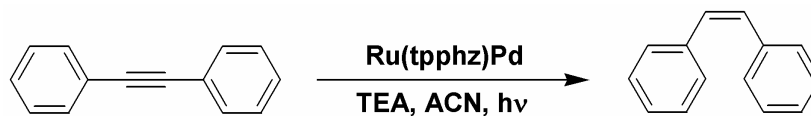


In unpolarem Methylenchlorid ist die reduzierte Ru(tpphz)Pd-Spezies ohne Bestrahlung beständig, im Unterschied zum Verhalten in Acetonitril.

9. Aus elektrochemischen, ESR-, NMR- und UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen folgt, dass das komplexierte Palladium eine aktive Rolle im Photoelektronentransfer (PET) spielt. Unter bestimmten Bedingungen ist es möglich, photochemisch Wasserstoff zu produzieren. Zur genaueren Erforschung wurden ein Tauchreaktor und eine passende Tauchlampe aus LEDs entwickelt, die selektiv im Absorptionsmaximum der Rutheniumkomplexe emittieren. Detaillierte Untersuchungen zum Mechanismus und zu Faktoren, die die PET-induzierte Wasserstoffbildung beeinflussen, wurden durchgeführt. Dabei wurde u. a. festgestellt, dass eine höhere Konzentration an $[\text{H}(\text{NEt}_3)]^+$ in Lösung, erreicht durch Zugabe des Protonendonors $[\text{H}(\text{NEt}_3)](\text{BF}_4)$, eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt.



10. Erste Untersuchungen zur Reaktivität des Ru(tpphz)Pd-Komplexes als Katalysator in Hydrierungsreaktionen zeigen, dass Tolan photokatalytisch zu *cis*-Stilben reduziert werden kann. Ru(tpphz)Pd ist damit der erste funktionsfähige Photokatalysator, der durch intramolekularen Photoelektronen-Transfer eine metallorganische Katalyse antreibt.



7 Experimenteller Teil

7.1 Arbeitstechnik

Einige der untersuchten Substanzen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Deren Präparation und Analyse wurden, soweit nicht anders vermerkt, mittels Schlenk- und Kanülentechnik unter Argon als Schutzgas durchgeführt.^[195] Die als Lösungsmittel verwendeten Kohlenwasserstoffe sowie Diethylether, Tetrahydrofuran und Toluol wurden über festem Natriumhydroxid gelagert und anschließend ketylgetrocknet. Triethylamin wurde über Natrium getrocknet und destilliert. Dimethylacetamid und Diethylenglycol-di(n-butyl)ether wurden über Molsieb A4 getrocknet und im Vakuum frisch destilliert. Acrylsäure-(n-butyl)ester wurde über Molsieb A4 getrocknet und lichtgeschützt aufbewahrt. Halogenierte Kohlenwasserstoffe und Acetonitril wurden mit Calciumhydrid getrocknet und destilliert, Alkohole wurden mit Magnesium getrocknet. Die für die *SUZUKI*-Kupplungen verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und über Argon destilliert. Falls nicht weiter gekennzeichnet, wurden alle anderen Lösungsmittel in Synthesequalität eingesetzt.

7.2 Analysenmethoden

7.2.1 NMR-spektroskopische Methoden

Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät des Typs AC200F (¹H-NMR: 200 MHz, ¹³C-NMR: 50 MHz, und AC 400 (¹H-NMR: 400 MHz, ¹³C-NMR: 100 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Zur Messung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden die deuterierten Lösungsmittel getrocknet und unter Argonatmosphäre destilliert. Die aufgeführten Signale sind Signale von den beschriebenen synthetisierten Verbindungen. Signale von Edukten, Nebenprodukten und Lösungsmitteln werden nicht angegeben. Als Standard diente die chemische Verschiebung des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels. Im Spektrenanhang sind ausgewählte NMR-Spektren aufgelistet.

7.2.2 Massenspektroskopische Untersuchungen

Die Massenspektren wurden an Geräten der Firma Finnegan vom Typ MAT SSQ 710 bzw. MAZ95XL durchgeführt. Ionisiert wurde wahlweise durch Elektronenstoß-Ionisation (EI), durch chemische Ionisation (CI), ElektroSpray-Ionisation (ESI) bzw. Fast-Atom-Bombard (FAB). Die Ionisierungsart ist jeweils angegeben.

7.2.3 Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren wurden mit dem FT-IR Perkin-Elmer System 2000 angefertigt. Luft und wasserempfindliche Substanzen wurden als Nujolverreibung vermessen, andere Verbindungen auch in Lösung oder als KBr-Pressling. In der vorliegenden Arbeit werden nur ausgewählte markante Banden angegeben.

7.2.4 Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Röntgenkristallstrukturanalysen 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,^[196] eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS)^[197] und die erhaltenen vorläufigen Strukturmodelle im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F_0^2 verfeinert (Least-Square-Verfahren) (SHELXL-97).^[198] Zur Bestimmung der Elementarzusammensetzungen wurde das Gerät LECO CHNS-932 verwendet.

7.2.5 Gaschromatographische Methoden

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Chromatographen vom Typ CP 9000 der Firma CHROMPACK unter Verwendung von Stickstoff (selektive Hydrierung von Tolan) bzw. von Wasserstoff (*HECK*-Reaktion) als Trägergas und einem FID als Detektor durchgeführt. Die Proben wurden auf einer Säule mit einer Länge von 10 m, einer Schichtdicke von $d_f = 0,12 \text{ }\mu\text{m}$ und einem Vordruck von 50 kPa analysiert. Das zur Analyse der Proben aus den katalytischen Reaktionen verwendete Temperaturprogramm lautet: $40 \text{ }^\circ\text{C}$: 2 min isotherm, Heizrate: $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, Endtemperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Retentionszeiten: Diethylenglykol-di(*n*-butyl)ether, $t_R = 9,9 \text{ min}$; *cis*-Stilben, $t_R = 10,6 \text{ min}$; Tolan, $t_R = 11,4 \text{ min}$; *trans*-Stilben, $t_R = 11,8 \text{ min}$;

Für die Analyse der H₂-Gasproben wurde ein Hewlett Packard Series II 5890 Gaschromatograph mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor und einer Chrompack-Säule (Molsieb 5 \AA , $25 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm}$) verwendet ($t_R \text{ H}_2$: 2.5 min).

Für GC-MS-Untersuchungen wurde Helium als Trägergas und das Massenspektrometer vom Typ MAZ 95 XL verwendet. Für alle gaschromatographischen Messungen wurden Säulen vom Typ CP-Sil-5 mit einem Innendurchmesser von $d_{\text{innen}} = 0,25 \text{ mm}$ verwendet.

7.2.6 UV-vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV-vis-Spektren erfolgte entweder an einem Cary 1 Zweistrahlgerät der Firma VARIAN oder an einem Einstrahlgerät Specord S 600 der Firma Analytikjena mit

Standardsoftware WinASPECT. Die verwendeten Messküvetten waren vom Typ HELMA QF 110 (Material Quarz, Schichtdicke 10 mm, verschließbar mit Septum), als Referenz diente das entsprechende Lösungsmittel der Probe.

7.2.7 Lumineszenzspektroskopie

Emissionsspektren wurden mit dem Gerät LS50B von PERKIN-ELMER, unter Verwendung der Softwareversion 3.0, mit einer Spaltbreite von 10 nm und einer Scangeschwindigkeit von 100 bis 500 nm/min aufgenommen, wenn nötig wurden Messungen zehnfach ausgeführt, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu optimieren.

7.2.8 Bestimmung der Lumineszenzhalbwertszeit

Die Bestimmung der Lumineszenzhalbwertszeit erfolgte an einem Single Photon Counting-Gerät der Firma EDINBURGH ANALYTICAL INSTRUMENTS - bestehend aus zwei J-yA Monochromatoren, einem Single Photon Photomultiplier Modell 5300 und einer F900 Nanosekunden-Blitzlampe (40 kHz, Stickstoff-Füllung 1,1 atm) - an der Dublin City University, Irland.

Die Lumineszenzhalbwertszeit wurde an einem Gerät des Typs TCSPC der Firma Edinburgh Analytical Instruments (EAI), bestehend aus zwei Monochromatoren des Typs J-yA (Emission und Anregung), einem Ein-Elektronen-Photoverstärker-Detektorsystem des Typs 5300, und einem Nanosekunden-Blitzlicht des Typs F900 (mit 1,1 atm N₂-Druck gefüllt, 40 kHz), gesteuert durch einen PC (Schnittstelle Norland MCA card) aufgenommen. Ein 500 nm cut-off-Filter wurde zum Fokussieren der Emission (337 nm) benutzt, Lumineszenz wurde bei 640 nm aufgezeichnet. Datenauswertung und Manipulation wurde mit der Software EAI F900, Version 5.1.3., durchgeführt. Die Emissionslebenszeiten wurden nach einer Single-Exponential-Fitting-Funktion, dem Levenberg-Marquardt Algorithmus mit iterativer Dekonvolution (Edinburgh instruments F900 software) berechnet. Die reduzierten χ^2 und Residual-Plots wurden zur Überprüfung der Näherungen angewendet. Die Fehlerbereiche der Lebenszeiten sind schätzungsweise kleiner als 8 %.

7.2.9 Elementarzusammensetzung

Die Elementarzusammensetzungen wurden mit dem Gerät LECO CHNS-932 bestimmt.

7.2.10 Elektrochemie

Die elektrochemischen Messungen in Zusammenarbeit mit der AG Kreisel wurden an einem PGSTAT Messstand der Firma Autolab mit Hilfe der zugehörigen GPES Software durchgeführt.

Die Experimente wurden in Dreielektrodentchnik in entgastem Acetonitril mit Tetrabutylammoniumtetrafluorborat ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) als Leitsalz vorgenommen. Als Arbeitselektrode wurde eine Hg-Tropfenelektrode oder eine rotierende Scheiben-Platinelektrode verwendet, die Referenzelektrode war eine Ag/AgCl-Elektrode.

Die elektrochemischen Messungen in Zusammenarbeit mit Dr. Rudolph aus der AG Plass wurden mit einem computergesteuerten Eigenbauinstrument durchgeführt, welches auf dem DAP-3200a Data Acquisition Board (DATALOG Systems) basiert. Alle Experimente wurden in Dreielektrodentchnik durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Acetonitril, dem $0,25 \text{ M}$ Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat zugesetzt wurden. Der zu kompensierende Elektrolytwiderstand wurde anhand von Impedanzmessungen des Grundelektrolyten ermittelt. Zu diesem Zweck wurde das Arbeitspotenzial für die Impedanzmessung so gewählt, dass keine elektrochemischen Prozesse an der zu untersuchenden Verbindung abliefen. Die Grundstromkorrektur wurde durch Subtraktion der Stromkurven des reinen Elektrolyten (mit derselben Konzentration an Leitelektrolyt) durchgeführt. Als Referenzelektrode diente eine Ag/AgCl-Elektrode in Acetonitril mit einer Konzentration von $0,25 \text{ M}$ an Tetrabutylammoniumchlorid. Die Kalibrierung der Elektrode erfolgte anhand des Ferrocenstandardpotenzials in Acetonitril, für welches ein Wert von $+0,827 \text{ V}$ angenommen wurde. Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode von $1,5 \text{ mm}$ Durchmesser (Bioanalytical Systems, Inc., West Lafayette, USA). Die Konzentration der vermessenen Komplexe war 1 mmol/l .

7.2.11 ESR-Spektroskopie

Die EPR-Messungen wurden an einem Bruker ESP 300 Gerät im X-Band durchgeführt. Die Bestrahlung der Proben im Resonator des Spektrometers erfolgte mit einer Quecksilberhochdrucklampe über eine HgMon 436nm Filter (Bestrahlungseinrichtung BUV, ZWG Berlin). Die Proben – eine Lösung des Komplexes ($c = 2,5 \text{ E-}04 \text{ mol/l}$), TEA ($c = 14,4 \text{ E-}3 \text{ mol/l}$) in Methylenchlorid – wurden in eine Küvette mit einer Länge von 4 cm , einer Breite von 1 cm und einer Tiefe von $0,1 \text{ cm}$ vermessen.

7.3 Verwendete Reagenzien

Die meisten der verwendeten Ausgangsstoffe und die metallorganischen Reagenzien 1,10-Phenanthrolin \cdot H₂O, 4,5-Dinitro-*o*-phenylendiamin, HBF₄, Methylpyrrolidon, Triethylamin, 4-^{tert.}Butylpyridin, *o*-Phenylendiamin, RuCl₃ \cdot *x*H₂O, Phenylboronsäure, *p*-Biphenylboronsäure, 4-^{tert.}Butylphenylboronsäure, 4,5-Difluoro-*o*-phenylendiamin, 4,5-Dichloro-*o*-phenylendiamin, 4,5-Dimethyl-*o*-phenylendiamin, *o*-Phenylendiamin, Tetrabutylammoniumchlorid, Tolan wurden

über die Chemikalienhandelsfirmen Aldrich, Merck, Fluka, Strem und Acros bezogen und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

Die Metallausgangskomplexe $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2$, K_2PtCl_6 wurden entsprechend den Literaturmethoden dargestellt und analysiert.^[195] Die Synthese von 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin erfolgte anhand des von RAU et al. beschriebenen Synthesewegs.^[199] 4,5-Dibrom-*o*-phenylendiamin,^[200] 4,5-Dinitro-*o*-phenylendiamin,^[200] 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion,^[201] 1,10-Phenanthrolin-5,6-diamin,^[84] Tetrapyridophenazin,^[84] Bis(4,4'-di-*tert.*butyl-2,2'-bipyridin)-dichlororuthenium(II),^[203] wurden nach Methoden aus der Literatur synthetisiert. 4,4'-Di-*tert.*butyl-2,2'-bipyridin konnte nach unveröffentlichten Vorschrift synthetisiert werden.^[204]

7.4 Synthese

7.4.1 Synthese der Liganden

7.4.1.1 4,4'-Di-*tert.*butyl-2,2'-bipyridin^[204]

25 g 4-*tert.*Butylpyridin (185 mmol) wurden unter Argon mit 10,9 g Raney-Nickel suspendiert und unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach ca. 36 h destillierte kein Ausgangsstoff mehr aus der Mischung heraus. Das Nickel wurde abfiltriert und mit Methanol deaktiviert. Nicht umgesetzter Ausgangsstoff konnte durch Destillation zurückgewonnen werden. Das erhaltene Produkt wurde in reiner Form gewonnen.

Ausbeute: 18 g (67 mmol); 73%

¹H-NMR (CDCl_3 , δ = 7,24 ppm, 200MHz, [δ / ppm]): 1,314 (s, 18H, -CH₃); 7.228 (dd, 2H, Ar); 8.354 (s, 2H, Ar); 8,530 (d, 2H, Ar)

¹³C-NMR [ppm] (CDCl_3): 30,592 (p, -CH₃); 34,934 (q, -C(CH₃)₃); 118,215 (t, Ar); 120,665 (t, Ar); 149,003 (t, Ar); 156,497 (q, Ar); 160,879 (q, Ar).

MS(DEL, [m/z]): (M^+ + H) = 269 (87%); M^+ = 268 (73%); (M^+ - CH₃) = 253 (100%);

7.4.1.2 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion^[201]

1,10-Phenanthrolin*H₂O (4g, 20mmol) und KBr (4g, 33,3mmol) wurden in einem 100 ml 3-H-Kolben vorgelegt mit einem Rückflusskühler versehen und mit einem Eisbad gekühlt. Die Zugabe der Nitriersäure (H₂SO₄ (40ml) / HNO₃ (20ml)), die ebenfalls mit einem Eisbad gekühlt wurde, erfolgte **langsam** und **vorsichtig** über einen Rückflusskühler (Gasentwicklung – Abzug). Danach wurde die Mischung für genau 3 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung in eine Kristallisierschale gegossen, die mit 800ml Eis gefüllt war, um diese dann vorsichtig bis zu pH = 6 mit einer wässrigen NaOH-Lösung zu neutralisieren.

Dabei ist zu beachten, dass nicht übertitriert wird (Farbumschlag von gelb/orange nach blau/schwarz) da sonst Diazaflurenon gebildet werden kann. Der gelbe flockige Niederschlag wurde mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, dann filtriert und unter reduziertem Druck eingeeengt. Ausbeute: 4g, ca. 94%

$^1\text{H-NMR}$ (BS251, CDCl_3 , $\delta = 7,239$ ppm, $T = 300$ K, Feb10-2005, EXPNO 30, 200MHz): 7,570 (2H, dd); 8,491 (2H, d(lc), $^3\text{J} = 7,8$ Hz, $^4\text{J} = 1,8$ Hz); 9,107 (2H, d(lc), $^3\text{J} = 4,8$ Hz, $^4\text{J} = 1,8$ Hz);

MS(DEI, [m/z]): $M^+ = 210$ (100%); ($M^+ - \text{CO}$) = 182 (43%);

Kristalle für die **Röntgenstrukturanalyse**: FO1812 (aus Ethanol);

7.4.1.3 5-Nitro-1,10-Phenanthrolin

1,10-Phenanthrolin (4g, 20mmol) wurde in einem 100ml-3-H-Kolben vorgelegt mit einem Rückflusskühler versehen und mit einem Eisbad gekühlt. Nach der vorsichtigen Zugabe der ebenfalls mit einem Eisbad gekühlten Nitriersäure (H_2SO_4 (40ml) / HNO_3 (20ml)), wurde die Reaktion für 3 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Ende der Reaktion wurde auf Eis (800ml) gegossen, bis $\text{pH} = 6$ neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Vom Rohprodukt wurde ein $^1\text{H-NMR}$ angefertigt. Wenn noch Edukt vorhanden ist, reinigt man durch Soxhlet-Extraktion mit Wasser, bis der hellgelbe Farbstich verschwindet und der Rückstand in der Hülse eine hell-cremige Farbe besitzt (Extraktion mit Heizpilz Stufe II oder III, für ca. 6 Stunden). Mittels NMR-Spektroskopie wurde die Reinheit des Rückstandes erneut überprüft und gegebenenfalls weiterextrahiert.

$^1\text{H-NMR}$ (BS28, d_6 -DMSO, $\delta = 7,239$ ppm, $T = 300$ K, Mar28-2003, EXPNO 40, 200MHz): 7,918 (1H, dd); 7,947 (1H, dd); 8,763 (1H, d(lc), $^3\text{J} = 8,128$ Hz, $^4\text{J} = 1,8$ Hz); 8,872 (1H, d(lc), $^3\text{J} = 8,6$ Hz, $^4\text{J} = 1,6$ Hz); 9,019 (1H, s); 9,237 (1H, d(lc), $^3\text{J} = 8,7$ Hz, $^4\text{J} = 1,6$ Hz); 9,258 (1H, d(lc), $^3\text{J} = 8,8$ Hz, $^4\text{J} = 1,8$ Hz);

MS(DEI, May05-2003, 602/03, [m/z]): $M^+ = 225$ (100%); ($M^+ - \text{NO}_2$) = 179 (90%);

7.4.1.4 1,10-Phenanthrolin-5,6-diamin^[84]

5-Amino-6-nitro-1,10-phenanthrolin (0,2 g, 0,83mmol) und Pd/C (10%, 0,1g) wurden in einem 500ml Kolben in 200-250ml Ethanol suspendiert und durch Behandlung im Ultraschallbad fein verteilt. Die Mischung wurde zum Sieden erhitzt, worauf innerhalb von 15 Minuten ein zwanzigfacher Überschuss Hydrazinhydrat (55%, 1ml, 17,2mmol) zugetropft wurde. Dann wurde für weitere 45 Minuten am Rückfluss gekocht, noch heiß über eine mit Kieselgur belegte Fritte filtriert und mit etwas kaltem Ethanol nachgewaschen. Die gelbe Lösung wurde am Vakuum

nahezu bis zur Trockene (ca. 3ml) eingengt und dann durch Zugabe von Pentan (50-100ml) vollständig gefällt.

Ausbeute: 76%.

$M(C_{12}H_{10}N_2) = 210,2 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (BS30, d_6 -DMSO, $\delta = 2,490 \text{ ppm}$, $T = 300 \text{ K}$, Apr03-2003, EXPNO 80, 200MHz): 7,596 (2H, dd); 8,478 (2H, d(lc), $^3J = 8,5 \text{ Hz}$, $^4J = 1,6 \text{ Hz}$); 8,763 (2H, d(lc), $^3J = 4,2 \text{ Hz}$, $^4J = 1,6 \text{ Hz}$);

MS (DEI, Apr04-2003, 458/03, [m/z]): $M^+ = 210$ (100%); $(M^+ - \text{NH}_2) = 194$ (8%);

7.4.1.5 N,N'-Di-*p*-tosyl-*o*-phenylendiamin

Eine Suspension von *o*-Phenylendiamin (20 g, 0,185 mol) und *p*-Tosylchlorid (70,5 g, 0,37 mol) in 80 ml trockenem Pyridin wurden am Rückfluss für 5 Stunden gekocht. Das Pyridin wurde entfernt bis die Reaktionsmischung dickflüssiger wurde und danach sofort in eine Kristallisierschale mit 400 ml Wasser geschüttet. Der sofort ausfallende weißliche Niederschlag wurde filtriert, getrocknet und wies immer noch einen leichten Pyridingeruch auf. Es kann aus Ethanol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 78,5 g, 92 %. $M(C_{20}H_{20}N_2S_2O_4) = 461 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, $\delta = 2,485 \text{ ppm}$, $T = 300\text{K}$, Dec07-2004, EXPNO 90, 200MHz); 2,337 (6H, s); 6,964 (4H, s); 7,326 (4H, d, $^3J = 8 \text{ Hz}$, Dacheffekt); 7,568 (4H, d, $J = 8\text{Hz}$, Dacheffekt);

MS (BS128, DEI, 21-Nov-03, 1590/03): $m/z = 416$ (M^+ , 20%); $m/z = 261$ ($M^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2$, 100%);

7.4.1.6 4,5-Dibrom-N, N'-di-*p*-tosyl-*o*-phenylendiamin

Eine Suspension von 20 g N,N'-Di-*p*-tosyl-*o*-phenylendiamin wurden mit 8 g wasserfreiem Natriumacetat in 100 ml Eisessig unter Wasserkühlung gerührt. Dazu wurden unter starkem Rühren 15,4 g Brom (5 ml) zugetropft. Danach wurde zwei Stunden am Rückfluss erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wurde mit 250 ml Eiswasser verdünnt und der braungraue Niederschlag abfiltriert. $M(C_{20}H_{18}N_2S_2O_4Br_2) = 574,3 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 21,2 g, 85 %; Schmelzpunkt: 218-220 °C;

MS (DEI): $m/z = 574$;

Kristalle für die **Röntgenstrukturanalyse**: FO2408 (aus Ethanol);

7.4.1.7 N,N,N'-Tri-*p*-tosyl-*o*-phenylendiamin

Eine Suspension von *o*-Phenylendiamin (2,8 g, 26 mmol) und *p*-Tosylchlorid (19,8 g, 104 mmol) in 50 ml trockenem Pyridin wurden am Rückfluss für 5 Stunden gekocht. Aus der Lösung erhielt

man farblose Kristalle, die durch Filtration gesammelt und aus absolutem Ethanol umkristallisiert wurden.

$M(C_{27}H_{26}N_2S_3O_6) = 571$ g/mol; Ausbeute: 13,5g, 91%; Schmelzpunkt: 162°C. **MS**(DEI): $m/z = 571$;

7.4.1.8 3,5-Dibrom-N,N,N'-tri-p-tosyl-o-phenylendiamin

Eine Suspension von 13,5 g weißer N,N,N-Tri-p-tosyl-o-phenylendiamin wurden mit 6 g wasserfreiem Natriumacetat in 60 ml Eisessig gerührt (Wasserkühlung). Dazu wurden unter starkem Rühren 2,6 ml Brom (7,6g) zugetropft. Nach dem Ende der Zugabe wurde zwei Stunden am Rückfluss erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wurde mit 150 ml Wasser verdünnt und der rosa Niederschlag abfiltriert. Es wurde aus Ethanol umkristallisiert.

$M(C_{27}H_{24}N_2S_3O_6Br_2) = 728,7$; Ausbeute: 16,88 g, 98%; Schmelzpunkt: 142 °C; **MS**(DEI): $m/z = 728$ (M^+ , 35%); Kristalle für die **Röntgenstrukturanalyse**: FO1888 (aus Ethanol);

7.4.1.9 3,5-Dibrom-o-phenylendiamin

16 g 4,5-Dibrom-N,N,N-tri-p-tosyl-o-phenylendiamin wurden in 36 ml konzentrierter H_2SO_4 und 2,5 ml Wasser für zwei Stunden am Rückfluss im Wasserbad erhitzt. Danach wurde die Lösung auf Eiswasser gegossen (100 ml) und mit 50%iger NaOH neutralisiert. Der dabei sofort ausfallende altrosa Niederschlag wurde durch Filtration gesammelt und getrocknet.

$M(C_6H_6N_2Br_2) = 266$; Ausbeute: 5,4 g, 92%;

MS(DEI): 266 (M^+ , 100%).

1H -NMR ($CDCl_3$, $\delta = 7,241$ ppm, $T = 300K$, Nov29-2005, EXPNO 20, 200 MHz, [ppm]): $\delta = 6,759$ (1H, d (lc, $^4J = 2$ Hz); 7,082 (1H, d(lc, $^4J = 2,2$ Hz); 3,280 (4H, s(breit));

7.4.1.10 Vorschrift L1: Kondensation substituierter Dipyridophenazine

1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (0,5g, 2,38mmol) wurde mit einem Äquivalent des entsprechenden o-Phenylendiamins in 100ml Ethanol suspendiert und unter Rühren am Rückfluss für 8 Stunden erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde über Nacht bei -18°C aufbewahrt. Der Niederschlag wurde auf einer G3 Fritte gesammelt, mit wenig Ethanol gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet. Das Reaktionsprodukt kann aus Ethanol umkristallisiert werden.

7.4.1.11 11,12-Difluordipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppzF₂)

Synthese nach Vorschrift L1.

Ausbeute 71%.

$M(C_{18}H_8N_4F_2) = 318$ g/mol

¹H-NMR (BS290, CDCl₃, δ = 7,240 ppm, T = 300K, Jun24-2005, EXPNO 20, 200MHz);
7,847 H₂(2H, d(breit)); 8,083 H₄(2H, t, J = 9,2Hz); 9,338 H₃(2H, s(breit)); 9,621 H₁(2H, d, J = 8Hz);

MS(BS290, DEI, 27-Apr-05, 358/05): m/z = 318 (100%);

7.4.1.12 11,12-Dichlordipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppzCl₂)

Synthese nach Vorschrift L1.

Ausbeute: 86%.

M(C₁₈H₈N₄Cl₂) = 351,19 g/mol

¹H-NMR (BS254, d₆-DMSO, δ = 2,485 ppm, Mar02-2005, 200MHz, Exp-No11, 300K);

8,014 (2H, dd); 8,737 (2H, s); 9,249 (2H, d); 9,521 (2H, d);

MS (BS254, DEI, 02-Mar-05, 173/05): m/z = 350 (100%)

7.4.1.13 11,12-Dibromdipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppzBr₂)

Phenanthrolindion (2g, 9,5mmol) und 4,5-Dibromo-1,2-phenylendiamin (2,534g, 9,5mmol) wurden in absolutem EtOH (300ml) für 8 Stunden am Rückfluss erhitzt. Das Volumen des Lösungsmittels wurde auf 50ml reduziert und über Nacht im Kühlschrank bei -18°C stehengelassen. Das Reaktionsprodukt wurde durch Filtration gesammelt und sorgfältig getrocknet. Ausbeute 90%.

M(C₁₈H₈N₄Br₂) = 440,09 g/mol

¹H-NMR (BS172, CDCl₃, [δ / ppm]): 7,730 phen(2H, dd); 8,559 H₄(2H, s); 9,233 phen(2H, d(lc));
9,529 phen(2H, d(lc));

¹H-NMR (BS237, d₆-DMSO, δ = 2,491 ppm, Nov26-2004, 200MHz, Exp-No51, 343K);

7,953 (2H, dd); 8,817 (2H, s); 9,244 (2H, d); 9,508 (2H, d);

MS(DEI, Maerz09-2004, 401/04): m/z = 440 (100%)

UV-vis [nm] (CH₂Cl₂): 237 (sh297), 373, 392 (π-π*)

Emission [nm] (CH₂Cl₂): 418 (293 K)

7.4.1.14 10,12-Dibromdipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppz-mBr₂)

3,5-Dibrom-*o*-phenylendiamin (0,888g, 3,36mmol) und 1,10-phenanthrolin-5,6-dion (0,707g, 3,36mmol) wurden in 300ml Ethanol suspendiert und am RF für 20 Stunden erhitzt. Nachdem die Lösung abgekühlt war, wurde der entstandene weiß-gelbliche Niederschlag auf einer G3 Stiefritze gesammelt mit wenig Ethanol gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 1,1g (74,2% der Theorie)

M(C₁₈H₈N₄Br₂) = 440,09 g/mol

¹H-NMR (BS360, CDCl₃, δ = 7,227 ppm, Aug22-05, 200 MHz, Exp-No10, 300K);

7,823 (2H, q, J = 3,8Hz); 8,288 (1H, s(lc), J = 2Hz); 8,288 (1H, s(lc), J = 2,2Hz); 9,32 (2H, d); 9,509 (1H, d, J = 8Hz); 9,631 (1H, d, J = 7,8Hz);

MS(DEI, 22-Aug-05, 732/05): m/z = 440 (84%)

7.4.1.15 Vorschrift L2: SUZUKI-Reaktion an 11,12-Dibromdipyridophenazin

Zu einer Suspension aus dppzBr₂ (0.250g; 0,568 mmol), der entsprechenden Boronsäure (1,136 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (0,013g, n = 1,13E-5mol (1,0 mol %)) in 50 ml ketylliertem Toluol wurden 15 ml einer sauerstofffreien 2 M Natriumcarbonat-Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 3 Tage am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in Wasser und Chloroform aufgenommen und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde eingengt und am Vakuum getrocknet. Die Verbindungen wurden säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Chloroform später wurde auf CHCl₃ / MeOH (9:1) umgestellt, die fluoreszierende Bande wurde gesammelt). Ausbeute: 60-80%.

7.4.1.16 11,12-Diphenyldipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppzPh₂)

Synthese: Vorschrift L2.

Ausbeute: 61%

M(C₃₀H₁₈N₄) = 434,5 g/mol

¹H-NMR (BS303, CDCl₃, δ = 7,240 ppm May13-2005, Exp.20, 200MHz, [δ / ppm]):

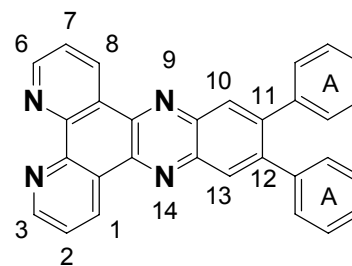
7,305 (HA, 10H, s); 7,808 (H2/H7, 2H, dd); 8,363 (H10/H13, 2H, s); 9,300 (H1/H8, 2H, d); 9,626 (H3/H6, 2H, d);

MS(BS303, DEI, 421/05): m/z = 434 (100%);

UV-vis [nm] (CH₂Cl₂): 374, 394 (π-π*);

Emission [nm] (CH₂Cl₂): 433 (293 K);

Lebenszeit des angeregten Zustands [ns] (CH₂Cl₂, O₂-haltig): 0,59;



7.4.1.17 11,12-Di-biphenyl-dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppz(BPh)₂)

Synthese: Vorschrift L2.

Ausbeute: 71%.

M(C₄₂H₂₆N₄) = 586,7 g/mol

¹H-NMR (BS234B, d₆-DMSO, δ = 2,485 ppm, T = 300K, Nov19-2004, EXPNO 60, 200MHz, [δ / ppm]):

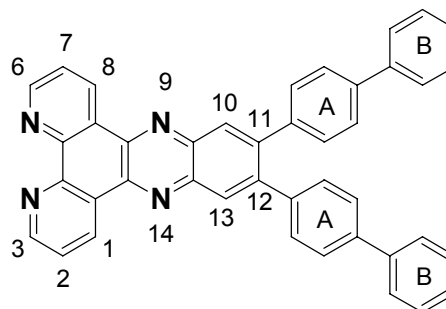
7,43 (HB, 10H, m); 7,70 (HA, 8H, m); 7,91 (H2/H7, 2H, dd); 8,31 (H10/H13, 2H, s); 9,19 (H1/H8, 2H, d(lc)); 9,44 (H3/H6, 2H, d(lc));

MS(DEI, BS234A, Nov19-2004, 1850/04): $m/z = 586$ (100%);

UV-vis [nm] (CH₂Cl₂): 233, 297, 408 ($\pi-\pi^*$);

Emission [nm] (CH₂Cl₂): 473 (293 K);

Lebenszeit des angeregten Zustands [ns] (CH₂Cl₂, O₂-haltig): 2,22;



7.4.1.18 11,12-Di-*p*-^{tert}-butylphenyl-dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin (dppz(TPh)₂)

Synthese: Vorschrift L2.

Ausbeute: 81%.

$M(C_{38}H_{34}N_4) = 546,7$ g/mol

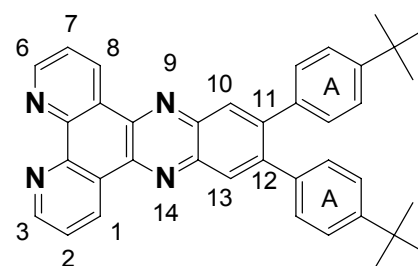
¹H-NMR (BS258, CD₂Cl₂, $\delta = 5,336$ ppm, T = 300°C, Mar11-2005, EXPNO 210, 200MHz): 1,321 CH₃(^{tert}-butyl, 18H, s); 7,325 HA(8H, m); 7,794 H2/H7 (2H, dd); 8,361 H10/H13 (2H, s); 9,215 H1/H8 (2H, d(lc)); 9,622 H3/H6 (2H, d(lc));

MS(BS258, DEI,15-Mar05, 212/05): $m/z = 546$ (30%), $m/z = 531$ (35%), $m/z = 475$ (35%).

UV-vis [nm] (CH₂Cl₂): 229, 289, 406 ($\pi-\pi^*$);

Emission [nm] (CH₂Cl₂): 455 (293 K);

Lebenszeit des angeregten Zustands [ns] (CH₂Cl₂, O₂-haltig): 1,65;



7.4.1.19 Vorschrift L3: SUZUKI-Reaktion an 3,5,6,8-Tetrabromophenanthrolin

Zu einer Suspension aus phenBr₄ (0.3g; 0,61 mmol), der entsprechenden Boronsäure (2,54 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (0,044g, n = 3,81E-5mol (1,5 mol %)) in 60 ml ketylliertem Toluol wurden 20 ml einer sauerstofffreien 2 M Natriumcarbonat-Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde stark gerührt und für drei 3 Tage am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in Wasser und Chloroform aufgenommen und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde eingengt und am Vakuum getrocknet. Die Verbindungen wurden säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Chloroform später wurde auf CHCl₃ / MeOH (9:1) umgestellt, die fluoreszierende Bande wurde gesammelt).

7.4.1.20 3,5,6,8-Tetra-4-^{tert}-butylphenyl-phenanthrolin

Synthese: Vorschrift L3.

Ausbeute: 76%. $M(C_{52}H_{56}N_2) = 709,01$ g/mol

¹H-NMR (BS264, CDCl₃, $\delta = 7,246$ ppm,

T = 300°C, Mar24-2005, EXPNO 20, 400MHz,

[δ / ppm]: 1,276 CH₃(^{tert}-butyl, 18H, s); 1,347

CH₃(^{tert}-butyl, 18H, s); 7,047 (phenyl1, 4H, d,

³J = 8Hz); 7,251 (phenyl1, 4H, d, ³J = 8Hz); 7,513

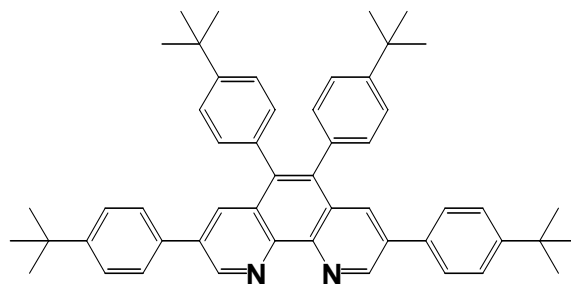
(phenyl2, 4H, d, ³J = 8,4Hz); 7,586 (phenyl2, 4H, d, ³J = 8,4Hz); 8,342 (phen, 2H, s); 9,573

(phen, 2H, s);

MS(B264a, EI, 24-Mar05, 260/05): m/z = 709, m/z = 480 (M-4(^{tert}-butyl)), m/z = 576(M-(^{tert}-butyl-phenyl));

UV-vis [nm] (ϵ / (1000 l/(mol*cm)), CH₂Cl₂): 300 (46,9), 265 (37,4) (π - π^*);

Emission [nm] (CH₂Cl₂): 408 (293 K);



7.4.1.21 3,5,6,8-Tetraphenylphenanthrolin

Synthese: Vorschrift L3.

Ausbeute: 71%. $M(C_{36}H_{24}N_2) = 484,6$ g/mol.

¹H-NMR (BS268A, CD₂Cl₂, $\delta = 5,321$ ppm, T = 300°C,

Mar23-2005, 400MHz, Exp-No10, [δ / ppm]: $\delta = 9,414$ H2,

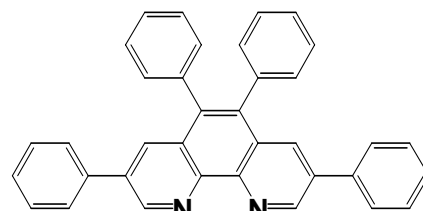
H9 (phen, 2H, s(lc), ⁴J = 2Hz); 8,069 H4, H7 (phen, 2H, s(lc),

⁴J = 2Hz); 7,24 – 7,65 H-phenyl (20H, m);

MS(B268A, EI, 22-Mar05, 246/05): m/z = 484 (100%), m/z = 408 (M-C₆H₅, 25%);

UV-vis [nm] (ϵ / (1000 l/(mol*cm)), CH₂Cl₂): 290 (52,7), sh 271 (42,7) (π - π^*);

Emission [nm] (CH₂Cl₂): 400 (293 K);



7.4.1.22 3,5,6,8-Tetra-(biphenyl)-phenanthrolin

Synthese: Vorschrift L3.

Ausbeute: 82 %.

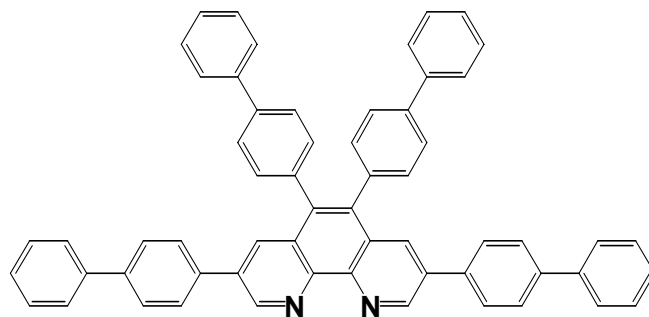
$M(C_{60}H_{40}N_2) = 788,97$ g/mol

¹H-NMR (BS269A, CDCl₃, $\delta = 7,24$ ppm, T

= 300°C, Mar24-2005, 400MHz, Exp-No30,

[δ / ppm]: $\delta = 9,678$ H2, H9 (phen, 2H,

s(lc)); 8,361 H4, H7 (phen, 2H, s); 7,723



(phenyl, s); 7,617 (phenyl, m); 7,443 (phenyl, m); 7,354 (phenyl, m);

MS(B269, EI, 22-Mar05, 242/05): $m/z = 788$ (28%), $m/z = 636$ (M-C₁₂H₉, 8%);

UV-vis [nm] ($\epsilon / (1000 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm}))$, CH₂Cl₂): 308 (61,6), 279 (59,3) (π - π^*);

Emission [nm] (CH₂Cl₂): 408 (293 K);

7.4.2 Synthese der Komplexverbindungen

7.4.2.1 Vorschrift K1: Rutheniumkomplexe des Typs [(tbbpy)₂Ru(L)](PF₆)₂

[Ru(tbbpy)₂Cl₂] (0,2 g, 0,282 mmol) und der einzuführende Ligand (0,282 mmol) wurden in Ethanol (60ml) und H₂O (40ml) suspendiert. Die Mischung wurde mittels Mikrowellenstrahlung zum Sieden erhitzt und für 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Anschließend wurde die Lösung filtriert, man gab 6 Äquivalente NH₄PF₆ zu, entfernte die Lösungsmittel unter reduziertem Druck soweit bis das Produkt vollständig ausfiel und im noch vorhandenen Wasser (farblos bis leicht gelblich) suspendiert war. Der Rutheniumkomplex wurde dann durch Filtration gesammelt, mit Pentan gewaschen und an der Luft getrocknet.

7.4.2.2 Vorschrift K2: Rutheniumkomplexe des Typs [(tbbpy)₂Ru(L)](PF₆)₂

Wenn der Ligand L in der Ethanol-Wasser-Mischung aus Vorschrift K1 schwerlöslich ist, kann die Reaktion in DMF oder DMF/Wasser, wie nachfolgend beschrieben, durchgeführt werden:

Ru(tbbpy)₂Cl₂ (0,1g, 0,14 mmol) und der entsprechende Ligand (0,14 mmol) wurden in DMF/H₂O (80ml/10ml) suspendiert und für 3h unter Mikrowellenbestrahlung (150W) am Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Komplex aus Ethanol und einer wässrigen NH₄PF₆-Lösung umkristallisiert, abfiltriert, mit Pentan gewaschen und an einer Membranpumpe getrocknet.

7.4.2.3 Vorschrift K3: Suzuki-Reaktion am Komplex

[Ru(tbbpy)₂[(dppzBr₂)](PF₆)₂ (0,150g, 0,11 mmol), Phenylboronsäure (0,028mg, 0,23 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (12 mg, 8,8E-6mol (4mol%)) wurden in 50 ml Acetonitril (welches unter Argon über CaH₂ destilliert wurde) und 15 ml einer entgasten 2 M Natriumcarbonat-Lösung suspendiert und 3 Tage am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Wasser versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Das organische Extrakt wurde eingengt und säulenchromatographisch gereinigt.

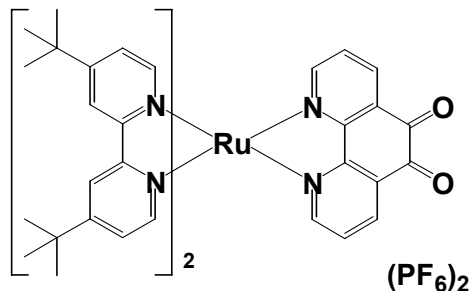
7.4.2.4 [(tbbpy)₂Ru(phenO₂)](PF₆)₂

Synthese: Vorschrift K1.

Ausbeute: 93%.

M (C₄₈H₅₄F₁₂N₆P₂Ru) = 1138 g/mol

¹H-NMR konzentrationsabhängig (BS4, d₃-CD₃CN, δ = 1,930 ppm, T = 300K, Feb18-2003, EXPNO 6, 400MHz, [δ / ppm]): 1,403 (CH₃-^{tert}butyl, 18H, s); 1,417 (CH₃-^{tert}butyl, 18H, s); 7,399 (H5, 2H, d(lc), ³J = 6 Hz,



⁴J = 2 Hz); 7,439 (H5', 2H, d(lc), ³J = 6 Hz, ⁴J = 2 Hz); 7,575 (H6', 2H, d, ³J = 6 Hz); 7,623 (phenO₂, 2H, dd); 7,707 (H6, 2H, d, ³J = 6 Hz); 7,925 (phenO₂, 2H, d(lc), ³J = 5,6 Hz, ⁴J = 1,2 Hz); 8,5 (Überlappung von H3, H3', phenO₂, 6H, m);

MS(ESI, MeOH, BS04): m/z = 993,1 ([M-(PF₆)]⁺, 100%); 424,1 ([M-(2PF₆)]²⁺, 31%);

Kristalle für die **Röntgenstrukturanalyse**: FO1957 (aus CH₃CN und H₂O);

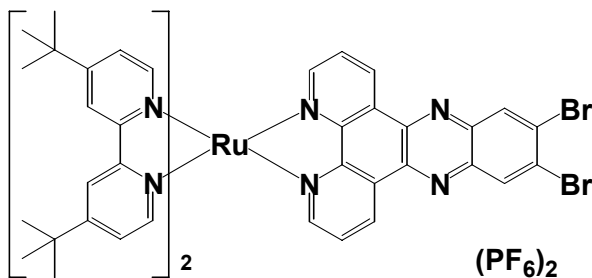
7.4.2.5 [(tbbpy)₂Ru(dppzBr₂)](PF₆)₂

Synthese: Vorschrift K1.

Ausbeute: 85%.

M (C₅₄H₅₆Br₂F₁₂N₈P₂Ru) = 1367,88 g/mol

¹H-NMR konzentrationsabhängig (BS231-A, d₃-CD₃CN, δ = 1,932 ppm, T = 300K, 2,2 mmol/l, Apr26-2005, EXPNO 10, 400MHz, [δ / ppm]):



1,347 (CH₃-^{tert}butyl, 18H, s); 1,441 (CH₃-^{tert}butyl, 18H, s); 7,233 (H5, 2H, d); 7,565 (H6, 2H, d); 8,476 (H3, 2H, s); 7,466 (H5', 2H, d); 7,659 (H6', 2H, d); 8,515 (H3', 2H, s); 7,888 (dppz, 2H, dd); 8,143 (dppz, 2H, d); 8,844 (dppz, 2H, s); 9,556 (dppz, 2H, d);

MS(ESI, MeOH, BS164, 23-Feb-04, m196/04): m/z = 1223,2 ([M-(PF₆)]⁺, 100%);

UV-vis [nm]: CH₃CN – 287, 370, 386, 442; CH₂Cl₂ – 287, 374, 390, 444;

Emission [nm]: 643 (293 K, CH₂Cl₂); keine (293 K, CH₃CN);

Lebenszeit des angeregten Zustands [ns]: 258 (CH₂Cl₂, O₂-haltig); 453 (CH₂Cl₂, O₂-frei);

Kristalle für die **Röntgenstrukturanalyse**: FO1978 (aus CH₃CN und Ether);

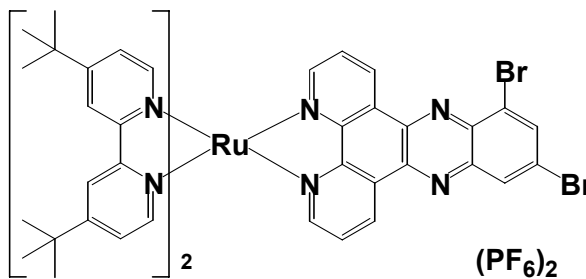
7.4.2.6 [(tbbpy)₂Ru(dppz-mBr₂)](PF₆)₂

Synthese: Vorschrift K1.

Ausbeute: Nicht ermittelt.

M (C₅₄H₅₆Br₂F₁₂N₈P₂Ru) = 1367,88 g/mol

¹H-NMR (BS361, d₃-CD₃CN, δ = 1,937 ppm, T = 300K, Aug26-2005, EXPNO 20, 400MHz, [ppm]): δ = 1.346 (CH₃-^{tert}butyl, 9H, s); 1.351 (CH₃-^{tert}butyl, 9H, s); 1.445 (CH₃-^{tert}butyl, 18H, s); 7.241 (H5, 2H, 2d(visuelles t), ³J = 7Hz, ⁴J = 2Hz); 7,565 (H6, 2H, 2d(visuelles dd); ³J = 6Hz); 8.482 (H3, 2H, s(breit)); 7,471 (H5', 2H, d(lc), ³J = 6Hz, ⁴J = 2Hz); 7,679 (H6', 2H, d(lc), ³J = 6Hz, ⁴J = 2,4Hz); 8,524 (H3', 2H, s(lc), ⁴J = 2Hz); 7.906 (dppz, 2H, dd); 8.162 (dppz, 2H, 2d(visuelles t), ³J = 4Hz); 8,524 (dppz, 1H, s(lc), ⁴J = 2Hz); 8,627 (dppz, 1H, s(lc), ⁴J = 2Hz); 9,556 (dppz, 1H, d(lc), ³J = 7,6Hz, ⁴J = 0,8Hz); 9,556 (dppz, 1H, d(lc), ³J = 7,8Hz, ⁴J = 0,8Hz);



MS(ESI, MeOH, BS361, 26-Feb-05, m729/05): m/z = 1223,2 ([M-(PF₆)⁺, 90%); m/z = 539,2 ([M-2PF₆]²⁺, 100%);

UV-vis [nm]: CH₃CN – 374, 444;

Emission [nm]: keine (293 K, CH₃CN);

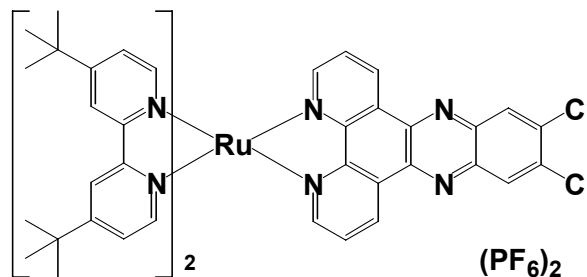
Kristalle für die **Röntgenstrukturanalyse**: FO2580 (aus CH₃CN und Ether);

7.4.2.7 [(tbbpy)₂Ru(dppzCl₂)](PF₆)₂

Synthese: Vorschrift K1. Ausbeute: 80%.

M (C₅₄H₅₆Cl₂F₁₂N₈P₂Ru) = 1278,98 g/mol

¹H-NMR (BS259, d₃-CD₃CN, δ = 1,956 ppm, T = 300K, May09-2005, EXPNO 30, 400MHz, [ppm]): δ = 1,375 (CH₃-^{tert}butyl, 18H, s); 1,474 (CH₃-^{tert}butyl, 18H, s); 7,279 (H5, 2H, d(lc), ³J = 6,2 Hz, ⁴J = 2,1Hz); 7,502 (H5', 2H, d(lc) ³J = 6,0 Hz, ⁴J = 2,0Hz); 7,631 (H6, 2H, d, ³J = 6,1 Hz); 7,711 (H6', 2H, d, ³J = 6,1 Hz); 7,917 (dppzCl₂, 2H, dd); 8,175 (dppzCl₂, 2H, d(lc) ³J = 5,3 Hz, ⁴J = 1,4 Hz); 8,516 (H3, 2H, s(lc), ⁴J = 1,8 Hz); 8,554 (H3', 2H, s(lc), ⁴J = 2 Hz); 8,586 (dppzCl₂, 2H, s); 9,525 (dppzCl₂, 2H, d(lc), ³J = 8,4 Hz, ⁴J = 1,4Hz);



MS(ESI, MeOH, BS259, 15-Mar-05, m175/05): m/z = 1133,1 ([M-(PF₆)⁺, 100%); m/z = 494,0 ([M-2PF₆]²⁺, 46%)

UV-vis [nm]: CH₃CN – 365, 383, 442;

Emission [nm]: 642 (293 K, CH₂Cl₂); keine (293 K, CH₃CN);

Kristalle für die **Röntgenstrukturanalyse**: FO2505 (aus CH₃CN und Ether);

7.4.2.8 $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppzF}_2)](\text{PF}_6)_2$

Synthese: Vorschrift K1.

Ausbeute: 89%. $M(\text{C}_{54}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{RuP}_2\text{F}_{14}) = 1246,07$

$^1\text{H-NMR}$ (BS321, $\text{d}_3\text{-CD}_3\text{CN}$, $\delta = 1,943$ ppm, $T = 300\text{K}$, Jun23-2005, EXPNO 20, 400MHz, [ppm]):

$\delta = 1,349$ ($\text{CH}_3\text{-}^{\text{tert.}}$ butyl, 18H, s); 1,445 ($\text{CH}_3\text{-}^{\text{tert.}}$ butyl, 18H, s); 7,233 H5 (2H, d(lc), $^3J = 6\text{Hz}$, $^4J = 2\text{Hz}$); 7,470 H5' (2H, d(lc), $^3J = 6\text{Hz}$, $^4J = 2\text{Hz}$);

7,575 H6 (2H, d, $^3J = 6\text{Hz}$); 7,679 H6' (2H, d, $^3J = 6\text{Hz}$); 7,901 dppzF₂ (2H, dd, $^3J = 5,6\text{Hz}$, $^3J = 5,2\text{Hz}$); 8,147 dppzF₂ (2H, d(lc) $^3J = 5,4\text{Hz}$, $^4J = 1,4\text{Hz}$); 8,290 dppzF₂ (2H, t, $J = 9,4$); 8,483 H3 (2H, s(lc), $^4J = 2\text{Hz}$); 8,523 H3' (2H, s(lc), $^4J = 2\text{Hz}$); 9,583 dppzF₂ (2H, d(lc) $^3J = 8,4\text{Hz}$, $^4J = 1,2\text{Hz}$);

$^{19}\text{F-NMR}$ (^1H -gekoppelt, BS321, $\text{d}_3\text{-CD}_3\text{CN}$, $T = 300\text{K}$, Aug29-2005, EXPNO 31, 188MHz, [ppm]): -124,244 (t, $J = 9\text{Hz}$), -74,795 (s), -71,008 (s);

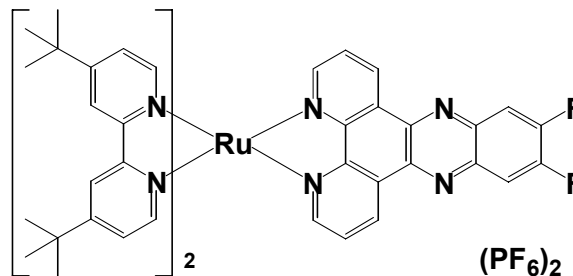
$^{19}\text{F-NMR}$ (^1H -entkoppelt, BS321, $\text{d}_3\text{-CD}_3\text{CN}$, $T = 300\text{K}$, Aug29-2005, EXPNO 30, 188MHz, [ppm]): -124,247 (s), -74,798 (s), -71,009 (s);

MS(ESI, MeOH, BS321, 23-Jun-05, m587/05): $m/z = 1101,2$ ($[\text{M-PF}_6]^+$, 100%); $m/z = 478$ ($[\text{M-2PF}_6]^{2+}$, 68%).

UV-vis [nm]: $\text{CH}_3\text{CN} - 352, 359, 370, 441$;

Emission [nm]: 632 (293 K, CH_2Cl_2); keine (293 K, CH_3CN);

Kristalle für die **Röntgenstrukturanalyse**: FO2510 (aus CH_3CN und Ether);



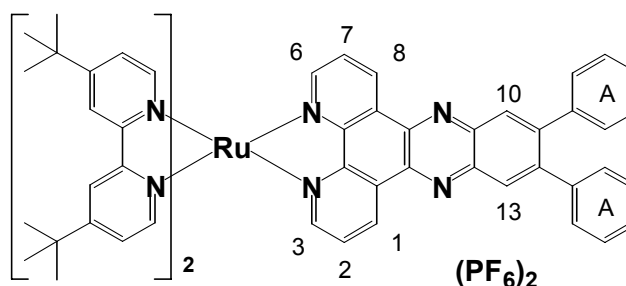
7.4.2.9 $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppzPh}_2)](\text{PF}_6)_2$

a) Synthese: Vorschrift K2.

Die Verbindung wurde säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Chloroform, später $\text{CHCl}_3 / \text{MeOH}$ (95:5), dann $\text{CHCl}_3 / \text{MeOH}$ (9:1), die rote Hauptbande wurde gesammelt).

b) Synthese: Vorschrift K3.

Säulenchromatographie wird durchgeführt um Katalysatorreste und durch



Verunreinigungen entstandene andere Rutheniumspezies zu entfernen (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Chloroform, später $\text{CHCl}_3 / \text{MeOH}$ (95:5), danach $\text{CHCl}_3 / \text{MeOH}$ (9:1), die fluoreszierende Hauptbande wurde gesammelt). Falls geringe Mengen der eingesetzten Boronsäure das Produkt verunreinigten (zusätzliche Phenylprotonensignale im $^1\text{H-NMR}$), wurde

Trennung durch Säulenchromatographie erreicht. Kieselgel wurde als stationäre Phase und Ethanol wurde als Eluent verwendet. Der Komplex bleibt liegen – man eluiert lange mit immer wieder redestilliertem Ethanol die Boronsäure, um später durch Zusatz von wässriger KNO_3 -Lösung den Komplex von der stationären Phase zu waschen. Durch Extraktion mit CH_2Cl_2 kann das Leitsalz dann wieder entfernt werden.

Ausbeute: 83%. $M(\text{C}_{66}\text{H}_{66}\text{N}_8\text{RuP}_2\text{F}_{12}) = 1362,3 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (BS328C, $\text{d}_3\text{-CD}_3\text{CN}$, $\delta = 1,931 \text{ ppm}$, $T = 300\text{K}$, Aug15-2005, EXPNO 20, 400MHz, [ppm]): $\delta = 1,341$ ($\text{CH}_3\text{-}^{\text{tert.}}$ butyl, 18H, s); 1,454 ($\text{CH}_3\text{-}^{\text{tert.}}$ butyl, 18H, s); 7,278 (bpy1, d, 2H(lc)); 7,347 (HA, m, 10H); 7,483 (bpy2, d, 2H(lc)); 7,649 (bpy1, d, 2H); 7,706 (bpy2, d, 2H); 7,877 (H2/H7, dd, 2H); 8,157 (H1/H8, d, 2H); 8,323 (H10/H13, s, 2H); 8,522 (bpy1, s, 2H(lc)); 8,565 (bpy2, s, 2H(lc)); 9,508 (H3/H6, d, 2H);

MS(ESI, MeOH, BS28C, 05-Aug-05, m651/05): $m/z = 1217,5$ ($[\text{M}(\text{PF}_6)]^+$, 100%); $m/z = 536,4$ ($[\text{M}-2(\text{PF}_6)]^{2+}$).

UV-vis [nm]: $\text{CH}_3\text{CN} - 288(\text{sh}317)$, $399(\text{sh}440)$; $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - 290(\text{sh}320)$, $405(\text{sh}450)$;

Emission [nm]: 628 (293 K, CH_2Cl_2); 646 (293 K, CH_3CN);

Lebenszeit des angeregten Zustands [ns]: 406 (CH_2Cl_2 , O_2 -haltig); 129 (CH_3CN , O_2 -haltig); 779 (CH_2Cl_2 , O_2 -frei); 201 (CH_3CN , O_2 -frei);

7.4.2.10 $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppz}(\text{TPh})_2)](\text{PF}_6)_2$

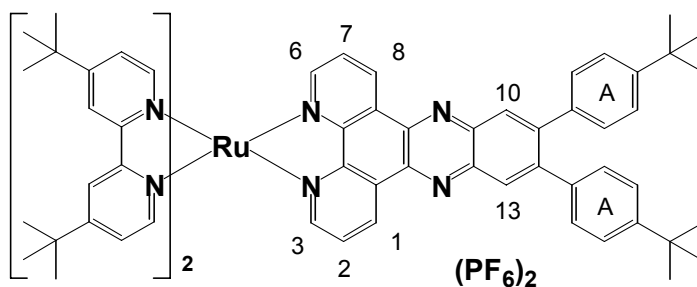
a) Synthese: Vorschrift K1. Die Verbindung wurde säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Chloroform, später CHCl_3 / MeOH (95:5), danach CHCl_3 / MeOH (9:1), die rote Hauptbande wurde gesammelt).

b) Synthese: Vorschrift K3.

$M(\text{C}_{74}\text{H}_{82}\text{N}_8\text{RuP}_2\text{F}_{12}) = 1474,5 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 88%.

$^1\text{H-NMR}$ (BS261, CD_3CN , $\delta = 1,931 \text{ ppm}$, $T = 300\text{K}$, Mar18-2005, EXPNO 10, 400MHz, [ppm]): $\delta = 1,312$ ($\text{CH}_3\text{-}^{\text{tert.}}$ butyl, 18H, s); 1,329 ($\text{CH}_3\text{-}^{\text{tert.}}$ butyl,



18H, s); 1,468 ($\text{CH}_3\text{-}^{\text{tert.}}$ butyl, 18H, s); 7,228 (HA, 8H, m); 7,328 (bpy1, 2H, d(lc)); 7,505 (bpy2, 2H, d(lc)); 7,703 (bpy1, 2H, d); 7,736 (bpy2, 2H, d); 7,774 (H2/H7, 2H, dd); 8,031 (H10/H13, 2H, s); 8,161 (H1/H8, 2H, (lc)); 8,517 (bpy1, 2H, s); 8,566 (bpy2, 2H, s); 9,268 (H3/H6, 2H, d(lc));

MS(ESI, MeOH, BS261, 17-Mar-05, m192/05): $m/z = 1329,0$ ($[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, 100%), $m/z = 531$ ($[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, 20%).

UV-vis [nm]: CH₃CN – 288(sh328), 411 (sh468); CH₂Cl₂ – 290 (sh338), 418 (sh 475);

Emission [nm]: 621 (293 K, CH₂Cl₂); 643 (293 K, CH₃CN);

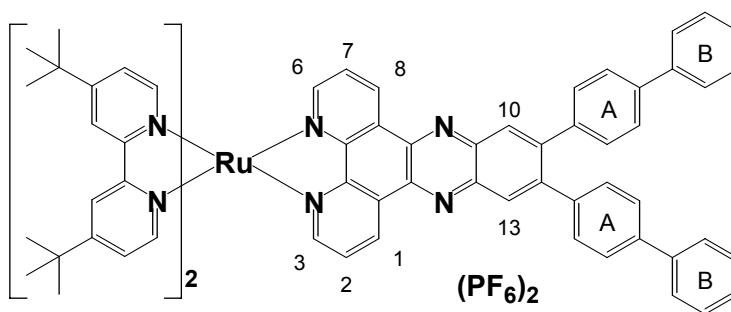
Lebenszeit des angeregten Zustands [ns]: 502 (CH₂Cl₂, O₂-haltig); 129 (CH₃CN, O₂-haltig); 929 (CH₂Cl₂, O₂-frei); 245 (CH₃CN, O₂-frei);

7.4.2.11 [(tbbpy)₂Ru(dppz(BPh)₂)](PF₆)₂

Synthese: Vorschrift K2. Die Verbindung wurden säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Chloroform, später CHCl₃ / MeOH (95:5), gefolgt von CHCl₃ / MeOH (9:1), die rote Hauptbande wurde gesammelt).

M(C₇₈H₇₄N₆RuP₂F₁₂) = 1514,5 g/mol; Ausbeute:81%.

¹H-NMR (BS236B, d₃-CD₃CN, δ = 1,930 ppm, T = 300K, 33mmol/l, Dez07-2004, EXPNO 30, 400MHz, [ppm]): δ = 1,277 (CH₃-^{tert.}butyl, 18H, s); 1,471 (CH₃-^{tert.}butyl, 18H, s); 7,412 HB (10H, m); 7,211 HA (4H, d); 7,272 HA (4H, d); 7,348 bpy1(2H,



d); 7,522 bpy2 (2H, d); 7,772 bpy2, bpy1(4H, d); 7,799 H2/H7 (2H, dd); 7,968 H10/H13 (2H, s); 8,241 H1/H8 (2H, d); 8,571 bpy2 (2H, s); 8,639 bpy1 (2H, s); 9,175 H3/H6 (2H, d);

MS(ESI, MeOH, BS236, 24-Nov-04, m1161/04): m/z = 1369,2 ([M-(PF₆)]⁺, 69%); m/z = 611,9 ([M-2(PF₆)]²⁺, 100%); **UV-vis** [nm]: CH₃CN – 288, 414 (sh480); CH₂Cl₂ – 291, 424 (sh480);

Emission [nm]: 628 (293 K, CH₂Cl₂); 649 (293 K, CH₃CN); **Lebenszeit des angeregten Zustands** [ns]: 452 (CH₂Cl₂, O₂-haltig); 118 (CH₃CN, O₂-haltig); 807 (CH₂Cl₂, O₂-frei); 180 (CH₃CN, O₂-frei);

7.4.2.12 [(tbbpy)₂Ru(phen(TPh)₄)](PF₆)₂

Synthese nach Vorschrift K1.

Säulenchromatographie auf Kieselgel und Chloroform als Eluent. Ausbeute: 89%.

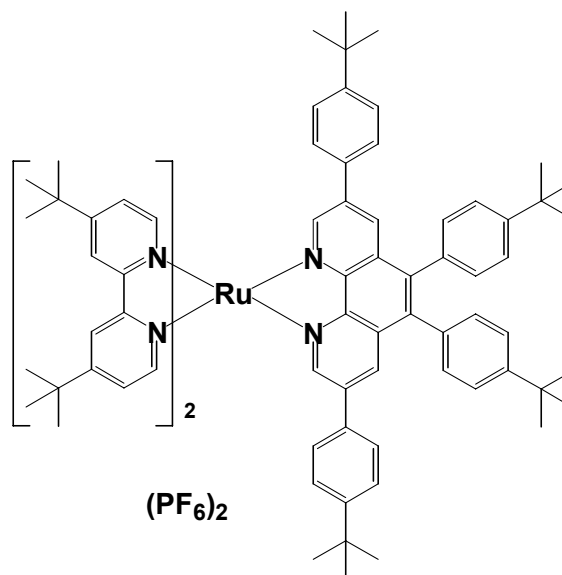
M(C₈₈H₁₀₄N₆RuP₂F₁₂) = 1636,8 g/mol

¹H-NMR (BS274A, CD₃CN, δ = 1,930 ppm, T = 300K, Apr04-2005, EXPNO 20, 400MHz, [ppm]): δ = 1,268 (CH₃-^{tert.}butyl, 18H, s); 1,283 (CH₃-^{tert.}butyl, 18H, s); 1,376 (CH₃-^{tert.}butyl, 18H, s); 1,455 (CH₃-^{tert.}butyl, 18H, s); 7,146 (3,8.phenyl, 2H, d, ³J = 8 Hz, ⁴J = 1,8 Hz); 7,217 (3,8.phenyl, 2H, d, ³J = 8 Hz, ⁴J = 1,6 Hz); 7,245 (5,6-phenyl, 4H, d(Dacheffekt), ³J = 8,4Hz); 7,307 (H5-bpy, 2H, d, ³J = 6,4Hz; ⁴J = 2Hz); 7,362 (3,8.phenyl, 2H, d, ³J = 8,4Hz, ⁴J = 1,8Hz); 7,400 (3,8.phenyl, 2H, d, ³J = 8Hz, ⁴J = 2,2Hz); 7,441 (5,6-phenyl, 4H, d(Dacheffekt), ³J = 8,8Hz); 7,527 (H5'-bpy, 2H, d,

$^3J = 6\text{Hz}$, $^4J = 2\text{Hz}$); 7,722 (H6-bpy, 2H, d, $^3J = 6\text{Hz}$); 7,842 (H6'-bpy, 2H, d, $^3J = 6\text{Hz}$); 7,952 (H4/H7-phen, 2H, s, $^4J = 2\text{Hz}$); 8,121 (H2/H9-phen, 2H, s, $^4J = 1,6\text{Hz}$); 8,490 (H3-bpy, 2H, s, $^4J = 1,6\text{Hz}$); 8,556 (H3'-bpy, 2H, s, $^4J = 1,6\text{Hz}$); **MS**(ESI, MeOH, BS274, 29-Mar-05, m249/05): $m/z = 1491,5$ ($[\text{M-PF}_6]^+$, 100%), $m/z = 673,3$ ($[\text{M-2PF}_6]^{2+}$, 55%);

UV-vis [ϵ / (1000 l/(mol*cm), CH₃CN): 444 (14,8), 351 (35,5), sh 313 (45,6), 288 (79,5), 243 (52,7); **Emission** [nm]: 613 (293 K, CH₂Cl₂); 628 (293 K, CH₃CN);

Lebenszeit des angeregten Zustands [ns]: 468 (CH₂Cl₂, O₂-haltig); 153 (CH₃CN, O₂-haltig);



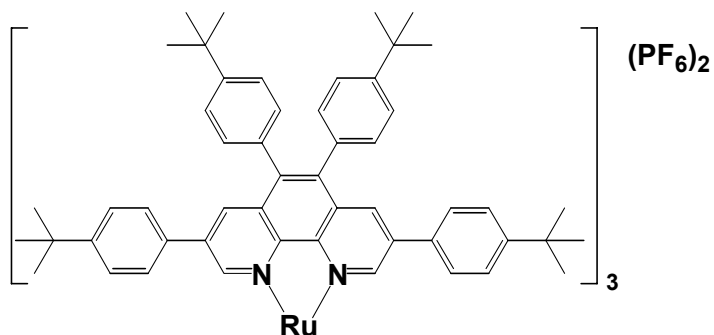
7.4.2.13 [Ru(phen(TPh)₄)₃](PF₆)₂

RuCl₃·3H₂O (0,012 g, 45,9 μmol) und phen(TPh)₄ (0,101 g, 0,143 mmol) wurden in Ethanol 30 ml, Methanol 20 ml, DMF 15 ml und Wasser 15 ml suspendiert und mikrowellenassistent für 3 Stunden bei 200 W am Rückfluss gekocht. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und 4 mg vom Rohprodukt werden mit einer Mikrosäulenchromatographie gereinigt: Eine Pipette wurde mit Kieselgel, das vorher in CHCl₃/Heptan (V(CHCl₃)/V(Heptan) = 2) suspendiert wurde, gefüllt. Die 4mg Rohprodukt wurden in 3 Tropfen CHCl₃/Heptan-Eluent gelöst und vorsichtig aufgetragen. Danach wurde unter sinkendem Heptananteil zuerst eine violette Bande und dann eine rote Hauptfraktion und mit CHCl₃/MeOH zuletzt eine braune Bande von der Säule eluiert. Die rote Bande wurde aus Aceton-Wasser-NH₄PF₆-Lösung umkristallisiert.

Ausbeute: 46%.

$M(\text{C}_{156}\text{H}_{168}\text{N}_6\text{RuP}_2\text{F}_{12}) = 2518,16 \text{ g/mol}$

¹H-NMR (BS283A2, CD₃CN, $\delta = 1,930 \text{ ppm}$, T = 300K, May13-2005, EXPNO 20, 400MHz, [δ / ppm]): 1,242 (54H, CH₃-^{tert}.butyl, 18H, s); 1,288 (54H, CH₃-^{tert}.butyl, 18H, s); 7,23 (12H, d(phenyl, Dacheffekt), $^3J = 8,4 \text{ Hz}$); 7,39 (12H, d(phenyl, Dacheffekt), $^3J = 8,4 \text{ Hz}$); 8,20 (6H, phen, s(lc), $^4J = 2\text{Hz}$); 8,47 (6H, phen, s(lc), $^4J = 2\text{Hz}$);



MS(ESI, MeOH, BS283A3, 03-Jun-05, m492/05): $m/z = 2372$ ($[M-PF_6]^+$, 26%), $m/z = 1114,4$ ($[M-2PF_6]^{2+}$, 100%); **UV-vis** [nm] ($\epsilon / (1000 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm}))$, CH_3CN): 465 (18,8), sh 435 (16,4), sh 348 (82,6), 315 (111), 268 (93,4), 242 (126); **Emission** [nm]: 604 (293 K, CH_3CN); 594 (293 K, CH_2Cl_2); **Lebenszeit des angeregten Zustands** [ns]: 198 (CH_2Cl_2 , O_2 -haltig); 151 (CH_3CN , O_2 -haltig);

7.4.2.14 $[(tbbpy)_2Ru(\text{phen}(\text{Ph})_4)](PF_6)_2$

Synthese: Vorschrift K2.

$M(C_{72}H_{72}N_6RuP_2F_{12}) = 1412,38 \text{ g/mol}$

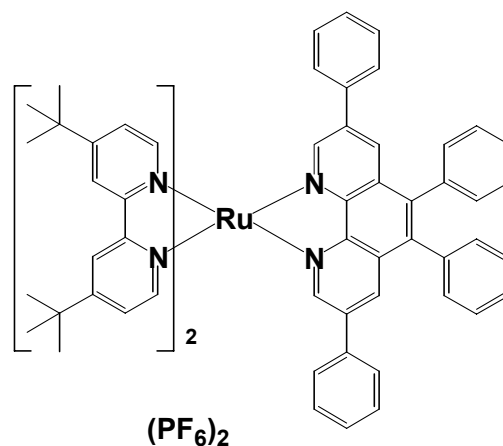
Ausbeute: 84%.

1H -NMR (BS276, CD_3CN , $\delta = 1,93 \text{ ppm}$, $T = 300K$, 400MHz, [ppm]): $\delta = 1,378$ (CH_3 -*tert*-butyl, 18H, s); 1,448 (CH_3 -*tert*-butyl, 18H, s); 7,25 – 7,45 (phenyl, H5-bpy, 22H, m); 7,52 (H5'-bpy, 2H, d, $^3J = 6 \text{ Hz}$, $^4J = 2 \text{ Hz}$); 7,725 (H6-bpy, 2H, d, $^3J = 6 \text{ Hz}$); 7,832 (H6'-bpy, 2H, d, $^3J = 6 \text{ Hz}$); 8,002 (phen, 2H, s, $^4J = 1,6 \text{ Hz}$); 8,107 (phen, 2H, s, $^4J = 2 \text{ Hz}$); 8,492 (H3-bpy, 2H, s, $^4J = 2 \text{ Hz}$); 8,555 (H3'-bpy, 2H, s, $^4J = 1,6\text{Hz}$);

MS(ESI, MeOH, BS276, 01-Apr-05, m256/05): $[M-PF_6]^+ = m/z = 1267,5$.

UV-vis [nm] ($\epsilon / (1000 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm}))$, CH_3CN): 442 (13), sh 347(22,4), 288 (80), 248 (46,38);

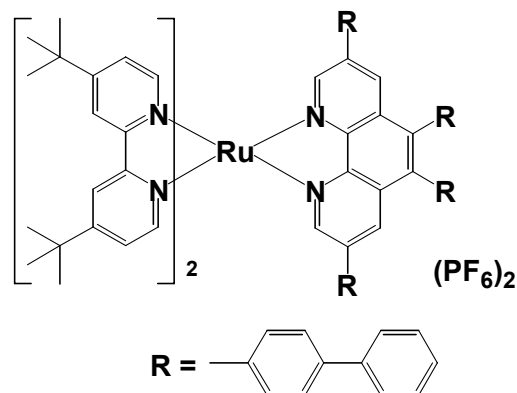
Emission [nm]: 633 (293 K, CH_3CN);



7.4.2.15 $[(tbbpy)_2Ru(\text{phen}(\text{BPh})_4)](PF_6)_2$

Synthese: Vorschrift K2. $M(C_{96}H_{88}N_6RuP_2F_{12}) = 1716,8 \text{ g/mol}$. Ausbeute: 70%.

1H -NMR (BS277A, CD_3CN , $\delta = 1,930 \text{ ppm}$, $T = 300K$, Apr04-2005, EXPNO 30, 400MHz, [ppm]): $\delta = 1,386$ (CH_3 -*tert*-butyl, 18H, s); 1,472 (CH_3 -*tert*-butyl, 18H, s); 7,33 (bpy2, 2H, d); 7,3 – 7,5 (phenyl, m, 16H); 7,546 (bpy1, 2H, d(lc), $^3J = 5,8\text{Hz}$, $^4J = 1,8\text{Hz}$); 7,58 – 7,70 (phenyl, m, 20H); 7,77 (bpy2, 2H, d, $^3J = 6 \text{ Hz}$); 7,86 (bpy1, 2H, d, $^3J = 5,6 \text{ Hz}$); 8,094 (2H, s(lc), $^4J = 2\text{Hz}$); 8,259 (2H, s(lc), $^4J = 2\text{Hz}$); 8,517 (bpy2, 2H, s(lc), $^4J = 2\text{Hz}$); 8,583 (bpy1, 2H, s(lc), $^4J = 2\text{Hz}$);

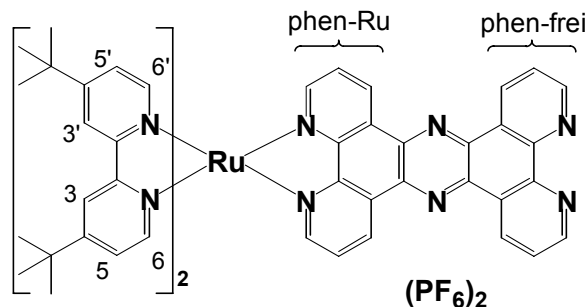


MS(ESI, MeOH, BS277, 01-Apr-05, m257/05): $m/z = 1571,5$ ($[M-PF_6]^+$, 74%), $m/z = 713,3$ ($[M-2PF_6]^{2+}$, 100%)

UV-vis [nm] (ϵ / (1000 l/(mol*cm), CH₃CN): 444 (18,2), 355 (52,8), sh 316 (61,7), 286 (117), 258 (105,3); **Emission** [nm]: 640 (293 K, CH₃CN);

7.4.2.16 [(tbbpy)₂Ru(tpphz)](PF₆)₂

a) Mikrowellenstrahlung wurde genutzt um den tpphz-Liganden (2.3 g, 6 mmol) in kochendem Ethylenglykol (1l) teilweise aufzulösen (ca. 30Minuten). Darauf folgend wurde mit einem Tropftrichter langsam eine Lösung von [Ru(tbbpy)₂Cl₂] (1.43 g, 2 mmol) in 60ml Ethylenglykol während einer



Zeitspanne von 6 Stunden zugetropft. Damit die zugetropfte Lösung nicht zu viskos zum Tropfen war, wurde wenig Aceton zugegeben. Das Lösungsmittel wurde über einen Destillationsaufsatz aus der Mikrowelle abdestilliert bis das Volumen auf etwa 20 ml reduziert war. Nach dem Abkühlen wurde der unumgesetzte tpphz Ligand abfiltriert und mit Ethanol (100ml) gewaschen. Das Filtrat wurde über eine Chromatographiesäule (Kieselgel, Ethanol) so eluiert, dass sich die Rutheniumbande durch den hohen Ethanolanteil sehr langsam bewegte bzw. liegen blieb und dadurch das Ethylenglykol entfernt werden konnte. Der Komplex wurde dann mit Ethanol/KNO₃(aq) (9:1) von der Säule gewaschen, eingeeengt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Das erhaltene Produkt war eine Mischung aus 10 – 15 % [(tbbpy)₂Ru(tpphz)Ru(tbbpy)₂](PF₆)₄ und 85 – 90 % [(tbbpy)₂Ru(tpphz)](PF₆)₂. Das gewünschte Produkt wurde durch fraktionierte Kristallisation erhalten. Ausbeute: 75 %.

b) [Ru(tbbpy)₂(phenO₂)](PF₆)₂ (0,239g, 0,21mmol) wurde in 10ml Acetonitril gelöst und zu einer gerade zu sieden beginnenden Lösung von 5,6-Diamino-1,10-phenanthrolin (88mg, 0,42mmol) in ca. 50ml MeOH zugegeben. Die Lösung wurde dann für sechs Stunden am Rückfluss erhitzt. Die Farbe der Lösung wechselte während der Reaktion von rotbraun nach rot. Nach Reaktionsende wurde das gebildete tpphz abfiltriert und gut mit CH₃CN gewaschen. Das rutheniumrote Filtrat wurde eingeeengt und gut getrocknet. Es wurde das gewünschte Zielprodukt erhalten. Ausbeute: 90%.

$M(C_{60}H_{60}N_{10}RuP_2F_{12}) = 1312 \text{ g/mol}$

¹H-NMR konzentrationsabhängig (BSRuL, d₃-CD₃CN, $\delta = 1,93 \text{ ppm}$, T = 300K, 1,5 mmol/l + 0,1 ml TEA, Jul27-2004, EXPNO 70, 200 MHz, [ppm]): $\delta = 1.34$ (CH₃-^{tert.}butyl, 18H, s); 1.47 (CH₃-^{tert.}butyl, 18H, s); 7.27 (H5, 2H, d(lc)); 7.75 (H6, 2H, d); 8.50 (H3, 2H, s(lc)); 7.51 (H5', 2H, d(lc)); 7.75 (H6', 2H, d); 8.55 (H3', 2H, s(lc)); 7.88 (phen-frei, 2H, dd); 8.91 (phen-frei, 2H, d(lc)); 9.74

(phen-frei, 2H, d(lc)); 7.96 (phen-Ru, 2H, dd); 8.22 (phen-Ru 2H, d(lc)); 9.65 (phen-Ru, 2H, d(lc));

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , [ppm]): $\delta = 30.449, 30.563, 30.881, 36.218, 36.410, 122.242, 122.478, 125.600, 125.645, 125.971, 126.775, 127.935, 129.988, 139.108, 141.111, 148.194, 150.889, 152.146, 153.279, 153.999, 157.434, 158.272, 163.278, 163.721$;

MS(ESI, MeOH): $m/z = 1167,4$ ($[\text{M}-(\text{PF}_6)]^+$); $m/z = 511,2$ ($[\text{M}-2(\text{PF}_6)]^{2+}$).

UV-vis [nm]: $\text{CH}_3\text{CN} - 445$ (MLCT);

Emission [nm]: 638 (293 K, CH_3CN); 600 (77 K, EtOH:MeOH 4:1);

Lebenszeit des angeregten Zustands [ns]: 154 (293 K, CH_3CN , O_2 -haltig); 3800 (77K, EtOH:MeOH 4:1);

Kristalle für die **Röntgenstrukturanalyse**:

FO2111 (aus CH_3CN und Benzol);

FO2251 (aus Aceton und Toluol);

FO2250 (aus Ethanol, Methanol, H_2SO_4 , Toluol);

FO2252 (aus Ethanol, H_2SO_4 , Toluol);

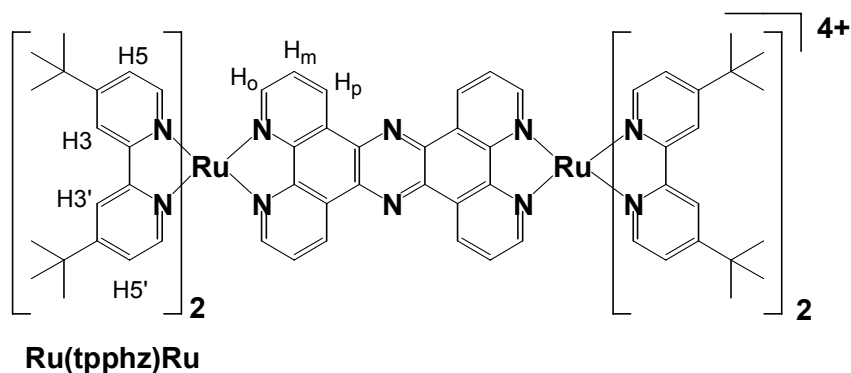
FO2122 (aus Ethanol, H_2SO_4 , Toluol);

7.4.2.17 $[[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}]_2(\text{tpphz})](\text{PF}_6)_2$

Die Verbindung wurde einmal nach der Vorschrift von BOLGER^[83] synthetisiert. Ein anderes Mal wurde zur Synthese $\text{Ru}(\text{tpphz})$ (0,3g, 288,6 mmol) mit $[(\text{tbbpy})_2\text{RuCl}_2]$ (0,162 g, 288,6 mmol) in 60 ml Ethanol und 40 ml Wasser suspendiert und in der Mikrowelle für 90 Minuten bei 200 W am RF gekocht. Danach erfolgte die Zugabe von 0,15 g NH_4PF_6 . Das Ethanol wurde entfernt, der rote Niederschlag auf einer G3-Fritte gesammelt, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute 96%.

$M(\text{C}_{96}\text{H}_{108}\text{N}_{14}\text{Ru}_2\text{P}_4\text{F}_{24}) = 2240$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (BS217N, d_3 - CD_3CN , $\delta = 1,931$ ppm, T = 300K, Dez13-2004, EXPNO 30, 400MHz, [ppm]): $\delta = 1.349$ (CH_3 -^{tert}butyl, 36H, s); 1.456 (CH_3 -^{tert}butyl, 36H, s); 7.231 (H5, 4H, d(lc), $^3\text{J} = 6,4$ Hz, $^4\text{J} = 2$ Hz); 7.489 (H5',



4H, d(lc), $^3J = 6,4$ Hz, $^4J = 2$ Hz); 7,598 (H6, 4H, d, $^3J = 6$ Hz); 7,702 (H6', 4H, d, $^3J = 6$ Hz); 8,006 (H_m, 4H, dd); 8,251 (H_o, 4H, d(lc), $^3J = 5,2$ Hz, $^4J = 1,2$ Hz); 8,496 (H3, 4H, s); 8.541 (H3', 4H, s(lc), $^4J = 2$ Hz);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD₃CN, [ppm]): $\delta = 163,90$; 163,76; 158,09; 157,85; 155,25(C-H_o); 152,49(C-H6'); 152,11(C-H6); 151,75; 141,58; 134,61 (C-H_p); 131,06; 128,51(C-H_m); 125,75 (C-H5'); 125,55 (C-H5); 122,64 (C-H3'); 122,56(C-H3); 30,56 (C-^{tert}.butyl); 30,47 (C-^{tert}.butyl);

MS(ESI, MeOH): $m/z = 2095,5$ ([M-(PF₆)]⁺, 20%); $m/z = 975,2$ ([M-2(PF₆)]²⁺, 40%);

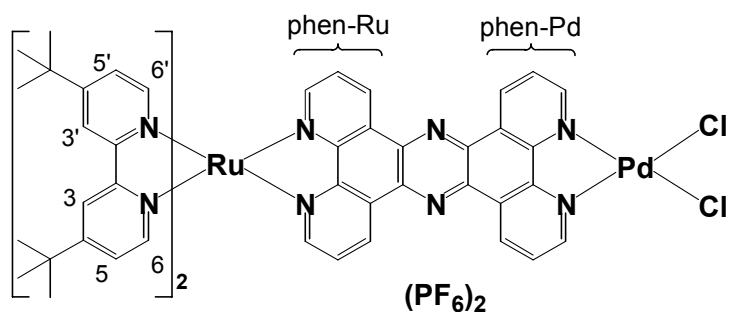
UV-vis [nm]: CH₃CN – 445 (MLCT); CH₂Cl₂ – 448 (MLCT);

Emission [nm]: 650 (293 K, CH₃CN); 645 (293 K, CH₂Cl₂);

Lebenszeit des angeregten Zustands [ns]: 27 / 130 (293 K, CH₃CN, O₂-haltig); 100 / 2910 (293 K, CH₂Cl₂, O₂-haltig);

7.4.2.18 [(tbbpy)₂Ru(tpphz)PdCl₂](PF₆)₂

Eine Suspension von 0.3 g (0.23 mmol) [(tbbpy)₂Ru(tpphz)](PF₆)₂ und 57 mg (0,22 mmol) Pd(CH₃CN)₂Cl₂ in 130 ml CH₂Cl₂ wurde für 6 Stunden am RF gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das rotbraune



Reaktionsprodukt wurde mit 2 ml CH₂Cl₂ gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet. Ausbeute: 0.3 g (88%).

$M(\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_{10}\text{RuPdCl}_2\text{P}_2\text{F}_{12}) = 1489,5$ g/mol

MS(ESI, THF, BS104, 09-Sep-03, m567/03): $m/z = 1344,9$ ([M-(PF₆)]⁺, 94%); $m/z = 599,8$ ([M-2(PF₆)]²⁺, 80%); **MS**(ESI, CHCl₃/MeOH, BS100, 29-Aug-03, m557/03): $m/z = 1360,9$ ([M-(PF₆)+H₂O]⁺, 40%); **MS**(ESI, CH₂Cl₂/MeOH, BS227, 29-Oct-04, m1043/04): $m/z = 1362,3$ ([M-(PF₆)+H₂O]⁺, 35%), $m/z = 1343,2$ ([M-(PF₆)]⁺, 70%); **MS**(FAB, nba, BS104, 05-Sep-03, 1211/03) $m/z = 1344$ (M-PF₆);

$^1\text{H-NMR}$ (BS149, CD₃CN (1.94), T = 300K, 1,48mmol/l + 0,1ml TEA, Aug-10-2004, EXPNO 20, 400MHz, [ppm]): $\delta = 1.36$ (CH₃-^{tert}.butyl, 18H, s); 1.48 (CH₃-^{tert}.butyl, 18H, s); 7.27 (H5, 2H, d(lc)); 7.79 (H6, 2H, d); 8.51 (H3, 2H, s(lc)); 7.50 (H5', 2H, d(lc)); 7.73 (H6', 2H, d); 8.56 (H3', 2H, s(lc)); 8.18 (phen-Pd, 2H, dd); 9.27 (phen-Pd, 2H, d(lc)); 9.68 (phen-Pd, 2H, d(lc)); 8.06 (phen-Ru, 2H, dd); 8.31 (phen-Ru, 2H, d(lc)); 9.90 (phen-Ru, 2H, d(lc));

13C-NMR (CD₃CN, δ in ppm): 163.595, 163.071, 158.063, 157.291, 155.155, 153.762, 152.804, 152.518, 151.964, 148.758, 142.684, 138.686, 137.515, 135.185, 131.152, 128.701, 128.538, 128.346, 125.997, 125.528, 122.446, 122.118, 36.297, 36.133, 30.447, 30.365.

UV-vis [nm]: CH₃CN – 445 (MLCT);

Emission [nm]: 652 (293 K, CH₃CN); 650 (293 K, CH₂Cl₂);

Lebenszeit des angeregten Zustands [ns]: 27 (293 K, CH₃CN, O₂-haltig); 2230 (77 K, EtOH:MeOH 4:1); 15 / 151 (293 K, CH₂Cl₂, O₂-haltig);

7.4.2.19 [Bis-4,4'-^{tert}-butyl-2,2'-bipyridyl-allyl-palladium(II)]-chlorid

Allylpalladium(II)-chlorid und tbbpy wurden in 15 ml trockenem DCM gelöst und für 24 Stunden bei RT gerührt. Danach wurden 3 ml von der Lösung abgenommen, die bei der Synthese von [(tbbpy)Pd(allyl)](BF₄) zum Einsatz kamen (7.4.2.20). Die gelbe Lösung des Allylpalladium(II)-chlorid und tbbpy in nun noch 12ml DCM wurde nach 48 Stunden unter reduziertem Druck durch Kälteedestillation eingengt. Man erhält einen ockergelben Feststoff.

Das NMR zeigt zwei Signalsätze für tbbpy, aus denen hervorgeht das etwa ein Gemisch aus freiem tbbpy und gewünschtem Produkt im Verhältnis 3 zu 7 vorliegt.

M(C₂₁H₂₉ClN₂Pd) = 451,3 g/mol

MS(EI, BS337, 21-Jul-05, 661/05): m/z = 415([M-(Cl)]⁺); m/z = 365([Allylpalladium(II)-chlorid] – H).

7.4.2.20 [4,4'-^{tert}-Butyl-2,2'-bipyridin-allyl-palladium(II)]-tetrafluoroborat

Allylpalladium(II)-chlorid (0,136g, 3,72E-4mol) und tbbpy (0,2g, 7,45E-4mol) wurden in einem Schlenk in 15 ml trockenem DCM gelöst und für 24 Stunden bei RT gerührt. Dann wurde AgBF₄ (M = 194,67g/mol, m = 30mg) in einem zweiten Schlenk vorgelegt und 3ml der Lösung (n = 1,49 E-4 mol) zugegeben. Danach begann ein weiß-grauer Niederschlag auszufallen, es wurde über Nacht weiter gerührt, dann über Kieselgur abfiltriert und mit 20 ml DCM gewaschen. Das Lösungsmittel wurde durch Kälteedestillation entfernt und man erhielt nach Trocknung am Vakuum einen weiß-grauen Feststoff, der ein sauberes ¹H-NMR-Spektrum aufwies.

M(C₂₁H₂₉BF₄N₂Pd) = 501,7 g/mol; Ausbeute: 90%; **MS**(EI, BS336, 02-Aug-05, 667/05): m/z = 414([M-(BF₄)]⁺); **MS**(FAB, nba, BS336, 02-Aug-05, 667/05): m/z = 415 ([M-(BF₄)]⁺, 100%);

¹H-NMR (BS336, CD₂Cl₂ (5,323), T = 300K, Jul07-2005, EXPNO 80, 200MHz, [ppm]): δ = 1.460 (CH₃-^{tert}butyl, 18H, s); 3,514 (CH₂-allyl, 2H, d, J = 12,4Hz); 4,239 (CH₂-allyl, 2H, d); 5,976 (CH-allyl, 1H, h); 7.645 (H5, 2H, d(lc), ³J = 5,8Hz, ⁴J = 1,8Hz); 8,169 (H3, 2H, s(lc), ⁴J = 1,8Hz); 8,713 (H6, 2H, d, ³J = 5,8Hz);

7.4.2.21 $[(tbbpy)_2Ru(tpphz)Pd(allyl)](PF_6)_2(BF_4)$

Allylpalladium(II)-chlorid ($n = 5,754E-5\text{mol}$, $m = 0,021\text{g}$) und $[Ru(bpy^*)_2(tpphz)](PF_6)_2$ ($M=1312\text{g/mol}$, $0,151\text{g}$, $1,151E-4\text{mol}$) wurden in 15 ml trockenem DCM gelöst und für 1 Stunden bei RT gerührt. Dann wurden $AgBF_4$ ($m = 23\text{mg}$, $1,18E-4\text{mol}$) in einem Schlenk vorgelegt und 15ml der roten DCM-Lösung zugegeben. Nach einiger Zeit fiel ein flockiger Niederschlag aus, es wurde über Nacht weiter gerührt und dann über Kieselgur filtriert und mit 10ml DCM nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde durch Kälte destillation entfernt und man erhielt einen weißlich-grauen Feststoff.

$M(C_{63}H_{65}N_{10}RuPdBP_2F_{16}) = 1546,6\text{ g/mol}$

Ausbeute: 87%.

$^1\text{H-NMR}$ (BS341, CD_2Cl_2 (5.322), $T = 300\text{K}$, Jul12-2005, EXPNO 30, 400MHz, [ppm]): $\delta = 1.368$ ($CH_3\text{-}^{tert}\text{butyl}$, 18H, s); 1.491 ($CH_3\text{-}^{tert}\text{butyl}$, 18H, s); 3,760 ($CH_2\text{-allyl}$, 2H, d(lc), $^3J = 12,8\text{Hz}$, $^4J = 3,6\text{Hz}$); 4,576 ($CH_2\text{-allyl}$, 2H, d(lc), $^3J = 6,8\text{Hz}$, $^4J = 2,4\text{Hz}$); 6,159 ($CH\text{-allyl}$, 1H, h, $^3J = 6,7\text{Hz}$); 7.400 (H6, 2H, d, $J = 6\text{Hz}$); 7.727 (H5, 2H, d(lc), $^3J = 6\text{Hz}$, $^4J = 2,8\text{Hz}$); 8.376 (H3, 2H, s); 7.549 (H5', 2H, d(lc), $J = 6\text{Hz}$, $^4J = 2\text{Hz}$); 7.771 (H6', 2H, d, $J = 6\text{Hz}$); 8.378 (H3', 2H, s(lc), $^4J = 1,6\text{Hz}$); 8.033 (phen-Pd, 2H, m); 9.228 (phen-Pd, 2H, d(lc), $^3J = 5\text{Hz}$, $^4J = 1,4\text{Hz}$); 9.926 (phen-Pd, 2H, m, $J = 8\text{Hz}$); 8.119 (phen-Ru, 2H, dd); 8.275 (phen-Ru, 2H, d(lc), $^3J = 5,4\text{Hz}$, $^4J = 1,4\text{Hz}$); 9.889 (phen-Ru, 2H, d(lc), $^3J = 8,4\text{Hz}$, $^4J = 1,2\text{Hz}$);

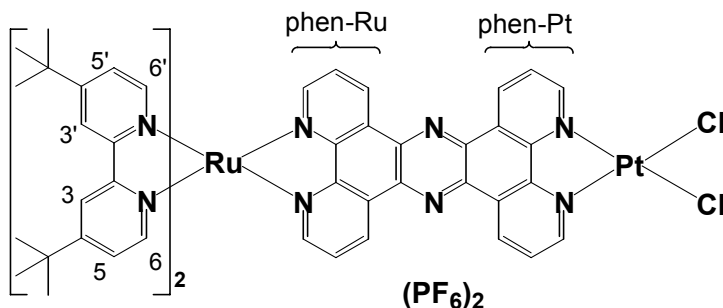
MS(ESI, MeOH, BS341, 05-Aug-05, m215/05): $m/z = 1459,5$ ($[M-(BF_4)]^+$, 42%); $m/z = 657,3$ ($[M-(PF_6)-(BF_4)]^{2+}$, 3%); $m/z = 1401,5$ ($[M-PF_6]^+$).

UV-vis [nm]: CH_3CN (trocken) – 445 (MLCT);

Emission [nm]: 638 (293 K, CH_3CN (trocken));

7.4.2.22 $[(tbbpy)_2Ru(tpphz)PtCl_2](PF_6)_2$

$[(tbbpy)_2Ru(tpphz)](PF_6)_2$ (0,352g, 0,268mmol) in 200 ml CH_2Cl_2 und K_2PtCl_4 (0,111g, 0,268mmol) in 80 ml Wasser wurden für 5 Tage bei Raumtemperatur stark gerührt, so dass sich die Phasen gut durchmischten. Die Methylchlorid-



Phase wurde eingeeengt und der erhaltene Komplex mittels $^1\text{H-NMR}$ untersucht. Die Umsetzung war noch nicht vollständig. Das Rohprodukt wurde wieder in 40ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 0,128g K_2PtCl_4 in 60ml Wasser für weitere 5 Tage stark gerührt. Das erhaltene Produkt war NMR-sauber.

Ausbeute: 95%.

$M(\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_{10}\text{RuPtCl}_2\text{P}_2\text{F}_{12}) = 1577,6 \text{ g/mol}$

MS(ESI, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, BS265, 22-Mar-05, m215/05): $m/z = 1433,2$ ($[\text{M}-(\text{PF}_6)]^+$, 40%); $m/z = 644,1$ ($[\text{M}-2(\text{PF}_6)]^{2+}$, 20%); **MS**(ESI, MeOH , BS223, 06-Sep-04, m898/04): $m/z = 1432,8$ ($[\text{M}-(\text{PF}_6)]^+$, 100%); $m/z = 643,9$ ($[\text{M}-2(\text{PF}_6)]^{2+}$, 60%);

$^1\text{H-NMR}$ (BS265A, CD_3CN (1.931), $T = 300\text{K}$, Apr-04-2005, EXPNO 10, 400MHz, [ppm]): $\delta = 1.388$ (CH_3 -^{tert}butyl, 18H, s); 1.456 (CH_3 -^{tert}butyl, 18H, s); 7.306 (H5, 2H, d, $J = 5,2\text{Hz}$); 7.887 (H6, 2H, d, $J = 5,6\text{Hz}$); 8.499 (H3, 2H, s); 7.506 (H5', 2H, d(lc), $J = 6\text{Hz}$); 7.737 (H6', 2H, d, $J = 6\text{Hz}$); 8.555 (H3', 2H, s); 8.178 (phen-Pt, 2H, dd); 9.393 (phen-Pt, 2H, d); 9.530 (phen-Pt, 2H, d, $J = 8\text{Hz}$); 8.077 (phen-Ru, 2H, dd); 8.309 (phen-Ru, 2H, d, $J = 4,8\text{Hz}$); 9.866 (phen-Ru, 2H, d, $J = 8\text{Hz}$);

UV-vis [nm]: $\text{CH}_3\text{CN} - 442$ (MLCT);

Emission [nm]: 676 (293 K, CH_3CN);

7.4.2.23 Triethylammoniumtetrafluoroborat (HTEABF_4)

30 ml trockenes TEA wurden in einem Schlenkgefäß unter Argonatmosphäre gut gerührt und mit einem Bad aus Ethanol und Trockeneis gekühlt, dazu wurde mit einer Spritze über eine Zeit von etwa 4 – 5 Minuten ein Volumen von 10 ml einer HBF_4 -Lösung in Ether (54 m%, $\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$) zugegeben. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus. Anschließend wurde das Triethylamin durch Kälteedestillation entfernt und der weiße Rückstand mit einem Wasserbad (etwa 50°C) gewärmt und unter reduziertem Druck getrocknet.

7.5 Zeitabhängige UV/vis-Messungen

In einem Schlenkgefäß wurde eine Stammlösung der zu vermessenden Komplexlösung mit allen anderen nötigen Komponenten unter inerten Bedingungen hergestellt. Dabei wurde, wenn nötig, das Gefäß vor Licht geschützt. Danach wurde die zu untersuchende Lösung in eine inerte Küvette übertragen, die einen kleinen Magnetührer enthielt, um die Lösung während der Bestrahlung zu rühren. Die Bestrahlung erfolgte mit einer LED-Lampe. Innerhalb bestimmter Intervalle wurden Spektren von der bestrahlten und gerührten Lösung aufgenommen.

7.6 Katalytische Reaktionen

7.6.1 Allgemeine Vorschrift zur Heck-Reaktion

In einem typischen Experiment wurde eine frische Stammlösung des Katalysatorkomplexes angefertigt, die 1,25 μmol Komplex pro 0,5 ml Lösungsmittel enthielt. Für die in dieser Arbeit verwendeten Komplexe ist DMF das geeignete Lösungsmittel.

1,244 g 4-Bromacetophenon (6,25 mmol) und 574 mg Natriumacetat (7 mmol) wurden in einen 25 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Septum eingewogen und mit Argon gespült. Über das Septum wurden 10 ml DMA (N,N-Dimethylacetamid), 0,96 ml (6,75 mmol) Acrylsäure-(n-butyl)ester und 0,5 g Diethylenglykol-di(n-butyl)ether als interner Standard zugegeben. Das Reaktionsgefäß mit der Lösung wurde in ein auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebrachtes Ölbad getaucht und nach 5 min wurden 0,5 ml der Katalysatorlösung zugegeben (1,25 μmol Katalysator). Proben mit einem Volumen von 0,5 ml wurden nach den erforderlichen Zeitintervallen entnommen, mit 1 ml Wasser hydrolysiert und mit 1 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und bis zur gaschromatographischen Analyse bei 4 °C aufbewahrt. Die Bestimmung der Ausbeuten und Umsätze erfolgte durch GC und GC-MS-Analyse.

7.6.2 Allgemeine Vorschrift der Experimente zur H_2 -Entwicklung

a) Reaktionsbedingungen

Diese Experimente sind in einem eigens zu diesem Zweck entwickelten Schlenktauchreaktor (Abb. 93) durchgeführt worden. Die Temperierung des Aufbaus erfolgte durch ein kryostatgesteuertes Wasserbad. Während der Experimente konnte so die Innentemperatur im Bereich von 25 ± 1 °C gehalten und durch ein Innenthermometer überprüft werden. Als Bestrahlungsquelle diente eine LED-Stablampe. Der Schlenktauchreaktor wurde bei einem Experiment mit Katalysator befüllt und sekuriert, danach wurden trockenes und sauerstoffreies ACN und TEA zugegeben und der Hals zur Probenentnahme mit einem Septum verschlossen. Das Septum wurde mit einem Draht am Schlenkhals befestigt, dessen Enden miteinander fest kordelartig verdreht wurden. Das Reaktionsgefäß wurde im Wasserbad positioniert und mit dem LED Stab versehen. Danach wurde der Rührer gestartet, die Temperatur und die Zeit kontrolliert, um zuletzt die LED-Stablampe einzuschalten. Gasproben mit einem Volumen von 0,5 ml wurden nach den erforderlichen Zeitintervallen entnommen und mittels GC-Analyse ausgewertet.

b) Der Reaktor

Der entwickelte Schlenktauchreaktor hat einen Außendurchmesser von ca. 3,5 cm. In den Schlenkhals des Reaktors bestehend aus einer 29/32-NS-Hülse kann der etwa 21 cm lange Tauchmantel mit einem Außendurchmesser von ca. 2,5 cm und einem 29/32-NS-Kern eingeführt werden. Zwei weitere Ansatzhülse ermöglichen zum einen die Kontrolle der Temperatur durch ein Innenthermometer und zum anderen die Entnahme von Gasproben über ein Septum.

c) Die LED-Stablampe

Die LED-Stablampe besteht aus einer stabförmigen Leiterplatte (Länge 19 cm, Breite 1 cm). Die 30 LEDs der Firma Kingbright des Typs L-7113PBC-G Blue (Lichtemission: 470 ± 20 nm, Lichtleistung 2000 mcd) sind am Ende der Leiterplatte in einem Bereich von 9 cm auf Vorder- und Rückseite aufgelötet. Die Stablampe kann in dem Tauchmantel des Schlenkreaktors platziert werden.

7.6.3 Allgemeine Vorschrift zur Hydrierung: Tolanreduktion

Es wurde Diphenylacetylen (0,24 g, 1,35 mmol) an der Luft abgewogen und in ein Schlenkgefäß gegeben. Danach wurde sekuriert und ein Volumen einer Ru(tpphz)Pd-Stammlösung zugegeben, das 2,7 μ mol Katalysator enthielt. Darauf wurde der Reaktor mit einer 2 molaren Lösung von Triethylamin in Acetonitril auf ein Volumen von 52 ml aufgefüllt (dieses Volumen führte zu einer idealen Eintauchtiefe des Thermometers). Zuletzt wurde mit einer Spritze 0,24 g Diethylenglykol-di(n-butyl)ether entnommen und zur Lösung zugegeben. Das Gewicht des Standards wurde in Differenzwägung genau bestimmt. Danach wurde das Schlenkgefäß verschlossen und mit der LED-Stablampe bestrahlt. Ob Wasserstoff während der Reaktion gebildet wurde, konnte durch eine Gasprobe von 0,5 ml getestet werden, die in einen Gasphasenchromatographen injiziert wurde. Bei Reaktionen in Dunkelheit wurde das Reaktionsgefäß mit Aluminiumfolie umwickelt und so vor Licht geschützt. Die Reaktionslösung wurde möglichst schnell nach dem Ende der Reaktion mittels GC vermessen.

7.6.4 NMR-Untersuchungen zur Photostabilität von Ru(tpphz)Pd unter photokatalytischen Bedingungen

Um die Photostabilität des Ru(tpphz)Pd-Komplexes zu überprüfen, wurden beide Komplexe Ru(tpphz)Pd und Ru(tpphz) in einem ^1H -NMR-Experiment untersucht. Dazu wurden 0,5 ml einer Lösung des entsprechenden Komplexes (1,5 mmol/l) mit Triethylamin ($c = 1,4$ mol/l) in CD_3CN (sauerstofffrei) für eine Stunde im NMR-Röhrchen mit der LED-Stablampe bestrahlt. Die ^1H -NMR-Spektren und die H,H-cosy-Spektren wurden für beide Komplexe vor und nach der Bestrahlung gemessen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] http://www.innovations-report.de/html/berichte/energie_elektrotechnik/bericht-12712.html, Dezember 2005.
- [2] L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg, **1996**.
- [3] R.E. Blankenship, R. C. Prince, *Trends Biochem. Sci.* **1985**, 10, 383.
- [4] D.-P. Häder (Hrsg.), *Photosynthese*, Thieme, Stuttgart, **1999**.
- [5] G. Renger, *Chemie in unserer Zeit* **1994**, 28, 118-130.
- [6] A) P. Joliot, B. Kok, *Bioenergetics of Photosynthesis*, Govindjee (Hrsg.), Academic Press, New York, **1975**, Seite 387-412. B) P. Joliot, G. Barbieri, R. Chabaud, *Photochem. Photobiol.* **1969**, 10, 309-329.
- [7] A) C.W. Hoganson, G.T. Babcock, *Science* **1997**, 277,1953. B) C. Tommos, G.T. Babcock, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 18. C) C. Tommos, G.T. Babcock, *Biochim. Biophys. Acta – Bioenergetics* **2000**, 1458, 199.
- [8] V. Plotkinow, *Lehrbuch der Allgemeinen Photochemie*, de Gruyter, Leipzig, **1920**.
- [9] V. Balzani, F. Boletta, M. Ciano, M. Maestri, *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 447.
- [10] H. Hennig, D. Rehorek, R. D. Archer, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 61, 1.
- [11] H. Hennig, D. Rehorek, *Photochemische und photokatalytische Reaktionen von Koordinationsverbindungen*, Teubner, Stuttgart, **1988**.
- [12] M. S. Wrighton, D. S. Ginley, M. A. Schroeder, D. L. Morse, *Pure Appl. Chem.* **1975**, 41, 671.
- [13] R.G. Salomon, *Tetrahedron* **1983**, 39, 485.
- [14] C. Kotal, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 64, 191.
- [15] G. C. Wubbels, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 285.
- [16] A. Albini, *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 383.
- [17] H. Kisch, in *Photocatalysis*, E. Pelizzetti, N. Serpone (Hrsg.), Wiley, New York, **1989**, Kapitel1, Seite 1.
- [18] F. Chanon, M. Chanon, in *Photocatalysis*, E. Pelizzetti, N. Serpone (Hrsg.), Wiley, New York, **1989**, Kapitel15, Seite 489.
- [19] M. Chanon, M. Schiavello, in *Homogeneous Photocatalysis*, M. Chanon (Hrsg.), Wiley Series in Photoscience and Photoengineering, Bd. 2, John Wiley & Sons, Chichester, **1997**, S. 1–13.
- [20] H. Kisch, H. Hennig, *EPA Newsletter* **1983**, 19, 23.

- [21] M. J. Mirbach, *EPA Newsletter* **1984**, 20, 16.
- [22] V. Carassiti, *EPA Newsletter* **1984**, 21, 12.
- [23] *Photosensitive Metal-Organic Systems*, C. Kotal und N. Serpone (Hrsg.), Advances in Chemistry Series 238, Washington DC, **1993**.
- [24] H. Hennig, R. Billing, H. Knoll, in *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1993**, Kapitel 3, Seite 51-69.
- [25] H.A. Benesi, J. H. Hildebrand; *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 2703-2707.
- [26] W. Brackman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1949**, 68, 147.
- [27] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 811-24.
- [28] R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.* **1952**, 801-822.
- [29] T. Förster, *Angew. Chem., International Edition* **1969**, 8, 333-343.
- [30] J. W. Verhoeven, I. P. Dirx, Th. J. de Boer, *Tetrahedron* **1969**, 25, 4037.
- [31] J.R. Bolton, M.D. Archer, in: J.R. Bolton, N. Mataga, G. McLendon (Eds.), *Electron Transfer in Inorganic, Organic, and Biological Systems* (Advances in Chemistry Series 228), Washington, DC, **1991**, 7-23.
- [32] R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966-978.
- [33] R.A. Marcus, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1960**, 29, 21-31.
- [34] R.A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 155-197.
- [35] R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 679-701.
- [36] R.A. Marcus, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1982**, 74, 7-15.
- [37] R.A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, 811, 265-322.
- [38] R.A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1161-1172.
- [39] J.R. Miller, L.T. Calcaterra, G.L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3047-3049.
- [40] G.L. Closs, L.T. Calcaterra, N.J. Green, K.W. Penfield, J.R. Miller, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 3673.
- [41] J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, **1995**.
- [42] 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.
- [43] T. Döhler, D. Walther, *Chem. Comm.* **2000**, 945.
- [44] D. Walther, T. Döhler, N. Theyssen, H. Görls; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2049.
- [45] B. Cornils, W.A. Herrmann; *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, **1996**.

- [46] V. Balzani, F. Barigelletti, P. Belser, S. Campagna, A. Juris, A. Von Zelewsky *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.
- [47] N. Kalyanasundaram *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159.
- [48] A) V. Balzani, F. Boletta, M. T. Gandolfi, M. Maestri *Top. Curr. Chem.* **1978**, *75*, 1. B) N. Sutin, C. Creutz *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2717.
- [49] G. A. Crosby *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 791.
- [50] L. Karki, J. T. Hupp *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3318.
- [51] J. V. Caspar, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2444-2453.
- [52] a) H. M. McConnell, *J. Chem. Soc.* **1961**, *35*, 508. b) D. E. Richardson, H. J. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 40. c) J. R. Miller, J. V. Beitz, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6746. d) M. R. Wasielewski In *Photoinduced Electron Transfer*, M. A. Fox, M. Chanon, Hrsg.; Elsevier, New York, 1988; Part A, Seite 161. e) M. D. Newton, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 767. f) K. D. Jordan, M. N. Paddon-Row, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 395. g) M. D. Todd, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 29. h) M. D. Newton, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3199. i) L. A. Curtiss, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1182.
- [53] M. N. Ackermann, L. V. Interrante, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3904.
- [54] L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3683.
- [55] W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3833, 7385.
- [56] J. C. Chambron, J. P. Sauvage, E. Amouyal, P. Koffi, *New J. Chem.* **1985**, *9*, 527.
- [57] E. Amouyal, A. Homs, J. C. Chambron, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1841.
- [58] F. Barigelletti, A. Juris, V. Balzani, P. Belser, and A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4115.
- [59] D. P. Rillema, G. Allen, T. J. Meyer, and D. Conrad, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1617.
- [60] M. K. DeArmond, C. M. Carlin, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *36*, 325.
- [61] S. M. Angel, M. K. DeArmond, R. J. Donohoe, K. W. Hanck, D. W. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3688.
- [62] M. K. DeArmond, K. W. Hanck, D. W. Wertz, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 65.
- [63] C. M. Elliott, R. A. Freitag, D. D. Blaney, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4647.
- [64] J. R. Schoonover, W. D. Bates, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6421.
- [65] J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *Chem Phys. Lett.*, **1991**, *182*, 603.
- [66] V. W. W. Yam, K. K.-W. Lo, K. K. Cheung, R. Y. C. Kong, *Chem. Commun.*, **1995**, *11*, 1191.
- [67] R. B. Nair, B. M. Cullum, C. J. Murphy, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 962.

- [68] R. E. Holmlin, E.D.A. Stemp, J.K.Barton, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 29.
- [69] Y. Jenkins, A. E. Friedman, N. J. Turro, J. K. Barton, *Biochemistry* **1992**, 31, 10809.
- [70] E. J. C. Olson, A. Hörmann, A. M. Jonkman, M. R. Arkin, E. D. A. Stemp, J. K. Barton, P. F. Barbara, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11458.
- [71] C. Turro, S. H. Bossmann, Y. Jenkins, J. K. Barton, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9026.
- [72] E. Sabatani, H. D. Nikol, H. B. Gray, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1158.
- [73] A. E. Friedman, J. C. Chambron, J.-P. Sauvage, N. J. Turro, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4960.
- [74] J. Olofsson, B. Önfelt, B. Lincoln, B. Nordén, P. Matousek, A. W. Parker, E. Tuite, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, 91, 286.
- [75] V.W.-W. Yam, V.W.-M. Lee, F. Ke, K.-W. M. Siu, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2124.
- [76] P. P. Pellegrini, J. R. Aldrich-Wright, *Dalton Trans.* **2003**, 176-183.
- [77] J. Olofsson, B. Önfelt, P. Lincoln, *J. Phys. Chem A* **2004**, 108, 4391.
- [78] B. Önfelt, P. J. Olofsson, P. Lincoln, B. Nordén, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 1000.
- [79] J. Olofsson, L. M. Wilhelmsson, P. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15458.
- [80] M. K. Brennaman, T. J. Meyer, J. M. Papanikolas, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 9938-9944.
- [81] Olson, E. J. C.; Hu, D.; Hormann, A.; Jonkman, A. M.; Arkin, M.R.; Stemp, E. D. A.; Barton, J. K.; Barbara, P. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11458-11467.
- [82] D. A. McGovern, A. Selmi, J. E. O'Brien, J. M. Kelly and C. Long, *Chem. Commun.* **2005**, 1402–1404.
- [83] J. Bolger; A. Gourdon; E. Ishow; J.-P. Launay; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1799-1800.
- [84] J. Bolger, A. Gourdon, E. Ishow, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.* **1996**, 2937-2944.
- [85] F. M. MacDonnell, S. Bodige, *Inorg. Chem.* **1996**, 5758-5759.
- [86] H. Torieda, K. Nozaki, A. Yoshimura, T. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 4819-4829.
- [87] W. Paw, W. B. Connick, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3919-3926.
- [88] S. Bodige, A. S. Torres, D. J. Maloney, D. Tate, G. R. Kinsel, A. K. Walker, F. M. MacDonnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10364-10369.
- [89] Eléna Ishow, André Gourdon, J.-P. Launay, P. Lecante, M. Verelst, C. Chiorboli; F. Scandola, C.-A. Bignozzi, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3603-3609.
- [90] S. Campagna, S. Serroni, S. Bodige, F. M. MacDonnell; *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 692-701.

- [91] M.-J. Kim, F. M. MacDonnell, M. E. Gimón-Kinsel, T. Du Bois, N. Asgharian, J. C. Griener; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 615; *Angew. Chem.* **2000**, 629-633.
- [92] F. M. MacDonnell, M.-J. Kim, K. L. Wouters; R. Konduri; *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 242, 47-58.
- [93] M. M. Ali, F. M. MacDonnell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11527-11528.
- [94] S. Kelch, M. Rehahn, *Macromolecules* **1997**, 30, 6185-6193.
- [95] S. A. Tysoe, R. Kopelman, D. Schelzig, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5196-5197.
- [96] Q.-L. Zhang, J.-H. Liu, X.-Z. Ren, B. Wei, Y. Huang, P.-X. Zhang, J.-Z. Liu, L.-N. Ji, *Chin. J. Inorg. Chem.* **2003**, 19, 660.
- [97] Y. Liu, A. Chouai, N.N. Degtyareva, D. A. Lutterman, K. Dunbar, C. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10796-10797.
- [98] L. Flamigni, S. Encinas, F. Barigelletti, F. M. MacDonnell, M.-J. Kim, F. Puntoriero, S. Campagna, *Chem. Commun.* **2000**, 1185-1186.
- [99] C. Chiorboli, C. A. Bignozzi, F. Scandola, E. Ishow, A. Gourdon, J. P. Launay, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2402-2410.
- [100] C. Chiorboli, M. A. J. Rodgers, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 483-491.
- [101] R. C. Young, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 286.
- [102] M. Saito, Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Organometallics* **2004**, 23, 4012-4017.
- [103] J. Blumhoff, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2004**.
- [104] K. Buchner, O. Roelen, J. Meis, **1958**, DE 1032241 19580619.
- [105] A) W. Reppe, W.J. Sweckendieck, *Ann.* **1948**, 560, 1. B) W. Reppe, O. Schichting, K. Klagen, T. Toepel, *Ann.* **1948**, 560, 1.
- [106] A) L.L. Böhm, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5162. B) G. Wilke, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5150.
- [107] A) R.A. Nieuwenhuis, Shell (La Haye) Fr., *Petrole et Techniques* **1980**, 268, 46. B) E.L.T.M. Spitzer, Koninklijke/Shell Lab., Shell Res. W.V., *Seifen, Öle, Fette, Wachse* **1981**, 107, 141.
- [108] W.S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2096.
- [109] R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2108.
- [110] K.B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2126.
- [111] <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2005/index.html>
- [112] A.F. Littke, G.C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4350.
- [113] V.P.W. Böhm, C.W.K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W.A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2001**, 113 (18), 3500.

- [114] J. Terao, A. Ikumi, H. Kuniyasu, N. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5646.
- [115] A) J.P. Stambuli, C.D. Incarvito, M. Bühl, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1184. B) B.L. Shaw, *New. J. Chem.* **1998**, 77. C) A.H. Roy, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13944. D) T. Jeffery, *Tetrahedron* **1996**, 52 (30), 10113. E) W.A. Herrmann, V.P.W. Böhm, C.-P. Reisinger, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 23.
- [116] A) H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 446. B) H. Lindlar, R. Dubuis, *Org. Synth.* **1966**, 46, 89. C) J.-J. Brunet, P. Caubere, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4058. D) O. R. Brown, P. H. Middleton, T. L. Threfall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 955.
- [117] J. Choi, N. M. Yoon, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1037.
- [118] A) C. A. Brown, V. K. Ahuja, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 553. B) C. A. Brown, V. K. Ahuja, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2226.
- [119] B. Choudary, G. Vasantha, M. Sharma, P. Bharathi, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 506.
- [120] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2143.
- [121] M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1147.
- [122] P. Pelagatti, A. Venturini, A. Loporati, M. Carcelli, M. Costa, A. Bacchi, G. Pelizzi, C. Pelizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2715.
- [123] A. Bacchi, M. Carcelli, M. Costa, P. Pelagatti, C. Pelizzi, G. Pelizzi, *Gazz. Chim. Ital.* **1994**, 124, 429.
- [124] E. W. Stern, P. K. Maples, *J. Catal.* 1972, 27, 120.
- [125] B. M. Trost, R. Braslau, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4657.
- [126] K. Tani, N. Ono, S. Okamoto, F. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 386.
- [127] M.W. van Laren, C. J. Elsevier, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3926.
- [128] M.W. van Laren, M.A. Duin, C. Klerk, M. Naglia, D. Rogolino, P. Pelagatti, A. Bacchi, C. Pelizzi, C. J. Elsevier, *Organometallics* **2002**, 21, 1546.
- [129] J. W. Sprengers, J. Wassenaar, N. D. Clement, K. J. Cavell, C. J. Elsevier, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2062–2065.
- [130] E. Amouyal, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, 38, 249.
- [131] V. N. Parmon, K.I. Zamaraev, in *Photocatalysis*, E. Pelizzetti, N. Serpone (Hrsg.), Wiley, New York, **1989**, Kapitel 17.
- [132] K. Kalyanasundaram, in *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1993**, Kapitel 5, Seite 143.
- [133] A. Harriman, M. A. West (Eds.), *Photogeneration of Hydrogen*, Academic Press, New York, **1982**.

- [134] J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Nouv. J. Chim* **1977**, 1, 449.
- [135] K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 2720.
- [136] M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 1345-1384.
- [137] G. M. Brown, B. S. Brunschwig, C. Creutz, J. F. Endicott, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1298-1300.
- [138] S.-F. Chan, M. Chou, C. Creutz, T. Matsubara, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 369-379.
- [139] J. Haecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Nouv. J. Chim* **1983**, 7, 271.
- [140] R. Ziessel, J. Haecker, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1065-1084.
- [141] F. R. Keene, C. Creutz, N. Sutin, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 64, 247.
- [142] P.-A. Brugger, P. Cuendet, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 2923-2927.
- [143] J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 7502-7510.
- [144] J. R. Fisher, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 809-813.
- [145] L. M. Vogler, B. Scott, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 898-903.
- [146] S. M. Molnar, G. Nallas, J. S. Bridgewater, K. J. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5206-5210.
- [147] S. Swavey, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4044-4050.
- [148] S. Salyi, M. Kritikos, B. Åkermark, L. Sun, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 557-560.
- [149] S. Ott, M. Borgström, M. Kritikos, R. Lomoth, J. Bergquist, B. Åkermark, L. Hammarström, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4683-4692.
- [150] L. Sun, B. Åkermark, S. Ott, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1653-1663.
- [151] V. Dénes, R. Chira, *J. Prak. Chem.* **1978**, 320, 172.
- [152] S. Rau, K. Lamm, J. Schöffel, D. Walther, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3582-3592.
- [153] J. Schöffel, *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität, **2004**.
- [154] K. Lamm, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität, **2004**.
- [155] R. Passalacqua, F. Loiseau, S. Campagna, Y.-Q. Fang and G. S. Hanan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 1608.
- [156] C.J. Aspley and J. A. Gareth Williams, *New J. Chem.* **2001**, 25, 1136.
- [157] M. R. Waterland, K. C. Gordon, J. J. McGarvey, P. M. Jayaweera, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 609-616.
- [158] M. K. Kuimova, W. Z. Alsindi, J. Dyer, D. C. Grills, O. S. Jina, P. Matousek, A. W. Parker, P. Portius, X. Z. Sun, M. Towrie, C. Wilson, J. Yang, M. W. George, *Dalton Trans.* **2003**, 3996-4006.

- [159] W. Chen, C. Turro, L. A. Friedman, J. K. Barton, N. J. Turro, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6995-7000.
- [160] C. M. Dupureur, J. K. Barton, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 33-43.
- [161] R. M. Hartshorn, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5919.
- [162] M. Uchida, S. Morita, M. Chihiro, T. Kanbe, K. Yamasaki, Y. Yabuuchi, K. Nakagawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, 37, 1517.
- [163] J. F. Carpentier, F. Petit, A. Mortreux, V. Dufand, J.-M. Basset, J. Thivolle-Cazat, *J. Mol. Catal.* **1993**, 81, 1-15.
- [164] a) M. Uemura, H. Nishimura, K. Kamikawa, K. Nakayama, Y. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1909-1912; b) M. Uemura, H. Nishimura, T. Hayashi, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 473, 129-137; c) D. Prim, J.-P. Tranchier, F. Rose-Munch, E. Rose, J. Vaissermann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 901-905.
- [165] J. Rusanova, S. Decurtins, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, S. Delahaye, A. Hauser, *Dalton Trans.* **2002**, 4318.
- [166] W. Chen, C. Turro, L.A. Friedman, J.K. Barton and N.J. Turro, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6995.
- [167] N.J. Lundin, P.J. Walsh, S.L. Howell, J.J. McGarvey, A.G. Blackman and K.C. Gordon, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3551.
- [168] E.R. Batista, R.L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 3128.
- [169] Nair, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 962.
- [170] a) G. Giuffrida, S. Campagna, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 135-136, 517. b) M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 121.
- [171] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*; Ellis Horwood, Chinchester, **1991**.
- [172] a) M.M. Richter, K.J. Brewer, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1594. b) M.M. Richter, K.J. Brewer, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2827.
- [173] S. D. Ernst, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1520.
- [174] a) W. Kaim, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 171. b) A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 129.
- [175] J. Fees, W. Kaim, M. Moscherosch, W. Matheis, J. Klíma, M. Krejčík, S. Záliš, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 166-174.
- [176] M. Arca, A. J. Blake, J. Casabò, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, R. Kivekas, V. Muns, M. Schröder, G. Verani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1180-1188.

- [177] a) R. Konduri, H. Ye, F.M. MacDonnell, S. Serroni, S., Campagna, S.; Rajeshwar, K. *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3317. b) R. Konduri, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, F. M. MacDonnell, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11621.
- [178] Persönliche Information von F.M. MacDonnell, **2005**.
- [179] G. A. Davis, J. D. Gresser, P. A. Carapellucci, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 2179-2182.
- [180] D. Gleich, FSU-Jena, **2005**, persönliche Mitteilung.
- [181] Suresh Das, Velate Suresh, in *Electron Transfer in Chemistry*, Vincenzo Balzani (Hrsg.), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2001**, Volume II, Kapitel 7, Seite 379-456.
- [182] Y. L. Chow, W. C. Danen, S. F. Nelsen, D. H. Rosenblatt, *Chem. Rev.* **1978**, 78, 3, 243-274.
- [183] A) P. J. DeLaive, B. P. Sullivan T. J. Meyer, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 4007-4008. B) P. J. DeLaive, T. K. Foreman, C. Giannotti, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5627-5631. C) D. H. Rosenblatt, A. J. Hayes, B. L. Harrison, R. A. Streaty, K. A. Moore, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2790. D) D. H. Rosenblatt, L. A. Hull, D. C. DeLuca, G. T. Davis, R. C. Weglein, H. K. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 8, 9, 1158.
- [184] S.S. Stahl, J. L. Thorman, R. C. Nelson, M. A. Kozee, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7188-7189.
- [185] S. Strömberg, M. Oksman, L. Zhang, K. Zetterberg, *Acta Chemica Scandinavica* **1995**, 49, 689-695.
- [186] (A) B. Milani, G. Corso, G. Mestroni, C. Carfagna, M. Formica, *Organometallics* **2000**, 19, 3435-3441. (B) B. Milani, A. Scarel, G. Mestroni, S. Gladiali, R. Taras, C. Carfagna, L. Mosca, *Organometallics* **2002**, 21, 1323-1325.
- [187] (A) M. M. S. Andappan, P. Nilsson, M. Larhed, *Chem. Commun.* **2004**, 218-219. (B) W. Cabri, I. Candiani, A. Bedeschi, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7421-7426.
- [188] (A) A. M. LaPointe, F. C. Rix, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 906-917. (B) M. Oestreich, S. Rendler, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1688 –1691.
- [189] (A) G.-J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Science* **2000**, 287, 1636-1639. (B) G.-J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 355-369.
- [190] (A) G.-J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, G. Papadogianakis, R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **1998**, 2359-2360. (B) G.-J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, G. Papadogianakis, R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A.* **2000**, 194-195, 435-442.
- [191] D. Bianchi, R. Bortolo, R. D'Aloisio, M. Ricci, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 5, 734-736.

- [192] F. Ragaini, M. Gasperini, S. Cenini, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 63-71.
- [193] O. Hamed, A. El-Qisairi, P. M. Henry, *J. Org. Chem* **2001**, 66, 180-185.
- [194] L. J. Ackerman, J. P. Sadighi, D. M. Kurtz, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2003**, 22, 3884-3890.
- [195] B. Heyn, B. Hippler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorg. Synthesechemie - Ein integriertes Praktikum*, Springer Verlag, Heidelberg, **1990**.
- [196] Z. Otwinowsky, W. Minor, „*Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode*“, in *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, Academic Press, San Diego, **1997**, 307.
- [197] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [198] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, **1993**, University of Göttingen, Germany.
- [199] S. Rau, R. Fischer, M. Jäger, B. Schäfer, S. Meyer, G. Kreisel, H. Görls, M. Rudolph, W. Henry, J.G. Vos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2001.
- [200] G. W. H. Cheeseman, *J. Chem. Soc. (C)* **1962**, 1170-1176.
- [201] W. Paw and R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2287-2293.
- [202] J. Bolger, A. Gourdon, E. Ishow, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2937-2944.
- [203] S. Rau, B. Schäfer, A. Grüßing, S. Schebesta, K. Lamm, J. Vieth, H. Görls, D. Walther, M. Rudolph, U. W. Grummt, E. Birkner, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 4496.
- [204] S. Rau, L. Böttcher, unveröffentlichte Ergebnisse, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität, Jena.

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor	EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
Å	Angström, 1 Å = 100 pm	EI	Electron Impact (MS)
a.u.	Arbitrary units (UV- <i>vis</i> , etc.)	$E_{m,7}$	Halbstufenpotential, bei pH 7
Abb.	Abbildung	$E^{\text{red}} / E^{\text{ox}}$	Reduktions- /Oxidationspotential
ACN	Acetonitril	ESI	Electron Spray Ionization (MS)
amu	Atomic mass units	ESR	Elektronenspinresonanz
aq	aqueous	eT	Elektronentransfer
ATP	Adenosintriophosphat	ET	Energietransfer
BL	Brückenligand	et al.	et alii
BPh	<i>para</i> -Biphenyl	F	Fluoreszenz
bpy	2,2'-Bipyridin	FAB	Fast Atom Bombardment (MS)
c	Konzentration	FC	FRANCK-CONDON-Faktor
COD	1,5-Cyclooctadien	Fc	Ferrocen
cosy	Corelation Spectroscopy (NMR)	FID	Flammenionisations- detektor (GC)
CT	Charge Transfer	FT	Fourier-Transformation
CV	Cyclovoltammetrie, Cyclovoltammogramm	GC	Gachromatographie
D	Donor	h	Plancksches Wirkungsquantum
d	Dublett (NMR)	HBO	Quecksilberhöchstdruck- lampe
DCM	Dichlormethan, Methylenchlorid	HOMO	Highest occupied molecular orbital
dd	Doppeldublet, Dublett von Dubletts	HPLC	High Performance Liquid Chromatography
DEI	Direct Electron Impact (MS)	HTEABF ₄	Triethylammoniumtetra- fluoroborat
DMA	N,N-Dimethylacetamid	IC	Internal Conversion = Interne Konversion
dmba	Dimethoxybenzylalkohol (MS)		
DMF	Dimethylformamid		
DMSO	Dimethylsulfoxid		
DNA	Desoxyribonucleinacid		
dppz	Dipyrido[3,2-a:2',3'- c]phenazin		

IleT	Intraligandelektronentransfer	NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (NMR)
IR	Infrarot		
ISC	Intersystemcrossing	<i>o</i>	ortho
J	Kopplungskonstante (NMR)	P	Produkt
K	Katalysator	P	Phosphoreszenz
k	Geschwindigkeitskonstante	<i>p</i>	para
K	Kelvin	P680 /	Photosystem 680 /
LC	Ligandzentriert (ligand centred)	P700	Photosystem 700
lc	Long Range Coupling (NMR)	PA	Phenylacetylen
LED	Licht emittierende Diode	PC	Plastocyanin
LM	Lösungsmittel	PET	Photoinduzierter Elektronentransfer
LUMO	Lowest occupied molecular orbital	Ph	Phenyl
M	Metall; Molarität (Lösungen)	phen	1,10-Phenanthrolin
m	Multipllett (NMR); meta	phenO ₂	1,10-Phenanthrolin-5,6-dion
m / z	Masse-Ladungs-Verhältnis	ppm	Parts Per Million
max	Maximum	PQ	Plastochinon
MC	Metallzentriert (metal centred)	PS	Photosynthese
Me	Methyl	PS I	Photosystem I
MeOH	Methanol	PS II	Photosystem II
MLCT	Metall zu Ligand Ladungstransfer	pz	Phenazin
MMeT	Metall zu Metall Elektronentransfer	QA	Menachinon
MO	Molekülorbital	QB	Ubichinon
MS	Massenspektroskopie	rad	radiative = strahlend
MV	Methylviologen	RC	Rekombination
NADP	Nicotinamid-Adenin- Dinucleotidphosphat	RF	Rückfluss
NADPH	Reduziertes Nicotinamid- Adenin-Dinucleotidphosphat	RT	Raumtemperatur
nba	Nitrobenzylalkohol (MS)	S	Substrat
NMP	N-Methylpyrrolidon	s	Singulet (NMR)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	sh	Shoulder = Schulter
		SHOP	Shell Higher Olefin Process
		SOMO	Single occupied molecular orbital
		t	Triplett (NMR), Zeit
		Tab.	Tabelle

TBABF ₄	Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat	Δ	Differenz, Rückfluss
		ΔG^\ddagger	freie Aktivierungsenthalpie
TBACl	Tetrabutylammoniumchlorid	ΔG^0	die freie Standardreaktionsenthalpie
tbbpy	4,4'-Di- ^{tert.} butyl-2,2'-bipyridin		
TEA	Triethylamin	ΔG_{eT}	freie Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers
TEOA	Triethanolamin		
^{tert.}	tertiär	Φ_{fl}	Fluoreszenzquantenausbeute
THF	Tetrahydrofuran	δ	Chemische Verschiebung (NMR)
TIPS	/ Triisopropylsilyl, -acetylen		
TIPSA		η_{ISC}	Intersystemcrossing-Effizienz
TON	Turn over number	λ	Wellenlänge, Reorganisationsenergie
TPh	4- ^{tert.} Butyl-phenyl		
tpphz	Tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2'',3'''-j]phenazin	$\lambda_{in} / \lambda_{out}$	Innere / äußere Reorganisationsenergie
UV	Ultraviolett	ν	Frequenz
vis	visible - sichtbar	τ	Lebenszeit des angeregten Zustands
WLD	Wärmeleit-Detektor (GC)		
WOC	Wasseroxidierender Komplex		

Anhang

Abb.-A. 1	$^1\text{H-NMR-Spektrum von 1,10-Phenthrolin-5,6-dion in } \text{CDCl}_3$	3
Abb.-A. 2	$^1\text{H-NMR-Spektrum von 5-Nitro-1,10-Phenthrolin in } \text{CDCl}_3$	4
Abb.-A. 3	$^1\text{H-NMR-Spektrum von 5,6-Diamino-1,10-phenthrolin in DMSO}$	4
Abb.-A. 4	$^1\text{H-NMR-Spektrum von 3,5,6,8-Tetrabromo-1,10-phenthrolin in } \text{CD}_2\text{Cl}_2$	4
Abb.-A. 5	$^1\text{H-NMR-Spektrum: Aromatenbereich – phen(TPh)}_4 \text{ in } \text{CDCl}_3$	5
Abb.-A. 6	$^1\text{H-NMR-Spektrum: } [(\text{tbbpy})_2\text{Ru(phen(TPh)}_4)](\text{PF}_6)_2 \text{ in } \text{CD}_3\text{CN}$	5
Abb.-A. 7	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } [(\text{tbbpy})_2\text{RuCl}_2] \text{ in } d_6\text{-DMSO}$	6
Abb.-A. 8	$^1\text{H-NMR-Spektrum: } [\text{Ru(phen(TPh)}_4)_3](\text{PF}_6)_2 \text{ in } \text{CD}_3\text{CN}$	6
Abb.-A. 9	$^1\text{H-NMR-Spektrum: phen(BPh)}_4 \text{ in } \text{CDCl}_3$	6
Abb.-A. 10	$^1\text{H-NMR-Spektrum: } [(\text{tbbpy})_2\text{Ru(phen(BPh)}_4)](\text{PF}_6)_2 \text{ in } \text{CD}_3\text{CN}$	7
Abb.-A. 11	$^1\text{H-NMR-Spektrum: } [(\text{tbbpy})_2\text{Ru(phen(BPh)}_4)](\text{PF}_6)_2 \text{ in } \text{CD}_3\text{CN}$	7
Abb.-A. 12	H,H-cosy-NMR-Spektrum: $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru(phen(BPh)}_4)](\text{PF}_6)_2 \text{ in } \text{CD}_3\text{CN}$	8
Abb.-A. 13	$^1\text{H-NMR-Spektrum: dppzCl}_2 \text{ in DMSO}$	8
Abb.-A. 14	$^1\text{H-NMR-Spektrum: dppzF}_2 \text{ in } \text{CDCl}_3$	9
Abb.-A. 15	$^1\text{H-NMR-Spektrum: dppzBr}_2 \text{ in } \text{CDCl}_3$	9
Abb.-A. 16	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } [(\text{tbbpy})_2\text{Ru(dppzBr}_2)](\text{PF}_6)_2$	9
Abb.-A. 17	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } [(\text{tbbpy})_2\text{Ru(dppzBr}_2)](\text{PF}_6)_2$	10
Abb.-A. 18	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } [(\text{tbbpy})_2\text{Ru(dppzCl}_2)](\text{PF}_6)_2$	10
Abb.-A. 19	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } [(\text{tbbpy})_2\text{Ru(dppzF}_2)](\text{PF}_6)_2$	11
Abb.-A. 20	$^1\text{H-NMR-Spektrum von dppz-mBr}_2$	11
Abb.-A. 21	H,H-cosy-NMR-Spektrum von dppz-mBr ₂ in CDCl ₃	11
Abb.-A. 22	$^{13}\text{C-NMR-Spektrum von dppz-mBr}_2 \text{ in } \text{CDCl}_3$	12
Abb.-A. 23	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } [(\text{tbbpy})_2\text{Ru(dppz-mBr}_2)](\text{PF}_6)_2$	12
Abb.-A. 24	H,H-cosy-NMR-Spektrum von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru(dppz-mBr}_2)](\text{PF}_6)_2$	13
Abb.-A. 25	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } [(\text{tbbpy})_2\text{Ru(dppz(Ph)}_2)](\text{PF}_6)_2 \text{ in } \text{CD}_3\text{CN}$	13
Abb.-A. 26	H,H-cosy-NMR-Spektrum von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru(dppz(Ph)}_2)](\text{PF}_6)_2$	14
Abb.-A. 27	$^1\text{H-NMR-Spektrum von dppz(BPh)}_2 \text{ in } \text{CDCl}_3$	14
Abb.-A. 28	$^1\text{H-NMR-Spektrum (oben) und H,H-cosy-Spektrum unten von } [(\text{tbbpy})_2\text{Ru(dppz(BPh)}_2)](\text{PF}_6)_2 \text{ in } \text{CD}_3\text{CN}$	15
Abb.-A. 29	$^1\text{H-NMR-Spektrum (oben) und H,H-cosy-Spektrum unten von } [(\text{tbbpy})_2\text{Ru(dppz(BPh)}_2)](\text{PF}_6)_2 \text{ in } \text{CD}_3\text{CN}$	16
Abb.-A. 30	$^1\text{H-NMR-Spektrum von dppz(TPh)}_2 \text{ in } \text{CD}_2\text{Cl}_2$	17
Abb.-A. 31	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } [(\text{tbbpy})_2\text{Ru(dppz(TPh)}_2)](\text{PF}_6)_2 \text{ in } \text{CD}_3\text{CN}$	17
Abb.-A. 32	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } [\text{Ru(phen(TPh)}_4)_3](\text{PF}_6)_2 \text{ in } \text{CD}_3\text{CN}$	17
Abb.-A. 33	$^1\text{H-NMR-Spektrum von (phen(TPh)}_4)_3 \text{ in } \text{CDCl}_3$	18
Abb.-A. 34	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } [(\text{tbbpy})_2\text{Ru(phen(TPh)}_4)](\text{PF}_6)_2 \text{ in } \text{CD}_3\text{CN}$	18
Abb.-A. 35	$^1\text{H-NMR von dppz(BPh)}_2 \text{ in } \text{CDCl}_3$	19

Abb.-A. 36	$^1\text{H-NMR-Spektren von } [(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{phen}(\text{BPh})_4)](\text{PF}_6)_2$	19
Abb.-A. 37	H,H-cosy-NMR-Spektrum von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{phen}(\text{BPh})_4)](\text{PF}_6)_2$ in CD_3CN	20
Abb.-A. 38	$^1\text{H-NMR}$ von $\text{Ru}(\text{tpphz})$ in CD_3CN	20
Abb.-A. 39	H,H-cosy-NMR von $\text{Ru}(\text{tpphz})$ in CD_3CN	21
Abb.-A. 40	$^1\text{H-NMR}$ von $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Ru}$ in CD_3CN	21
Abb.-A. 41	H,H-cosy-Spektrum von $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Ru}$ in CD_3CN	22
Abb.-A. 42	$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$ in CD_3CN	22
Abb.-A. 43	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$ in CD_3CN	23
Abb.-A. 44	H,H-cosy-Spektrum von $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}$ in CD_3CN	23
Abb.-A. 45	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pt}$ in CD_3CN	24
Abb.-A. 46	H,H-cosy-NMR-Spektrum von $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pt}$ in CD_3CN	24
Abb.-A. 47	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von $(\text{phen})\text{PdCl}_2$ in $d_6\text{-DMSO}$	25
Abb.-A. 48	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}(\text{allyl})$ in trockenem CD_2Cl_2	25
Abb.-A. 49	H,H-cosy-NMR-Spektrum von $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}(\text{allyl})$	26
Abb.-A. 50	H,H-cosy-NMR-Spektrum von $\text{Ru}(\text{tpphz})\text{Pd}(\text{allyl})$	26
Abb.-A. 51	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ in CDCl_3	27
Abb.-A. 52	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{Cl}]$ in CD_2Cl_2	27
Abb.-A. 53	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von $[(\text{tbbpy})\text{Pd}(\text{allyl})](\text{BF}_4)$ in CD_2Cl_2	27
Abb.-A. 54	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ in $d_6\text{-DMSO}$ von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{phenO}_2)](\text{PF}_6)_2$	28
Abb.-A. 55	H,H-cosy-NMR-Spektrum in $d_6\text{-DMSO}$ von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{phenO}_2)](\text{PF}_6)_2$	28

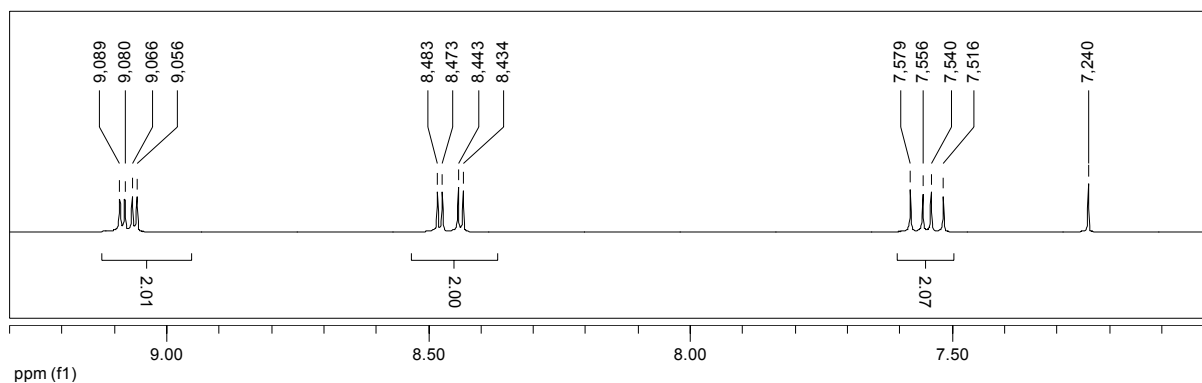


Abb.-A. 1 $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion in CDCl_3 .

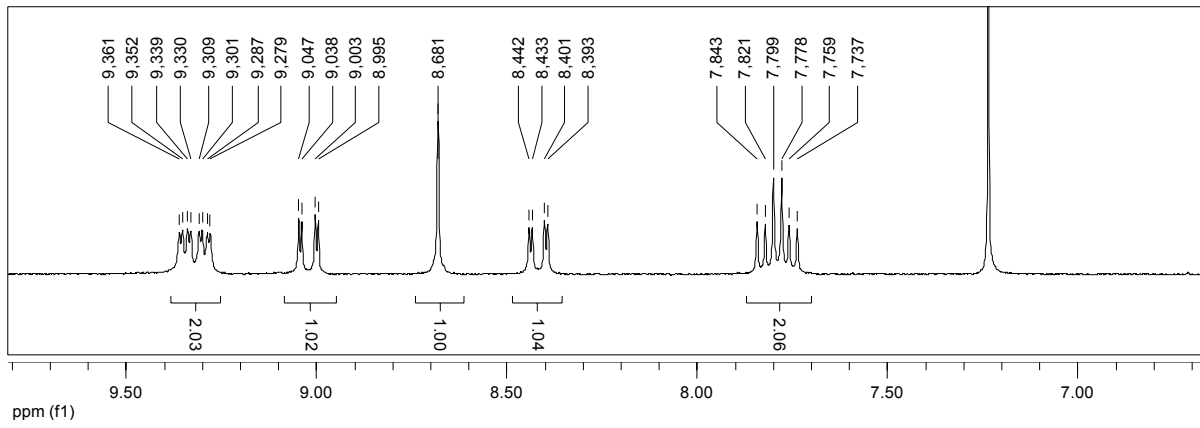


Abb.-A. 2 ¹H-NMR-Spektrum von 5-Nitro-1,10-Phenthrolin in CDCl₃.

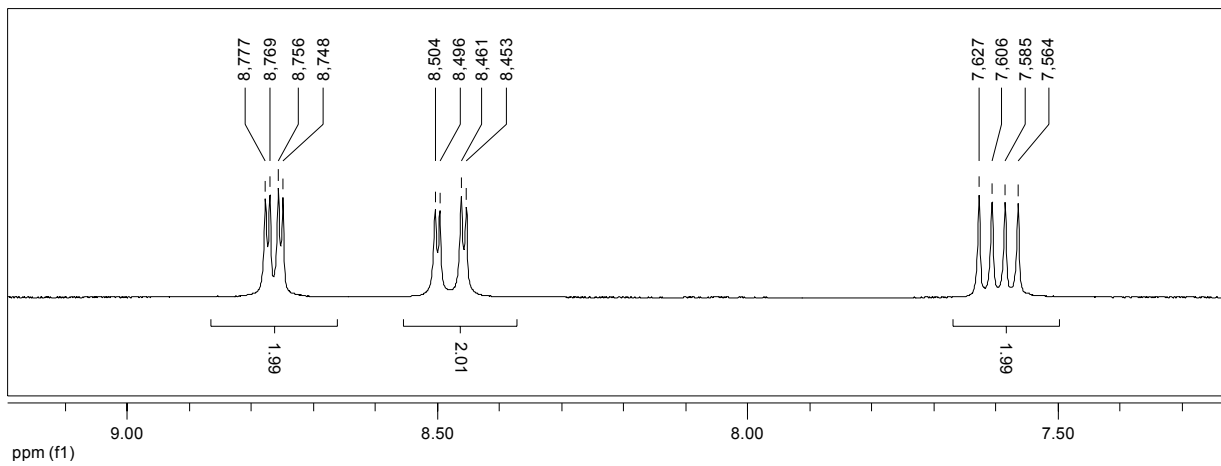


Abb.-A. 3 ¹H-NMR-Spektrum von 5,6-Diamino-1,10-phenthrolin in DMSO.

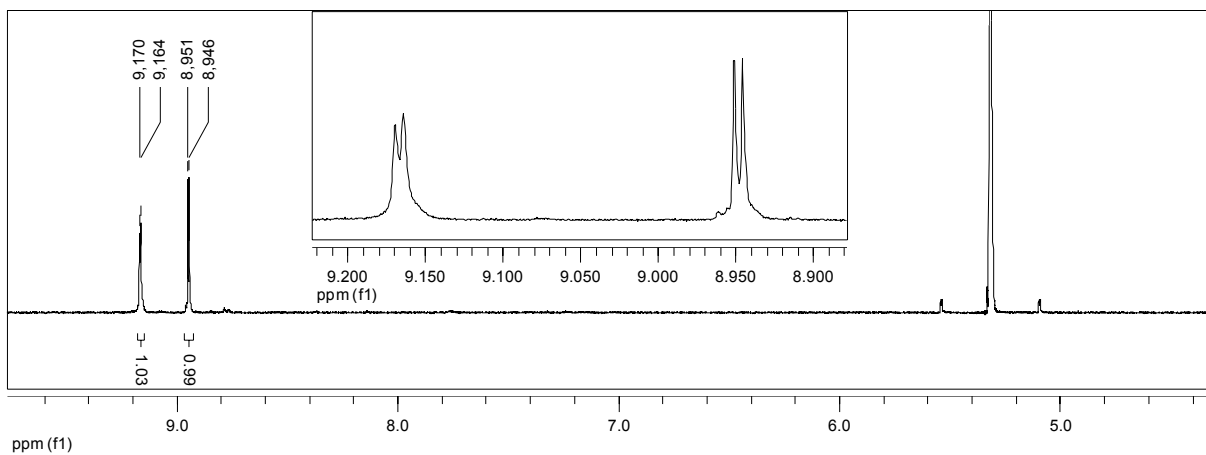


Abb.-A. 4 ¹H-NMR-Spektrum von 3,5,6,8-Tetrabromo-1,10-phenthrolin in CD₂Cl₂.

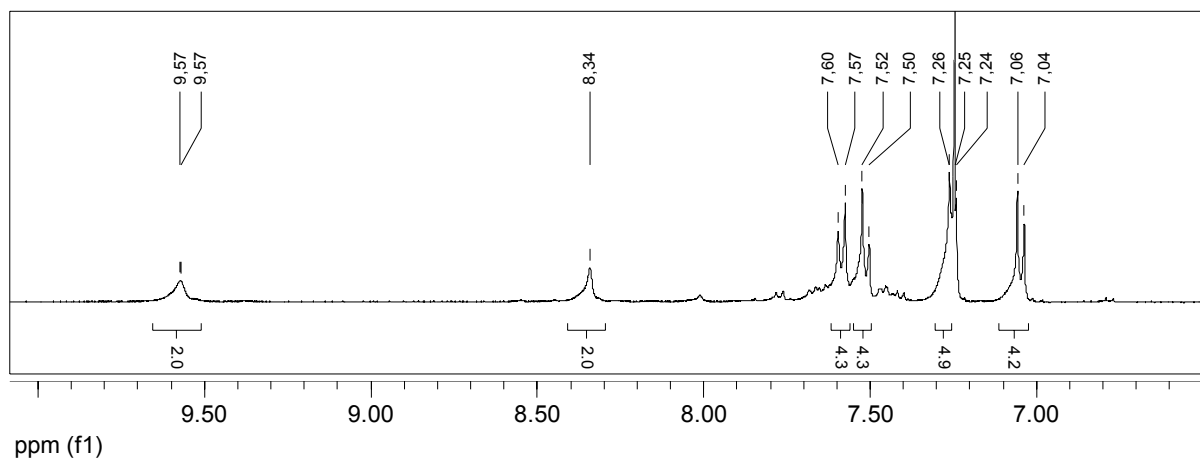


Abb.-A. 5 ¹H-NMR-Spektrum: Aromatenbereich – phen(TPh)₄ in CDCl₃.

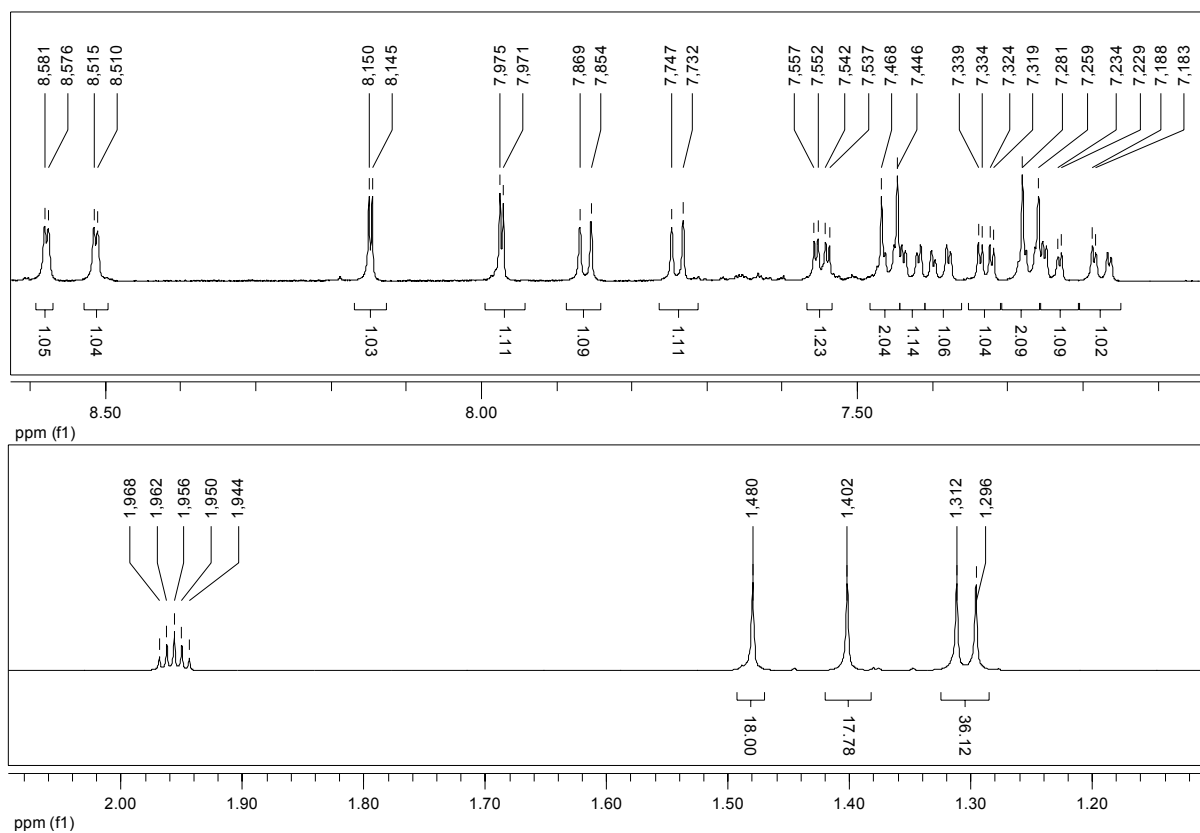


Abb.-A. 6 ¹H-NMR-Spektrum: [(tbbpy)₂Ru(phen(TPh)₄)](PF₆)₂ in CD₃CN.

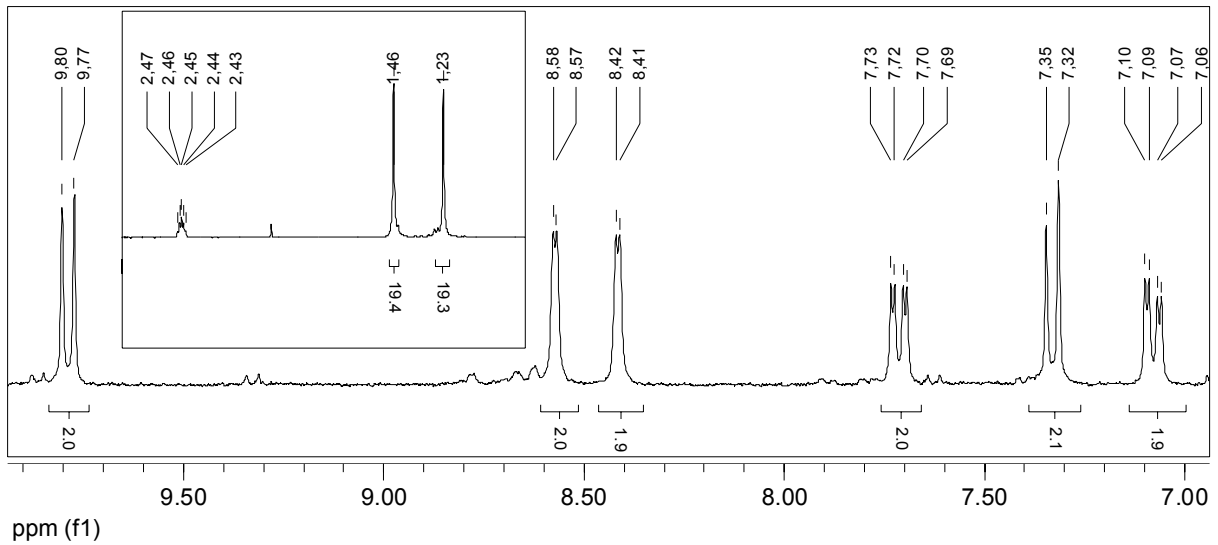


Abb.-A. 7 ¹H-NMR-Spektrum von [(tbbpy)₂RuCl₂] in d₆-DMSO.

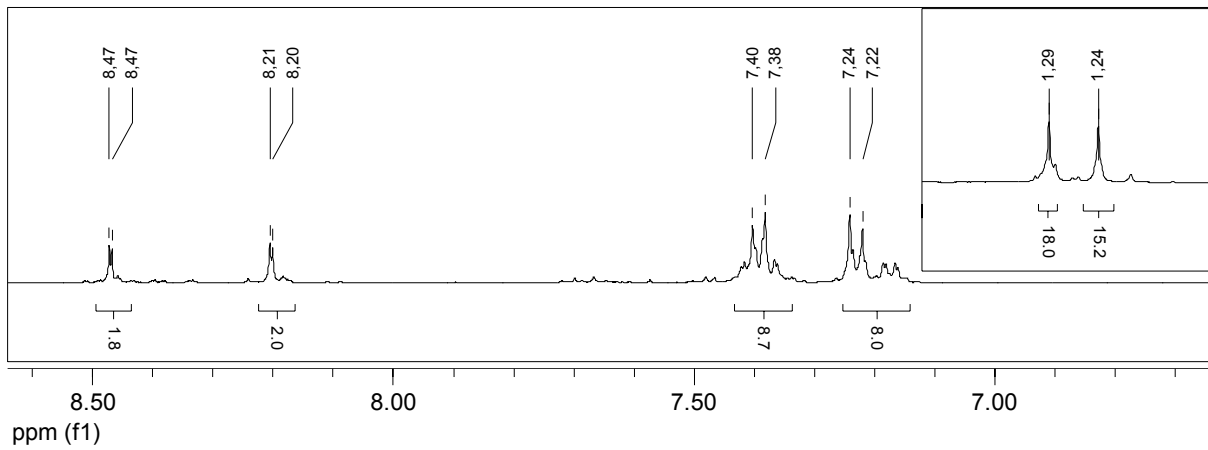


Abb.-A. 8 ¹H-NMR-Spektrum: [Ru(phen(TPh)₄)₃](PF₆)₂ in CD₃CN.

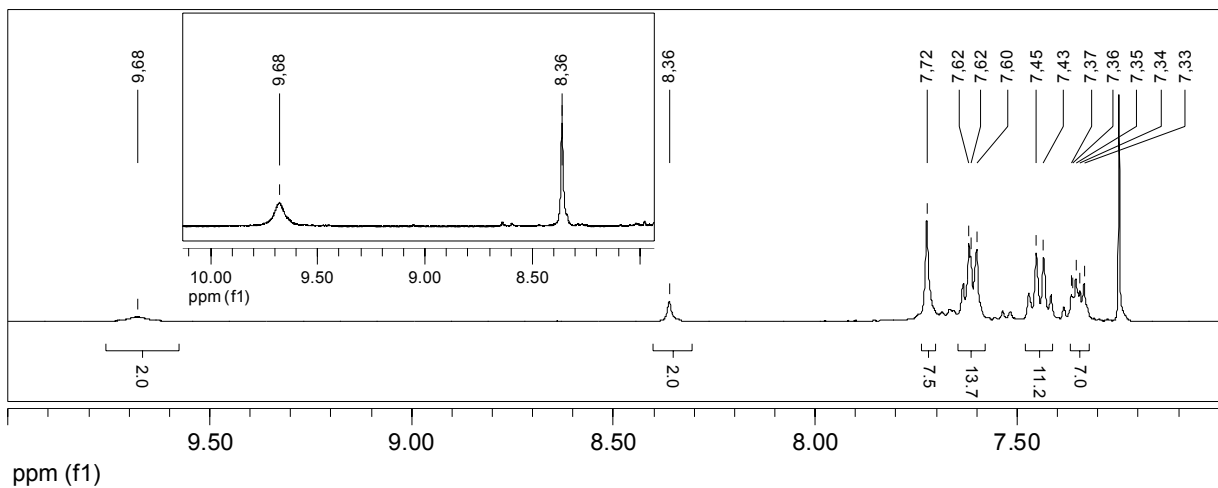


Abb.-A. 9 ¹H-NMR-Spektrum: phen(BPh)₄ in CDCl₃.

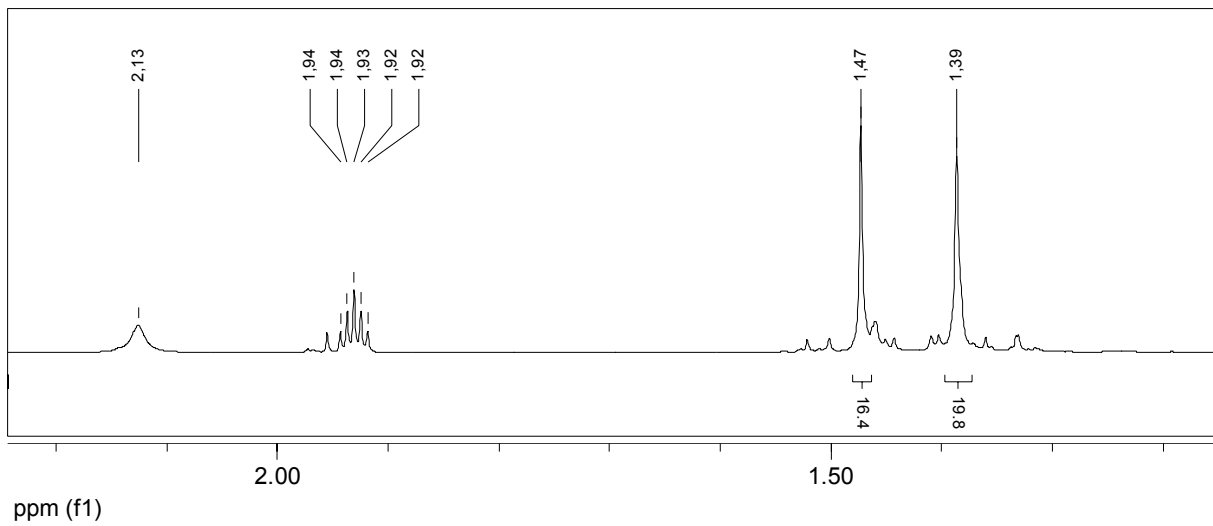


Abb.-A. 10 ¹H-NMR-Spektrum: [(tbbpy)₂Ru(phen(BPh)₄)](PF₆)₂ in CD₃CN von 1-2,5 ppm.

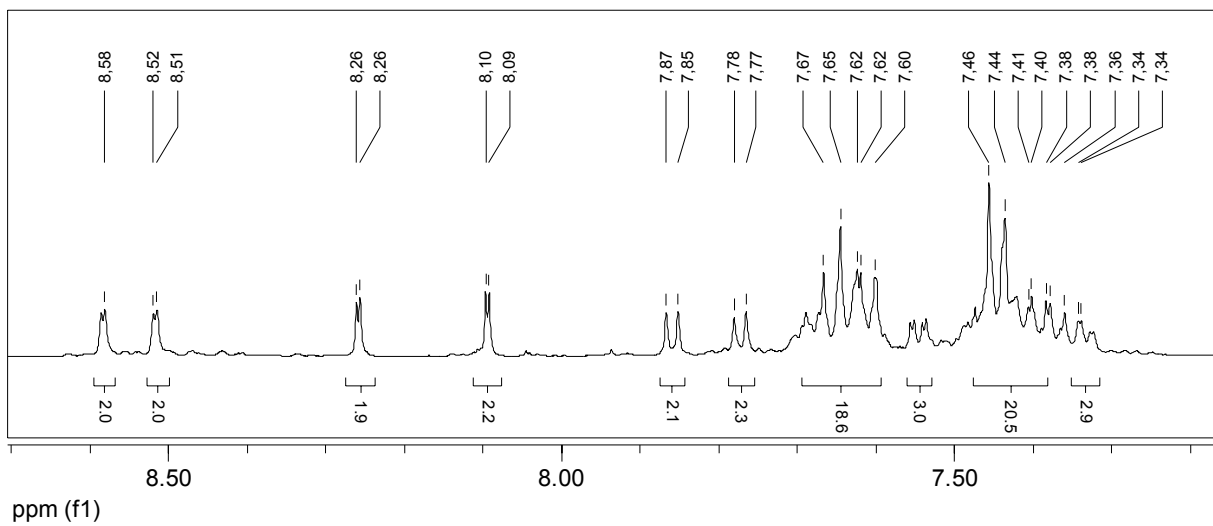


Abb.-A. 11 ¹H-NMR-Spektrum: [(tbbpy)₂Ru(phen(BPh)₄)](PF₆)₂ in CD₃CN von 7-9 ppm.

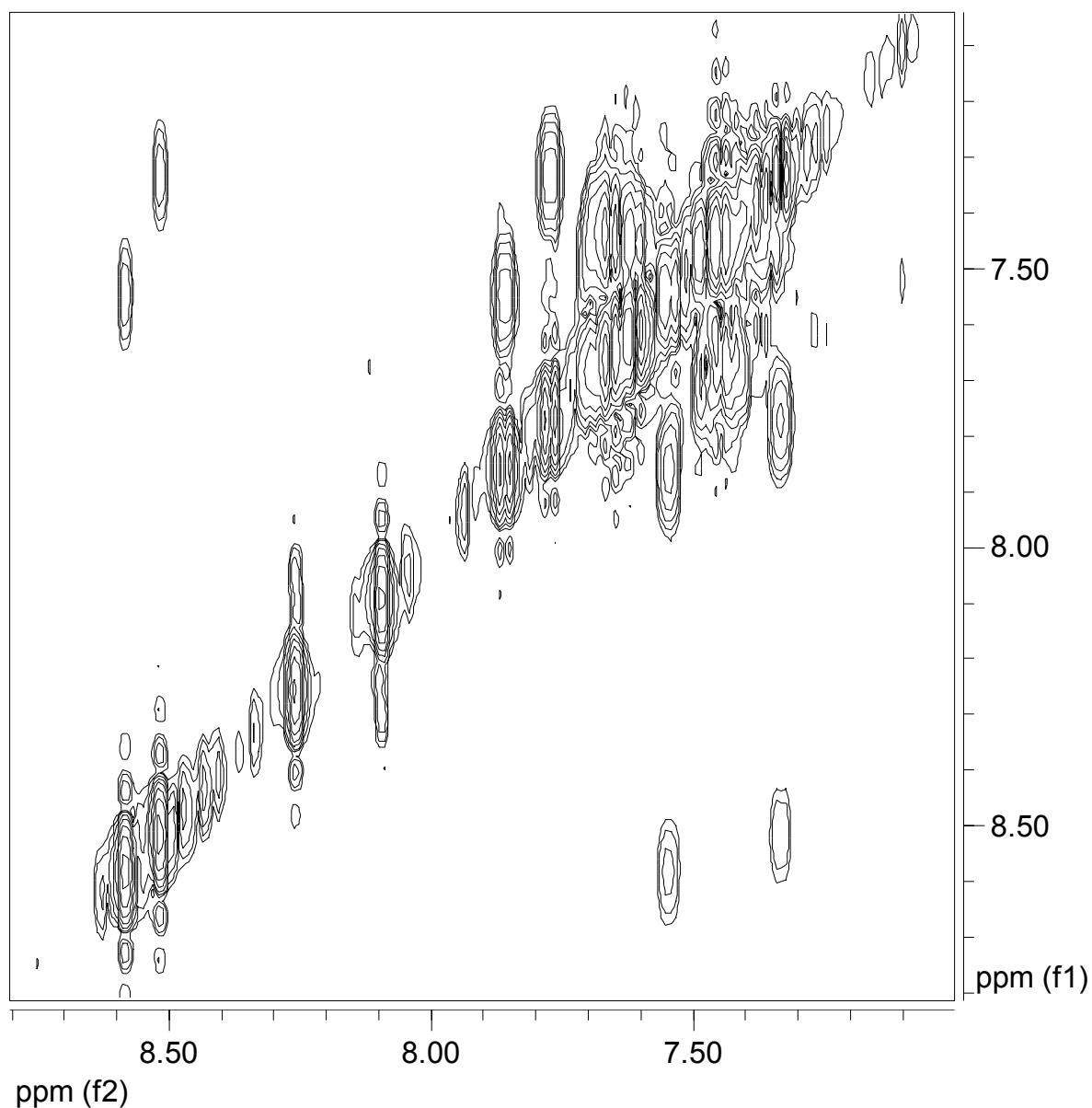


Abb.-A. 12 H,H-cosy-NMR-Spektrum: $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{phen}(\text{BPh})_4)](\text{PF}_6)_2$ in CD_3CN von 9-7 ppm.

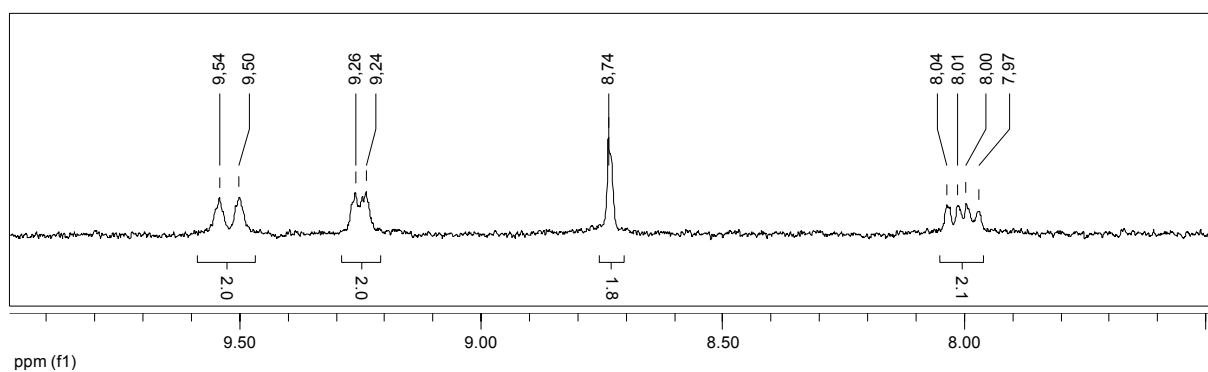


Abb.-A. 13 ¹H-NMR-Spektrum: dppzCl_2 in DMSO .

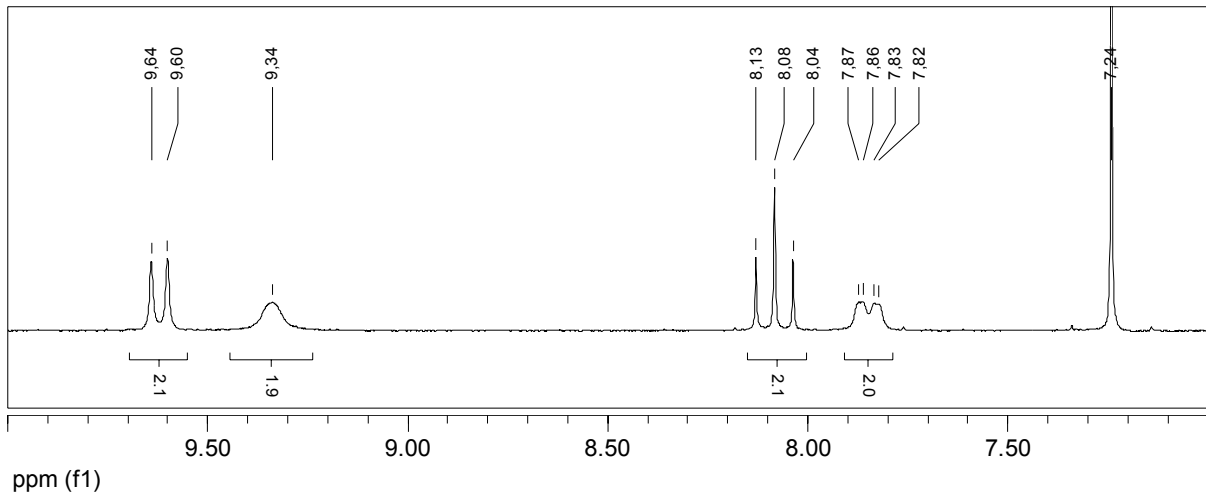


Abb.-A. 14 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: dppzF_2 in CDCl_3 .

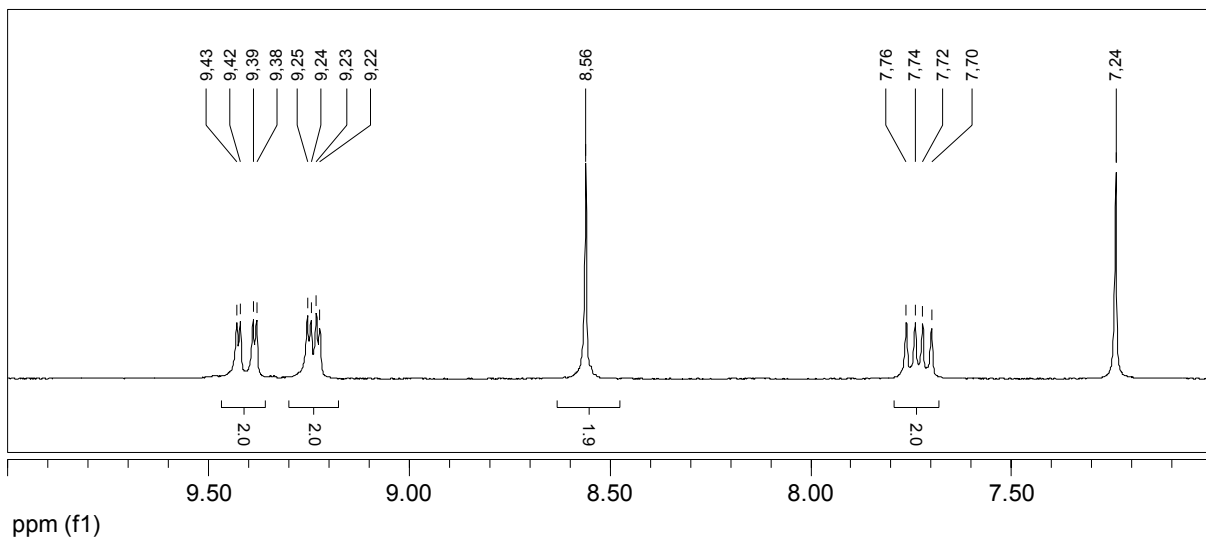


Abb.-A. 15 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: dppzBr_2 in CDCl_3 .

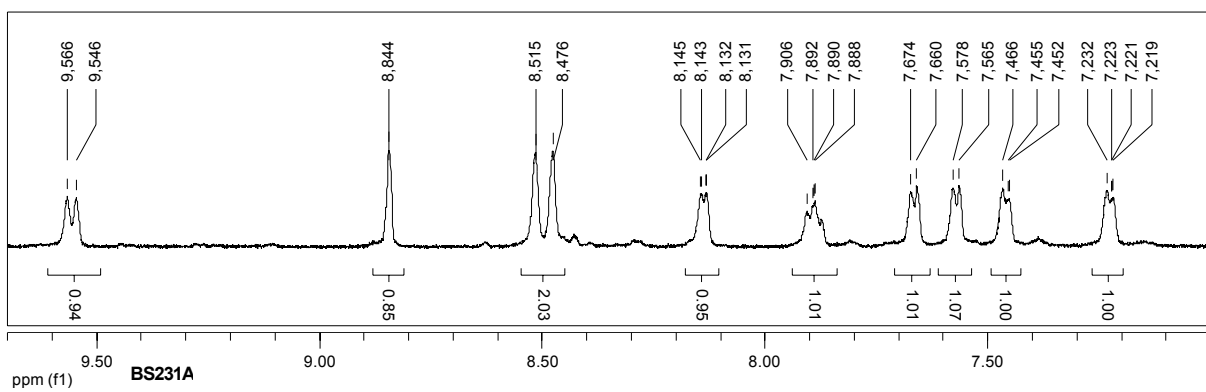


Abb.-A. 16 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppzBr}_2)](\text{PF}_6)_2$ dargestellt der Bereich von 7-9,6 ppm gemessen an einem 400MHz Gerät, Konzentration $c = 7,3 \text{ E-}3 \text{ mol/l}$.

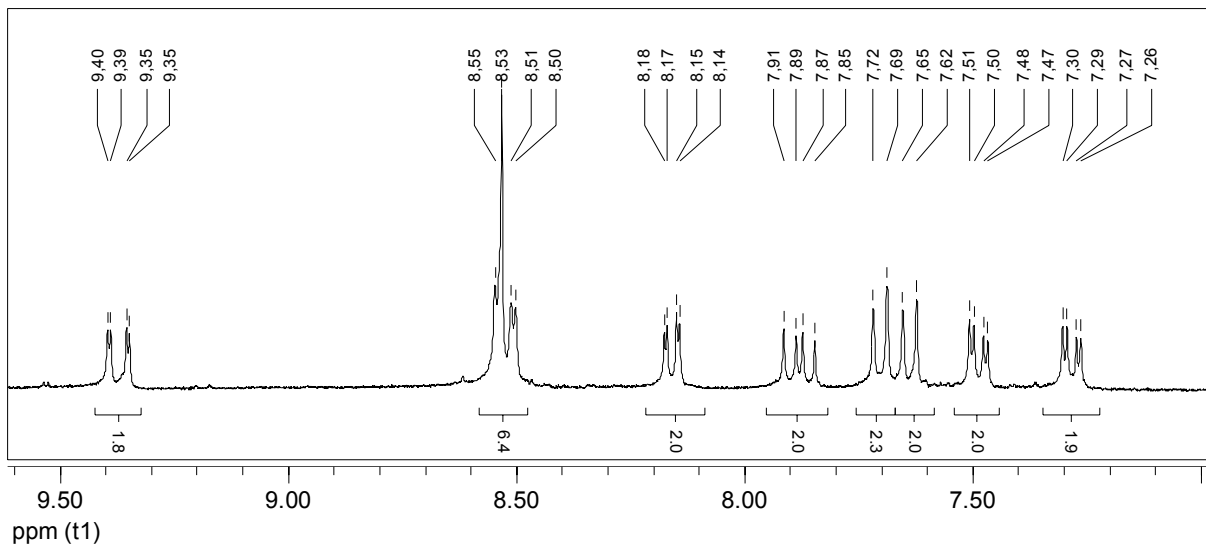


Abb.-A. 17 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppzBr}_2)](\text{PF}_6)_2$ dargestellt der Bereich von 7-9,5 ppm gemessen an einem 200MHz Gerat, Konzentration $c = 36,5 \text{ E-3 mol/l}$.

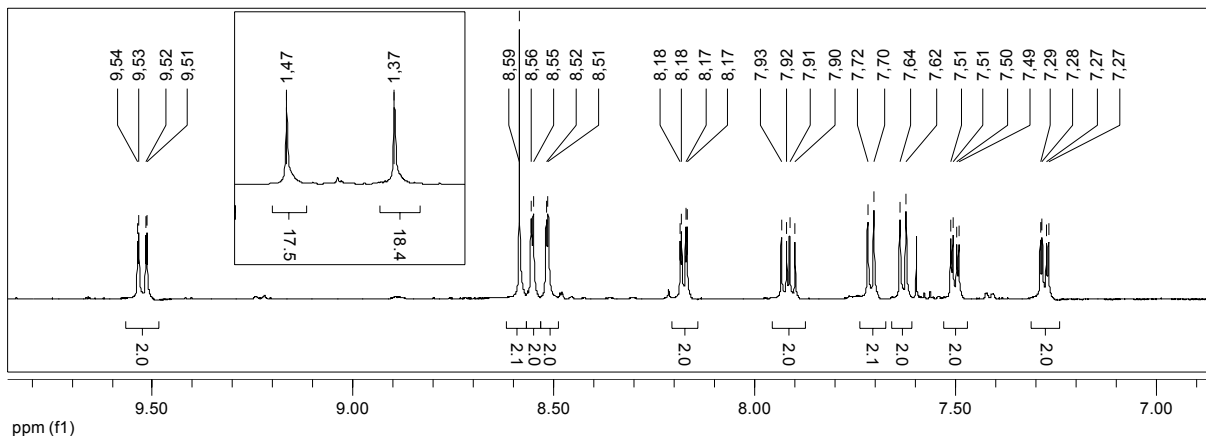
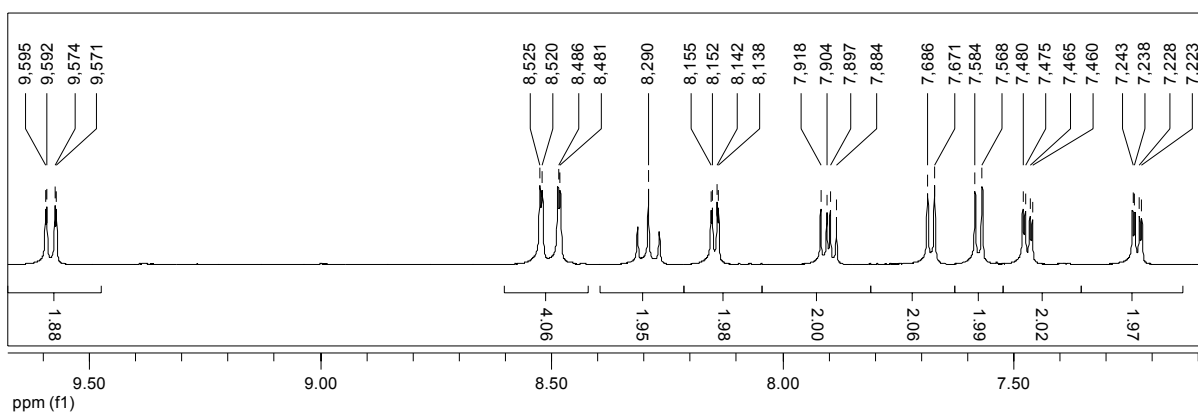


Abb.-A. 18 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppzCl}_2)](\text{PF}_6)_2$, dargestellt der Bereich von 7-9,5 ppm, gemessen an einem 400 MHz Gerat in CD_3CN .



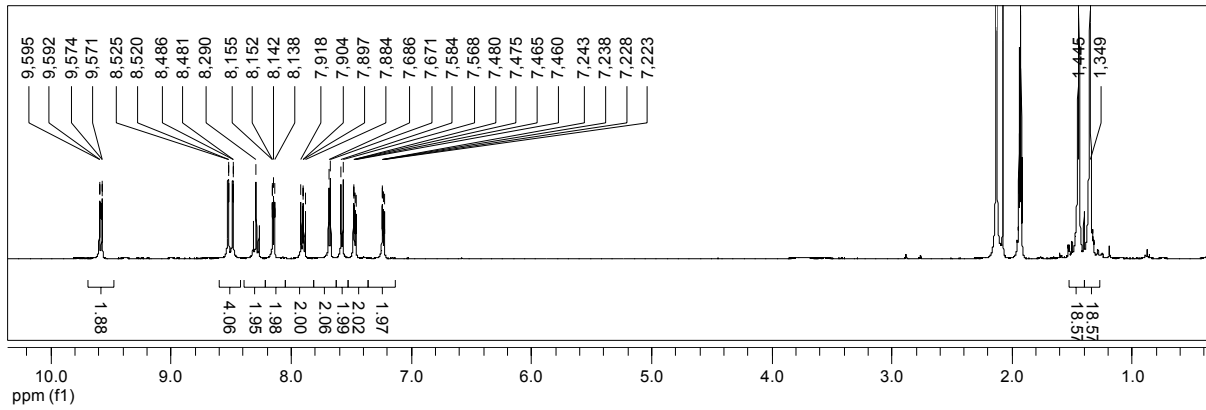


Abb.-A. 19 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppzF}_2)](\text{PF}_6)_2$, dargestellt der Bereich von 7-9,6 ppm (oben) und 1 bis 10 ppm (unten) gemessen in CD_3CN .

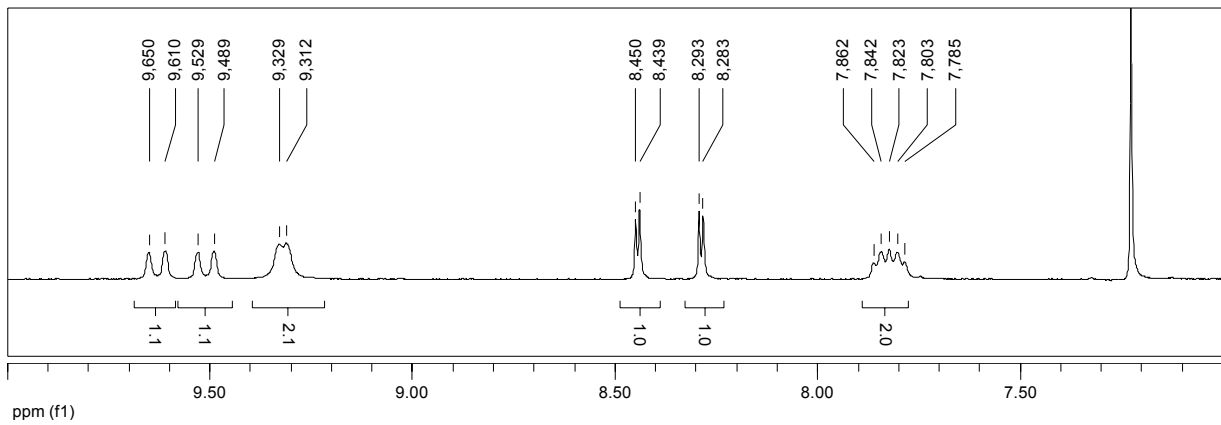


Abb.-A. 20 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von dppz-mBr_2 , dargestellt der Bereich von 7-10 ppm in CDCl_3 .

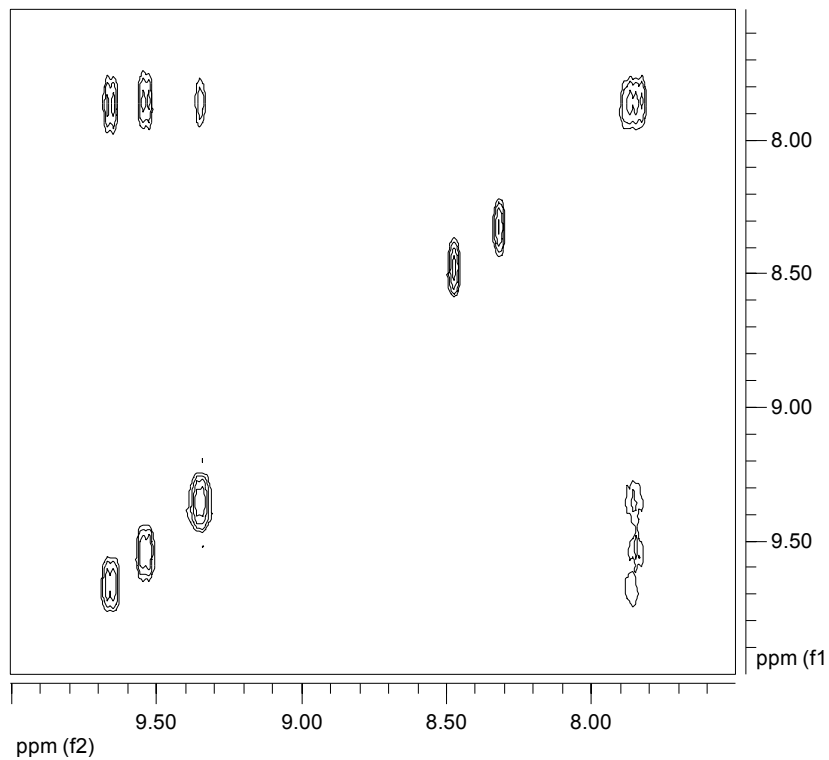


Abb.-A. 21 $\text{H}_2,\text{H-cosy-NMR}$ -Spektrum von dppz-mBr_2 in CDCl_3 .

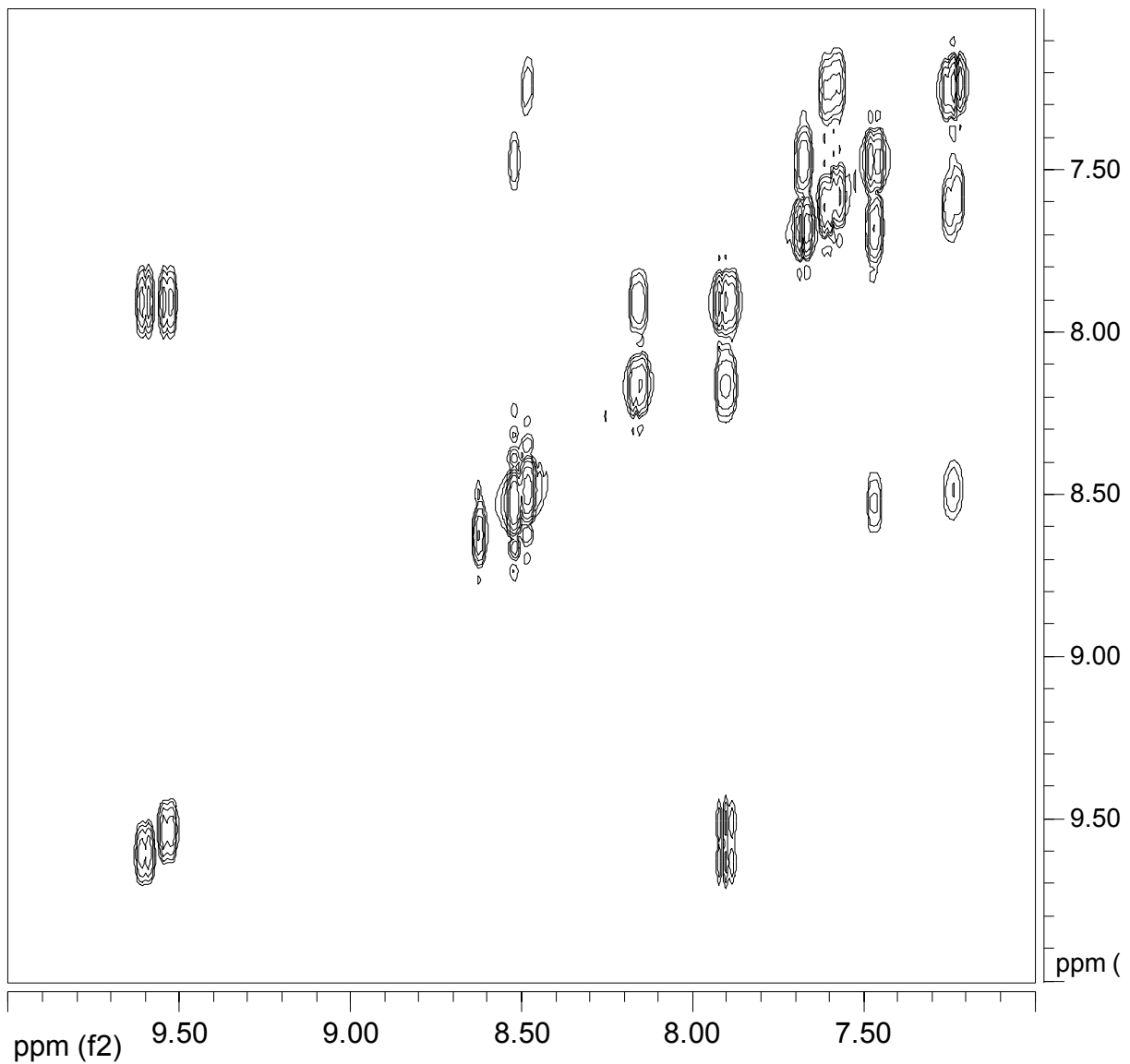


Abb.-A. 24 H,H-cosy-NMR-Spektrum von $[(tbbpy)_2Ru(dppz-mBr_2)](PF_6)_2$, dargestellt der Bereich von 6 bis 10 ppm in CD_3CN .

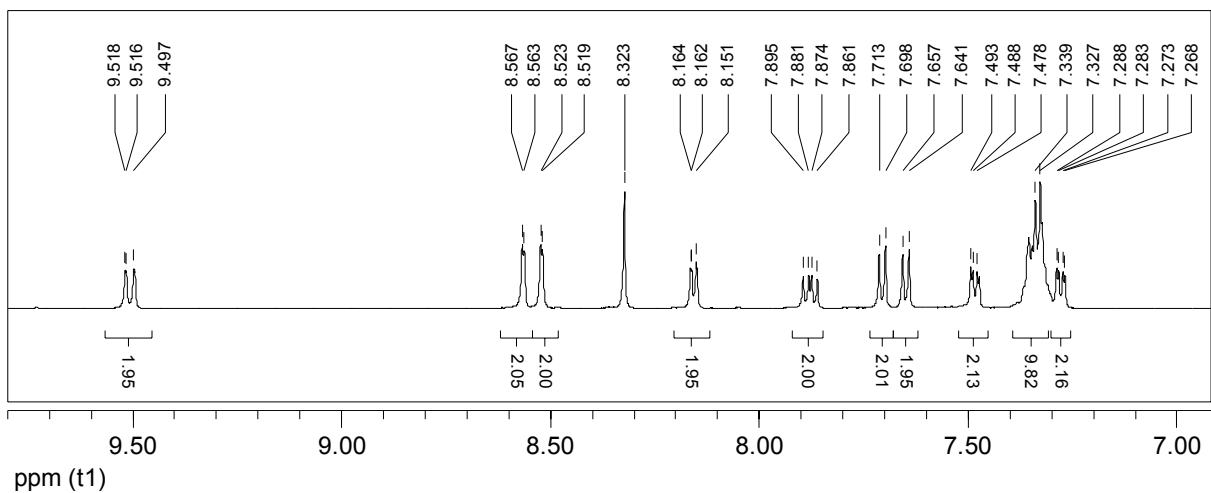


Abb.-A. 25 1H -NMR-Spektrum von $[(tbbpy)_2Ru(dppz(Ph)_2)](PF_6)_2$ in CD_3CN .

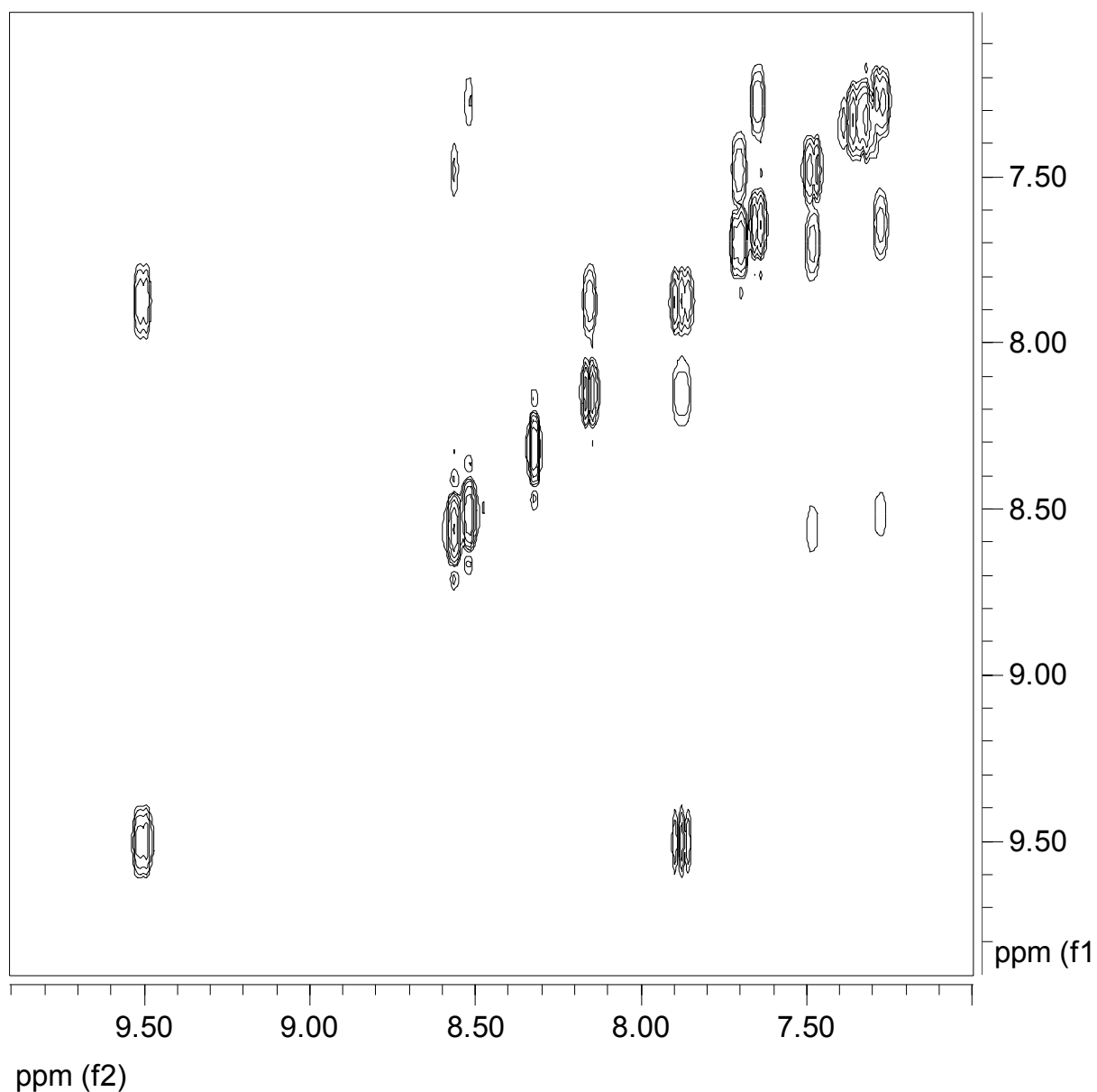


Abb.-A. 26 H,H-cosy-NMR-Spektrum von $[(tbbpy)_2Ru(dppz(Ph)_2)](PF_6)_2$, dargestellt der Bereich von 7 bis 10 ppm in CD_3CN .

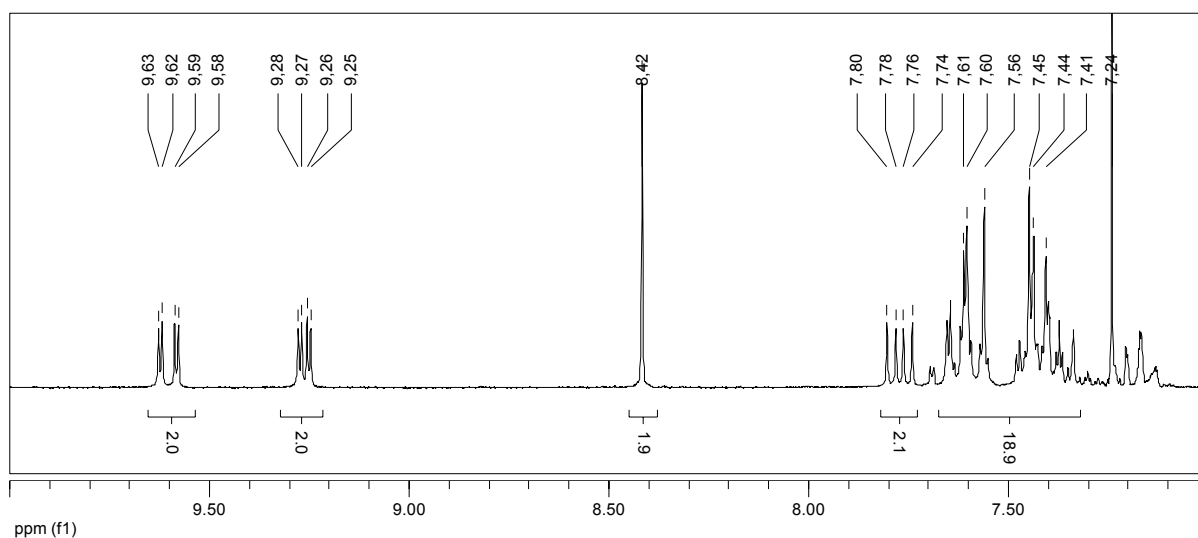


Abb.-A. 27 1H -NMR-Spektrum von $dppz(BPh)_2$ in $CDCl_3$.

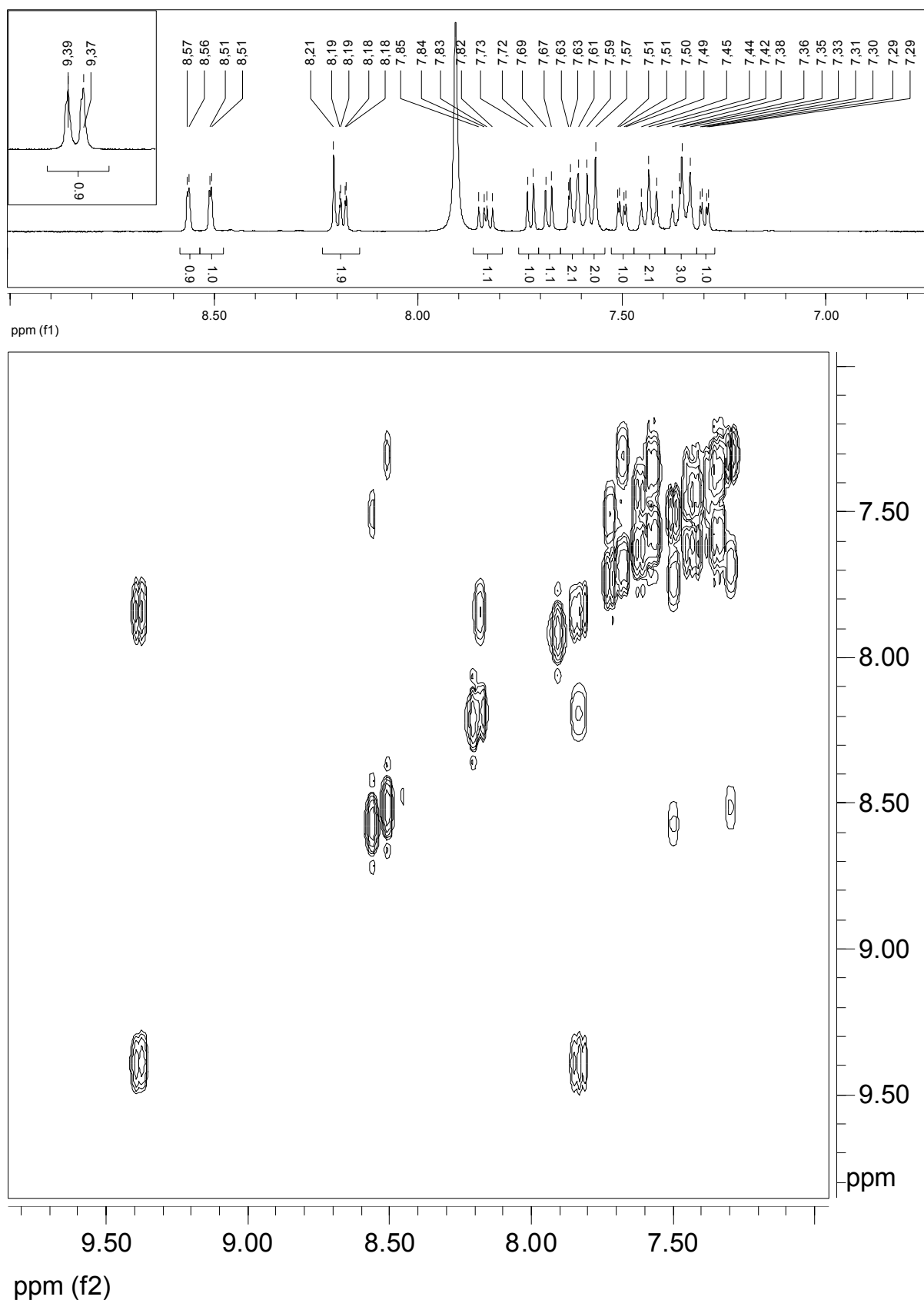


Abb.-A. 28 1H -NMR-Spektrum (oben) und H,H -cosy-Spektrum unten von $[(tbbpy)_2Ru(dppz(BPh)_2)](PF_6)_2$ in CD_3CN und Spuren von DMF (s, 7,9ppm).

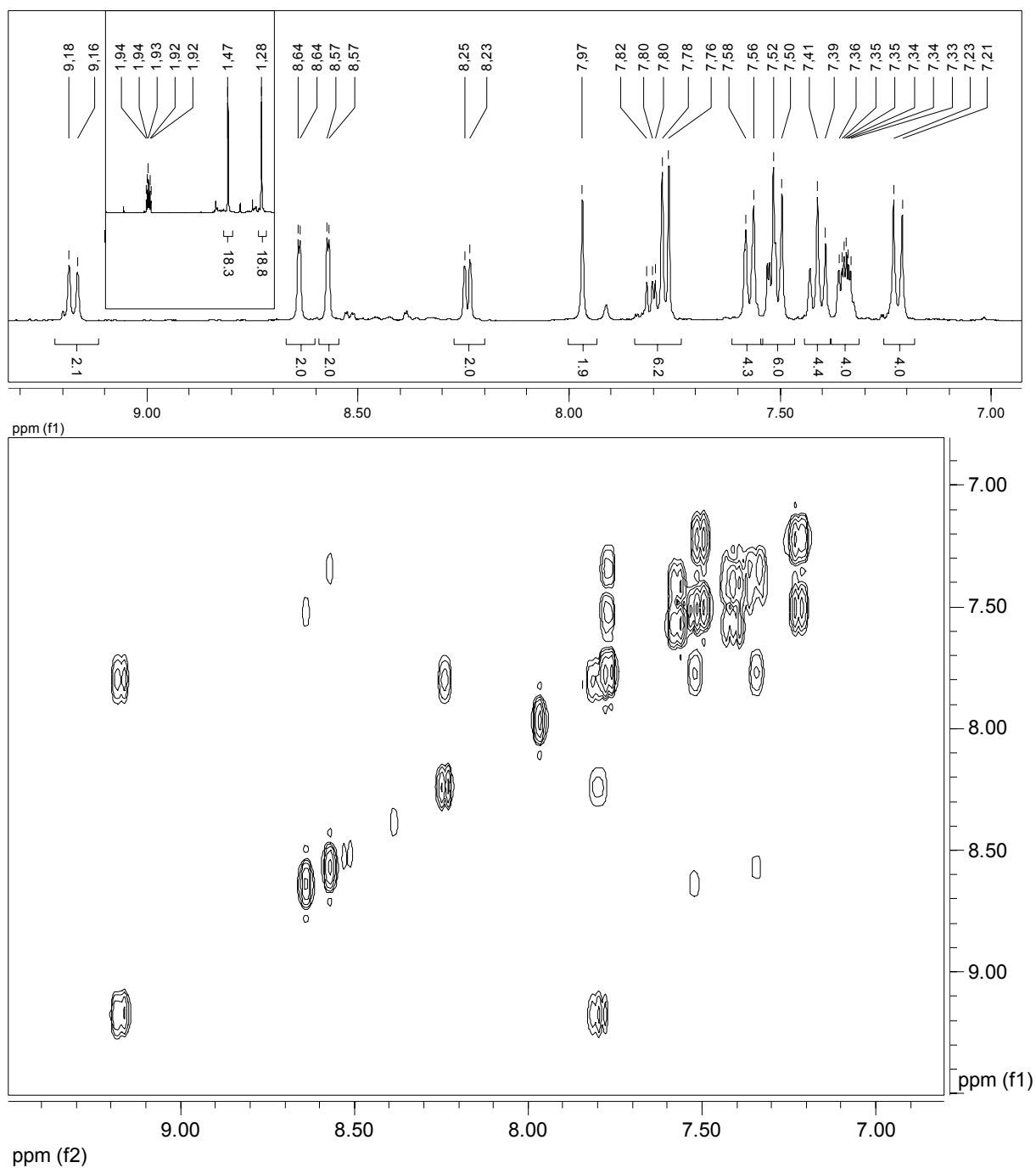


Abb.-A. 29 1H -NMR-Spektrum (oben) und H,H -cosy-Spektrum unten von $[(tbbpy)_2Ru(dppz(BPh)_2)](PF_6)_2$ in CD_3CN .

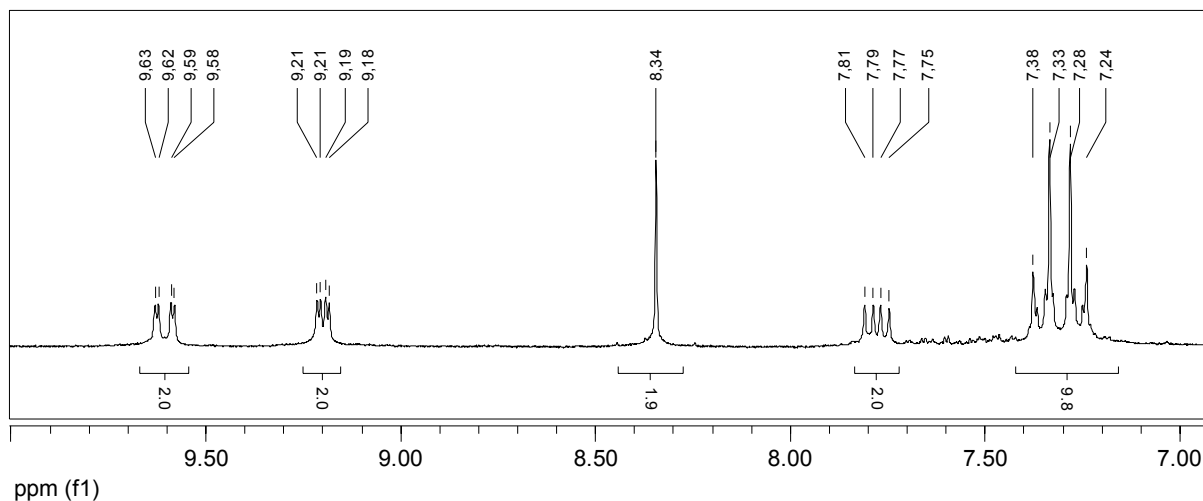


Abb.-A. 30 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{dppz}(\text{TPh})_2$ in CD_2Cl_2 .

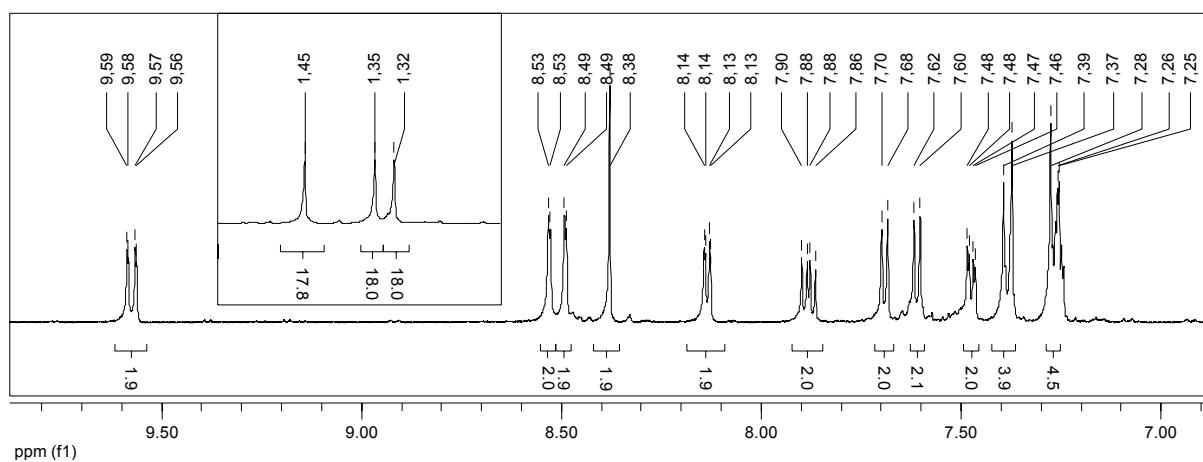


Abb.-A. 31 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dppz}(\text{TPh})_2)](\text{PF}_6)_2$ in CD_3CN .

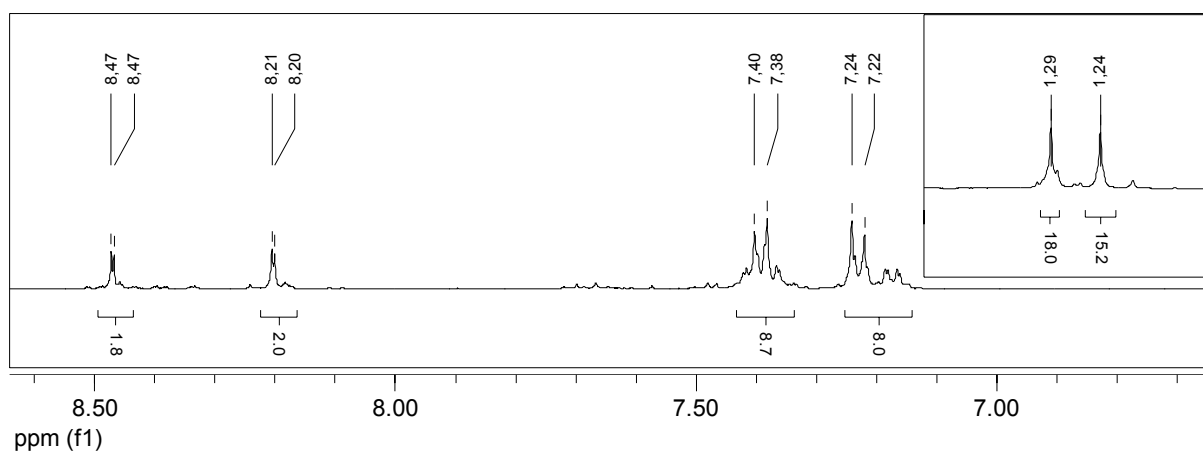


Abb.-A. 32 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ru}(\text{phen}(\text{TPh})_4)_3](\text{PF}_6)_2$ in CD_3CN .

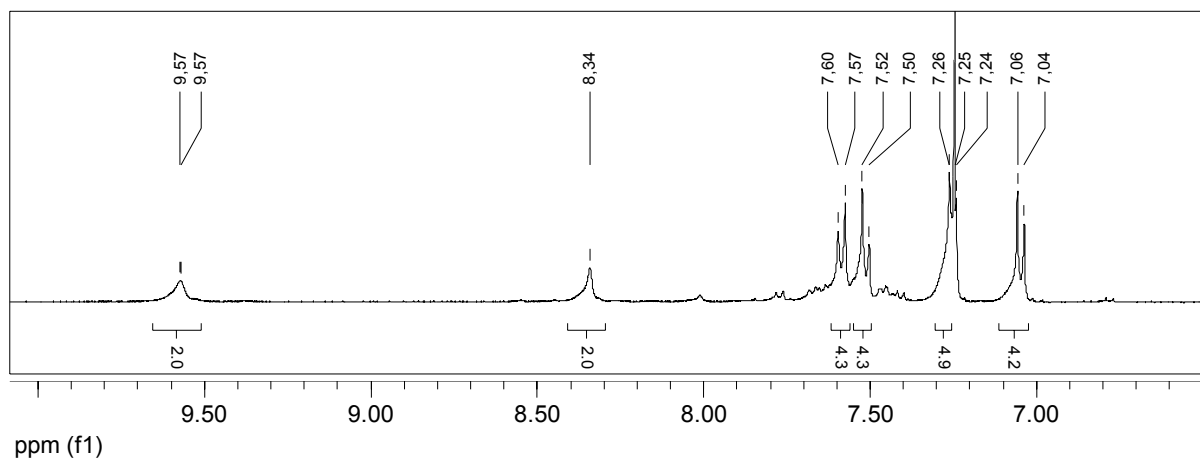


Abb.-A. 33 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $(\text{phen}(\text{TPh})_4)_3$ in CDCl_3 .

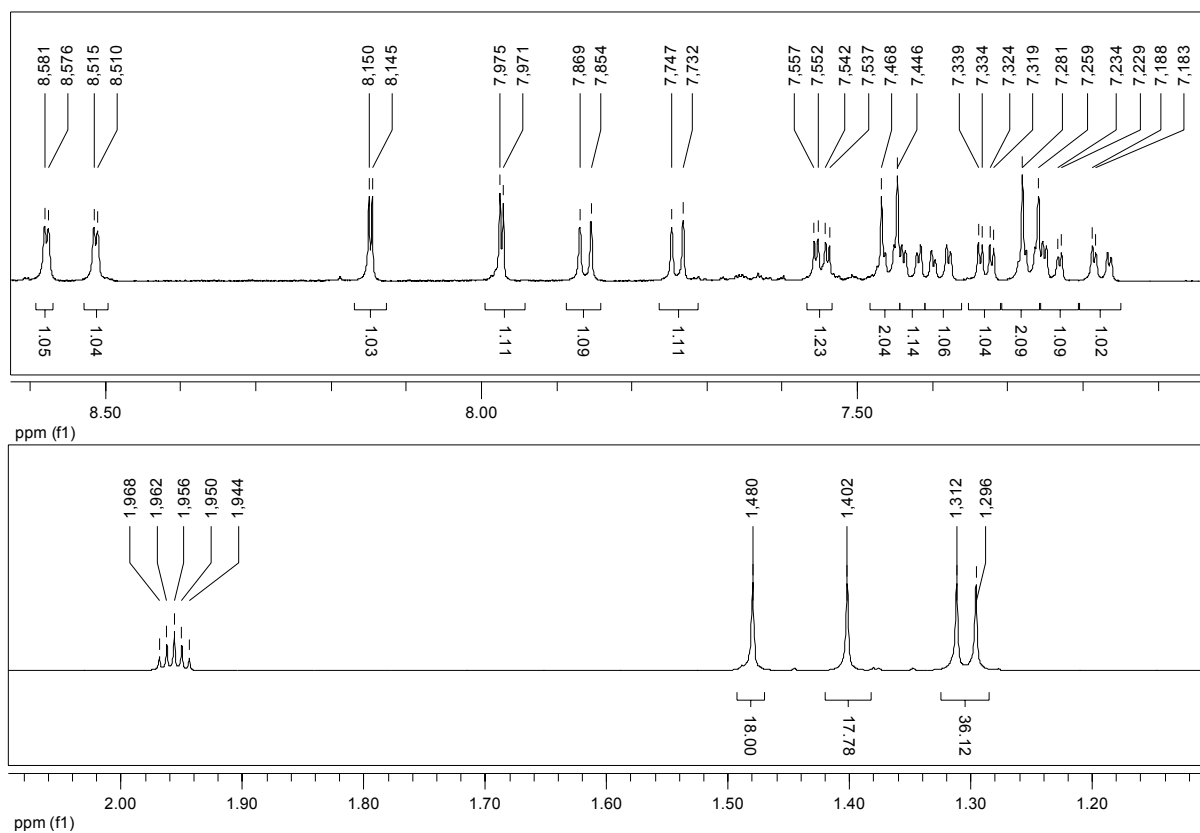


Abb.-A. 34 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{phen}(\text{TPh})_4)](\text{PF}_6)_2$ in CD_3CN .

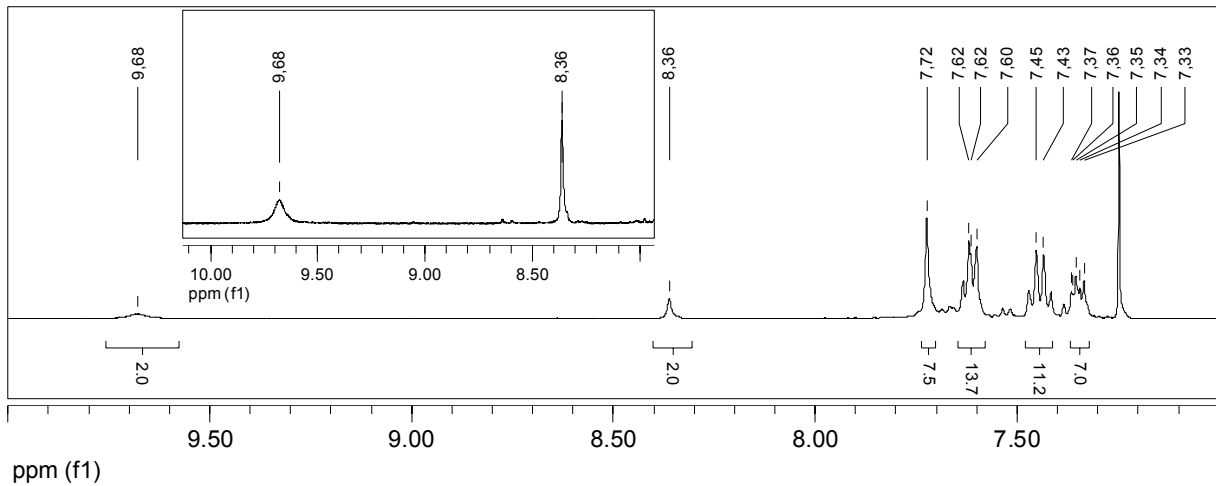


Abb.-A. 35 $^1\text{H-NMR}$ von $\text{dppz}(\text{BPh})_2$ in CDCl_3 .

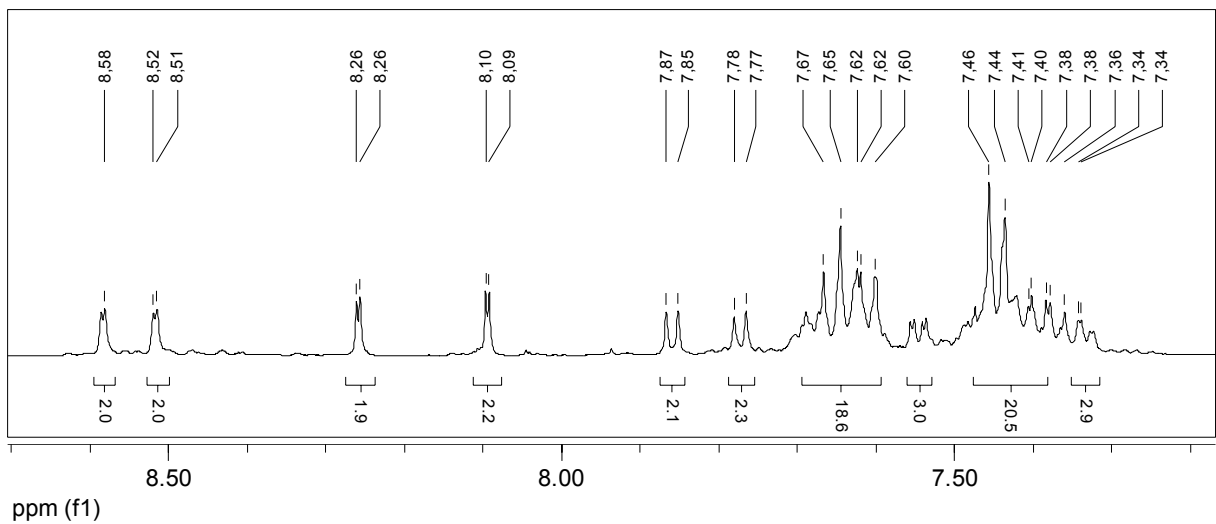
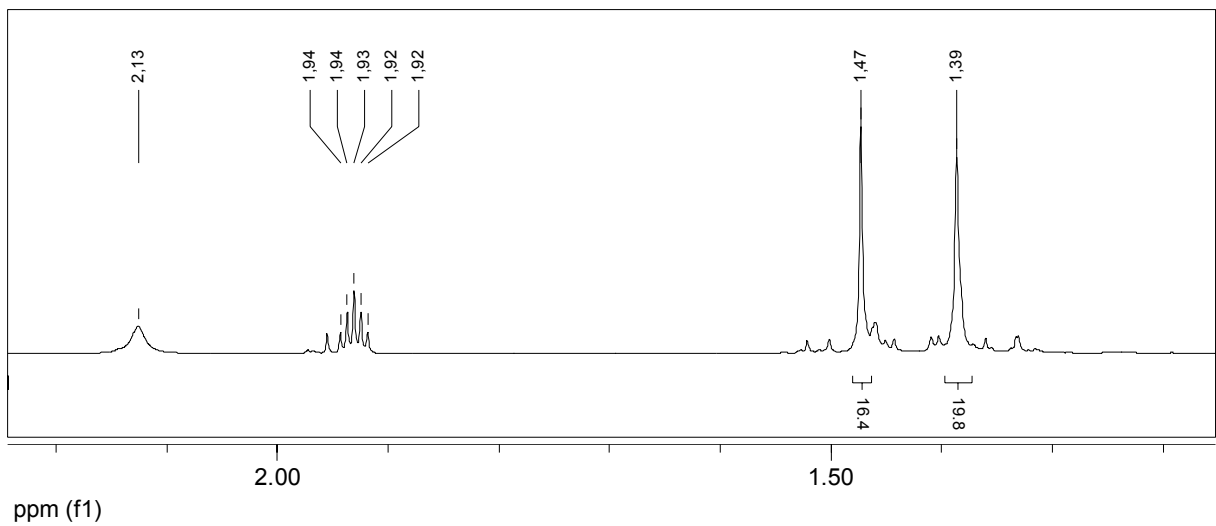


Abb.-A. 36 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{phen}(\text{BPh})_4)](\text{PF}_6)_2$ in CD_3CN – oben: 1,2 bis 2,2 ppm und unten: 8,7 bis 7,2 ppm.

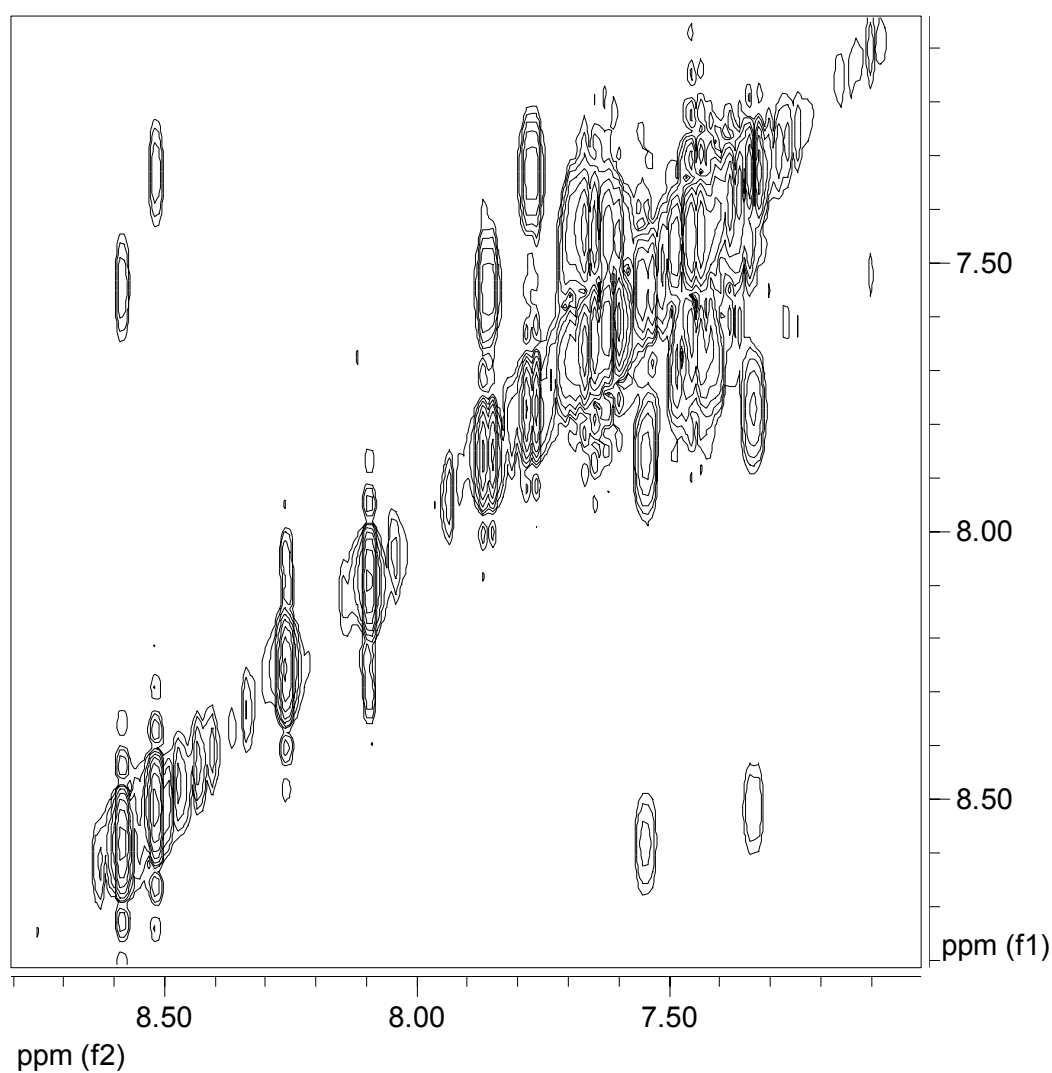


Abb.-A. 37 H,H-cosy-NMR-Spektrum von $[(tbbpy)_2Ru(phen(BPh)_4)](PF_6)_2$ in CD_3CN von 8,8 bis 7,0 ppm.

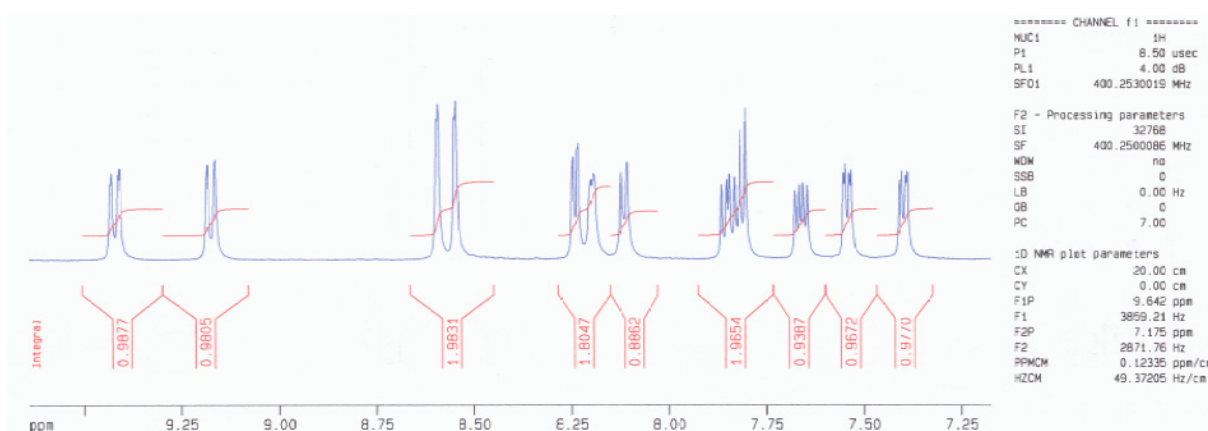


Abb.-A. 38 1H -NMR von $Ru(tpphz)$ in CD_3CN .

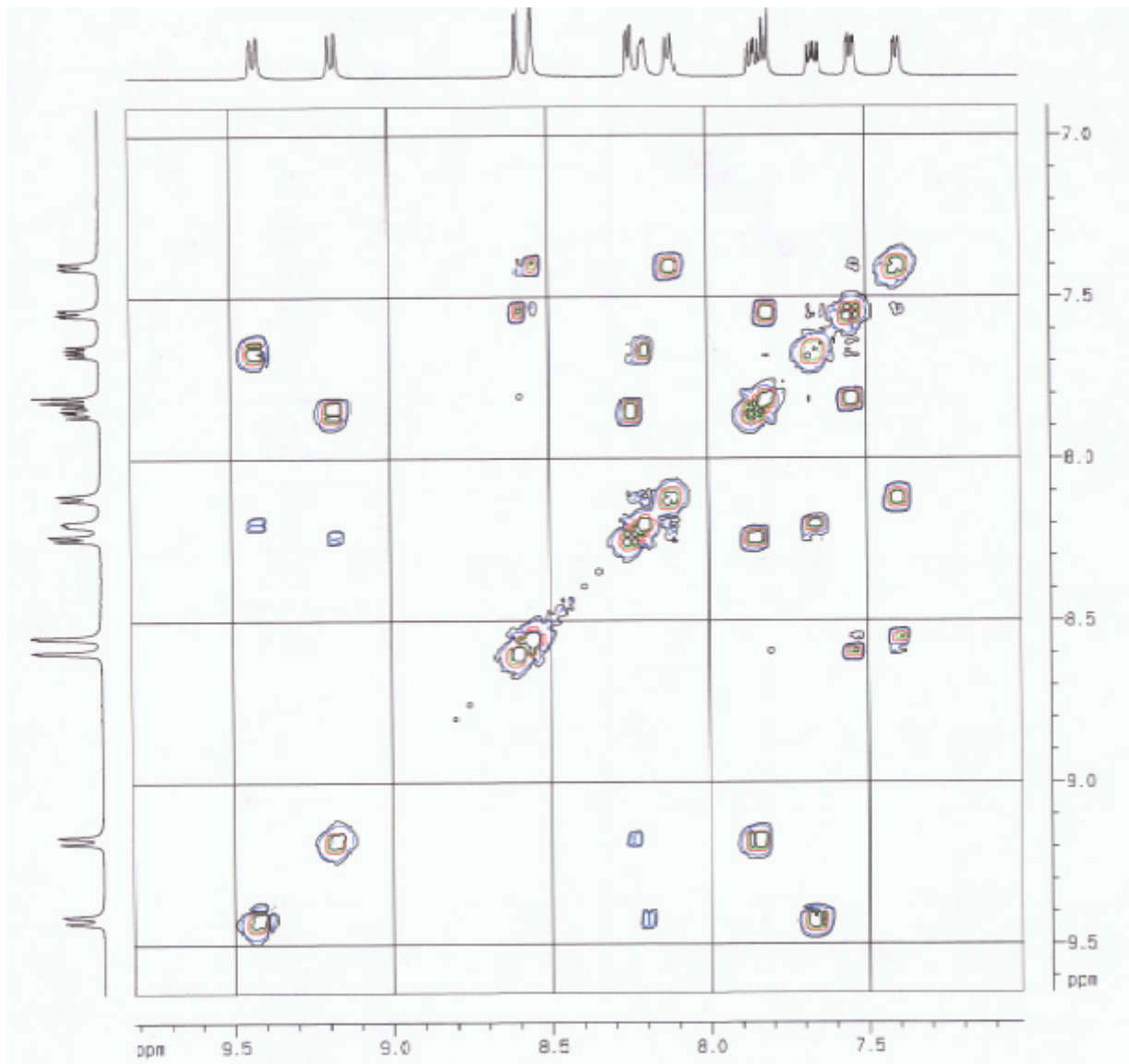


Abb.-A. 39 H,H-cosy-NMR von Ru(tpphz) in CD₃CN.

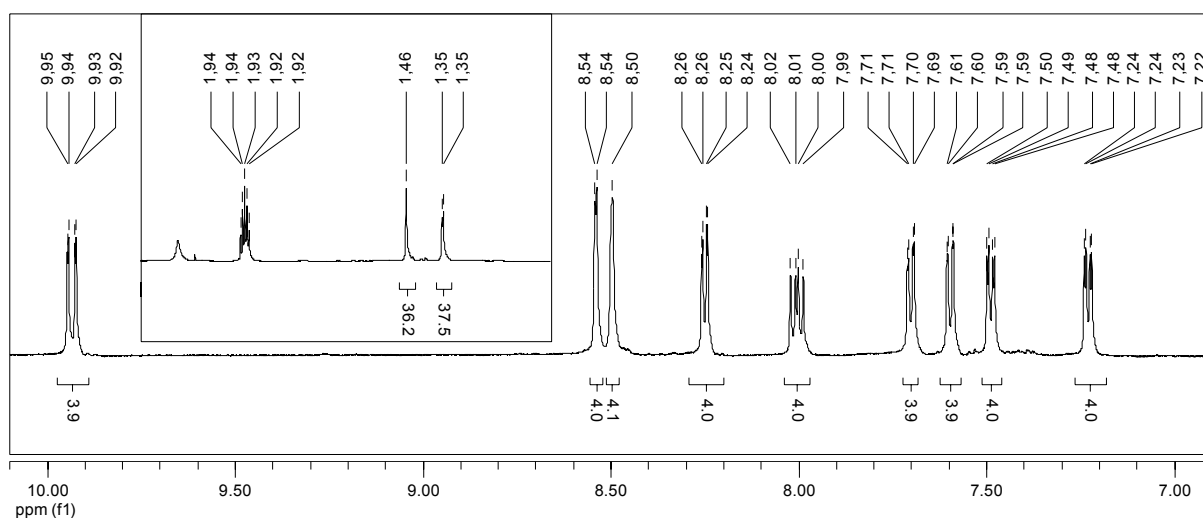


Abb.-A. 40 ¹H-NMR von Ru(tpphz)Ru in CD₃CN.

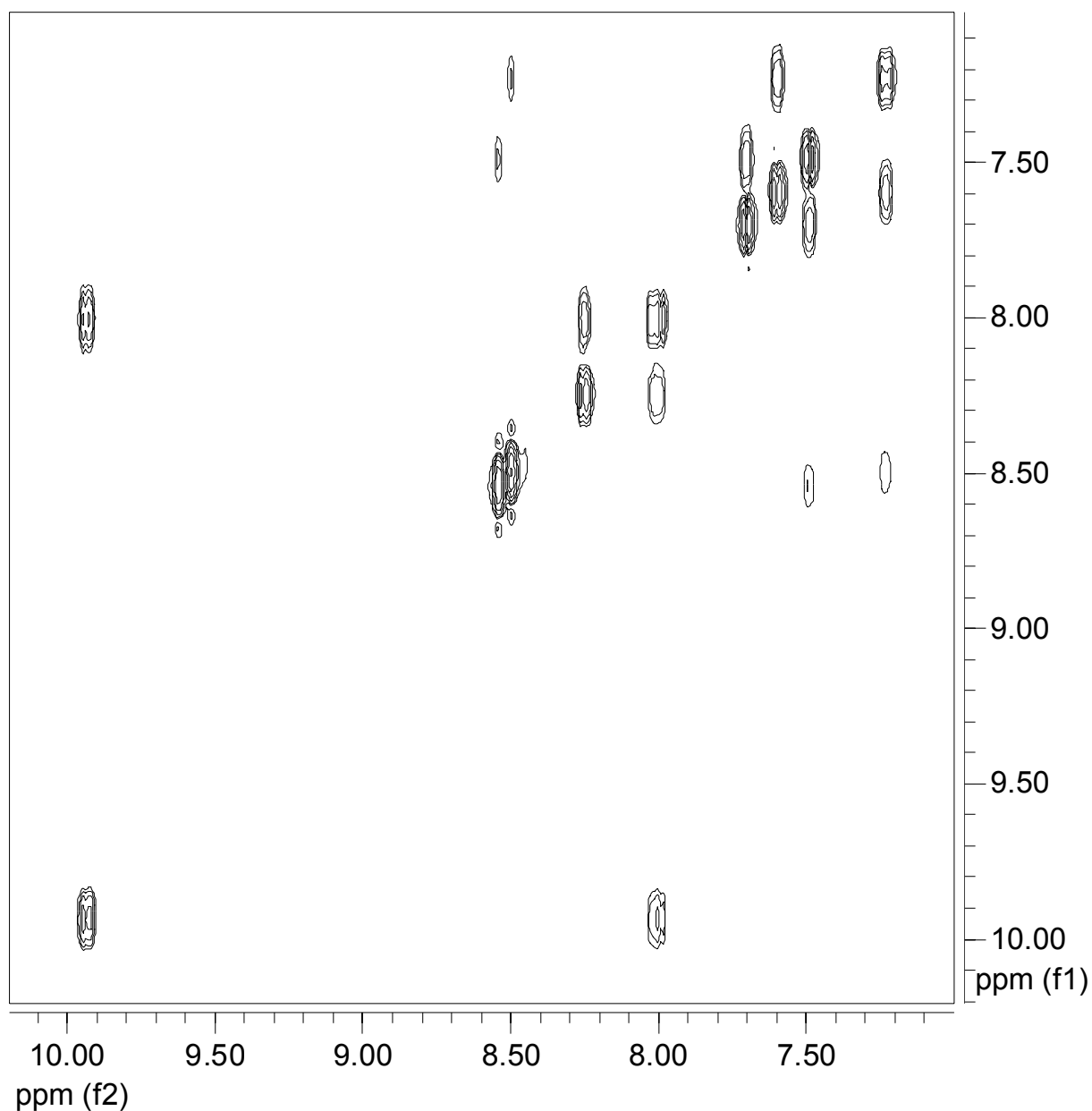


Abb.-A. 41 H,H-cosy-Spektrum von Ru(tpphz)Ru in CD₃CN.

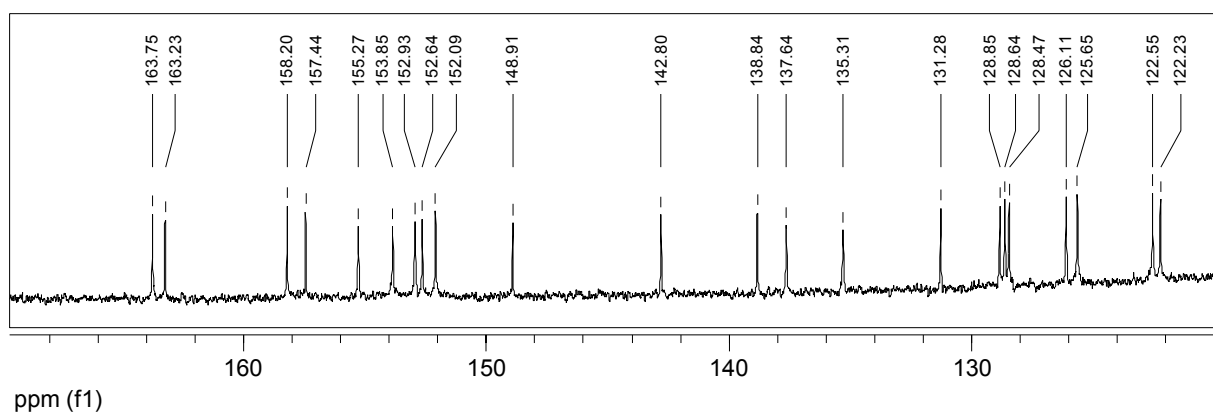


Abb.-A. 42 ¹³C-NMR-Spektrum von Ru(tpphz)Pd in CD₃CN: Bereich von 120 ppm bis 170 ppm.

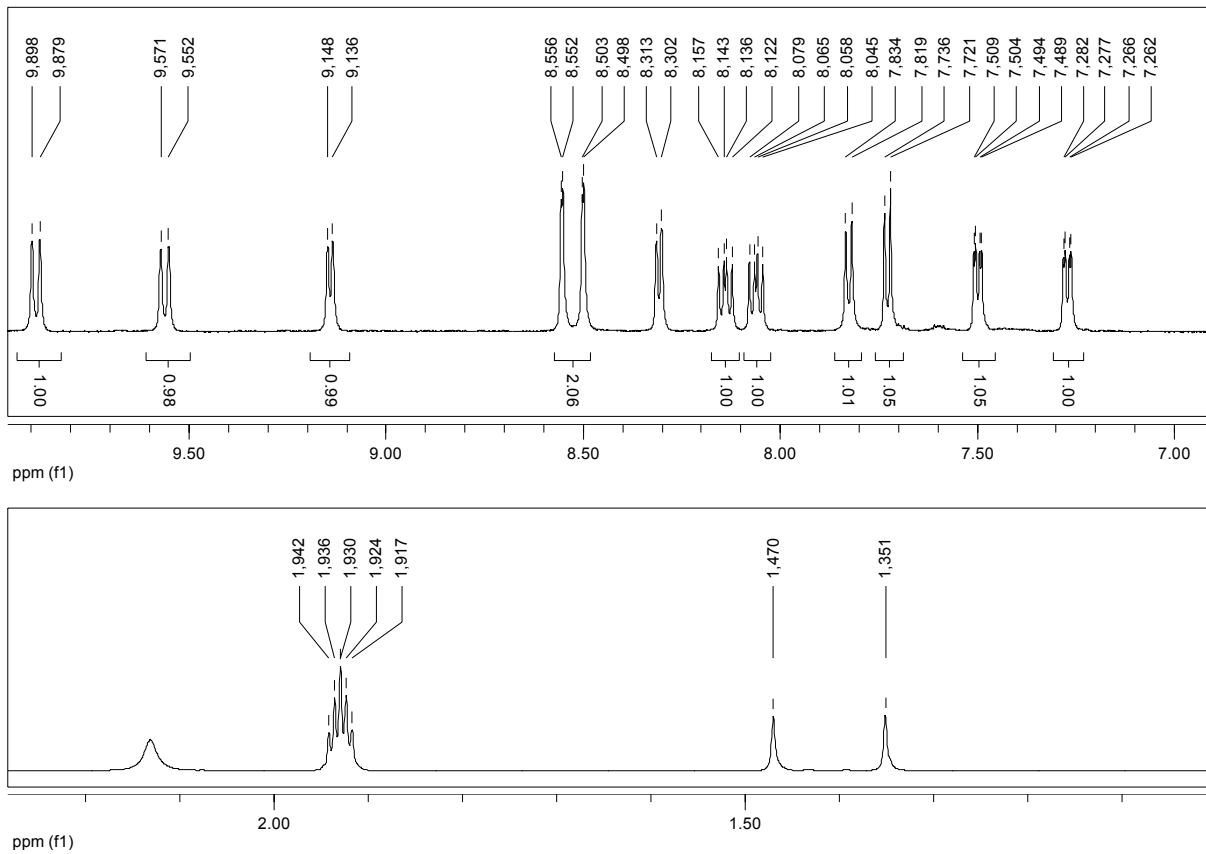


Abb.-A. 43 ¹H-NMR-Spektrum von Ru(tpphz)Pd in CD₃CN: oben – Bereich von 7 ppm bis 10 ppm und unten – der Bereich von 1 bis 2,3 ppm.

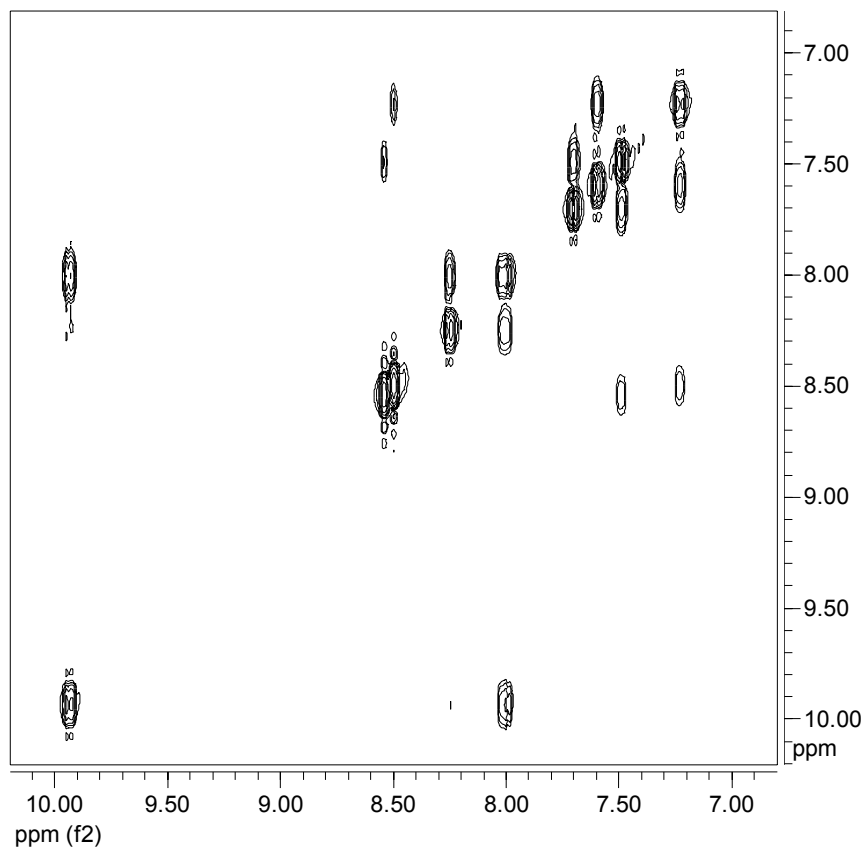


Abb.-A. 44 H,H-cosy-Spektrum von Ru(tpphz)Pd in CD₃CN.

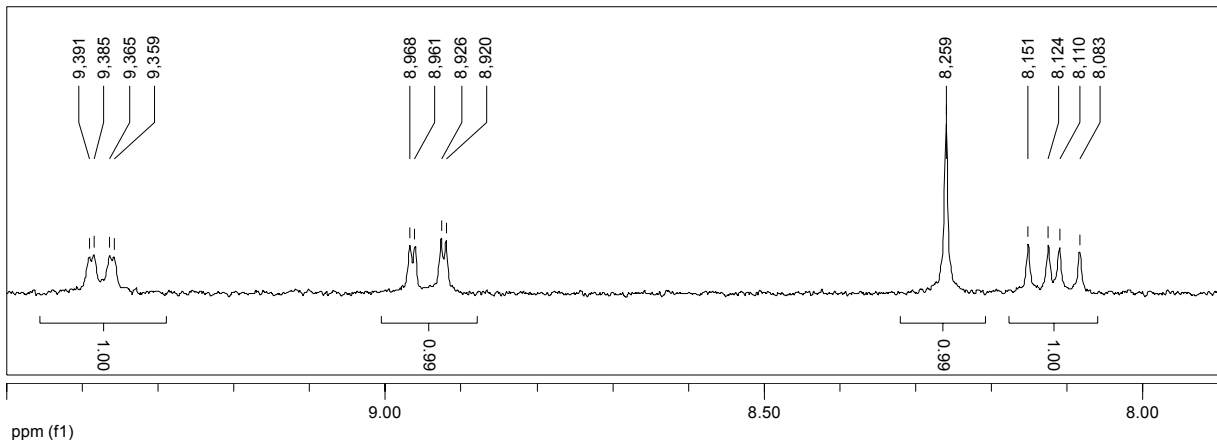


Abb.-A. 47 ¹H-NMR-Spektrum von (phen)PdCl₂ in d₆-DMSO.

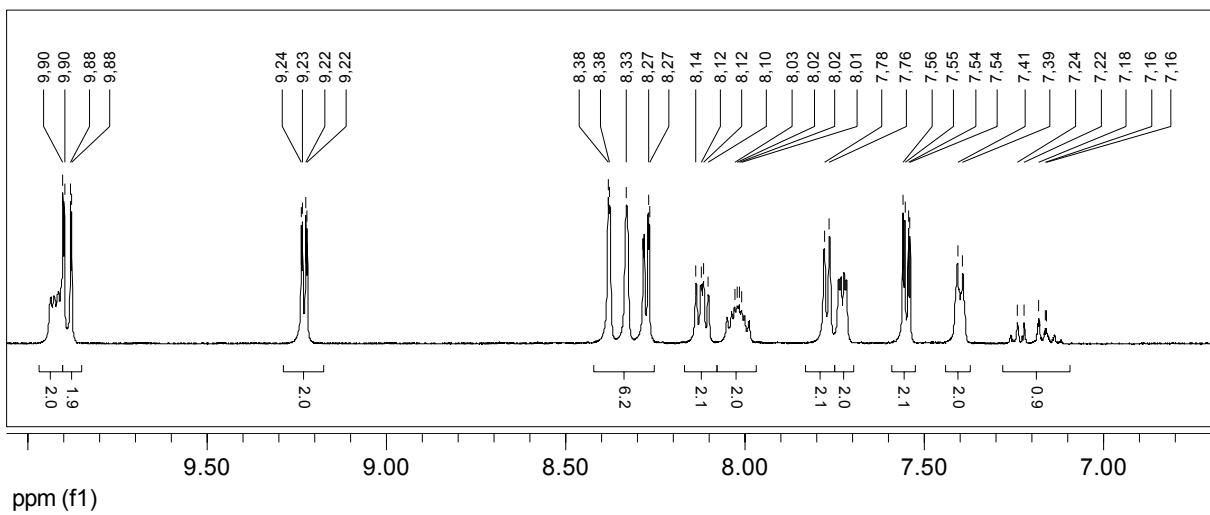
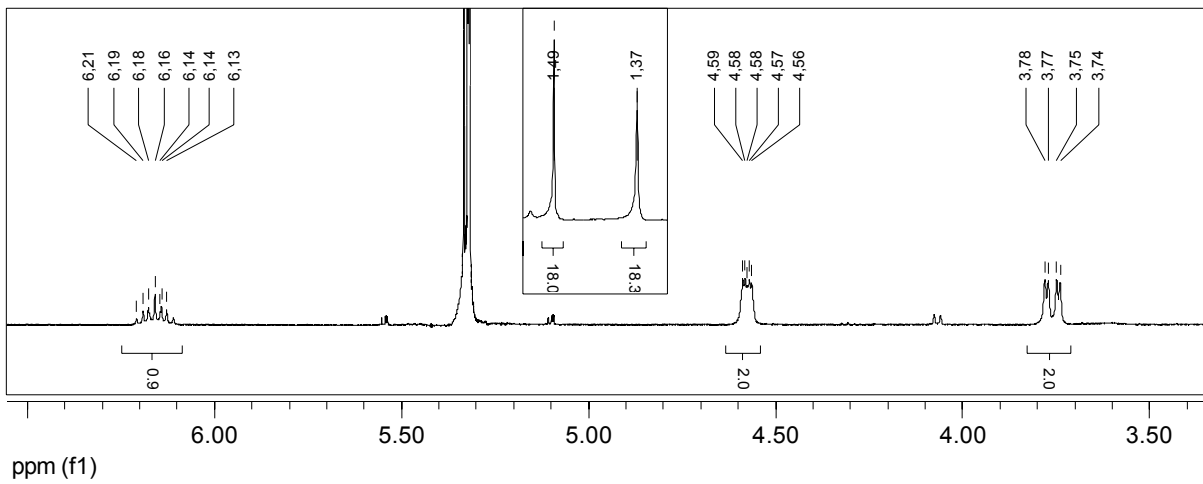


Abb.-A. 48 ¹H-NMR-Spektrum von Ru(tpphz)Pd(allyl) in trockenem CD₂Cl₂.

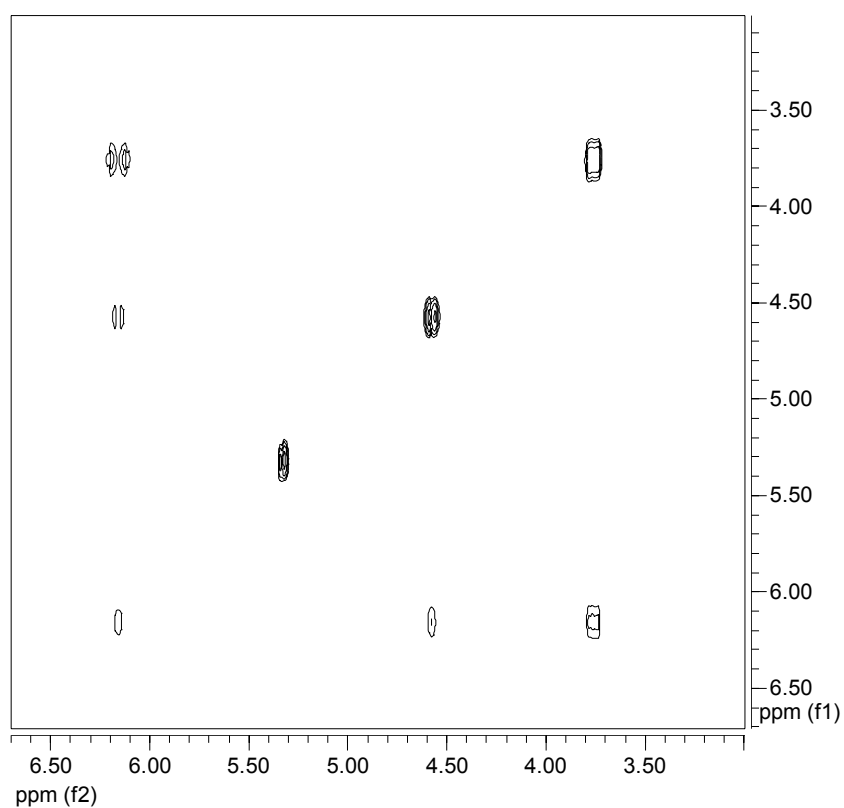


Abb.-A. 49 H,H-cosy-NMR-Spektrum von Ru(tpphz)Pd(allyl) in CD_2Cl_2 von 3 bis 6,5 ppm.

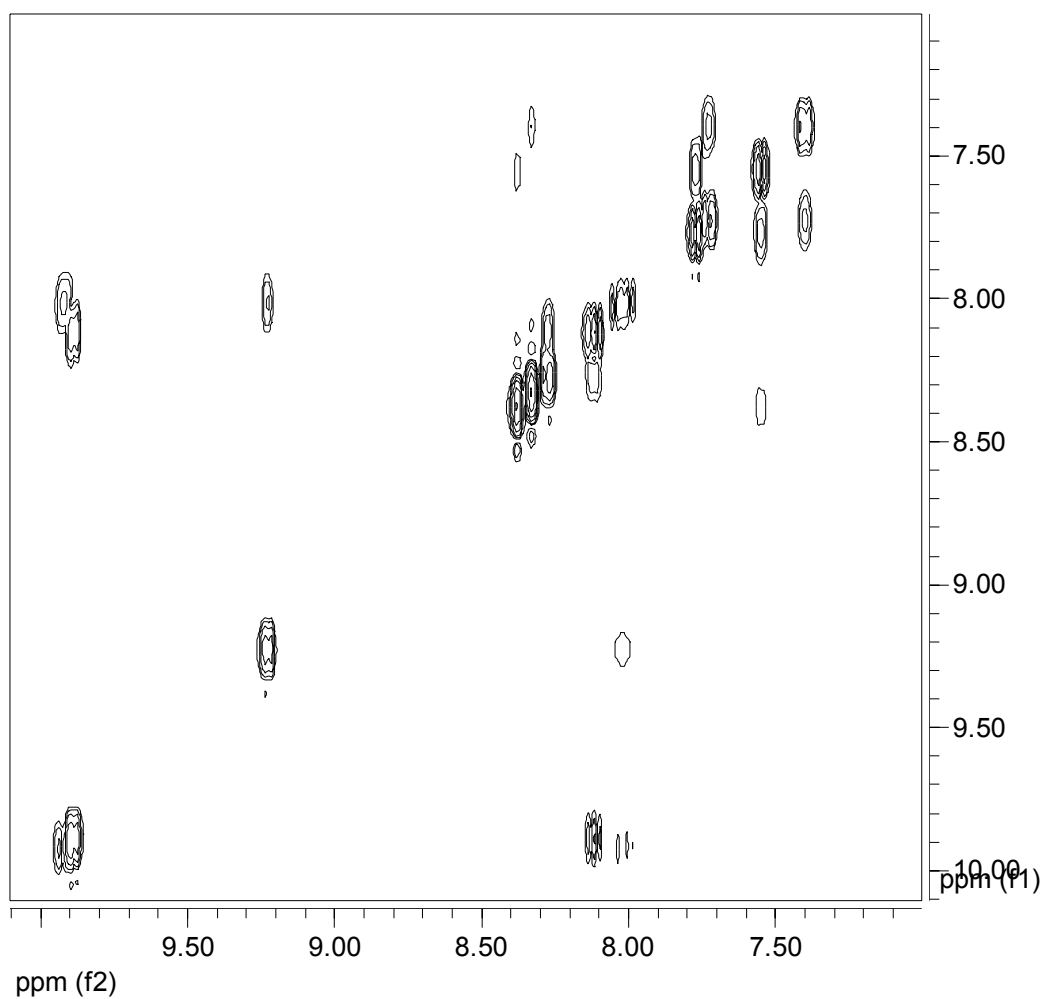


Abb.-A. 50 H,H-cosy-NMR-Spektrum von Ru(tpphz)Pd(allyl) in CD_2Cl_2 von 7 bis 10 ppm.

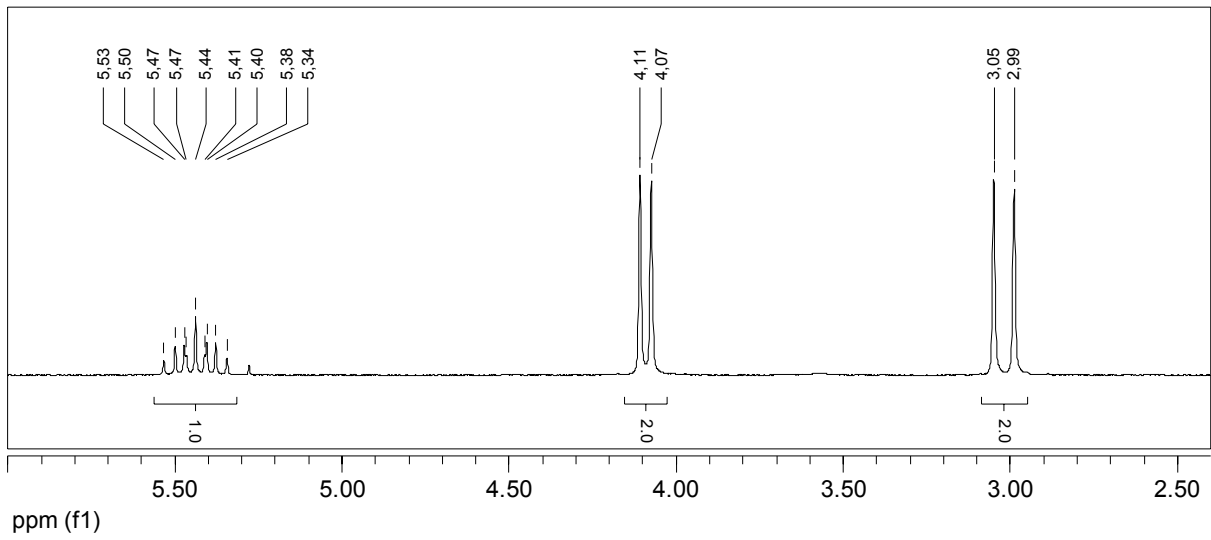


Abb.-A. 51 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ in CDCl_3 .

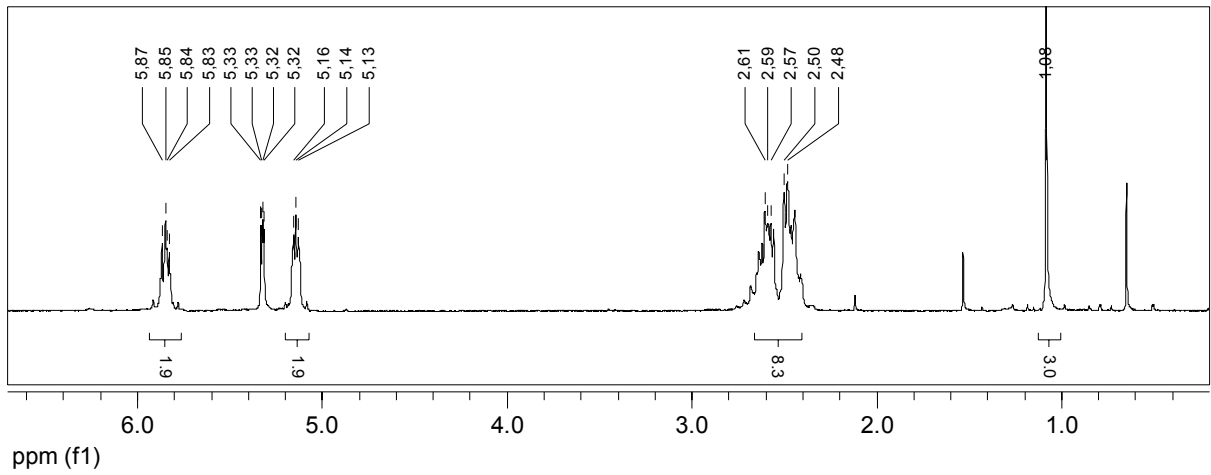


Abb.-A. 52 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{Cl}]$ in CD_2Cl_2 .

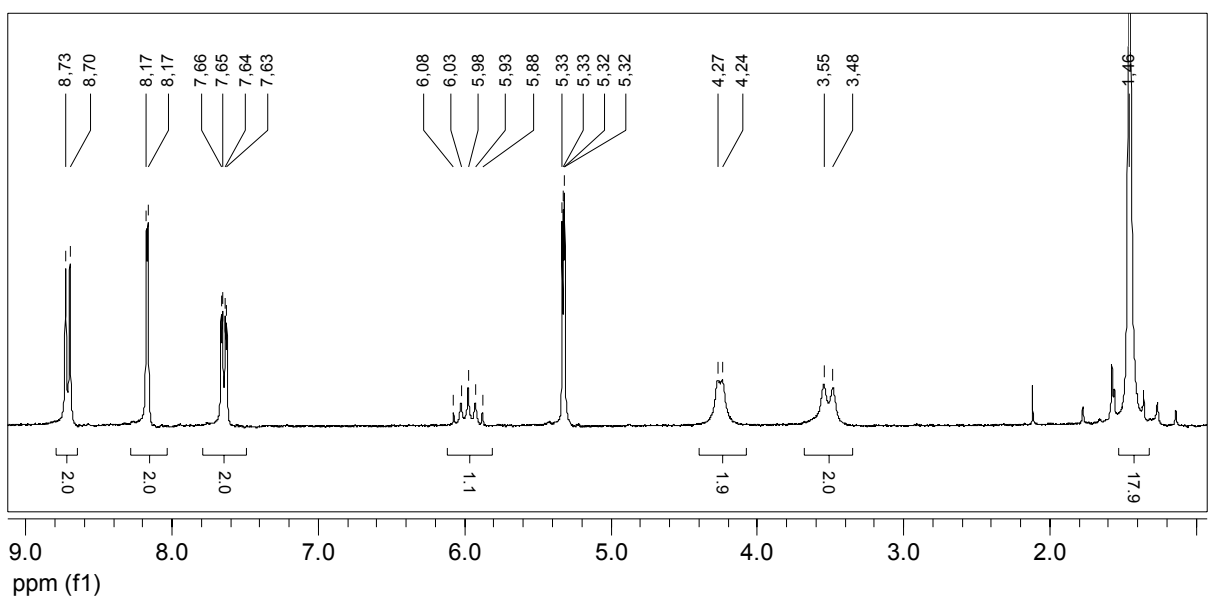


Abb.-A. 53 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\text{tbbpy})\text{Pd}(\text{allyl})](\text{BF}_4)$ in CD_2Cl_2 .

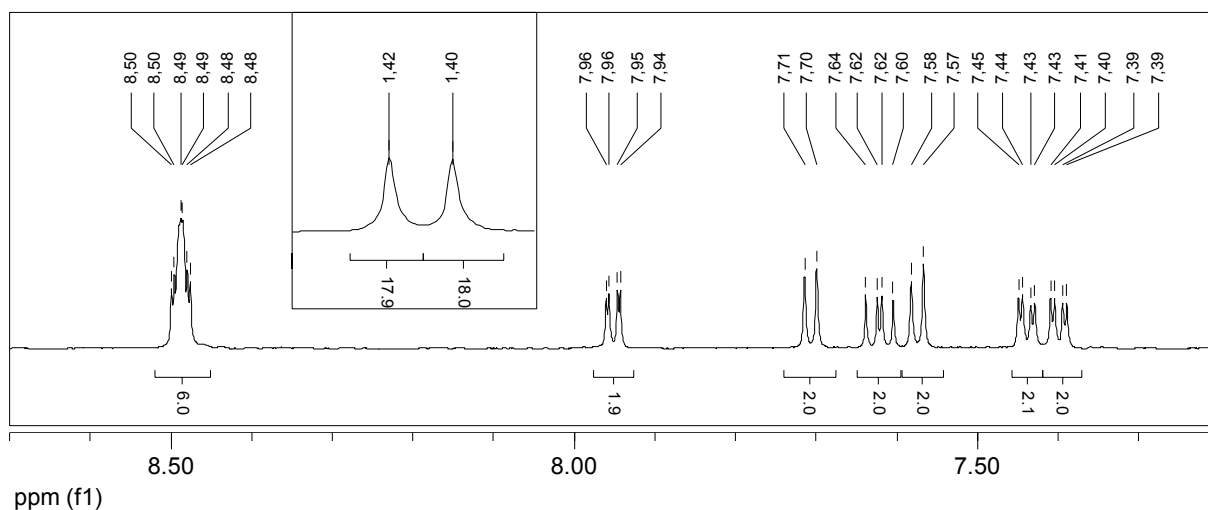


Abb.-A. 54 ¹H-NMR-Spektrum in d₆-DMSO von [(tbbpy)₂Ru(phenO₂)](PF₆)₂.

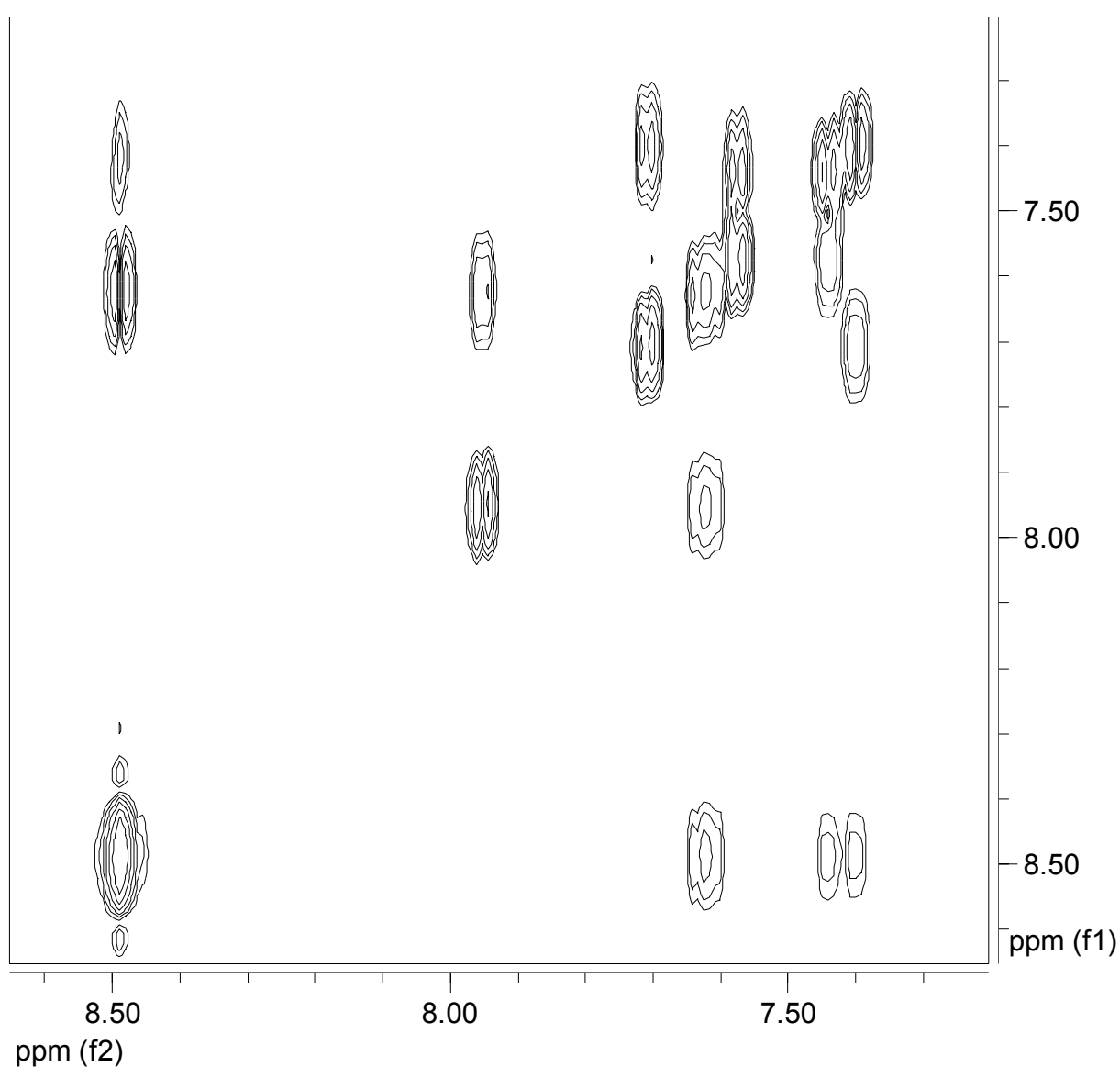


Abb.-A. 55 H,H-cosy-NMR-Spektrum in d₆-DMSO von [(tbbpy)₂Ru(phenO₂)](PF₆)₂.

Fo-Nr.	Verbindung
Fo1812	1,10-Phenanthrolin-5,6-dion
Fo2510	[(tbbpy) ₂ Ru(dppzF ₂)](PF ₆) ₂
Fo2505	[(tbbpy) ₂ Ru(dppzCl ₂)](PF ₆) ₂
Fo1978	[(tbbpy) ₂ Ru(dppzBr ₂)](PF ₆) ₂
Fo2580	[(tbbpy) ₂ Ru(dppz-mBr ₂)](PF ₆) ₂
Fo2250	[(tbbpy) ₂ Ru(tpphz)](SO ₄)
Fo2251	[(tbbpy) ₂ Ru(tpphz)](PF ₆) ₂
Fo2252	[(tbbpy) ₂ Ru(tpphz)](SO ₄)
Fo2111	[(tbbpy) ₂ Ru(tpphz)](PF ₆) ₂
Fo2253	{[(tbbpy) ₂ Ru] ₂ (tpphz)}(PF ₆) ₄
Fo2122	[(tbbpy) ₂ Ru(tpphz)](PF ₆) ₂ ^[red]
Fo1957	[(tbbpy) ₂ Ru(phenO ₂)](PF ₆) ₂
Fo2393	3,5,6,8-Tetraphenyl-1,10-phenanthrolin
Fo2259	4,5-Dinitro- <i>ortho</i> -phenylendiamin
Fo2409	dppz(BPh) ₂
Fo2408	4,5-Dibrom-N,N'-di- <i>p</i> -tosyl- <i>o</i> -phenylendiamin
Fo1888	3,5-Dibrom-N,N,N'-tri- <i>p</i> -tosyl- <i>o</i> -phenylendiamin

Verbindung	FO1812
Summenformel	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃
dMolekulargewicht (ber.) [g/mol]	256,26
a[Å]	12,4460 (4)
b[Å]	16,3162 (7)
c[Å]	16,9215 (7)
α [°]	103,825 (4)
β [°]	104,024 (4)
γ [°]	109,913 (3)
V [Å ³]	2933,4 (7)
Messtemperatur[°C]	-90(2)
Z	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,440
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 No.2
Kristallfarbe	farblos
Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	1,03
gemessener Bereich [°]	2,42<Θ<27,40
gemessene Reflexe	4200
unabhängige Reflexe	2670 (R _{int} = 0,0278)
beobachtete Reflexe F ₀ ² > 2σ(F ₀ ²)	1716
verf./fixe Parameter	173/0
GOOF	0,941
R ₁ _{obs.}	0,0570
wR ₂ _{obs.}	0,1388
Vollständigkeit Θ _{max} [%]	99
R ₁ _{all}	0,0968
wR ₂ _{all}	0,1634
Restelektronendichte (max/min) [eÅ ⁻³]	0,278/-0,247
cokristallisiertes Solvens	1 Ethanol

Verbindung	FO2510	FO2505	FO1978	FO2580
Summenformel	C ₅₈ H ₆₂ F ₁₄ N ₁₀ P ₂ Ru	C ₅₈ H ₆₂ Cl ₂ F ₁₂ N ₁₀ P ₂ Ru	C ₅₈ H ₆₂ Br ₂ F ₁₂ N ₁₀ P ₂ Ru	C ₅₈ H ₆₂ Br ₂ F ₁₂ N ₁₀ P ₂ Ru
Molekulargewicht (ber.) [g/mol]	1328,19	1361,09	1450,01	1450,01
a[Å]	12,6917 (8)	12,8063 (4)	12,7435 (3)	12,4829 (4)
b[Å]	14,5782 (11)	14,8935 (3)	15,0747 (3)	14,5440 (6)
c[Å]	16,9376 (11)	16,7420 (4)	16,6350 (4)	18,1931 (7)
α [°]	91,707 (4)	91,446 (10)	91,617 (1)	105,862 (2)
β [°]	97,953 (4)	97,219 (10)	97,359 (1)	94,284 (2)
γ [°]	95,865 (5)	97,68 (2)	98,611 (1)	97,240 (2)
V [Å ³]	3084,4 (4)	1512,76 (6)	3129,9 (1)	3131,2 (2)
Messtemperatur[°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Z	2	2	2	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,430	1,441	1,539	1,538
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1 No.2	P-1 No.2	P-1 No.2	P-1 No.2
Kristallfarbe	rot-braun	rot-braun	rot-braun	rot-braun
Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	3,94	4,68	16,6	16,59
gemessener Bereich [°]	2,03<Θ<27,50	4,09<Θ<27,46	3,91<Θ<27,49	2,13<Θ<27,46
gemessene Reflexe	18506	22388	22044	22168
unabhängige Reflexe	12804 (R _{int} = 0,0284)	14194 (R _{int} = 0,0278)	14161 (R _{int} = 0,0311)	14126
beobachtete Reflexe F ₀ ² > 2σ(F ₀ ²)	10754	11159	10601	10124
verf./fixe Parameter	737/0	737/0	760/0	776/0
GOOF	1,092	1,020	1,032	1,016
R1 _{obs.}	0,0629	0,0594	0,0670	0,0621
wR2 _{obs.}	0,1642	0,1490	0,1695	0,1618
Vollständigkeit Θ _{max} [%]	90,3	98,8	98,5	98,6
R1 _{all}	0,0783	0,0820	0,0963	0,0946
wR2 _{all}	0,1790	0,1672	0,2922	0,1840
Restelektronendichte (max/min) [eÅ ⁻³]	0,812/-1,038	2,041/-0,605	2,672/-1,039	2,725/-1,099
cokristallisiertes Solvens	2 Acetonitril	2 Acetonitril	2 Acetonitril	2 Acetonitril

Verbindung	Fo2250	Fo2251	Fo2252	Fo2111
Summenformel	C ₆₇ H ₈₆ N ₁₀ O _{16,50} RuS ₃	C _{68,50} H ₇₃ F ₁₂ N ₁₀ O _{0,50} P ₂ Ru	C ₆₂ H ₆₅ N ₁₀ O ₁₆ RuS ₄	C ₆₄ H _{64,50} F ₁₂ N _{10,50} P ₂ Ru
Molekulargewicht (ber.) [g/mol]	1492,71	1435,38	1387,93	1371,77
a[Å]	11,7793 (2)	11,2595 (2)	11,4824 (7)	11,6462 (5)
b[Å]	15,8696 (4)	15,1007 (4)	16,2263 (12)	12,8840 (7)
c[Å]	22,8227 (5)	22,1913 (5)	23,1424 (17)	22,0737 (10)
α [°]	93,871 (1)	92,786 (1)	96,379 (3)	93,025 (3)
β [°]	97,508 (1)	91,895 (1)	97,727 (5)	92,188 (2)
γ [°]	98,159 (1)	105,982 (1)	98,830 (5)	94,009 (2)
V [Å ³]	4170,8 (2)	3618,7 (1)	4183,6 (5)	3296 (3)
Messtemperatur[°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)	-153 (2)
Z	2	2	2	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,189	1,317	1,102	1,382
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1 No.2	P-1 No.2	P-1 No.2	P-1 No.2
Kristallfarbe	rot-braun	rot-braun	rot-braun	rot-braun
Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	3,26	3,38	3,45	2
gemessener Bereich [°]	1,52<Θ<27,48	1,84<Θ<27,49	2,56<Θ<27,54	7,31<Θ<19,57
gemessene Reflexe	30983	25198	24116	39361
unabhängige Reflexe	19007 (R _{int} = 0,0288)	16348 (R _{int} = 0,0346)	16354 (R _{int} = 0,0548)	13835 (R _{int} = 0,0623)
beobachtete Reflexe F ₀ ² > 2σ(F ₀ ²)	13509	12170	9522	10886
verf./fixe Parameter	885/0	766/0	782/0	772/0
GOOF	1,476	1,009	1,641	1,044
R ₁ _{obs.}	0,1165	0,0847	0,1656	0,0721
wR ₂ _{obs.}	0,3441	0,2259	0,4314	0,1813
Vollständigkeit Θ _{max} [%]	99,3	98,4	84,8	88
R ₁ _{all}	0,1480	0,1155	0,2322	0,0956
wR ₂ _{all}	0,3743	0,2533	0,4749	0,1984
Restelektronendichte (max/min) [eÅ ⁻³]	2,515/-0,765	1,614/-3,677	2,596/-0,913	1,412/-0,757
cokristallisiertes Solvens	2 SO ₄ ²⁻ , EtSO ₄ ⁻ , MeOH, (Et) ₂ O, 2,5 H ₂ O	Toluol; 0,5 Aceton		0,5 C ₆ H ₆ , 0,5 CH ₃ CN

Verbindung	FO2253	FO2122	Fo1957	FO2393
Summenformel	C ₁₀₀ H ₁₁₄ F ₂₄ N ₁₆ P ₄ Ru ₂	C ₆₄ H ₇₃ F ₁₂ N ₁₀ O ₅ P ₂ RuS	C ₅₂ H ₆₀ F ₁₂ N ₈ O ₂ P ₂ Ru	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O * 2CHCl ₃
Molekulargewicht (ber.) [g/mol]	2322,09	1485,39	1220,09	723,31
a[Å]	35,8865 (13)	12,4769 (2)	12,4460 (3)	12,8649 (8)
b[Å]	19,7352 (7)	12,6207 (3)	16,3162 (4)	12,9330 (6)
c[Å]	22,3545 (9)	21,9919 (6)	16,9215 (6)	12,9950 (7)
α [°]	90,00	102,2650 (10)	103,825 (1)	64,525 (3)
β [°]	110,825 (2)	95,9450 (10)	104,024 (1)	64,591 (3)
γ [°]	90,00	101,6490 (10)	109,913 (1)	68,457 (3)
V [Å ³]	14797 (1)	3275,22 (13)	2933,4 (1)	1718,31 (16)
Messtemperatur[°C]	-90 (2)	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Z	4	2	2	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,042	1,506	1,382	1,398
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	C2/c No.15	P-1 No.2	P-1 No.2	P-1 No.2
Kristallfarbe	rot-braun	rot-braun	rot-braun	farblos
Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	3,16	4,12	4,05	5,31
gemessener Bereich [°]	2,38<Θ<27,47	3,64<Θ<27,48	2,53<Θ<27,47	2,02<Θ<27,46
gemessene Reflexe	42380	23425	18992	12260
unabhängige Reflexe	16540 (R _{int} = 0,0838)	14763 (R _{int} = 0,0278)	12830 (R _{int} = 0,0365)	7758 (R _{int} = 0,0281)
beobachtete Reflexe F ₀ ² > 2σ(F ₀ ²)	9784	11197	9814	5185
verf./fixe Parameter	654/0	857/0	691/0	415/0
GOOF	1,059	1,127	1,062	1,003
R1 _{obs.}	0,1020	0,0538	0,0638	0,0527
wR2 _{obs.}	0,2719	0,1475	0,1607	0,1134
Vollständigkeit Θ _{max} [%]	97,6	98,2	95,6	98,7
R1 _{all}	0,1692	0,0828	0,0913	0,0933
wR2 _{all}	0,3320	0,1709	0,1806	0,1338
Restelektronendichte (max/min) [eÅ ⁻³]	1,551/-0,698	0,597/-0,628	0,960/-0,779	0,462/-0,492
cokristallisiertes Solvens	2 Acetonitril	1 Ethanol; 1 Ethylsulfat	2 Acetonitril	2 Chloroform

Verbindung	FO2259	FO2409	Fo2408	Fo1888
Summenformel	C ₆ H ₆ N ₄ O ₄	C ₄₂ H ₂₆ N ₄ *C ₇ H ₈	C ₂₀ H ₁₈ Br ₂ N ₂ O ₄ S ₂	C ₂₇ H ₂₄ Br ₂ N ₂ O ₆ S ₃
Molekulargewicht (ber.) [g/mol]	198,15	677,79	574,30	728,48
a[Å]	8,7733 (3)	11,3762 (6)	7,0741 (3)	16,3792 (4)
b[Å]	5,6169 (3)	12,7563 (7)	12,6657 (5)	16,6317 (4)
c[Å]	15,6307 (7)	13,6865 (5)	13,0340 (5)	21,6307 (6)
α [°]	90,00	97,221 (3)	71,424 (3)	90
β [°]	98,498 (3)	102,933 (3)	86,595 (2)	90
γ [°]	90,00	110,078 (2)	78,175 (2)	90
V [Å ³]	761,80 (6)	1773,1 (1)	1083,47 (8)	5892,5 (3)
Messtemperatur[°C]	-90 (2)	-90(2)	-90 (2)	-90(2)
Z	4	2	2	8
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,728	1,270	1,760	1,642
Kristallsystem	monoklin	triklin	priclinic	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)/n No.14	P-1 No.2	P-1 No.2	Pbca No.
Kristallfarbe	braun	farblos	farblos	farblos
Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	1,48	0,75	39,64	30,08
gemessener Bereich [°]	2,86<Θ<27,48	2,08<Θ<27,46	2,74<Θ<27,48	2,77<Θ<27,48
gemessene Reflexe	5205	12620	7811	9835
unabhängige Reflexe	1741 (R _{int} = 0,0280)	8025 (R _{int} = 0,0338)	4932 (R _{int} = 0,0365)	5726 (R _{int} = 0,0324)
beobachtete Reflexe F ₀ ² > 2σ(F ₀ ²)	1415	4464	3498	4283
verf./fixe Parameter	151/0	451/0	279/0	365/0
GOOF	1,024	1,027	1,009	1,054
R1 _{obs.}	0,0380	0,0895	0,0456	0,0455
wR2 _{obs.}	0,0969	0,2433	0,0990	0,0992
Vollständigkeit Θ _{max} [%]	99,6	98,8	99,4	84,7
R1 _{all}	0,0506	0,1527	0,0781	0,0733
wR2 _{all}	0,1044	0,2938	0,1134	0,1131
Restelektronendichte (max/min) [eÅ ⁻³]	0,246/-0,270	0,779/-0,488	0,718/-0,674	0,635/-0,661
cokristallisiertes Solvens	-	Toluol	-	-

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Dirk Walther für seine stets gewährte freundliche Unterstützung und die hilfreichen Hinweise während der Anfertigung dieser Arbeit in seinem Arbeitskreis. Weiterhin möchte ich mich herzlich bei Dr. Sven Rau für die interessante Themenstellung, für die vielfältigen Anregungen während dieser Arbeit, seine stete Förderung und die Gespräche bedanken, die mich nicht nur in wissenschaftlicher Hinsicht zu neuen Wegen führten.

Mein Dank gilt hier allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben, besonders jedoch: S. Röser, D. Tietze, M. Sellin, M. Karnahl, S. Losse und S. Fiebickar für die durchgeführten Synthesen im Rahmen ihrer Praktika. Frau Dr. H. Schreer für die Hilfe bei diversen fachlichen und organisatorischen Fragen, Dr. H. Görls für die röntgenkristallographischen Untersuchungen, Frau S. Schönau, Frau M. Heineck und Dr. W. Poppitz für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren, Dr. M. Rudolph für die Durchführung von elektrochemischen Messungen, Frau A. Blayer, Frau B. Rambach und Dr. M. Friedrich für die Aufnahme der NMR- und der ESR-Spektren. Frau C. Agthe, für ihre Hilfsbereitschaft bei auftretenden Hindernissen und die durchgeführten Synthesen, Frau H. Naumann für die Messung der GC-Proben aus den katalytischen Reaktionen und die Aufnahme der IR-Spektren, Frau B. Lentvogt für die Durchführung der Elementaranalyse.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. S. Schebesta, M. Jäger und J. Schöffel für die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre im Gattermannsaal. An diesem guten Arbeitsklima hatten auch alle anderen Mitglieder der Arbeitsgruppe Walther mindestens ebenso großen Anteil.

Für Hilfe bei Arbeiten im Institut für Technische und Umweltchemie danke ich Frau M. Sammler, Frau Gottschaldt und besonders Frau R. Grunert. T. Fiedler danke ich für ihre Unterstützung bei Problemen und die Hilfe am Elektrochemiestand. Dr. D. Gleich danke ich für die Zusammenarbeit bei den quantenmechanischen Rechnungen. B. Henry und Prof. Dr. J. G. Vos danke ich für die Lebenszeitmessungen der angeregten Zustände.

Der größte Dank gilt Susann Meyer, Henry Seidel und meiner Familie für Geduld, Hilfe, Ermunterung und Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit.

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Dezember 2002 bis Januar 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.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Bernhard Schäfer
Geburtsdatum: 02.07.1977
Geburtsort: Jena

Schulbildung

09/1984 – 09/1990 Polytechnische Oberschule „Dr. Friedrich Wolf“, Jena
10/1990 – 06/1996 Spezialschulteil für Mathematik und Naturwissenschaften des Carl-Zeiss-Gymnasiums, Jena, Abschluss: Abitur

Zivildienst

09/1996 – 09/1997 Integrierten christlichen Kindergarten „Arche Noah“

Hochschulausbildung

10/1997 – 09/1999 Studium an der Friedrich-Schiller-Universität, Jena
Fachrichtung Umweltchemie, Abschluss: Vordiplom
10/1999 – 09/2001 Studium an der Friedrich-Schiller-Universität, Jena, Fachrichtung Chemie
10/2001 – 08/2002 Anfertigung der Diplomarbeit an der Dublin City University, Dublin, Irland,
in der Arbeitsgruppe von Prof. J. G. Vos und an der Friedrich-Schiller-
Universität, Jena, in der Arbeitsgruppe von Prof. D. Walther
30.09.2002 Hochschulabschluss an der Friedrich-Schiller-Universität, Jena
Diplom
12/2002 – 01/2006 Anfertigung der Promotion im Arbeitskreis von Prof. D. Walther am Institut
für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-
Universität, Jena

Jena,

.....

Bernhard Schäfer

Selbständigkeitserklärung

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

Jena,

.....

Bernhard Schäfer